

317—319° ab, der sich auch nach dem Umkrystallisieren aus Essigsäure-anhydrid nicht ändert.

0,1536 g Subst. gaben 0,3162 g CO₂ und 0,0438 g H₂O

C ₂₂ H ₁₄ O ₁₂	Ber. C 56,16	H 3,00%
Gef. „	56,15	„ 3,19%

Durch Ausäthern des Filtrates vom Natrium-ellagat werden etwa 33 g Pyrogallol erhalten, das durch etwas Wachs verunreinigt ist. Zur Reinigung wird es in wenig Wasser gelöst einige Tage stehen gelassen; nun lässt sich die Lösung klar filtrieren.

Wird das ausgeätherte Filtrat auf etwa die Hälfte eingedampft, so scheidet sich beim längeren Stehen im verschlossenen Kolben im Kühltank Natrium-gallat aus. Kocht man dagegen die Lösung ein, so bildet sich wieder reichlich Pyrogallol.

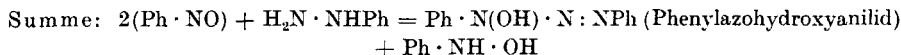
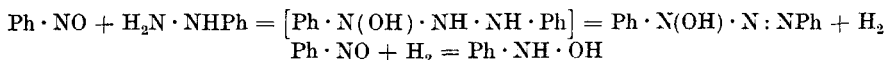
Institut für organische Chemie der Universität Bern.

Einige Bemerkungen zu den neuesten Arbeiten von *A. Angeli*

von Eugen Bamberger.

(5. I. 30.)

In den ausgezeichneten Untersuchungen dieses Forschers, der seit Jahren so viel Ordnung und Klarheit in die Chemie der Stickstoffverbindungen gebracht hat, findet sich einiges, das mich zu folgenden Bemerkungen veranlasst: Die von meinen Mitarbeitern und mir aufgefundenen Azo-hydroxy-amide¹⁾ (Diazo-oxy-amino-körper) sind nicht nur aus Alkylhydroxylaminen und Diazoniumsalzen²⁾, sondern auch aus Nitroso-arylen und Alkyl-hydrazinen erhalten worden³⁾. Letztere Reaktion⁴⁾ beschrieb ich durch die Gleichungen:



Asymmetrische Alkylhydrazine (z. B. Ph · NCH₃ · NH₂) verhalten sich gleichartig gegen Nitroso-aryle⁵⁾. Unter ähnlichem

¹⁾ Nomenklatur B. 30, 2283, Note 1 (1897); A. 420, 143 u. f. (1919).

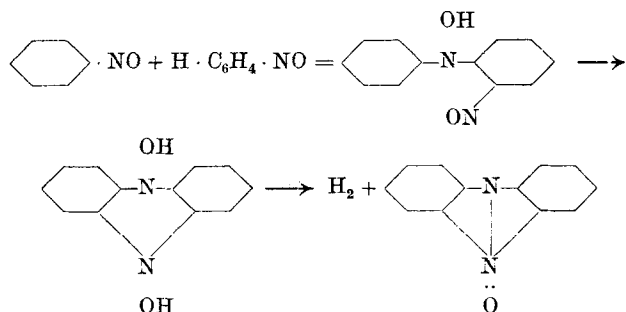
²⁾ B. 29, 104; 30, 2283, Vierteljahrschr. Naturf. Ges. Zürich 1896, 178; A. 316, 267—272 (1901).

³⁾ B. 26, 483, 484; 29, 103; 32, 3554; 33, 3510; A. 420, 137—169 (1919).

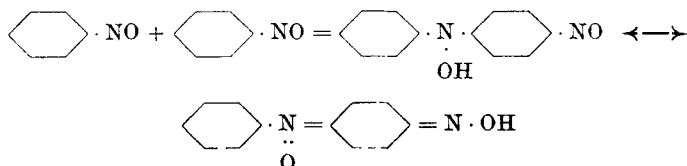
⁴⁾ B. 32, 3554; 33, 3510; A. 420, 140 (1919).

⁵⁾ B. 32, 3555 (1899); 52, 1100, 1101; A. 420, 142, 143 (1919) und 382, 88 (1911); auch Fussnoten: S. a. Wohl und Aue, B. 34, 2442 (1901); 36, 4135 (1903).

Gesichtspunkt kann die Selbstkondensation des Nitroso-benzols zum Phenazin-N-oxyd¹⁾

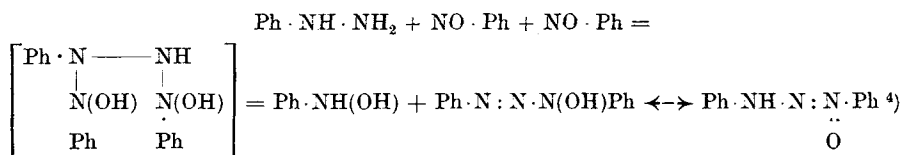


sowie zum p-Nitroso-diphenyl-hydroxylamin²⁾



betrachtet werden.

Wesentlich in dieser Auffassung ist die Annahme primärer, aldolartiger Verschmelzung der zwei Komponenten; sie wurzelt viel tiefer im bisherigen Erfahrungsgebiet als die Hypothese der H₂-Abspaltung aus den Aldolkörpern, die vielleicht zweckmässiger durch andere ersetzbar ist, etwa durch die von A. Wohl³⁾, der die fragliche Reaktion durch folgende Gleichungen wiedergibt:



O. Fischer und Hepp haben aus p-Nitroso-anilinen (z. B. [CH₃]₂N · C₆H₄ · NO) und α-substituierten Phenylhydrazinen (z. B. C₆H₅ · N(CH₃) · NH₂) „Diazobenzol-nitroso-anilide“ dargestellt⁵⁾, die nach meiner theoretisch und experimentell begründeten Ansicht (und auch nach der von Fischer) so sicher derselben Körperklasse

¹⁾ A. 382, 86—89 (1911). B. 52, 1099 (1920). S. a. Wohl und Aue, obige Note 4.

²⁾ B. 31, 1513 (1898). Über die Tautomerie A. 382, 82, Note 2 (1911), und 375, 333 (1910).

³⁾ Freundliche Privatmitteilung.

⁴⁾ Über diese Tautomerie s. A. 420, 143 (1919).

⁵⁾ B. 21, 684, 2609 (1888); 22, 3610 (1889). J. pr. [2] 92, 60 (1915).

angehören wie obige Arylazo-anilin-oxyde, dass sich ihre Klassifikation von selbst ergibt und die Bildungs-Gleichungen I und II, sowie die Formeln (S. 243) in allen wesentlichen Punkten ohne weiteres auf sie übertragbar sind. Näheres darüber A. 420, 139—153 (1919).

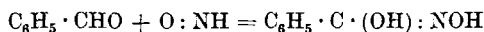
In neuester Zeit hat die Wechselwirkung zwischen Nitrosobenzol und Phenyl-hydrazin eine von der meinigen nicht ganz unerheblich abweichende Auslegung durch A. *Angeli*¹⁾ erfahren. Nach ihm entsteht primär „zweifellos“ das (nicht isolierte, aber indirekt als Oxydationsprodukt des Phenylhydrazins überzeugend nachgewiesene) Phenyl-diimid $C_6H_5N:NH$, das sich mit $C_6H_5 \cdot NO$ unmittelbar zusammenschliesst (a). Die Reaktion sei vollkommen analog derjenigen zwischen Aldehyd und Phenyl-diimid (b):

- a) $C_6H_5N:NH + O:NC_6H_5 = C_6H_5N:NH:N(O)C_6H_5$ (Phenyl-azo-hydroxy-anilid)¹⁾
 b) $C_6H_5N:NH + C_6H_5 \cdot CHO = C_6H_5 \cdot NH:NH(CO \cdot C_6H_5)$ (β -Benzoyl-phenylhydrazin)²⁾

Ich vermag die Analogie zwischen a und b nicht zu erkennen. Bei a erfolgt Zusammenschluss zweier ganzer Mole ohne Atomverschiebungen zu einem Gebilde mit zwei fünfwertigen Stickstoffatomen; bei b die bekannte Wanderung eines Wasserstoffatoms. Daher die Zugehörigkeit von a und b zu ganz verschiedenen Körperklassen.

Wenn *Angeli* durch diese einzige Formel der Azo-hydroxyamide³⁾ ihrem amphoteren Charakter — sie sind zugleich auch Säuren — keine Rechnung trägt, so ist diesem Mangel durch Anwendung des Tautomeriebegriffs leicht abzuhelfen⁴⁾.

Angeli synthetisierte Benzhydroxamsäure aus Benzaldehyd und Nitrosyl und formuliert den Vorgang als einfache Aneinanderlagerung⁵⁾.



Auch hier scheint mir das Prinzip aldolartiger Verschmelzung mit Nutzen anwendbar zu sein. *Rüst* und ich beobachteten⁶⁾, dass beim Ansäuern alkalischer, die Nitronsäure $CH_3 \cdot CH:NOOH$ enthaltender Lösungen von Nitro-äthan ausser Acethydroxamsäure (rasch vorübergehend) eine im gelösten Zustand himmelblaue Farbe

¹⁾ Rend. Aug. 1929, 142, Note 3.

²⁾ l. c. 142, Textgleichung 3.

³⁾ Die frühere Ringformel $R \cdot N=N \cdot NHR'$ habe ich seit *Angeli*'s grundlegenden Arbeiten längst aufgegeben.

⁴⁾ A. 420, 143—147 (1919); s. a. 382, 82 (1911).

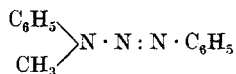
⁵⁾ Rend. August 1929, 142.

⁶⁾ B. 35, 45 (1902). J. pr. [2] 101, 328—332 (1921); s. a. die voranstehende Mitl. S. 221, und die dortigen Zitate.

azo-methyl-anilidoxyd vom Smp. 72° darstellen. Typische *Liebermann's* Reaktion (auch bei den folgenden).

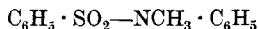
$C_{13}H_{13}ON_3$	Ber. C 68,72	H 5,72	N 18,50%
	Gef. „ 68,54; 68,42	„ 5,81; 5,92	„ 18,60; 18,33%
Molgewicht. Kryoskopisch. Benzol.			
	Ber. 227.	Gef. 175; 191; 193.	

Aus den Mutterlaugen lässt sich ausser weiteren Mengen des Oxyds ein Öl abscheiden, das sich mit eisessigsaurem α -Naphtylamin (ohne Zusatz von Zinkstaub, Unterschied vom Oxyd) stark violett färbt und offenbar Phenyl-azo-methyl-anilid



enthält.

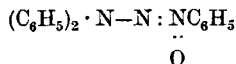
B enthält Monomethylanilin, isoliert als



Smp. 79°

Bei der Reduktion des Aminoxyds (3,5 g) in alkoholischer Lösung (120 cm³) mit Eisessig (30 cm³) und Zinkstaub (2,8 g von 70 Prozent) unter Eiskühlung (Abtrennung der Basen wie oben) liessen sich rein isolieren: Monomethylanilin, Anilin (beide in Form der Benzolsulfoderivate) und ausser Ammoniak eine nicht rein isolierte Base, die auch bei Reduktion mit Aluminiumamalgam in ätherischer Lösung zu entstehen scheint und höchst wahrscheinlich Phenyl-azo-methylanilid $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot N \cdot CH_3 \cdot C_6H_5$ ist.

II. Phenyl-azo-diphenylamidoxyd.



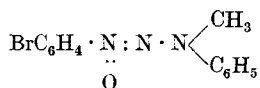
1 g Nitrosobenzol gelöst in soviel Alkohol, dass beim Abkühlen nichts ausfällt, wird bei — 5° mit der alkoholischen Lösung von 1,72 g asymmetrischem Diphenylhydrazin versetzt. Temperatur dauernd etwa 0°. Erscheinungen wie bei I. Man lässt im Kältegemisch bis zum Verschwinden des Nitrosobenzolgeruchs stehen (½ Stunde) und sammelt den Krystallbrei (0,8 g, Smp. 120°) auf dem Saugfilter (Filtrat B). Nach dem Umlösen aus heissem Alkohol ist das Phenyl-azo-diphenylamidoxyd rein (Smp. 128,5—129°). Färbt eisessigsaures α -Naphtylamin nicht, erst nach Zusatz von etwas Zinkstaub.

$C_{18}H_{15}ON_3$	Ber. C 74,74	H 5,18	N 14,55%
	Gef. „ 74,57	„ 5,40	„ 14,60%

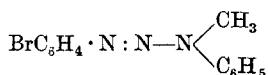
In der alkoholischen Mutterlauge befindet sich ausser Diphenylhydrazin anscheinend ein wenig Diphenylamin (Reaktionen). B, vom Alkohol grösstenteils befreit und mit etwas Wasser verdünnt, scheidet Diphenylhydrazin als Öl ab, das bei Behandlung mit ver-

dünnter Schwefelsäure zu Nadeln des Sulfats erstarrt. Im wässrig-alkoholischen Filtrat des Öls ist Phenylhydroxylamin nachweisbar und als $p\text{-NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ (Smp. 181°) isolierbar¹⁾.

III. *p*-Bromphenyl-azo-methyl-anilidoxyd.



5 g *p*-Bromnitrosobenzol, gelöst in 100 cm³ Alkohol von 0° ; dazu portionenweise soviel α -Methylphenylhydrazin, dass eine Probe beim Erwärmen nicht mehr nach dem Nitrosokörper riecht (etwa $\frac{2}{3}$ Mol). Verarbeitung und Bezeichnung wie bei II (A und B). Das abgesaugte A erzeugt in eisessigsaurem α -Naphtylamin starke Rötung, wohl herrührend von



Nach dem Umlösen aus Alkohol erweist sich der Filterinhalt als *p,p'*-Dibrom-azoxybenzol, Smp. $168,5^\circ$ ²⁾. Die aus dem Filtrat erhältlichen Anschüsse vom Smp. 79° werden mit den gleich schmelzenden von B vereinigt. Aus letzterem lassen sich durch fraktioniertes und schliesslich fast völliges Verdunsten des Alkohols und durch Anspritzen mit etwas Wasser 3 g Krystalle gewinnen, welche die oben erwähnte Naphtylaminreaktion erst nach mehrmaligem Umlösen aus kochendem Ligroin oder Aceton (Anspritzen mit Wasser) nicht mehr zeigen (Filtrate = C). Dieses Hauptprodukt ist nach der Krystallisation aus Petroläther reines *p*-Bromphenyl-azo-methyl-anilidoxyd vom Smp. $77\text{—}78^\circ$

$\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{ON}_3\text{Br}$	Ber. C 50,98	H 3,95	N 13,73%
	Gef. „ 50,83; 50,69	„ 4,40; 3,72	„ 13,46%

Aus C fällt nach Entfernung des Alkohols und Zusatz von Wasser noch mehr zunächst öliges, bald erstarrendes Dibrom-azoxybenzol aus (Smp. $168,5\text{—}169^\circ$ nach dem Umkrystallisieren); aus den Mutterlaugen kann ein durch verdünnte Schwefelsäure abtrennbares Öl (äusserst wenig) isoliert werden, wahrscheinlich Monomethylanilin.

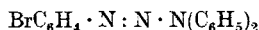
Durch Zinkstaub (0,4 g) wird das Anilidoxyd (1 g) in einer Lösung von Alkohol (60 cm³) und Eisessig (30 cm³) bei 0° zur Hauptsache reduziert zu *p,p'*-Dibrom-azobenzol, das sich bald freiwillig ausscheidet und durch Verdünnen mit Wasser vermehrbar ist. Smp. nach der Krystallisation aus Benzol 200° . Bei Verarbeitung aller Mutterlaugen, in denen Ammoniak enthalten ist, gelingt es,

¹⁾ Über den Schmelzpunkt s. A. **420**, 158, Note 2 (1919).

²⁾ Entstehungsweise B. **32**, 3558 (1899).

p-Bromanilin und besonders Monomethylanilin in Form der entsprechenden Benzolsulfoderivate (trennbar durch verdünnte Natronlauge) in reinem Zustand abzuscheiden. Schmelzpunkte 136—136,5°, bzw. 78—79°.

IV. *p*-Bromphenyl-azo-diphenylamidoxyd.



O

p-Bromnitrosobenzol (2 Mol), in der zur Lösung erforderlichen Alkoholmenge gelöst, wird in die alkoholische Lösung des Diphenylhydrazins (1 Mol) eingetragen. Temperatur etwa 0°. Verarbeitung und Bezeichnung wie bei II (A und B). A, gelbes Krystallpulver vom Smp. 117°, gibt direkt keine Naphtylaminreaktion. Beim fraktionierten Umlösen aus Alkohol wird zuerst p,p'-Dibrom-azoxybenzol (Smp. 168,5—169,5°), dann ein zweiter Anschuss (Hauptprodukt) erhalten, der nach wiederholter Krystallisation aus Ligroin, Alkohol und Eisessig konstant bei 119—120° schmilzt und reines Amidoxyd ist. Die Naphtylaminfärbung tritt nach Zusatz von Zinkstaub erst nach einiger Zeit ein, nicht sofort wie bei den obigen, mit α -Methylphenylhydrazin dargestellten Amidoxyden.

$\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{ON}_3\text{Br}$	Ber. C 58,69	H 3,8	N 11,41%
	Gef. „ 58,35	„ 4,18	„ 11,24%

Das grösstenteils vom Alkohol befreite, dann mit Wasser aufgenommene und gekochte B ist ein bei kurzer Digestion mit warmer, verdünnter Salzsäure erstarrendes Öl, das sich nach der Reinigung wieder als Dibrom-azoxybenzol erweist. Das Filtrat des Öls zeigt, nachdem sein Inhalt mit Äther gesammelt und der Ätherrückstand mit heissem Wasser aufgenommen und filtriert ist, alle kennzeichnenden Reaktionen des p-Bromphenyl-hydroxylamins.

Reduktion des Amidoxyds: 4,5 g, gelöst in 130 cm³ Alkohol und 40 cm³ Eisessig. 3 g Zinkstaub von 70%. Temperatur etwa 0°. Schon sehr bald intensive Naphtylaminreaktion. Der abgesaugte Zinkstaub gibt an Gasolin etwas Dibrom-azoxybenzol ab. Das Filtrat scheidet beim Verdünnen mit Wasser gelbe Nadeln aus, die nach der Krystallisation aus heissem Ligroin reines, farbloses p,p'-Dibrom-hydrazobenzol vom Smp. 130—131° darstellen. Das wässrige Filtrat, aus dem man den Alkohol grösstenteils verdunsten liess, wurde mit Salzsäure angesäuert und mit Äther erst so, wie es war (Extraktrückstand I), dann nach dem Alkalisieren (Ammoniak nachweisbar) ausgezogen (Extraktrückstand II).

I besteht aus einem Öl a, von dem man abgiesst, und einer essigsauren Lösung b. a liess sich durch abgestufte Krystallisation aus Ligroin zerlegen. Zuerst erschien Dibrom-hydrazobenzol,

dann Dibrom-azobenzol (Smp. 204—205°), während in der Mutterlauge nach völligem Verdunsten ein allmählich erstarrendes Öl verblieb, das sich nach der (auch mit Dampfdestillation bewerkstelligten) Reinigung als Diphenylamin vom Smp. 54° auswies. Aus b erschien beim Verdunsten zunächst Dibrom-azobenzol. Aus dem mit Wasser versetzten und mit Äther ausgezogenen Filtrat wurden (nach Entfernung des Äthers) durch Anspritzen mit Wasser weisse Nadeln gefällt, die nach dem Umlösen aus Ligroin bei 184—185° schmolzen und durch direkten Vergleich mit einem Kontrollpräparat als Diphenyl-acethydrazid ($C_6H_5)_2N \cdot NH(CO \cdot CH_3)$ identifiziert wurden¹⁾ (N Ber. 12,39, Gef. 12,64).

Extraktückstand II behandelte man zur Bindung der Basen mit Brenztraubensäure und filtrierte die wässrige Lösung von einer gelben Schmiere; die Basen wurden nach dem Alkalisieren mit Äther gesammelt. Auf diese Weise isolierte man p-Bromanilin; Schmelzpunkt nach der Krystallisation aus Ligroin 63°

Ponte Tresa bei Lugano (Schweiz).

Über angebliche elektrochemische Sulfonierung eines aromatischen Kohlenwasserstoffs

von Fr. Fichter, H. E. Suenderhauf und A. Goldach.

(16. XII. 30.)

K. Puls²⁾ hat vor 30 Jahren eine elektrochemische Sulfonierung des Toluols beschrieben, darauf beruhend, dass eine Mischung von Toluol, Äthylalkohol und Schwefelsäure elektrolysiert wird. An der Anode finde dann einerseits die Oxydation des Methyls zu Carboxyl, andererseits die Einführung einer Sulfonsäuregruppe $-SO_3H$ in den Benzolkern in Parastellung zum Methyl bzw. Carboxyl statt, indem die Säurekonzentration dort soweit gesteigert werde, um die Sulfonierung zu ermöglichen. So soll p-Sulfobenzoesäure entstehen.

Obschon in der zitierten Abhandlung keine Analysen mitgeteilt sind, ist doch die elektrochemische Sulfonierung unter der Rubrik „Substitution durch ein Konzentrationsprodukt“ in die Lehrbücher³⁾ der organischen Elektrochemie aufgenommen worden,

¹⁾ *Tafel*, B. 25, 414 (1892).

²⁾ *Ch. Z.* 25, 263 (1901).

³⁾ A. Moser, *Elektrolytische Prozesse der organischen Chemie*, Halle 1910, S. 102; C. J. Brockman, *Electro-organic Chemistry*, New York 1926; beide machen ausserdem den Fehler, dass sie A. Merzbacher und E. F. Smith, *Am. Soc.* 22, 723 (1900), die Verantwortung für die angebliche Sulfonierung mit aufbürden, während jene Autoren nur Äthylbenzoat, Benzaldehyd und Harz unter den Produkten der elektrochem. Oxydation einer Mischung von Toluol, Alkohol und Schwefelsäure anführen.