

## Zur Darstellung des zugehörigen

Methylhexyldinitromethans,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NO}_2)_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_5\text{H}_{11}$ , wurden 3 g des rohen Pseudonitrols in Eisessig mit Chromsäure nach bekannter Methode oxydirt. Das erhaltene gelbbraune Oel wurde der fractionirten Destillation bei gewöhnlichem Drucke unterworfen. Dabei trat teilweise Zersetzung der Substanz und Entwicklung rother Dämpfe (etwa bei  $180^\circ$ ) ein. Ein kurzes Stillstehen des Thermometerfadens war nur bei  $174^\circ$  und  $220^\circ$  zu bemerken. Die bei diesen Temperaturen gesondert aufgefangenen Antheile hatten vollkommen verschiedene Eigenschaften. Das bei  $174^\circ$  übergehende gelbliche Oel zeigte einen intensiven, stark an den des Methylhexylketons erinnernden Geruch nach Rautenöl. Dass es mit diesem in der That der Hauptmenge nach identisch ist, dafür spricht sowohl sein dem des reinen Ketons (Siedep.  $171^\circ$ ) sehr nahe liegender Siedepunkt  $174^\circ$ , als auch, dass es bei einer Stickstoffbestimmung nur 2.39 pCt. Stickstoff lieferte. Der mehr bräunliche, bei  $220^\circ$  übergehende Antheil ergab:

Analyse: Ber. für  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$ .

Procente: N 13.72.

Gef. » » 13.33.

Es lag also offenbar das unter gewöhnlichem Druck unter theilweiser Zersetzung siedende Methylhexyldinitromethan vor.

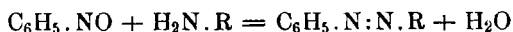
Zürich. Chem.-analyt. Laborat. des Eidgen. Polytechnicums.

**17. Eug. Bamberger: Ueber die Einwirkung des Nitrosobenzols auf Amidverbindungen.**

[IV. Mittheilung über Hydroxylamine und Nitrosokörper.]

(Eingegangen am 2. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Wohl.)

Eine unlängst erschienene Publication<sup>1)</sup> von Ch. Mills, in welcher der oben bezeichnete Gegenstand behandelt wird, veranlasst mich zu der Mittheilung, dass das Nitrosobenzol in verschiedenen Richtungen, unter anderem auch in Bezug auf sein Verhalten gegen organische Basen, im hiesigen Laboratorium untersucht worden ist. Es erwies sich als ein häufig — wenn auch durchaus nicht immer — anwendbares Mittel zur Darstellung von Azokörpern, welche auf anderem Wege garnicht oder nur schwierig zugänglich sind. Gemäss der Gleichung



<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, Ref. 982 und Journ. chem. Soc. 1895, I, 925.

sind bisher folgende asymmetrische Azoverbindungen hergestellt worden:

- 1) *p*-Chlorazobenzol, hell orangegelbe Tafeln, Schmp. 87.5°
- 2) *p*-Bromazobenzol, » » » » 89°
- 3) *m*-Chlorazobenzol, » » Nadeln, » 67.5°
- 4) *m*-Bromazobenzol, » » » » 69°
- 5) *p*-Diphenylazobenzol<sup>1)</sup>,  $C_6H_4(N_2C_6H_5)_2$ , hell orangerothe, bronceglänzende Blättchen, Schmp. 167—168°
- 6) Di-*p*-diphenylazodiphenyl,  $C_6H_5N_2.C_6H_4.C_6H_4.N_2.C_6H_5$ , aus Petroläther, dunkelgelbe, bronceglänzende Blättchen, Schmp. 226°

Hr. Büsdorf, welcher auch die zwei letztangeführten Verbindungen dargestellt hat, hat ausserdem die Einwirkung des Nitrosobenzols auf Mesidin, *ps*-Cumidin, Tolidin, Dianisidin, *o-p*-Dibromanilin etc. studirt und wird in seiner Dissertation im Zusammenhang mit anderem darüber berichten.

Häufig erweist sich Nitrosobenzol gegenüber organischen Basen als Oxydationsmittel, indem es zu Phenylhydroxylamin, Azobenzol, Azoxybenzol etc. reducirt wird.

Das Studium der Einwirkung aliphatischer Basen auf Nitrosobenzol — zwar längst in Angriff genommen — ist noch nicht hinreichend vorgeschritten, um hier Erwähnung zu finden.

Wohl aber ist einiger Versuche über die Wechselwirkung zwischen Nitrosobenzol und Phenylhydrazin zu gedenken, denn diese Reaction ist ausser von Hrn. Mills auch von anderer Seite<sup>2)</sup> untersucht worden, obwohl eine längst erschienene Publication<sup>3)</sup> ersehen lässt, dass ich das Nitrosobenzol auch in dieser Richtung kennen zu lernen im Begriff bin.

Mills erhielt aus den genannten Substanzen Azobenzol, Walther Anilin, wir — Hr. Büsdorf und ich — neben Phenylhydroxylamin eine in seideglänzenden, schwach gelblichen Nadeln vom Schmp. 126 bis 127°<sup>4)</sup> krystallisirende Verbindung von der Formel  $C_{12}H_{11}N_3O$ , welche durch ihr gesamtes Verhalten als

Diazooxyamidobenzol,  $C_6H_5.N_2.NOH.C_6H_5$

charakterisirt ist. Säuren zerlegen sie in Diazobenzolsalz und Phenylhydroxylamin (resp. deren Zersetzungsproducte). Umgekehrt lässt

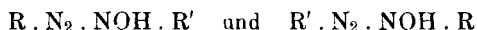
<sup>1)</sup> Wurde auch von Mills mittels Nitroso- und Amidoazobenzol hergestellt. Nietzki und Diesterweg erhielten früher eine gleich zusammengesetzte Verbindung auf anderem Wege, fanden aber den Schmp. bei 98° (diese Berichte 21, 2145).

<sup>2)</sup> Walther, Journ. f. prakt. Chem. 52, 144.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 484.

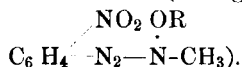
<sup>4)</sup> Bei langsamem Erhitzen etwas niedriger.

sich (nach gemeinsam mit Hrn. Blaskopf ausgeführten Versuchen) die nämliche Substanz mit Leichtigkeit aus Diazobenzol und Phenylhydroxylamin aufbauen. Derartige, mit mehr oder minder sauren Eigenschaften ausgestattete Diazooxyamidokörper — der oben genannte löst sich mit tiefgelber Farbe in wässrigen Alkalien auf — sind im hiesigen Laboratorium bereits in grösserer Zahl hergestellt und untersucht worden. Wie zu erwarten, erwiesen sich Verbindungen der Formeln



als isomer, nicht als identisch. Die Unterschiede zeigen sich nicht nur im physikalischen, sondern auch im chemischen Verhalten — insbesondere in der Art des Zerfalles, welchen Mineralsäuren bewirken. Alle bisher dargestellten zeichnen sich durch Krystallisationsvermögen aus.

Ich habe mich überzeugt, dass auch die Bereitung fett-aromatischer Diazooxyamidoverbindungen keinen Schwierigkeiten begegnet; unter Anwendung des  $\beta$ -Benzylhydroxylamins z. B. erhält man das in farblosen, seideglänzenden Nadeln vom Schmp.  $105^\circ$  krystallisierende Diazobenzoloxamidobenzyl,  $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot NOH \cdot CH_2C_6H_5$ , mittels  $\beta$ -Methylhydroxylamin und *p*-Nitrodiazobenzol das *p*-Nitrodiazobenzoloxamidomethan (seideglänzende, goldgelbe Nadeln vom Schmp.  $228^\circ$ ,



Ich habe im Vorhergehenden aus den seit längerer Zeit im Gang befindlichen Untersuchungen über Alkylhydroxylamine und ihre Oxydationsproducte, die Alkylnitrosokörper, nur die zur Publication von Ch. Mills in Beziehung stehenden Punkte kurz berührt, um einer später erscheinenden Abhandlung nicht vorzugreifen, in welcher die auf diesem Gebiet gewonnenen Resultate zusammengefasst werden sollen.

Zum Schlusse wiederhole ich die Bitte<sup>1)</sup>, das Studium der bezeichneten Hydroxylamine und Nitrosokörper meinem Laboratorium noch für einige Zeit überlassen zu wollen.

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

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 245.