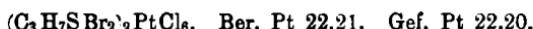


Das Chlorplatinat wurde als lange, schmale, in Wasser schwerlösliche Nadeln erhalten.



**Dimethyl dichlormethylsulfinverbindungen,**  
 $(CH_3)_2(CHCl_4)S\text{Ac}.$

Chlor wirkte (langsam in der Kälte, schneller beim Erwärmen) auf eine achtprozentige Lösung von Dimethylthetinchlorid ein, bis das Chlorid dieses Sulfins entstanden war, wonach weiteres Einleiten von Chlor keine Reaction mehr veranlasste. Das Chloroplatinat fiel in feinen, glänzenden Schüppchen aus.



Upsala, Universitätslaboratorium.

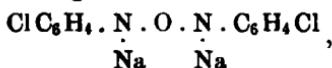
---

**442. Julius Schmidt: Ueber die Reduction des Nitrobenzols mit Natrium.**

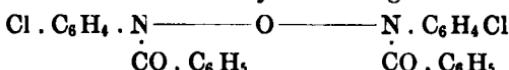
(Eingegangen am 23. Oktober.)

A. W. Hofmann und A. Geyger<sup>1)</sup> haben durch Einwirkung von Natrium auf ätherische Lösungen von Chlor- und Brom-Nitrobenzol, sowie von Chlornitrotoluol eigenthümliche Verbindungen erhalten, bei welchen Natrium in die Nitrogruppe eingetreten sein musste.

Speciell die Verbindung des *p*-Chlornitrobenzols mit Natrium, ein schwarzer, äusserst leicht zersetlicher Körper, wurde in ihren Umsetzungen genauer verfolgt, und aus diesen für die Substanz unter Vorbehalt die Formel aufgestellt:



welche ihre Stütze hauptsächlich in der durch Einwirkung von Benzoylchlorid erhaltenen Dibenzoylverbindung



fand.

Am Schluss der Abhandlung findet sich die Bemerkung, dass es auf keinerlei Weise gelang, aus Nitrobenzol in ätherischer Lösung die entsprechende schwarze Metallverbindung hervorzubringen.

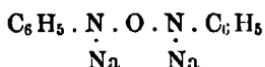
---

<sup>1)</sup> Diese Berichte 5, 915.

Die Verfasser schreiben<sup>1)</sup>: »Schliesslich wollen wir noch bemerken, dass alle Versuche, aus Nitrobenzol in ätherischer Lösung eine schwarze Metallverbindung hervorzubringen, fehlgeschlagen sind. Metallisches Natrium übt auf in wasserfreiem Aether gelöstes Nitrobenzol kaum irgend welche Wirkung aus.«

Wie ich im Folgenden zeigen werde, trifft das nicht zu.

Vor zwei Jahren hat dann Walther Löb<sup>2)</sup> gezeigt, dass die Erzeugung der Metallverbindung des Nitrobenzols leicht gelingt, wenn man eine Lösung von Nitrobenzol in Toluol in eine Suspension von fein vertheiltem metallischem Natrium in siedendem Toluol eingesetzt. Er hat die Verbindung nur flüchtig untersucht und lässt die Frage offen, ob ihr die Formel

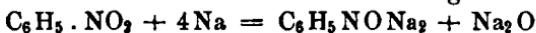


zukommt.

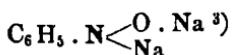
Durch eine zufällige Beobachtung wurde ich darauf aufmerksam, dass Natrium auch auf die ätherische Lösung des Nitrobenzols bei gewöhnlicher Temperatur reagirt, entgegen den Angaben von A. W. Hofmann und Geyger.

Ich habe dann, im Einverständniss mit Hrn. Walther Löb, dem ich auch an dieser Stelle für sein liebenswürdiges Entgegenkommen danke, diese merkwürdige Reaction eingehend studirt und gebe die dabei erhaltenen Resultate in Nachfolgendem wieder.

Die Reaction verläuft im Sinne der Gleichung:



und ergiebt neben Natriumoxyd eine Verbindung, die höchstwahrscheinlich ein Dinatriumderivat des  $\beta$ -Phenylhydroxylamins von der Formel



darstellt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 5, 915.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 1572.

<sup>3)</sup> Die Formel beansprucht nur den Werth einer Veranschaulichung der bei der Untersuchung dieser Verbindung beobachteten Thatsachen. Sie soll nicht als endgültig festgestellter Ausdruck für die wirkliche Constitution derselben gelten. Es ist nicht ausgeschlossen, dass der Verbindung die Formel  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{cases} \text{Na}^3 \\ \text{O} \end{cases}$  zukommt, sodass sie als ein Dinatriumderivat des hypothetischen Anilinoxyds,  $\text{C}_6\text{H}_5 \text{N} \begin{cases} \text{H}_2 \\ \text{O} \end{cases}$ , der desmotropen Form des  $\beta$ -Phenylhydroxylamins,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{cases} \text{H} \\ \text{OH} \end{cases}$ , zu betrachten wäre. Dem würde natürlich die Thatsache nicht wider-sprechen, dass das Salz das Verhalten eines Phenylhydroxylaminderivats zeigt, und auch bei der Zersetzung mit Säuren, vielleicht zu Folge Isomerisation des zunächst entstehenden Anilinoxydes, Phenylhydroxyl-

Dieselbe entsteht immer, gleichgültig, ob man ein Aequivalent Natrium, zwei, drei oder vier Aequivalente desselben auf ein Molekül Nitrobenzol einwirken lässt. Ist die angewandte Natriummenge geringer, als die von obiger Gleichung geforderte, so bleibt das überschüssige Nitrobenzol unverändert und kann zurückgewonnen werden.

Die Reaction verläuft langsam bei der Einwirkung von Natriumdräht auf die ätherische Lösung des Nitrobenzols bei gewöhnlicher Temperatur. Dagegen geht sie sehr rasch und energisch vor sich bei äusserer Wärmezufuhr, z. B. beim Eintragen von Natrium in die siedende Lösung des Nitrobenzols in Toluol.

*Azobenzol oder Azoxybenzol entstehen bei dieser Reaction nicht.*

Das Gemenge von Natriumoxyd und Dinatriumphenylhydroxylamin stellt ein schwarzbraunes Pulver dar, dessen Trennung in seine Bestandtheile wegen der ausserordentlichen Empfindlichkeit des Phenylhydroxylamins und seiner Derivate gegen Alkali<sup>1)</sup> nicht gelungen ist.

Die Auffassung, dass die Reaction nach der angegebenen Gleichung vor sich geht, erscheint mir jedoch aus folgenden Gründen genügend gestützt:

1. Indirekte Analyse ergab, dass stets auf ein Molekül Nitrobenzol vier Atome Natrium verbraucht werden.

2. Das Reactionsproduct zeigt die Reactionen eines Phenylhydroxylaminderivates in unzweideutiger Weise und es kann aus demselben auch Phenylhydroxylamin isolirt werden.

3. Die Anwesenheit von Natriumoxyd in dem Reactionsgemisch folgt aus verschiedenen Thatsachen. So z. B. lässt sich mit dem Reactionsproduct aus Ammoniaksalzen Ammoniak in Freiheit setzen; beim Behandeln mit Jod liefert es ausser Nitrosobenzol und Jodnatrium auch unterjodiges Natrium. Die Entstehung des letzteren muss auf die Einwirkung von Jod auf Natriumoxyd zurückgeführt werden.

Die am meisten hervortretende Eigenschaft des Dinatriumphenylhydroxylamins ist seine ausserordentliche Reduktionskraft. Sie zeigt sich deutlich in dem Umstände, dass das trockne Product beim Liegen in dicken Schichten an der Luft den Sauerstoff derselben unter Feuererscheinung und lebhafter Detonation aufnimmt.

amin liefert. (Man vergleiche Bamberger und Tschirner, diese Berichte 32, 343, Anmerk.; Hantzsch und Hilland, diese Berichte 31, 2059.)

Die zur Prüfung dieser Hypothese unternommenen Versuche werden in der heutigen Abhandlung noch nicht besprochen, weil sie noch eingehender studirt werden sollen.

Einstweilen werde ich die Verbindung der Einfachheit halber als Dinatriumphenylhydroxylamin bezeichnen.

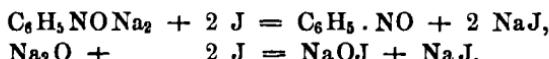
<sup>1)</sup> Man vergl. Bamberger, diese Berichte 27, 1349.

Breitet man dagegen das Reactionsproduct in dünner Schicht an der Luft aus, so verläuft die Oxydation gemässiger. Das schwarzbraune Pulver nimmt in diesem Falle allmählich eine ziegelrothe Farbe an und liefert dann bei der Zersetzung mit verdünnter Schwefelsäure Orthonitrophenol.

Das Gemenge von Natriumoxyd und Dinatriumphenylhydroxylamin löst sich leicht in Wasser mit gelbbrauner Farbe. Die wässrige Lösung reducirt ammoniakalische Silberlösung; beim Versetzen derselben mit Fehling'scher Lösung scheidet sich im ersten Moment ein schmutzig dunkelbrauner Niederschlag ab, der allmählich in Kupferoxydulhydrat übergeht<sup>1)</sup>). Die ursprünglich klare, wässrige Lösung trübt sich beim Stehen langsam unter Abscheidung von Nitrobenzoltröpfchen und nimmt dabei deutlichen Isonitrilgeruch und eine stark rothbraune Färbung an<sup>1)</sup>.

Beim vorsichtigen Behandeln des Dinatriumphenylhydroxylamins mit oxydirenden Agentien, wie Schwefelsäure und Kaliumbichromat, wird Nitrosobenzol gebildet, das sich leicht durch Wasserdampfdestillation isoliren lässt.

Die Einwirkung von Jod liefert neben Jodnatrium und unterjodigsaurem Natrium Nitrosobenzol und Nitrobenzol. Sie verläuft wohl nach den Gleichungen:



Die Entstehung von Nitrobenzol dürfte auf die weitere Oxydation des Nitrosobenzols zurückzuführen sein.

#### *Einwirkung von Natrium auf die ätherische Lösung des Nitrobenzols bei gewöhnlicher Temperatur.*

In eine Lösung von 12.3 g trocknem, frisch destillirtem Nitrobenzol in ca. 100 ccm Aether<sup>2)</sup> werden 4.6 g Natrium in Form feinen Drahtes eingepresst. Die Lösung wird, vor Feuchtigkeit und Luft geschützt, am zweckmässigsten in einem zugeschmolzenen Rohr bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen.

Das Natrium bleibt einige Zeit blank. Nach 2 Stunden ist es gelbroth angelaufen, nach 24 Stunden ist es stellenweise mit einem braunen Ueberzuge bedeckt. Innerhalb einiger Tage hat sich bereits eine grössere Menge eines schwarzbraunen Pulvers am Boden des

<sup>1)</sup> cf. Bamberger, diese Berichte 27, 1551 und 1552.

<sup>2)</sup> Sowohl zur Bereitung als auch zum Auswaschen und Aufbewahren des Dinatriumphenylhydroxylamins muss Aether benutzt werden, welcher durch Destillation über Natrium sorgfältig von Wasser und Alkohol befreit worden ist. Um ihn für den vorliegenden Zweck brauchbar zu erhalten, empfiehlt es sich, denselben über Natriumdraht im Dunkeln aufzubewahren.

Gefässes abgesetzt. Nach Verlauf von zwei bis drei Monaten, während welcher Zeit die Flüssigkeit öfters kräftig durchgeschüttelt wird, ist alles Natrium aufgebraucht.

Wegen der Selbstentzündlichkeit des Reactionsproductes sind beim Abfiltriren besondere Vorsichtsmaassregeln nothwendig. Man filtrirt unter Verwendung der Saugpumpe auf ein geräumiges Filter und wäscht mit absolutem Aether<sup>1)</sup> so lange aus, bis der Waschäther kein Nitrobenzol mehr enthält. Hierauf wird das Reactionsproduct mit Aether<sup>1)</sup> vom durchgestossenen Filter herabgespült und unter Aether aufbewahrt.

Es ist während des Abfiltrirens und Auswaschens darauf zu achten, dass das Product stets ätherfeucht bleibt, da Selbstentzündung eintritt, wenn auch nur die oberste Schicht desselben trocken wird und mit der Luft in Berührung kommt.

Das mit dem Waschäther vereinigte Filtrat wurde bei mässiger Wasserbadtemperatur eingedunstet und der Rückstand im Vacuum von den letzten Mengen Aether befreit.

Das so zurückgewonnene Nitrobenzol, dessen Reinheit durch Bestimmung des Sdp. (205°) und Analyse<sup>2)</sup> controllirt wurde, wog 5.9 g.

Somit waren verbraucht . . . . 12.3—5.9 = 6.4 g Nitrobenzol.  
Es berechnen sich auf 4.6 g Natrium,

wenn 1 Molekül Nitrobenzol vier

Atome Natrium beansprucht . . . . . 6.15 g →

Weitere derartige Bestimmungen, die unter gleichen Bedingungen in derselben Weise, wie die eben beschriebene, ausgeführt wurden, sind aus der folgenden Tabelle ersichtlich:

I. Angewandte Menge Natrium	II. Angewandte Menge Nitrobenzol	III. Zurück- gewonnene Menge Nitrobenzol	IV. Demnach ver- brauchte Menge Nitrobenzol (II—III)	V. Es berechnen sich, wenn 1 Mol. Nitro- benzol 4 Atome Natrium verbraucht
2.3 g	12.3 g	9.3 g	3.0 g	3.08 g Nitrobenzol
4.6 »	24.6 »	18.5 »	6.1 »	6.15 » »
6.9 »	36.9 »	27.8 »	9.1 »	9.1 » »
4.6 »	12.3 »	6.2 »	6.1 »	6.15 » »
4.6 »	12.3 »	6.3 »	6.0 »	6.15 » •

<sup>1)</sup> Siehe Note 2, S. 2914.

<sup>2)</sup> Analyse: 0.2048 g Sbst.: 19.4 ccm N (7°, 755 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. N 11.38. Gef. N 11.48.

Versuche, bei denen auf 1 Molekül Nitrobenzol mehr, als 2 Atome Natrium zur Verwendung kommen<sup>1)</sup>, lassen sich nicht zu quantitativen Bestimmungen verwerthen. Denn es ist in diesen Fällen sehr schwer und auch nicht erreicht worden, die letzten Mengen Natrium in Reaction zu bringen. Vielmehr wurde stets ein mit Natrium gemengtes Reactionsproduct erhalten und unverändertes Nitrobenzol zurückgewonnen. Der Grund hierfür liegt wohl darin, dass solche Versuche sehr lange Zeit (mehr als 6 Monate) in Anspruch nehmen. Dabei umhüllen sich kleine Partikelchen Natrium fest mit einer Salzkruste, von der sie durch Umschütteln nicht befreit werden können.

Es lag nahe, die Versuchsdauer dadurch abzukürzen, dass man Natrium auf die ätherische Lösung des Nitrobenzols im geschlossenen Rohr bei höherer Temperatur ( $150^{\circ}$ ) einwirken liess. Indessen mussten solche Versuche, da bei denselben bisweilen sehr heftige Explosionen eintraten, wegen allzu grosser Gefahr aufgegeben werden.

Wenn es sich darum handelt, grössere Mengen der Natriumverbindung in kurzer Zeit herzustellen, ist das von Walther Löb angegebene Verfahren — Einwirkung von Natrium auf die siedend heiße Toluollösung des Nitrobenzols — vortheilhaft. Auch hier muss stets ein Ueberschuss von Nitrobenzol angewandt werden. Quantitative Bestimmungen des zurückgewonnenen Nitrobenzols habe ich hier nicht ausgeführt wegen der Schwierigkeiten, welche die quantitative Trennung von Toluol und Nitrobenzol bietet. Auch ist die so bereitete Natriumverbindung, weil sie sich schlecht auswaschen lässt, sehr schwer von anhaftendem Toluol zu befreien.

#### *Zerlegung des Reactionsproductes durch verdünnte Salzsäure; Isolirung von Phenylhydroxylamin.*

Um aus dem Reactionsproduct Phenylhydroxylamin zu isoliren, muss dasselbe mit Säuren zerlegt werden unter gewissen Vorsichtsmaassregeln. Bei Ausserachtlassung derselben resultiren statt Phenylhydroxylamin nur Zersetzungspoducte von diesem. So wurde z. B. folgendermaassen verfahren:

Die ätherische Suspension des aus 4.6 g Natrium<sup>2)</sup> erhaltenen Reactionsproductes wurde allmählich in die dem Natrium entsprechende Menge Doppel-Normalsalzsäure (100 ccm) eingetragen<sup>3)</sup>; dabei wurde

<sup>1)</sup> Besonders wünschenswerth wäre es gewesen, den Nachweis zu erbringen, dass bei Anwendung von 4 Atomen Natrium auf 1 Molekül Nitrobenzol alles Nitrobenzol in Reaction tritt.

<sup>2)</sup> Das Natrium hatte auf die ätherische Lösung des Nitrobenzols bei gewöhnlicher Temperatur eingewirkt.

<sup>3)</sup> Man muss das Product in die Salzsäure eintragen und nicht umgekehrt verfahren, damit das Natriumoxyd, das in wässriger Lösung Phenylhydroxylamin ausserordentlich rasch zersetzt, sofort neutralisiert wird.

die Salzsäure in einer Kältemischung gekühlt, sodass die Temperatur nicht über + 5° stieg. Die Flüssigkeit wurde hierauf wiederholt mit Aether ausgeschüttelt.

Der ätherische Extract — scharf mit Chlorcalcium getrocknet — hinterliess nach dem Abdestilliren des Aethers ein braungelbes Oel. Aus demselben schieden sich nach dem Uebergiessen mit niedrig siedendem Ligroin und Abkühlen die charakteristischen, weissen Krystalle des Phenylhydroxylamins vom Schmp. 80—81° ab. Zur Reinigung wurde es in Benzol gelöst und aus der Lösung durch Petroläther wieder abgeschieden.

0.1572 g Sbst.: 18.0 ccm N (21.5°, 757 mm).

$C_6H_7NO$ . Ber. N 12.84. Gef. N 12.94.

Die Ausbeute an reinem Phenylhydroxylamin betrug 2 g, also weit weniger, als die berechnete Menge. Der Grund hierfür liegt wohl darin, dass ein Theil des Phenylhydroxylamins trotz aller Vorsicht zersetzt wird.

*Allmähliche Oxydation des Reactionsproductes durch Luft; Isolirung von o-Nitrophenol.*

Der grossen Reactionsfähigkeit des Dinatriumphenylhydroxylamins gegen Sauerstoff, welche seine Untersuchung sehr erschwert, ist bereits gedacht worden. Man kann sich von derselben, ausser durch die Selbstentzündlichkeit der Verbindung, noch dadurch überzeugen, dass man die Verbindung nach dem oben beschriebenen Verfahren unter Verwendung eines gut verschlossenen Gefäßes herstellt; öffnet man dann das Gefäß und lässt trockne Luft eintreten, so beginnt eine Umwandlung des schwarzbraunen Salzes in ein ziegelrothes, welche sich allmählich von der Oberfläche der Flüssigkeit bis an den Boden fortpflanzt.

Um die Verbindungen, die bei der langsamten Oxydation des mit Natrimumoxyd gemengten Dinatriumphenylhydroxylamins entstehen, näher zu untersuchen, wird in folgender Weise verfahren:

Durch die ätherische Suspension des aus 2.3 g Natrium erhaltenen Productes wird unter Eiskühlung trockne Luft geleitet. Das schwarzbraune Product nimmt eine ziegelrote Farbe an und ist nach mehreren Stunden oxydiert. Man filtrirt das Oxydationsproduct ab und lässt es noch einige Stunden an der Luft liegen. Es stellt dann ein rothes Pulver dar, das ammoniakalische Silberlösung und Fehling'sche Lösung in der Kälte nicht mehr reducirt.

Man zersetzt es durch Eintragen in verdünnte Schwefelsäure, wobei lebhafte Kohlensäureentwicklung eintritt. Die schwefelsaure Lösung wird mit Wasserdampf destillirt.

Aus dem Destillat konnten 1.5 g *o*-Nitrophenol vom Schmp. 45° isolirt werden.

0.1365 g Sbst.: 11.7 ccm N (7°, 755 mm).

$C_6H_5NO_3$ . Ber. N 10.07. Gef. N 10.32.

Dem Destillationsrückstand konnte durch Aether ein dunkelbraunes Oel (1 g) entzogen werden, aus dem sich jedoch, auch bei Wiederholung des Versuches in grösserem Maassstabe, keine reinen Producte isoliren liessen.

Somit war durch Oxydation des Dinatriumphenylhydroxylamins bei Gegenwart von Natriumoxyd *o*-Nitrophenol in einer Ausbeute von ca. 50 % von angewandtem Nitrobenzol erhalten worden. In welcher Weise diese merkwürdige Oxydation vor sich geht, dürfte experimentell schwer festzustellen sein.

Bemerkenswerth ist, dass bei der Zerlegung des Oxydationsproductes mit verdünnter Schwefelsäure *Ortho*- und nicht *Para*-Nitrophenol entsteht. Denn Phenylhydroxylamin lagert sich bei der Einwirkung wässriger Schwefelsäure lediglich in *Para*-Amidophenol um<sup>1)</sup>; nur bei der Einwirkung alkoholischer Schwefelsäure auf Phenylhydroxylamin entstehen *Ortho*- und *Para*-Amidophenol neben einander in ungefähr gleichen Mengen<sup>2)</sup>.

#### *Oxydation des Reactionsproductes mit Kalumbichromat und Schwefelsäure; Isolirung von Nitrosobenzol.*

Das Phenylhydroxylamin kann nach Bamberger<sup>3)</sup> durch die verschiedenartigsten Oxydationsmittel auf leichte Weise und in vorzüglicher Ausbeute in Nitrosobenzol übergeführt werden.

Auch das aus Nitrobenzol erhaltene Dinatriumderivat des Phenylhydroxylamins ergiebt reichliche Mengen Nitrosobenzol, wenn man bei der Oxydation desselben folgendermaassen verfährt<sup>3)</sup>:

Das ätherfeuchte, aus 2.3 g Natrium erhaltene Reactionsproduct wird rasch in 50 ccm eiskalter Doppel-Normalschwefelsäure<sup>4)</sup> eingebracht. Die Flüssigkeit wird dann sofort mit 43 ccm Doppel-Normal-schwefelsäure, deren Menge dem Oxydationsmittel äquivalent gewählt ist, und mit 3.20 g in 200 ccm Wasser gelösten Kalumbichromats unter Kühlung versetzt. Es scheiden sich gelbliche Krystallflocken von Nitrosobenzol ab. Man sendet dann durch die Oxydationsflüssigkeit einen Dampfstrom, der das Nitrosobenzol unter den bekannten, prächtigen Erscheinungen mit sich führt. Dasselbe fliesst in smaragdgrünen Tropfen durch den Kühler und erstarrt dann zu

<sup>1)</sup> Bamberger, diese Berichte 27, 1552.

<sup>2)</sup> Bamberger, diese Berichte 31, 1501.

<sup>3)</sup> cf. Bamberger, diese Berichte 27, 1349, 1555.

<sup>4)</sup> Die Menge entspricht genau der angewandten Menge Natrium.

weissen Krystallkrusten. Es wurde durch Lösungsfarbe, Schmp. (68°) und Geruch identifiziert.

Die Ausbeute an demselben betrug 1.8 g, das sind, unter der Annahme, dass das verbrauchte Nitrobenzol vollständig in Dinatrium-phenylhydroxylamin übergeführt worden war, ca. 70 pCt. der theoretisch möglichen Menge.

In der vom Nitrosobenzol befreiten Oxydationsflüssigkeit sind noch geringe Mengen harziger Producte enthalten, die nicht weiter untersucht wurden.

Auch durch andere Oxydationsmittel (Eisenchlorid, Quecksilberchlorid, Chlorkalk, salpetrige Säure) lässt sich, wie man sich durch Reagirglasversuche leicht überzeugen kann, aus dem Dinatrium-phenylhydroxylamin nach dem Ansäuern Nitrosobenzol gewinnen.

Dass auch die Einwirkung von Jod auf das Reactionsgemisch Nitrosobenzol neben unterjodigsaurem Natrium und Jodnatrium liefert, ist bereits erwähnt.

Ich studirte auch die *Einwirkung von Natrium auf Phenylhydroxylamin* in der Absicht, zu dem im Vorstehenden beschriebenen Natriumderivat zu gelangen und die für dasselbe angenommene Constitution weiter zu stützen. Dabei erhielt ich zwar ein Mononatriumsalz<sup>1)</sup> des Phenylhydroxylamins, das mit der aus Nitrobenzol dargestellten Natriumverbindung manche Aehnlichkeit zeigte; doch sind alle Versuche, durch Einwirkung von Natrium auf dieses Monosalz oder auf Phenylhydroxylamin bei höherer Temperatur ein Dinatriumderivat des Phenylhydroxylamins darzustellen, erfolglos geblieben.

Jena, Universitätslaboratorium, und Stuttgart, Technische Hochschule.

#### 443. Julius Schmidt: Notiz über die Einwirkung von Natrium auf Paranitrotoluol.

(Eingegangen am 23. October.)

Im Anschluss an die vorstehende Mittheilung will ich in aller Kürze über die Einwirkung von Natrium auf *p*-Nitrotoluol berichten.

Auch dem *p*-Nitrotoluol wird durch Behandeln seiner ätherischen Lösung mit Natrium bei Zimmertemperatur Sauerstoff entzogen.

Doch unterscheidet sich die Reduction wesentlich von derjenigen des Nitrobenzols. Sie verläuft viel rascher und energischer als diese, sodass der Aether dabei in's Sieden geräth, und führt nicht zum entsprechenden Hydroxylaminderivat.

<sup>1)</sup> Von der näheren Untersuchung dieser Verbindung habe ich abgesehen, um nicht in fremdes Arbeitsgebiet einzugreifen.