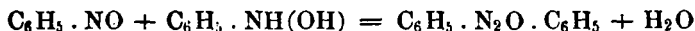


408. Eug. Bamberger und Edmond Renauld:
Ueber alphylierte und alkylirte Hydroxylamine.

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

(Eingegangen am 11. October.)

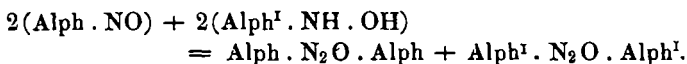
Die nachfolgenden Beobachtungen, über welche bereits vor einiger Zeit an anderer Stelle ¹⁾ berichtet wurde, sind aus der Beschäftigung mit dem Nitrosobenzol hervorgegangen. Wir haben das Verhalten dieses Körpers unter Anderem auch gegenüber β -Phenylhydroxylamin untersucht und festgestellt, dass er ohne Bildung von Nebenproducten quantitativ im Sinne der Gleichung:



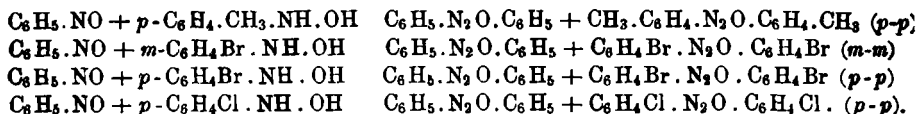
einwirkt. Diese Gleichung ist typisch für die Wechselwirkung zwischen Alphyhydroxylaminen und Nitrosoalphylen und involviret eine bequeme Darstellungsmethode der Azoxykörper ¹⁾. Ausser Azoxybenzol haben wir so bereitet:

m-Azoxytoluol (37°), *p*-Azoxytoluol (69°), *p*-Dichlorazoxybenzol (154°), *m*-Dibromazoxybenzol (109—110°), *p*-Dibromazoxybenzol (169—170°).

Nitroso- und Hydroxylamin-Verbindungen, welche verschiedene Alphyle enthalten, erzeugen ein Gemisch zweier »einfacher« Azoxykörper ²⁾:



Beispielsweise wurde erhalten aus:



¹⁾ Contribution à l'étude des Hydroxylamines et du Nitrosobenzène. Thèse de doctorat par Edm. Renauld. Rennes 1896. Einiges auch (in kurzem Auszug) in: Vierteljahrsschrift der Naturforsch. Gesellsch. in Zürich 41 (1896), 174.

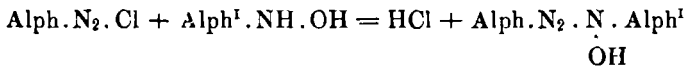
²⁾ Für welche sich — zumal mit Rücksicht auf die »gemischten« — die Bezeichnung »Diimidooxyde« empfehlen würde; $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$ beispielsweise wäre Phenyl-nitrophenyl-diimidooxyd zu nennen. Wir behaupten übrigens nicht, dass bei obiger Reaction nicht auch »gemischte« Azoxykörper entstehen; es ist uns aber nicht gelungen, dieselben neben den »einfachen« aufzufinden.

nicht zum Ziel, offenbar, weil Bisnitrosobenzyl eben kein (monomolekulares) Nitrosoalkyl ¹⁾ ist.

Die Oxydation des β -Benzylhydroxylamins ²⁾ durch Nitrosobenzol ist übrigens ein ziemlich verwickelter Process; neben den Hauptproducten, Bis-Azoxybenzyl und Azoxybenzol, entstehen α -Benzaldoxim, Benzaldehyd, β -Phenylhydroxylamin, Azobenzol, Anilin etc. — Körper, welche, wie leicht ersichtlich, theils als Oxydationsproducte des Benzylhydroxylamins, theils als Reductionsproducte des Nitrosobenzols zu betrachten sind.

Die bei der Einwirkung ³⁾ des letzteren auf β -Methylhydroxylamin erzeugten Substanzen, den Analysenresultaten nach möglicherweise ein Gemisch von Azoxymethan und Azoxybenzol, haben wir bei den geringen Mengen, über die wir bisher verfügten, nicht zu trennen vermocht.

Wie bei früherer Gelegenheit ⁴⁾ angedeutet wurde, vereinigen sich β -Alphylhydroxylamine mit Diazoniumsalzen im Sinne der Gleichung:



zu »Diazooxyamidoverbindungen«, von welchen bereits eine grössere Anzahl in verschiedenen Dissertationen ⁵⁾ beschrieben worden ist. Diese Körper, von ausgezeichnetem Krystallisationsvermögen und durch eine ebenso empfindliche wie charakteristische Eisenreaction ⁶⁾, ferner durch Bildung oft schön krystallisirender Kupfersalze ausgezeichnet, eignen sich ebensowohl zur Erkennung und Abscheidung

¹⁾ Dass die Molekulargrösse des Nitrosobenzols der einfachen Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}$ entspricht, habe ich schon im Sommer 1894 festgestellt, bisher aber nicht erwähnt:

Nitrosobenzol. Mol.-Gewicht: Ber. 107.

Gef. 102, 112, 117 (kryoskop. in Eisessig).

²⁾ α -Benzylhydroxylamin wird von Nitrosobenzol — wenn überhaupt — äusserst träge angegriffen. Für die Entstehung eines Diazobenzolbenzyläthers $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ haben sich keine Anhaltspunkte ergeben.

³⁾ Die Einwirkung von Nitrosoalphylen (und ebenso von Diazoniumsalzen) auf Hydroxamsäuren soll später studirt werden.

⁴⁾ Diese Berichte 29, 104.

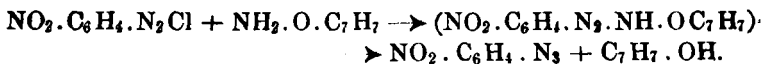
⁵⁾ Der Herren Blaskopf, Wien, 1896 — Stiegelmann, Strassburg, 1896 — L'Orsa, Wiesbaden, 1896 — Hindermann, Basel, 1897 — Büsdorf und Feilemann (letztere beiden noch ungedruckt).

⁶⁾ Eisenchlorid färbt die alkoholischen Lösungen meist blaugrün. Nach bisherigen Erfahrungen scheint es, dass überhaupt Verbindungen vom Typus $\text{Alph} \cdot \text{N} < \overset{\text{OH}}{\text{R}}$ intensive (vermuthlich auf Salzbildung beruhende) Eisenfärbungen geben. Vergl. z. B. Dissertation von Blaskopf (1896) S. 33, 38, 41, 43 etc. und andere oben citirte Dissertationen.

von Diazoverbindungen wie von Hydroxylaminen — gleichviel ob letztere der aromatischen oder der Fettreihe angehören. Im Folgenden finden sich eine Reihe »gemischter« Diazooxyamidverbindungen vom Typus $\text{Alph. N}_2 \cdot \text{N} \cdot \text{Alk}$ erwähnt¹⁾.

OH

Zum Schluss sei bemerkt, dass wir dem Studium der Einwirkung von Diazosalzen auf β -Hydroxylamine analoge Versuche mit den isomeren α -Verbindungen oder vielmehr mit α -Benzylhydroxylamin (denn dies ist der einzige bisher untersuchte Vertreter) angereicht haben. Dieselben ergaben nicht die erwarteten Isomeren der »Diazooxyamidverbindungen«, sondern deren Zerfallsproducte: Diazoimide und Benzylalkohol:



Dieser Reactionsverlauf entspricht den Beobachtungen E. Fischer's²⁾ über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Diazobenzol, welche bekanntlich zur Bildung von Diazobenzolimid und Wasser führt.

Indem wir die Einzelheiten unserer Versuche über die Wechselwirkung zwischen Nitrosoalphylen und Alphyhydroxylaminen einer späteren Abhandlung vorbehalten, in welcher über die Chemie der aromatischen Hydroxylamine zusammenfassend berichtet werden soll, beschreiben wir hier nur die

Einwirkung von Nitrosobenzol auf β -Benzylhydroxylamin

Bis-Azoxybenzyl $[(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)_2\text{N}_2\text{O}]_2$.

Zu einer absolut alkoholischen Lösung von 9.5 g Nitrosobenzol (1.5 Mol.)³⁾ fügt man unter mässiger Kühlung und eifrigem Rühren portionenweis 7.3 g (1 Mol.) reines Benzylhydroxylamin. Farbe und Geruch des ersteren verschwinden ziemlich rasch. Am folgenden Tag findet man einen reichlichen, weissen, krystallinischen Absatz von Bis-Azoxybenzyl am Boden des Gefässes; durch Abdestilliren der Mutterlauge bis auf ein Viertel des Volums, starkes Abkühlen etc. erhält man eine zweite Krystallisation. Dies gegen 200° schmelzende Rohproduct, im Gesamtgewicht von 4.5 g, kann durch Lösen in Benzol oder Chloroform und Zusatz von Aether oder Ligroin oder besser noch durch Umkrystallisiren aus Xylol oder schmelzendem Naphthalin

¹⁾ Die dort beschriebene Säure $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{N} \cdot (\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH})$
OH

zeigt, dass auch β -Hydroxylaminofettsäuren sich bequem in Form von Diazooxyamidverbindungen abscheiden lassen.

²⁾ Ann. Chem. Phys. 190.

³⁾ Ueber die Reaction bei Verwendung äquimolekularer Mengen s. Thèse von E. Renaud S. 36.

unschwer gereinigt werden. Es ist in Aether und in Alkohol, auch kochendem, sehr schwer, in siedendem Chloroform ziemlich leicht und in siedendem Xylol sehr leicht löslich; aus letzterem krystallisirt es beim Erkalten in weissen, zu Warzen gruppirten Nadeln vom constanten Schmp. 210—211°.

Analyse: Ber. für $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2N_2O$.

Procente: C 74.33, H 6.19, N 12.39.

Gef. » » 74.0, 74.2, » 6.06, 6.29, » 12.47, 12.50.

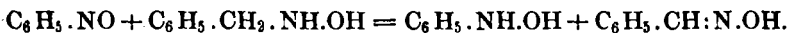
Die unter Anwendung schmelzenden Naphtalins ausgeführte Molekulargewichtsbestimmung, welche wir der Güte des Hrn. Prof. Beckmann verdanken, ergab die Formel $[(C_6H_5 \cdot CH_2)_2N_2O]_2$:

Molekular-Gewicht Ber. 452.

Gef. 479, 463.

Eine durch Kochen erzielte und wieder abgekühlte eisessigsäure Lösung von Bis-Azoxybenzyl wird durch α -Naphtylamin momentan schon in der Kälte sehr intensiv violettroth gefärbt; erhitztes Phenol wird beim Eintragen der Substanz orangeroth; die Ursache dieser Erscheinungen muss noch festgestellt werden. Liebermann's Reaction ist der Verbindung nicht eigen.

β -Benzylhydroxylamin wird durch Nitrosobenzol zur Hauptsache zu Bis-Azoxybenzyl, in geringerem Grade aber gleichzeitig zu α -Benzaldoxim oxydirt:



Beide Körper, Benzaldoxim wie Phenylhydroxylamin, konnten unschwer aus dem Filtrat des Azoxybenzyls isolirt werden; ausser ihnen fanden sich¹⁾ darin noch vor: Bis-Azoxybenzyl, Azoxybenzol, Azobenzol, Anilin, Benzaldehyd (Krystalle vom Schmp. 200—202°, Krystalle vom Schmp. 160° und rothe Oele) — die eingeklammerten Substanzen in zu geringer Menge, um untersucht werden zu können.

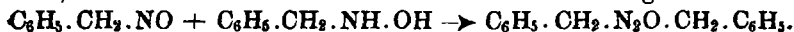
Behrend und König beschreiben²⁾ unter den (mittels Chromsäure) erhaltenen Oxydationsproducten des β -Benzylhydroxylamins unter Anderem eine Substanz vom Schmp. 197—198°, welcher sie die Formel $C_{14}H_{13}N_2O$, zuertheilen. Wir halten es für möglich, dass dieselbe (nicht vollkommen reines) Bis-Azoxybenzyl ist, da aus den Angaben der Genannten hervorgeht, dass sie den Körper der geringen Ausbeute halber nicht in ganz tadellosen Zustand gewinnen konnten³⁾.

1) Ueber die Art der Verarbeitung dieser Mutterlauge findet man nähere Angaben in Hrn. Renauld's Thèse.

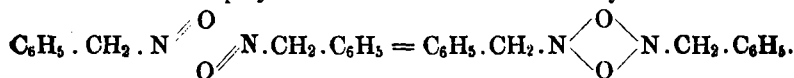
2) Ann. d. Chemie 263, 211.

3) Mit Rücksicht auf die Frage nach der Entstehungsart des Bisnitrosylbenzyls wäre es sehr dankenswerth, wenn Hr. Prof. Behrend unsere Vermuthung betreffs des Körpers vom Schmp. 197—198° auf ihre Richtigkeit prüfen würde.

Was den Oxydationsmechanismus betrifft, dem das »Bisazoxybenzyl« seine Entstehung verdankt, so vermuthen wir, dass β -Benzylhydroxylamin zunächst zu (monomolekularem) Nitrosobenzyl oxydirt wird, welches sich mit noch unveränderter Base vereinigt:



Dass gerade Nitrosobenzol (vorwiegend) in diesem Sinne einwirkt, ist vielleicht auf seine im Verhältniss zu anderen Agentien (wie Eisenchlorid, Chromsäure, Chlorwasser) geringe Oxydationsgeschwindigkeit zurückzuführen, welche zur Folge hat, dass das zunächst entstandene Nitrosobenzyl noch hinreichende Mengen Benzylhydroxylamin vorfindet, um mit ihm Bis-Azoxybenzyl erzeugen zu können; im anderen Falle polymerisirt sich das Nitrosobenzyl:



Alphylazohydroxyamide¹⁾.

Phenyl-azo-hydroxymethylamid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{N} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{CH}_3 \end{array}$.

Die Isolirung des zur Darstellung dieser Verbindung nöthigen β -Methylhydroxylamins ist unnöthig; es genügt, eine wässrige Lösung herzustellen, indem man 1 g Nitromethan und $\frac{1}{2}$ g Salmiak in 25 ccm Wasser aufnimmt und allmählich unter Wasserkühlung innerhalb 15–20 Minuten 1 g (80-procentigen) Zinkstaubs hinzufügt; unverändertes Nitromethan ist aus der (angesäuerten) Lösung durch Dampfdestillation leicht wiederzugewinnen. Hinzufügen weiterer 2 g Zinkstaub bringt zwar den Vortheil vollständigerer Ausnützung des Nitromethans, vermindert aber — in Folge zu starker Reduction — die Reinheit des Präparats. Für die Combination mit Diazoniumsalzen ist übrigens die Anwesenheit sehr geringer Mengen Methylamin oder Ammoniak²⁾ ohne Bedeutung.

Zu einer so bereiteten, essigsäuren Lösung von β -Methylhydroxylamin setzt man langsam und unter Umrühren bei 0–5° eine über-

¹⁾ Die übliche Bezeichnung »Diazoamidverbindungen« ist, worauf schon von anderer Seite aufmerksam gemacht wurde (diese Berichte 27, 1857) kaum durchführbar; ich erlaube mir, für dieselben den Namen »Azoamide« z. B. für $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$ »Phenylazotolidid« vorzuschlagen; Hr. Hantzsch empfahl (l. c.) »Diazoamide«.

Die im Text beschriebenen »Diazooxyamidkörper« nenne ich dementsprechend »Azohydroxyamide«; $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{N} \begin{array}{l} \text{OH} \\ \text{CH}_3 \end{array}$ z. B. Phenylazohydroxymethylamid.

²⁾ Bisweilen — aber durchaus nicht immer — gelang es, die Reduction des Nitromethans mit Zinkstaub und Wasser so zu leiten, dass neben Methylhydroxylamin weder Methylamin noch Ammoniak nachweisbar war.

schüssiges Natriumacetat enthaltende Lösung von Diazobenzolchlorid. Das alsbald ausfallende Phenylazohydroxymethylamid, welches in den üblichen Agentien ausser Petroläther schon in der Kälte leicht löslich ist, wird aus letzterem Solvens unter Thierkohlezusatz umkrystallisirt; es bildet rein weisse, seideglänzende, dendritisch angeordnete Nadeln vom Schmp. 69–70°.

Analyse: Ber. für $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot N(OH)CH_3$.

Procente: C 55.62, N 27.81, H 5.96.

Gef. » » 55.45, 55.51, » 28.11, 28.17, » 6.2, 6.1.

Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung eine sehr intensive grünblaue, in der alkoholisch-wässrigen Lösung eine rein indigblaue Färbung.

Alkoholisches Kupferacetat scheidet aus der concentrirten, alkoholischen Lösung sehr bald, aus verdünnter erst nach längerem Stehen ein braunrothes, sehr charakteristisches, normal zusammengesetztes Kupfersalz ab, welches sich in kochendem Alkohol leicht mit tief brauner Farbe auflöst, um beim Erkalten reichlich in Form dunkel braunrother, bronzeglänzender, kammartig gezackter Nadeln auszukrystallisiren; bei langsamer Abscheidung entstehen prachtvolle diamantglänzende, fast schwarze Prismen von hohem specifischem Gewicht. Zerrieben geben sie einen rothen Strich. Sie schmelzen bei 156° und verpuffen bei stärkerem Erhitzen.

Analyse: Ber. für $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot N \begin{matrix} < CH_3 \\ O \\ Cu \end{matrix}$:

Ber. Procente: Cu 17.40.

Gef. » » 17.17.

Fehling's Lösung fällt aus der wässrig-alkoholischen Lösung rosa-fleischfarbige Flocken (eines basischen Kupfersalzes?), welche sich beim Kochen der Flüssigkeit in Kupferoxydul zu verwandeln scheinen.

Mineralsäuren zerlegen das Azohydroxyamid beim Erwärmen sehr rasch in seine Generatoren; darauf beruht zweifelsohne auch die intensive violettere Färbung, welche essigsäures α -Naphtylamin in der Hitze hervorruft.

p-Nitrophenyl-azo-hydroxymethylamid, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot N \begin{matrix} OH \\ < \\ CH_3 \end{matrix}$

entsteht analog dem zuvor beschriebenen Körper aus *p*-Nitrodiazobenzol und β -Methylhydroxylamin; man reinigt es durch Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol unter Thierkohlezusatz. Diamantglänzende gelbe Nadeln vom Schmp. 231°, welche von Benzol, Chloroform und Alkohol in der Kälte ziemlich schwer, erheblich leichter beim Kochen aufgenommen werden.

Analyse: Ber. für $C_7H_8N_4O_3$.

Procente: C 42.85, H 4.08, N 28.57.

Gef. » » 42.82, 42.75, » 4.12, 4.15, » 28.70, 28.80.

Löst sich, besonders beim Erwärmen, mit sehr intensiver, tieferer Farbe in Alkalien; das in überschüssiger Lauge schwerlösliche, leicht isolirbare Natriumsalz krystallisirt in prächtig bronzeglänzenden, rothvioletten Nadeln, welche sich in kohlenstofffreier Atmosphäre ohne Veränderung aufbewahren lassen. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung des Azohydroxyamids dunkelgrün, alkoholisches Kupferacetat fällt bräunlich-gelbe, voluminöse Flocken — in der Kälte nicht viel, da die kalt hergestellte alkoholische Lösung nur wenig Substanz enthält.

Mineralsäuren zerlegen dieselbe beim Kochen allmählich in Diazoniumsalz und Methylhydroxylamin; Eisessig vermag nicht in gleichem Sinne zu wirken, denn eine Lösung in diesem Solvens wird auch bei minutenlangem Kochen durch α -Naphtylamin nicht merkbar gefärbt.

p-Nitrophenyl-azo-methoxymethylamid, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot N \begin{matrix} \text{OCH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix}$.

Zu einem auf dem Wasserbad erhitzten Gemisch von 2 g (1 Mol.) des vorigen Körpers, 100 ccm Alkohol und 2.88 g (2 Mol.) Jodmethyl lässt man sehr allmählich — im Verlauf von 3—4 Stunden — die alkoholische Lösung von 1.12 g (2 Mol.) Kali hinzutropfen; in der Masse, wie die Methylierung fortschreitet, verschwindet die anfangs auftretende violettrothe Farbe des Kaliumsalzes; ist sie einem hellen Gelbbraun gewichen, so fährt man mit dem Zusatz des Alkalis fort. Nach ca. sechsstündigem Kochen entfernt man den grössten Theil des Alkohols und giesst den Rest der Flüssigkeit in ein grösseres Volum alkalisirten Wassers, wodurch der Methylester in krystallinischen Flocken gefällt wird, während unverändertes Ausgangsmaterial in Lösung bleibt. Aus kochendem Alkohol oder Ligroin (Thierkohlezusatz) krystallisirt der Ester in glänzenden, braungelben, langen Nadeln vom Schmp. 142° . Ausbeute gegen 60 pCt. der Theorie.

Analyse: Ber. für $C_8H_{10}N_4O_3$.

Procente: C 45.71, H 4.76, N 26.66.

Gef. » » 46.14, 45.9, » 4.56, 4.57, » 26.50, 26.91.

Eisenchlorid erzeugt begreiflicher Weise in der Lösung des Esters keine Färbung.

p-Nitrophenyl-azo-hydroxybenzylamid, $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot N \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CH}_2 \cdot C_6H_5 \end{matrix}$,

leicht aus Nitrodiazobenzol und β -Benzylhydroxylamin in einer Ausbeute von etwa 65 pCt. der theoretischen Menge darstellbar, krystallisirt aus erkaltendem Alkohol sehr reichlich in intensiv bronzeglänzenden, goldgelben Blättchen vom Schmp. $181-182^\circ$, welche sich in

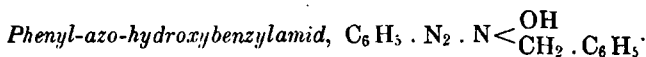
Aether schwer, in Benzol — besonders warmem — ziemlich leicht lösen.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{13}N_4O_3$.

Procente: C 57.35, H 4.41, N 20.51.
Gef. » » 57.40, 57.38, » 5.07, 5.08, » 20.34.

Kupferacetat fällt aus der alkoholischen Lösung bräunlich-gelbe Flocken; Eisenchlorid färbt intensiv dunkelgrün; eisessigsäures α -Naphthylamin färbt nicht, auch nicht bei minutenlangem Kochen. Mineralsäuren zerlegen die Verbindung beim Erwärmen langsam in ihre Componenten.

Das Verhalten gegen Alkalien entspricht ganz den oben bei der analogen Methylverbindung gemachten Angaben; das auch hier leicht isolirbare Natriumsalz bildet metallisch glänzende, amethystfarbene Nadeln.



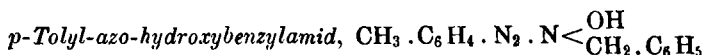
Glänzende, weisse, bei 105^0 schmelzende Nadeln (aus erkaltetem Alkohol).

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{13}N_3O$.

Procente: C 68.73, H 5.70, N 18.50.
Gef. » » 68.75, » 5.81, » 18.67.

Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung äusserst intensiv indigblau; auf Wasserzusatz scheiden sich voluminöse blaue Flocken des Eisensalzes ab. Alkoholisches Kupferacetat ruft zunächst eine hellbraune Färbung hervor, nach wenigen Secunden fällt ein krystallinischer, bräunlich fleischfarbiger Niederschlag des Kupfersalzes aus. Dasselbe ist in heissem Alkohol leicht, in kaltem sehr schwer löslich und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in seideglänzenden, röthlich tricotfarbigen, verfilzten Nadeln, welche bei 164^0 nach vorherigem Erweichen schmelzen und höher erhitzt verpuffen. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot N < \begin{matrix} C_7H_7 \\ OCu \end{matrix}$. Mineralsäuren¹⁾

und essigsäures α -Naphthylamin wirken wie bei $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot N < \begin{matrix} OH \\ CH_3 \end{matrix}$.



in einer Ausbeute von etwa 70 pCt. der Theorie entstehend, krystallisirt aus Alkohol oder hochsiedendem Ligroin in seideglänzenden, weissen, langen Nadeln vom Schmp. 106.5^0 .

¹⁾ Ob übrigens Mineralsäuren gleichzeitig noch in anderem Sinne zerlegend wirken (z. B. \rightarrow Alph. $N_3 +$ Alk. OH), wurde hier so wenig wie in anderen Fällen untersucht.

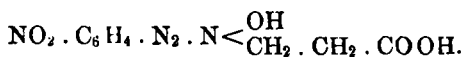
Analyse: Ber. für $C_{14}H_{15}N_3O$.

Procente: C 69.71, H 6.22, N 17.42.

Gef. » » 69.61, » 6.39, » 17.53.

Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung intensiv blau, auf Wasserzusatz fallen grünblaue, voluminöse Flocken des Eisensalzes aus. Alkoholisches Kupferacetat färbt zunächst braun; nach einigen Augenblicken krystallisiren violettbraune, feine, glänzende Nadelchen des (normal zusammengesetzten) Kupfersalzes aus. Dasselbe ist in heissem Alkohol mässig leicht, in kaltem sehr schwer löslich und krystallisirt in prachtvoll diamantglänzenden, dunkel rothbraunen, flachen Nadeln, welche bei 153° schmelzen und bei stärkerem Erhitzen verpuffen. Wirkung der Mineralsäuren und des essigsäuren Naphtylamins wie bei der vorigen Verbindung.

p-Nitrophenyl-azo- β -hydroxyamidopropionsäure,



Die zur Beschaffung von β -Hydroxylaminopropionsäure nöthige β -Nitropropionsäure haben wir aus der entsprechenden Jodpropionsäure — nach Lewkowitsch ¹⁾ — mittels Silbernitrit dargestellt — eine Methode, welche wegen der minimalen Ausbeute wenig empfehlenswerth ist, von uns aber trotz vieler Bemühungen durch keine bessere ²⁾ ersetzt werden konnte. Wir verfügten daher über so geringe Mengen, dass wir die (für vorliegenden Zweck unnöthige) Isolirung der als Reductionsproduct entstehenden Hydroxylaminsäure unterliessen.

Man gab zu einer Lösung von 0.2 g Nitropropionsäure und 0.15 g Salmiak in 10 ccm Wasser portionenweis im Verlauf von 20 Minuten bei gewöhnlicher Temperatur unter fleissigem Rühren 0.35 g Zinkstaub (von 80 pCt.). Die vom Zinkhydroxyd abgesaugte und mit Essigsäure angesäuerte Lösung der β -Hydroxylaminopropionsäure, welche Fehling's Lösung schon in der Kälte momentan reducirt, versetzt man unter Eiskühlung mit einer Mischung von *p*-Nitrodiazoniumsalz und Natriumacetat. Die alsbald entstehende Fällung, abgesaugt, in Ammoniak gelöst und wieder mit Salz-säure ausgeschieden, wurde unter Zusatz von Thierkohle in siedendem verdünntem Alkohol gelöst, aus welchem sie nun beim Erkalten in kleinen glänzenden Nadeln von braunrother Farbe krystallisirte. Der bei $177 - 178^{\circ}$ liegende Schmelzpunkt kann (bei den geringen Substanzmengen, die uns zu Gebote standen) nicht ohne Vorbehalt gegeben werden.

¹⁾ J. pr. Ch. (2) 20, 169.

²⁾ Walden hat (Z. phys. Ch. 10, 652) dieselben Erfahrungen gemacht (Privatmittheilung).

Analyse: Ber. für $C_9H_{10}N_4O_6$.

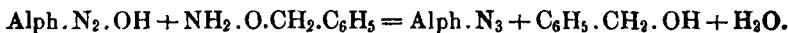
Procente: N 22.04.

Gef. » » 22.44.

Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen Lösung eine sehr intensive dunkelgrüne Färbung. Das Kupfersalz fällt auf Zusatz von alkoholischem Kupferacetat in voluminösen gelbbraunen Flocken aus.

Die Einwirkung von Diazoniumsalzen auf α -Benzylhydroxylamin

verläuft im Sinne der Gleichung:



Zu einer mit Eis gekühlten und mit Natriumacetat versetzten Lösung von salzsaurem α -Benzylhydroxylamin fügt man (ein wenig mehr als) die berechnete Menge essigsaurer *p*-Nitrodiazobenzols; der anfangs in öliger Form ausgeschiedene Niederschlag ballt sich bei kräftigem Rühren sehr bald zusammen, sodass er leicht filtrirbar ist. Durch Krystallisation aus siedendem Ligroin unter Thierkohlezusatz gereinigt, erscheint er in strohgelben glänzenden Blättchen, welche sich durch ihren bei 71° liegenden Schmelzpunkt und alle übrigen Eigenschaften als *p*-Nitrodiazobenzolimid erweisen.

Analyse: Ber. für $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_3$.

Procente: C 43.9, H 2.44, N 34.14.

Gef. » » 43.69, 44.05, » 2.95, 2.84, » 34.50.

Das Präparat wurde mittels alkoholischen Kalis in Stickstoffwasserstoffsäure übergeführt, welche ihrerseits in Form des explosiven Silbersalzes leicht identificirbar war.

Dem ursprünglichen Filtrat des Diazoimids entzog Aether den darin enthaltenen Benzylalkohol; nachdem er von der beigemengten Essigsäure befreit und getrocknet war, wurde er der fractionirten Destillation unterworfen, welche nach zweimaliger Wiederholung ein scharf bei $203.5\text{--}204^\circ$ siedendes Liquidum vom Geruch des Benzylalkohols lieferte. Zum Zwecke zuverlässigerer Identificirung wurde dasselbe durch kurzes Erwärmen mit *p*-Nitrobenzoylchlorid in *p*-Nitrobenzoesäurebenzylester übergeführt, dessen glänzend weisse, bei $83.5\text{--}84^\circ$ schmelzende Nadeln keine Unterschiede beim Vergleich mit einem für diese Zwecke bereiteten Controllpräparat zeigten.

In gleicher Weise ¹⁾ wurde bei der Umsetzung von *o*-Nitrodiazobenzol mit α -Benzylhydroxylamin das schon bekannte *o*-Nitrodiazobenzolimid erhalten. Feine, glänzende, gelbe Nadeln vom Schmp. 52° . Auch dies wurde in Stickstoffwasserstoff übergeführt.

Analyse: Ber. für $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N}_3$.

Procente: N 34.14.

Gef. » » 34.25.

Das diazotirte *o*-Nitro-*p*-toluidin (Schmp. 77.5°) lieferte ¹⁾ bei analoger Behandlungsweise lichtgelbe, glänzende Nadelchen vom Schmp. 69°, identisch mit *o*-Nitro-*p*-diazotoluimid.

Analyse: Ber. für $\text{NO}_2 \cdot (\text{CH}_3) \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{N}_3$.

Procente: N 31.4.

Gef. » » 31.7.

Zürich, Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnikums.

409. A. Wróblewski: Ueber die chemische Beschaffenheit der Diastase und über das Vorkommen eines Arabans in den Diastasepräparaten.

(Eingegangen am 1. October, mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Wohl.)

Man begegnet heutzutage noch sehr widersprechenden Vorstellungen über die Enzyme. In letzter Zeit ist sogar die Ansicht aufgetaucht, dass das, was wir Enzyme nennen, keine Stoffe, sondern nur Eigenschaften der Stoffe seien ²⁾. Um die Eigenschaften der Enzyme näher kennen zu lernen, habe ich zum Objecte der Untersuchung das am leichtesten zugängliche Enzym, die Diastase, gewählt. Die bis jetzt erhaltenen Resultate theile ich in Folgendem vorläufig mit ³⁾.

Von vielen Seiten wurden Angaben über die chemische Zusammensetzung der Diastase veröffentlicht. Wir kennen verschiedene Methoden, die zur Darstellung dieses Enzymes führen sollen, wir kennen auch eine ganze Reihe von Zahlen, welche die elementare Zusammensetzung der Diastase ausdrücken sollen. Aber es herrscht unter diesen Angaben keine Einheitlichkeit, keine Uebereinstimmung, sodass wir schliessen müssen, dass wenigstens die meisten bis jetzt erhaltenen Präparate nichts anderes, als Gemische von verschiedenen Stoffen waren. Es war interessant, bei dieser Sachlage eine eingehende Forschung nochmals zu unternehmen, um etwas Bestimmtes über Diastase erfahren zu können.

Darstellung der Diastase. Nach Lintner und anderen Forschern ist Diastase im ca. 50-procentigen Alkohol löslich, im ca. 65-procentigen aber nicht, sie dialysirt nicht und wird durch schwefel-

¹⁾ Näheres in der Thèse von Hrn. Renauld.

²⁾ Maurice Arthus. *Nature des enzymes*. Paris 1896. »Nous proposons donc de considérer les enzymes non comme des substances matérielles, mais comme des propriétés de substances matérielles.« S. 57.

³⁾ Die ausführliche Beschreibung der hier in aller Kürze geschilderten Untersuchungen wird in der »Zeitschr. für physiol. Chemie« erscheinen.