

250. Eug. Bamberger, H. Büsdorf und H. Sand:
Das Verhalten der Nitrosoalphyle gegen conc. Schwefelsäure.

(Eingegangen am 13. Juni.)

Während Nitrosoalphyle gegen verdünnte Mineralsäuren — wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur — ziemlich unempfindlich sind, werden sie von concentrirten Säuren auffallend rasch verändert. Die Wirkungsart der englischen Schwefelsäure, über welche im Nachfolgenden berichtet wird¹⁾, ist eine eigenthümliche und durchaus verschieden von derjenigen der Haloödsäuren, deren Verhalten gegen Nitrosokohlenwasserstoffe ebenfalls eingehend untersucht wurde und den Gegenstand einer späteren Mittheilung bilden soll.

Nitrosobenzol und concentrirte Schwefelsäure

wirken selbst bei 0° momentan auf einander ein; die rothe Lösung, welche durch Vermischen beider entsteht, setzt auf Wasserzusatz eine gelbe, krystallinische Substanz ab, deren Gewicht dasjenige des verwendeten Nitrosobenzols annähernd erreicht. Sie krystallisirt in intensiv bronceglänzenden, (oft grünstichig) messinggelben Blättchen, welche — je nach der Erhitzungsgeschwindigkeit — innerhalb des Temperaturintervalls 147—152° unter plötzlichem, stürmischem Aufschäumen zu einer braunschwarzen Flüssigkeit schmelzen und sich in kochendem Wasser schwer, in kaltem fast garnicht, in heissem Alkohol, siedendem Chloroform und Aceton ziemlich leicht, sehr schwer dagegen in Benzol, Aether und Ligroin (selbst beim Kochpunkt) auflösen. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung dunkel grünbraun. In ihrer procentualen Zusammensetzung unterscheidet sich diese Verbindung nicht vom Nitrosobenzol:

C_6H_5NO . Ber. C 67.29, H 4.67, N 13.08.

Gef. » 67.22, » 4.74, » 13.31. (Mittel v. 4 Analysen.)

Das Resultat der kryoskopischen Molekulargewichtsbestimmung:

$(C_6H_5NO)_2$. Mol.-Gew. 214.

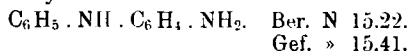
Gef. » 208, 212, 216.

führt zur Formel $C_{12}H_{10}N_2O_2$. Zur Auflösung der letzteren liefern folgende Thatsachen das nothwendige und wohl auch ausreichende Material:

¹⁾ An dieser Stelle wird nur das Resultat unserer Versuche in gedrängter Form mitgetheilt; der experimentelle Theil, ausführlich in den Dissertationen der HHrn. Büsdorf (Köln 1896) und Sand (Zürich 1898) niedergelegt, wird später im Zusammenhang mit Anderem zur Veröffentlichung gelangen.

Ein Theil des Inhalts dieser Mittheilung ist bereits vor 2 Jahren in der »Vierteljahrsschrift der naturforschenden Gesellschaft in Zürich«, Jahrg. 41, 174 abgedruckt.

1. Reductionsmittel, z. B. Zinkstaub und Wasser oder auch schweflige Säure, verwandeln die Substanz, welche wir anticipirend als Nitrosodiphenylhydroxylamin bezeichnen, in *p*-Amidodiphenylamin (Schmp. 75°). Analyse des letzteren:

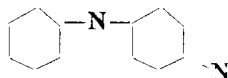


(Salicyliden-*p*-amidodiphenylamin. $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{OH}) \end{smallmatrix}$ orangegefärbte, diamantglänzende Nadeln mit bläulichem Schimmer vom Schmp. 120°.)

Bei Anwendung von schwefliger Säure erhält man zugleich *p*-Amidodiphenylaminsulfosäure (s. unten).

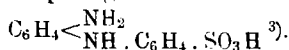
Auf einem später angegebenen Umwege gelangt man vom Nitrosodiphenylhydroxylamin auch zum Diphenylamin.

Aus der Gesamtheit dieser Thatsachen ist auf das Vorhandensein des Atomskeletts



zu schliessen.

2. Nitrosodiphenylhydroxylamin besitzt saure Eigenschaften; es löst sich leicht (mit tiefrother Farbe) in wässrigen Alkalien, ziemlich leicht auch in Ammoniak, Ammoniumcarbonat und Soda; es bildet ferner ein unlösliches, sich rasch schwärzendes, rothbraunes Silbersalz und ein ähnlich gefärbtes, ebenfalls unlösliches Bleisalz. Die sich daraus ergebende Vermuthung einer Hydroxylgruppe wird zur Gewissheit, wenn man das Verhalten des Nitrosodiphenylhydroxylamins gegen Schwefeldioxyd berücksichtigt, welches zugleich anzeigt, dass sich das Hydroxyl in Verbindung mit einem Stickstoffatom befindet, also in der Form $\text{N} \cdot \text{OH}$ vorliegt. Schwefeldioxyd wirkt nämlich ähnlich ein wie auf Phenylhydroxylamin¹⁾: es erzeugt (neben *p*-Amidodiphenylamin) *p*-Amidodiphenylaminsulfosäure. Da erfahrungsgemäss nur Hydroxylamine (bei der von uns benutzten Versuchsanordnung) durch schweflige Säure in Amidosulfonsäuren umgewandelt werden, so ist unsere Substanz als substituirtes Hydroxylamin anzusprechen. Die auf diesem Wege dargestellte *p*-Amidodiphenylaminsulfosäure ist von den schon bekannten²⁾ Körpern gleicher Zusammensetzung verschieden.



¹⁾ Vgl. Vierteljahrscr. der Züricher Naturforsch. Gesell. 1896, S. 176; ferner Bamberger und Hindermann, diese Berichte 30, 654; Brettschneider, Journ. f. prakt. Chem. 55, 285.

²⁾ D. R.-P. 49853 der Höchstler Farbwerke und Paul Fischer, diese Berichte 24, 3800.

³⁾ Die Stellung der Sulfogruppe in dieser Formel ist willkürlich angenommen.

Ber. S 12.12, N 10.6.

Gef. » 12.15, » 9.79.

Dass das vorliegende Präparat in der That eine Sulfonsäure des *p*-Amidodiphenylamins¹⁾ darstellt, ergibt sich nicht nur daraus, dass es die charakteristischen Farbenreactionen dieser Base zeigt und zu Chinon oxydirbar ist, sondern vor allem aus der Thatsache, dass es, mit Chlorammonium trocken destillirt, zu einem Körper desulfonirt wird, dessen Identität mit *p*-Amidodiphenylamin leicht festzustellen war.

Die durch die Wirkungsart der schwefligen Säure bewiesene Gegenwart einer (mit dem Stickstoffatom verbundenen) Hydroxylgruppe konnte überdies durch Darstellung einer Monoacetylverbindung des Nitrosodiphenylhydroxylamins bestätigt werden; dieselbe bildet dunkelgelbe, glänzende Kryställchen, welche sich in organischen Solventien leichter, als die Stammsubstanz auflösen und je nach der Art des Erhitzens innerhalb der Grenzen 146 — 157° schmelzen.

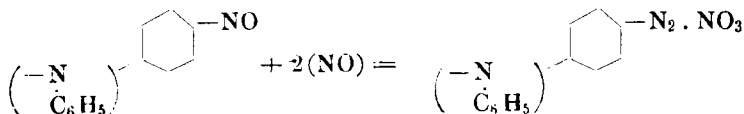
Analyse:

C₁₂H₉(CO·CH₃)N₂O₂. Ber. C 65.62, H 4.68, N 10.93.

Gef. » 65.82, » 5.00, » 11.19, 11.12.

Die Verbindung ist auffallend leicht verseifbar²⁾.

3. Ueber die Bindungsart des zweiten Stickstoffatoms in unserem »Nitrosodiphenylhydroxylamin« giebt ihr Verhalten gegen Stickoxyd Auskunft, welches ein in glänzenden gelben, beim Erhitzen schwach verpuffenden Nadeln krystallisirendes Salz — seinem ganzen Verhalten nach ein Diazoniumnitrat — erzeugt; dieser Befund erlaubt nach den kürzlich³⁾ mitgetheilten Versuchen über Nitrosobenzol den Rückschluss auf eine C-Nitrosobindung:



1) Neben dieser findet sich unter den Producten der Einwirkung von Schwefeldioxyd auf Nitrosodiphenylhydroxylamin noch eine zweite Amidosulfonsäure, deren Natur nicht ermittelt werden konnte. Näheres in der Dissertat. von H. Sand, S. 75.

2) Benzolsulfochlorid und Natronlauge verwandeln Nitrosodiphenylhydroxylamin in eine in orangegelben Nadeln vom Schmp. 136° krystallisirende Verbindung, welche (der Analyse zu Folge) nicht das erwartete Benzolsulfoderivat ist. Die Natur dieser Substanz ist noch aufzuklären. Näheres bei Büsdorf, Dissert. S. 64.

3) Diese Berichte 30, 508. Hr. Jacob Kunz hat inzwischen die Einwirkung der Stickstoffoxyde auf einige andere Nitrosoalphyly untersucht und den von mir beim Nitrosobenzol erzielten analoge Resultate erhalten. Er berichtet über dieselben in der indirect nachfolgenden Mittheilung.

Die Natur des Diazoniumnitrats trat sofort zu Tage, als dasselbe mit Alkohol zersetzt wurde: es entstand Diphenylamin; Stickoxyd hatte also (indem es zugleich reducirend wirkte) das Nitrosodiphenylhydroxylamin in Diazodiphenylaminnitrat verwandelt. Der letzte Zweifel über die Natur des letzteren musste schwinden, als der aus dem Diazoniumsalz herstellbare β -Naphtholfarbstoff untersucht wurde; er bildet ein braunschwarzes, sammtartiges Krystallpulver vom Schmp. 164–165° von sehr charakteristischen, optischen Eigenschaften, welches die der Formel $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot N_2 \cdot C_{10}H_6(OH)$ entsprechende Zusammensetzung zeigt:

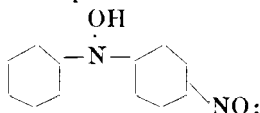
Ber. C 77.86, H 5.02, N 12.39.

Gef. » 77.21, 77.33, » 5.16, 5.03, » 12.21.

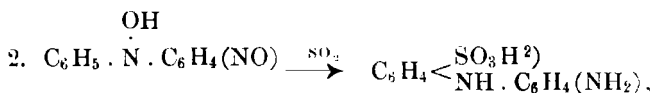
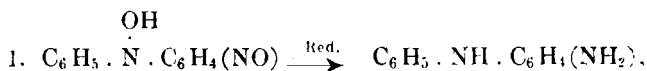
und sich in nichts von dem Diphenylaminazonaphthol unterscheidet, welches wir Vergleichs halber aus *p*-Diazodiphenylaminsulfat darstellten.

Auch mittels salpetriger Säure lässt sich das »Nitrosodiphenylhydroxylamin« — gerade wie Nitrosobenzol — diazotiren; die Diazolösung scheidet auf Zusatz von alkalischem β -Naphthol ein Gemisch von Farbstoffen ab, unter welchen sich auch der oben beschriebene zu befinden scheint.

Fasst man das unter 1. bis 3. geschilderte Verhalten des aus Nitrosobenzol unter der Einwirkung concentrirter Schwefelsäure entstehenden Körpers, $C_{12}H_{10}N_2O_2$, in eine Formel zusammen, so ergibt sich als nächstliegende¹⁾ die, welcher der Name »*p*-Nitrosodiphenylhydroxylamin« entspricht:

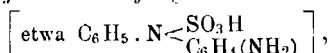


sie schliesst sich hinreichend eng an alle oben erörterten Reactionen an:



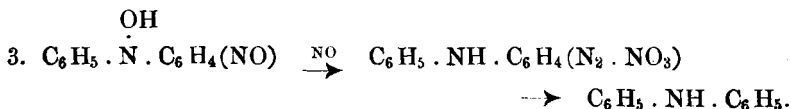
¹⁾ Ueber andere, weniger wahrscheinliche Formeln vgl. die Dissertation von Sand, S. 17.

²⁾ deren Bildung jedenfalls diejenige einer Sulfaminsäure,

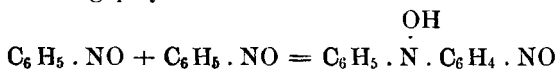


vorausgeht; vgl. Bamberger und Hindermann, diese Berichte 30, 654 und ferner Bamberger und Kunz, diese Berichte 30, 2276.

Ueber die Stellung der Sulfogruppe vgl. Note 3) auf vorhergehender Seite.



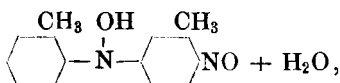
Die Wirkung der englischen Schwefelsäure auf Nitrosobenzol ist also eine aldolartig polymerisirende:



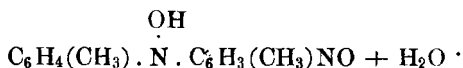
und deutet, wie so manches Andere, auf einen aldehydartigen Zug im Charakter des Nitrosobenzols.

Dass an dem Polymerisationsprocess, welchen das Letztere unter der Einwirkung der Schwefelsäure erleidet, das zum Nitrosoradical in Parastellung¹⁾ befindliche Wasserstoffatom betheilt ist, ersieht man aus dem Umstand, dass Paranitrosotoluol nicht, wohl aber Ortho- und, wie es scheint, auch Meta-Nitrosotoluol²⁾ in analoger Weise polymerisierbar sind. Das

*4-Nitroso-2'-3-Ditolyhydroxylamin*³⁾,



aus *o*-Nitrosotoluol und concentrirter Schwefelsäure sich bildend, stellt glänzende hellgelbe Nadeln dar, welche sich in kaltem Wasser äusserst wenig, sehr leicht in Alkohol, etwas schwieriger in Benzol und noch schwerer in Ligroin lösen und dem oben besprochenen Hydroxylaminabkömmling sehr ähnlich sind — auch darin, dass sie sich leicht mit tiefrother Farbe in Alkalien lösen, um auf Säurezusatz wieder auszufallen. Ein wesentlicher Unterschied zeigt sich nur in der Zusammensetzung, denn das Tolylderivat besitzt die Formel:

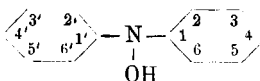


Ber. C 64.62, H 6.15, N 10.77.
Gef. » 65.52, 64.70, 64.60, 64.69, » 6.37, 6.03, 6.54, 6.26, » 11.09.

¹⁾ Ueber eine scheinbare Ausnahme vgl. den Schluss dieser Mittheilung.

²⁾ Welches noch genauer zu untersuchen ist. Auch aus Metabromnitrosobenzol erzeugt concentrirte Schwefelsäure ein (bisher nicht untersuchtes) in Alkalien mit rother Farbe lösliches, gelbes Product, das (seinem Verhalten nach zu urtheilen) offenbar Dibromnitrosodiphenylhydroxylamin ist.

³⁾ Dieser Bezeichnung liegt das Schema



zu Grunde.

Auf diesen unerwarteten Gehalt an einem Molekül Wasser ist vielleicht die Unschärfe des Zersetzungspunkts zurückzuführen, welcher bei etwa 130° lag, bisweilen jedoch auch höher, bisweilen niedriger gefunden wurde; auch der Schmelzpunkt war bei Präparaten verschiedener Darstellung nicht völlig übereinstimmend und schwankte zwischen 110 und 115°. An der Reinheit der Substanz und an ihrer obiger Formel entsprechenden Zusammensetzung ist um so weniger zu zweifeln, als auch ein aus der reinen Benzoylverbindung durch Verseifen mit Alkalien hergestelltes Präparat die genannten Eigenschaften zeigte. Es gab bei der Analyse folgende Zahlen:

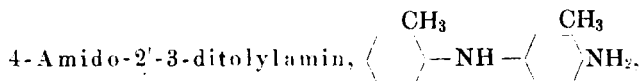
$C_{14}H_{14}N_2O_2, H_2O$. Ber. C 64.62, H 6.15,
Gef. » 64.46, 64.47, » 6.52, 6.68.

Benzoylverbindung, $C_6H_4(CH_3) \cdot N \cdot C_6H_3(CH_3)NO$. Hell-
O. COC_6H_5

gelbe, glänzende Nadeln, welche unter Braunfärbung und Aufschäumen bei 181—182° schmelzen. Leicht löslich in Benzol, schwer in Aether, kaltem Alkohol und Ligroin, unlöslich in Wasser.

Ber. C 72.83, H 5.20, N 8.09.
Gef. » 72.65, 72.43, 72.19, » 5.60, 5.62, 5.12, » 8.29.

Sehr leicht verseifbar; daher sofortige Rothfärbung bei Zusatz von Laugen zur alkoholischen Lösung.



das Reductionsproduct des Nitrosoditolylhydroxylamins, bildet prachtvoll glasglänzende, farblose Prismen vom Schmp. 63—64°, welche mit dem niederen Homologen, dem *p*-Amidodiphenylamin, die Eigenschaft ausserordentlicher Luftempfindlichkeit theilen, wenn sie nicht vollständig rein und trocken sind.

$C_{14}H_{16}N_2$. Ber. N 13.20. Gef. N 13.03.

Die Base resp. ihre Lösung in Säuren zeigt die charakteristischen Reactionen paraamidirter Diphenylamine:

Nitrit ruft intensive, bald zu Gelb verblassende Röthung hervor.

Ferrichlorid färbt erst granatroth und scheidet bald einen Brei grüner Flocken aus; beim Erwärmen erhält man eine klare, gelbe, intensiv nach Chinon riechende Flüssigkeit; in verdünnterer Lösung entsteht eine violet-rothe Färbung, die beim Erwärmen in Gelb umschlägt.

Chlorkalk ruft in der Lösung des Dihydrochlorids eine ziegelrothe, durch Säuren gelb werdende Fällung hervor.

Hydrochlorid und Sulfat der Base sind in kaltem Wasser schwer löslich und krystallisiren beim Abkühlen der heissen Lösungen schön und reichlich aus.

Acetylverbindung, $C_6H_4(CH_3).NH.C_6H_3(CH_3).NH(COCH_3)$.
Weisse, silberglänzende, bei 122.5^0 schmelzende Blättchen. leicht löslich in Benzol, schwieriger in Ligroin.

Ber. C 75.59, H 7.09.

Gef. » 75.96, » 7.37.

Salicyliden-Amidoditolylamin.

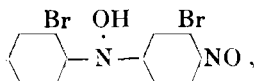
$C_6H_4(CH_3).NH.C_6H_3(CH_3).N:CH.C_6H_4(OH)$.

Goldgelbe, glänzende, bei 112^0 schmelzende Blättchen, sehr leicht in Benzol, Alkohol, Aether, ziemlich leicht in Ligroin löslich. Von Alkalien werden sie nur unter bestimmten Bedingungen aufgenommen, da die Salze durch Wasser grossentheils hydrolytisch zerlegt werden.

Ber. C 79.75, H 6.33, N 8.86.

Gef. » 79.72, » 6.61, » 9.34, 8.98.

4-Nitroso-2'-3-dibromdiphenylhydroxylamin.



— das durch englische Schwefelsäure leicht zu erzeugende Polymere des *o*-Bromnitrosobenzols¹⁾ — krystallisirt in goldgelben, seidenglänzenden, verfilzten Nadeln, welche je nach dem Tempo des Erhitzens innerhalb des Intervalls $118—123^0$ unter Aufschäumen und Braunfärbung schmelzen und sich in Alkohol sehr leicht, in Eisessig und Benzol etwas schwerer und noch schwieriger in Ligroin lösen; Wasser nimmt sie in der Kälte sehr spärlich, reichlicher beim Kochen auf. Alkalien und concentrirte Schwefelsäure lösen mit tiefrother Farbe; Eisenchlorid bräunt die alkoholische Lösung.

$C_{12}H_8N_2O_2Br_2$. Ber. C 38.70, H 2.16, Br 43.0.

Gef. » 38.64, » 2.56, » 42.3, 42.44.

Acetylverbindung, $C_6H_4Br.N.C_6H_3Br(NO)$. Granatrothe,
O . COCH₃

diamantglänzende Prismen mit violetter Oberflächenschimmer, welche in Benzol sehr leicht, etwas schwieriger in Eisessig und Alkohol löslich sind und bei $144—145^0$ unter Aufschäumen zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen²⁾.

Ber. Br 38.65. Gef. Br 38.34.

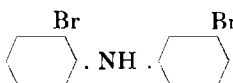
¹⁾ Dasselbe bildet farblose, atlasglänzende, platte Nadeln vom Schmp. $97.5—98^0$, welche im geschmolzenen und gelösten Zustand grün sind und die Klasseneigenschaften der Nitrosoalphenyle zeigen, vgl. Vierteljahrschrift der Züricher naturf. Gesellsch. 1896, p. 181.

Analyse: Ber. Br 43.01. Mol.-Gew. Ber. 186.

Gef. » 43.16.

Gef. 159—162.

²⁾ Auch dieser Schmelzpunkt ist etwas von der Art des Erhitzens abhängig.

4-Amido-2'-3-dibromdiphenylamin, .NH₂.

Aus dem eben beschriebenen Hydroxylaminderivat durch Reduktionsmittel entstehend, krystallisirt aus Ligroin in weissen, harten, gruppenweis vereinigten, glasglänzenden Nadeln vom Schmp. 70°, bezüglich deren Luftempfindlichkeit die bei dem analogen Methylkörper gemachte Bemerkung gilt.

Chlorhydrat und Sulfat sind in kaltem Wasser schwer löslich und zur Reinigung der Base geeignet. Analyse des Sulfats:

$2(C_{12}H_{10}N_2Br_2) \cdot H_2SO_4$. Ber. H_2SO_4 12.64. Gef. H_2SO_4 12.40.

Eisenchlorid erzeugt in der sauren Lösung ein intensives Fuchsinroth, das beim Kochen verschwindet, indem zugleich Chinongeruch auftritt. Das Chlorhydrat ist zu schwer löslich, als dass man in seiner Lösung (wie in der des *p*-Amido-Diphenyl- und -Ditolyl-Amins) die Abscheidung blaugrüner Flocken erzielen könnte; übergiesst man aber die Base mit Salzsäure und lässt einige Zeit mit etwas Eisenchlorid stehen, so bedeckt sich der auf dem Boden lagernde ungelöste Theil mit einer grünen Schicht.

Natriumnitrit ruft in der sauren Lösung eine tiefrothe, bald zu Gelb verblassende Färbung hervor.

Chlorkalk färbt die neutrale Lösung des Sulfats braunroth; beim Ansäuern verschwindet die Farbe.

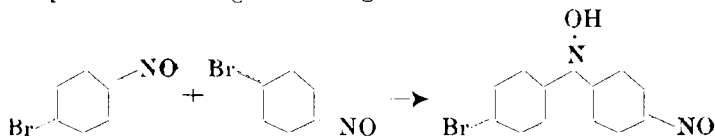
Charakteristisch ist folgende Reaction: schmilzt man einige Körnchen der Base im Probirrohr, so tritt plötzliches Aufschäumen ein; extrahirt man nun mit Alkohol, so nimmt derselbe eine intensiv blaue Farbe an. (Unterschied von den nichtbromirten *p*-Amidodiphenylaminen s. oben.)

Nach den einleitenden Erörterungen ist Paranitrosotoluol zu der Aldolpolymerisation, welche Nitrosoalphyle mit »freiem Parapunkt« unter dem Einfluss der Schwefelsäure erleiden, nicht befähigt. Wir¹⁾ waren daher überrascht, auch aus dem Parabromnitrosobenzol mittels Schwefelsäure ein Product zu erhalten, das sich seinen Eigenschaften nach als genaues Analogon der in dieser Abhandlung beschriebenen Nitrosodialphylhydroxylamine erwies.

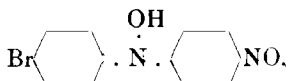
Dieser Körper aber, welcher die Richtigkeit unserer Interpretation anfangs in Frage zu stellen schien, wurde bei weiterer Untersuchung zu einer neuen Stütze derselben, denn die Analyse zeigte, dass eins

¹⁾ Dieser Versuch ist gemeinschaftlich mit Hrn. Dr. Stiegelmann ausgeführt worden; vgl. dessen Dissertation (Strassburg 1896), S. 59 u. 106.

der zur Nitrosogruppe paraständigen Bromatome, um den Polymerisationsprocess zu ermöglichen, ausgeschieden war:



4-Nitroso-4'-bromdiphenylhydroxylamin,



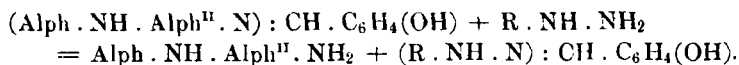
neben anderen Producten¹⁾ aus *p*-Bromnitrosobenzol und concentrirter Schwefelsäure in recht geringer Menge entstehend, ist ein gelblich grünes, unter Zersetzung bei 154° schmelzendes Pulver, leicht in Alkohol und Eisessig, schwer dagegen in Aether, Benzol, Toluol und Ligroin löslich; aus erkaltendem Wasser scheidet es sich in grünstichig gelben Flocken aus. In Alkalien mit rother Farbe löslich und durch Säuren wieder fällbar.

$\text{C}_{12}\text{H}_9\text{BrN}_2\text{O}_2$. Ber. Br 27.30. Gef. Br 28.18, 28.33.

Zinkstaub und kochendes Wasser reduciren die Substanz zu einer Base, welche sämmtliche charakteristische Reactionen paraamidirter Diphenylamine (gegenüber salpetriger Säure, Eisenchlorid etc.) in so zweifelloser Weise zu erkennen giebt, dass wir sie auch ohne analytische Belege als bromirtes Paraamidodiphenylamin ansprechen zu dürfen glauben — um so mehr, als auch ihr gut krystallisirendes Sulfat die den Sulfaten der genannten Körperklasse eigenthümliche Schwerlöslichkeit zeigt.

Anhang.

Gelegentlich der Untersuchung verschiedener *p*-Amidodiphenylamine (s. oben) machten wir die zufällige Beobachtung, dass ihre Salicylidenverbindungen durch Aldehydhydrazine im Sinne folgender Gleichung zerlegt werden:



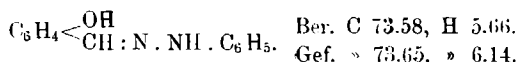
Der zweierthige Rest des Amidodiphenylamins wird also durch denjenigen des Hydrazins deplacirt.

Salicyliden-*p*-amidodiphenylamin und Phenylhydrazin setzen sich zu Salicylphenylhydrazon und *p*-Amidodiphenylamin um, wenn man sie im Verhältniss gleicher Moleküle bei Gegenwart von

¹⁾ Näheres wird später mitgetheilt werden.

Alkohol kurze Zeit kocht. Die Trennung beider Reactionsproducte ist in der Dissertation von Hrn. Sand angegeben.

Das Salicylaldehydrazon — rein weisse¹⁾, am Licht sich schwach röthende, in Alkalien mit hellgelber Farbe lösliche Nadeln vom Schmp. 143—144° — gab bei der Analyse:



Salicyliden-*p*-amidodiphenylamin und *p*-Nitrophenylhydrazin

liefern in analoger Weise neben *p*-Amidodiphenylamin Salicyl-*p*-nitrophenylaldehydrazon. Letzteres bildet, je nachdem es sich in der Hitze oder Kälte ausscheidet, orange- oder ziegel-rothe Nadeln vom Schmp. 223°, welche sich leicht in Alkohol, ziemlich schwer in Benzol lösen.

Alkalien nehmen die Verbindung mit tiefrother Farbe auf.

Salicyliden-*p*-amidoditolylamin und Phenylhydrazin erzeugen Salicylphenylaldehydrazon (Schmp. 143—144°) und *p*-Amiditolylamin (Schmp. 63—64°).

Die Untersuchungen über Nitrosoalphylye werden fortgesetzt.

Zürich. Analyt.-chemisches Laboratorium des eidgenöss. Polytechnicums.

251. Eug. Bamberger und Fred Tschirner: Zur Oxydation des Anilins.

[Vorläufige Mittheilung von E. Bamberger.]

(Eingegangen am 13. Juni.)

Die zahlreichen auf chemischem Wege dargestellten Oxydationsproducte des Anilins — Azobenzol, Benzochinon, Dianilidochinonanilid, Indulin, Anilinschwarz etc. — sind sämtlich Producte eines mehr oder minder tiefgreifenden, oxydativen Eingriffs und offenbar Umwandlungsformen einfacherer Stoffe, welche als erste Oxydationsphasen anzusehen, als solche bisher aber nicht isolirt worden sind. Andeutungen, wie man zu denselben gelangen kann, ergaben sich mir bei näherer Verfolgung einiger, vor vielen Jahren gemachter Beobachtungen über das Verhalten des Anilins gegen verschiedene Oxydationsmittel.

¹⁾ Nicht gelbe, wie E. Fischer (diese Berichte 17, 575) und Rössing (diese Berichte 17, 3004) angeben.