

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].

Die

Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid

erfolgt so leicht, daß sie zur Erkennung von Phenylhydroxylamin benutzt werden kann¹⁾: Man löst 2—3 mg des letzteren in Wasser von Zimmertemperatur (oder noch besser von 2—3°) und versetzt in Zeitabständen von $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Minuten dreimal unter beständigem Schütteln mit je 1 Tropfen Essigsäure-anhydrid, das an einem ganz dünnen Glasstab hängt; bei nachfolgendem Zusatz von 1 Tropfen sehr verdünntem Eisenchlorid tritt in schwachem, aber ganz deutlichem Grad das für *N*-Acetyl-phenylhydroxylamin charakteristische Violettrot²⁾ auf, das sehr bald in grau und dann gleich in (nicht intensives) blaugrün umschlägt.

Eine quantitativ befriedigende Darstellungsmethode habe ich bisher nicht gefunden³⁾; am empfehlenswertesten ist noch folgende: 2 g Phenylhydroxylamin werden mit 100 Tropfen auf etwa 0° abgekühltem Essigsäure-anhydrid in Portionen von je 10 Tropfen (ber. 66 Tr. = 0.93 g) verrieben, die Lösung mit Schnee abgekühlt und in einem evakuierten, mit konzentrierter Schwefelsäure und mit Ätzkali beschickten Exsiccator im Eisschrank sich selbst überlassen; nach einer Stunde impft und verreibt man mit einem Kryställchen der Acetylverbindung. Zunächst Trübung, dann geringe und nach 20 Stdn. reichliche Ausscheidung. Man saugt bei einer Außentemperatur von 0° ab und erhält 0.6 g der reinen Acetylverbindung (Schmp. 67°); nach zweiwöchentlichem Stehen unter gleichen Bedingungen ist noch ein klein wenig mehr auskrystallisiert.

Acetylierung mit Thio-essigsäure⁴⁾

4 g Phenylhydroxylamin werden in 8—10 ccm källichem, absolutem Alkohol gelöst und zur abgekühlten Lösung, die sich in einem mit Kork und capillar ausgezogener Glasröhre versehenen Erlenmeyer-Kölbchen befindet, auf einmal 2.8 g Thio-essigsäure hinzugefügt. Man schwenkt um — vorsichtig, da anfangs heftige Schwefelwasserstoff-Entwicklung stattfindet — und läßt 4 Tage unter häufigem Schütteln stehen, wobei sich wenig krystallinische (?) Flocken absetzen. Nach 5-stündigem Erwärmen auf etwa 60° wird die nunmehr rotbraune, klare und kein Phenylhydroxylamin mehr enthaltende Flüssig-

1) Nach dem zum Nachweis von Hydroxylamin vorgeschlagenen Prinzip; B. 32, 1805 [1899].

2) E. Bamberger und H. Destraz, B. 35, 1884 [1902].

3) Freilich auch nicht genügend danach gesucht; sie wird sich gewiß ermitteln lassen. Acetylchlorid ist nicht probiert worden.

4) Versuch vom Juni 1899, wiederholt 1913.

keit in eine flache Schale gegossen und der Alkohol bei 50°, zum Schluß bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Der Rückstand — ein dickflüssiges, von glänzenden Nadelgruppen durchsetztes Öl — wird gründlich mit doppeltnormaler Natronlauge verrieben und zweimal mit je 25 ccm Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Schicht¹⁾ blieb ununtersucht; die wäßrige wird durch Einblasen von Luft vom gelösten Äther befreit, bei 0° mit zweifachnormaler Salzsäure übersäuert (Emulsion und Ausscheidung von Öltröpfchen) und dreimal mit je 20 ccm Äther ausgezogen. Der getrocknete und von der Hauptmenge des Äthers durch Destillation befreite Extrakt hinterläßt im Vakuumexsiccator 2.66 g fast ölfreie Krystalle von *N*-Acetyl-phenylhydroxylamin, deren Gewicht sich auf porösem Ton auf 2.5 g reduziert (Schmp. 63.5—65.5°). Durch Auflösen in möglichst wenig Benzol und Zusatz von Gasolin erhält man 2.25 g farblose, glänzende Nadeln vom Schmp. 65—66°. Das Analysenpräparat (Schmp. 67—67.5°) ist noch einmal umkrystallisiert worden.

0.1567 g Subst.: 13.8 ccm N (25°, 725 mm).

$C_8H_9NO_2$. Ber. N 9.25. Gef. N 9.33.

Den früheren Angaben über *N*-Acetyl-phenylhydroxylamin ist Folgendes hinzuzufügen: Es löst sich nicht nur in Ätzlaugen, sondern auch in Ammoniak und (doppeltnormaler) Soda²⁾ und fällt, wenn die Lösungen hinreichend konzentriert sind, beim Ansäuern wieder aus. Die verdünnte wäßrige Lösung entwickelt nach Zusatz von wenig Eisenchlorid beim Kochen starken Nitrosobenzol-Geruch, wenn sie mit etwas Salzsäure angesäuert ist. Wäßrige Chlorkalklösung oxydiert Acetyl-phenylhydroxylamin schon bei gewöhnlicher Temperatur sofort zu Nitrosobenzol.

Die violette Farbe, welche Eisenchlorid der wäßrigen Lösung erteilt, schlägt auf Zusatz von etwas konzentrierter Salzsäure in röthliches Braun um und kehrt beim Verdünnen mit Wasser (natürlich

¹⁾ Rückstand 1.17 g braunes, nach schwefelhaltigen Stoffen riechendes Öl; enthält vermutlich Anilin, Azoxybenzol, Acetanilid, wohl auch Diacetyl-phenylhydroxylamin (s. unten).

²⁾ Auch Benzoyl-phenylhydroxylamin (E. Bamberger, Vierteljahrsschrift der Züricher Naturf. Ges. 1896, 177 [wo auch der Methylester sowie Dibenzoyl-phenylhydroxylamin zuerst beschrieben ist]; s. a. Dissertation meines Schülers K. Blaskopf, »Über β -Phenyl-hydroxylamin«, erschienen in Zürich Ende Dezember 1895; ferner die bald nachher erschienene Arbeit von E. Beckmann und Schönermark, J. pr. [2] 56, 86 [1896]) löst sich nicht nur in Ätzlauge, sondern auch in Ammoniak und doppeltnormaler Soda — besonders gut erkennbar, wenn man es in feine Verteilung bringt, indem man es in Natronlauge löst, mit Säure wieder fällt und nun sofort Sodalösung binzugibt.

etwas geschwächt) wieder zurück. [Ähnlich ist es bei Formyl-phenylhydroxylamin und bei Benzhydroxamsäure (Zerstörung der Komplexsalze).]

In sehr konzentrierter wäßriger Lösung erzeugt 1 Tropfen Eisenchlorid eine etwas harzige, hellölige, rote Fällung, die sich in verdünnter Salzsäure oder überschüssigem Eisensalz mit tief violett-roter Farbe auflöst.

Ein im verkorkten Glas aufbewahrtes Präparat von ganz reinem Acetyl-phenylhydroxylamin zersetzte sich im Verlauf von (schätzungsweise) 11—12 Jahren vollständig. Die Krystalle waren nach dieser Zeit (vielleicht schon viel früher) in ein braunschwarzes, teeriges, von wenigen, fast farblosen Nadeln durchsetztes Öl verwandelt; die Nadeln erwiesen sich als Acetanilid, im abgesaugten Öl war Anilin nachweisbar; beim Öffnen des Gläschens starker Geruch nach Essigsäure. Also Selbstreduktion.

Diacetyl-phenylhydroxylamin, $C_6H_5.N(O.CO.CH_3).CO.CH_3$.

Daß das Acetyl-phenylhydroxylamin bei der Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf Phenylhydroxylamin in nur unbefriedigender Ausbeute entsteht (s. oben), mag zum Teil auf der gleichzeitigen Bildung von Diacetyl-phenylhydroxylamin beruhen. Dies erhält man leicht, wenn das Anhydrid in größerem Überschuß verwendet wird. Eine Mischung von 3 g Phenylhydroxylamin und 10 g wasserfreiem Essigsäure-anhydrid blieb 3 Tage im Eisschrank stehen. Nachdem das letztere im Vakuum über Natronkalk verdunstet ist, hinterbleibt ein Ölrückstand, der von selbst erst nach wochenlangem Aufbewahren in einer Porzellanschale bei einer zufälligen Bewegung, beim Impfen mit einem gleichartigen Kryställchen aber sofort und zwar vollständig erstarrte. 4 g vom Schmp. 30°. Nach zweimaligem Umlösen aus kochendem Ligroin ist das Präparat rein; der zur Analyse bestimmte Teil wurde aus sehr konzentrierter Benzollösung durch Zusatz von Gasolin zur Abscheidung gebracht. Ausbeute: 2.1 g rein (Schmp. 43°); 1 g niedriger schmelzend.

0.2824 g Sbst.: 0.5294 g CO_2 , 0.1240 g H_2O .

$C_{10}H_{11}NO_3$. Ber. C 62.15, H 5.74.

Gef. » 62.12, » 5.96.

Farblose, wasserhelle, glasglänzende Prismen vom Schmp. 43°. In Benzol, Alkohol, Aceton, Äther schon in der Kälte leicht, in Wasser sehr schwer, in kochendem Ligroin leicht, in kaltem — ebenso wie in Petroläther — schwer löslich. Auch die reine Substanz scheidet sich in der Regel aus den verschiedenen Mitteln ölig aus und krystallisiert erst beim Impfen und Kratzen an der Gefäßwand.

Eisenchlorid färbt die alkoholisch-wäßrige Lösung nicht.

Verseifung: 2 gehäufte Federmesserspitzen wurden im engen Reagenrohr mit 10–12 Tropfen normaler Natronlauge mittels Glasstabs bei Zimmertemperatur innig verrieben. Nach 3–4 Minuten sind die zunächst ölig gewordenen Krystalle in Lösung gegangen — nicht ganz, denn die Flüssigkeit ist schwach trüb. Dies und der Geruch nach Nitrobenzol zeigt, daß auch unter diesen Umständen ein großer Teil vollständig (bis zu Phenylhydroxylamin) verseift wird. Die alkalische Lösung wird zur Entfernung von Nitrobenzol zweimal mit ganz wenig Äther ausgeschüttelt, angesäuert (starke, milchige Trübung) und wiederholt ausgeäthert. Aus dem Extrakt läßt sich ohne Schwierigkeit *N*-Acetyl-phenylhydroxamin isolieren.

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

69. C. Paal und Anton Schwarz: Katalytische Wirkungen kolloidaler Metalle der Platingruppe. XVI.: Die Halbreduktion der Phenyl-propionsäure mit kolloidalem Platin.

[Mitteilung aus dem Pharm.-chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 10. Januar 1918.)

Während das nach dem Verfahren von Paal und Amberger gewonnene, protalbinsaures Natrium als Schutzkolloid enthaltende kolloidale Palladium¹⁾ im Laufe der Zeit vielfache Anwendung zu katalytischen Reduktionen gefunden hat, sind bis jetzt nur wenige Versuche nach dieser Richtung mit dem auf analogem Wege darstellbaren kolloidalen Platin²⁾ ausgeführt worden. Sie beschränken sich auf die von dem einen von uns in Gemeinschaft mit J. Gerum bewerkstelligte Reduktion von Nitrobenzol zu Anilin³⁾, von Zimtsäure zu Hydrozimtsäure⁴⁾ und, in Gemeinschaft mit A. Schwarz, auf die stufenweise Reduktion des Acetylens zu Äthylen⁵⁾ und Äthan⁶⁾. Auch zur Hydroperoxyd-Katalyse⁷⁾ und zur katalytischen Oxydation des Kohlenoxyds⁸⁾ fand das Paal-Ambergersche kolloidale Platin Anwendung.

Soweit das bisher vorliegende geringe Beobachtungsmaterial einen Vergleich zuläßt, erwies sich das kolloidale Palladium in seiner Wirksamkeit als Wasserstoff-Überträger dem kolloidalen Platin, auf

¹⁾ B. 37, 132 [1904]; 38, 1398 [1905]. ²⁾ B. 37, 124 [1904].

³⁾ B. 40, 2214 [1907]. ⁴⁾ B. 41, 2281 [1908]. ⁵⁾ B. 48, 1202 [1915].

⁶⁾ B. 48, 994 [1915]. ⁷⁾ B. 40, 2201 [1907]. ⁸⁾ B. 49, 548 [1916].