

im feingepulverten Zustande bestimmt, erheblich unter der normalen ( $\pm 1.41$ ) blieb. Dieselben lieferten die Zahlen:

	$\alpha_j$	l	c	$[\alpha]_j$
1.	+ 0.875°	150 mm	0.0582 g	+ 1.00
2.	{ + 0.619	150	0.0420	+ 0.98}
	{ + 0.486	95	0.0478	+ 1.07}

Diese niedrigere Drehung lässt sich vielleicht dadurch erklären, dass die betreffenden Krystalle Zwillinge von R- und L-Individuen waren. Auch Marbach<sup>1)</sup> giebt an, dass ihm Natriumchloratkristalle vorgekommen seien, welche statt des Drehungswinkels 3.66°, der den meisten zukam, nur 3.10° für 1 mm zeigten.

---

**453. Eug. Bamberger und Thor Ekecrantz: Zur Kenntniss des Nitrosophenylhydroxylamins.**

[VI. Mittheilung über Hydroxylamine von E. Bamberger.]  
(Eingegangen am 15. October.)

Trotz der Unfertigkeit unserer Versuche, welche nach verschiedenen Richtungen der Vervollständigung bedürfen, sehen wir uns zur Veröffentlichung der nachfolgenden Notiz veranlasst, da eine gemeinsame Fortsetzung unserer Arbeit nicht stattfinden kann.

Nitrosophenylhydroxylamin ist ein Isomeres der Diazobenzolsäure; den aus früheren Untersuchungen bekannten, sehr erheblichen Unterschieden im Verhalten beider Körper sei noch hinzugefügt, dass nur das Nitrosophenylhydroxylamin in ätherischer (oder auch alkoholischer) Lösung auf Zusatz eines Tropfens wässriger Eisenchlorid-solution<sup>2)</sup> eine intensiv braunrothe Färbung giebt.

*Die Methylierung des Nitrosophenylhydroxylamins*

mittels Diazomethan (dessen Verwendung zu diesem Zweck Hr. v. Pechmann gütigst gestattete) ergab uns einen, in den üblichen organischen Solventien (ausser Petroläther) schon in der Kälte leicht löslichen, in harten farblosen Prismen vom Schmp. 37—38° krystallisirenden Ester von der Formel  $C_6H_5 \cdot N_2O_2CH_3$ .

Analyse: Ber. Procente: C 55.26, H 5.26, N 18.42.  
Gef. • • 55.61, 55.10, • 5.44, 5.40, • 18.53.

Hier liegt also ein Isomeres der früher beschriebenen beiden ( $\alpha$  und  $\beta$ ) Diazobenzolsäureester vor. Dass es sich in unserm Falle

---

<sup>1)</sup> Marbach, Pogg. Ann. 91, 486.

<sup>2)</sup> Eisenchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung von Nitrosophenylhydroxylaminium eine ferrihydroxydähnliche Fällung, welche von Aether mit tief braunrother Farbe aufgenommen wird. (Unterschied von Diazobenzolsäure.)

nur um einen Sauerstoffester von der Formel  $C_6H_5 \cdot N_2O \cdot OCH_3$  handeln kann, ergibt sich aus den Reductionsproducten des neuen Isomeren: es wird nämlich durch Natriumamalgam in Phenylhydrazin (asymm. Methylphenylhydrazin war nicht nachweisbar) und durch Zink und Essigsäure in Diazoniumacetat verwandelt.

Unsere Substanz zeichnet sich vor dem äusserst zersetzbaren  $\beta$ -Diazobenzolsäureester durch grosse Beständigkeit aus. Im Gegensatz zu ihm ist sie beliebig lange (jedenfalls einige Monate) haltbar, mit Wasserdampf unzersetzt flüchtig, ohne Farbenwirkung<sup>1)</sup> auf eis-essigsaures Naphtylamin und unfähig, die Liebermann'sche Reaction zu zeigen.

Wie man aus diesen wenigen Andeutungen ersieht, unterscheidet sich das hier beschriebene Methylderivat auch von seinem Stammkörper, dem unbeständigen Nitrosophenylhydroxylamin, so erheblich, dass wir eine analoge atomistische Anordnung in den Molekülen beider Substanzen nicht für wahrscheinlich halten. Wir sind geneigt, das Nitrosophenylhydroxylamin nach wie vor für das zu halten, was sein Name ausdrückt, ihm daher die Formel  $C_6H_5 \cdot N \cdot NO$  zu be-



lassen, ihm aber die Fähigkeit zur Bildung einer tautomeren Nebenform  $C_6H_5 \cdot N \cdots N \cdot OH^2)$  zuzusprechen, von welcher der heut be-



schriebene Methylester  $C_6H_5 \cdot N \cdots N \cdot OCH_3$  deriviren würde.

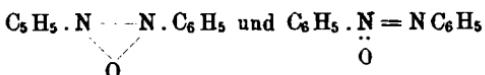


Was die Diazobenzolsäure betrifft, so bestärken mich die hier mitgetheilten Thatsachen in meiner früheren Auffassung, derzufolge

<sup>1)</sup> Sofort tritt aber intensives Rothviolet auf, wenn man etwas Zinkstaub hinzufügt — eine Folge der Reduction zu Diazosalz. (Charakteristische und empfindliche Reaction.)

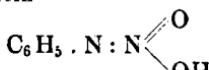
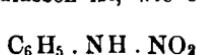
<sup>2)</sup> Die Structur der Gruppe  $N_2O$  ist ganz willkürlich durch das Zeichen  $N \cdots N$  ausgedrückt, an dessen Stelle mit gleichem Recht das Symbol  $\begin{array}{c} N : N \\ | \\ O \end{array}$

treten könnte. Diese (bei obiger Discussion zunächst ausser Betracht gelassene) Frage ist hier vorläufig ebensowenig zu beantworten wie beim Azoxybenzol, für welches die analogen zwei Formeln



zur Wahl stehen. Zur Formel des Nitrosophenylhydroxylamins vergl. auch Angeli, diese Berichte 29, 1885.

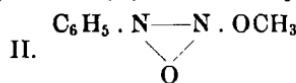
dieselbe als Phenylnitramin (und zugleich als Phenylimidosalpetersäure) aufzufassen ist, wie es die Formeln



(tautomere Nebenform)

erkennen lassen<sup>1</sup>).

Aus obigen Ausführungen ergiebt sich ohne Weiteres, dass wir das Isomerieverhältniss des  $\beta$ -Diazobenzolsäuremethylesters (I) und des »methylirten Nitrosophenylhydroxylamins« (II) durch die Symbole



zum Ausdruck bringen<sup>2</sup>). Es sei aber ausdrücklich hervorgehoben, dass alle hier benutzten Formulirungen mit grösster Reserve gegeben werden und nur als vorläufige Versuche zur symbolischen Darstellung der ziemlich verwickelten Verhältnisse zu betrachten sind.

Die Bemerkung in Ann. d. Chem. 292, 357 veranlasst mich, daran zu erinnern, dass die (später in ausführlicher Form mitzu-theilenden) Untersuchungen über Alphylhydroxylamine, ihre Nitroso-derivate u. s. w., welche ich mir bereits früher vorbehalten habe, in meinem Laboratorium fortgesetzt werden.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgen. Polytechnicums.

<sup>1</sup>) Diazobenzolsäure (und analoge Verbindungen) erweist sich im Gegen-satz zum Phenylnitromethan durch ihr Verhalten gegen Lakmus, Phenol-phtalein u. s. w. als Säure (vergl. Bamberger und Storch, diese Berichte 26, 478). Die Untersuchungen über Diazosäuren sind im Lauf der letzten Jahre von meinen Schülern fortgesetzt und in einer Reihe von Dissertationen niedergelegt worden; sie werden später in den Ann. d. Chem. mitgetheilt werden. — Diese Berichte 28, 402 steht übrigens, wie bei dieser Gelegenheit bemerkt sei, irrtümlicher Weise unter No. 8 aufgeführt » $p$ -Chlordiazobenzolsäure,  $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl} \cdot \text{NH}(\text{NO}_2)$ « statt » $p$ -Chlor- $o$ -Nitrodiazobenzolsäure,  $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}(\text{NO}_2) \cdot \text{NH}(\text{NO}_2)$ «. Erstere — ebenfalls inzwischen dargestellt und von Hrn. Stingelin in seiner Dissertation genauer beschrieben — schmilzt bei 81—82°. Der Schmelzpunkt der  $m$ -Nitrodiazobenzolsäure liegt nicht, wie Hr. Hoff mir zuerst angab (S. 401), bei 86—87°, sondern bei 92°.

<sup>2</sup>) Das dritte Isomere, der  $\alpha$ -Diazobenzolsäuremethylester, ist schon vor längerer Zeit (diese Berichte 27, 360) als Phenylmethylnitramin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NCH}_3 \cdot \text{NO}_2$ , erkannt worden. Unter denselben Bedingungen, unter welchen das »methylirte Nitrosophenylhydroxylamin« bei der Reduction Phenylhydrazin erzeugt, liefert der (zufälliger Weise fast gleich schmelzende)  $\alpha$ -Diazobenzolsäureester Methyl-phenylhydrazin, wovon wir uns durch einen Parallelversuch überzeugten.