

hat. Man versteht ohne weiteres, daß die roten Salze aus den schwarzen nur durch Abbau unter teilweiser Zersetzung entstehen können, d. h. unter Abspaltung von Eisen, welches, mit NO verbunden, austritt, hierbei nebenher aber auch zu Oxyd oxydiert wird, indem je nach den Bedingungen N_2O (nach Pavel) und andere Reduktionsprodukte (NH_3) auftreten.

Umgekehrt ist es nicht möglich, die roten Salze in schwarze direkt zurückzuverwandeln, vielmehr muß hierfür wie bei meiner Synthese Ferrostickoxydsalz zugesetzt werden. Ferner sind diejenigen roten Derivate von $Fe(NO)_2SK$, in welchen das Kaliumatom durch einen unbeweglichen Substituenten ersetzt ist, überhaupt nicht in Derivate der schwarzen Reihe überführbar, es sei denn, daß man durch gewaltsamen Eingriff einen Teil der Moleküle völlig zersprengt und zugleich aus einem anderen Teil den unbeweglichen Substituenten abtrennt, wie dies bei der von Hofmann beobachteten Umwandlung des roten Salzes $Fe(NO)_2S \cdot SO_3Na$ in das schwarze Salz $Fe_4(NO)_7S_3Na$ geschieht.

Die Konstitution der schwarzen Schwefeleisen-Stickoxyd-Salze dürfte damit klar gestellt sein. Sie stellen einen Übergang vor zwischen den roten Schwefeleisen-Stickoxyd-Salzen und den normalen Ferro-Stickoxyd-Salzen der braunen Reihe, also eine Kombination dieser beiden Verbindungsarten.

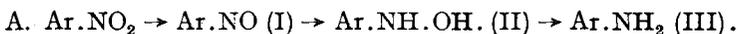
Hierbei ist das zentrale Eisenatom der schwarzen Salze im elektrochemischen Sinne, d. h. nach seiner Oxydationsstufe, als zweiwertig anzusehen, weil es an zwei einwertige Anionen gebunden ist und die NO-Gruppe sich durchweg als Neutralteil betätigt. Sinngemäße Betrachtung ergibt für die rote Reihe einwertiges Eisen, z. B. in $[(NO)_2FeS]K$. Rein formal, d. h. unter Mitzählung des NO, wäre von Dreiwertigkeit zu sprechen.

68. E. Bamberger:

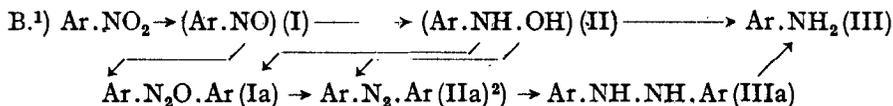
Über die Reduktion von Nitro-arylen und die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Aryl-hydroxylamine.

(Eingegangen am 29. Dezember 1925.)

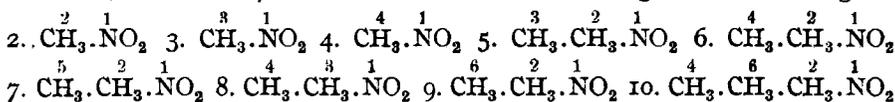
Bei der Reduktion von Nitro-arylen mit Zink in ätzalkalischer Lösung entstehen, wie aus einer Reihe vereinzelter Untersuchungen bekannt ist, Azoxy-, Azo-, Hydrazo- und Aminverbindungen, in neutraler (oder ganz schwach saurer oder ganz schwach alkalischer) Lösung dagegen bei richtig bemessener Reduktionsenergie vorwiegend Aryl-hydroxylamine:



Letzterer Vorgang ist insofern als normal zu bezeichnen, als jede Stufe unmittelbar aus der früheren hervorgeht („geradlinige“ Reduktion). In ätzalkalischer Lösung erleiden gewisse Phasen unter der Einwirkung von Hydroxyl-Ionen „sekundäre“ Veränderungen, die den Reduktionsverlauf ablenken („verzweigte“ Reduktion):



In der Vermutung, daß sich der normale Ablauf, wenn auch nicht ungestört durchsetzen, doch deutlich erkennbar hervortreten würde, falls antireaktive Gruppen die Abdrängung in Seitenbahnen erschweren, haben wir³⁾ i. Nitro-benzol und die folgenden Homologen:



der vergleichenden Reduktion mit Zinkstaub und kochendem alkoholischem Kali unterworfen. Das Ergebnis ist im wesentlichen Folgendes:

¹⁾ Die Gleichungen A und B geben ein nur ungefähres Bild der tatsächlichen Vorgänge. Auch in neutralen Mitteln entstehen bisweilen kleine Mengen von Azoxy- und Azo-arylen: aus Ph.NO₂ bei Reduktion mit Zn + H₂O neben Ph.NH.OH Azoxy- und Azo-benzol (auch NH₂) (K. Blaskopf, Dissertat., Zürich 1895, vorgelegt der Fakultät in Basel); aus C₆H₄.Br.NO₂ in alkohol. Lösung unter Einwirkung von Zinkamalgam und wäßriger Alaunlösung (A. Stiegelmann, Dissertat., Zürich 1896, S. 68—74) neben C₆H₄.Br.NH.OH *p, p'*-Dibromazo-, hydrazo- und -azoxybenzol. Brom-anilin (in den ausgeätherten Mutterlaugen und Waschwässern) findet sich vor in Form einer ätherunlöslichen Verbindung mit ZnO, die durch NaCl in weißen Flocken ausgesalzen wird. Wasserdampf zerlegt sie in die Komponenten, aus denen sie erzeugt wird, wenn man die Lösung von HCl, C₆H₄.Br.NH₂ und einem Zinksalz mit überschüssiger Ätzelauge fällt; aus *p*-Nitro-toluol bei Reduktion mit Zn + CaCl₂ neben C₆H₄.CH₃.NH.OH Azoxy- und Azotoluol (Th. L'Orsa, Dissertat., Zürich 1896, S. 30). — Aus Nitro-anthrachinonen sind, was mir erst nach Fertigstellung des Manuskripts mitgeteilt wurde, auch bei Reduktion in ätzalkalischer Lösung die entsprechenden Ar.NH.OH erhalten worden (Gattermann und Schmidt, B. 29, 2935 [1896]; siehe auch Lapworth, Pearson und Haworth, C. 1921, III 720). — Wenn die Nitrogruppe der Ar.NO₂ nicht durch zwei *o*-ständige Alkyle geschützt ist (B. 33, 3627 [1900] und A. 316, 296 [1901]) oder das Reduktionspotential nicht konstant gehalten wird (F. Haber, Z. El. Ch. 4, 506 [1898]), geht das primäre Reduktionsprodukt Ar.NO so rasch in Ar.NH.OH über, daß es oft (siehe B. 27, 1550 [1894], 31, 1500, Note 1 [1898]) nicht zur Beobachtung gelangt, geschweige isolierbar ist. Aus Ph.NO₂, Zinkstaub und Wasser ohne Zusatz eines Salzes erhielten Blaskopf und ich (siehe oben, dessen Dissertat. S. 19) soviel C₆H₅.NO, daß es in fast reinem Zustand isoliert werden konnte (Schmp. 66° statt 68°). — Zu Gleichung B ist noch zu bemerken, daß die Azoverbindungen nicht nur aus Ar.NH.OH und alkoholischen Alkalien, sondern (wenigstens teilweise) auch in „neutraler“ und wohl auch alkalischer Lösung aus Ar.NO + Ar.NH₂ erzeugt werden können.

Wenn ich die Literatur nicht genügend berücksichtigt habe, so bitte ich, dies damit zu entschuldigen, daß ich seit vielen Jahren fast nie mehr Gelegenheit habe, in chemische Zeitschriften oder Bücher Einsicht zu nehmen; auch früher übersandte Sonderabdrucke sind mir (mit geringen Ausnahmen) nicht mehr zugänglich; vergl. übrigens die Bemerkung B. 52, 1096, Note 4 [1919].

²⁾ Azo-aryl ist keine besondere Reduktionsstufe, sondern steht auf gleichem Oxydationsniveau wie Ar.NH.OH.

³⁾ Die Versuche wurden von meinem verstorbenen Privatassistenten Hrn. Dr. Ernest Ormerod 1904—1905 während meiner Abwesenheit (Krankheit) in dankenswerter Weise ausgeführt, leider nicht immer unter genau gleichen Bedingungen.

1—8 werden ganz überwiegend zu Azoxy- und bei stärkerer Reduktion zu Azo- und Hydrazoverbindungen reduziert; Amine werden meist nicht oder spurenweise, in einzelnen Fällen in etwas größerer, aber auch dann in verhältnismäßig untergeordneter Menge gebildet. Zusatz von Wasser pflegt die Reduktion zu unterstützen.

Die di-*o*-methylierten Nitro-aryle 9 und 10 nehmen eine Sonderstellung⁴⁾ ein:

Erstens: Aus 9 wurde das (sehr beständige)⁵⁾ Nitroso-xylo^{2,6}l $(\text{CH}_3)_2$.NO und das Xylyl-hydroxylamin $(\text{CH}_3)_2$.NH.OH, aus 10 Mesityl-hydroxylamin und anscheinend Spuren von Nitroso-mesitylen erhalten.

Zweitens: Aus 9 waren nur geringe Mengen Azoxy-xylo^{2,6}l $(\text{CH}_3)_2$.¹(N₂O) und aus 10 so wenig Azoxy-mesitylen erhältlich, daß es nicht mit Sicherheit nachgewiesen werden konnte.

Drittens: Sowohl 9 als 10 wurden in ungleich größerem Betrage zu den entsprechenden Aminen reduziert als 1—8.

Man kann das Resultat dahin zusammenfassen, daß die „Verzweigungsreaktionen“ Ia, IIa, IIIa bei 9 und 10 — und nur bei diesen — von der „geradlinigen“ I, II, III erheblich überdeckt werden.

Zur Bestätigung hat Hr. Dr. Ormerod auch das von andern noch nicht geprüfte Verhalten der Azoxy-aryle gegen Zinkstaub und kochendes alkoholisches Kali vergleichend untersucht und gefunden, daß sie zu Azo- und Hydrazoverbindungen reduziert werden. Die Ausbeuten kommen den berechneten so nahe, daß diejenige an (von Hrn. Dr. Ormerod nicht beachteten) Aminen nur unerheblich sein kann. Auch in dieser Versuchsreihe macht das (besonders schwer reduzierbare) Azoxy-xylo^{2,6}l $(\text{CH}_3)_2$.¹(N₂O) eine Ausnahme, indem es beträchtliche Mengen eines Amins liefert; infolge zu kleinen Versuchsmaßstabs⁶⁾ konnte es nicht als Xylylamin CH_3 .² CH_3 .⁶ NH_2 ¹⁷⁾ identifiziert werden. Das entsprechende Azoxylo wurde nicht aufgefunden. Azoxy-mesitylen ist überhaupt nicht zum Gegenstand eines Reduktionsversuchs gemacht worden.

Parallel den Versuchen über Reduktion von Nitro-arylen liefen andere⁸⁾ über die Einwirkung von alkoholischem Kali (bei Zimmertemperatur) auf diejenigen Aryl-hydroxylamine, die den oben aufgeführten Nitro-

⁴⁾ Die Reduktion wurde bei 9 2-mal (unter wechselnden Bedingungen), bei 10 nur einmal ausgeführt, und zwar ohne Zusatz von Wasser, das die Reduktion begünstigt; wohl daher blieben gegen 40 % Nitro-mesitylen unverändert. Die sehr wünschenswerte Wiederholung, und zwar unter verschiedenen Versuchsverhältnissen, mußte leider unterbleiben.

⁵⁾ A. 316, 309 [1901].

⁶⁾ Etwa ein Drittel des Azoxy-aryls blieb unverändert. Der Versuch wurde leider nicht unter Zusatz von Wasser wiederholt, sonst wäre die Reduktion wohl vollständiger gewesen.

⁷⁾ A. 316, 303 [1901].

⁸⁾ Auch diese sind 1904—1905 in meiner Abwesenheit ausgeführt — von meinem Privatassistenten, Hrn. Dr. E. Reber, dem mein warmer Dank gebührt. Bisher war bloß das Verhalten von Phenyl-hydroxylamin gegen alkohol. Kali bekannt (B. 33, 274 [1900], 57, 2083, Note 5 [1924]).

verbindungen strukturell entsprechen. Hierbei entstehen stark vorherrschend Azoxy-⁹⁾, in vereinzelt Fällen mehr Azo-, bisweilen geringe Mengen Nitro- und Amino-aryle, letztere wiederum besonders reichlich aus den di-*o*-methylierten $C_6H_3.CH_3.CH_3.NH(OH)$ und $C_6H_2.CH_3.CH_3.CH_3.NH(OH)$. Vermutlich bilden sich die Azoxy-aryle in allen diesen Fällen (in bekannter Weise)¹⁰⁾ aus Nitroso- und Hydroxylamino-arylen. Beim Eintragen von $C_6H_3.CH_3.CH_3.NH(OH)$ und $C_6H_2.CH_3.CH_3.CH_3.NH(OH)$ in das alkoholische Kali tritt zuerst eine grünstichig-gelbe Farbe auf; der grüne Ton verschwindet wieder, beim Xylyl-hydroxylamin sehr bald. Die Isolierung der Nitrosokörper gelang nicht, obwohl die in Rede stehenden, namentlich das Nitroso-xylo¹¹⁾, auffallend beständig sind. Das Vorwalten der Azoxy-aryle ist bei den zwei di-*o*-methylierten Aryl-hydroxylaminen bemerkenswert und vermutlich auf die (von F. Haber¹²⁾ bei der Reaktion $Ph.NO + Ph.NH.OH \rightarrow Ph.N_2O.Ph$ festgestellte) katalytische Wirkung der OH-Ionen zurückzuführen. Warum sie sich nicht auch (oder jedenfalls nur in sehr bescheidenem Maß) bei der Reduktion der zwei entsprechenden di-*o*-substituierten Nitro-aryle mit Zink und alkoholischem Kali geltend macht, bleibe unerörtert, da die naheliegenden, zur Prüfung allfälliger Erklärungen nötigen Versuche nicht mehr ausgeführt werden konnten. Die elegante Methode zur Darstellung von Azoxy-arylen aus $Ar.NO + Ar.NH.OH$ in *neutraler* Lösung ist nach früheren, reaktionskinetischen Studien¹³⁾ beim $C_6H_3.CH_3.CH_3.NH(OH)$ sehr unergiebig und versagt ganz beim $C_6H_2.CH_3.CH_3.CH_3.NH(OH)$ ¹⁴⁾, so daß das Azoxy-mesitylen bisher unbekannt war und erst bei der vorliegenden Untersuchung entdeckt wurde.

Es ist meines Erachtens auch nach der vorliegenden Arbeit ziemlich wahrscheinlich, daß die Reduktion aromatischer Nitroverbindungen in neutralen, sauren und alkalischen Mitteln grundsätzlich gleichartig verläuft.

⁹⁾ Da sämtliche Versuche in einer H-Atmosphäre unter Abschluß der Luft (paraffinierte Korke) ausgeführt wurden, ist es unaufgeklärt, wie sich so große Mengen Azoxy-aryle bilden konnten, ohne daß (in der Mehrzahl der Fälle) korrelativ zu ihnen Reduktionsprodukte (Amine oder Hydrazo-aryle) in entsprechender Menge aufgefunden wurden. Das Azoxy-aryl war öfters vor Beginn der Verarbeitung im geschlossenen Kolben reichlich in reinem Zustand auskristallisiert; z. B. 3.6 g aus 5 g $C_6H_3.CH_3.CH_3.NH(OH)$, oder 3 g aus 6.3 g $C_6H_3.CH_3.CH_3.NH(OH)$, oder 2.5 g aus 5.6 g $C_6H_2.CH_3.CH_3.CH_3.NH(OH)$, während nur 0.35 g bzw. 0.1 g bzw. 0.1 g der entsprechenden Xylidine und Hydrazo-aryle gar nicht beobachtet wurden. Ich machte schon früher (B. **35**, 1608, 1609 [1902]) darauf aufmerksam, daß aus Phenyl-hydroxylamin bisweilen Azoxy-benzol erhalten wird, ohne daß die Herkunft der erforderlichen Sauerstoffmenge festzustellen ist.

¹⁰⁾ B. **30**, 2278 [1897], **33**, 114, 120, 272, 1940, 3605 (Note), 3623, 3624, 3635 [1900], **34**, 242 [1901], **35**, 125, 1608, 1609 [1902]; siehe auch A. **424**, 313 [1921]. — Der primäre Zerfall von $Ar.NH.OH$ in $Ar.NO + Ar.NH_2$ ist übrigens nur beim Mesityl-hydroxylamin direkt experimentell begründet bzw. sehr wahrscheinlich gemacht (B. **33**, 3624, 3635 [1900]). Allgemein gilt die hypothesefreie Gleichung: $3(Ar.NH.OH) = Ar.N_2O + Ar + Ar.NH_3 + 2(H_2O)$ (B. **33**, 272 [1900]).

¹¹⁾ A. **316**, 309 [1901].

¹²⁾ Z. El. Ch. **4**, 506 [1898].

¹³⁾ A. **316**, 265 [1901].

¹⁴⁾ *ibid.* 266, 267; siehe auch B. **31**, 1501, Note 3 [1898], **33**, 114, 3623, 3624, 3635 [1900].

Von weiteren theoretischen Besprechungen sehe ich ab, da die Versuche nur orientierenden Charakter besitzen und plötzlich abgebrochen werden mußten; unsere ursprüngliche Absicht, sie in beiden Reihen (Ar.NO₂ und Ar.NH.OH) unter möglichst ähnlichen Bedingungen wieder aufzunehmen, konnte nicht verwirklicht werden.

Beschreibung der Versuche.

Da (mit einigen Ausnahmen) nur die Versuchsergebnisse mitgeteilt werden, schicke ich folgende, auf die allgemeine Arbeitsmethode bezüglichen und für alle hier behandelten Körperklassen geltenden Bemerkungen voraus:

Azoxy- und Azo-aryle wurden, wenn sie von selbst auskrystallisierten oder durch Wasser (auf einmal oder durch stufenweises Anspritzen) in starrer Form, wenn nötig von etwas Öl auf Ton befreit, gefällt wurden, durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol (Holzgeist, Essigsäure, Gasolin) bis zur Konstanz des Schmelzpunkts gereinigt; bei Anwendung anderer Methoden wird dies meist besonders bemerkt. Die Bezeichnung „rein“ bezieht sich bei sämtlichen Produkten auf konstant schmelzende¹⁵⁾ Stoffe, deren Menge sicherlich hinter den wirklichen Ausbeutezahlen zurückbleibt. Die Trennung der Azoxy- und Azo-aryle nach obigem Verfahren ist sehr unvollkommen, weshalb den betreffenden Gewichtsangaben nur die Bedeutung grober Annäherung zukommt. Die beim Azoxy- und Azo-benzol empfehlenswerte Methode der Trennung mit warmer konz. Salzsäure ist bei den Homologen nicht angewendet worden. Was aus dem Filtrat des mit heißem Alkohol ausgewaschenen (allfällig ausgekochten) Zinkstaubs direkt oder nach dem Einengen auskrystallisierte, waren — außer bei 9 und 10 (s. oben) — stets Azoxy-, in einzelnen Fällen¹⁶⁾ auch Azo-aryle.

Bisweilen¹⁷⁾ mußten die Krystalle zur Entfernung von etwas Öl mit Gasolin gewaschen werden; das Extrakt verarbeitete man nach der gleich zu besprechenden Methode. Wenn sich auch bei starker Abkühlung und beim Kratzen nichts Krystallisierbares ausschied, wurde die Lösung nach dem Einengen mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und (nicht allzulange) mit Dampf destilliert; die Azoxy-aryle¹⁸⁾ — es handelte sich meist um diese — bleiben fast ganz zurück, während die Nitro- und die Amino-aryle leicht übergehen und im Destillat in ätherischer Lösung mit verd. Salzsäure getrennt werden. Die starren Nitrokörper, ebenso die Amine, letztere in Form der Acetyl- oder Benzoylderivate, identifizierte man durch den Schmelzpunkt. Die neutralen, dampfflüchtigen Öle, die durchweg den charakteristischen Geruch des betreffenden Nitro-aryls zeigten und bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure primäre (nach der Diazotierung mit α -Naphtholat „kuppelnde“) Basen lieferten, wurden als Nitro-aryle, die dampfflüchtigen Basen (soweit sich ihre Acylabkömmlinge nicht durch den Schmelzpunkt

¹⁵⁾ Alle Schmelzpunkte wurden an abgekürzten (Zinckeschen) Thermometern bestimmt.

¹⁶⁾ *m*- und *p*-Nitro-toluol (bei gewissen Ansätzen) und Nitro-xylol $\text{CH}_3 \cdot \overset{4}{\text{C}}_6\text{H}_4 \cdot \overset{2}{\text{C}}_2\text{H}_4 \cdot \overset{1}{\text{NO}}_2$.

¹⁷⁾ z. B. beim Versuch $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{2}{\text{C}}_2\text{H}_4 \cdot \overset{1}{\text{NH}}(\text{OH}) + \text{alkohol. Kali}$, s. u.

¹⁸⁾ Beim *p*-Azoxy-toluol und Azoxy-xylol $\text{CH}_3 \cdot \overset{4}{\text{C}}_6\text{H}_4 \cdot \overset{2}{\text{C}}_2\text{H}_4 \cdot \overset{1}{\text{N}}_2\text{O}$ wurde festgestellt, daß sie äußerst langsam mit Dampf flüchtig sind, Helv. 6, 943, Note 2 [1923].

kennzeichneten) als Arylamine angesprochen, wenn sie außer dem bezeichnenden Geruch die charakteristischen (eben genannten) Eigenschaften aufwiesen.

Reduktion von Nitro-arylen mit Zinkstaub und kochendem alkoholischem Kali. (Ernest Ormerod.)

o-Nitro-toluol.

6 g KOH in 10 H₂O, 70 ccm Alkohol¹⁹⁾, 10 g Nitro, 15 g Zn — 1 Stde.²⁰⁾. Ergebnis: 1. Azoxy²¹⁾ (roh 7 g, Schmp. 56—56.5°; rein 59.5—60°). 2. Spuren Azo? (Farbe). 3. Amino (0.15 g; Schmp. der Acetylverbindung 110°, rein). 4. Unverändertes Nitro (0.6 g, Geruch; Reduktion zu primärem Arylamin).

m-Nitro-toluol.

I. 8 g KOH in 10 H₂O, 70 ccm Alkohol, 10 g Nitro, 15 g Zn — 1 Stde. Ergebnis: 1. Azo (roh 7.7 g, Schmp. 44—46°; rein [aus Alkohol] 2,3 g 52.5—53°). 2. Azoxy (wohl sicher vorhanden, nicht zu isolieren versucht). 3. Amino (sehr wenig; Reaktion eines primären Arylamins). 4. Nitro (0.45 g; Geruch).

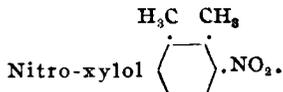
II. 10 g KOH, 100 ccm Alkohol, 10 g Nitro, 10 g Zn — 2 Stdn. Ergebnis: 1. Azoxy (roh 6.4 g; Schmp. 33°; rein (aus Holzgeist [Tierkohle] 4.2 g; Schmp. 37.5°). 2. Amino (Spuren; Reaktionen). 3. Nitro (0.47 g; Geruch). Stärkere Reduktion als bei I.

p-Nitro-toluol²²⁾.

I. 8 g KOH in 10 H₂O, 70 ccm Alkohol, 10 g Nitro, 12 g Zn. — 1 Stde. Ergebnis: 1. Azoxy (roh 6.1 g, Schmp. 67—70°; rein (nach kurzer Behandlung mit Dampf zur Entfernung von wenig leicht flüchtigem und nachfolgender Krystallisation aus Eisessig [wobei zuerst Azo erscheint], dann Alkohol) 4.5 g; Schmp. 70.5—71.5°). 2. Azo (roh 0.9 g, Schmp. 110°, rein 0.45 g; Schmp. 143—144°). 3. Amino (Spuren; Reaktionen). 4. Nitro (0.9 g; Schmp. 53° statt 54°).

II. 1.5 g KOH, 50 ccm Alkohol, 5 g Nitro, 7 g Zn — 1 $\frac{1}{4}$ Stdn. Das rote Kondensationsprodukt (Note 7) abfiltriert und Filtrat mit H₂O gefällt. Ergebnis: 1. Azoxy (roh 1.5 g; Schmp. 58°, rein 0.85 g). 2. Amino (Spuren). 3. Nitro (2.4 g; Schmp. 53° bis 54°).

III. 1.5 g KOH, 50 ccm Alkohol, 5 g Nitro, 10 g Zn — 5 Stdn. Ergebnis: 1. Azo + Azoxy (roh 3.2 g; Schmp. 110°); Azo (rein 1.8 g) und Azoxy (rein 0.15 g). 2. Amino (0.12 g; Reaktionen). 3. Nitro (0.15 g). Stärkere Reduktion.



I. 2 g KOH in 5 H₂O, 50 ccm Alkohol, 5 g Nitro, 6 g Zn — 1 $\frac{1}{4}$ Stdn. Ergebnis: 1. Azoxy (roh 2.9 g, Schmp. 110—115°; rein 2.1 g, Schmp. 117—117.5°). 2. Azo? (Farbe). 3. Amino? (minimal, Reaktionen). 4. Nitro (1.1 g, Geruch, Reduktion zu primärem Arylamin).

II. 5 g KOH, 50 ccm Alkohol, 5 g Nitro, 6 g Zn — 1 $\frac{1}{4}$ Stdn. Ergebnis: 1. Azoxy (roh 3.4 g; davon 2.6 g Schmp. 112—114°; 0.8 g. Schmp. 86°; rein 2 g). 2. Amino? (Spuren). 3. Nitro (0.7 g; Geruch).

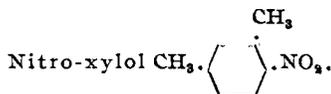
¹⁹⁾ wenn nichts anderes bemerkt wird, 95—96-proz.

²⁰⁾ Diese Zeitangaben bedeuten stets: nach beendetem (portionsweisem) Eintragen des Zinkstaubs.

²¹⁾ Die Bezeichnungen „Azoxy“, „Azo“, „Amino“, „Nitro“ bedeuten stets die dem Ausgangsmaterial entsprechenden „Azoxy-, Azo-usw.-aryle“.

²²⁾ Wird durch 3-proz. alkoholisches Kali (ohne Zn) beim Kochen etwas zersetzt; rotes, in den üblichen Mitteln wenig lösliches Kondensationsprodukt.

III. 3 g KOH, 30 ccm absol. Alkohol, 3 g Nitro-xylol, 4 g Zn — 2 Stdn. Ergebnis: 1. Azoxy²⁵⁾ (roh 1.2 g; rein 0.5 g). 2. Amino? (Spuren). 3. Nitro (0.6 g). Harz.

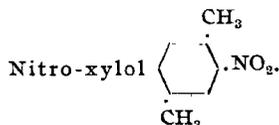


I. 1.4 g KOH in 4 H₂O, 50 ccm Alkohol, 5 g Nitro, 6 g Zn — 1½ Stdn. Ergebnis: 1. Azoxy (roh 2.5 g, Schmp. 67—71°; rein 1.6 g, Schmp. 76°). 2. Azo? (Farbe). 3. Amino (sehr wenig; Reaktionen). 4. Nitro (1.2 g; Geruch).

II. 1.2 g NaOH, 50 ccm Alkohol, 5 g Nitro, 6 g Zn — 1½ Stdn. Ergebnis: 1. Azoxy (roh 2.8 g, Schmp. 66—70°; rein 1.9 g). 2. Azo? (Farbe). 3. Amino? (Spuren). 4. Nitro (1.1 g; Geruch).

III. 8 g KOH in 15 H₂O, 80 ccm Alkohol, 10 g Nitro, 15 g Zn — 2 Stdn. Ergebnis: 1. Azoxy + Azo (6.6 g; daraus rein: Azoxy 2.2 g; Azo²⁶⁾ 1.25 g; Schmp. 128°). 2. Amino (0.25 g; Acetylderivat 129.5°). 3. Nitro (0.3 g; Geruch).

IV. 100 ccm 10-proz. alkohol. Kali, 10 g Nitro, 15 g Zn — 2 Stdn. Ergebnis: 1. Azoxy (roh 4.9 g, Schmp. 63—68°; rein 2.05 g). 2. Azo? (Farbe). 3. Amino (äußerst wenig; Reaktionen). 4. Nitro (1.4 g; Geruch, Reduktion zu primärem Arylamin). Also zuerst Reduktion zu Azoxy, dann zu Azo. Ersteres war leichter zu reinigen, als das alkohol. Kali mit H₂O verdünnt war.

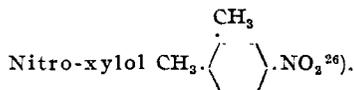


I²⁵⁾. 1.3 g NaOH in 4 H₂O, 50 ccm Alkohol, 5 g Nitro, 5 g Zn — 40 Min. Ergebnis: 1. Azoxy (roh 2.6 g, Schmp. 107—110°; rein 2 g, 111.5—112.5°). 2. Nitro (1.2 g, Geruch). Auf Amino nicht geprüft.

II. 8 g KOH in 15 H₂O, 80 ccm Alkohol, 10 g Nitro, 15 g Zn — 1 Stde. Ergebnis: 1. Azoxy (roh 7.5 g, Schmp. 104—105°; rein 4.8 g). Bei der Reinigung ging viel verloren; es wurde zu spät gefunden, daß sie gut gelingt, wenn man die alkohol. Lösung des Rohprodukts mit NH₃-Gas sättigt und dann in der Hitze H₂S einleitet. Beim Abkühlen krystallisiert das Azoxy in weißen Nadeln vom Schmp. 110°. 2. Azo? (Spuren, Farbe). 3. Amino (Spuren; Reaktionen). 4. Nitro (0.5 g; Geruch, Reduktion zu primärem Arylamin).

III. 1.4 g KOH in 4 H₂O, 50 ccm Alkohol, 5 g Nitro, 5 g Zn — 40 Min. Ergebnis: 1. Azoxy (roh 1.95 g, Schmp. 105—109°; rein 1.5 g). 2. Nitro (2.6 g; Geruch, Reduktion zu primärem Arylamin). Kein Amino.

IV. 5 g KOH, 50 ccm Alkohol, 5 g Nitro, 6 g Zn — 1 Stde. Ergebnis: 1. Azoxy (roh 3.2 g, Schmp. 103—107°; rein 1.7 g). 2. Azo? (minimal). 3. Nitro (0.8 g, Geruch).



I. 1 g KOH in 10 H₂O, 80 ccm Alkohol, 5 g Nitro, 6 g Zn — 1 Stde. Die Farbe bleibt beim Kochen, bevor Zink hinzukommt, goldgelb (vergl. Note 1). Ergebnis: 1. Azoxy (roh 2.56 g, Schmp. 135—138°; rein 2.05 g, 142—142.5°²⁷⁾). 2. Amino (Spuren, Reaktionen). 3. Nitro (1.7, Schmp. 29—30°).

²⁵⁾ A. 316, 288 [1901]. Viel unreiner als bei nicht-absolutem Alkohol.

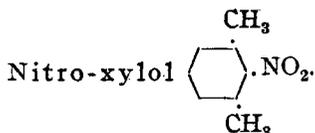
²⁶⁾ G. Schultz, B. 17 (1884); Nölting und Stricker, B. 21, 3141 [1888].

²⁷⁾ Wiederholung des Versuchs von Nölting und Stricker, die Azo erhielten, B. 21, 3141 [1888].

²⁸⁾ Nach Nölting und Stricker (B. 21, 3140 [1888]) entsteht durch alkohol. Kali (ohne Zn) ein roter Niederschlag (Stilbenderivat?).

²⁹⁾ Bamberger und Rising, A. 316, 286 [1901]: 140—140.5°.

II. 3 g KOH in 10 H₂O, 50 ccm Alkohol, 5 g Nitro, 8 g Zn — 1 Stde. Ergebnis: 1. Azoxy²⁸⁾ (roh 4 g, Schmp. 138—141°, rein 3.4 g). 2. Amino (roh 0.12 g; erst ölig, dann fast weiße Nadeln, Schmp. 46° statt 49°²⁹⁾). 3. Nitro (sehr wenig, Geruch).



I. 5 g KOH in 10 H₂O, 50 ccm Alkohol, 10 g Nitro, 20 g Zn innerhalb 10 Min. eingetragen — 1¹/₄ Stdn. Beim Stehen und Rühren der siedend vom (ganz weiß gewordenen) Zink filtrierten und abgekühlten Lösung, die Fehlings Reagens schon in der Kälte reduzierte und offenbar Xylylhydroxylamin (s. Versuch II) enthielt, scheiden sich weiße Krystalle (0.5 g, Schmp. 135—136°) aus, die sich bei ³/₄-stdg. Durchleiten von Luft durch das Filtrat um 0.9 g (Schmelzpunkt fast gleich) vermehren, vermutlich infolge von Oxydation des Xylylhydroxylamins $\overset{6}{\text{CH}_3} \cdot \overset{2}{\text{CH}_3} \cdot \overset{1}{\text{NH}} \cdot \text{OH}$ (Mutterlauge = M). Nach der Krystallisation aus Alkohol, der sie mit grüner Farbe löst, bilden sie glasglänzende, leicht mit Dampf flüchtige Nadeln vom konstanten Schmp. 141—141.5° (1.05 g), identisch mit *Nitroso-xylo1* $\overset{6}{\text{CH}_3} \cdot \overset{2}{\text{CH}_3} \cdot \overset{1}{\text{NO}}^{\text{30)}$.

0.1438 g Subst.: 14.2 ccm N (25°, 727 mm). — C₈H₉ON. Ber. N 10.37. Gef. N 10.50.

M hinterläßt beim Verdampfen ein Öl, das an strömenden Dampf (Unflüchtiges = R) neben *Nitro-xylo1* (1.9 g, Geruch) 3.3 g einer öligen Base abgab, deren Benzoylverbindung — Nadelchen vom konstanten Schmp. 168—169° — sich identisch erwies mit *Benzoyl-xylo1idin* $\overset{6}{\text{C}_6\text{H}_5} \cdot \overset{2}{\text{CH}_3} \cdot \overset{1}{\text{NH}} \cdot (\text{CO} \cdot \overset{6}{\text{C}_6\text{H}_5})^{\text{31)}$ (rein fast 1.5 g aus 1 g Base). R, unlöslich in Säuren und Laugen, erstarrte nach etwa 6 Wochen halb und halb zu Krystallen, die, entölt und aus Alkohol umgelöst, fast weiß sind und bei 89° schmelzen, während *Azoxy-xylo1* $(\overset{6,2}{\text{CH}_3})_2 \cdot \overset{1}{\text{N}_2\text{O}}$ bei 91—91.5°, das Gemisch bei 90° schmolz (vergl. Versuch II).

Ergebnis: 1. Nitroso-xylo1 (roh 1.4 g, rein 1.05 g), 2. Xylylhydroxylamin (Reaktionen), 3. Xylylamin (3.3 g), 4. Azoxy-xylo1 (fast sicher) (roh 1 g, ziemlich rein [geschätzt] 0.05 g), 5. Nitro-xylo1 (roh 1.9 g). Ohne Zweifel entstand tatsächlich mehr von 2 und weniger von 1 (Oxydation von 2 zu 1 bei der Verarbeitung), s. Versuch II, bei dem das Zinkfiltrat sofort in Wasser gegossen wurde.

II. Es wurde nicht nur Nitroso-, sondern auch Azoxy- und Hydroxylamino-xylo1 in reinem Zustande isoliert:

10 g KOH, 100 ccm Alkohol, 10 g Nitro-xylo1, 16 g Zn. Nach 1-stdg. Kochen wird das Zinkfiltrat abgekühlt, sofort in 500 ccm Wasser gegossen, mit 150 ccm Gasolin und dann mit Äther erschöpfend ausgezogen. Extrakte

²⁸⁾ Zn wurde mit Benzol ausgekocht, sonst bleibt viel Azoxy zurück.

²⁹⁾ B. 17, 160 [1884].

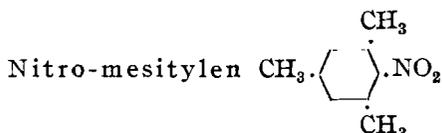
³⁰⁾ Bamberger und Rising, A. 316, 309 [1901], siehe auch v. Pechmann und Nold, B. 31, 560 [1898], die den Schmp. zu 144—145° angeben.

³¹⁾ Bamberger und Rising, A. 316, 303 [1901].

G und Ä. Ä durch Waschen mit Wasser vom Alkohol befreit, hinterläßt 4.3 g öldurchtränkte, weiße Nadeln, die beim Verreiben mit Gasolin (mit G zu vereinigen) ölfrei werden (1.47 g, Schmp. 92°). Sie reduzieren Fehlings Lösung schon in der Kälte und sind zum Teil in verd. Salzsäure löslich. Beim Durchschütteln mit 20 ccm Äther bleiben 0.55 g vom Schmp. 137—138° zurück, die nach der Krystallisation aus Alkohol reines *Nitroso-xylol* (Schmp. 141—141.5°) — identifiziert mit einem Kontrollpräparat — darstellen. Der Verdampfungsrückstand des ätherischen Filtrats bildet weiße Nadelchen (nach dem Waschen mit Gasolin 0.87 g, Schmp. 87°), die Fehlings Lösung stark reduzieren und in verd. Salzsäure leicht löslich sind. Durch wiederholtes Anspritzen ihrer alkohol. Lösung mit Wasser von beigemengtem Nitroso-xylol befreit, erweisen sie sich als reines *Xylol-hydroxylamin* $(\text{CH}_3)_2\text{NH}\cdot\text{OH}$, das wie ein Vergleichspräparat³²⁾ und das Gemisch bei 98.5° schmilzt und durch Ferrichlorid zu obigem Nitroso-xylol (Schmp. 141—141.5°) oxydiert wurde.

Die beiden Extrakte „G“ hinterlassen 7.2 g eines Öls, das durch Dampfdestillation (Rückstand A) und Durchschütteln des Kondensats mit Äther und verd. Schwefelsäure in *Amino-xylol* $\text{CH}_3\cdot\text{NH}_2\cdot\text{CH}_3$ (0.7 g, Schmelzpunkt der Benzoylverbindung konstant 168—169°) und *Nitro-xylol* (5 g) zerlegt wird; nach Beseitigung von sehr wenig Nitroso-xylol (?) durch abgestufte Dampfdestillation geht es bei 725 mm vollständig zwischen 219° und 220° über (4.5 g). Die beim Stehen und Abkühlen aus A erhaltenen Krystalle werden scharf abgesaugt (Schmelzpunkt nach der Entölung auf Ton 80—82°) und aus heißem Alkohol umgelöst; sie erscheinen in glänzend weißen, in Säuren und Laugen unlöslichen Nadelchen vom Schmp. 85—90°, deren Natur bei ihrer geringen Menge unaufgeklärt blieb. Das wäßrig-ölige Filtrat von A gibt an Äther 0.8 g Krystalle ab, die nach wiederholtem Umlösen aus heißem Alkohol reines *Azoxy-xylol* $(\text{CH}_3)_2(\text{N}_2\text{O})$ darstellen, rein weiße Nadeln vom konstanten Schmp. 91—91.5°, direkt mit einem Vergleichspräparat identifiziert³³⁾.

Ergebnis: 1. Xylol-hydroxylamin (ziemlich rein 0.87 g), 2. Nitroso-xylol (fast rein 0.55 g), 3. Amino-xylol (ziemlich rein 0.7 g), 4. Azoxy-xylol (rein 0.15 g), 5. unverändertes Nitro-xylol (rein 4.5 g). Krystalle und Öl unaufgeklärter Natur. Zusatz von Wasser begünstigt die Reduktion (s. I).



5 g KOH in 8 H₂O, 50 ccm Alkohol, 10 g Nitro, 15 g Zn in 7 Min. eingetragen. 1 Stde. gekocht. Der ganz weiß gewordene Zinkstaub wird mit Alkohol gewaschen, das Filtrat in 200 ccm einer Mischung von Wasser und Eis gegossen und das nicht erstarrende Öl mit Gasolin (G), die wäßrige Schicht mit Äther (Ä) ausgezogen. Was sich in keinem dieser Mittel löst,

³²⁾ I. c., S. 297.

³³⁾ A. 316, 265 [1901], wo es als „strohgelb, Schmp. 88.5—89°“ von Rising und mir beschrieben ist.

enthält eine beim Ansäuern ausfallende Säure (minimal), anscheinend kein Mesitylchinol. Ä, fast farblos, wird beim Kochen hellgrasgrün (offenbar, weil es etwas Nitroso-mesitylen enthält) und setzt beim Einengen weiße, auf Zusatz von Gasolin sich vermehrende Nadeln (0.39 g, Schmp. 111—112°), ab. Ihr Verhalten gegen Säuren, Phenylcyanat und besonders gegen Fehlings Lösung zeigt, daß *Mesityl-hydroxylamin* vorliegt³⁴). Da es augenscheinlich (sehr wenig) Nitroso-mesitylen enthielt, was den Schmelzpunkt um etwa 4° herabdrückte, wurde es mit der berechneten Menge Ferrichlorid zu letzterem oxydiert — weiße Blätter (aus Aceton), die konstant bei 122—123° mit grasgrüner Farbe schmolzen, wie ein Sammlungspräparat und das Gemisch. Das aus „G“ erhaltene Öl (7.5 g) hinterläßt bei der Dampf-Destillation einen zähflüssigen, harzigen Rückstand (0.3 g), aus dem vergebens versucht wurde, Azoxy-mesitylen herauszuarbeiten. Im Kondensat ist ein Öl suspendiert, das sich auf Zusatz verd. Schwefelsäure teilweise löst, indem der Rest (3.9 g) gleichzeitig erstarrt. Auf Ton abgepreßt, erweist er sich als Nitro-mesitylen. Aus der sauren Lösung fällt Lauge *Mesidin* (3.2 g) aus, dessen Acetylderivat konstant bei 219—220° schmolz³⁵).

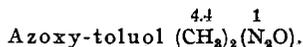
Ergebnis: 1. Nitroso-mesitylen (?) (Spuren), 2. Mesityl-hydroxylamin (ziemlich rein 0.39 g), 3. Mesidin (fast rein 3.2 g), 4. Nitro-mesitylen (rein 3.9 g). 5. Sehr wenig neutrales, dampfvolflüchtiges Öl (enthält vielleicht Azoxy-mesitylen?).

Reduktion von Azoxy-arylen mit Zinkstaub und kochendem alkoholischem Kali. (Ernest Ormerod.)

Azoxy-benzol (3 g) ergab bei der Reduktion mit 3 g KOH, 30 ccm Alkohol und 3 g Zn ein Gemisch von Azo- und Hydrazo-benzol, aus dem bei der Oxydation mit Ferrichlorid (in Aceton) 2.5 g rohes Azo-benzol (Schmp. 52—56°) erhalten wurde neben etwas (nicht isoliertem) Anilin.



2 g KOH, 20 ccm Alkohol, 2 g Azoxy, 2 g Zn — 1 Stde. Aus dem Zinkfiltrat schieden sich 1.3 g roter Krystalle aus, die sich beim Eingießen in Wasser um 0.5 g vermehrten. Durch Oxydation mit Ferrichlorid wurde das dem Azo beigemengte Hydrazo oxydiert und reines *m-Azo-toluol* erhalten. Schmp. 52.5—53°, ebenso der eines Sammlungspräparats und der des Gemischs.



I. 1 g KOH, 35 ccm Alkohol, 2 g Azoxy, 4 g Zn. Aus der nach 3 1/2-stdg. Kochen fast farblosen, siedend vom Zink filtrierten Lösung krystallisieren beim Erkalten weiße Blättchen (1.2 g, Schmp. 133—134°), die sich beim Verdünnen des Filtrats mit Wasser um 0.65 g vermehren. (Schmp. 126—127°, nach der Krystallisation aus Alkohol unter Zusatz von etwas Ammoniumsulfid 134°.) Nach dem Umlösen aus Ligroin farblose Blättchen von reinem *p-Hydrazo-toluol* vom konstanten Schmp. 134.5—135°. (Literaturangabe 126°.)



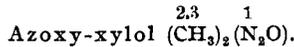
Durch Oxydation mit Ferrichlorid entsteht *p-Azo-toluol* vom konstanten Schmp. 143—144°.

II. 0.6 g KOH, 20 ccm Alkohol, 0.5 g Azoxy, 0.7 g Zn — 3 Stdn. Ergebnis: Azo (0.42 g fast rein, Schmp. 140°).

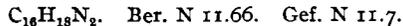
³⁴) B. 33, 3627 [1900].

³⁵) Wie ein Kontrollpräparat; Ladenburg: 216—217° (A. 179, 172 [1875]).

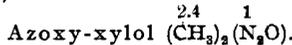
III. 0.6 g KOH, 20 ccm absol. Alkohol, 0.5 g Azoxy, 0.7 g Zn — 3 Stdn. Ergebnis: Außer 0.34 g unverändertem Azoxy 0.11 g Azo (roh, Schmp. 120°). Die Reduktion wird durch Zusatz von etwas Wasser begünstigt.



3 g KOH, 30 ccm Alkohol, 2 g Azoxy, 2.5 g Zn — 1 $\frac{1}{4}$ Stdn. 1 g weiße Blättchen vom Schmp. 148—149° krystallisierten direkt, 0.7 g (von gleichen Eigenschaften nach der Krystallisation aus Alkohol + etwas Ammoniumsulfid) beim Verdünnen mit Wasser. Möglichst rasches Arbeiten zur Vermeidung der Luft-Oxydation. Schmelzpunkt konstant 149—150°³⁶⁾. Es liegt reines Hydrazo-xylo vor.



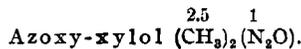
Bei der Oxydation (von 0.4 g) entstand Azo-xylo (0.3 g; Schmp. 110°, nach der Krystallisation 111° konstant).



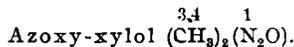
I. 2 g KOH, 20 ccm Alkohol, 1 g Azoxy, 1.2 g Zn — $\frac{1}{2}$ Stde. Beim Erkalten scheidet sich fast reines *Azo-xylo* (0.52 g, Schmp. 126—127°) aus, aus dem eingeeengten Filtrat 0.2 g (Schmp. 95°) und beim Füllen mit Wasser noch 0.2 g (Schmp. 87°). Diese unreineren Teile ergeben bei der Oxydation mit FeCl₃ weitere Mengen Azo. Im ganzen erhält man 0.92 g (roh, daraus 0.73 g rein. Schmp. 128—129°).

II. 2 g KOH, 20 ccm absol. Alkohol, 1 g Azoxy, 1.2 g Zn — $\frac{1}{2}$ Stde. Ergebnis: 1. Azo (roh 0.45 g, Schmp. 126—127°; daraus rein 0.4 g). 2. Hydrazo (roh 0.17 g). 3. Unverändertes Azoxy (0.3 g, Schmp. 67° statt 76°).¹⁾

III. 5 g KOH, 5 H₂O, 50 ccm Alkohol, 2 g Azoxy, 2.4 g Zn — $\frac{1}{2}$ Stde. Beim Erkalten 1.45 g weiße Nadeln, Schmp. 123—124°; aus dem Filtrat durch Wasserzusatz 0.41 g, Schmp. 114—116°, nach der Krystallisation aus Alkohol + etwas Ammoniumsulfid 122—124°. Die reine Verbindung schmilzt bei 125—126° und ist identisch mit *Hydrazo-xylo*³⁷⁾. Auch hier begünstigt Wasser die Reduktion.



2.5 g KOH, 25 ccm Alkohol, 1 g Azoxy, 1.3 g Zn — 3 Stdn. Beim Erkalten fleischbis ziegelrote Nadeln (0.5 g, Schmp. 110—112°) aus dem Filtrat beim Verdünnen mit Wasser 0.4 g, Schmp. 102°. Beide — Gemische von Hydrazo und Azo — wurden mit FeCl₃ zu letzterem oxydiert. Schmp. konstant 119—120°³⁸⁾.



I. 3 g KOH, 30 ccm Alkohol, 1 g Azoxy, 1 g Zn — 1 Stde. Beim Erkalten 0.65 g orangegelbe Krystalle, Schmp. 154—155°; aus dem Filtrat auf Zusatz von Wasser 0.3 g, Schmp. 141° (wahrscheinlich Gemenge von Azo und Hydrazo), die nach der Oxydation auch bei 154—155° schmelzen. Die vereinigt aus Ligroin umgelösten Krystalle sind reines, orangefarbenes *Azo-xylo* vom konstanten Schmp. 158°³⁹⁾.

II. 3 g KOH, 5 H₂O, 30 ccm Alkohol, 1 g Azoxy, 2 g Zn — $\frac{1}{2}$ Stde. Beim Erkalten 0.7 g glänzend weiße Nadelchen vom reinen *Hydrazo-xylo*⁴⁰⁾ Schmp. 113—114°, die sich beim Verdünnen des Filtrats mit Wasser und Krystallisation aus Alkohol und etwas Ammoniumsulfid um 0.12 g vermehren.



Bei der Oxydation mit Ferrichlorid gehen sie in Azo-xylo (konstanter Schmelzpunkt 158°) über. Zusatz von Wasser begünstigt die Reduktion (vergl. I und II).

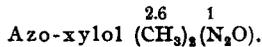
³⁶⁾ Nölting und Stricker finden 139—140°; B. 21, 3139 [1888].

³⁷⁾ l. c., S. 3141: „Schmp. 120—122°“.

³⁸⁾ l. c., S. 3143: „gelbe Nadeln, Schmp. 119°“.

³⁹⁾ l. c., S. 3140: „rote Nadeln, Schmp. 140—141°“.

⁴⁰⁾ l. c., S. 3140: „gelbweiße Nadeln, Schmp. 106—107°“.



0.5 g KOH, 5 ccm Alkohol, 0.5 g Azoxy, 0.5 g Zn — 1 Stde. Außer unverändertem Azoxy (gegen 0.2 g) und undefinierbaren Stoffen nur 0.17 g einer in verd. Schwefelsäure löslichen Base erhalten, wohl unreines Amino-xylol. Die einmal aus Benzol kristallisierte Benzoylverbindung (äußerst wenig) schmolz bei 140—145° (nicht auf Konstanz geprüft), statt bei 168—169° (siehe S. 425 und 430).

Aryl-hydroxylamine und 10-proz. alkohol. Kali ⁴¹⁾ bei Zimmerwärme.
(Emil Reber.)

o-Tolyl-hydroxylamin.

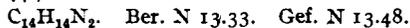
4.8 g Base, 115 ccm K — 66 Tage. Ergebnis: 1. Azoxy (roh 3.9 g, Schmp. 45°—58°; rein 2.75 g, Schmp. 59.5—60°. $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{ON}_2$. Ber. N 12.39. Gef. N 12.41). 2. Azo? (Farbe). 3. Toluidin? (sehr wenig).

m-Tolyl-hydroxylamin.

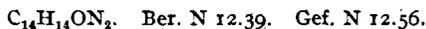
3.1 g Base, 7.5 g KOH in 75 ccm Alkohol, 29 Tage. Ergebnis: 1. 2.6 g Gemisch von Azo und Azoxy; daraus rein: Azo (gegen 1.8 g, Schmp. 52.5—53°); Azoxy (0.15 g, Schmp. 37.5°). Trennung erst durch Krystallisation aus Alkohol, aus dem ziemlich reines Azo krystallisiert, dann durch Dampf-Destillation, bei der reines Azoxy hinterbleibt. 2. Toluidin (0.1 g; Reaktion).

p-Tolyl-hydroxylamin.

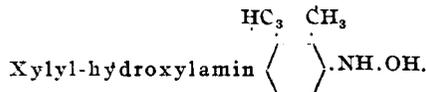
3.8 g Base, 90 ccm K — 22 Tage. Ergebnis: 1. Azo (ziemlich rein 2.4 g; rein 1.55 g, Schmp. 143.5—144°).



2. Azoxy (ziemlich rein 1.15 g; rein 0.65 g, Schmp. 70.5—71.5°).



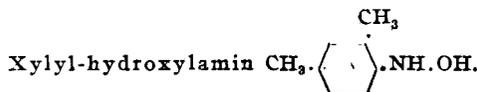
Kein Toluidin.



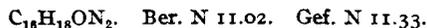
6.3 g Base, 155 ccm K — 14 Tage. Ergebnis: 1. Azoxy (roh 5.15; rein 4.4 g, Schmp. 117—117.5°).



2. Azoxy + Azo? (Gemisch, nicht getrennt. 0.22 g). 3. Nitro (roh 0.3 g; gibt bei der Reduktion Xylidin $\text{CH}_3.\text{CH}_2.\text{NH}_2$, als Acetylverbindung vom konstanten Schmelzpunkt 135—136°, identifiziert durch Vergleich mit einem Sammlungspräparat⁴²⁾). 4. Amino (0.1 g; Schmelzpunkt der Acetylverbindung wie bei 3). 5. amorphe Säure (0.05 g).



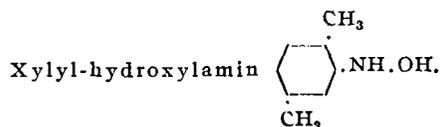
5.6 g Base, 130 ccm K — 14 Tage. Ergebnis: 1. Azoxy (roh 4.35 g; rein 4 g, Schmp. 76°).



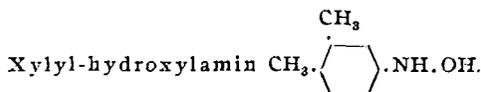
2. Azo? (Spuren, Farbe). 3. Amino (roh 0.1 g; Schmelzpunkt der Acetylverbindung 129—130° konstant). 4. Nitro? (roh 0.3 g, Geruch; leicht mit Dampf flüchtiges, schwach gelbliches, neutrales Öl). 5. Spuren amorpher Säure.

⁴¹⁾ Im Folgenden mit „K“ bezeichnet.

⁴²⁾ B. 18, 2562 [1885] ist „131°“ angegeben.



6.1 g Base, 145 ccm K — 40 Tage. Ergebnis: 1. Azoxy (5.6 g fast rein, Schmp konstant 111—112°). 2. Amino (0.2 g; Schmp. des Acetylderivats 140.5°—141° konstant).



5 g Base, 120 ccm K — 14 Tage. Ergebnis: 1. Azoxy (3.75 g direkt rein, Schmp. 142—142.5°). 2. Amino (roh 0.35 g, Schmp. 45—47° statt 49°; Schmp. des reinen Acetylderivats⁴³⁾ 98—99°).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{ON}$. Ber. N 8.57. Gef. N 8.65.

3. Nitro⁴⁴⁾ (0.1 g, Schmp. 29—30°). 4. Spuren amorpher Säure.



2.5 g Base, 55 ccm K⁴⁵⁾ — 43 Tage. Ergebnis: 1. Azoxy⁴⁶⁾ (fast rein 1.45 g; rein 1.23 g, Schmp. konstant 91—91.5°. Weiße, glasglänzende Prismen).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ON}_2$. Ber. C 75.59, H 7.09, N 11.02. Gef. C 75.64, H 7.19, N 11.07.

2. Amino (0.35 g fast rein, Schmp. des Benzoylderivats 168—169° konstant; siehe S. 425 und 429). 3. Nitroso? (Farbe). 4. Spuren einer Säure und von Amphoterem ($\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{OH}?$). Wenig Harz. Kein Azo.



8.1 g Base, 200 ccm K⁴⁷⁾, 39 Tage. Die zur Hälfte verdunstete und dann mit dem 5-fachen Volumen verdünnte Lösung wurde durch systematisches Ausäthern in neutrale und basische (Extrakt A), saure und amphotere Stoffe zerlegt; die zwei letzten Extrakte (0.4 bzw. 0.1 g enthaltend) ergaben nichts Definierbares. Aus A erhält man beim Ausschütteln mit 2-n. Schwefelsäure 3.6 g Basen, deren eine, leicht mit Dampf flüchtige, *Mesidin* ist (1.78 g., fast rein, Schmelzpunkt der direkt fast reinen Acetylverbindung 217—218° konstant). Die andere, ein orangefarbenes, fadenziehendes Harz (1.6 g), löst sich schwer in verd. Salzsäure, leichter — obwohl nicht

⁴³⁾ B. 17, 160 [1884], 21, 646 [1888].

⁴⁴⁾ B. 17, 160 [1884].

⁴⁵⁾ Über die Lösungsfarbe siehe S. 421, Zeile 8 von oben.

⁴⁶⁾ Bamberger und Rising, A. 316, 266 [1901]. — Auch dieses Präparat wird durch Behandlung der alkohol. Lösung mit Tierkohle rein weiß und schmilzt dann bei 91—91.5° (statt 88—89°).

⁴⁷⁾ Über die Lösungsfarbe siehe S. 421, Zeile 8 von oben.

völlig — in konzentrierter⁴⁶⁾. Erstere scheidet auf Zusatz von 1 Tropfen Ferrichlorid goldgelbe, krystallinische, von Sublimat orange- bis braungelbe, von Chloroplatinsäure orangegelbe, krystallinische, von Chromat braungelbe Flocken ab. Die Lösung in verdünnter, warmer und wieder abgekühlter Salzsäure liefert mit Nitrit Flocken, die Liebermanns Reaktion zeigen (blaugrüne statt rein blaue Farbe); beim Eingießen des Filtrats in alkalische β -Naphthol-Lösung fällt ein roter Farbstoff aus, der aus Ligroin in orangefarbenen, winzigen Prismen mit goldgrünem Flächenschimmer krystallisiert.

Das basenfreie Extrakt A hinterläßt 2.65 g zähes Öl, das nach Tagen, wenn man öfter mit dem Glasstab abkratzt, zu Krystallen erstarrt; mit kaltem Alkohol verrieben und aus heißem umgelöst, bilden sie blaßgelbe, feine Nadelchen, die das bisher vergeblich gesuchte *Azoxy-mesitylen* darstellen. Schmelzpunkt konstant 87—87.5°. Sehr leicht in heißem, mäßig in kaltem Alkohol, sehr leicht in warmem, ziemlich leicht in kaltem Gasolin, leicht in (auch kaltem) Benzol löslich. Mit Dampf äußerst schwer flüchtig. Konzr Schwefelsäure nimmt sie mit braungelber Farbe auf, Wasser fällt aus der Lösung nahezu weiße Krystallflocken aus.

1. 0.1387 g Sbst.: 0.3882 g CO₂, 0.1005 g H₂O. — 2. 0.0974 g Sbst.: 8.8 ccm N (14.5°, 724 mm).

C₁₈H₂₂ON₂. Ber. C 76.59, H 7.80, N 9.93. Gef. C 76.33, H 8.05, N 10.08.

Mol.-Gew.-Bestimmung (kryoskopisch in Benzol, K = 50.5).

Ber. M 282. Gef. M 278, 280, 282, 276.

Aus den letzten alkohol. Lösungen des Azoxy-mesitylens ließ sich durch Dampf-Destillation ein schwach gelbliches, leicht mit Wasserdampf flüchtiges, nach *Nitro-mesitylen* riechendes Öl isolieren (0.2 g). Im Rückstand hinterblieb 0.85 g Harz, dem noch 0.4 g Azoxy-mesitylen entzogen werden konnten.

Ergebnis: 1. Azoxy (2.45 g ziemlich rein), 2. Mesidin (1.78 g ziemlich rein). 3. Nicht mit Dampf flüchtige Basen (1.6 g), 4. Nitro-mesitylen? (0.2 g). Saures und Amphoterer (wenig).

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

⁴⁶⁾ weshalb man zum Ausschütteln von A zum Schluß konzentriertere Säure nimmt (1:3 Tle. H₂O).