

ist selbst bei gleicher Rasse nicht immer dasselbe, wie dies allerdings bei einem chemisch reinen Präparat zutreffen würde. Ferner verliert wirksamer Presssaft bei längerem Stehen von selbst seine Gährkraft, wahrscheinlich in Folge der Anwesenheit proteolytischer Enzyme; solche können vermuthlich auch innerhalb der Hefezellen die Zymase zerstören. Endlich ist es auch denkbar, dass die Zymase gegen manche chemische Stoffe empfindlich ist, die an nicht sorgfältig ausgewaschenen Hefezellen aussen anhaften. Wenigstens erscheint es auffallend, dass gerade mit der Münchener untergährigen Bierpresshefe, welche besonders genau ausgewaschen wird, so vorzügliche, niemals veragende Resultate erhalten worden sind.

Ueberblicken wir nochmals all' die vorgeführten und berichteten Experimentalthaten, so wird man den Nachweis der Zymase als geliefert betrachten und zugeben müssen, dass es wieder einmal gelungen ist, einen anscheinend rein physiologischen, d. h. auf höchst complicirte Lebensprocesse begründeten Vorgang auf die verhältnissmässig einfache Wirkung eines bestimmten Stoffes zurückzuführen. In dieser Erkenntniss findet eine 1893 mit Constatirung der Zerreibbarkeit auch der kleinsten Mikroorganismen nach Zusatz von Quarzsand begonnene Untersuchungsreihe ihren vorläufigen Abschluss.

### 108. Eug. Bamberger: Zur Kenntniss der Nitrosoalphyhydroxylamine<sup>1)</sup>.

[VIII. Mittheilung über Hydroxylamine.]

(Eingegangen am 14. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Die folgenden Zeilen sind dazu bestimmt, die vor mehreren Jahren veröffentlichte Charakteristik des Nitrosophenylhydroxylamins<sup>2)</sup> nach verschiedenen Richtungen zu vervollständigen. Es sei von vornherein bemerkt, dass die vertrautere Bekanntschaft mit diesem Körper mich in dem Glauben an die ursprünglich auf Grund seiner Entstehungsweise aufgestellte Formel,  $C_6H_5 \cdot N \begin{smallmatrix} \text{NO} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ , wesentlich bestärkt hat.

Hervorzuheben ist vor Allem die grosse Unbeständigkeit, welche das Nitrosamin schon an und für sich zeigt und welche durch die Gegenwart saurer Agentien in unverkennbarer Weise erhöht wird.

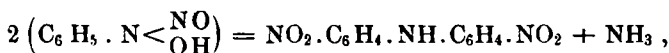
<sup>1)</sup> Diese Untersuchung sollte später als Kapitel einer grösseren Abhandlung über Alphyhydroxylamine erscheinen. Der Umstand, dass auch von anderer Seite mit den Nitrosoalphyhydroxylaminen experimentirt wird (diese Berichte 31, 179), veranlasst mich zu der heutigen Mittheilung.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 1553; 28, 246; 29, 2412.

Seine Neigung, sich unter Abspaltung von salpetriger Säure in Nitrosobenzol und Diazobenzolnitrat zu verwandeln, kommt unter den verschiedensten Umständen zum Vorschein; einmal passirte es, dass ein zur Analyse bestimmtes, farbloses und prächtig krystallisirtes Präparat, nachdem es über Nacht im Exsiccator gelegen hatte, am andern Morgen grünbraun, fast schwarz geworden war, stechenden Geruch und beim Reiben mit dem Hornspatel stark explosible Eigenschaften zeigte; die nähere Untersuchung ergab, dass sich ein grosser Theil des Nitrosophenylhydroxylamins von selbst in Nitrosobenzol und Diazobenzolnitrat verwandelt hatte.

Um einen Einblick in die Art dieser Selbstzersetzung zu erhalten, habe ich das Nitrosamin bei einer Temperatur von 0—5° eine Zeit lang in sogenannten indifferenten Lösungsmitteln (Benzol, Toluol, Aether) aufbewahrt und die unter diesen Umständen sich allmählich bildenden Umsetzungsproducte untersucht<sup>1)</sup>. Als solche fanden sich vor: Stickstoff, Kohlendioxyd, Stickoxyd, Nitrosobenzol, Diazobenzolnitrat, Phenol, *p-p*-Dinitrodiphenylamin, *o-p*-Dinitrodiphenylamin und *p*-Nitrodiphenylamin, welchen sich unter besonderen Umständen noch das Nitrosamin des *p*-Nitrodiphenylamins sowie einige andere, in sehr geringer Menge entstehende Substanzen hinzugesellen. Der Menge nach die erste Stelle nimmt unter den genannten Stoffen das *p-p*-Dinitrodiphenylamin ein, das man auf diesem eigenartigen Wege ganz bequem darstellen kann.

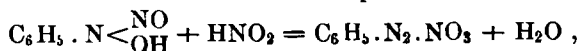
Seine Entstehung aus Nitrosophenylhydroxylamin:



ist ein neues Beispiel der an *N*-substituirten Anilinabkömmlingen häufig beobachteten intramolekularen Atomwanderung; bemerkenswerth ist, dass sie in vorliegendem Fall ohne äusseren Anstoss erfolgt.

Die Selbstzersetzung des Nitrosamins sollte übrigens nicht an grösseren Substanzmengen studirt werden; als 35 g in benzolischer Lösung (dieselbe befand sich in einem mit Chlorcalciumrohr versehenen, offenen Erlenmeyer) aufbewahrt wurden, explodirte der Gefässinhalt trotz beständiger Wasserkühlung mit grosser Vehemenz unter Zerschmetterung des Kolbens.

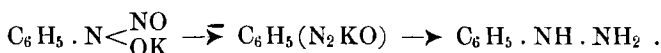
Die schon erwähnte Bildung von Diazobenzolnitrat (und Phenol) sowie von Nitrosobenzol ist wahrscheinlich auf voraufgegangene Abspaltung nitroser Gase zurückzuführen, welche das Nitrosamin — wie besondere Versuche lehrten — zu etwa 80 pCt. im Sinne der Gleichung:



<sup>1)</sup> Wobei ich von meinen Privatassistenten Dr. Stiegelmann und O. Schmidt auf das Dankenswerthe unterstützt wurde.

diazotiren<sup>1)</sup>, während ein Theil der restirenden Menge in Nitrosobenzol verwandelt wird.

Die — schon im Jahre 1895 unter Beihilfe meines damaligen Privatassistenten Dr. Franz Meimberg' studirte — Reduction des Nitrosophenylhydroxylamins führt, in alkalischer Lösung ausgeführt, zur Bildung von Isodiazotat und Phenylhydrazin:

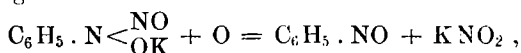


Es liess sich leicht feststellen, dass unter den unten angegebenen Versuchsbedingungen kein normales, sondern nur Iso-Diazobenzolkalium erhalten wird.

Analog verhält sich nitrosirtes *p*-Tolyhydroxylamin: es liefert neben Tolyhydrazin auch nur Iso- und kein normales Diazotat.

Der gleichartige Reactionsverlauf ist später von W. Traube bei den aliphatischen Isonitraminen (Nitrosohydroxylaminen) beobachtet worden<sup>2)</sup>.

Kaliumpermanganat oxydirt Nitrosophenylhydroxylamin schon bei 0° ausserordentlich schnell und zwar zu Kaliumnitrit und Nitrosobenzol; die Menge des letzteren entfernt sich nicht weit von der nach der Gleichung:



berechneten. Auch Natriumhypochlorit erzeugt Nitrosobenzol in reichlicher Menge.

Salzsäure zersetzt die ätherische Lösung des Nitrosamins bereits bei niederer Temperatur unter Bildung von Diazobenzolchlorid, *o-p*-Dichlordiazobenzolchlorid. Nitrosobenzol, Spuren von Phenylhydroxylamin u. A.<sup>3)</sup>

Die Esterificirung des Nitrosophenylhydroxylamins wurde unter wechselnden Versuchsbedingungen ausgeführt; ich behandelte die Säure mit Diazomethan und unterwarf sowohl ihr Kalium- wie ihr Silber-Salz der Einwirkung von Jodmethyl, begegnete aber stets nur ein und demselben Methylester von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{OCH}_3$ , welcher bereits in einer mit Th. Ekecrantz veröffentlichten Notiz<sup>4)</sup> kurze

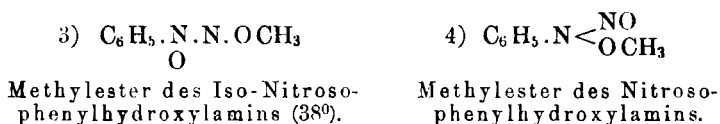
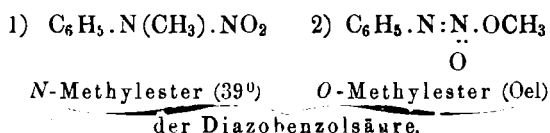
<sup>1)</sup> Daher sich das Nitrosamin besonders rasch zersetzt, wenn es in verschlossenem Gefäss aufbewahrt wird; die alsbald in Freiheit gesetzte salpetrige Säure wirkt, am Entweichen verhindert, auf die noch unveränderten Antheile des Präparats ein.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 1218 und 29, 667.

<sup>3)</sup> Frl. Köpcke, welche diesen Versuch ausgeführt hat, wird darüber selbst in ihrer Dissertation berichten.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 29, 2412 und 30, 373.

Erwähnung gefunden hat. Dieser vom Iso-Nitrosophenylhydroxylamin derivirende Körper<sup>1)</sup> ist der dritte Repräsentant der Methylester von der Formel  $C_6H_5(N_2O_2CH_3)$ :



Nachdem die Darstellung der drei ersten Substanzen gelungen war, habe ich mir viel Mühe gegeben, auch des vierten habhaft zu werden, welcher vom *O*-Methylester des Phenylhydroxylamins aus voraussichtlich leicht zugänglich sein dürfte; allein die bisherigen Versuche zur Reindarstellung alkylirter Phenylhydroxylamine sind erfolglos gewesen<sup>2)</sup>.

Durch Natriumamalgam wird das methylirte Iso-Nitrosophenylhydroxylamin in Phenylhydrazin, durch Zink und Essigsäure in Diazoniumacetat verwandelt; bei Anwendung von Aluminiumamalgam war es möglich, auch die erste Reduktionsstufe, den Diazobenzolmethylester:



zu fixiren. Verseifende Agentien — als solche kamen sowohl Alkalien wie Aluminiumchlorid zur Verwendung — regeneriren aus dem Ester unerwarteter Weise das Nitrosophenylhydroxylamin<sup>3)</sup>.

Das im Folgenden ebenfalls beschriebene Nitroso-*p*-bromphenylhydroxylamin,  $C_6H_4Br.N \begin{array}{l} \text{NO} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{array}$ , welches Hr. Dr. Stiegelmann im Jahre 1896 untersucht hat, verhält sich dem nichtbromirten Nitrosamin in jeder Beziehung analog. Auch hier war — gleichviel, welche Methode der Alkylierung zur Anwendung kam — stets nur ein und derselbe Methylester zu erhalten; er erwies sich durch die Natur seiner Reduktionsproducte (*p*-Bromphenylhydrazin, *p*-Bromdiazobenzolmethylester, *p*-Bromphenyldiazoniumsalz) als Sauerstoffester. Die ausserordentliche Beständigkeit desselben, welche in auffallender Weise

<sup>1)</sup> Bezüglich der Esterformel und ihrer Begründung vergl. Bamberger und Ekecrantz, diese Berichte 29, 2413 und 2414.

<sup>2)</sup> Sie werden gleichwohl fortgesetzt.

<sup>3)</sup> Diese Versuche sind bereits im Jahre 1896 ausgeführt worden. Hr. Hantzsch hat kürzlich dieselben Beobachtungen publicirt. (Diese Berichte 31, 179).

mit der Zersetzlichkeit des *p*-bromirten Nitrosophenylhydroxylamins contrastirt, insbesondere die Unfähigkeit des Esters, die Nitrosogruppe in Form von salpetriger Säure abzulösen, sprechen nach meinem Dafürhalten so bestimmt gegen seine Zugehörigkeit zur Nitrosaminklasse, dass ich ihn analog dem oben erwähnten, vollkommen gleichartig reagirenden Ester als  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{N} \cdot \text{N} \cdot \text{OCH}_3$  formulire. Obwohl demnach constitutionell kein Analogon des Bromnitrosophenylhydroxylamins, lässt er sich doch durch verseifende Agentien in dieses zurückverwandeln.

### Experimenteller Theil.

Bei früherer Gelegenheit sind eine Reihe von Salzen des Nitrosophenylhydroxylamins aufgeführt worden. Denselben sei nachträglich dasjenige des Phenylhydrazins hinzugefügt, welches durch seine Schwerlöslichkeit in Alkohol und in Wasser ausgezeichnet ist; es fällt beim Vermischen weingeistiger Lösungen von Säure und Basis in weissen, glänzenden, bei  $109-110^\circ$  schmelzenden Blättchen aus. Im offenen Gefäss mit Wasser gekocht, zersetzt es sich rasch unter Bildung von Phenylhydroxylamin, Azoxybenzol u. a.; auch bei längerem Aufbewahren (in geschlossener Röhre) verändern sich die schönen Krystalle des Salzes, indem sie allmählich in eine braunschwarze, halbölige Masse übergehen. Die von Hrn. Hindermann ausgeführte Analyse ergab:

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{O}_2\text{H}, \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H}_3$ . Ber. C 58.58, H 5.69, N 22.78.  
Gef. » 58.60, » 5.87, » 23.10.

Das entsprechende Hydroxylaminsalz krystallisirt sofort in atlastglänzenden, weissen, (schnell erhitzt) bei  $120-121^\circ$  unter Zersetzung schmelzenden Blättchen aus, wenn man die concentrirte wässrige Lösung des Nitrosophenylhydroxylaminkaliums mit salzsaurem Hydroxylamin vermischt.

#### *Selbstzersetzung des Nitrosophenylhydroxylamins.*

Eine benzolische Lösung dieses Körpers entbindet schon nach kurzem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur erhebliche Mengen Gas, welches bei ungenügendem Luftabschluss Stickstoffperoxyd enthält. 5 g Nitrosamin, in 140 g Benzol aufgenommen, hatten bei einer Durchschnittstemperatur von  $10-12^\circ$  in einer mit Quecksilber gefüllten Drehschmidt'schen Burette innerhalb der ersten 6 Stunden 70 ccm eines farblosen Gases entwickelt, welches sich zur Hauptsache

als Stickstoff<sup>1)</sup> erwies, dem ungefähr 7 pCt. Kohlendioxyd und etwa 1 pCt. Stickoxyd beigemischt waren. Ob auch Stickoxydul vorlag, wurde nicht festgestellt. Die Anwesenheit von Kohlendioxyd zeigt, wie tiefgreifend diese bei niedriger Temperatur vor sich gehende Selbstzersetzung ist.

Zur Untersuchung der übrigen Reactionsproducte überliess man Lösungen von je 5 g Nitrosamin in 30 ccm natriumtrocknem Benzol bei 0—5° längere Zeit sich selbst. Die schon nach kaum einer Stunde in beträchtlicher Menge abgeschiedenen, krystallinischen Reactionsproducte wurden von Zeit zu Zeit abfiltrirt und die Mutterlaugen weiterer Zersetzung überlassen, bis kein Nitrosophenylhydroxylamin mehr nachweisbar war. Der Process war in der Regel nach 3 Tagen beendet.

Die ersten Ausscheidungen, stark explosiv, zeigten sich fast vollständig in Wasser löslich und bestanden ganz überwiegend aus Diazobenzolnitrat; dasselbe wurde als solches und in Form von Phenylazob-naphthol isolirt. Bei den späteren Sedimenten trat das Diazoniumsalz mehr und mehr gegenüber den in Wasser unlöslichen Producten zurück, um schliesslich den letzteren vollständig Platz zu machen. Die auf diese Weise gesammelten Fractionen wurden einer systematisch durchgeführten, abgestuften Krystallisation unter Anwendung von Alkohol, Benzol und Ligroin unterworfen und so in vier Substanzen zerlegt von den Schmelzpunkten 216°, 222—223°, 133°, 153°, neben welchen noch Nitrosobenzol — durch Dampfdestillation unschwer zu reinigen — in nicht unbeträchtlicher Menge isolirbar war. Von den genannten Körpern tritt der vom Schmp. 216° in reichlicher Menge auf, die übrigen dagegen so untergeordnet, dass ihre Reindarstellung eine recht mühselige Operation ist. Das Hauptproduct bildet prächtig goldgelbe, seideglänzende, in Alkohol und Benzol selbst bei Siedetemperatur schwerlösliche Nadeln, welche sich spurenweis auch in kochendem Wasser lösen; die gelbe Farbe dieser Lösung schlägt auf Zusatz von Natronlauge (Salzbildung) in ein permanganatähnliches Violet um, verblasst aber beim Abkühlen zu lichtem Weinroth (Hydrolyse des Salzes); diese wässrig-alkalische Lösung enthält nur wenig Substanz. Analyse:

<sup>1)</sup> Dieser Stickstoff verdankt seine Entstehung nicht etwa (oder doch jedenfalls nur in verschwindendem Maasse) dem gleichzeitig erzeugten Diazoniumnitrat, denn letzteres lässt sich ziemlich lange bei gewöhnlicher Temperatur ohne wesentliche Zersetzung aufbewahren. Ich vermüthe, dass derselbe grossentheils durch Wechselwirkung zwischen salpetriger Säure und Ammoniak entstanden ist. Vergl. über die Bildung des Dinitrodiphenylamins zu Beginn dieser Mittheilung.

Diazobenzolnitrat liefert bei der Selbstzersetzung unter Benzol kein Dinitrodiphenylamin.

$C_{12}H_9N_3O_4$ . Ber. C 55.6, H 3.4, N 16.22.  
 Gef. » 55.8, 55.5, » 3.7, 3.8, » 16.1, 16.0.

Ein unter Anwendung von Zink und Eisessig ausgeführter Reductionsversuch klärte die Natur der Substanz ohne weiteres auf: die entfärbte Lösung zeigte alle typischen Reactionen eines Leukindamins (Di-*p*-diamidodiphenylamins) in so unverkennbarer Weise, dass die bei 216° schmelzenden Nadeln von der Formel  $C_{12}H_9N_3O_4$  nichts anderes als Diparadinitrodiphenylamin sein konnten. Ein von Hrn. Prof. Witt gütigst zur Verfügung gestelltes Präparat dieses Körpers erwies sich in der That mit dem Zersetzungsproduct des Nitrosophenylhydroxylamins identisch.

Damit war auch das begleitende Product vom Schmp. 222–223° entschleierte, das aus erkaltendem Eisessig in zarten, verfilzten, hellziegelrothen Nadeln krystallisirte. Es konnte seinen Eigenschaften nach nur das obigem Körper isomere *o-p*-Dinitrodiphenylamin sein, welches von Witt<sup>1)</sup> durch Nitrirung des Diphenylamins vor längerer Zeit neben dem Diparakörper erhalten worden ist. Ein directer Vergleich des Witt'schen und meines Präparates schloss jeden Zweifel an der Identität aus<sup>2)</sup>. Ich füge der Charakteristik desselben hinzu, dass seine mittels Zink entfärbte eisessigsäure, mit Wasser verdünnte Lösung durch Nitrit im ersten Moment grün, alsbald aber hellgelb gefärbt wird, während Eisenchlorid ein Braunroth hervorruft, welches beim Erwärmen in intensives Carmoisin umschlägt. Die Farbe, mit welcher sich die Substanz in concentrirter Schwefelsäure löst, ist auffallend hell.

Das weitere Zersetzungsproduct des Nitrosophenylhydroxylamins, dasjenige vom Schmp. 133°, gab sich bei der Reduction als Paranitrodiphenylamin zu erkennen, denn die essigsäure, durch Zink entfärbte Lösung zeigte die charakteristischen Reactionen des *p*-Amidodiphenylamins (gegenüber Nitrit, Eisenchlorid . . .) in unzweideutiger Weise. Ein nach Witt vergleichshalber dargestelltes Präparat erwies sich denn auch mit dem meinigen völlig identisch; übrigens krystallisirt dasselbe nicht in orangefarbigem (Witt, Lellmann), sondern schwefelgelben Nadeln.

Das letztgenannte Umwandlungsproduct des Nitrosophenylhydroxylamins vom Schmp. 153° konnte wegen Substanzmangel nicht näher untersucht und mit keiner bekannten Substanz identificirt werden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 11, 758; Nietzki und Witt, diese Berichte 12, 1399. Bez. der Constitution vergl. Nietzki und Baur, diese Berichte 28, 2976.

<sup>2)</sup> Witt giebt den Schmelzpunkt dieses Körpers zu 211.5°, Lellmann (diese Berichte 15, 829) zu 219–220° an; ich fand an meinem und ebenso an einem von Hrn. Prof. Witt übersandten, von mir aus Eisessig unter Thierkohle-zusatz umkrystallisirten Präparat 222–223°.

Es krystallisirt aus erkaltendem Alkohol oder Ligroin in graugrünen, feinen Nadelchen, deren anfangs in Erwägung gezogene Identität mit Phenylazodiphenyl auf Grund eines directen Vergleichs mit dieser zuerst von Peter Griess dargestellten Substanz ausgeschlossen ist.

In einem einzelnen Fall<sup>1)</sup> fand sich neben den bisher beschriebenen Reactionsproducten in der Lösung des nitrosirten Phenylhydroxylamins noch eines vor, welches aus erkaltendem Alkohol in rothgelben glänzenden Nadelchen krystallisirte; obwohl nur in geringer Menge vorhanden, konnte es doch rein erhalten und als das Witt'sche Nitrosamin des *p*-Nitrodiphenylamins agnoscirt werden. Es zeigte alle Eigenschaften des letzteren: schmolz constant bei 130—130.5°, löste sich roth in concentrirter Salzsäure, violett in englischer Schwefelsäure und gab nach der Reduction auf Zusatz von Nitrit und Eisenchlorid die typischen Farbenerscheinungen des *p*-Amidodiphenylamins. Seine Entstehung bietet unter Berücksichtigung der aus Nitrosophenylhydroxylamin gleichzeitig entstehenden salpetrigen Säure nichts Überraschendes dar.

Die bisher erwähnten Substanzen wurden aus den ersten vier Sedimenten der freiwilliger Zersetzung überlassenen Benzollösung (s. oben) gewonnen; aus dem Rückstand der schliesslich hinterbleibenden Mutterlauge<sup>2)</sup> liessen sich noch (neben Di-*p*-dinitrodiphenylamin und der Substanz vom Schmp. 153°) Nitrosobenzol und Phenol — letzteres in Form von Tribromphenol (Schmp. 93°) — isoliren.

Da die Möglichkeit nicht ausgeschlossen war, dass die oben beschriebenen Diphenylaminabkömmlinge aus dem Nitrosophenylhydroxylamin unter Mitbetheiligung des als Lösungsmittel benutzten Benzols entstehen, wurden weitere Ansätze unter Verwendung von Toluol und von Aether gemacht. Dieselben gaben indess im Wesentlichen das gleiche Resultat wie der Benzolver such, insofern das Hauptproduct der Reaction in jedem Falle Di-*p*-dinitrodiphenylamin war. Bemerkenswerth ist, dass bei der Selbstzersetzung der ätherischen Nitrosaminlösung nur äusserst geringe Mengen Diazobenzolnitrat zu constatiren waren.

#### *Diazotirung des Nitrosophenylhydroxylamins.*

1.6 g, gelöst in 5 g Eisessig, wurden tropfenweis bei 0° mit einer wässrigen Lösung von 0.8 g Natriumnitrit versetzt; die verdünnte und von halböligen, Nitrosobenzol enthaltendem Harz abfiltrirte Lösung enthielt Diazobenzolnitrat, welches in Form des  $\beta$ -Naphtholfarbstoffs

<sup>1)</sup> In welchem statt Benzol Aether als Lösungsmittel verwendet wurde.

<sup>2)</sup> In diesen letzten Mutterlauge n sind noch (in geringer Menge) andere Substanzen vorhanden, welche später untersucht werden sollen.



isolirt wurde; von letzterem wurden 2.3 g erhalten, während sich nach der in der Einleitung gegebenen Gleichung 2.87 g berechnen.

Fügt man zu einer ätherischen Lösung des Nitrosamins Amylnitrit, so krystallisirt nach kurzer Zeit Diazobenzolnitrat aus.

So erklärt es sich, dass Diazobenzolsalz entsteht, wenn man Phenylhydroxylamin mit 2 Mol. Natriumnitrit nitrosirt.

#### *Reduction des Nitrosophenylhydroxylamins.*

2.5 g Nitrosophenylhydroxylaminkalium, in 50 ccm Wasser und 6 ccm 8-procentiger Natronlauge gelöst, wurden allmählich bei 0° mit 17.5 g Natriumamalgam (von 4 pCt.) versetzt und nach vollendeter Reduction erst direct, dann nach dem Ansäuern ausgeäthert. Der erste Aetherextract lieferte annähernd 0.35 g Phenylhydrazin, der zweite 0.5 g unverändertes Nitrosamin.

Die schliesslich resultirende wässrig-saure Flüssigkeit enthielt reichliche Mengen Diazoniumsalz; dasselbe wurde durch Zusatz von  $\beta$ -Naphthol in den entsprechenden Azofarbstoff übergeführt, dessen Gewicht sich zu 0.8 g ergab.

Da bei der beschriebenen Verarbeitungsweise nicht festzustellen ist, ob das Diazotat in der ursprünglichen Reductionslösung als normales oder als Iso-Salz vorhanden ist, wurde ein zweiter Reduktionsversuch bei Gegenwart von  $\beta$ -Naphthol ausgeführt. (1.5 g Kaliumsalz, 1.4 g Naphthol, 40 ccm Wasser, 4 ccm doppeltnormale Natronlauge, 15 g Amalgam.) Es schied sich keine Spur Farbstoff ab; die Lösung war nach beendeter Reduction schwach bräunlichgelb und enthielt das (wieder in Form des Naphtholfarbstoffs zur Abscheidung gelangende) Isodiazotat.

Bei einem dritten Versuch wurde die durch erschöpfendes Ausäthern vom Phenylhydrazin befreite alkalische Reduktionsflüssigkeit durch Zusatz von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol, Resorcin etc. auf normales Diazotat geprüft — mit durchaus negativem Erfolg; das isomere Salz fand sich wieder in reichlicher Menge vor.

#### *Reduction des Nitroso-p-tolyhydroxylamins.*

Da ich die Feststellung der Thatsache für wichtig hielt, dass bei der Reduction der Alphylnitrosohydroxylamine Isodiazotate, nicht aber zugleich deren Isomere erzeugt werden, wurde auch der in der Ueberschrift bezeichnete Körper der Behandlung mit Natriumamalgam unterworfen. Zur Anwendung kamen 2 g Kaliumsalz, 60 ccm Wasser, 6 ccm doppeltnormale Lauge, 16 g Amalgam. Versuchsanordnung und Aufarbeitung wie oben. Isolirt: 0.3 g *p*-Tolyhydrazin (Schmp. 65—66°)<sup>1)</sup>,

<sup>1)</sup> Der Schmelzpunkt des *p*-Tolyhydrazins ist in der Literatur (diese Berichte 9, 890) etwas zu niedrig (zu 61°) angegeben.

Isodiazotoluolkalium in Form von (0.68 g) *p*-Tolylazo- $\beta$ -naphtol (Schmp. 133–134°) und 0.6 g Nitrosamin (Schmp. 59°), welche sich der Reduction entzogen hatten.

Ein zweiter, bei Gegenwart von  $\beta$ -Naphtol und ein dritter, obigem »dritten« analog ausgeführter Versuch bewiesen, dass das in der Reduktionsflüssigkeit enthaltene Diazotat ausschliesslich der Isoreihe angehört.

#### *Oxydation des Nitrosophenylhydroxylamins.*

2 g des Kaliumsalzes, unter Zusatz von etwas Soda in 25 ccm Wasser gelöst, wurden tropfenweis bei 0° mit 3-procentiger Kaliumpermanganatlösung versetzt; die Farbe des letzteren verschwindet beim Umrühren momentan<sup>1)</sup>, und der sich abscheidende Braunstein zeigt sich alsbald mit schimmernden Kryställchen von Nitrosobenzol durchsetzt. Sobald die violette Farbe nach einigem Stehen unverändert blieb, wurde filtrirt und dem rückständigen Schlamm das Nitrosobenzol mittels Chloroform entzogen; ein weiterer geringer Antheil liess sich aus der Lösung gewinnen: Unter Verbrauch von 1.5 g Kaliumpermanganat wurden insgesamt 1.15 g Nitrosobenzol isolirt, während sich 1.22 g berechnen.

Bei Wiederholung des Versuchs beschränkte man den Zusatz des Oxydationsmittels auf 1.2 g; in diesem Falle fanden sich nicht unerhebliche Mengen unveränderten Nitrosamins vor. Im Filtrat war Kaliumnitrit (nach Entfernung des Nitrosobenzols) mit aller Schärfe nachweisbar<sup>2)</sup>.

Nach Versuchen von Fr. Köpcke wird Nitroso-*p*-bromphenylhydroxylamin durch Permanganat in analoger Weise zu *p*-Bromnitrosobenzol oxydirt.

Natriumhypochloritlösung verwandelt Nitrosophenylhydroxylamin-kalium ebenfalls (bei gewöhnlicher Temperatur) in Nitrosobenzol, von welchem 70 pCt. der theoretischen Menge erhalten wurden. Man setzte so lange von dem Oxydationsmittel hinzu, bis dasselbe keine weitere Abscheidung mehr hervorrief.

#### *Methylester des Iso-Nitrosophenylhydroxylamins, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N . N . OCH<sub>3</sub>.*

1. Aus Nitrosophenylhydroxylamin-kalium und Jodmethyl. 6 g des ersteren und 9 g des letzteren wirkten, mit 50 ccm

<sup>1)</sup> Diazobenzolsaures Kalium wird dagegen von Permanganat äusserst schwer oxydirt — selbst beim Erwärmen.

<sup>2)</sup> Dieser Nachweis ist auch bei Gegenwart von Nitrosophenylhydroxylamin möglich, da die angesäuerten Lösungen des letzteren erst nach einigem Stehen merkbare Quantitäten salpetrige Säure enthalten.

Methylalkohol übergossen, bei gewöhnlicher Temperatur auf einander ein. Nachdem innerhalb 3 Tagen vollständige Lösung erfolgt war, wurde die Flüssigkeit verdunstet und der Rückstand der Dampfdestillation unterworfen. Im Condensat waren Nitrosobenzol und Azobenzol — durch abgestufte Dampfdestillation trennbar — ausgeschieden, während der in der Ueberschrift bezeichnete Ester gelöst blieb und durch Aetherextraction isolirt wurde. Man erhielt 1 g<sup>1)</sup>.

Meinem Arbeitsjournal vom Jahre 1894 entnehme ich, dass ich denselben Ester bereits zu jener Zeit und zwar »durch 4 $\frac{1}{2}$ -stündiges Erwärmen von 2 g Kaliumsalz und 3 g Jodmethyl in holzgeistiger Lösung auf dem Wasserbad« erhalten habe. Er wurde damals durch Ausäthern der vom grössten Theil des Methylalkohols befreiten und mit Wasser gefällten Lösung zunächst »als blumenartig riechendes Oel erhalten, welches allmählich zu harten glänzenden Prismen vom Schmp. 36—38° erstarrte«.

2. Aus Nitrosophenylhydroxylaminsilber und Jodmethyl (vgl. diese Berichte 30, 373). 23 g des ersteren, in 80 ccm trockenem Aether suspendirt, und 18 g des letzteren standen bei einer Temperatur von 0° bis 10° vor Licht geschützt in einem mit Chlorcalciumrohr verschlossenen Erlenmeyer. Nach 3 Tagen wurde das Filtrat der Verdunstung überlassen und der nach Formaldehyd<sup>2)</sup> riechende Rückstand der fractionirten Dampfdestillation unterworfen. Auf diese Weise liessen sich isoliren: Azobenzol, ein amorphes hellrothes Pulver<sup>3)</sup> vom Schmp. 121°, und — als Hauptproduct — der Iso-Nitrosophenylhydroxylaminmethylester, von welchem 53 pCt. der Theorie aufgefunden wurden. Er blieb grösstentheils in dem ca. 3 l betragenden Filtrat des Dampfdestillats, welches ihn nach Zusatz von Kochsalz leicht an Aether abgab. Die vom Ester befreite wässrige Lösung enthielt noch eine Substanz von merkwürdigen Eigenschaften, deren Reindarstellung leider nicht gelang. Diese Lösung erzeugt nämlich in eisessigsurem  $\alpha$ -Naphthylamin eine intensive, beim Kochen in Roth übergehende, blaustichige Violetfärbung. Der Träger der Farbenscheinung kann der Lösung nicht durch Aether, Chloroform, Benzol etc., auch nicht dem Rückstand der auf dem Wasserbad zur Trockniss eingedampften Flüssigkeit durch Alkohol oder Petroläther, wohl aber durch Wasser entzogen werden; ob hier der wahre Nitrosophenylhydroxylaminester vorliegt, liess sich nicht feststellen.

<sup>1)</sup> Ausgeführt von Hrn. Dr. Stiegelmann, November 1896, ebenso der nachfolgende Versuch.

<sup>2)</sup> Die erste Fraction des Dampfdestillats reducirte auch Fehling's Lösung und gab mit Anilin eine weisse Trübung.

<sup>3)</sup> Zu wenig, um genauer untersucht werden zu können. Ausserdem scheinen noch andere Substanzen in geringer Menge zu entstehen.

3. Aus Nitrosophenylhydroxylamin und Diazomethan. Beide reagieren in ätherischer Lösung schon bei 0° unter lebhafter Stickstoffentwicklung. Der mit Soda und Wasser gewaschene Aetherrückstand lieferte, der Dampfdestillation unterworfen, neben Azobenzol den gesuchten Ester, welcher aus dem Filtrat des ersteren durch Ausfällen und Aetherextraction isolirt wurde. Er ist übrigens ziemlich langsam mit Wasserdampf flüchtig.

Alle drei Methoden führten zum nämlichen Körper vom Schmp. 37 — 38°. Der früher<sup>1)</sup> gegebenen Charakteristik desselben sei hinzugefügt, dass er zur Ueberschmelzung neigt, durch Einsaat eines Kryställchens aber sofort in den krystallisirten Zustand übergeführt werden kann. Er löst sich mässig schon in kaltem Wasser, ausserordentlich leicht in concentrirter Salzsäure, aus welcher er sich bei richtig bemessenem Mengenverhältniss auf Zusatz von wenig Wasser wieder abscheidet.

Charakteristisch ist der blumenartige Geruch, der namentlich beim Erwärmen mit Wasser hervortritt.

*Reduction des methylirten Isonitrosophenylhydroxylamins.*

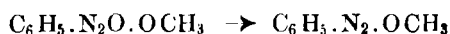
1. In saurer Lösung: 0.35 g Ester wurden, in verdünnter Essigsäure gelöst, so lange portionenweis bei 0° mit Zinkstaub versetzt, als die Rothfärbung, welche eine Probe der Reductionsflüssigkeit in einer alkalischen Naphtollösung hervorrief, an Intensität noch zuzunehmen schien. Das im Zinkfiltrat vorhandene Diazoniumacetat wurde in Phenylazo- $\beta$ -naphtol übergeführt.

2. In alkalischer Lösung: Man versetzte 1 g Ester in wässrig-alkoholischer Lösung unter Eiskühlung im Verlauf von  $\frac{3}{4}$  Stunden mit 30 g 4-procentigem Natriumamalgam. Nach dieser Zeit liess sich ausser unverändertem Ester und Spuren normalen Diazotats in der Flüssigkeit Phenylhydrazin in reichlicher Menge — kein  $\alpha$ s-Methylphenylhydrazin — nachweisen. Die Base wurde in bekannter Weise isolirt und als solche sowie als Benzaldehydrazon (Schmp. 155°) identificirt.

3. In neutraler Lösung: Versetzt man eine holzgeistige Lösung des Esters unter guter Kühlung mit einer wässrigen von Ammoniumacetat und dann vorsichtig mit Zinkstaub, so entsteht zwar Diazobenzolme-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 2412. Behandelt man das Silbersalz von Behrend's Nitroso- $\beta$ -benzylhydroxylamin mit Jodmethyl bei gewöhnlicher Temperatur in ätherischer Lösung, so entsteht ein öliger Methylester (C 58.3 pCt., H 5.94; ber. für  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N \begin{smallmatrix} NO \\ \diagdown \\ OCH_3 \end{smallmatrix}$ : C 57.83, H 6.02), welcher Liebermann's Reaction zeigt, überhaupt viel unbeständiger ist, als die hier beschriebenen Ester und offenbar ein Nitrosamin darstellt.

thylester, derselbe wird aber unter diesen Umständen so vollständig zu Diazoniumacetat verseift, dass er unter günstigen Umständen gerade eben noch am Geruch wahrnehmbar ist. Sehr viel besser lässt sich die Reaction



verwirklichen, wenn man etwa 0.1 g Ester in 2 ccm Aether löst, mit frisch bereitetem Aluminiumamalgam versetzt und nach Zusatz von 2 Tropfen Wasser 5 Minuten in einer Kältemischung schüttelt. Nach dieser Zeit wurde filtrirt und die schleunigst mit Chlorcalcium getrocknete Lösung in einem trocknen Luftstrom, so rasch es ging, vom Lösungsmittel befreit. Das zurückbleibende Oel kuppelte äusserst intensiv mit den verschiedensten alkalischen Phenollösungen, zeigte den betäubenden, höchst penetranten Geruch<sup>1)</sup> der Diazoester, kurz liess keinen Zweifel über die Natur des Reductionsproductes.

*Verseifung des methylirten Isonitrosophenylhydroxylamins<sup>2)</sup>.*

1. Mit methylalkoholischem Kali: 4 g Ester wurden mit 40 ccm 25-procentigen methylalkoholischen Kali's und 20 ccm Wasser am Rückflusskühler gekocht. Nach kurzer Zeit wurde der Lösung die Hälfte ihres Inhalts entnommen, um auf die Anwesenheit von Diazobenzolkalium geprüft zu werden. Es fanden sich sowohl normales, wie Iso-Diazotat, von welchen jedes in Form von Phenylazob-naphthol isolirt wurde. Die Menge beider ist gering.

Die andere Hälfte wurde nach zehnstündigem Sieden verarbeitet; sie lieferte neben 0.9 g unverändertem Ester 0.5 g Nitrosophenylhydroxylamin.

2. Mit Aluminiumchlorid: 7.5 g Ester wurden in 40 ccm trockenem Benzol gelöst und bei 0° mit 12 g frisch bereitetem Chloraluminium portionenweis versetzt. Nach etwa zwanzigstündigem Stehen zeigte die Lösung die empfindliche Reaction<sup>3)</sup> des Esters nicht mehr. Das Ungelöste — eine Aluminiumverbindung des Nitrosophenylhydroxylamins enthaltend — wurde in ätherischer Suspension mit Natronlauge zersetzt; die Benzollösung hinterliess einen Rückstand, welcher bei der Behandlung mit Alkalien ebenfalls Nitrosophenylhydroxylamin lieferte, von welchem im Ganzen 3 g in Form des reinen Kaliumsalzes isolirt werden konnten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 228.

<sup>2)</sup> Ausgeführt von Hrn. Ekecrantz im Sommer 1896, wiederholt von Hrn. Dr. Stiegelmann im December 1896. Letzterer hat auch (im gleichen Jahr) den Aluminiumchloridversuch angestellt.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 29, 2413 (Fussnote).

Nitroso-*p*-Bromphenylhydroxylamin,  $C_6H_4Br.N \begin{matrix} \swarrow NO \\ \searrow OH \end{matrix}$  <sup>1)</sup>.

3 g *p*-Bromphenylhydroxylamin, gelöst in 10 ccm Alkohol, wurden mit 16 ccm normaler Salzsäure und darauf unter Eiskühlung mit der wässrigen Lösung von 1.1 g Natriumnitrit tropfenweis versetzt; der rasch abgesaugte, mit Eiswasser gewaschene und auf Thon getrocknete Krystallbrei ist fast reines Nitrosamin. Ausbeute annähernd die theoretisch geforderte.

Krystallisirt aus hochsiedendem Ligroin beim Erkalten in weissen glasglänzenden Nadeln vom Schmp. 81—82°; verhält sich im Allgemeinen wie das bromfreie Analogon, zeigt insbesondere dessen Zersetzlichkeit, weshalb beim Umkrystallisiren — man nehme dazu nur kleine Mengen — Vorsicht geboten ist <sup>2)</sup>. Analyse:

$C_6H_4Br.N_2O_2H$ . Ber. N 12.90. Gef. 12.93.

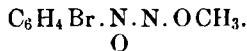
Kaliumsalz: Schneeweisse Nadeln, auf Zusatz von methylalkoholischem Kali zum Nitrosamin ausfallend; ziemlich leicht in Wasser, etwas in Methyl- und Aethyl-Alkohol löslich. Analyse:

$C_6H_4Br.N_2O_2K$ . Ber. K 15.29. Gef. 15.19.

Silbersalz: Weisse krystallinische Fällung, entwickelt mit Wasser gekocht unter Dunkelfärbung den Geruch des Bromnitrosobenzols. Analyse:

$C_6H_4Br.N_2O_2Ag$ . Ber. Ag 33.33. Gef. 33.66.

*Methylester des Iso-p-Bromphenylhydroxylaminnitrosamins,*



1. Aus dem Silbersalz des Nitrosamins und Jodmethyl: Ausführung des Versuchs wie oben beim nichtbromirten Ester beschrieben. Die Ausbeute wechselte je nach der verwendeten Substanzmenge; einmal betrug sie 30 pCt., ein anderes Mal 47 pCt. der theoretischen. Auch hier wurde der Ester durch Dampfdestillation gereinigt. Im Destillat fand sich wieder jener eigenthümliche, der wässrigen Lösung durch Aether nicht entziehbare Körper, welcher die Eigenthümlichkeit zeigt, eisessigsaures  $\alpha$ -Naphthylamin blauviolett zu

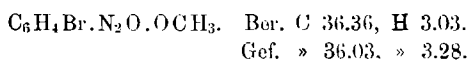
<sup>1)</sup> Dies und das Folgende nach Versuchen von Hrn. Dr. Stiegelmann. Ueber Darstellung des *p*-Bromphenylhydroxylamins vgl. dessen Dissertation. Strassburg 1896.

<sup>2)</sup> Einmal zersetzten sich die aus Ligroin erhaltenen Krystalle schon beim Trocknen auf Thon unter Entwicklung von nitrosen Gasen und Geruch nach *p*-Bromnitrosobenzol. Erhitzt man die Ligroinlösung zum Sieden, so tritt plötzlich heftige Reaction (Aufwallen) ein, es entweichen salpetrige Dämpfe und aus der Lösung lassen sich Bromnitrosobenzol und *p-p*-Dibromazobenzol isoliren. Diese Zersetzung wurde übrigens nicht eingehender studirt.

färben. Im Destillationsrückstand verblieb eine aus Eisessig oder Alkohol in orangegefärbten Blättern vom Schmp.  $188^{\circ}$  krystallisirende (nicht untersuchte) Substanz.

2. Aus dem Nitrosamin und Diazomethan: Man lässt die ätherische Lösung beider unter anfänglicher Eiskühlung bis zur Beendigung der Stickstoffentwicklung stehen und filtrirt alsdann die inzwischen ausgeschiedenen Krystalle — *p-p*-Dibromazobenzol — ab; die ätherische, mit Soda gewaschene Lösung hinterlässt ein Gemisch des Azokörpers und des Methylesters, welchem letzterer durch Dampfdestillation leicht entzogen werden kann. Ausbeute 38 pCt. der theoretischen.

Der nach einer dieser beiden Methoden erhaltene Ester bildet weisse, glasglänzende, langsam mit Dampf sich verflüchtigende, schwach blumenartig riechende Nadeln vom Schmp.  $84.5-85.5^{\circ}$ , welche sich in den üblichen organischen Solventien (ausser Ligroin) leicht, in kochendem Wasser ziemlich leicht, in kaltem Wasser schwer lösen. Concentrirte Schwefelsäure nimmt ihn ebenfalls auf und scheidet ihn auf Wasserzusatz unverändert ab. Analyse:



An Beständigkeit wetteifert er mit dem von Ekecrantz und mir beschriebenen Ester; beispielsweise sei erwähnt, dass er aus der kochenden Lösung von Bichromat in Schwefelsäure unverändert auskrystallisirt. Eisessigsäures  $\alpha$ -Naphthylamin färbt er nicht; erst auf Zusatz von Zinkstaub entwickelt sich als Folge der Reduction zu Diazoniumsalz das bekannte Violetroth. Liebermann's Reaction zeigt er nicht.

*Reduction des methylirten Iso-p-Bromphenylhydroxylaminnitrosamins.*

1. In alkalischer Lösung: 4 g, gelöst in 75 ccm Alkohol, wurden unter Kühlung allmählich mit 100 g vierprocentigem Natriumamalgam versetzt. Aus der Lösung liessen sich ausser 3 g unverändertem Ester 0.6 g *p*-Bromphenylhydrazin vom constanten Schmp.  $106^{\circ}$  isoliren. Nebenbei entsteht spurenweis Diazotat.

2. In neutraler Lösung: Auch hier konnte (bei analogem Verfahren wie oben) unter Anwendung von Aluminiumamalgam die Ueberführung in den betäubend riechenden, mit alkalischen Naphthollösungen intensiv kuppelnden *p*-Bromdiazobenzolester bewerkstelligt werden.

*Die Verseifung des methylirten Iso-p-bromphenylhydroxylaminnitrosamins* führt zur Rückbildung des Nitrosamins unter gleichzeitiger Entstehung geringer Mengen von normalem und Iso-Bromdiazobenzolkalium;

letztere beiden wurden als Bromphenylazo- $\beta$ -naphtol zur Abscheidung gebracht. Zu dem Versuch dienten 3 g Ester, 35 ccm methylalkoholisches Kali von 25 pCt. und 15 ccm Wasser. Während 2 g Ester unverändert blieben, liessen sich nach fünfstündigem Kochen annähernd 0.5 g *p*-Bromphenylnitrosohydroxylaminkalium isoliren.

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

### 109. A. Lipp: Ueber Pyrrolin- und Pyrrolidin-, sowie vierfach hydrirte Pyridin- und über Piperidin-Derivate.

(Eingegangen am 11. März.)

Nachdem ich gefunden hatte, dass bei der Einwirkung von Ammoniak auf das Bromür des Acetobutylalkohols Tetrahydro- $\alpha$ -picolin entsteht, machte ich den gleichen Versuch mit dem Bromür des Acetopropylalkohols und theilte in diesen Berichten 19, 2843 mit, dass hierbei ein entsprechendes Pyrrolderivat sich bilde. Hierauf liess ich dann auf das erstere Bromür verschiedene Amine einwirken, reducirte die hierbei entstandenen Basen mit Zinn und Salzsäure, prüfte auch das Verhalten der nicht reducirten Verbindungen zu Formaldehyd und bemerkte sowohl in diesen Berichten 25, 2192, als auch in Ann. d. Chem. 289, 178, dass sich das Brompropylmethylketon ganz ähnlich verhalte, wie ich später beschreiben werde.

Es konnte demnach kein Zweifel bestehen, dass ich damit beschäftigt sei, die analogen Versuche, welche mit dem Bromür des Acetobutylalkohols angestellt wurden, auch mit dem des Acetopropylalkohols durchzuführen und zum Abschluss zu bringen. Dessenungeachtet hat Hr. Hielscher in dem Breslauer Universitätslaboratorium, wie aus dem 3. Heft dieser Berichte, S. 277, zu ersehen ist, Ammoniak und Methylamin mit dem Bromür des Acetopropylalkohols zur Einwirkung gebracht und das im letzteren Fall entstandene Product mit Zinn und Salzsäure reducirt.

Hielscher hat also die von mir in Aussicht gestellten Versuche gemäss den gleichfalls von mir aufgefundenen Reactionen mit einem Ausgangsproduct durchgeführt, das ich zuerst darstellen lehrte. Es wird daher begreiflich erscheinen, wenn ich über dieses Vorgehen mein höchstes Erstaunen zum Ausdruck bringe.

Auf die einzelnen Angaben des Hrn. Hielscher, die ich in manchen Punkten zu berichtigen habe, werde ich bei anderer Gelegenheit zurückkommen.

Ferner hat Ladenburg (3. Heft dieser Berichte, 286) die oben erwähnte und vor kurzer Zeit von mir ausführlich beschriebene Re-