



Ueber β Alphyhydroxylamine und Alphylnitrosokörper.

Von

Eugen Bamberger.

Aromatische Nitroverbindungen werden — wie vor einiger Zeit A. Wohl und der Verfasser dieser Zeilen unabhängig von einander fanden — durch neutrale oder annähernd neutrale Reduktionsmittel, z. B. durch Zinkstaub und Wasser (nach Wohl ist es zweckmässig, Alkohol und Chlorcalcium hinzuzufügen) in Hydroxylaminabkömmlinge übergeführt:



Bei dieser Reduktion entsteht in der Regel noch eine Reihe anderer Produkte: Nitroso-, Azoxy-, Azo-, Hydrazo- und Amidokörper. Versuche, welche ich im Mai und Juni 1895 mit Frl. Knecht ausgeführt habe, ergaben, dass der Zinkstaub des öfteren mit Vorteil durch ein Gemisch von Zinkamalgame und Aluminiumsulfat ersetzt werden kann: aus Nitrobenzol beispielsweise erhielten wir mit diesem Reduktionsmittel ohne weiteres reines β Phenylhydroxylamin in einer Ausbeute, welche nur 15 Prozent hinter der theoretischen zurückblieb.

Die Untersuchung der Alphyhydroxylamine ist seit ihrer Entdeckung theils von meinen Schülern, theils von mir selbst ausgeführt worden; die bisherigen Ergebnisse sind im Folgenden in Form einer kurzen Skizze zusammengefasst, welche nur das

Wesentliche berücksichtigt und daher keinen Anspruch auf Vollständigkeit erhebt:

Bisher wurden nachstehende β Hydroxylamine dargestellt:

| | Schmelzpunkt |
|---|--------------|
| 1. $C_6H_5 \cdot NHOH$ | 80,5—81° |
| 2. $C_6H_4 \cdot \overset{1}{CH_3} \cdot \overset{2}{NHOH}$ | Oel |
| 3. $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_2} \cdot \overset{3}{NHOH}$ | 68° |
| 4. $C_6H_4 \cdot \overset{1}{CH_2} \cdot \overset{4}{NH} \cdot OH$ | 93,5—94° |
| 5. $C_6H_3 \cdot \overset{1}{CH_2} \cdot \overset{3}{CH_2} \cdot \overset{4}{NHOH}$ | * |
| 6. $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_2} \cdot \overset{3}{CH_2} \cdot \overset{5}{CH_2} \cdot \overset{6}{NHOH}$ | 92—93° |
| 7. $C_6H_2 \cdot \overset{1}{CH_2} \cdot \overset{3}{CH_2} \cdot \overset{4}{CH_2} \cdot \overset{5}{NHOH}$ | 95° |
| 8. $C_6H_4 \cdot \overset{1}{Cl} \cdot \overset{3}{NHOH}$ | * |
| 9. $C_6H_4 \cdot \overset{1}{Br} \cdot \overset{3}{NHOH}$ | 66° |
| 10. $C_6H_4 \cdot \overset{1}{Cl} \cdot \overset{4}{NHOH}$ | 87,5° |
| 11. $C_6H_4 \cdot \overset{1}{Br} \cdot \overset{4}{NHOH}$ | 89° |
| 12. $C_6H_4 \cdot \overset{1}{J} \cdot \overset{4}{NHOH}$ | 104—105° |
| 13. $C_6H_4 \cdot \overset{1}{CHO} \cdot \overset{3}{NHOH}$ | * |
| 14. $C_6H_4 \cdot \overset{1}{COOH} \cdot \overset{3}{NHOH}$ | * |

Bemerkungen: 5, 8 und 14 wurden nicht in reinem Zustand dargestellt, 13 in Form eines Kondensationsprodukts (?) erhalten.

Alle diese Körper — fast ausnahmslos durch beträchtliches Krystallisationsvermögen ausgezeichnet — besitzen stark reduzierende Eigenschaften; durch Oxydationsmittel werden sie in die betreffenden Nitrosoverbindungen übergeführt.¹⁾

Am genauesten ist bisher das Phenylhydroxylamin studiert worden. Dasselbe repräsentiert eine wenig stabile Atomkombination und wird daher durch die verschiedenartigsten Agentien auffallend leicht zersetzt. Es verändert sich auch allmählich von selbst. Ein etwa vier Monate lang in einem geschlossenen Präparatenglas aufbewahrtes, ursprünglich tadellos reines Präparat enthielt keine Spur Phenylhydroxylamin mehr und erwies sich vollständig in

¹⁾ Nur bei 14 wurde der entsprechende Versuch bisher nicht ausgeführt.

(verharztes) Azoxybenzol verwandelt, neben welchem unerwarteter Weise kein Anilin auffindbar war.

Das Verhalten des Phenylhydroxylamins ist folgendes:

1. Luft: verwandelt es in Azoxybenzol. Letzteres wird auch (neben wenig Nitrosobenzol) durch Fehling's Lösung erzeugt.

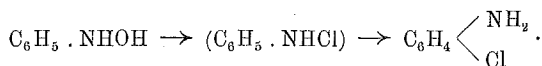
2. Wasser: in Nitrosobenzol, Azoxybenzol, Azobenzol, Anilin.

Bei gewissen Hydroxylaminen verläuft die spaltende Wirkung des Wassers überraschend schnell, so beim Pseudocumylhydroxylamin, welches (0,5—1 g) bereits nach etwa 15 Min. vollständig in Azoxypseudocumol (Schmpkt. 105°) und Amidopseudocumol (Schmpkt. 37°) zerlegt ist.

3. Mineralsäuren: (HCl, HBr, H₂SO₄ . . .) erzeugen — kurze Zeit in der Kälte einwirkend — krystallisierende Salze.

4. Verdünnte Schwefelsäure: isomerisiert zu p. Amidophenol: $C_6H_5 \cdot NHOH \rightarrow C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH}_2 \\ \text{OH} \end{matrix}$ schon in der Kälte, wenn man die Säure (1 : 9) ein bis zwei Wochen einwirken lässt.

5. Salzsäure: erzeugt p. Chloranilin:

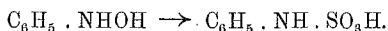


Dieser Prozess vollzieht sich so leicht, dass er bereits durch längeres Kochen einer Acetonlösung des Phenylhydroxylamins mit Chlorzink herbeigeführt wird.

6. Bromwasserstoff: erzeugt p. Bromanilin.

7. Fluorwasserstoff: erzeugt p. Amidophenol.

8. Schwefeldioxyd: erzeugt Phenylsulfaminsäure:



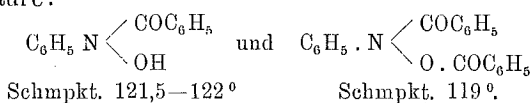
Gleichzeitig entsteht Sulfanilsäure, in welche erstere umgelagert werden kann, wenn sie in Form ihres Natriumsalzes erhitzt wird.

9. Salpetrige Säure: erzeugt „Nitrosophenylhydroxylamin“ (Schmpkt. 58,5—59°), dessen Strukturformel noch nicht festgestellt werden konnte. Vielleicht liegt hier Phenylimidosalpetersäure $C_6H_5 \cdot N : NOOH$ vor. (?)

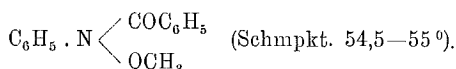
Es ist eine starke Säure, welche schön krystallisierende, neutral reagierende Salze ¹⁾ bildet, durch salpetrige Säure momentan in Diazobenzolnitrat und durch Natriumamalgam in ein Gemenge von Phenylhydrazin und Isodiazobenzolsalz übergeführt wird. Natriumhypochlorit verwandelt es in Nitrosobenzol.

Ganz ähnlich verhält sich Nitroso-p-Tolyhydroxylamin (Schmpkt. 59—59,5 °); salpetrige Säure erzeugt p-Diazotoluolnitrat, Natriumamalgam ein Gemenge von p. Tolyhydrazin (Schmpkt. 65—66 °) und Isodiazotoluolsalz.

10. Benzoylchlorid: erzeugt Phenylmono- und Dibenzhydroxamsäure:



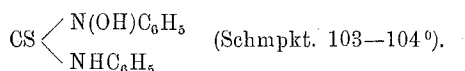
Erstere liefert einen schön krystallisierenden Methylester:



11. Natronlauge: zerlegt Phenylhydroxylamin in Anilin und Azoxybenzol (und wenig Nitrobenzol); die gleichartige Zerlegung wurde an einer Reihe anderer β Alphyhydroxylamine beobachtet.

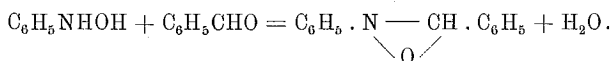
12. Zinn und Salzsäure: erzeugen Anilin.

13. Phenylsenfö: Monoxyphenylthioharnstoff:



14. Phenylecyanat: Monoxyphenylharnstoff (Schmpkt. 124,5 bis 125 °).

15. Aromatische Aldehyde: Stickstoffphenylester der aromatischen Iso-Aldoxime, z. B.:



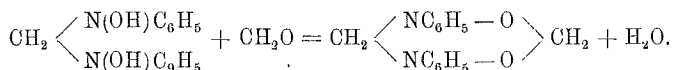
Die Berechtigung dieser Formulierung ergibt sich aus der Tatsache, dass das Einwirkungsprodukt von Benzaldehyd auf Phenylhydroxylamin (Schmpkt. 108,5—109,5 °) durch Reduktionsmittel in Benzylanilin übergeführt werden kann.

¹⁾ Charakteristisch ist das in Alkohol und Wasser schwerlösliche Phenylhydrazinsalz vom Schmelzpunkt 106 °.

Derartiger Stickstoffphenylester sind bereits sehr viele im hiesigen Laboratorium dargestellt worden; als Basen wurden verwendet ausser Phenylhydroxylamin: p. Tolyll — p. Bromphenyl — p. Chlorphenyl — m. Bromphenylhydroxylamin etc.; als Aldehyde: Benzaldehyd, nitrierte Benzaldehyde, Zimmtaldehyd, Salicylaldehyd etc. Die Beschreibung der einzelnen Produkte an dieser Stelle ist wohl unnötig.

Alle diese Körper krystallisieren leicht und eignen sich zur Identifizierung der Komponenten.

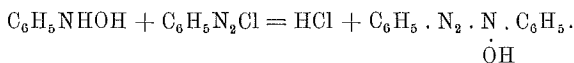
16. Formaldehyd: erzeugt zunächst weisses Methylendiphenylhydroxylamin $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{N(OH)C}_6\text{H}_5 \\ \text{N(OH)C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ (Schmpkt. 100—105°), aus welchem leicht eine in prachtvollen goldgelben Nadeln krystallisierende Substanz (Schmpkt. 180—181°) entsteht, deren Bildung vielleicht durch folgende Gleichung darstellbar ist:



In analoger Weise wurden prächtig gelb gefärbte Einwirkungsprodukte aus p. Tolyll- und p. Bromphenylhydroxylamin erhalten; ersteres vom Schmpkt. 230,5°, letzteres vom Zerstzgsptkt. 220°. ¹⁾ Ich bemerke, dass die bisherigen — obwohl in grösserer Menge ausgeführten — Analysen über die Zahl der in dem Molekül enthaltenen Wasserstoffatome noch nicht sicher entschieden haben; es wäre leicht möglich, dass diese Produkte deren weniger enthalten als obige Formel zum Ausdruck bringt.

Säuren spalten aus diesen Körpern das zu Grunde liegende Hydroxylamin, aber keinen Formaldehyd ab.

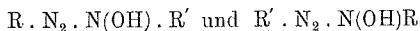
17. Diazosalze: erzeugen prächtig krystallisierende „Diazooxyamidverbindungen“, z. B.:



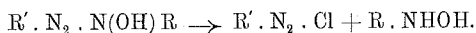
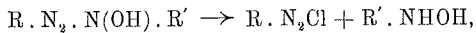
Diese, in Alkalien mit tief gelber Farbe lösliche und durch Reduktionsmittel in Anilin und Phenylhydrazin zerlegbare Verbindung (Schmpkt. 126—127°), wird durch Säuren in die Kompo-

¹⁾ Auf diese Zahlenangabe ist nicht viel Wert zu legen, da der Zersetzungspunkt sehr von der Art des Erhitzens abhängt (L'Orsa).

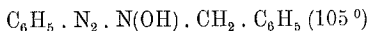
nennten gespalten. Die Darstellung einer grossen Anzahl derartiger Diazooxyamidverbindungen (sowohl die Hydroxylamine wie die Diazosalze wurden dabei mannigfach variiert) hat gezeigt, dass Typen



nicht identisch, sondern isomer sind. Jeder von beiden wird in spezifischer Weise durch Säuren zerlegt:

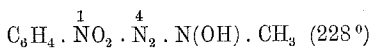


Wie die Einwirkungsprodukte von Aldehyden auf Hydroxylamine, eignen sich auch die Diazooxyamidverbindungen recht gut zur Diagnose der β Hydroxylamine — nicht nur der aromatischen, sondern auch der aliphatischen, denn auch letztere liefern (schön krystallisierende) Diazooxyamidprodukte; analysiert wurden bisher zwei:



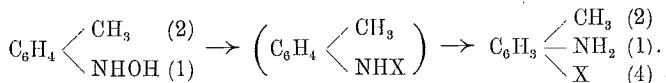
aus Diazobenzol + β Benzylhydroxylamin,

und

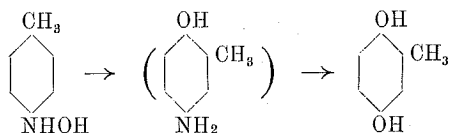


aus p. Nitrodiazobenzol + β Methylhydroxylamin.

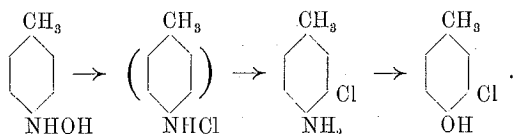
Aromatische Hydroxylamine „mit freiem Parapunkt“ scheinen sich — soweit die bisherigen Untersuchungen zu urteilen erlauben — im allgemeinen nach Art des Phenylhydroxylamins zu verhalten; so erhielt beispielsweise Herr Hyde aus Orthotolyhydroxylamin mittels Chlor- resp. Bromwasserstoff p. Chlor- resp. p. Bromorthotolidin:



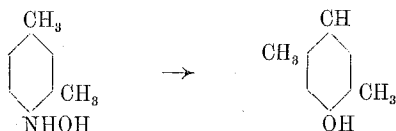
Merkwürdigerweise war aber der gleichartige Reaktionsverlauf auch bei parasubstituierten Hydroxylaminen zu konstatieren, denn aus p. Tolyhydroxylamin entstand unter der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure p. Tolhydrochinon:



Diese eigentümliche Verdrängung der Methylgruppe fand dagegen nicht statt, als der Versuch unter Anwendung von Salzsäure wiederholt wurde; in diesem Fall erhielt Herr l'Orsa Orthochlor-p-toluidin und Orthochlor-p-kresol, der Substituent suchte mithin — am Eintritt in die Parastellung verhindert — den Orthopunkt auf:



Es scheint fast, als hänge das Schicksal dieser paraständigen Methylgruppen von der Natur der Säure ab, welche auf das Alphyhydroxylamin einwirkt; wenigstens war auch beim *as*-Metaxylylhydroxylamin eine Methyltranslokation zu beobachten, als es der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure ausgesetzt wurde:

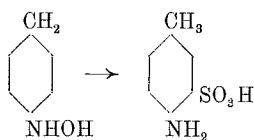


Xylyhydroxylamin p. Xylohydrochinon.

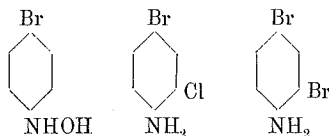
Neben dem p. Xylohydrochinon (Schmpkt. 211—212°) entstand ein Amidoxylenol (Schmpkt. 240°), welches ich unbedingt für dasjenige der Stellung $\overset{1}{\text{CH}_3}$, $\overset{4}{\text{CH}_3}$, $\overset{2}{\text{OH}}$, $\overset{5}{\text{NH}_2}$ halten würde, wenn nicht Goldschmidt und Schmidt den Schmpkt. des letzteren zu ca. 180° angegeben hätten¹⁾.

Schliesslich erwähne ich noch, dass bei der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf p. Tolyhydroxylamin (neben der p. Tolylsulfaminsäure $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{H} \end{array} \right.$) die isomere Orthosulfonsäure des p. Toluidins entsteht:

¹⁾ Ber. d. Deutschen chem. Ges. 18, 570. Nachträglich: Inzwischen habe ich die Versuche von Goldschmidt und Schmidt wiederholt und mich überzeugt, dass ihr Präparat in jeder Beziehung mit dem meinigen identisch ist.



und dass p. Bromphenylhydroxylamin durch Salzsäure in o-p Chlorbromanilin, durch Bromwasserstoff in o-p Dibromanilin verwandelt wird¹⁾:



Alphylnitrosokörper

entstehen durch Oxydation der β Alphyhydroxylamine; zweckmässig verwendet man ein Gemisch von Bichromat und Schwefelsäure bei 0°. Dargestellt wurden bisher die folgenden:

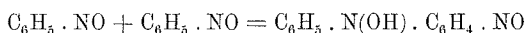
| | Schmpkt. |
|---|------------|
| 1. $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NO}$ | 68,5° |
| 2. $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{2}{\text{NO}}$ | 72—72,5° |
| 3. $\text{C}_5\text{H}_4 \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{3}{\text{NO}}$ | 53—53,5° |
| 4. $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{1}{\text{CH}_3} \cdot \overset{4}{\text{NO}}$ | 48,5° |
| 5. $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{1}{\text{Cl}} \cdot \overset{4}{\text{NO}}$ | 89,5° |
| 6. $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{1}{\text{Br}} \cdot \overset{4}{\text{NO}}$ | 92,5° |
| 7. $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{1}{\text{J}} \cdot \overset{4}{\text{NO}}$ | 102—103° |
| 8. $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{1}{\text{Br}} \cdot \overset{3}{\text{NO}}$ | 78—79° |
| 9. $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{1}{\text{CHO}} \cdot \overset{3}{\text{NO}}$ | 106,5—107° |
| 10. $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{1}{\text{Cl}} \cdot \overset{3}{\text{NO}}$ | ? |
| 11. $\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{1}{\text{Br}} \cdot \overset{2}{\text{NO}}$ | ? |

Bei 10 und 11 ist leider die Notifizierung der Schmelzpunkte seiner Zeit unterlassen worden, daher die Fragezeichen.

¹⁾ Gleichzeitig entstehen andere Produkte, deren Erwähnung hier unnötig ist.

Alle diese Körper bilden farblose Krystalle, welche sich mit grüner Farbe in Solventien auflösen und mit grüner Farbe schmelzen. Allen ist grosse Flüchtigkeit mit Dampf und allen der nämliche, cyansäureartig stechende Geruch eigentümlich, welcher besonders beim Erwärmen mit Wasser deutlich hervortritt. Am eingehendsten studiert wurde bisher das Nitrosobenzol. Ueber sein chemisches Verhalten erwähne ich folgendes:

1. Wasser: zerlegt es (bei 100°) in Nitro- und Azoxybenzol.
2. Wässrige Natronlauge: ebenso.
3. Alkoholisches Natron: erzeugt Azoxybenzol.
4. Salzsäure: p. Dichlorazoxybenzol (Schmpkt.¹⁾ 154°) und andre Produkte (Mono- und Dichloranilin, p. Chlorphenylhydroxylamin etc., je nach dem Lösungsmittel, in welchem die Säure zur Wirkung kommt).
5. Jodwasserstoffsäure: wird zu Jod oxydiert.
6. Konz. Schwefelsäure: p. Nitrosodiphenylhydroxylamin (Schmpkt. 152°), leicht in Alkalien mit roter Farbe lösliche, messinggelbe (oft stark grünstichige) bronzeglänzende Blättchen, deren Zusammensetzung nach dem Resultat von Analyse und Molekulargewichtsbestimmung der Formel $(C_6H_5NO)_2$ entspricht. Dass es sich um ein aldolartiges Kondensationsprodukt:



handelt, glaube ich vor allem aus der Thatsache schliessen zu dürfen, dass Reduktionsmittel (z. B. Zn und H_2O) den Körper in p. Amidodiphenylamin verwandeln. Auch die Fähigkeit, in Alkalien leicht löslich zu sein und durch Essigsäureanhydrid in ein Monacetylprodukt (Schmkt. 157—158°) verwandelt zu werden, stimmt zu obiger Formulierung. Dass bei der Entstehung jenes Einwirkungsprodukts das paraständige Wasserstoffatom des Nitrosobenzols beteiligt ist, wird auch dadurch wahrscheinlich gemacht, dass aus p. Nitrosotoluol mit konz. Schwefelsäure kein entsprechendes Produkt zu erhalten war.

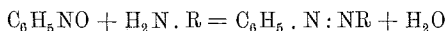
7. Wässrige SO_2 : Nitrobenzol, Azoxybenzol, Anilin, Sulfanilsäure.

¹⁾ Ausser diesem wurden auch Dichlorazoxybenzole von den (anscheinend ganz konstanten) Schmelzpunkten 150,5° und 147° erhalten, vermutlich untrennbare Gemische von Isomeren.

8. HNO_2 : Diazobenzolnitrat.

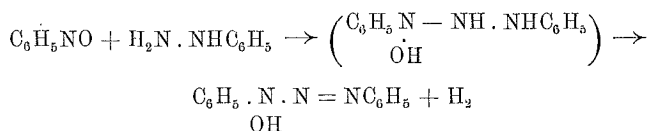
9. Natriumbisulfid: Phenylsulfaminsäure (etwas Azoxybenzol und Nitrobenzol).

10. Primäre aromatische Basen: Azokörper. Diese im Sinne der Gleichung:

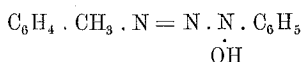


erfolgende Reaktion, welche zur Darstellung zahlreicher Azoverbindungen verwendet wurde, scheint um so schwieriger zu verlaufen, je schwächer basisch die Aminkomponente ist. So reagiert m. Nitranilin ersichtlich träger als Anilin, Chlor- und Bromanilin, Dibromanilin noch schwieriger und Tribromanilin (ebenso p. Nitranilin) konnten bisher überhaupt nicht zur Kondensation gebracht werden. Die Aufzählung aller nach dieser Methode bereiteten Azoverbindungen (lauter gut krystallisierende, schön gefärbte Substanzen) wird an anderer Stelle erfolgen.

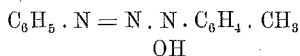
11. Phenylhydrazin: (neben Phenylhydroxylamin) Diazoxyamidobenzol:



p. Tolyldiazin liefert Tolyldiazoxyamidobenzol:



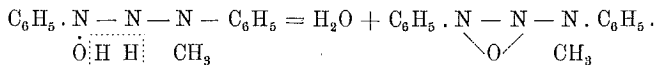
(Schmpkt. 130 °) und Phenylhydroxylamin; dagegen erzeugen Phenylhydrazin und Nitroso-p-toluol das isomere Phenyldiazoxyamidotoluol:



(Schmpkt. 124 °) und p. Tolyhydroxylamin.

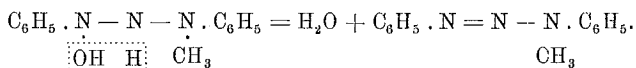
12. Asym. Methylphenylhydrazin: eine in goldgelben, intensiv glänzenden, radial angeordneten Nadelgruppen krystallisierende Substanz (Schmpkt. 72 °) von der Formel $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}$, welche — im Gegensatz zu den eben Genannten — beim Erwärmen mit Mineralsäuren keinen Stickstoff entwickelt, auch mit eisessigsaurem Naphtylamin nicht kuppelt, also gar keinen Diazocharakter

besitzt. Ich vermute, dass auch hier zunächst ein aldolartiges Zwischenprodukt entsteht, welches sich unter Wasserstoffverlust in obige Substanz (72°) verwandelt, vielleicht im Sinne der Gleichung:

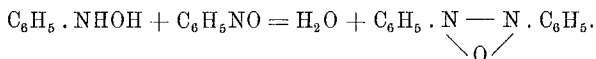


Demnach läge hier der erste Repräsentant der Klasse der „Azoxyamidverbindungen“ vor. Dieser Auffassung ist das Verhalten des Körpers gegen Zinkstaub günstig; die so behandelte Lösung kuppelt nämlich mit Eisessig-Naphtylamin sehr intensiv und dürfte das Diazomethylamidobenzol $\text{C}_6\text{H}_5\text{N} : \text{N} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ CH_3

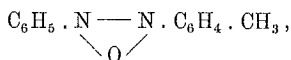
enthalten. Letztere Verbindung entsteht, wie es scheint (bestimmt kann ich es noch nicht behaupten), auch gleichzeitig neben dem „Azoxyamidokörper“ bei der Wechselwirkung zwischen Nitrosobenzol und Methylphenylhydrazin:



13. β Substituierte Hydroxylamine: Azoxyverbindungen; z. B. wurde folgende quantitativ verlaufende Reaktion beobachtet:



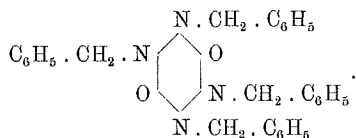
In gleicher Weise konnte p. Azoxytoluol, Di-p-dibromazoxybenzol, Di-m-dibromazoxybenzol und verschiedene andere symmetrische Vertreter dieser Körperklasse dargestellt werden; asymmetrische dagegen nicht. Aus Nitrosobenzol und p. Tolyhydroxylamin entstand nicht etwa Phenyltolyl-diimidooxyd:



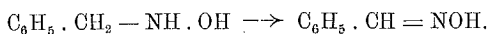
sondern ein Gemisch von Azoxybenzol- und toluol; desgleichen aus Nitrosobenzol und p. resp. m-Bromphenylhydroxylamin ein Gemenge von Azoxybenzol einerseits und p. p. resp. m. m-Dibromazoxybenzol andererseits.

Ich bin daher der Ansicht, dass der Nitrosokörper wie öfters, so auch in diesem Fall lediglich als Oxydationsmittel wirkt, indem er selbst zum Azoxyderivat reduziert wird. Diese Rolle vermag er auch aliphatischen β Hydroxylaminen gegenüber zu spielen;

β Benzylhydroxylamin beispielsweise wird durch Nitrosobenzol zu Dibenzylidiimidooxyd (weisse Nadeln vom Schmpkt. 210—211°) oxydiert, dessen physikalische Eigenschaften es wahrscheinlich machen, dass seine Molekulargrösse der Formel $[(C_7H_7)_2N_2O]_2$ entspricht:



Ausser zu diesem „Diimidooxyd“ wird β Benzylhydroxylamin durch Nitrosobenzol auch zu Benzaldoxim oxydiert:

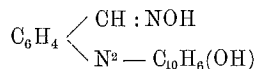


Das Produkt der Einwirkung von Nitrosobenzol auf β Methylhydroxylamin — ein angenehm riechendes, gelbliches, leicht mit Dampf flüchtiges Oel — befindet sich noch in Untersuchung und scheint ein Gemisch zu sein.

14. Mit Hydroxylamin setzt sich Nitrosobenzol zu Isodiazobenzol um:



Auch diese Reaktion ist allgemeinerer Natur und auf p. Nitrosotoluol, p. Bromnitrosobenzol etc. ausgedehnt worden. Metanitrosobenzaldehyd erzeugt mit Hydroxylamin bei Gegenwart von β Naphtol nicht das aldehydierte Phenylazonaphtol, sondern dessen Oxim:



prächtig glänzende, dunkelrubinrote Nadeln, welche nach Dr. Friedmann's Beobachtung bei 199—200° schmelzen.

15. Kaliumpermanganat: oxydiert Nitrosobenzol zu Nitrobenzol.

Was den allgemeinen Charakter der Alphylnitrosokörper betrifft, so erinnert derselbe in mancher Beziehung an Aldehyde. Unter diesem Gesichtspunkt sollen die aromatischen Nitroverbindungen noch gründlicher studiert werden.

Zürich, Analyt.-chem. Laborat. des eidg. Polytechnikums,
9. März 1896.