

**Methylderivat,  $C_8H_{12}(CH_3)_2N_4S_2$ .**

3 g Basis wurden mit Methylalkohol und einem Ueberschuss von Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr während  $1\frac{1}{2}$  Stunden auf  $100^0$  erhitzt. Die entstandene Lösung wurde auf dem Wasserbade eingedunstet und schliesslich im Vacuumexsiccatore zu einem Syrup concentrirt, der nicht krystallisiren wollte. Aus der wässrigen Lösung des Syrups schied concentrirte Natronlauge eine ölige Basis in dicken Tropfen ab.

Letztere wurden in Aether aufgenommen, der beim Verdunsten eine syrupdicke Masse hinterlässt. Dieselbe wurde im Schiffchen in vacuo getrocknet und analysirt.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{18}N_4S_2$ .

Proc.: C 46.5, H 6.98, N 21.7, S 24.8.

Gef.    »    » 45.58,    » 7.06,    » 21.5,    » 24.26.

**Nitrosoderivat,  $C_8H_{12}(NO)_2N_4S_2$ .**

Wird das Chlorhydrat der Base unter guter Kühlung mit Nitrit behandelt, so fällt eine gelbe, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlösliche Nitrosoverbindung, welche gegen  $110^0$  zusaminensintert und sich dann bis zu  $170^0$  langsam zersetzt.

Analyse: Ber. für  $C_8H_{12}N_6S_2O_2$ .

Procente: N 29.16, S 22.22.

Gef.    »    » 28.73,    » 22.53.

---

**150. Eug. Bamberger und Maja Knecht: Ueber die Reduction der Nitro- zur Hydroxylamingruppe.**

[V. Mittheilung über Hydroxylamine von E. Bamberger.]

(Eingeg. am 14. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Reissert.)

Die ähnlich betitelte Notiz von H. Wislicenus<sup>1)</sup> veranlasst uns zu der Mittheilung, dass wir schon im vergangenen Sommer bemüht waren, die zur Verwandlung von Nitro- in Hydroxylaminverbindungen bisher ausschliesslich benutzte Zinkstaubmethode durch ein besseres Verfahren zu ersetzen. Nach längerem Probiren fanden wir in der gemeinsamen Anwendung von Zinkamalgam und Aluminiumsulfat ein öfters erfolgreich anwendbares Mittel, welchem die von Wislicenus mit Recht gerügte Launenhaftigkeit<sup>2)</sup> der Zinkstaubmethode nicht zum

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 494.

<sup>2)</sup> Die man zwar bei Anwendung von Zinkstaub und Wasser kaum, aber empfindet, wenn man die Wohl'sche Modification (Zusatz von Alkohol und Chlorcalcium) benutzt. Es ist übrigens im hiesigen Laboratorium (vielleicht wegen der Zinkqualität), niemals gelungen, auch nur annähernd die von

Vorwurf gemacht werden kann. Aus Nitrobenzol (welches als Beispiel angeführt sei) erhielten wir nach folgender Vorschrift 85 pCt. der theoretischen Ausbeute an ohne weiteres reinem Phenylhydroxylamin:

5 g, in 50 ccm Alkohol (95 pCt.) befindlich, wurden mit einer Lösung von 12 g käuflichem Aluminiumsulfat in 100 g Wasser, dann mit 250 g fünfprozentigem Zinkamalgam versetzt und zwei Stunden kräftig durchgeschüttelt, indem man durch zeitweises Einstellen in Eiswasser dafür sorgte, dass die Temperatur nicht viel über 5° stieg. Die von dem (mit verdünntem Alkohol ausgewaschenen) Zinkhydroxydschlamm rasch auf einer Nutsche abgesaugte Flüssigkeit wurde sofort durch flottes Abdestilliren von Alkohol befreit, nach dem Erkalten mit Kochsalz versetzt und ausgeäthert; als Aetherrückstand hinterbleibt  $\beta$ -Phenylhydroxylamin, welches nach dem Abwaschen mit etwas Petroläther tadellos weiss und so rein ist (Schmp. 80°), dass es nicht umkrystallisiert zu werden braucht. Gewicht = 3.8 g.

Auch zur Ueberführung von Para- und Metabromnitrobenzol in die entsprechenden Hydroxylamine — weisse, atlasglänzende Blätter von den respectiven Schmp. 89°<sup>1)</sup> und 66° — hat sich Zinkamalgam und Aluminiumsulfat, in diesen Fällen durch Erwärmen unterstützt, als vortheilhaft erwiesen; zur Darstellung von *p*-Chlorphenylhydroxylamin (Schmp. 87.5°) ist es ebenfalls empfehlenswerth.

Ohne die Ueberlegenheit des mir aus eigener Anschauung noch nicht bekannten Aluminiumamalgamverfahrens irgendwie bestreiten zu wollen, bemerke ich doch mit Bezug auf die Schlussworte von Wislicenus, dass es auch bisher an einem »sicheren und bequemen Weg« zur Darstellung von Hydroxylaminen aus Nitrokörpern nicht gefehlt hat. In meinem Laboratorium sind bereits eine grössere Zahl solcher Körper mittels Zinkstaub resp. Zinkamalgam auf recht billige und mühelose Weise hergestellt worden.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

Wohl angegebene Phenylhydroxylaminausbeute zu erzielen. Durchschnittlich wurden nicht mehr als etwa 35 pCt. erhalten; das Maximum war 50 pCt. Nach meiner Methode (Zinkstaub und Wasser) hatte ich 57 pCt. erzielt.

<sup>1)</sup> Man erhält 68 pCt. der theoretischen Menge *p*-Bromphenylhydroxylamin.