

Ergebnisse zu erwarten sind, zeigt ein 1897 ausgeführter Versuch, bei welchem das überschüssige Bleisuperoxyd erst nach 18-stündigem Stehen in der Kälte abfiltrirt und nur 16 pCt. des vorhandenen Cerosalzes oxydirt worden waren. — Einen noch grösseren Salpetersäure-Ueberschuss als im Versuch c anzuwenden, erschien mir ferner insofern nicht angebracht, als schon bei den dort angewendeten Mengenverhältnissen die Flüssigkeit auf Zusatz von Bleisuperoxyd heiss wurde und Job gerade in der Kälte oxydiren will.

Die Oxydation mit Bleisuperoxyd bringt endlich den Nachtheil mit sich, dass das Peroxyd bei Beginn der Filtration fast immer durch das Filter läuft; allerdings gelingt es schliesslich, klare, gelbe Filtrate zu erzielen, wenn man die trübe Flüssigkeit ein- oder zwei-mal wieder auf das Filter bringt.

Aus den angeführten Gründen ist nach meinem Ermessen die von mir vorgeschlagene Oxydation der Ceroverbindungen mit Persulfat sowohl für qualitative als auch für quantitative Zwecke der Oxydation mit Bleisuperoxyd vorzuziehen.

Charlottenburg, 23. Juni 1900.

305. F. Mahla und F. Tiemann: Ueber Zersetzungsproducte des Campherimins.

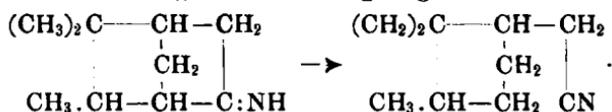
(Eingegangen am 22. Juni.)

Die gut getrockneten Salze des Campherimins erleiden, auch bei längerem Aufbewahren, keine Veränderungen. Ihre wässrigen Lösungen zersetzen sich jedoch nach und nach, besonders wenn sie freie Säure enthalten, unter Bildung von Campher und Ammoniak.

Freies Campherimin ist dagegen sehr zur Zersetzung geneigt. Wie wir schon früher zeigten¹⁾, lässt es sich zwar im Dampfstrom destilliren, versucht man aber die freie Base im luftverdünnten Raum unter Anwendung einer Capillare, durch die Luft gesaugt wird, überzusieden, so destillirt sie nur im Beginne der Operation unverändert über. Beim weiteren Verlauf und namentlich gegen Ende des Versuchs zeigen sich verschiedene Zersetzungsproducte. Das dabei in grösster Menge auftretende ist ein Nitril, welches wir anfangs für Campholennitril hielten. Es zeigte sich jedoch später, dass es sich in mancher Beziehung davon unterschied, weshalb wir es als eine dankbare Aufgabe betrachteten, die Entstehung und die Eigenschaften des neuen Nitrils zu erforschen.

¹⁾ Diese Berichte 29, 2809.

Es war denkbar und wurde durch die Untersuchung bestätigt, dass sich aus dem Campherimin durch einfache Umlagerung der Atome und Oeffnen des einen Ringes, ein Dihydrocampholennitril bildet, wie es durch folgendes Schema gezeigt wird:



Es wurde jedoch festgestellt, dass durch 5–6-stündiges Erhitzen des Campherimins auf 250° im Einschussrohr nur Spuren des Nitrils entstanden, während sich reichliche Mengen von Ammoniak gebildet hatten.

Da sich das Campherimin auch bei gewöhnlichem Druck, ohne dass Nitril auftrat, übersieden liess, so war die Annahme naheliegend, dass die Bildung von Nitril aus Campherimin der gleichzeitigen Einwirkung von Wärme und Luft zuzuschreiben sei. Diese Voraussetzung wurde durch den folgenden Versuch bestätigt.

Vermittelt der Wasserstrahlpumpe wurde unter Anwendung einer Capillare Luft durch frisch bereitetes, nicht destillirtes Campherimin gesaugt, welches sich auf siedendem Wasserbade in einem Rundkolben befand, an dessen Hals ein weites aufsteigendes Rohr seitlich angeschmolzen war. Dieses Seitenrohr war mit einem langen, mit Bimssteinstücken gefüllten Rückflusskühler verbunden, dessen oberes Ende vermittelt einer rechtwinklig gebogenen Glasröhre in einer Alkohol enthaltenden Waschflasche mündete. Ein zweites, gleichfalls etwas Alkohol enthaltendes Waschgefäss, an welchem die Saugpumpe befestigt war, vollendete die Vorrichtung.

Nach acht- bis zehn-stündiger Dauer wurde die Operation unterbrochen. Im Kühlrohr hatte sich ein fester Körper angesetzt, der mit verflüchtigtem Nitril befeuchtet war und als Campher, gemischt mit dem später zu beschreibenden Dihydrocampholensäureamid, erkannt wurde. Ein Theil des Kolbeninhalts war trotz sorgfältigster Rückflusskühlung bis in die Waschflaschen gelangt. Ihr Inhalt wurde mit dem des Siedekolbens vereinigt und mit verdünnter Salzsäure von etwas unverändertem Imin befreit. Nach Entfernung der Säure durch Waschen mit Wasser und stark verdünnter Natronlauge hinterblieb ein Oel, aus dem durch Wasserdampf das Nitril übergetrieben wurde. Die Ausbeute betrug etwa 40 pCt. vom Gewichte des angewandten Imins. Aus den mit Wasserdampf nicht flüchtigen Antheilen liess sich durch Extraction mit Aether und Fractionirung im Vacuum noch eine andere Substanz, ein Ketonitril, und zwar Isopropylheptanon-säurenitril, gewinnen. Beim Durchsaugen von Luft durch erwärmtes Campherimin waren also entstanden: Campher, Dihydrocampholennitril, Dihydrocampholensäureamid und Isopropylheptanon-säurenitril.

constant bei 160° und lässt sich alsdann auch unter gewöhnlichem Druck bei 258° unverändert überdestilliren. Die Dihydrocampholensäure ist ein farbloses Oel, mit Wasserdampf flüchtig, aber nur in ganz geringer Menge in Wasser löslich. Von Alkohol und Aether wird sie leicht aufgenommen. Sie dreht im 10 cm-Rohr den polarisirten Lichtstrahl $28^{\circ}26'$ nach rechts. Ihr Ammoniumsalz giebt mit Blei- und Kupfer-Acetat in Wasser unlösliche Niederschläge. Silbernitrat erzeugt einen voluminösen Niederschlag, welcher sich in kochendem Wasser etwas löst, beim Erkalten aber wieder herausfällt. Auch mit Calciumchlorid entsteht ein starker Niederschlag, ein etwas geringerer mit Chlorbaryum, letzterer auch nur in concentrirten Lösungen. Magnesiumsulfat bewirkt keine Fällung.

$C_{10}H_{18}O_2$. Ber. C 70.58, H 10.59.

Gef. » 70.31, » 10.32.

$d = 0.98048$,

$n_D = 1.46277$,

Molekularrefraction = 47.73 (ber. = 47.74).

Dass keine doppelte Bindung vorhanden ist, geht auch aus dem Verhalten der Substanz gegen Brom hervor. Dasselbe reagirt in Chloroformlösung erst nach längerer Zeit auf die Säure, wobei Bromwasserstoff frei wird. Dagegen wird verdünntes Permanganat durch eine alkalische Auflösung der Säure ziemlich rasch entfärbt.

Dihydrocampholensäureäthylester.

10 g Säure wurden mit 100 ccm 3-procentiger alkoholischer Salzsäure drei Stunden am Rückflusskühler gekocht. Aus der mit Wasser verdünnten, mit Natriumcarbonat neutralisirten Flüssigkeit wird der Ester mit Aether ausgeschüttelt, getrocknet und destillirt. Er siedet bei 230° , dreht die Polarisationssebene im 10 cm-Rohr $25^{\circ}33'$ nach rechts und ist ein Oel von obstartigem Geruch.

$C_{12}H_{22}O_2$. Ber. C 72.72, H 11.11.

Gef. » 72.61, » 11.11.

Die Dihydrocampholensäure ist wahrscheinlich identisch mit der von Guerbet¹⁾ beschriebenen Isocampholsäure. Die Eigenschaften der von Guerbet beschriebenen Verbindung weichen nur durch die Angabe des Drehungswinkels ab, der $+24^{\circ}38'$ notirt ist, während wir $+28^{\circ}46'$ beobachteten.

Abbau der Dihydrocampholensäure.

Bei unseren Versuchen die geeignete Menge Permanganat zum Abbau der Dihydrocampholensäure zu finden, zeigte es sich, dass bei Anwendung von 2 Theilen Permanganat auf 1 Theil Säure die besten

¹⁾ Compt. rend. 119, 278—280; diese Berichte 27, R. 667.

Resultate erzielt wurden. Beispielsweise wurden 50 g Säure in 50 ccm Kalilauge und 4 L Wasser gelöst und dazu eine Auflösung von 50 g Permanganat in 1 L Wasser unter fortwährendem Umrühren eingetropft. Anfangs trat rasche Entfärbung ein; dieselbe verlangsamte sich jedoch nach und nach, sodass es voller 24 Stunden zur völligen Reduction des Permanganates bedurfte. Alsdann wurde eine zweite Portion von 50 g Permanganat in 1 L Wasser hinzugefügt, die erst nach mehrstündigem Stehen reducirt war. Die vom Manganschlamm getrennte farblose Lösung wurde unter Einleiten von Kohlensäure eingedampft, angesäuert und ausgeäthert. Nach Entfernung des Aethers wurde der Rückstand mit Wasserdampf behandelt, wobei neben Essigsäure unveränderte Dihydrocampholensäure, identificirt durch Siedepunkt und Polarisation, überging. Der mit Wasserdampf nicht flüchtige, stark saure Rückstand wurde mit Calciumcarbonat bis zur neutralen Reaction gekocht. Der filtrirten, durch Eindampfen eingengten Lösung konnten durch Aether geringe Mengen von ölig-schmierigen Substanzen entzogen werden. Nach Entfärbung der Calciumsalz-Lösung durch Thierkohle wurde angesäuert und ausgeäthert. Nach achttägigem Stehen hatten sich in dem von Aether befreiten Rückstand zahlreiche Krystalle abgeschieden, welche von der syrupösen Masse abgesaugt, auf Thon gestrichen und mit etwas kaltem Essigester abgewaschen wurden. Durch Umkrystallisiren zuerst aus siedendem Essigester, dann aus Wasser wurden Krystalle vom Schmp. 175° erhalten, welche unter dem Mikroskop als schiefe rhombische Tafeln erschienen. Dieselben lösen sich, wenn völlig rein, in kaltem Chloroform fast garnicht, in siedendem nur wenig auf. Wasserfreier Aether nimmt sie etwas leichter auf.

Kupferacetat erzeugt in der wässrigen Lösung keinen Niederschlag.

Zur Analyse muss man die Substanz längere Zeit bei 130° trocknen, zur Entfernung des hartnäckig anhaftenden Wassers.

$C_{10}H_{16}O_5$. Ber. C 55.55, H 7.40.
Gef. » 55.78, 55.94, » 7.39, 7.52.

Aus der Analyse sowie der Titration ergibt sich, dass die Substanz eine zweibasische Oxyssäure ist.

Bei der Titration verbrauchten 0.2339 g Säure 21.2 ccm $\frac{1}{10}$ -n.-Natronlauge statt 21.65 ccm, die theoretisch für eine zweibasische Säure der Formel $C_{10}H_{16}O_5$ erforderlich sind. Ein mehrstündiges Sieden mit überschüssigem Natron und Zurücktitriren mit Schwefelsäure brachte keine Aenderung hervor.

Die Säure $C_{10}H_{16}O_5$ giebt weder ein Semicarbazon noch ein Bromphenylhydrazon und reducirt auch nicht Fehling'sche Lösung. Sie ist daher keine Aldehyd- oder Keton-Säure, sondern eine Oxyssäure. Dementsprechend und im Einklang mit den durch die Analyse

abgeschieden. Sie schmolz dann scharf bei 170° und erwies sich hierdurch, sowie durch die Titration und die Analyse als Isocamphonsäure, wodurch die obige Formel der Dihydrocampholensäure wie auch die ihres ersten Abbauproductes bewiesen ist.

Titration: 0.1006 g Säure verbrauchten 13.9 ccm $\frac{1}{10}$ n.-Natronlauge, theoretisch: 13.84 ccm.

$C_9H_{14}O_6$. Ber. C 49.54, H 6.42.

Gef. » 49.83, » 6.34.

Aus der bei der Oxydation der Dihydrocampholensäure mit Permanganat entstandenen syrupförmigen Masse, aus welcher sich die bei 175° schmelzende Säure $C_{10}H_{16}O_5$ abgeschieden hatte, gelang es noch eine andere Säure $C_{10}H_{14}O_6$ zu isoliren. Nachdem die syrupförmige Masse auf dem Wasserbad möglichst eingedampft war, wurde sie mit Chloroform mehrmals ausgekocht. Der von diesem Lösungsmittel nicht aufgenommene Rückstand wurde, nach sorgfältiger Entfernung des Chloroforms, in wenig Essigester gelöst und etwas Lignoïn zugefügt. Schon nach einigen Tagen hatten sich harte Krystallrinden ausgeschieden. Durch wiederholtes Umkrystallisiren, erst aus Essigester und Lignoïn, dann aus Aether und Lignoïn wurden sie in Form rhombischer Prismen erhalten, welche scharf bei 198° schmolzen.

Analyse der bei 107° getrockneten Substanz.

$C_{10}H_{14}O_6$. Ber. C 52.17, H 6.09.

Gef. » 52.48, » 6.19.

Sie ist eine zweibasische Säure, wie aus der Titration hervorgeht. 0.1653 g verbrauchten 14.45 ccm $\frac{1}{10}$ n.-Natronlauge, statt 14.37 ccm, nach der Theorie berechnet.

Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, Wasser, Aether, etwas schwerer in Essigester und in ganz reinem Zustande fast unlöslich in Chloroform. In unreinem Zustande wird sie von Chloroform etwas reichlicher aufgenommen.

Diese Säure $C_{10}H_{14}O_6$ lässt sich auch aus der Säure $C_{10}H_{16}O_5$ durch weiteres Oxydiren mit Permanganat darstellen. 4 g der Säure $C_{10}H_{16}O_5$ wurden mit einer Lösung von 4 g Permanganat in 200 ccm Wasser bis zur völligen Entfärbung geschüttelt. Aus der filtrirten Flüssigkeit liess sich durch Abdampfen, Ansäuern und Ausäthern eine Säure gewinnen, welche, durch Ueberführung in ihr Calciumsalz gereinigt, sich nach dem Umkrystallisiren aus Essigester und Lignoïn als die Säure $C_{10}H_{14}O_6$ erwies. Leider war die Ausbeute an dieser Säure stets so gering, dass es nicht möglich war, noch weitere Versuche damit zu machen. Es wurde zwar versucht, ein Gramm gut krystallisirter Säure mit Beckmann'scher Mischung zu oxydiren. Das dabei erhaltene Product gab mit Kupferacetat einen Niederschlag, der beim Zersetzen eine bei 150° schmelzende Säure lieferte. Die-

selbe konnte nicht weiter gereinigt und analysirt werden, sodass nur vermuthet werden kann, dass Dimethyltricarballysäure vorlag, welche rein bei 156—158° schmilzt.

Oxydation der Dihydrocampholensäure durch Salpetersäure.

10 g Dihydrocampholensäure wurden mit einer Mischung von 30 g verdünnter und 70 g concentrirter Salpetersäure bis zum Verschwinden der rothen Dämpfe gekocht, wozu es circa 6 Stunden bedurfte. Die Salpetersäure wurde alsdann unter Wasserzusatz abgeraucht. Nach dem Erkalten war der Rückstand vollkommen erstarrt. Er wurde abgesaugt und auf Thon getrocknet. Aus Essigester umkrystallisirt, bildete diese Substanz harte, bei 170° schmelzende Krystalle. Dieselben erwiesen sich durch ihre Eigenschaften, Löslichkeit, Kupfersalz und Analyse identisch mit Isocamphoronsäure¹⁾.

$C_9H_{14}O_6$. Ber. C 49.54, H 6.42.

Gef. » 49.61, » 6.63.

Bei der Titration verbrauchten 0.3298 g 45 ccm $\frac{1}{10}$ n.-Natronlauge, was mit der theoretisch erforderlichen Menge übereinstimmt.

5-Isopropylheptanon-2-nitril-7 (Ketonitril).

Zugleich mit dem Dihydrocampholennitril bildet sich bei der Zersetzung des Campherimins noch ein Ketonitril, welches sich aus den mit Wasserdämpfen nicht flüchtigen Antheilen der Campherimin-Zersetzungsproducte durch Ausäthern und fractionirte Destillation im Vacuum gewinnen lässt. Das noch nicht destillirte Rohproduct ist ein Syrup, in welchem sich auch nach langem Stehen keinerlei Krystallisation zeigt. Es gelingt jedoch leicht, durch Destillation im luftverdünnten Raum einen unter 32 mm Druck zwischen 174—180° siedenden öligen Körper von einer im Kolben zurückbleibenden harzigen Masse zu trennen. Zur völligen Reinigung wurde das Ketonitril in das Semicarbazon übergeführt und daraus durch verdünnte Schwefelsäure wieder abgeschieden. Es siedete dann constant unter 16 mm Druck bei 157°.

$C_{10}H_{17}NO$. Ber. C 71.85, H 10.18, N 8.38.

Gef. » 71.75, » 10.24, » 7.85, 8.22.

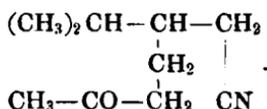
$d = 0.9402$ bei 23°.

$n_D = 1.45129$.

Molekularrefraction = 47.83 (ber. = 48.07).

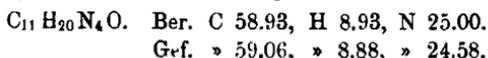
¹⁾ Der Schmelzpunkt der Isocamphoronsäure, den Tiemann und Semmler bei 166—167° angeben, wurde neuerdings etwas höher, nämlich bei 170°, beobachtet. (Diese Berichte 28, 1352.)

Das Isopropylheptanonitril ist eine farblose Flüssigkeit. Es reducirt zwar verdünnte Permanganatlösung, addirt jedoch kein Brom. Mit unterbromigsaurem Natrium reagirt es unter Abspaltung von Bromoform bezw. Tetrabromkohlenstoff, woraus sich die Existenz einer Ketomethylgruppe ergibt. Aus den Eigenschaften und der Analyse lässt sich die folgende Formel für das Ketonitril ableiten:



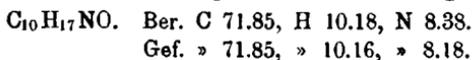
Semicarbazon des Isopropylheptanonitrils.

Man erhält diese Verbindung sehr leicht durch Vermischen von 40 Theilen Ketonitril, in wenig Alkohol vertheilt, mit einer Lösung von 33 Theilen Semicarbazidchlorhydrat und 41 Theilen Natriumacetat. Die Bildung des Semicarbazons beginnt fast augenblicklich und ist nach 24 Stunden vollendet. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Essigester ist der Schmelzpunkt des Semicarbazons 135°.



Verseifung des Ketonitrils.

8 g reines Ketonitril wurden während drei Stunden mit einer alkoholischen Lösung von 9 g Kali in lebhaftem Sieden erhalten. Aus der erkalteten, mit Wasser verdünnten Flüssigkeit schieden sich Krystalle ab, welche wir anfangs für ein durch unvollständige Verseifung gebildetes Amid hielten, bis die Analyse ergab, dass es ein Isomeres des Ketonitrils war. Aus verdünntem Alkohol krystallisirt es in quadratischen Tafeln und hohlen Octaëdern, ähnlich den Kochsalz-Krystallen. Beim Trocknen verflüchtigt sich diese Substanz schon bei einer Temperatur von 98°. Sie lässt sich leicht sublimiren, ohne vorher zu schmelzen. Rasch erhitzt, schmilzt sie bei 127°. In Eisessig gelöst, entfärbt sie fast augenblicklich Permanganatlösung.

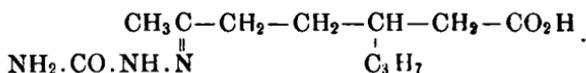


Diese Substanz hat schwach basische Eigenschaften; sie löst sich in verdünnten Mineralsäuren und lässt sich daraus durch Alkali unverändert wieder abscheiden. Die concentrirte, schwach salzsaure Lösung giebt nicht mit Platinchlorid, wohl aber mit Goldchlorid ein gelbes Doppelsalz. Sie bildet ein Semicarbazon vom Schmp. 214°.

Löst man diese Substanz in einem Ueberschuss von Säure und erwärmt gelinde auf dem Wasserbade, so beginnt sich alsbald ein gelbliches Oel abzuscheiden von ketonartigem, stark an Carvon erinnerndem Geruch. Dieses bildet mit Semicarbazid-Lösung ein Semi-

carbazon, das bei 154° schmilzt und deshalb vielleicht das Semicarbazon des *i*-Carvons sein könnte (Baeyer, diese Berichte 28, 640). Eine Analyse wurde nicht ausgeführt.

Neben dem Körper vom Schmp. 127° entsteht durch die Verseifung des Ketonitrils auch eine Ketomonocarbonsäure, welche ein bei 158° schmelzendes Semicarbazon bildet, das sich durch folgende Formel veranschaulichen lässt:



C₁₁H₂₁N₃O₃. Ber. C 54.32, H 8.67, N 17.28.
Gef. » 54.33, » 8.89, » 17.16.

Abbau des Isopropylheptanonitrils vermittlels Oxydation durch Permanganat.

Zu 4.2 g Isopropylheptanonitril wurde tropfenweise eine Auflösung von 8 g Permanganat in 800 ccm Wasser unter fortwährendem Umrühren hinzugefügt. Durch Eiskühlung wurde zunächst eine Temperatur-Erhöhung vermieden. Die anfangs rasch vor sich gehende Reduction musste zuletzt durch gelindes Erwärmen unterstützt werden. Die abfiltrirte, unter Einleiten von Kohlensäure eingeengte Flüssigkeit hinterliess, nach Ansäuerung mit Schwefelsäure und Ausätherung, einen Rückstand, aus welchem sich, nach vorherigem Abblasen von gebildeter Essigsäure mittels Wasserdampf, feine Krystallradeln abschieden; dieselben wurden mit Wasser aufgenommen und die stark saure Lösung mit Calciumcarbonat gesättigt. Nachdem daraus durch Aether die schmierigen Bestandtheile entfernt waren, wurde die Lösung mit Thierkohle entfärbt und nach dem Ansäuern ausgeäthert. Der Aetherrückstand, eine Nitrilsäure, wurde mit alkoholischem Kali verseift, worauf der Lösung nach Hinzufügen eines Ueberschusses von Schwefelsäure die gebildete Dicarbonsäure durch Aether entzogen werden konnte. Nach dem Verdunsten des Aethers erstarrte dieselbe nach einiger Zeit krystallinisch. Auf Thon getrocknet und zweimal aus Essigester unter Zusatz von etwas Ligroin umkrystallisirt, schmolzen die Krystalle bei 102.5°. Dieselben waren leicht löslich in Wasser und gaben mit Bleiacetat in der Kälte einen weissen Niederschlag. Kupferacetat erzeugte in der wässrigen Lösung erst beim Sieden eine krystallinische Fällung.

C₈H₁₄O₄. Ber. C 55.17, H 8.05.
Gef. » 54.94, » 8.11.

Es lag also Isopropylglutarsäure vor, deren Bildung, der Theorie nach, erwartet werden musste und die Richtigkeit der für das Ketonitril aufgestellten Formel beweist.

Beim vorläufigen Abschluss dieser Arbeit sagt der Verfasser, auch im Namen seines verstorbenen Freundes, des Hrn. Geh. Rathes Tiemann, den HHrn. Dr. M. Kerschbaum und Dr. H. Tigges herzlichen Dank für ihre allezeit bereitwillige Unterstützung.

Berlin, den 24. Mai 1900.

306. Eug. Bamberger: Ueber die Einwirkung wässriger Natronlauge auf Nitrosobenzol.

(Eingegangen am 25. Juni).

Eine Reihe theilweise schon publicirter Beobachtungen lässt deutlich erkennen, dass die Molekel der aromatischen Nitrosokohlenwasserstoffe (Nitrosoaryle) eine labile, energiereiche Atomcombination darstellt, welche sich unter der Einwirkung der verschiedenartigsten Reagentien in Gebilde stabileren Charakters umformt. Das Nachfolgende enthält weitere Belege für diese Behauptung.

Wässrige Natronlauge wirkt in der Wärme sehr rasch, in der Kälte erheblich langsamer auf Nitrosobenzol ein. Als Zersetzungsproducte werden folgende Substanzen erhalten:

1. Azoxybenzol,	7. Säure	$C_{12}H_{10}N_2O$,	Schmp. 82.5—83 ^o ,
2. Nitrobenzol,	8. »	$C_{12}H_{10}N_2O_2$,	» 75.5—76 ^o ,
3. Anilin,	9. »	$C_{12}H_{10}N_2O_2$,	» 156.5 ^o .
4. <i>p</i> -Nitrosophenol,	10. «	$C_{12}H_{10}N_2O_2$,	» 108—108.5 ^o ,
5. Orthoamidophenol,	11. Blausäure.		
6. Paraamidophenol,	12. Ammoniak,		

ausserdem eine Reihe anderer Stoffe (z. B. ein neutraler Körper vom Schmp. 242^o, eine mit Dampf flüchtige, diazotirbare, in weissen Nadeln krystallisirende Base etc.), deren Menge eine nähere Untersuchung nicht zuließ.

Azoxybenzol ist unter allen Umständen das Hauptproduct der Reaction; neben ihm finden sich die zahlreichen anderen Substanzen obiger Tabelle vor, deren Bildung, was Art und Menge betrifft, von der Versuchstemperatur abhängt. Vollzieht sich die Reaction bei 100^o und daher rasch, so entstehen sehr erhebliche Mengen Nitrobenzol und von sauren Körpern fast nur die unter 7—10 angeführten; findet die Wechselwirkung zwischen Nitrosobenzol und Natron dagegen bei Zimmertemperatur und daher langsam statt, so tritt die Menge des Nitrobenzols vollständig zurück und an seiner Stelle findet sich das isomere *p*-Nitrosophenol; die genannten vier Säuren entstehen in diesem Fall in so winzigem Betrage, dass sie nicht einmal mit Sicher-