

alkali in die entsprechenden Nitrosamine umwandeln, welche mit einer alkalischen Lösung von R-Salz nicht reagiren. Durch Mineralsäuren werden sie leicht wieder in die reactionsfähigen Diazoverbindungen zurückverwandelt.

Ich bearbeite die vorstehend geschilderten eigenartigen Erscheinungen nach verschiedenen Richtungen hin mit Hrn. Eugen Mann und hoffe darüber in Bälde Weiteres berichten zu können.

---

**428. Otto W. Schultze: Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Nitrokörper.**

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Würzburg.]  
(Eingegangen am 11. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Im letzten Heft dieser Berichte<sup>1)</sup> ist von Angelo Angeli eine Abhandlung über die Bildung von Nitrosophenylhydroxylamin aus Nitrobenzol und Hydroxylamin erschienen. Da auch ich über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Nitrokörper gearbeitet habe, so will ich über das Resultat meiner bisherigen Beobachtungen schon jetzt kurz berichten, obwohl dieselben noch nicht abgeschlossen sind.

**Einwirkung von Hydroxylamin auf aromatische Nitrokörper.**

Als erstes Versuchsoject habe ich aus der Reihe der aromatischen Nitrokörper zuerst das symmetrische Trinitrobenzol gewählt, und zwar deshalb, weil dieser Nitrokörper zufolge den Untersuchungen von Lobry de Bruyn<sup>2)</sup> sich durch besonders grosse Reactionsfähigkeit einer Nitrogruppe auszeichnet. In der That tritt dieselbe Reaction, welche Angelo Angeli beim gewöhnlichen Nitrobenzol, indess nur in alkoholischer Lösung und bei Anwendung von Natriumäthylat beobachtet hat, bei dem symmetrischen Trinitrobenzol schon in wässrig-alkalischer Lösung auf's Glatteste direct ein.

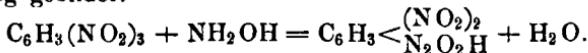
Uebergiesst man Trinitrobenzol mit Kalilauge, so gehen, wie bekannt, nur minimale Spuren unter Rothfärbung in Lösung. Auf Zusatz von etwas überschüssiger, durch Natriumcarbonat neutralisirter Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat verschwindet die rothe Farbe der Lösung, und das Trinitrobenzol löst sich allmählich vollständig auf. Durch vorsichtiges Ansäuern mit Salzsäure in der Kälte fällt ein gelber Niederschlag aus, der in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin, sowohl in der Kälte, als auch in der Wärme schwer löslich ist. In heissem Eissigäther löst er sich leicht und scheidet sich beim Er-

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 1884.

<sup>2)</sup> Chem.-Zeitg. 1895, Report. 290.

kalten in schönen, prismatischen Krystallen von blaurothem Flächen-schimmer aus, die bei 184—185° schmelzen. Die Substanz besitzt die Formel  $C_6H_3N_4O_6$  und ist, wie erwartet, gemäss der folgenden Gleichung gebildet:



Analyse: Ber. für  $C_6H_3N_4O_6$ .

Procente: C 31.57, H 1.76, N 24.56.

Gef.      »      » 31.35, » 2.03, » 24.42.

Nach den Beobachtungen Angelo Angelis gehört diese Substanz in die Klasse der sogenannten Nitrosohydroxylamine; sie wäre als »Dinitronitrosophenylhydroxylamin« zu bezeichnen.

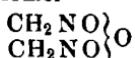
Ortho- und Metadinitrobenzol reagiren mit Hydroxylamin in wässriger Lösung nicht, oder geben wenigstens nicht leicht isolirbare Producte. Das *p*-Dinitrobenzol, bei dem die Aussicht auf Erfolg am grössten gewesen wäre, stand mir leider nicht zur Verfügung. Wahrscheinlich dürfte die variirte Methode Angelo Angelis erfolgreicher sein, doch werden diesbezügliche Versuche selbstverständlich unterlassen.

#### Einwirkung von Hydroxylamin auf aliphatische Nitrokörper.

##### I. Auf Nitromethan.

Dasselbe wurde in Kalilange gelöst und einige Zeit mit etwas überschüssigem salzauren Hydroxylamin stehen gelassen, dann ange-säuert und ausgeäthert. Aus dem Aether wurde eine sehr schön krystallisirende Substanz erhalten, die sich jedoch bei der Analyse als die schon von Lecco beschriebene Methazonsäure<sup>1)</sup> erwies. Der Schmelzpunkt der von mir durch Krystallisation aus Chloroform gereinigten Substanz liegt bei 79—80°, während die Methazonsäure nach Lecco schon bei 58—60° schmelzen soll. Allein auch das nach seiner Angabe durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Nitromethan erhaltene Product liess sich unschwer auf den höheren Schmelzpunkt bringen. Auch sonst erwiesen sich beide Substanzen als völlig identisch; den Beobachtungen Lecco's ist noch hinzuzufügen, dass mit Eisenchlorid eine sich allmählich verstärkende Braunkärbung eintritt.

Danach ist das Nitromethan durch das Hydroxylamin überhaupt gar nicht angegriffen, sondern nur durch Einwirkung des Alkalis auf eigenthümliche Weise anhydrisirt worden. Die von Lecco der Methazonsäure zugeschriebene Formel



<sup>1)</sup> Diese Berichte 9, 705.

sagt natürlich über die Constitution derselben nichts aus und soll nur andeuten, dass sie aus zwei Molekülen Nitromethan durch Austritt eines Moleküls Wasser entstanden ist. Auch meine vorläufigen Versuche zur Constitutionsbestimmung sind bisher erfolglos geblieben. Constatirt wurde nur durch Untersuchung des Kaliumsalzes, dass sie einbasisch ist.

**Methazonsaures Kalium,  $C_2H_3N_2O_3K$ ,**

fällt auf Zusatz von alkoholischem Kali zu einer alkoholischen Lösung der freien Säure in schönen, blendend weissen Krystallnadeln aus, die beim Erhitzen heftig mit hellblauer Flamme verpuffen. Das über Schwefelsäure getrocknete Salz gab bei der Analyse folgende Zahlen.

Analyse: Ber. Procente: K 27.47.  
Gef.      »      » 27.05.

Ein Salz mit zwei Atomen Kalium konnte auch durch überschüssiges Kali nicht erhalten werden. Auch jetzt lässt sich über die Constitution der Methazonsäure nur soviel aussagen, dass sie, da sie nicht aus Nitromethan,  $CH_3NO_2$ , sondern aus dem Natriumsalz  $CH_2 \cdot NO Na$  in stets alkalisch bleibender Lösung entsteht, wohl eher



diesem letzteren Typus, der nach den Untersuchungen über die Isomerie beim Phenylnitromethan<sup>1)</sup> allein säureähnlich fungiert, nahestehen dürfte.

**II. Einwirkung von Hydroxylamin auf Nitroäthan.**

Über eine analoge Aethazonsäure hat Lecco nichts berichtet; es war deshalb nicht unmöglich, dass die Einwirkung des Hydroxylamins auf Nitroäthan anders verlaufen werde als beim Nitromethan. Das ist in der That der Fall. Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Nitroäthan in alkalischer Lösung erhält man durch vorsichtiges Ansäuern und Ausäthern, freilich in sehr geringer Ausbeute, eine Substanz von ausgezeichneter Krystallisationsfähigkeit, die sich am besten durch Fällung der chloroformischen Lösung mit Petroläther rein erhalten lässt. Dieselbe schmilzt unter rascher Zersetzung und Entbindung grosser Mengen von Stickstoffdioxyd bei  $93^{\circ}$ . Aus diesem Grunde bot die Analyse sehr grosse Schwierigkeiten; zahlreiche Bestimmungen haben noch nicht die Formel ganz sicher feststellen lassen.

Die Untersuchung dieser Substanz wird fortgesetzt, die Einwirkung von Hydroxylamin auf aromatische Nitroverbindungen dagegen mit Rücksicht auf Angeli's früher erschienene Publication nicht weiter verfolgt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 699, 2251.

An dieser Stelle sei nur noch erwähnt, dass die Einwirkung von Hydroxylamin auf Nitrokörper auf Grund bestimmter theoretischer Anschauungen von Hrn. Professor Hantzsch über die Natur der Körper von der Formel  $R-N_2O_2H$  studirt worden ist, und dass die schöne Entdeckung Angelis von der Identität des Productes aus Nitrobenzol und Hydroxylamin mit dem von Bamberger als Nitroso-phenylhydroxylamin bezeichneten Körper keineswegs überrascht hat, sondern vielmehr den elegantesten Beweis für die Richtigkeit dieser später zu entwickelnden Ansichten geliefert hat.

---

**427. Paul Fritsch: Ueber Patentblaufarbstoffe und einige Derivate des Benzylsultons, Benzylsultams und Benzalsultims.**

(I. Mittheilung.)

[Mittheilung aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingeg. am 10. August; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

In der Reihe der Triphenylmethanfarbstoffe haben seit einigen Jahren gewisse Sulfosäuren<sup>1)</sup> Bedeutung erlangt. Ausgangsmaterialien für die Darstellung derselben sind *m*-Nitrobenzaldehyd und tertiäre aromatische Amine. In den Condensationsproducten wird die Nitro- zur Amidogruppe reducirt und letztere durch Diazotirung und Kochen in Hydroxyl umgewandelt. Durch Sulfurirung der *m*-Oxy- bezw.

$C_6H_4 \cdot OR^2)$   
*m*-Alkyloxytetraalkyldiamidotriphenylmethane,  $CH \left( C_6H_4 \cdot NR_2 \right)_2$ , ent-  
 $C_6H_4 \cdot NR_2$

stehen Disulfosäuren, welche bei der Oxydation die Farbstoffe liefern. Dieselben färben Wolle und Seide in saurem Bade grünblau bis blau und dienen als Ersatz für Indigocarmin. Farbstoffe von ähnlicher Nuance entstehen durch Oxydation jener Leukosulfosäuren, welche an Stelle von Hydroxyl bzw. Alkyloxy die Amido- bzw. die Mono- oder Dialkylamido-Gruppe oder Chlor oder Methyl enthalten. Alle diese Farbstoffe werden als verschiedene Marken »Patentblau« in den Handel gebracht.

Aus dem grünen Farbstoff Malachitgrün wird also durch Einfügung der Hydroxyl- bzw. Alkyloxy-Gruppe und zweier Sulfogruppen ein blauer Farbstoff. Erwägt man nun, welche Stellung die beiden Sulfogruppen im Molekül einnehmen mögen, so wird man in Anbetracht des Umstandes, dass behufs Sulfurirung des Tetramethyl-

---

<sup>1)</sup> Friedländer: Fortschritte der Theerfarbenfabrikation II, 18. D. R. P. 46384, diese Berichte 22, Ref. 213.

<sup>2)</sup> R bedeutet Alkyl.