

Kochen mit Acetylchlorid wurde keine Acetylierung erzielt. Ebenso wenig führte Erhitzen mit der äquimolekularen Menge Phenylcyanat auf 160° eine Veränderung herbei.

Meinem (früheren) Privatassistenten Dr. Emil Reber spreche ich meinen wärmsten Dank aus.

Analyt.-chem. Laborat. d. Eidgenöss. Polytechnikums in Zürich.

67. Eug. Bamberger: Notiz über die Diazotierung des Nitroso-benzols.

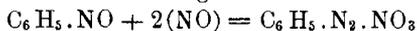
(Eingegangen am 17. November 1917.)

Wie ich vor längerer Zeit¹⁾ beiläufig erwähnte, wird Nitrosobenzol (ebenso wie andere C-Nitrosoverbindungen) durch »salpetrige Säure« diazotiert. Hier der experimentelle Beleg:

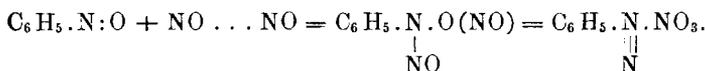
2.8 g Nitrosobenzol werden in 30 ccm schwach warmem Eisessig unter Rückflußkühlung gelöst, mit einigen Tropfen Wasser versetzt und zu dieser Lösung nach Abkühlung auf 0° eine sehr konzentrierte, wäßrige Lösung von 5.9 g Natriumnitrit (3 Mol.) unter Umrühren hinzugetropt; salpetrige Säure ist bereits bei Beginn der Reaktion nachweisbar. Man läßt zum Schluß noch $\frac{3}{4}$ Stunde im Schnee stehen (Gesamtdauer 1 Stunde), verdünnt mit Eiswasser, stumpft unter Kühlung mit Ätznatron ab, filtriert die noch saure Flüssigkeit von schwarzem, nach Nitrosobenzol riechendem Harz und gießt unter Umrühren in eine Lösung von 4 g β -Naphthol in verdünnter Natronlauge. Gewicht des ausgeschiedenen Phenylazo- β -naphthols 5.5 g; berechnet 6.44 g. Ausbeute also gegen 85 % der Theorie. Schmelzpunkt des rohen Farbstoffs 127.5--128.5°.

Welches ist das wirksame Agens bei der Diazotierung? NO, NO₂ oder HNO₂?

Daß aus Nitrosobenzol und Stickoxyd Phenyldiazoniumnitrat entsteht, ist schon seit mehr als 20 Jahren bekannt²⁾; man erhält 60—70 % der nach der Gleichung:



berechneten Menge. Vielleicht entsteht dabei als Zwischenprodukt ein Nitrosamin:

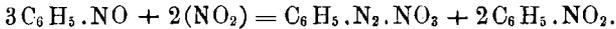


¹⁾ B. 30, 508 [1897]; 32, 217 [1899]. Vierteljahrsschrift der Züricher Naturforsch. Ges. 41, 183 [1896]. Die Diazotierung einer Nitrosoverbindung ist zuerst von Jäger (B. 8, 894 [1875]) beim Nitrosophenol beobachtet worden, welches indes zur Klasse der tautomeren Verbindungen gehört.

²⁾ E. Bamberger, B. 30, 508 [1897].

Stickstoffdioxyd spielt bei der Diazotierung des Nitrosobenzols keine Rolle, wie folgender, von meinem früheren Assistenten, Hrn. Miklosich, ausgeführter Versuch beweist:

0.4208 g ganz reines, von Hrn. Dr. Berl gütigst zur Verfügung gestelltes Stickstoffdioxyd — es entstammte seinen und Lunges Untersuchungen über den Bleikammerprozeß — werden in 15 ccm mit Chlorcalcium, dann mit Calcium getrocknetem und auf -15° abgekühltem Chloroform gelöst. Diese Lösung läßt man unter sorgfältigem Abschluß der Luftfeuchtigkeit (mit Chlorcalciumrohr verschlossener Kolben) in eine auf die gleiche Temperatur abgekühlte Lösung von 1.47 g Nitrosobenzol in 15 ccm Chloroform langsam unter beständigem Schütteln eintropfen. Die Mengen der abgewogenen Präparate entsprechen der Gleichung:



Nach Schluß — während des Mischens stieg die Temperatur nie über -10° — läßt man noch 3 Stunden in Eis stehen und schüttelt dann die grüne Lösung, deren Farbe sich nicht merkbar geändert hat, sofort und rasch mit Eiswasser aus. Ein Kupplungsversuch mit alkalischer β -Naphthollösung fällt vollständig negativ aus. *Diazoniumsalz ist also nicht entstanden.* Die durch ein Trockenfilter gegessene Chloroformlösung hinterläßt bei freiwilliger Verdunstung einen 0.88 g betragenden Rückstand von Nitrosobenzol (Schmp. 68°).

Bei der Wiederholung (0.288 g Stickoxyd, 1 g Nitrosobenzol) ließ man die Lösung nach beendigter Mischung 39 Stunden bei 22° stehen. Eine kleine Probe gab beim Durchschütteln mit Eiswasser an dieses Spuren von Diazoniumsalz ab (Andeutung einer Rotfärbung auf Zusatz alkalischer β -Naphthollösung), welche ohne Zweifel auf das Eindringen von Feuchtigkeit während des langen Stehens zurückzuführen sind.

Der Rückstand der tief grünen Chloroformlösung — auf Ton gestrichen — erwies sich als Nitrosobenzol (Schmp. 68°); das vom Ton aufgenommene Öl (sehr wenig) roch stark nach *Nitro-benzol*. Das Stickoxyd hatte offenbar zum Teil oxydierend gewirkt. Ob noch andere Oxydations- oder Nitrierungsprodukte entstanden sind, ist wegen Substanzmangel nicht festgestellt worden.

Versetzt man eine ätherische Lösung von Nitrosobenzol mit Amylnitrit, so krystallisiert alsbald Phenyldiazoniumnitrat aus — eine Tatsache, die für die hier aufgeworfene Frage nicht von entscheidender Bedeutung ist, da die verwendeten Materialien käuflich, also nicht besonders getrocknet waren.

Ob salpetrige Säure als solche Nitrosobenzol zu diazotieren vermag, müßte durch weitere Versuche entschieden werden, deren Ausführung mir nicht mehr möglich war.

Analyt.-chem. Labor. des Eidgen. Polytechnikums in Zürich.

68. Eug. Bamberger: Notiz über die Acetylierung von β -Phenylhydroxylamin.

(Eingegangen am 17. November 1917.)

Eine private Anfrage veranlaßt mich zu folgender Mitteilung:

N-Acetyl-phenylhydroxylamin, $C_6H_5.N(OH).CO.CH_3$, wurde bisher nur als Nebenprodukt erhalten — zuerst aus Methylendiphenylhydroxylamin¹⁾ und Essigsäureanhydrid, dann aus alkoholischem Phenylhydroxylamin, Kaliumäthylat und Amylnitrit²⁾. Selbstverständlich bereitet man es am zweckmäßigsten aus Phenylhydroxylamin und spezifischen Acetylierungsmitteln. Als solche eignen sich Essigsäureanhydrid oder — noch besser — Thio-essigsäure. Die bekannte Methode zur Darstellung von Acetanilid läßt sich nicht mit befriedigendem Erfolg vom Anilin auf Phenylhydroxylamin übertragen. Als 6 g des letzteren mit 10 ccm Eisessig 1 Stde. auf kochendem Wasserbad erhitzt wurden³⁾, entstanden 3.8 g Azoxybenzol, 0.2 g Acetanilid und 1.2 g Basen, unter ihnen vor allem Anilin (0.9 g rein isoliert), daneben wenig *p*-Amino-diphenylamin⁴⁾ — an allen Reaktionen sicher nachweisbar und als Sulfat abgeschieden — und Spuren von *p*-Aminophenol. Offenbar ist die Geschwindigkeit der Selbstzersetzung des Phenylhydroxylamins größer als diejenige seiner Acetylierung⁵⁾ (mittels Eisessigs). Als 3 g der Base, in 2.9 g Eisessig und 0.8 g Aceton gelöst, 3 Monate im zugeschmolzenen Reagenrohr im Eisschrank gestanden hatten, war ebenfalls Azoxybenzol und Anilin, nicht aber Acetyl-phenylhydroxylamin nachweisbar.

¹⁾ E. Bamberger und H. Destraz, B. **35**, 1883 [1902].

²⁾ E. Bamberger und O. Baudisch, B. **42**, 3575, Note 5 [1909].

³⁾ Versuch vom Sommer 1898.

⁴⁾ E. Bamberger, A. **390**, 140 [1912].

⁵⁾ Da die Formylierung des Phenylhydroxylamins ohne Zweifel rascher erfolgt als die Acetylierung (mit Eisessig), so lassen sich erhebliche Mengen Formyl-phenylhydroxylamin aus der Base mittels Ameisensäure gewinnen; E. Bamberger und H. Destraz, B. **35**, 1884 [1902].