

Der einzige Unterschied zwischen Oxyberberin aus Berberin und dem synthetischen Produkt besteht in ihrer Farbe. Während ersteres stets in goldgelben Krystallen erhalten wird, ist letzteres vollkommen farblos. Dies steht aber im besten Einklang mit der von Faltis<sup>1)</sup> gemachten Beobachtung, daß das gelbe Oxyberberin, in Eisessig gelöst und mit Zinkstaub eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt, seine Farbe verliert; er schließt daraus, daß dieselbe von einer durch Umkrystallisieren nicht zu entfernenden Verunreinigung herrührt, die bei der Reduktion entfärbt wird. Auch dieser Punkt, welcher von Gadamer<sup>2)</sup> bestritten worden ist, wird durch unsere Synthese bestätigt.

Genf, Organisches Laboratorium der Universität.

### 266. K. Brand: Über zwei neue Formen des 2-Nitro-6-hydroxylamino-toluols.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 3. Juli 1911.)

Vor einiger Zeit haben K. Brand und H. Zöllner in diesen Berichten<sup>3)</sup> ein bequemes elektrochemisches Verfahren zur Herstellung des

2-Nitro-6-hydroxylamino-toluols,  $C_6H_4$   $\begin{cases} CH_3 & 1 \\ NO_2 & 2 \\ NH.OH & 6 \end{cases}$  beschrieben. Bei

der Darstellung dieser Verbindung als Übungsbeispiel seitens eines Praktikanten des hiesigen physik.-chem. Laboratoriums beobachtete ich zwei noch nicht beschriebene Formen des 2-Nitro-6-hydroxylamino-toluols, über die im Folgenden vorbehaltlich näherer späterer Mitteilungen berichtet werden soll<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> M. 31, 570 [1910].    <sup>2)</sup> Ar. 248, 675 [1910].

<sup>3)</sup> B. 40, 3330 [1907].

<sup>4)</sup> Hr. Geheimrat Elbs hat die Darstellung des 2-Nitro-6-hydroxylamino-toluols als Übungsbeispiel in die Neuauflage seiner bekannten »Übungsbeispiele für die elektrolytische Darstellung chemischer Präparate« aufgenommen, die vor einigen Tagen im Buchhandel erschienen ist. Es steht deshalb zu erwarten, daß auch in anderen Instituten die hier beschriebenen Formen des 2.6-Nitrotolyhydroxylamins erhalten werden. Aus diesem Grunde veröffentliche ich schon jetzt die bisherigen Beobachtungen. Das genaue Studium der verschiedenen Formen des 2-Nitro-6-hydroxylamino-toluols und die Untersuchung der analogen Arylhydroxylamine in der gleichen Richtung sind in Angriff genommen.

Das nach der von Brand und Zöller gegebenen Vorschrift aus der mit Eis versetzten Kathodenflüssigkeit erhaltene rohe Nitrotolylhydroxylamin wurde in kochendem Benzol gelöst. Wider Erwarten schied sich aber das 2-Nitro-6-hydroxylamino-toluol beim Erkalten der Benzollösung nicht in den bei früheren Versuchen erhaltenen derben gelben Krystallen ab, sondern in feinen gelben Nadeln. Nach einiger Zeit verwandelten sich die feinen gelben Nadeln in fast farblose — nur ganz schwach rosa gefärbte — derbe Krystalle. Diese wurden abgesaugt und nach dem Umkrystallisieren aus Benzol, wobei sich der eben beschriebene Krystallisationsvorgang wiederholte, von grauweißer Farbe erhalten.

$C_7H_8O_3N_2$ . Ber. N 16.66. Gef. N 16.3, 16.8.

Die Verbindung zeigt alle charakteristischen Eigenschaften eines Arylhydroxylamins. Auf Grund dieser und der Analyse kann kein Zweifel darüber bestehen, daß sie eine neue Form des 2-Nitro-6-hydroxylamino-toluols ist.

Die sich aus der Benzollösung des Nitrotolylhydroxylamins zuerst abscheidenden feinen gelben Nadeln, die sich beim Stehen in die farblosen Krystalle umwandeln, zeigen schon äußerlich große Verschiedenheit von dem von Brand und Zöller früher beschriebenen 2-Nitro-6-hydroxylamino-toluol, denn letzteres scheidet sich in derben gelben Krystallen ab. Die neuerdings erhaltenen feinen gelben Nadeln stellen also eine dritte, und zwar eine höchst unbeständige Form, des 2-Nitro-6-hydroxylamino-toluols dar. Während die früher erhaltenen derben gelben Krystalle bei der Berührung mit Krystallen des farblosen Nitrotolylhydroxylamins in Gegenwart von Benzol unverändert bleiben, gehen die feinen gelben Nadeln außerordentlich rasch, manchmal momentan, in die farblosen Krystalle über. Das 2-Nitro-6-hydroxylamino-toluol kann demnach in folgenden drei Formen auftreten:

1. Unbeständige gelbe Form, 2. beständige farblose Form und 3. beständige gelbe Form.

Die unbeständigen gelben Krystalle entstehen immer, wenn man eine heiße »krystallkeimfreie« Lösung des farblosen oder des beständigen gelben Nitrotolylhydroxylamins in Benzol rasch unter der Wasserleitung abkühlt. Bisher gelang es aber nicht, sie in reinem Zustand vom Benzol zu trennen. Die abgesaugten Krystalle zeigen zwar unter der Lupe noch den Habitus der unbeständigen gelben Form, unter dem Mikroskop lassen sich aber deutlich Krystalle des farblosen oder des beständigen gelben Nitrotolylhydroxylamins wahrnehmen. In kurzer Frist sind alle feinen gelben Nadeln in farblose oder aber in beständige gelbe Krystalle übergegangen. Dieser Übergang erfolgt besonders rasch in Gegenwart eines Lösungsmittels, z. B. in Gegen-

wart von Benzol, er vollzieht sich aber auch beim Liegen der durch Absaugen vom Lösungsmittel möglichst befreiten Krystalle.

Die Umwandlung des farblosen in das beständige gelbe bzw. des beständigen gelben in das farblose Nitrotolyhydroxylamin gelingt leicht über die unbeständige gelbe Form. Will man das farblose Nitrotolyhydroxylamin in das beständige gelbe überführen, so verwandelt man es zuerst in der eben angegebenen Weise in die unbeständige gelbe Form. Beim Impfen mit einem Krystall der beständigen gelben Form gehen die feinen Nadeln sehr bald in die derben Krystalle der beständigen gelben Form über. In entsprechender Weise verfährt man bei der Umwandlung des beständigen gelben in das farblose Nitrotolyhydroxylamin. Die gegenseitige Umwandlung des farblosen und des beständigen gelben Nitrotolyhydroxylamins gelingt aber auch direkt.

Impft man eine »krystallkeimfreie« heiße Benzollösung des farblosen mit einem Krystall des beständigen gelben Nitrotolyhydroxylamins und eine Lösung des beständigen gelben mit einem Krystall des farblosen Nitrotolyhydroxylamins, so krystallisiert beim langsamen Erkalten der Lösung im ersten Falle das beständige gelbe, in letzterem das farblose Nitrotolyhydroxylamin aus. Manchmal entstehen aber auch die beiden zuletzt genannten Formen neben einander.

Die beständige gelbe Form schmilzt bei  $117-117.5^{\circ}$ . Die farblose Form geht beim Erhitzen zunächst bei etwa  $105^{\circ}$  in die gelbe Form über und schmilzt dann je nach der Geschwindigkeit des Erhitzens entweder bei  $114.5-115^{\circ}$  oder aber ebenfalls bei  $117-117.5^{\circ}$ . Der Schmelzpunkt von  $115^{\circ}$  kommt wohl einem noch nicht vollständig in die beständige gelbe Form übergegangenen Nitrotolyhydroxylamin zu. Solche Mischungen der farblosen und gelben Form kann man, wie schon oben erwähnt wurde, auch beim Umkrystallisieren des Nitrotolyhydroxylamins aus Benzol erhalten. Äußerlich sind sie oft kaum von der reinen beständigen gelben Form zu unterscheiden.

Der Schmelzpunkt der unbeständigen gelben Form des Nitrotolyhydroxylamins ist noch nicht mit Sicherheit festgelegt.

Gießen, Physikalisch-chemisches Laboratorium.