

63. R. Nietzki und W. Geese:
Ueber Oxydationsproducte des Dichinoyltetroxims.

(Eingegangen am 11. Februar.)

1. Tetrannitrosobenzol.

Die leichte Ueberführbarkeit der Chinondioxime in die sogenannten Dinitrosokörper hat wohl schon vielfach zu Versuchen geführt, aus dem Goldschmidt'schen Dichinoyltetroxim analoge Oxydationsproducte herzustellen.

So berichtet Goldschmidt¹⁾), dass ihm eine Oxydation dieses Körpers mit Ferricyankalium, dem hier meist angewandten Mittel, nicht gelungen ist.

Auch wir sind Anfangs nicht glücklicher gewesen, gelangten aber schliesslich durch Anwendung von unterchlorigsaurem Natrium zum Ziele.

Löst man das Tetroxim in ziemlich concentrirter Sodalösung und fügt unter Eiskühlung eine in gewöhnlicher Weise bereitete Lösung von Natriumhypochlorit hinzu, so entsteht sofort ein fast farbloser, flockiger Niederschlag, welcher abfiltrirt und mit Wasser gewaschen wird. Der entstandene Körper ist in Wasser und Alkalien unlöslich, löst sich aber leicht in Alkohol und krystallisiert daraus in farblosen, bei 93° schmelzenden Nadeln, welche bei hoher Temperatur schwach verpuffen. Die Analyse zeigte, dass hier die vier Wasserstoffatome des Tetroxims abgespalten und ein Tetrannitrosokörper gebildet war:



Auch hier muss wohl, wie in den Dinitrosobenzolen, eine Sauerstoffbindung der benachbarten Nitrosogruppen angenommen werden.

Leider entsteht der Körper in sehr schlechter Ausbeute, und es gelang nicht, dieselbe höher als auf 20—25 p.Ct. zu steigern.

$\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_4$. Ber. C 37.1, H 1.1, N 28.8.
Gef. » 37.3, 37.2, » 1.6, 1.7, » 29.1.

Durch Reduction mit Zinnchlorür wird die Substanz, ebenso wie das Tetroxim, in das von Nietzki und Schmidt entdeckte benachbarte Tetramidobenzol übergeführt.

2. Tetrannitroso-nitro-benzol.

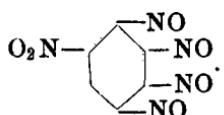
Wir versuchten nun, das Tetrannitrosobenzol durch Oxydation mit Salpetersäure in das entsprechende Tetrannitrobenzol überzuführen, doch zeigte sich, dass der Körper eine ausserordentliche Widerstands-

¹⁾ Diese Berichte 20, 1607.

fähigkeit gegen diese Säure besass. Selbst nach Erwärmung mit der stärksten Salpetersäure (von 1.52 spec. Gew.) konnte der Körper aus der Lösung durch Wasser wieder unverändert abgeschieden werden. Erst stundenlanges Kochen mit dieser Säure brachte eine Veränderung hervor, die dann aber auch mit einer Zerstörung des grössten Theils der Substanz verbunden war. Wasser fällt aus der Säure eine neue Substanz aus, welche durch Krystallisation aus Alkohol oder Eisessig in gelben, bei 158° schmelzenden Nadeln erhalten werden konnte. Wie schon bemerkt, ist die Ausbeute sehr schlecht, da der bei weitem grösste Theil des Tetranitrosobenzols verbrannt wird. Die Analyse führte zu der merkwürdigen Thatsache, dass bier die Nitrosogruppen völlig intakt geblieben, in das Tetranitrosobenzol aber eine neue Nitrogruppe eingetreten war.

$C_6H N_5 O_6$. Ber. C 30.1, H 0.5, N 29.3.
Gef. » 30.22, 30.4, » 1.2, 0.95, » 29.4.

Der Körper ist somit ein Tetranitroso-Nitrobenzol von folgender Constitution:



3. Oxydation des Dichinoyltetroxims mit Salpetersäure.

Schon vor längerer Zeit haben wir Versuche zur Oxydation des Tetroxims mit Salpetersäure angestellt und dabei einen Körper in kleinen Mengen erhalten, welcher sich als das von Nietzki und Blumenthal dargestellte Tetranitrophenol erwies. Kehrmann¹⁾ erwähnt ein aus den Producten dieser Reaction dargestelltes Kaliumsalz, dessen mitgetheilte Analysen vermuten lassen, dass er ebenfalls das Tetranitrophenolkalium in Händen hatte. Es muss nun hier die Frage aufgeworfen werden: Entsteht Tetranitrophenol wirklich aus reinem Tetroxim oder beruht seine Bildung auf der Gegenwart von kleinen Mengen des Trioxims²⁾? Wir suchten nun ein völlig reines Tetroxim darzustellen, indem wir das nach Goldschmidt's Methode erhaltene Product wiederholt mit neuen Mengen von salzaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung kochten. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahl:

Ber. N 29.3. Gef. N 29.4.

Nach einigen Versuchen wurde mit dem Tetroxim folgendermaassen verfahren:

Man röhrt dasselbe mit Wasser zu einem Brei an und tropft allmählich so lange Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.40 hinzu, bis Alles in Lösung geht. Durch Kühlung wird dabei die Temperatur etwa auf

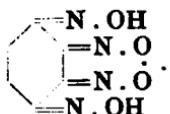
¹⁾ Diese Berichte 23, 2815.

²⁾ Diese Berichte 30, 181.

35—40° gehalten. Beim Eintragen von Eis scheiden sich gelbe Flocken ab, welche sich beim Abfiltriren zu harzartigen Klumpen vereinigen. Werden diese in heissem Alkohol gelöst, so krystallisiren beim Erkalten schöne, dunkelgelbe Nadeln. Der gereinigte Körper schmilzt bei 68° und ist zum Unterschied vom Tetranitrosobenzol in Alkalien leicht löslich. Die alkalische Lösung absorbirt aber aus der Luft Sauerstoff, und es scheidet sich bald ein Niederschlag ab. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol wurden aus diesem bei 93° schmelzende Nadeln erhalten, welche alle Eigenschaften des Tetranitrosobenzols zeigten. Die Analyse der bei 68° schmelzenden Substanz führte zu der Formel $C_6H_4N_4O_4$.

Ber. C 36.7, H 2.04, N 28.6.
Gef. » 36.9, 36.8, » 2.4, 2.8, » 28.7.

Der entstandene Körper ist mithin um zwei Wasserstoffatome ärmer als das Tetroxim, um zwei Wasserstoffatome reicher als das Tetranitrosobenzol. Er ist demnach das Dinitroso-Dioxim von der Formel:



Basel, Januar 1899.

64. J. W. Brühl: Notiz über die Constitution des Hydroxylamins.

(Eingegangen am 18. Februar.)

Im zweiten Hefte der diesjährigen »Berichte«, Seite 241, veröffentlicht Hr. Tanatar einen Aufsatz: Zur Kenntniss des Hydroxylamins. Er beschreibt darin einige von ihm beobachtete Reactionen des Hydroxylamins: 1. die Oxydirbarkeit der schwefligen Säure zu Schwefelsäure¹⁾, 2. die Bildung von Ammoniak und Stickstoff mittels Phosphorchlorid, und 3. die Entstehung von Stickstoff und etwas Salpetersäure mittels Wasserstoffhyperoxyd. Auf Grund dieses Verhaltens schliesst Hr. Tanatar, dass Hydroxylamin Ähnlichkeit mit Wasserstoffhyperoxyd besitze.

Meines Erachtens sagen die obigen Reactionen betreffs der Constitution des Hydroxylamins garnichts aus, sie sind ebenso mit den Formeln $H_2N \cdot OH$ wie $H_3N : O$ und mit jedem anderen Structurschema vereinbar.

¹⁾ Nach Raschig (diese Berichte 32 (1899), 394) ist diese Beobachtung unrichtig.