

S A M M L U N G  
**Chemischer und chemisch-technischer  
Vorträge.**

Unter Mitwirkung von

Prof. Dr. R. Abegg-Breslau, Prof. Dr. E. Baur-München, Dr. W. Bertelsmann-Berlin, Prof. Dr. K. v. Eichka-Berlin, Dr. P. Cohn-Wien, Prof. Dr. M. Dennstedt-Hamburg, Prof. E. Donath-Brün, Dr. K. Drucker-Leipzig, Dr. F. Ephraim-Bern, Prof. Dr. L. Gattermann-Freiburg i. B., Prof. Dr. F. Giesel-Braunschweig, Prof. Dr. A. Hantzsch-Leipzig, Direktor der Königl. Porzellanmanufaktur Dr. A. Heinecke-Berlin, Prof. Dr. J. H. van 't Hoff-Berlin, Prof. Freiherr H. v. Jüptner-Win, Prof. Dr. H. Kauffmann-Stuttgart, Dr. J. Koppel-Berlin, Prof. Dr. A. Ladenburg-Breslau, Prof. Dr. C. Liebermann-Berlin, Prof. Dr. A. Lottemoser-Dresden, Prof. Dr. G. Lunge-Zürich, Prof. Dr. W. Marckwald-Berlin, Dr. B. M. Margosches-Brünn, Dr. Julius Meyer-München, Dr. M. Mugdan-Nürnberg, Prof. Dr. E. Nietzki-Basel, Prof. Dr. A. Pinner-Berlin, Prof. Dr. Rauchaachen, Dr. G. Rauter-Berlin, Prof. Dr. G. Rohde-München, Dr. G. Rudolf-London, Prof. Dr. J. Schmidt-Stuttgart, Prof. Dr. Max Scholtz-Greifswald, Prof. Dr. G. Schultz-München, Dr. V. Steger-Berlin, Prof. Dr. J. Tafel-Würzburg, Prof. Dr. W. Vieweg-Berlin, Prof. Dr. E. Vongerichten-Jena, Prof. Dr. E. Wedekind-Tübingen, Prof. Dr. W. Wislicenus-Tübingen u. A.

herausgegeben von **Prof. Dr. F. B. AHRENS** und **Prof. Dr. W. HERZ**, Breslau.

*XIII. Band. \* 1./2. Heft.*

---

**Ueber einige  
sauerstoffhaltige Verbindungen  
des Stickstoffs.**

Experimentelle Untersuchungen

Von

**Dr. Angelo Angeli,**

ord. Professor am R. Istituto di Studi superiori in Florenz.

Uebersetzt von Prof. Dr. **Kurt Arndt**, Charlottenburg.



STUTTGART.  
VERLAG VON FERDINAND ENKE.  
1908.

III/1

# Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge.

Herausgegeben von

Prof. Dr. F. B. Ahrens und Prof. Dr. W. Herz.

Band I—III je 12 Hefte à M. 1.—

**Erster Band. 1896.** 1: Die Metallkarbide und ihre Verwendung von Prof. Dr. F. B. Ahrens. Mit 5 Abbildungen. — 2: Verdichtung der Metalldämpfe in Zinkhütten von Dr. V. Steger. Mit 15 Abbildungen. — 3: Die Entwicklung der elektrochemischen Industrie von Dr. F. Oettel. Mit 10 Abbildungen. — 4: Argon und Helium, zwei neue gasförmige Elemente von Dr. M. Mugdan. Mit 10 Abbildungen. — 5: Die Terpene von Prof. Dr. M. Scholtz. — 6: Die Einführung einheitlicher Analysemethoden von Prof. H. Freiherr von Jüptner. Mit 2 Abbildungen. — 7/8: Die Abwässer der Fabriken von Dr. H. Benedict. Mit 14 Abbildungen. — 9/10: Die Einführung der Reinhefe in die Gärungsgewerbe von Dr. L. Grünhut. Mit 8 Abbildungen. — 11/12: Kohlenstoffformen im Eisen von Prof. H. Freiherr von Jüptner. Mit 2 Abbildungen.

**Zweiter Band. 1897.** 1: Die Benzoltheorie. Von Prof. Dr. W. Marckwald. — 2: Der künstliche Aufbau der Alkaloide. Von Prof. Dr. M. Scholtz. — 3/5: Die Chemie des Weines. Von Dr. L. Grünhut. — 6/7: Ueber Tautomerie. Von Prof. Dr. W. Wislicenus. — 8/9: Die Goldindustrie der Südafrikanischen Republik. Von Prof. Dr. F. B. Ahrens. Mit 15 Abbildungen. — 10/11: Die einheitlichen Prüfungsmethoden in der Mineralölindustrie. Von Dr. S. Aisinman. Mit 31 Abbildungen. — 12: Die Bestimmung des Heizwertes von Brennmaterialien von Prof. H. Freiherr von Jüptner. Mit 10 Abbildungen.

**Dritter Band. 1898.** 1/3: Die Beziehungen der Benzolderivate zu den Verbindungen der Fettreihe von Dr. Fr. Goose. — 4: Neuerungen in der Chemie des Kohlenstoffes und seiner anorganischen Verbindungen von Prof. Ed. Donath und Dr. K. Pollak. Mit 2 Abbildungen. — 5: Justus v. Liebig. Ein Gedenkblatt zu seinem 25jährigen Todestag (18. April 1898) von Dr. Walter Roth. — 6: Das Cadmium, sein Vorkommen, seine Darstellung und Verwendung. Von Hütteninspektor Ed. Jensch. — 7/8: Ueber die wichtigsten Beziehungen zwischen der chemischen Zusammensetzung von Verbindungen und ihrem physikalischen Verhalten. Von Prof. Dr. W. Herz. — 9/10: Ueber den Neuheitsbegriff bei chemischen Erfindungen. Von Dr. J. Ephraim. — 11/12: Ueber langsame Verbrennung. Von Prof. Dr. G. Bodländer.

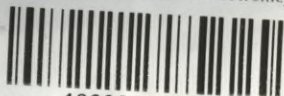
Von Band IV an je 12 Hefte im Abonnement 12 M., einzeln 1 M. 20 Pf.

**Vierter Band. 1899.** 1/3: Die Entwicklung der organischen Elementaranalyse. Von Prof. Dr. M. Dennstedt. Mit 14 Abbildungen. — 4: Ueber die Pyrazolgruppe. Von Prof. Dr. J. Schmidt. — 5: Ueber Aluminium und seine Verwendung. Von E. Milde. — 6: Das Acetylen in der Technik. Von Prof. Dr. F. B. Ahrens. Mit 25 Abbildungen. — 7/8: Ueber den Raum der Atome. Von Prof. Dr. J. Traube. — 9: Der Einfluss der Raumerfüllung der Atomgruppen auf den Verlauf chemischer Reaktionen. Von Prof. Dr. M. Scholtz. — 10: Ueber die Molekulargröße der Körper im festen und flüssigen Aggregatzustande. Von Prof. Dr. W. Herz. — 11/12: Ueber die Halogenalkylate und quaternären Ammoniumbasen. Von Prof. Dr. J. Schmidt.

**Fünfter Band. 1900.** 1: Ueber die Theorie der Lösungen. Von Prof. Dr. J. H. van 't Hoff. — 2: Die Entwicklung der Chemie in den letzten zwanzig Jahren. Von Prof. Dr. A. Ladenburg. — 3/5: Die Reinigung des Wassers für häusliche und gewerbliche Zwecke. Von Dr. O. Kröhnke. Mit 33 Abbildungen. — 6: Die destruktive Destillation in der Erdölindustrie. Von Dr. S. Aisinman. Mit 23 Abbildungen. — 7/10: Flüssiges Schwefeldioxyd. Darstellung, Eigenschaften und Versendung desselben. Anwendung des flüssigen und gasförmigen Schwefeldioxydes in Gewerbe und Industrie. Von Prof. Dr. August Harpf. Mit 21 Abbildungen. — 11/12: Die Konservierung der Nahrungsmittel und die Konservierung in der Gärungstechnik. Von Dr. Theodor Koller.

**Sechster Band. 1901.** 1: Chemisches auf der Weltausstellung in Paris im Jahre 1900. Von Dr. Gustav Keppeler. — 2/4: Das Wollfett, seine Gewinnung, Zusammensetzung, Untersuchung, Eigenschaften und Verwertung. Von Prof. Ed. Donath und Dr. B. M. Margosches. Mit 14 Abbildungen. — 5/6: Ueber anorganische Kolloide.

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000300647

*An die Mitarbeiter und Leser der Sammlung  
chemischer und chemisch-technischer Vorträge.*

*Leider ist Herr Professor Ahrens im Februar dieses Jahres sehr schwer erkrankt, so daß er voraussichtlich längere Zeit nicht in der Lage sein wird, die Redaktionsgeschäfte der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge zu besorgen. Als sein Freund und als langjähriger Mitarbeiter der Sammlung sind mir die Grundsätze wohl bekannt, welche Professor Ahrens als Redakteur leiteten, und die ihn in stand setzten, die Sammlung zu einer der vornehmsten bibliographischen Unternehmungen in unserer Wissenschaft zu machen. Einem Wunsche der Verlagsbuchhandlung entsprechend, habe ich stellvertretend die Herausgabe der Vorträge übernommen, und es wird mein aufmerksamstes Bestreben sein, die Sammlung im alten bewährten Sinne weiter zu führen. Ich bitte die Herren Fachgenossen, mich in diesen Bestrebungen ebenso tatkräftig und wirksam unterstützen zu wollen wie bisher Herrn Professor Ahrens, damit die Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge ihren wohlbe gründeten Ruf erhalten und wenn möglich noch steigern kann.*

*Ich bitte, bis auf weiteres alle redaktionellen Mitteilungen (Anfragen, Manuskriptsendungen etc.) an meine Adresse richten zu wollen.*

*Prof. Dr. W. Herz  
Breslau IX, Monhauptstr. 24.*

*III/1*



III 19572



M - 307129

# Ueber einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs.

Experimentelle Untersuchungen

Von

Dr. Angelo Angeli,

ord. Professor am R. Istituto di Studi superiori in Florenz.

Uebersetzt von Prof. Dr. Kurt Arndt, Charlottenburg.

## Vorrede des Uebersetzers.

Das vorliegende Heft gibt eine Uebersetzung der Schrift von Prof. A. Angeli

Sopra alcuni composti ossigenati dell' azoto,

die 1907 zu Florenz erschien. Die Uebersetzung unterscheidet sich von dem italienischen Urbilde durch einige Berichtigungen und Zusätze, die mir der Verfasser brieflich mitteilte.

Anlaß zu der Uebersetzung gab der von verschiedenen bedeutenden Fachgenossen geäußerte Wunsch, diese ausgezeichnete Sonderschrift weiteren Kreisen in Deutschland zugänglich zu machen. Behandelt sie doch ein ebenso interessantes wie wichtiges Gebiet der organischen Chemie, das durch die trefflichen Arbeiten des Verfassers zum Teil erst erschlossen wurde, in klarer, übersichtlicher Darstellung.

Charlottenburg, den 20. November 1907.

K. Arndt.

Akc. Nr. 2899/51

BPK - B - 166/208

In der vorliegenden Monographie habe ich versucht, die Ergebnisse einiger Untersuchungen übersichtlich zusammenzufassen, die von mir und meinen Mitarbeitern seit dem Jahre 1896 ausgeführt und in wissenschaftlichen Zeitschriften oder Sitzungsberichten von Akademien veröffentlicht wurden <sup>1)</sup>.

Diese Untersuchungen beziehen sich hauptsächlich auf das Verhalten der wahren Nitroderivate gegen die Amine und auf das Studium der Produkte, die auf diesem Wege leicht gewonnen werden können. Die aromatischen Nitroderivate reagieren in ähnlicher Weise mit den Carbonylverbindungen. Dasselbe tun die Ester der Salpetersäure, und in diesem Falle gelangt man zu den Salzen einer neuen Stickstoffsäure, die als das Oxim der Salpetersäure angesehen werden kann. Diese Salze können ihrerseits mannigfache und zahlreiche Umwandlungen erleiden, unter denen eine Spaltung bemerkenswert ist, bei der sehr wahrscheinlich das Dioxammoniak frei wird. Wegen der großen Leichtigkeit, mit der sich diese Substanz verändert, war es bis jetzt nicht möglich, sie in freiem Zustande zu erhalten, aber die neuen Reaktionen haben erlaubt, ihr Verhalten zu studieren und es mit dem des Ammoniaks und seiner anderen Oxydationsprodukte, des Hydroxylamins und der salpetrigen Säure, zu vergleichen.

Diese Umwandlungen sind von allgemeiner Art und können dazu dienen, manche Klassen von Verbindungen zu kennzeichnen.

Meine Untersuchungen sind nicht abgeschlossen, wie jeder leicht sehen wird, sondern müssen vielmehr nur als ein Anfang betrachtet werden; aber das ist durch die experimentellen Schwierigkeiten bedingt, die überwunden werden mußten, und vor allem durch den Mangel an verfügbaren Mitteln.

## § 1.

### **Die Reaktion zwischen den Amidverbindungen und den Nitroderivaten in Gegenwart von Natriumalkoholat und von metallischem Natrium.**

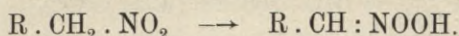
#### **A. Einwirkung von Hydroxylamin auf die Nitroderivate.**

Das Hydroxylamin reagiert mit den tertiären Nitroderivaten wie mit den Aldehyden und den Ketonen: unter Austritt von einem Molekül

---

<sup>1)</sup> Ein großer Teil dieser Arbeiten wurde schon in einer Denkschrift vereinigt, die vor 3 Jahren in den Sitzungsberichten der R. Accademia dei Lincei (1905, S. 83) erschien.

Wasser bilden sich Substanzen, die in der Nitrogruppe anstatt des einen Sauerstoffatoms die Gruppe NOH enthalten. Die Reaktion nimmt natürlich einen abweichenden Verlauf, wenn man die primären und sekundären Nitroderivate anwendet, weil diese Verbindungen in Gegenwart von Alkali sich in die isomeren Nitrosäuren umwandeln:

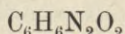


Zu den Untersuchungen wurden aromatische Nitroderivate und die Ester der Salpetersäure verwendet.

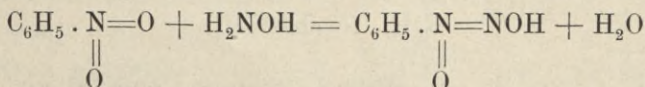
### Aromatische Nitroderivate<sup>1)</sup>.

1. Nitrobenzol. — Eine Lösung von Natrium (zwei Atome) in absolutem Alkohol wurde mit einer gleichfalls alkoholischen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin (einem Molekül) behandelt; man scheidet das entstandene Natriumchlorid durch Filtration mit Hilfe der Saugpumpe ab und fügt zu der klaren Flüssigkeit ein Molekül Nitrobenzol. Nach und nach scheiden sich aus der Lösung glänzende Kristalle ab, die nach 24 Stunden (rascher in der Wärme) das Ganze in eine halb-feste Kristallmasse verwandeln. Das Produkt wird auf ein Filter gebracht und rasch mit Alkohol und Aether gewaschen.

Löst man das so erhaltene Salz in Wasser, kühlt stark und säuert vorsichtig mit verdünnter Salzsäure an, bis sich Tropäolinpapier violett zu färben beginnt, so scheiden sich schneeweiße Nadeln ab, die bei 59° schmelzen. Die Substanz hat eine Zusammensetzung, die durch die Formel

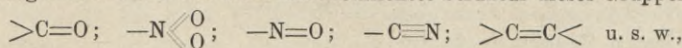


dargestellt wird, und wäre als das Oxim des Nitrobenzols<sup>2)</sup> anzusehen nach der Gleichung:

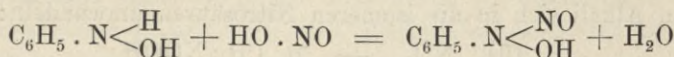


<sup>1)</sup> A. Angeli, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 1884. — A. Angeli und F. Angelico, Ueber einige aromatische Nitroderivate. Rend. Lincei [1899] **8**, 2. Halbjahr, S. 28.

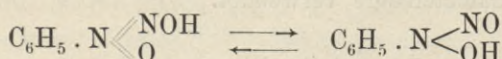
<sup>2)</sup> Diese Reaktion und manche andere, welche auf den ersten Blick sehr verschieden voneinander zu sein scheinen, nehmen dem Hydroxylamin seinen Charakter als Reagens auf Aldehyde und Ketone. Das Hydroxylamin kann in der Tat außer mit der Carbonylgruppe mit der Nitrogruppe, mit der Nitrosogruppe, mit der Cyangruppe, mit den ungesättigten Verbindungen u. s. w. reagieren. Wenn man verallgemeinert und auf die wahrscheinlichste Struktur dieser Gruppen achtet:



Seine Eigenschaften stimmen jedoch mit denen einer Verbindung überein, die A. Wohl durch Einwirkung von salpetriger Säure auf Phenylhydroxylamin herstellte und die er Nitrosophenylhydroxylamin<sup>1)</sup> nannte:

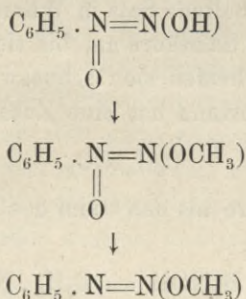


Wahrscheinlich handelt es sich um einen Fall von Tautomerie:



Die Substanz kann die erste oder die zweite Form haben, je nachdem sie als Salz oder in freiem Zustande vorhanden ist.

In dieser Hinsicht will ich noch bemerken, daß das Nitrosophenylhydroxylamin, wie Bamberger<sup>2)</sup> gefunden hat, sowohl durch direkte Einwirkung von Diazomethan wie auch durch Einwirkung von Methyljodid auf die Natrium- oder Silbersalze einen identischen Methylester liefert, der seinerseits durch Reduktion mit Aluminiumamalgam den Methylester des Diazobenzols gibt. Diese Tatsache bestätigt nach meiner Ansicht aufs neue die von mir vorgeschlagene Formel:



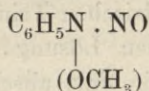
so bemerkt man, daß sie alle mehrfache Bindungen (doppelte und dreifache) zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff, zwischen Stickstoff und Sauerstoff, Kohlenstoff und Stickstoff, Kohlenstoff und Kohlenstoff u. s. w. enthalten. Das Hydroxylamin würde deshalb als ein Reagens auf mehrfache Bindungen anzusehen sein. Die Reaktion verläuft zweifellos auf dieselbe Weise in allen Fällen: in einer ersten Phase tritt Addition an die mehrfache Bindung ein. In einer zweiten Phase tritt Wasser aus, während sich Oxim, Nitrosohydroxylamin u. s. w. bilden. Wenn jedoch die mehrfache Bindung Kohlenstoff und Stickstoff oder auch Kohlenstoff und Kohlenstoff vereinigt, so bleibt die Reaktion bei der ersten Phase stehen, indem sich Aminoxime und Hydroxylamine bilden.

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **27**, 1553.

<sup>2)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 574.

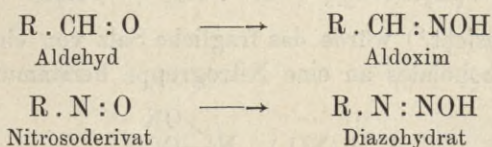


Die von anderen aufgestellte Strukturformel

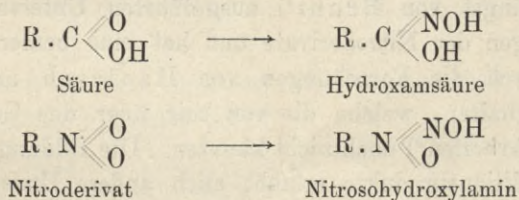


erklärt diesen Uebergang nicht genügend.

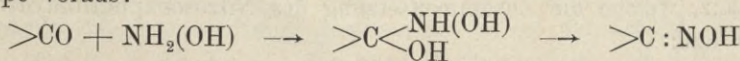
Die neue Reaktion bietet ein anderes Beispiel für ein analoges Verhalten einiger Sauerstoffverbindungen des Kohlenstoffs und des Stickstoffs. Es genügt der Hinweis, daß die Aldehyde mit Hydroxylamin Aldoxime geben, ebenso wie die Nitrosoderivate sich in Diazohydrate umwandeln:



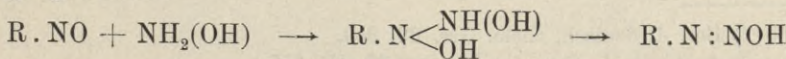
In vollkommen entsprechender Weise liefern die Karboxylsäuren und die Nitroderivate Hydroxamsäuren bzw. Nitrosohydroxylamine:



Diese Analogie im Verhalten führt natürlich dazu, auch eine Analogie im Mechanismus anzunehmen, nach dem sich solche Reaktionen vollziehen. Der Bildung der Oxime und der Hydroxamsäuren geht ohne Zweifel eine Addition von Hydroxylamin an die Carbonylgruppe voraus:

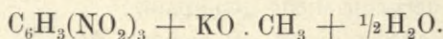


Man ist daher berechtigt anzunehmen, daß auch bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Nitroso- und Nitroderivate ein analoger Vorgang eintritt:

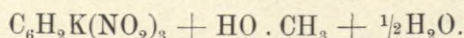


Für den Fall der Nitroderivate kann man durch diese Hypothese eine Menge anderer Reaktionen erklären, welche diese Substanzen bieten, und die bis jetzt völlig dunkel waren. Es ist z. B. bekannt, daß manche aromatische Nitroderivate sich in Alkali mit charak-

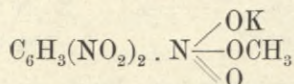
teristischer Farbe lösen; so hat V. Meyer gefunden, daß die alkalischen Lösungen des symmetrischen Trinitrobenzols intensiv rosa gefärbt sind. Aus einer solchen Lösung, die Methylalkohol enthielt, konnte Lobry de Bruyn ein Salz abscheiden, dem er die Struktur zuschreibt:



Viktor Meyer<sup>1)</sup> nahm hingegen an, daß ein Methinwasserstoff des aromatischen Kernes durch Metall ersetzt wird, und erteilte demselben Salze die Formel:



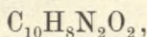
Nach meiner Ansicht<sup>2)</sup> würde das fragliche Salz von einem Additionsprodukt des Alkoholates an eine Nitrogruppe herkommen, z. B.



Diese Annahme steht auch in gutem Einklang mit den Ergebnissen der jüngst von Bruni<sup>3)</sup> ausgeführten Untersuchungen über einige Lösungen der Nitroderivate und hat eine bemerkenswerte Bestätigung durch die Forschungen von Hantzsch und Rinckenberger<sup>4)</sup> erhalten, welche die von mir über den Gegenstand veröffentlichten Arbeiten<sup>5)</sup> noch nicht kannten. Die Bildung solcher intermediären Additionsprodukte erlaubt auch andere Umwandlungen der Nitroderivate zu erklären, von denen Meisenheimer<sup>6)</sup> kürzlich einige entdeckt hat.

2. Das Paranitrotoluol verhält sich ebenso wie das Nitrobenzol.

3. Das  $\alpha$ -Nitronaphtalin liefert bei derselben Behandlung eine Substanz, welche die Zusammensetzung des Nitronaphtalinhydroxylamins hat:



aber ganz andere Eigenschaften besitzt, als dieser Körperklasse eigen sind: in Wirklichkeit ist sie identisch mit dem 1-4-Nitronaphtylamin

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 849.

<sup>2)</sup> A. Angeli, Gazzetta Chimica **27** (II), 357.

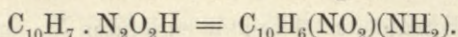
<sup>3)</sup> Bruni und Berti, Gazzetta Chimica **30** (II), 76 und 317; Bruni und Sala, Rend. Società chimica di Roma II, 63 [1904].

<sup>4)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 3137.

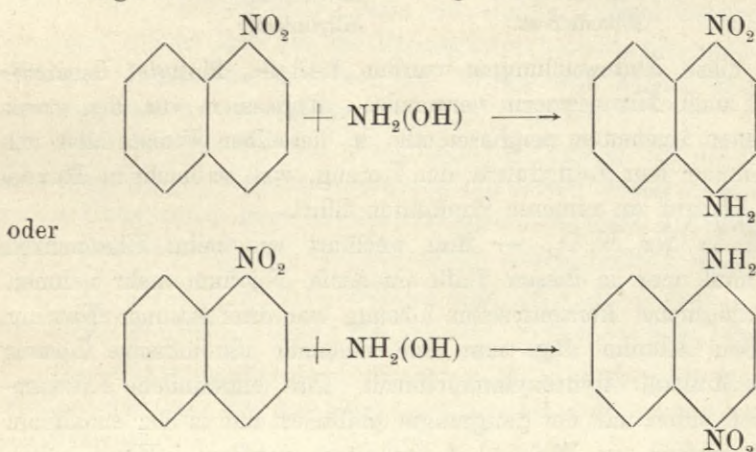
<sup>5)</sup> Gazzetta Chimica **27** (II), 357.

<sup>6)</sup> Liebigs Ann. **323**, 207.

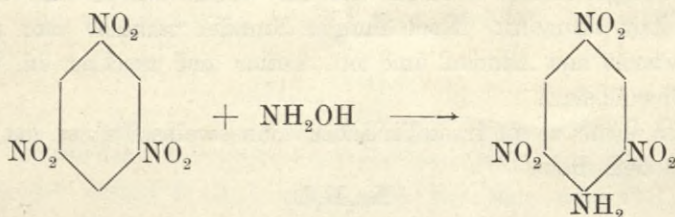
und stellt wahrscheinlich ein Umwandlungsprodukt des Nitrosohydroxylamins dar, das sich in einer ersten Phase gebildet hat:



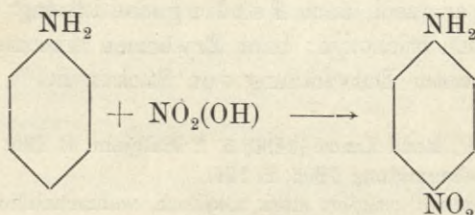
Die von mir entdeckte Reaktion wurde kürzlich durch Meisenheimer und Patzig<sup>1)</sup> auf einige andere Nitroverbindungen ausgedehnt. Augenscheinlich sind zwei Möglichkeiten vorhanden:



Man muß jedoch die erste annehmen, da Trinitrobenzol bei Einwirkung von Hydroxylamin Pikramid liefert:



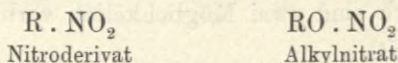
Diese Umwandlung (die an den Beckmannschen Stellungswechsel entfernt erinnert) erscheint gewissermaßen als die Umkehrung jener Umsetzung, durch die aus den Aminoverbindungen und Salpetersäure (auf dem Wege über die Nitramine) die Aminonitroderivate erhalten werden:



<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. 39, 2534.

Ester der Salpetersäure<sup>1)</sup>.

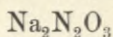
Auch die Nitrate der Alkohole enthalten in ihrem Molekül die Gruppe  $\text{NO}_2$  und reagieren deshalb mit Hydroxylamin in analoger Weise wie die zuerst studierten aromatischen Verbindungen:



Für diese Untersuchungen wurden Aethyl-, Methyl-, Isoamyl-nitrat und auch Nitroglyzerin verwendet. Abgesehen von den etwas verschiedenen Ausbeuten reagieren alle in derselben Weise; aber ich gab fast immer dem Aethylnitrat den Vorzug, weil es leicht im Handel zu haben ist und zu reineren Produkten führt.

1. Salz  $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_3$ . — Man verfährt wie beim Nitrobenzol; natürlich muß man in diesem Falle ein Atom Natrium mehr nehmen. Zu einer möglichst konzentrierten Lösung von drei Atomen Natrium in absolutem Alkohol fügt man eine siedende alkoholische Lösung von einem Molekül Hydroxylaminchlorid. Das entstandene Natriumchlorid wird sofort mit der Saugpumpe abfiltriert und zu der erhaltenen klaren Flüssigkeit ein Molekül Aethylnitrat gegeben. Wenn nötig, kühlt man, indem man das Reaktionsgefäß in Wasser taucht. Nach wenigen Augenblicken scheidet sich ein weißes Pulver aus, das sich mit der Zeit vermehrt. Nach einigen Stunden sammelt man auf dem Filter, wäscht mit Alkohol und mit Aether und trocknet im Vakuum über Schwefelsäure.

Man erhält so ein kristallinisches, schneeweißes Pulver, das größtenteils aus dem Salze



besteht.

In Alkohol ist es unlöslich; in Wasser ist es sehr leicht löslich; die Lösungen sind unbeständig; deshalb konnte man es auf keine Weise reinigen.

Die wäßrige Lösung des Salzes reduziert in der Kälte Silbernitrat und weniger rasch auch Fehlingsche Lösung; beim Ansäuern entweicht stürmisch Stickoxyd; beim Erwärmen zersetzen sich die wäßrigen Lösungen unter Entwicklung von Stickoxydul<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> A. Angeli, Rend. Lincei [1896] 5, 1. Halbjahr, S. 120; Gazzetta Chimica 26 (2), S. 17; Chemikerzeitung 1896, S. 176.

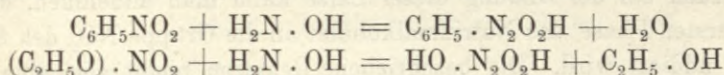
<sup>2)</sup> Das Natriumsalz reagiert stark alkalisch, wahrscheinlich weil es in wäßriger Lösung zum Teil Hydrolyse erleidet. Diese Tatsache deutet darauf hin,

Mit Permanganat in alkalischer oder neutraler Lösung oxydiert sich das Salz zu Nitrit.

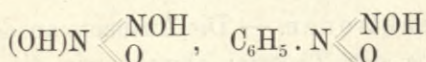
Gemischt mit Schwefel, Kohle, Schwefelantimon explodiert es beim Berühren mit einem brennenden Zündholz mit großer Gewalt; das Gemisch mit rotem Phosphor detoniert auch durch Schlag. Sehr wahrscheinlich steht dies Verhalten zu einer anderen Tatsache in Beziehung, die ich zum ersten Male vor einigen Jahren hervorgehoben habe, und welche sich auf die Unterschiede bezieht, die zwischen den explosiven Gemischen bestehen, die Nitate und Nitrite enthalten<sup>1)</sup>.

Das Salz ist sehr giftig.

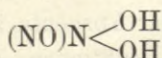
Die Bildungsweise des neuen Salzes ist analog der des Natriumsalzes von Nitrosophenylhydroxylamin, das früher studiert wurde<sup>2)</sup>; der einzige Unterschied liegt in der Tatsache, daß der Alkoholrest des Salpetersäureesters durch das anwesende Alkali verseift wird:



Die wahrscheinlichste Strukturformel wird deshalb jener entsprechen, die oben für das Salz des Nitrosophenylhydroxylamins festgestellt wurde:



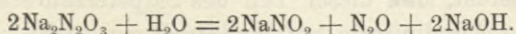
Der sehr unbeständigen freien Säure wird die andere Formel zukommen:



derzufolge sie als das Nitrosamin des Dioxyammoniaks anzusehen wäre.

Nach der ersten Formel leitete sich das Salz vom Oxim der

daß die Nitrohydroxylaminsäure, gleich wie die untersalpetrige Säure, schwach ist; indessen hat die Leichtigkeit, mit der sie sich zersetzt, noch nicht gestattet, direkt ihre Affinitätskonstante zu bestimmen. Aus demselben Grunde und auch wegen der leichten Zersetzlichkeit der Lösungen des Natriumsalzes war es bis jetzt nicht möglich, den Grad der Hydrolyse des Salzes zu messen. Die alkalische Reaktion könnte vielleicht auch von der Zersetzung einer kleinen Menge des Salzes herrühren:

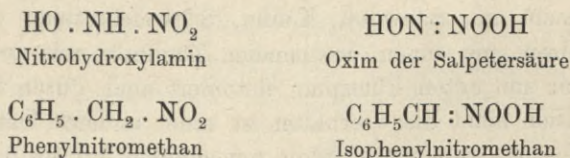


Wenn diese (nicht umkehrbare) Umwandlung sich auch nur in ganz geringem Maße vollzieht, so genügt dies augenscheinlich schon, um die Flüssigkeit stark alkalisch zu machen.

<sup>1)</sup> A. Angeli, Rend. Lincei [1894] 3, 1. Halbjahr, S. 510; Chemikerzeitung 1897, S. 893.

<sup>2)</sup> Beccari und Rimini, Annali di Chimica e Farmacologia 22 [1896].

Salpetersäure ab, das die tautomere Form des Nitrohydroxylamins darstellt:



und die beiden würden sich zueinander wie Nitroverbindung und Isonitroderivat verhalten.

Aus diesem Grunde können die neuen Salze als Derivate des Nitrohydroxylamins oder auch der Nitrohydroxylaminsäure angesehen werden; ihre Umwandlungen werden, wie man im folgenden sehen wird, besser durch die jetzt festgestellte Strukturformel erklärt.

Auch bei der Bildung dieser Salze kann man annehmen, daß in einer ersten Phase das Natriumalkoholat an die Gruppe  $\text{NO}_2$  des Alkyl-nitrats addiert wird. Die beschriebene Reaktion bietet also eine neue Methode, um Isonitroderivate (Nitrosäuren) herzustellen und kann, wie später gezeigt wird, in vielen anderen Fällen mit Vorteil angewandt werden.

2. Nebenreaktionen. — Die Ausbeute an dem Salze  $\text{Na}_2\text{N}_2\text{O}_3$  erreicht etwa 50 % der Theorie; obwohl wir die Bedingungen der Reaktion vielfach änderten, konnten wir bis jetzt nicht zu besseren Ergebnissen gelangen. Es ist nicht schwer zu ersehen, welchen Ursachen diese Verminderung der Ausbeute zuzuschreiben ist, indem man unter den recht zahlreichen Reaktionen, die möglich sind, die wahrscheinlichsten prüft, die zwischen den drei an der Reaktion teilnehmenden Substanzen:

Hydroxylamin,  
Aethylnitrat,  
Natriumäthylat

verlaufen können.

Es ist bekannt, daß das Aethylnitrat durch Einwirkung von Natriumalkoholat die normale Verseifung erfahren kann, wobei Natriumnitrat entsteht, und dieser Teil des Salpetersäureesters geht verloren, weil die Alkalinirate auf Hydroxylamin nicht einwirken; das Aethylnitrat kann jedoch auch mit Natriumalkoholat in der Weise reagieren, daß Natriumnitrit und Acetaldehyd gebildet werden. Der Acetaldehyd kann seinerseits mit dem anwesenden Hydroxylamin das entsprechende Oxim bilden. Als Nebenprodukte finden sich wirklich Natriumnitrat und -nitrit und das Oxim des Acetaldehyds. Wendet

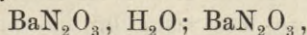
man die Nitrate anderer Alkohole an, so gelangt man natürlich zu den Oximen der ihnen entsprechenden Aldehyde.

3. Andere Salze der Säure  $H_2N_2O_3$ <sup>1)</sup>. Das Kaliumsalz

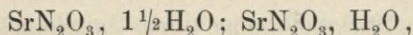


kann leicht hergestellt werden, indem man Aethylnitrat auf Hydroxylamin in Gegenwart von Kaliumalkoholat einwirken läßt. Aber anstatt das Kalium in Alkohol zu lösen, ist es in diesem Falle vorzuziehen, eine Lösung von Kaliumhydroxyd in absolutem Alkohol anzuwenden.

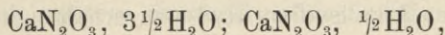
Die anderen wenig löslichen Salze können durch doppelte Umsetzung erhalten werden; bis jetzt wurden die folgenden dargestellt: die Baryumsalze:



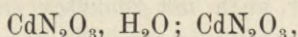
die Strontiumsalze:



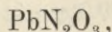
die Calciumsalze:



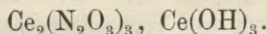
die Kadmiumsalze:



das Bleisalz:

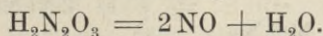


das Cersalz:

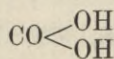
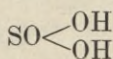
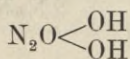


4. Verhalten der Salze. — Für die folgenden Reaktionen ist das Natriumsalz vorzuziehen, weil es in Wasser löslich und auch am leichtesten zugänglich ist. Uebrigens zeigen alle Salze den gleichen Charakter.

a) Einwirkung von Säuren. — Wie schon angedeutet wurde, werden die Lösungen des Natriumsalzes durch Säuren sofort zersetzt, indem stürmisch Stickoxyd entweicht; augenscheinlich ist die in Freiheit gesetzte Säure sehr unbeständig und spaltet sich schnell annähernd quantitativ nach der Gleichung:

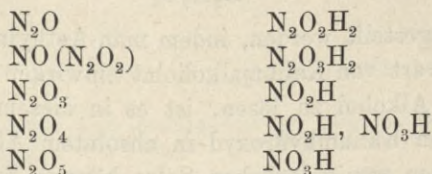


Nach dieser Seite hin verhält sich das Natriumsalz analog wie die Salze der Kohlensäure und der schwefligen Säure, welche sich in freiem Zustande auch



<sup>1)</sup> F. Angelico und S. Fanara, Gazzetta Chimica 31 (II), S. 15.

in Wasser und in das entsprechende Anhydrid zersetzen. Es ist interessant darauf hinzuweisen, daß das Stickoxyd das Anhydrid der Säure  $H_2N_2O_3$  darstellt, welche deshalb die Lücke ausfüllt, die zwischen der untersalpetrigen und der salpetrigen Säure vorhanden ist:



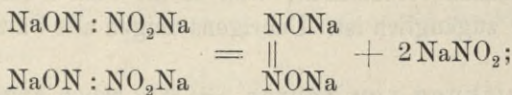
Obwohl die Dampfdichte dazu führt, dem Stickoxyd die einfache Formel zu erteilen, so verhält sich doch diese Substanz in der Mehrzahl ihrer Reaktionen so, wie wenn ihr die verdoppelte Formel



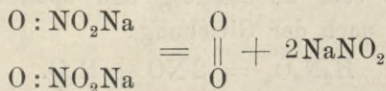
zukäme, in der die Stickstoffatome direkt miteinander verbunden sind. Es ist tatsächlich bekannt, daß man aus den Additionsprodukten von Stickoxyd mit den Alkalisulfiten Hydrazin erhalten kann, und daß aus den Reaktionsprodukten desselben (Isonitramin oder Nitrosohydroxylamin) mit Aceton oder auch mit Zinkäthyl oder Phenylmagnesiumbromid leicht Diazoverbindungen und Hydrazine hergestellt werden.

b) Einwirkung von Wärme. — Das Natriumsalz schmilzt beim Erwärmen zu einer grünlich gefärbten Flüssigkeit, die aus einem Gemische von Natriumnitrit und Hyponitrit besteht, welche sich mittels der Silbersalze leicht trennen lassen.

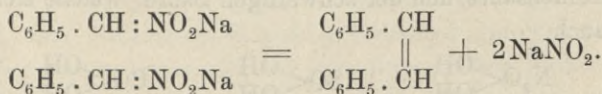
Diese Spaltung kann man durch das Schema darstellen:



sie bietet, wie jeder sieht, eine große Analogie mit der Zersetzung des Natriumnitrats in Sauerstoff und Nitrit, die gleichfalls durch Wärme bewirkt wird:



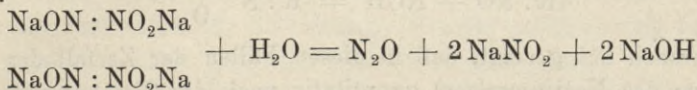
und mit der Zersetzung<sup>1)</sup>:



<sup>1)</sup> W. Wislicenus, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1195.

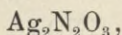


c) Einwirkung von Wasser. — Die wäßrigen Lösungen des Natriumsalzes zersetzen sich schon in der Kälte langsam unter Entwicklung von Stickoxydul; in der Wärme wird die Reaktion stürmisch und man findet in der zurückbleibenden Flüssigkeit eine Nitritmenge, die der Hälfte des ganzen Stickstoffs entspricht. Augenscheinlich verläuft die Reaktion wie im vorhergehenden Falle und das Stickoxydul stammt aus der Zersetzung des zunächst gebildeten Hypo-nitrits:

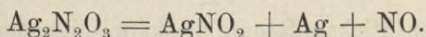


Viel langsamer zersetzen sich konzentrierte Lösungen und die Zersetzung wird durch die Gegenwart anderer leicht löslicher Natriumsalze merklich verlangsamt. Auch andere Salze, z. B. die des Kaliums, üben, wenn sie in großen Mengen vorhanden sind, beinahe denselben verzögernden Einfluß aus.

d) Einwirkung von Silbersalzen. — Es wurde schon gesagt, daß die Lösung des Natriumsalzes Silbernitrat sofort reduziert. Man beobachtet die Erscheinung besser, wenn man Silbernitrat zu einer verdünnten Lösung des Salzes zufügt, die mit ein paar Tropfen Essigsäure versetzt ist. Hierbei bildet sich zunächst ein reichlicher gelber Niederschlag, der ganz das Aussehen von Silberhyponitrit hat; augenscheinlich handelt es sich um das Salz:



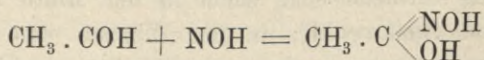
das sich kurze Zeit unverändert hält, wenn man für Kühlung mit Eis Sorge trägt. Aber nach einigen Minuten beginnt die Zersetzung; die gelbe Farbe geht in Grau und in Schwarz über und gleichzeitig entwickeln sich merkliche Mengen von Stickoxyd. Filtriert man das Silber ab, so findet man in der Flüssigkeit Silbernitrit; diese Zersetzung verläuft also wahrscheinlich nach der Gleichung:



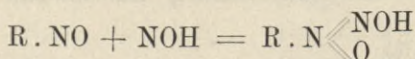
Ebenso verhalten sich auch die Salzlösungen anderer Metalle, die leicht reduzierbar sind oder eine kleine elektrolytische Lösungstension haben.

e) Einwirkungen von Verbindungen mit Aldehydcharakter. — Fügt man zu einer Lösung des Natriumsalzes einen in Wasser löslichen Aldehyd, so bemerkt man eine starke Erwärmung; wendet man z. B. Acetaldehyd an, so bilden sich hierbei Natriumnitrit und das Natriumsalz der Acethydroxamsäure, die man sich durch

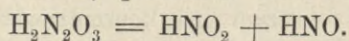
Addition eines Moleküls Acetaldehyd an die Gruppe NOH entstanden denken kann:



Auch die wahren Nitrosoderivate, deren Verhalten sehr an das der Aldehyde erinnert, reagieren analog und erzeugen Nitrosohydroxylamine, die mit den auf andere Weise hergestellten identisch sind:



Der Versuch hat gezeigt, daß in diesen Fällen der Zerfall der Säure (in Form des Natriumsalzes) quantitativ nach der Gleichung verläuft:



So wird noch einmal die für das Natriumsalz oben aufgestellte Strukturformel gerechtfertigt:

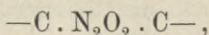


nach der die Nitrohydroxylaminsäure als ein Oxydationsprodukt der untersalpetrigen Säure und umgekehrt als ein Reduktionsprodukt der salpetrigen Säure angesehen werden kann.

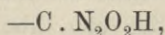
Die untersalpetrige Säure enthält die beiden Stickstoffatome direkt aneinander gebunden; die salpetrige Säure trägt sich in der Mehrzahl der Fälle gemäß der einfachen Formel:



Es gibt jedoch einige Reaktionen, die zu der Annahme führen könnten, daß die salpetrige Säure (und das Nitrosylchlorid) besonders bei niedriger Temperatur auch der verdoppelten Formel<sup>1)</sup> entspricht. Es genügt in dieser Hinsicht an die Verbindungen zu erinnern, die Baeyer Dinitrosoderivate genannt hat:

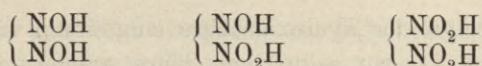


in denen die beiden Stickstoffatome direkt miteinander verbunden sind, weil bei der Behandlung mit Mineralsäuren Dinitrosylsäuren entstehen:



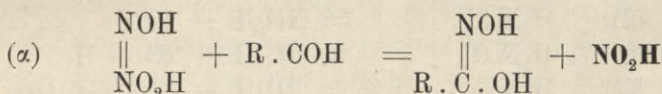
welche dieselbe Struktur wie die sogenannten Nitrosohydroxylamine besitzen. Derart würden die untersalpetrige Säure, die Nitrohydroxylaminsäure und die bimolekulare salpetrige Säure die Reihe bilden:

<sup>1)</sup> Auch andere Verbindungen des Stickstoffs können sich analog verhalten, wie ein Hinweis auf das Hypoazotid, das Stickstoffdioxid und einige Nitrosoderivate zeigt.

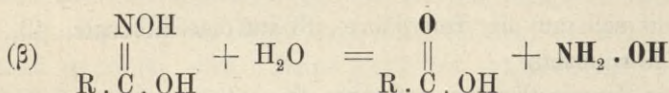


deren Glieder bemerkenswerte Unterschiede voneinander aufweisen, vor allem in der verschiedenen Festigkeit, mit welcher die beiden Stickstoffatome verbunden sind. In der untersalpetrigen Säure sind sie am festesten verbunden; die Säure verliert nur ein Atom Wasser und gibt Stickoxydul; die Nitrohydroxylaminsäure spaltet sich leicht in salpetrige Säure und in die Gruppe NOH; die salpetrige Säure dagegen verhält sich, als wenn ihr die einfache Formel zukäme, und reagiert nur in Ausnahmefällen nach der bimolekularen Formel.

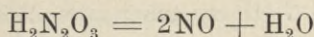
5. Andere Spaltungen. — Die Hydroxamsäuren, die man durch die früher beschriebene Reaktion erhält:



werden durch Kochen mit verdünnten Säuren leicht in Hydroxylamin und in die dem verwendeten Aldehyd entsprechende Säure gespalten:



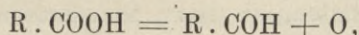
Diese beiden Umwandlungen bieten zusammengefaßt ein besonderes Interesse, weil man durch ihre Vermittelung indirekt eine neue Spaltung der Nitrohydroxylaminsäure bewirken kann, die als die Umkehrung ihrer Bildung anzusehen ist. Während nämlich die organischen und anorganischen Hydroxamsäuren im allgemeinen durch Einwirkung von verdünnten Säuren in Hydroxylamin und in die entsprechende Säure gespalten werden können, ist dies im Falle der Nitrohydroxylaminsäure nicht möglich, weil sie, wie man gesehen hat, sofort ein Molekül Wasser verliert:



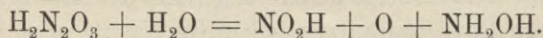
und Stickoxydul gibt.

Daß zuerst Spaltung in Salpetersäure und Hydroxylamin eintritt, kann man nicht annehmen, weil das Nitrat dieser Base in wäßriger Lösung beständig ist.

Addiert man dagegen ( $\alpha$ ) und ( $\beta$ ) und setzt

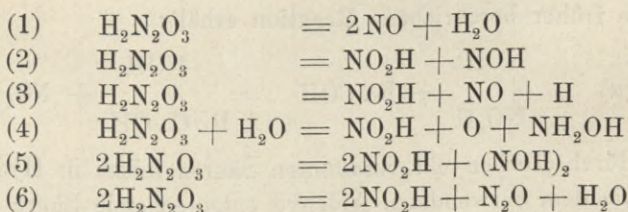


so folgt daraus die neue Beziehung:



Sowie Hydrolyse der Hydroxamsäure eingetreten ist ( $\beta$ ), hat sich das Sauerstoffatom, das zur salpetrigen Säure wandern müßte, um sie in Salpetersäure zu verwandeln, an den Aldehyd geheftet und die entsprechende Säure gebildet. Der Zerfall der Nitrohydroxylaminsäure in Substanzen, die zu ihrer Herstellung gedient haben, Hydroxylamin und salpetrige Säure, kann also, wenn er auch indirekt ist, doch als vollständig angesehen werden.

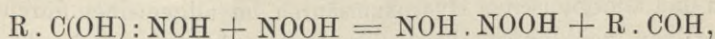
Fassen wir zusammen, so ergibt sich, daß es bis jetzt möglich gewesen ist, die Nitrohydroxylaminsäure auf sechs verschiedene Arten zu spalten, die wir zur größeren Klarheit alle auf die freie Säure beziehen wollen:



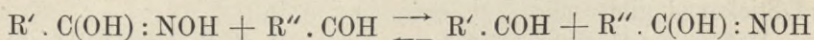
(1) bezieht sich auf die freie Säure, (3) auf das Silbersalz, (2), (5), (6) auf das Natriumsalz.

Diese Umwandlungen verlaufen alle mit der größten Leichtigkeit, sie können fast immer im Reagenzglas ausgeführt werden und eignen sich auch sehr gut als Vorlesungsversuche.

Der Versuch, Nitrohydroxylaminsäure darzustellen, indem man Nitrite auf Hydroxamsäuren einwirken ließ:



hatte keinen guten Erfolg, weil die Gruppe NOH an Kohlenstoff erheblich fester als an andere Elemente gebunden ist. Dies erklärt, warum bis jetzt auch die direkten Versuche, die durch das Schema (Austausch der Gruppe NOH zwischen zwei Aldehyden)

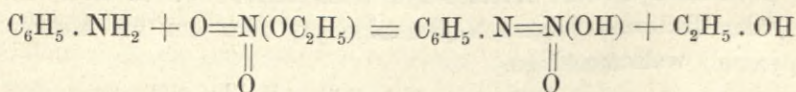


ausgedrückte Umwandlung zu verwirklichen, fruchtlos geblieben sind.

Da die Aldehyde einerseits und die Hydroxamsäuren andererseits Reaktionen zeigen, die zum großen Teil ihnen gemeinsam sind, und die deshalb nicht gestatten, sie leicht zu unterscheiden, so wurden zu diesen Versuchen Hydroxamsäuren ausgewählt, die Aldehyde liefern könnten, welche leicht durch andere Eigenschaften und in diesem Falle vor allem durch ihren charakteristischen Geruch zu erkennen gewesen



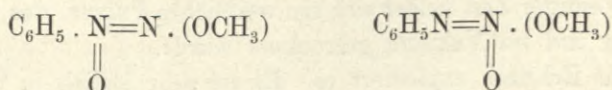
Vermittels der von mir entdeckten Reaktion gelangt man direkt zum Natriumsalz<sup>1)</sup>:



Auf diese Weise wurde auch bewiesen, daß Nitrosophenylhydroxylamin und Diazobenzolsäure in Form ihrer Salze sich voneinander durch die verschiedene Stellung unterscheiden, die das Sauerstoffatom im Diazobenzolhydrat, von dem man sie sich hergeleitet denken kann, eingenommen hat:



Diese beiden Substanzen liefern in freiem Zustande durch Einwirkung von Diazomethan die beiden isomeren Ester

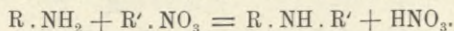


### C. Anilin und Nitrobenzol.

Da sich in den vorher studierten Fällen die Reaktion zwischen den Gruppen  $\text{NO}_2$  und  $\text{NH}_2$  vollzieht, so ist klar, daß unter gleichen Bedingungen das Nitrobenzol in derselben Weise auch auf Anilin wirken mußte. Die Einwirkung der aromatischen Nitroverbindungen auf die entsprechenden Aminoderivate, in Gegenwart von kaustischer Soda bei höherer Temperatur, war schon Gegenstand einiger interessanter Untersuchungen von Wohl<sup>2)</sup>; dieser Forscher gelangte auf solchem Wege zu komplexeren Verbindungen, die nicht in sehr einfacher Beziehung zu den ursprünglichen Substanzen standen.

Aus diesem Grunde habe ich es vorgezogen, ebenso wie in den vorhergehenden Fällen zu arbeiten: ich habe Anilin auf Nitrobenzol in ätherischer Lösung in Gegenwart von Natriumdraht einwirken lassen. Auch wenn man mit Eis kühlt, verläuft die Reaktion sehr rasch<sup>3)</sup>

<sup>1)</sup> Es ist interessant, darauf hinzuweisen, daß vor einigen Jahren die Salpetersäureester auch angewandt wurden, um in Amine Alkoholreste einzuführen:



Die Methode wurde in der Folge verlassen, weil manchmal Explosionen auftraten.

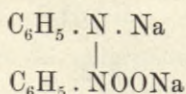
<sup>2)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 2442.

<sup>3)</sup> Die Einwirkung von metallischem Natrium auf die Lösung von Nitrobenzol in wasserfreiem Aether verläuft außerordentlich langsam. Nach Julius

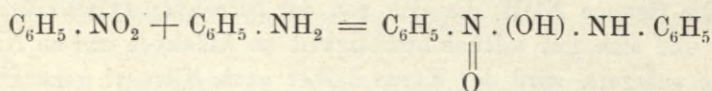
und man erhält nach kurzer Zeit ein Salz, das sich an der Luft von selbst entzündet und aus diesem Grunde nicht gereinigt und analysiert werden konnte<sup>1)</sup>. Es wurde mit viel wasserfreiem Aether gewaschen.

Durch Einwirkung von Wasser erhält man ein braungefärbtes Oel, das Fehlingsche Lösung nicht reduziert und sich leicht zersetzt unter Bildung von Anilin, Nitrobenzol und Azoxybenzol.

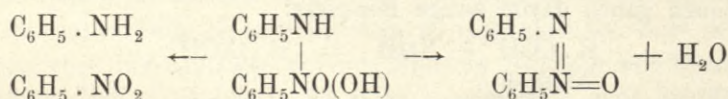
Dieses Verhalten wird erklärt, wenn man annimmt, daß das Natriumsalz die Struktur hat:



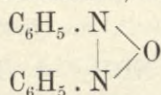
welche einem Aldolkondensationsprodukt zwischen Anilin und Nitrobenzol entspricht:



Auf diese Weise begreift man klar die Spaltung, die es erleiden kann:



Diese Formel des Azoxybenzols ist analog jener, die früher für das Nitrosophenylhydroxylamin und für die Diazobenzolsäure aufgestellt wurde und deshalb jener willkürlichen und experimentell gar nicht begründeten Formel vorzuziehen, die bis jetzt gebraucht wurde:

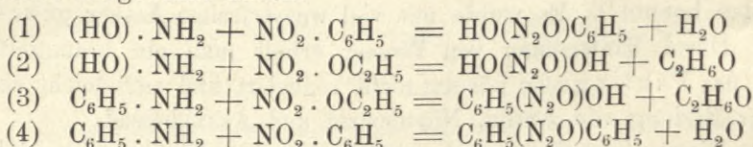


Der Kondensationsprozeß der Amine mit den Nitroderivaten (in Gegenwart von Natrium) ist daher allgemeiner Natur; in folgender

Schmidt (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 2911) bildet sich in diesem Falle das Dinatriumsalz des Phenylhydroxylamins.

<sup>1)</sup> Wir haben versucht, eine Natriumbestimmung an dem Rohprodukt auszuführen, indem wir eine kleine Menge, die noch von Aether feucht war, in ein mit Hahn versehenes gewogenes Glasrohr einführten. Man pumpte wiederholt luftleer, bis das Gewicht konstant war; der Hahn wurde unter Wasser geöffnet und in der Flüssigkeit das Natrium bestimmt. Dabei ergaben 0,3270 g des Salzes 0,2017 g Natriumsulfat, die 19,98% Natrium entsprechen, während sich aus der Formel  $\text{C}_{12}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2\text{Na}_2$  17,69% berechnen. Das Ergebnis ist nicht zufriedenstellend, aber wir zweifeln nicht, daß im Molekül der Substanz zwei Atome Natrium enthalten sind.

Tabelle wollen wir die wichtigsten Fälle vereinigen, auf welche wir ihn bisher ausgedehnt haben:



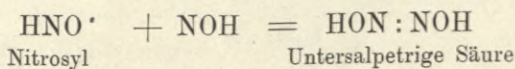
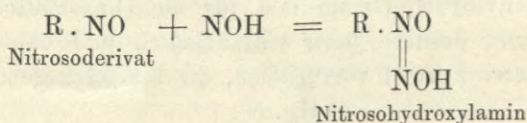
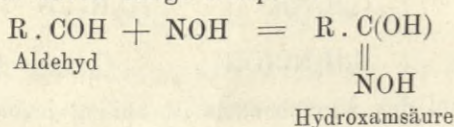
Wie schon gesagt wurde, führen (1) und (3) zu isomeren und nicht identischen Produkten.

## § 2.

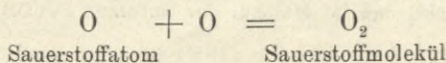
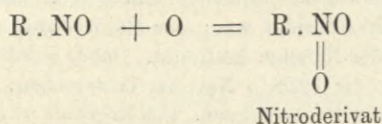
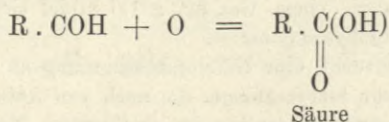
### Die Gruppe NOH und das Dioxyammoniak.

Die Gruppe NOH, die sich von der Nitrohydroxylaminsäure abspaltet und sich mit solcher Leichtigkeit an Aldehyde und an Nitrosoderivate anlagert, wird der Kürze halber auch Nitrosyl genannt.

Nach unserer Betrachtungsweise würde diese Gruppe gleichsam als ein zweiwertiges Element funktionieren; die bis jetzt studierten Reaktionen gaben davon einige Beispiele:



welche ein vollkommenes Gegenbild in den entsprechenden Derivaten finden, die z. B. der Sauerstoff liefert:

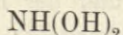




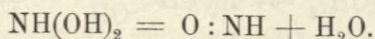
Was die Struktur des Nitrosyls anlangt, so würden die beschriebenen Reaktionen auf den ersten Blick dazu führen, ihm die Formel



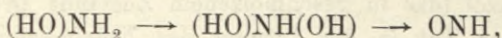
zuzuschreiben, in welcher der Stickstoff einwertig auftreten würde; aber das Studium anderer Umwandlungen und eine aufmerksamere Prüfung der Tatsachen machen es viel wahrscheinlicher, daß das Nitrosyl als das Anhydrid des Dioxyammoniaks



anzusehen ist, das sozusagen die unterphosphorige Säure der Stickstoffreihe darstellt:

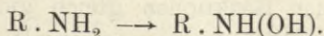


Diese Annahme wird auch durch die Tatsache bekräftigt, daß es durch Oxydation des Hydroxylamins mit Caroscher Säure möglich war, eine Lösung zu erhalten:

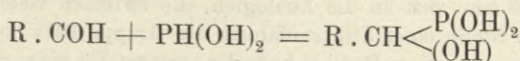


die nach Behandlung mit Aldehyden in ausgeprägter Weise die Reaktionen der Hydroxamsäuren liefert. Daß die Bildung der Hydroxamsäure in diesem Falle Nebenreaktionen zu verdanken sei, z. B. der Einwirkung von Hydroxylamin auf den Aldehyd (Bildung von Oxim) und darauffolgender Oxydation<sup>1)</sup>, ist nicht anzunehmen, weil die Flüssigkeit, welche durch Behandlung mit den Aldehyden die Reaktionen der Hydroxamsäuren gab, Fehlingsche Lösung nicht reduzierte (Abwesenheit von Hydroxylamin), während sie andererseits in der Wärme ammoniakalisches Silbernitrat reduziert, wie die Hypophosphite es tun.

Zieht man die Flüssigkeit mit Aether aus und behandelt dann den Auszug mit Aldehyden u. s. w., so bekommt man nicht die Reaktionen der Hydroxamsäuren; die Verbindung geht also nicht in den Aether über. Die Oxydation des Hydroxylamins mit Caroscher Säure verläuft also analog, wie Bamberger<sup>2)</sup> im Falle der primären organischen Amine gefunden hat, welche mit diesem Reagens Hydroxylamine liefern:



Seit einiger Zeit ist bekannt<sup>3)</sup>, daß auch die unterphosphorige Säure sich an die Aldehyde anlagert und die Produkte liefert:

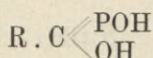


<sup>1)</sup> Bamberger, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 1781.

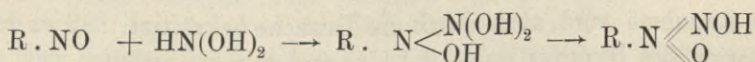
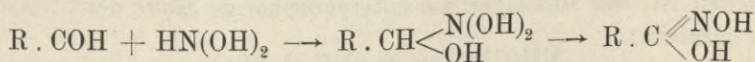
<sup>2)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **32**, 1676.

<sup>3)</sup> Ville, Compt. rend. **109**, 71 u. f.

welche als Hydrate der Hydroxamsäuren der Reihe des Phosphors angesehen werden können:



Wenn wir uns erinnern, daß es Hydroxamsäuren gibt, die hartnäckig Kristallisationswasser festhalten, so erscheint die Analogie noch augenscheinlicher. Es ist daher sehr wahrscheinlich, daß auch der Bildung der Hydroxamsäuren und der Nitrosohydroxylamine die Addition von Dioxyammoniak vorhergeht:

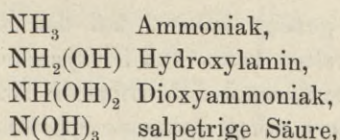


Das Nitrosobenzol (das in geschmolzenem Zustande grün gefärbt ist) löst sich in der Tat in der Lösung des Natriumsalzes der Nitrohydroxylaminsäure zu einer intensiv fuchsinroten Flüssigkeit; die Farbe verschwindet langsam und man erhält endlich eine farblose Flüssigkeit, welche das Salz des gebildeten Nitrosohydroxylamins enthält. Mit aller Wahrscheinlichkeit stellt die rote Verbindung das intermediäre Additionsprodukt dar.

Anderseits ist zu erwarten, daß das Dioxyammoniak selber große Neigung hat, ein Molekül Wasser zu verlieren, weil, wie sich auch für die Mehrzahl der Kohlenstoffverbindungen bewahrheitet, bis jetzt keine Substanzen bekannt sind, in denen zwei Hydroxyle an dasselbe Stickstoffatom gebunden sind. Auf den folgenden Seiten macht es deshalb keinen Unterschied, ob vom Nitrosyl oder vom Dioxyammoniak die Rede ist; seine große Veränderlichkeit hat bis jetzt noch nicht gestattet, es anders als in Lösung zu erhalten, auch in diesem Zustande ist es sehr unbeständig und zersetzt sich leicht, indem es vor allem Hyponitrit und Stickoxydul gibt. Nichtsdestoweniger lassen sich die früher beschriebenen Reaktionen gleich gut ausführen und verlaufen in den meisten Fällen fast quantitativ<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Erinnert man sich an die Analogien, die zwischen vielen Verbindungen bestehen, die an Stelle eines Stickstoffatoms die Gruppe HC≡ oder R·C≡ enthalten, wo R ein einwertiges Radikal bedeutet, so bemerkt man, daß die Derivate, die der Stickstoff mit Wasserstoff und mit Sauerstoff liefert, den Produkten entsprechen, die man beim Kohlenstoff erhält. Seitdem Baeyer die Reihe der Derivate des Toluols vervollständigt hat (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 1569),

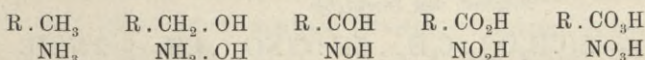
Das Dioxyammoniak würde ein Glied der aufeinanderfolgenden Oxydationsprodukte des Ammoniaks darstellen:



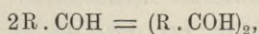
wo auch die salpetrige Säure als Hydrat dargestellt ist, um die Analogie augenfälliger zu machen. Von den beiden Endgliedern ist das Ammoniak (natürlich als Hydrat) eine schwache Base ( $K = 0,0023$ ) und die salpetrige Säure ist in gleicher Weise eine schwache Säure ( $K = 0,045$ )<sup>1</sup>). Die Affinitätskonstante des Hydroxylamins ist noch nicht bestimmt worden, aber zweifellos handelt es sich um eine sehr schwache Base, weil es nur mit starken Säuren beständige Salze gibt; und auch diese Salze sind in wäßriger Lösung hydrolysiert. Das Dioxyammoniak, das zwischen dem Hydroxylamin und der salpetrigen Säure steht, müßte die Kennzeichen einer so gut wie neutralen Substanz oder vielmehr einer sehr schwachen Säure haben.

Diese Substanzen zeigen in ihrem Verhalten natürlich Unterschiede, aber auch Analogien, die zwischen zwei aufeinanderfolgenden Gliedern größer sind, während die Unterschiede in den Endgliedern schärfer hervortreten. Analogien und Unterschiede sind daher nur dem Grade nach vorhanden. Auf diesen Punkt werden wir später zurückkommen.

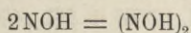
sieht man sofort, daß jedem Gliede der Stickstoffverbindungen ein analoges Glied bei den Kohlenstoffderivaten entspricht; setzt man  $R = \text{C}_6\text{H}_5$ :



Dem Toluol entspricht das Ammoniak, dem Benzylalkohol das Hydroxylamin, dem Benzaldehyd das Nitrosyl, der Benzoesäure die salpetrige Säure, der Perbenzoesäure von Baeyer die Salpetersäure. Außer den vielen anderen Analogien, die man zwischen den entsprechenden Gliedern der beiden Reihen beobachtet, ist die Tatsache bemerkenswert, daß der Benzaldehyd sich leicht zu Benzoin polymerisiert:



ebenso wie das Nitrosyl



sich in untersalpetrige Säure verwandelt.

<sup>1</sup>) Eine von E. Bauer (Zeitschr. f. physik. Chemie 56, 215) nach der von Walter Nernst vorgeschlagenen Methode ausgeführte Bestimmung hat für die salpetrige Säure den etwas höheren Wert  $K = 0,064$  ergeben.

### A. Andere Substanzen, welche Dioxyammoniak abspalten.

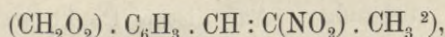
Nachdem wir gezeigt haben, daß die Nitrohydroxylaminsäure sich in der Weise spalten kann, daß Dioxyammoniak und dann untersalpetrige Säure entsteht, ergab sich sofort die Notwendigkeit, zu untersuchen, ob auch andere schon bekannte Substanzen sich unter Bildung von Dioxyammoniak zersetzen könnten.

Bei der untersalpetrigen Säure

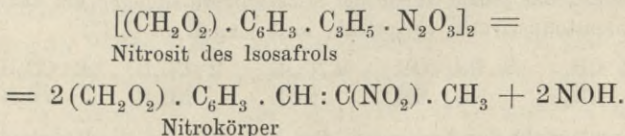


ist das nicht möglich; die beiden Gruppen sind sehr fest verbunden und die Stickstoffatome können vermittels der oben beschriebenen Reaktionen nicht getrennt werden; sie verliert vielmehr ein Molekül Wasser. Die Aufmerksamkeit wurde daher jenen Substanzen zugewendet, die Hyponitrite und daher in einer ersten Phase Nitrosyl ergeben können. Unter diesen sind die Nitrosite anzuführen, die Hydroxylaminsulfosäure und die Benzolsulfohydroxamsäure<sup>1)</sup>.

1. Nitrosite. — Es wurde das Nitrosit des Isosafrols untersucht, das bei Einwirkung von Alkalien ein ungesättigtes Nitroderivat liefert, dem die Struktur zukommt:

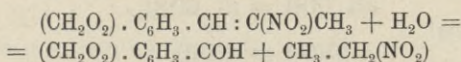


und daher war es zu erwarten, daß gleichzeitig Nitrosyl und untersalpetrige Säure in Freiheit gesetzt würden:



<sup>1)</sup> A. Angeli, Rend. Lincei [1900] 9, 2. Halbjahr, S. 183.

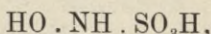
<sup>2)</sup> Die Struktur dieses Nitroderivates wurde von A. Angeli u. E. Rimini (Gazzetta Chimica 26 [1], S. 7) endgültig aufgeklärt, indem sie die Produkte der Hydrolyse, Piperonal und Nitroäthan, untersuchten:



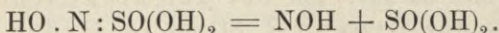
und Schritt für Schritt von A. Angeli (Rend. Lincei [1900] 9, 1. Halbjahr, S. 42) bestätigt, indem er die Synthese durchführte. — Neuerdings ist O. Wallach (Liebig's Ann. 332, 305), der diese Arbeiten nicht kannte (private Mitteilung), zu demselben Schlusse gekommen, indem er sich der gleichen Reaktionen bediente.

Die untersalpetrige Säure wurde vermittels des charakteristischen Silbersalzes<sup>1)</sup> festgestellt und das Nitrosyl mittels der Aldehyde, ob- schon in diesem Falle die Reaktionen der Hydroxamsäuren durch die sich gleichzeitig bildende Nitroverbindung beeinflusst werden.

2. Hydroxylaminsulfosäure, der die Formel zugeschrieben wird (Divers):

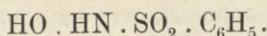


liefert durch Einwirkung von Alkalien mit guter Ausbeute Hyponitrite und erzeugt durch Behandlung mit Aldehyden Hydroxamsäuren; gleich- zeitig bildet sich Sulfit: es ist daher sehr wahrscheinlich, daß auch diese Substanz, in Salzform, eine Struktur besitzt, die der des Natrium- salzes der Nitrohydroxylaminsäure analog ist, und daß die Spaltung in folgender Weise verläuft:

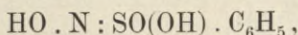


Bequemer gestaltet sich indessen die Anwendung der

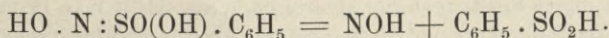
3. Benzolsulfohydroxamsäure, die von Piloty<sup>2)</sup> entdeckt wurde, der ihr die Konstitution zuschreibt:



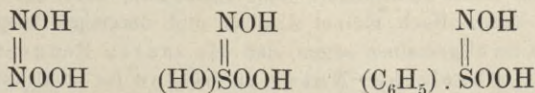
Wie Piloty selber gefunden hat, liefert diese Substanz durch Einwirkung von Alkalien Hyponitrit zusammen mit dem Salze der Benzolsulfinsäure; unsere Untersuchungen haben gezeigt, daß sie mit Aldehyden bei Gegenwart von Alkali sofort Hydroxylaminsäuren liefert. Auch dieser Substanz (in Salzform) wird man die Struktur zuschreiben müssen:



welche jenen oben aufgestellten Strukturformeln ähnelt; die Spaltung wird durch eine vollkommen analoge Gleichung auszudrücken sein<sup>3)</sup>:



Die Analogie der Konstitution rechtfertigt vollständig die Gleich- heit des Verhaltens, wie aus den folgenden Formeln besser hervorgeht:

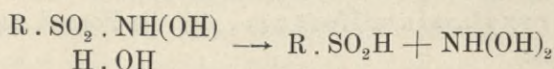


<sup>1)</sup> A. Angeli und F. Angelico, Rend. Lincei [1901] **10**, 2. Halbjahr, 303. Viel später hat H. Wieland, der diese Arbeiten nicht kannte (Liebigs Ann. **329**, 340) vermittels dieser selben Reaktion gleichfalls Silberhyponitrit erhalten.

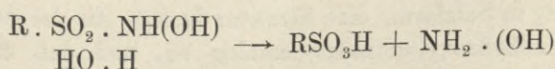
<sup>2)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, S. 1560.

<sup>3)</sup> E. Rimini, Rend. Lincei **10**, 1. Halbjahr, S. 355.

Um eine neue Tatsache ins rechte Licht zu setzen, wollen wir die „alkalische Spaltung“<sup>1)</sup> der Sulfohydroxamsäuren (auch der Nitrohydroxylaminsäure) als eine Hydrolyse betrachten und sie in dieser Weise darstellen:



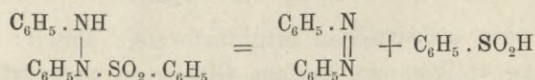
Ferner erleiden dieselben Substanzen (Nitrohydroxylaminsäure nur indirekt, wie schon erwähnt worden ist) durch verdünnte Mineralsäuren die „saure Spaltung“ und es bildet sich eine Sulfosäure und Hydroxylamin:



Es ergibt sich also daraus, daß bei der alkalischen Spaltung an die Stelle der Gruppe  $\text{R} \cdot \text{SO}_2-$  im Hydroxylamin ein Hydroxyl tritt; anderseits geht bei der sauren Spaltung an die Stelle der Gruppe  $\text{R} \cdot \text{SO}_2-$  im Hydroxylaminrest ein Wasserstoffatom.

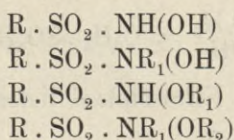
Diese wichtige Tatsache ist, wie man im folgenden sehen wird, von allgemeiner Bedeutung. Bekanntlich führen bei den gewöhnlichen Spaltungen, z. B. bei der Katalyse der Ester, bei der Verseifung der Amide u. s. w., die alkalischen Reagentien wie die sauren ohne Unterschied zu denselben Endprodukten<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Spaltung bietet eine gewisse Analogie mit der von Hantzsch und Glogauer (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **30**, 2548) entdeckten, welche gleichfalls von Alkalien bewirkt wird:



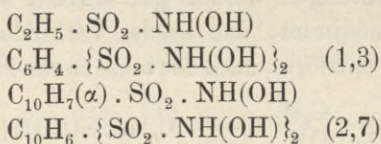
<sup>2)</sup> Bei diesen Spaltungen der Hydroxamsäuren erhält man in beiden Fällen eine Säure: die Sulfonsäure und die Sulfinsäure; aber durch Einwirkung der Säuren bildet sich zugleich mit der Sulfonsäure eine Base, das Hydroxylamin; durch Einwirkung der Alkalien erhält man (zusammen mit Sulfinsäure) ein Produkt, das wahrscheinlich als Säure funktioniert (Dioxyammoniak) oder das untersalpetrige Säure erzeugen kann. Nach meiner Ansicht sind derartige Beispiele zahlreich, und man könnte im allgemeinen sagen, daß die sauren Reagentien streben, Substanzen von basischer Natur zu bilden (es ist bekannt, daß auch nichtazotierte organische Substanzen als Basen funktionieren können), und umgekehrt, daß die alkalischen Reagentien streben, saure Produkte zu erzeugen. Das könnte man auch in folgender Weise ausdrücken: „Die H-Ionen begünstigen die Bildung der OH-Ionen und umgekehrt“ oder auch „in jedem Falle strebt sich Wasser zu bilden“. Natürlich werden auf den Gang der Reaktion auch die Temperatur und die Konzentration Einfluß haben.

Andere Sulfohydroxamsäuren. — Um den Mechanismus besser zu ergründen, nach dem sich diese interessanten Umwandlungen vollziehen, wurde die Untersuchung der Hydroxamsäuren weiter geführt, indem man natürlich auch die Resultate, zu denen andere Forscher gekommen sind, zu benutzen suchte. Zu diesem Zwecke wurden folgende Formen von Säuren dargestellt:

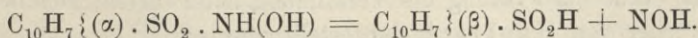


wo R einen aromatischen oder aliphatischen Rest, R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> aromatische, aliphatische, auch Säurereste darstellen.

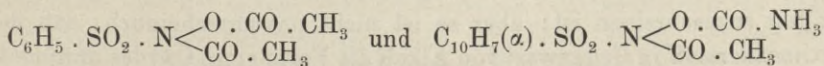
Für die Säuren von der ersten Form, welche der Benzolsulfohydroxamsäure analog sind,



wurde festgestellt, daß alle mit gleicher Leichtigkeit vollkommen identische Spaltungen erleiden. Während nun die Benzolsulfohydroxamsäure bei der alkalischen Spaltung, wie wir schon gesehen haben, Benzolsulfinsäure und Nitrosyl liefert, bildet sich im Falle der  $\alpha$ -Naphthalinsulfohydroxamsäure neben Nitrosyl  $\beta$ -Naphthalinsulfinsäure:

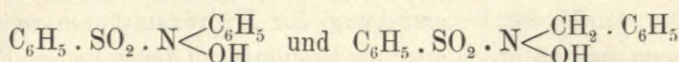


Diese Wanderung des sulfurierten Restes ist umso bemerkenswerter, insofern sie augenblicklich, bei gewöhnlicher Temperatur und in wäßriger Lösung auch bei der größten Verdünnung vor sich geht. Identisch verhalten sich den Alkalien gegenüber die Sulfohydroxamsäuren, in denen die beiden Wasserstoffatome des Hydroxylaminrestes durch saure Radikale ersetzt sind, z. B.:

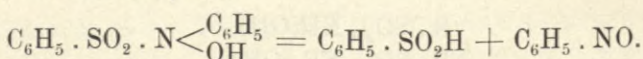


Durch Alkali werden diese Substanzen zuerst verseift, die ursprüngliche Sulfohydroxamsäure entsteht wieder und zerfällt schnell in der früher angedeuteten Weise. Wie bekannt, wird auch die Dibenzhydroxamsäure durch Alkali leicht in Benzoesäure und Benzhydroxam-

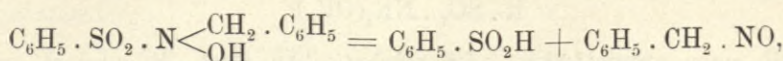
säure verwandelt. Ebenso sind auch die Spaltungen zu verstehen, welche die von Piloty dargestellten Säuren bieten:



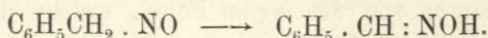
Die erste liefert Benzolsulfinsäure und Nitrosobenzol, welches der Phenylester des Nitrosyls ist:



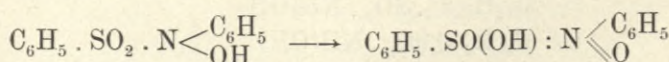
Die zweite sollte ein Nitrosotoluol liefern:



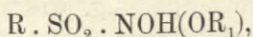
das sich natürlich sofort in das Oxim des Benzaldehyds umwandelt:



Auch diese Spaltungen werden gut erklärt, wie oben angedeutet wurde, wenn man annimmt, daß solche Verbindungen in alkalischer Lösung, und daher in Salzform, nach der tautomeren Form reagieren, z. B.:

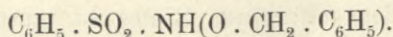


Ein sehr verschiedenes Verhalten beobachtet man hingegen bei den Hydroxamsäuren von der Form:

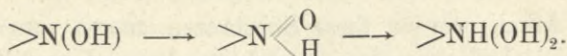


wo  $R_1$  einen Alkoholrest bedeutet.

Es wurde der Prüfung die Verbindung unterworfen, welche schon Jahre vorher von Hantzsch dargestellt wurde:



Sie ist in Alkalien löslich und wird aus den Lösungen durch Säuren unverändert ausgefällt, auch wenn man lange erwärmt hat. Diese Tatsache zeigt, daß zu der Spaltung durch Alkalien das Wasserstoffatom frei sein muß, das im Hydroxylaminreste zum Hydroxyl gehört. Es läßt sich noch nicht begreifen, welcher Ursache dieses Verhalten zuzuschreiben ist: aber es ist nicht unwahrscheinlich, daß der Oximsauerstoff in Gegenwart von Alkali die Form eines Oxydes annimmt:

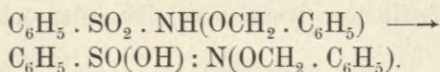


Das Hydroxylamin selber verhält sich, wie bekannt, in alkalischer Lösung anders wie in saurer Lösung; in dieser Hinsicht genüge es



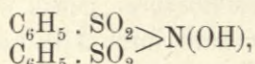
daran zu erinnern, daß salzsaures Hydroxylamin Ferrichlorid zu Ferrohchlorid reduziert, während es umgekehrt in alkalischer Lösung Ferrohydroxyd zu Ferrihydroxyd oxydiert<sup>1)</sup>.

Das untersuchte Produkt erscheint also beinahe wie ein Amid und die sauren Eigenschaften sind zweifellos dem mit Stickstoff verbundenen Wasserstoffatom zu verdanken, das wahrscheinlich zu dem Rest  $\text{SO}_2$  übertritt.

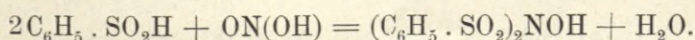


### B. Disulfohydroxamsäuren.

Durch weitere Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Benzolsulfohydroxamsäure oder durch gelinde Oxydation der letzteren hat Piloty die Dibenzolsulfohydroxamsäure hergestellt:



welche vollkommen identisch mit einer Säure ist, die Koenigs<sup>2)</sup> erhalten hat, indem er salpetrige Säure auf Benzolsulfinsäure einwirken ließ:



Sehr wahrscheinlich reagiert in diesem Falle die salpetrige Säure als Trioxyammoniak  $\text{N}(\text{OH})_3$ , und die Reaktion ist analog jener, die zwischen Sulfiten und Nitriten verläuft. Da die von Koenigs über diese interessante Säure angestellten Untersuchungen unvollständig sind, so war es notwendig, sie einem weiteren Studium zu unterwerfen, um ihr Verhalten sicherer zu bestimmen und auch die Analogien zur Geltung zu bringen, die zwischen ihr und der Benzolsulfohydroxamsäure auftreten.

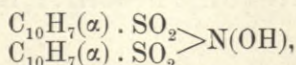
Die Dibenzolsulfohydroxamsäure spaltet sich durch Einwirkung von Alkalien von neuem in Benzolsulfinsäure und salpetrige Säure; tatsächlich fällt bei Zusatz von Baryumchlorid das Baryumsalz der Benzolsulfinsäure aus, während das Nitrit in Lösung bleibt. Durch Behandlung mit Mineralsäuren bildet sich dagegen Hydroxylamin, das durch Verwandlung in das Oxim des Piperonals identifiziert wurde.

<sup>1)</sup> Haber, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, 2444.

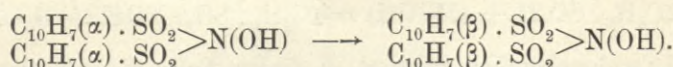
<sup>2)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **11**, 615.

Auch die Benzolsulfohydroxamsäure liefert, wie früher erwähnt wurde, bei derselben Behandlung Hydroxylamin, das in derselben Weise erkannt wurde.

Wenn auch das Verhalten der Benzolsulfohydroxamsäure und der Dibenzolsulfohydroxamsäure gegen Alkalien auf den ersten Blick etwas verschieden scheint, so bemerkt man doch bei aufmerksamer Prüfung der Tatsachen, daß es die genaueste Analogie bietet. Diese Analogie wird noch handgreiflicher, wenn man das entsprechende Derivat des Naphtalins untersucht:

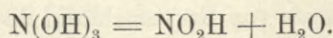
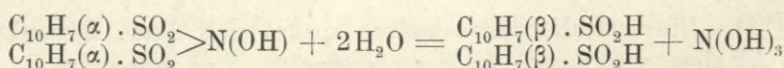
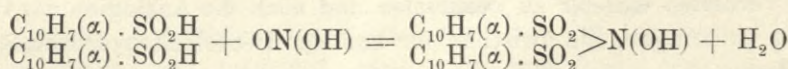


das durch Einwirkung von salpetriger Säure auf  $\alpha$ -Naphtalinsulfinsäure leicht hergestellt wird. Auch diese Säure spaltet sich bei Behandlung mit Alkali in salpetrige Säure und Sulfinsäure; jedoch bildet sich nicht die  $\alpha$ -Naphtalinsulfinsäure, aus der sie hervorgegangen ist, sondern vielmehr die  $\beta$ -Naphtalinsulfinsäure, genau ebenso, wie man aus der  $\alpha$ -Naphtalinsulfohydroxamsäure durch Alkali die  $\beta$ -Naphtalinsulfinsäure erhält. Macht man die Flüssigkeit wieder sauer, so reagiert die gebildete  $\beta$ -Naphtalinsulfinsäure ihrerseits mit der salpetrigen Säure und erzeugt eine Säure, die jener isomer ist, aus der sie hervorgegangen sind, nämlich Di- $\beta$ -Naphtalinsulfohydroxamsäure:



Auch in diesem Falle begibt sich bei der alkalischen Spaltung für jeden Sulforest, der sich ablöst, ein Hydroxyl an das Stickstoffatom.

Das folgende Schema macht die Reaktionen klarer:



Dieselbe Reaktion und dieselben Ortswechsel des Sulforestes im Molekül treten, wie wir schon gesehen haben, auch bei der Spaltung der Naphtalin- $\alpha$ -Sulfohydroxamsäure ein, und die folgende Tafel verbildlicht gut den vollkommenen Parallelismus, der diese interessanten Umwandlungen verbindet.



diese werden mit großer Leichtigkeit mittels Eisenchlorid oder mit Kupferacetat identifiziert, welches sie in Form von charakteristischen Salzen fällt, die meist grün oder hellblau gefärbt sind. Um einen Begriff von der Empfindlichkeit dieser Reaktion zu geben genüge zu sagen, daß zwei Tropfen Kirschchlorbeeressenz in deutlichster Weise die Reaktion des Benzaldehyds liefern.

Die Hydroxamsäuren bilden sich in fast theoretischer Menge. Die Ketone dagegen reagieren unter gleichen Bedingungen nicht mit Nitrosyl und deshalb bietet diese Reaktion ein sehr einfaches Mittel, um Aldehyde von Ketonen zu unterscheiden und zu trennen. Es ist bekannt, daß die Mehrzahl der anderen den Aldehyden eigenen Reaktionen auch von Substanzen anderer Natur geliefert werden. In der Tat reagieren Hydroxylamin, Hydrazine und Bisulfite mit Aldehyden und Ketonen; es gibt Ketone, welche die schwefelsaure Lösung von Fuchsin färben, und andere nicht aldehydische Substanzen, welche die alkalischen Lösungen von Kupfer und von Silber reduzieren. Auch die Umwandlung eines Aldehyds in die entsprechende Säure verläuft oftmals nicht glatt und erfordert immer merkliche Mengen von Material, die man nicht immer zur Verfügung haben kann. Die neue Reaktion dagegen führt sofort zu den Hydroxamsäuren, welche beständige und gut kristallisierende Körper sind; man kann die Reaktion direkt auch auf komplizierte Gemische anwenden, die sehr kleine Mengen von Aldehyd enthalten; so ist es ermöglicht worden, Aldehyde in fast allen ätherischen Oelen<sup>1)</sup> aufzufinden, indem man nur wenige Tropfen des Oeles brauchte; in manchen Fällen wurden Aldehyde schon früher darin angetroffen, aber nur, wenn man mit gewaltigen Mengen des Produktes arbeitete, und deshalb ausschließlich in den großen Fabriken.

Für die Ausführung der Reaktion ist es gleichgültig, ob man das Natriumsalz der Nitrohydroxylaminsäure oder die Sulfohydroxamsäuren anwendet. Handelt es sich dagegen darum, die Hydroxamsäure zu isolieren, so ist es notwendig, dem ersteren den Vorzug zu geben, wenn die Säure ein unlösliches Baryumsalz liefert. In diesem Falle arbeitet man immer in einem neutralen oder alkalischen Mittel, und das Nitrit, das sich gleichzeitig bildet, wird durch Waschen mit Wasser entfernt.

Wenn endlich die Baryumsalze der Hydroxamsäuren in Wasser löslich sind, dann ist es zweckmäßig, die Sulfohydroxamsäuren zu benutzen; in diesem Falle wird die Hydroxamsäure, welche sich bildet,

<sup>1)</sup> Velardi, Gazzetta Chimica 34, 66.

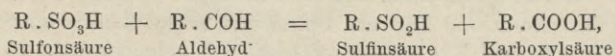
in Form des Kupfersalzes abgeschieden, indem man zu der mit Essigsäure angesäuerten Flüssigkeit eine Lösung von Kupferacetat zusetzt.

Im allgemeinen läßt sich die erste Methode auf aromatische Aldehyde vom Typus des Benzaldehyds gut anwenden.

Zur wäßrigen Lösung von einem Molekül des Natriumsalzes der Nitrohydroxylaminsäure fügt man ein Molekül des Aldehyds; wenn dieser in Wasser wenig löslich ist, so versetzt man mit soviel Alkohol, daß die Flüssigkeit homogen wird; meistens verläuft die Reaktion augenblicklich und ist von starker Wärmeentwicklung begleitet; andernfalls erwärmt man auf dem Wasserbade, bis der Aldehydgeruch so gut wie verschwunden ist; man verjagt den Alkohol und versetzt die zurückbleibende Flüssigkeit mit Baryumchlorid, welches die Abscheidung des Baryumsalzes bewirkt; dieses wird auf dem Filter gesammelt, mit Wasser gewaschen und dann mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure behandelt, wodurch die Hydroxamsäure in Freiheit gesetzt wird. Anstatt mit Baryumchlorid zu behandeln, könnte man auch Kupferacetat nehmen; aber in diesem Falle wird die Ausbeute ein wenig vermindert, weil salpetrige Säure frei wird, die einen Teil der entstandenen Hydroxamsäure zersetzen kann.

Wenn man die Sulfohydroxamsäuren anwendet, so geht man in analoger Weise vor; ein Molekül z. B. von Benzosulfohydroxamsäure und ein Molekül Aldehyd werden mit Wasser (oder mit Wasser und Alkohol, wenn der Aldehyd nur wenig wasserlöslich ist) und mit soviel Kalilauge versetzt, daß die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagiert. Auch in diesem Falle bemerkt man die gewöhnliche Erwärmung. Man verjagt den Alkohol auf dem Wasserbade, säuert den Rückstand mit Essigsäure an und versetzt mit Kupferacetat, worauf unlösliches Kupfersalz ausfällt, das reichlich mit Wasser gewaschen wird. Die gleichzeitig entstandene Sulfinsäure geht ganz in die wäßrige Flüssigkeit über. Aus dem Kupfersalz kann man die Hydroxamsäure durch verdünnte Mineralsäuren in Freiheit setzen, oder indem man durch das in absolutem Alkohol aufgeschlammte Salz einen Strom von Schwefelwasserstoff einleitet<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> In letzter Zerlegung kann man diese Umwandlung auch durch die Gleichung ausdrücken:

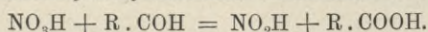


weil das angewendete Hydroxylamin hernach bei der Hydrolyse der Hydroxamsäure

1. Einige Beispiele. — Die Reaktion gelingt sehr gut mit folgenden Aldehyden: Formaldehyd, Acetaldehyd, Bromacet-, Propyl-, Butyl-, Isovalerian-, Oenanthol-, Glyzerin-,  $\delta$ -Aminovalerianaldehyd; ferner mit Furfurol, Benzaldehyd, Anis-, Piperonyl-, Brompiperonylaldehyd, dem Aethylester des Salicylaldehyds, Metanitrobenzaldehyd; mit den Dialdehyden: Glyoxal, Succindialdehyd von Harries und Suberonaldehyd von A. v. Baeyer. Auch die ungesättigten Aldehyde: Akrolein, Krotonaldehyd, Citral, Citronellal und Zimtaldehyd zeigen die Reaktion sehr deutlich, aber die Ausbeute an Hydroxamsäure ist in diesem Falle geringer, weil sich gleichzeitig andere Substanzen bilden, die mit aller Wahrscheinlichkeit als Additionsprodukte von Dioxiammoniak an Doppelbindungen zu betrachten sind.

2. Ausnahmen. — Glukose und Laktose zeigen dagegen diese Reaktion nicht; diese Tatsache steht im Einklang mit anderen und würde denen recht geben, welche annehmen, daß diese Körper anstatt einer Aldehydgruppe einen Anhydridsauerstoff zwischen zwei oder zwischen vier aufeinanderfolgenden Kohlenstoffatomen enthalten; die oben erwähnte Tatsache, daß Glyzerinaldehyd leicht reagiert, macht die zweite Hypothese wahrscheinlicher. Die Reaktion gelingt nicht mit Salizylaldehyd, mit Helicin, Opiansäure, Orthonitrobenzaldehyd und Orthonitropiperonylaldehyd; alle diese Körper sind, wie man sieht, Orthoderivate der aromatischen Reihe; die durch Salizylaldehyd dargestellte Ausnahme kann man durch die Tatsache erklären, daß die Phenole ihrerseits und in anderem Sinne mit Dioxiammoniak reagieren. Bei anderen dagegen, die sich manchmal wie Aldehyde verhalten, ist es nicht unwahrscheinlich, daß die beiden Substituenten in Orthostellung untereinander derart verbunden sind, daß sie die Aldehydgruppe nicht unberührt lassen, eine Annahme, zu der übrigens auch andere Reaktionen führen würden. Ein negatives Resultat wurde auch mit dem Pyrrolaldehyd von E. Bamberger<sup>1)</sup> erhalten.

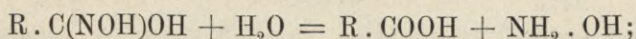
säure wiedererhalten wird. In analoger Weise läßt sich die Umwandlung ausdrücken, wenn man Nitrohydroxylaminsäure anwendete:



Das Hydroxylamin wirkt wie ein Katalysator.

<sup>1)</sup> Kürzlich fanden Plancher und Ponti (Rend. Lincei [1907], 16, 1. Halbjahr, S. 130), daß auch Methylindolaldehyd diese Reaktion nicht liefert. In dieser Hinsicht will ich darauf hinweisen, daß diese Aldehyde bislang dargestellt wurden, indem man Chloroform und Kali auf Pyrrol und Methylindol reagieren ließ (Methode von Reimer und Tiemann), während ich gefunden habe (Angeli und Marchetti, Rend. Lincei [1907], 16, 1. Halbjahr, S. 382), daß dieselben Produkte

Die auf diesem Wege erhaltenen Hydroxamsäuren werden bekanntlich leicht hydrolysiert und ergeben dabei die Karboxylsäuren:

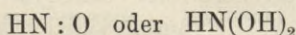


deshalb kann man die neue Reaktion auch mit Vorteil anwenden, um Aldehyde in die zugehörigen Säuren zu verwandeln, ohne daß man auf die gewöhnlichen Oxydationsmittel zurückgreifen muß. Dies ist eine wichtige Tatsache, weil die direkte Oxydation der Aldehyde in den meisten Fällen weniger glatt verläuft als man glaubt. Bei der Reaktion von Alkali auf Aldehyde wird ein Teil von ihnen zu den entsprechenden Alkoholen reduziert. Dagegen vollzieht sich die Hydrolyse der Hydroxamsäuren mit großer Schnelligkeit; zu diesem Zwecke kann man verdünnte Mineralsäuren anwenden, die man auf die Hydroxamsäuren direkt oder noch einfacher auf die zuerst erhaltenen Baryum- und Kupfersalze einwirken läßt<sup>1)</sup>.

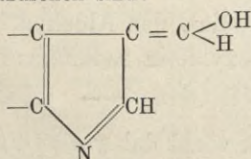
## B. Wirkung auf Alkyljodide.

### Bildung von Oximen.

Sei es, daß das Dioxyammoniak nach der einen oder der anderen von den beiden Formeln:

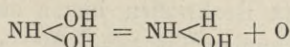


sich auch durch Einwirkung von Ameisensäureestern auf Indole und Pyrrole bei Gegenwart von Natrium bilden. Dies deutet darauf hin, daß diese Aldehyde als Oxymethylenverbindungen anzusehen sind:

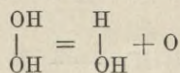


welche nicht mit Dioxyammoniak reagieren.

<sup>1)</sup> Man versteht diese Umwandlung sofort, wenn man daran denkt, daß durch Einwirkung von Dioxyammoniak auf Aldehyd (auf dem Wege über Hydroxamsäure) sich Hydroxylamin und die entsprechende Säure bildet. Das Dioxyammoniak verliert also ein Atom Sauerstoff:



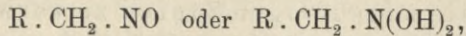
etwa ebenso wie es Wasserstoffperoxyd tut:



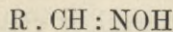
aufzufassen ist, so läßt sich erwarten, daß es, wie alle anderen Körper, deren Molekül die Gruppe



enthält, mit Alkyljodiden reagieren und mit ihnen die entsprechenden Substitutionsprodukte liefern muß:



welche sich natürlich sofort in die Oxime:

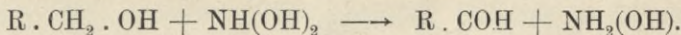


umwandeln werden.

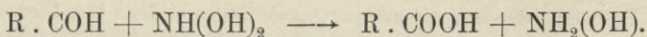
Der Versuch, der sich mit großer Leichtigkeit ausführen läßt, hat die Voraussagen vollkommen bestätigt; die neue Reaktion führt glatt zu den Oximen der Aldehyde, welche den Alkoholen entsprechen, von denen die angewandten Jodide sich ableiten.

Zu einem Molekül des Natriumsalzes der Nitrohydroxylaminsäure, das in Wasser und Alkohol gelöst ist, fügt man zwei Moleküle Aethyljodid und kocht einige Zeit am Rückflußkühler; die Flüssigkeit wird darauf mit wenig Kalilauge versetzt (um das eventuell als Nebenprodukt gebildete Alkylnitrit zu zersetzen) und dann im Wasserdampfstrom destilliert, der das Oxim des Aldehyds übertreibt. Es wurde, wie gewöhnlich, durch Kochen der wäßrigen Lösung mit wenig Chlorwasserstoffsäure charakterisiert: der Aldehyd destilliert ab und der Rückstand liefert beim Abdampfen merkliche Mengen von salzsaurem Hydroxylamin. Aldehyd und Hydroxylamin wurden ihrerseits durch die gewöhnlichen Reaktionen identifiziert.

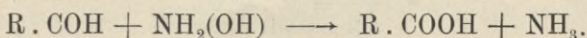
So erhält man, wenn man von einem primären Alkohol ausgeht (über das entsprechende Jodid), den Aldehyd, und gleichzeitig wird das Dioxyammoniak zu Hydroxylamin reduziert:



Das Dioxyammoniak wirkt daher als Oxydationsmittel; wie früher gezeigt wurde, wirkt es in gleicher Weise auch auf Aldehyde: in diesem Falle bildet sich auf dem Wege über die Hydroxamsäure Hydroxylamin und die dem verwendeten Aldehyd entsprechende Säure:



Diese beiden neuen Reaktionen bieten eine große Analogie mit der seit langer Zeit bekannten Umwandlung, welche gestattet, einen Aldehyd (über das Oxim und darauf über das Nitril) in die zugehörige Säure zu verwandeln:



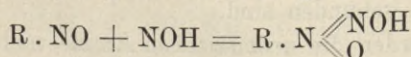


In diesem Falle wird, wie man sieht, das Hydroxylamin zu Ammoniak reduziert.

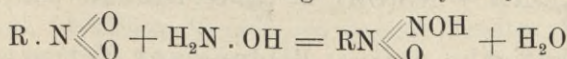
### C. Wirkung auf Nitrosoderivate.

#### Bildung von Nitrosohydroxylamin.

Die Nitrosoderivate, welche so viel Reaktionen mit den Aldehyden gemeinsam haben, verhalten sich dem Nitrosyl gegenüber genau so wie diese; wie schon gesagt wurde, tritt glatt Addition ein:

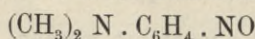


und es bilden sich Nitrosohydroxylamine. Auch bei dieser Reaktion werden sie in Form von Salzen erhalten, und man gelangt deshalb zu derselben Strukturformel, die wir früher aufstellten, als es sich um ihre Gewinnung aus Nitroverbindungen und Hydroxylamin handelte:

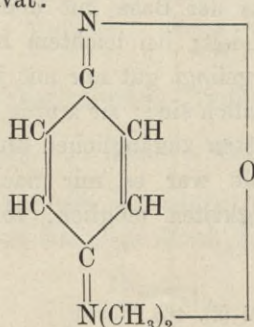


Praktisch wird die Reaktion wie im Falle der Aldehyde ausgeführt und das gebildete Nitrosohydroxylamin wird abgeschieden, indem man die Flüssigkeit mit Baryumchlorid versetzt; auf diese Weise werden die im allgemeinen wenig löslichen Baryumsalze ausgefällt. Durch Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren erhält man leicht die Verbindungen in freiem Zustande. Die Reaktion wurde mit Nitrosobenzol, Nitrosoparatoluol und Nitrosobenzaldehyd (meta) von Bamberger ausgeführt.

Mittels dieser Reaktion ist es auch möglich geworden, die Struktur des Nitrosodimethylanilins zu bestimmen, über welche die Meinungen noch nicht im Einklang waren. Dieser Körper addiert tatsächlich Nitrosyl und ist deshalb als wahres Nitrosoderivat zu betrachten:



und nicht als Chinonderivat:



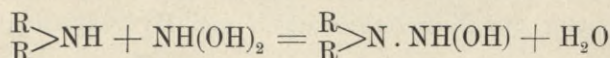
wie andere annahmen. Gleichzeitig ist auch Bruni auf einem ganz anderen Wege zu demselben Schlusse gelangt<sup>1)</sup>.

#### D. Wirkung auf sekundäre Amine.

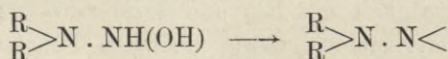
##### Bildung von Tetrazonen.

Das Dioxyammoniak reagiert mit sekundären Aminen, indem es Produkte gibt, deren Natur je nach den Radikalen wechselt, die an das Stickstoffatom gebunden sind.

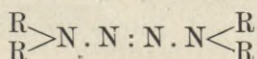
Bis jetzt wurden die aromatischen Amine nicht studiert, weil in diesem Falle die Reaktion einen komplizierteren Gang nimmt. Immer wird jedoch die Reaktion aufs beste erklärt, wenn man annimmt, daß sich zunächst ein Zwischenprodukt in dem Sinne der Gleichung bildet:



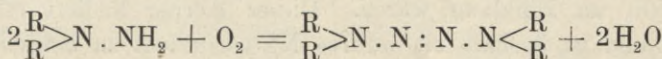
Aliphatische Amine: Bildung von Tetrazonen. — Bei den sekundären aliphatischen Aminen verliert das Zwischenprodukt seinerseits ein Molekül Wasser:



zwei Reste vereinigen sich und geben Tetrazone:



welche mit jenen identisch sind, die von Emil Fischer durch Oxydation von Hydrazin hergestellt sind:



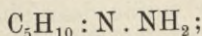
Die Reaktion kann ausgeführt werden, indem man die wäßrige Lösung des Chlorhydrats der Base mit dem Natriumsalz der Nitrohydroxylaminsäure behandelt; bei leichtem Erwärmen bildet sich das Tetrazon. Die Reaktion gelingt gut nur mit jenen sekundären Aminen, welche in Wasser sehr löslich sind; sie wurde im Sonderfalle des Piperidins als dem am leichtesten zugänglichen eingehend untersucht.

In diesem Beispiele war es mir nach Ueberwindung großer experimenteller Schwierigkeiten möglich, folgende Reihe von Verbindungen zu erhalten:

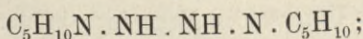
<sup>1)</sup> Gazzetta chimica 34 (2), 465.

- (1)  $(C_5N_2H_{12})$   
 (2)  $(C_5N_2H_{11})_2$   
 (3)  $(C_5N_2H_{10})_2$   
 (4)  $(C_5N_2H_9)_2$

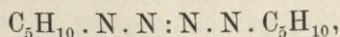
(1) ist identisch mit Piperylhydrazin



(2) ist sehr wahrscheinlich als Dipiperylhydrazin zu betrachten:



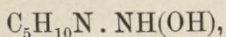
(3) ist identisch mit dem Tetrazon:



das von Knorr durch Einwirkung von Quecksilberoxyd auf Piperylhydrazin erhalten wurde.

(4) bildet sich in kleiner Menge, und deshalb konnten wir bis jetzt noch nicht seine Struktur festlegen; zu seiner Bildung hat jedoch notwendigerweise ein Wasserstoffatom des Piperidinringes mitwirken müssen.

Es folgt also daraus, daß das Dioxyammoniak mit Piperidin (Dimethylamin und Diäthylamin) in der Weise reagiert, daß zahlreiche Substanzen entstehen, zwischen denen eine sehr enge Verwandtschaft herrscht. Das erste Produkt müßte ein Oxyderivat sein:



das bisher noch nicht isoliert werden konnte, weil es sich unter Wasserabgabe sofort in das Tetrazon von Knorr umwandelt.

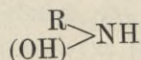
Das Erscheinen der anderen Produkte, von denen einige mehr Wasserstoff als das Tetrazon und andere weniger enthalten, zeigt klar, daß die Hauptreaktion von zusammenhängenden Reduktions- und Oxydationsprozessen begleitet ist, deren Studium ich mir vorbehalte.

Einen interessanten Sonderfall dieser Reaktion bieten die

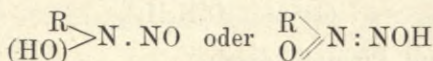
### E. Monosubstituierten Hydroxylamine.

#### Bildung von Diazoverbindungen.

Diese Körper können als sekundäre Amine angesehen werden, in denen eines der beiden Radikale durch Hydroxyl ersetzt ist:

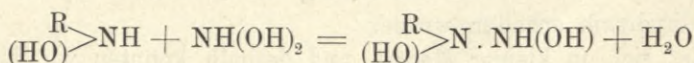


Als solche liefern sie durch Behandlung mit salpetriger Säure die entsprechenden Nitrosamine, denen man, wie wir schon gesehen haben, die beiden Formeln erteilen kann:

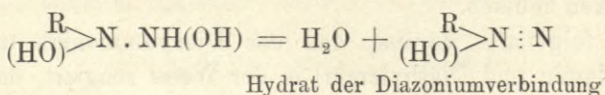


Für die Untersuchung wurde dem Phenylhydroxylamin, weil es am leichtesten zugänglich ist, der Vorzug gegeben.

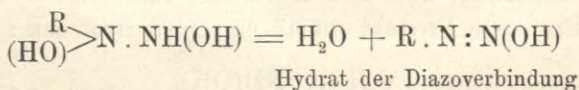
Gegen Dioxiammoniak verhält es sich analog den sekundären Aminen; der einzige Unterschied liegt hier in der Tatsache, daß das mit dem Stickstoff verbundene Hydroxyl dem Zwischenprodukt einen besonderen Charakter gibt; die Abgabe von Wasser kann sich in anderer Weise vollziehen, und anstatt das entsprechende Tetrazon zu erhalten, gelangt man zu Diazoverbindungen:



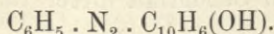
dann tritt ein neues Molekül Wasser aus, das sich aus einem Wasserstoffatom und einem der beiden Hydroxyle bildet:



oder auch:



Anstatt das Hydrat, das sich derart bildet, zu isolieren, wurde ein Kunstgriff vorgezogen, der in anderen Fällen mit Erfolg bereits von E. Bamberger angewandt worden ist: man arbeitet in Gegenwart eines Körpers, welcher fähig ist, die Diazoverbindung festzuhalten; in unserem Falle benutzen wir  $\alpha$ -Naphthol, das mit den Salzen des Diazobenzols sofort, wie bekannt, das charakteristische Benzolazo- $\alpha$ -Naphthol bildet:

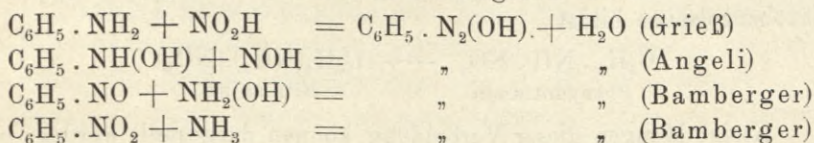


Die alkoholische, mit Eis gekühlte Lösung äquimolekularer Mengen von Phenylhydroxylamin, Benzolsulfohydroxamsäure und  $\alpha$ -Naphthol wurde mit Natriumhydroxyd alkalisch gemacht, wobei man, wenn nötig, etwas Wasser zufügt, so daß alles in Lösung bleibt. Da das Phenylhydroxylamin in Gegenwart von Alkali mit großer Schnelligkeit den Sauerstoff der Luft aufnimmt, so ist es nötig, in einer Atmosphäre von Wasserstoff oder Leuchtgas zu arbeiten. Nach wenigen Augenblicken

nimmt die Flüssigkeit, die zuerst blaßgelb ist, eine rotbraune Farbe an, die an Intensität immer mehr zunimmt. Am nächsten Morgen wurde der Inhalt des Kolbens stark mit Wasser verdünnt und dann filtriert; durch die klare Flüssigkeit leitet man einen raschen Kohlensäurestrom und wäscht die feste Substanz, welche sich abscheidet, mit Wasser und darauf mit wenig Alkohol. So erhält man eine Verbindung, welche mit siedendem Benzol gereinigt grünschillernde Kristalle zeigt, die vollkommen identisch sind mit Benzolazo- $\alpha$ -Naphtol.

Diese neue Bildungsweise von Diazoverbindungen bietet ein besonderes Interesse und stellt wahrscheinlich die letzte dar, welche die Theorie voraussehen läßt.

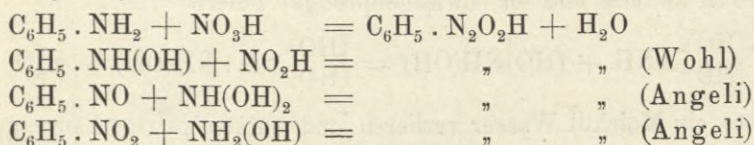
Stellt man nämlich die Reaktionen zusammen, die zu aromatischen Diazoverbindungen, so erhält man die folgende Reihe:



Die ersten Glieder zur Linken stellen die aufeinanderfolgenden Oxydationsprodukte des Anilins dar, die zweiten die Reduktionsprodukte der salpetrigen Säure: ihre Summe ist immer konstant. Andere Bildungsweisen von Diazoverbindungen lassen sich nicht denken, und wenn es eines Tages gelingen sollte, z. B. ein neues Oxydationsprodukt des Anilins herzustellen, was ziemlich zweifelhaft ist, so bliebe immer noch das entsprechende Reduktionsglied der salpetrigen Säure aufzufinden, das der oben ausgesprochenen Bedingung genügt.

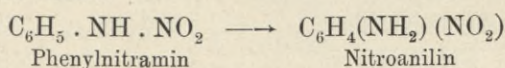
Die anderen Methoden, welche in besonderen Fällen bei der Herstellung mancher Diazoverbindungen befolgt werden, treten in den Kreis jener, die beschrieben sind, ein und gehören fast alle, wie künstlich sie auch erscheinen, zu jener, die Grieß zuerst entdeckte.

Diesen Reaktionen, die zu Diazoverbindungen führen, entspricht eine andere Gruppe von Reaktionen, durch die man Körper erhalten kann, die ein Atom Sauerstoff mehr als die ersteren enthalten: die Nitrosohydroxylamine, die schon mehrmals erwähnt wurden:



Ich muß jedoch sogleich bemerken, daß die erste Reaktion noch nicht verwirklicht ist, und daß man sie aus verschiedenen Gründen wird

schwerlich ausführen können. In der Tat sind im Nitrosohydroxylamin die beiden Sauerstoffatome an zwei verschiedene Stickstoffatome gebunden, wie das die oben beschriebenen Synthesen zeigen, und auch die Tatsache beweist, daß dasselbe Nitrosophenylhydroxylamin sich ebenfalls durch Einwirkung von Stickoxyd auf Phenylmagnesiumbromid darstellen läßt. Bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Anilin tritt unter gewöhnlichen Bedingungen Salzbildung und nichts weiter ein, man erhält also Anilinnitrat; wenn man die Reaktion energischer macht, indem man die Temperatur erhöht und die Säure im Ueberschuß anwendet, so werden günstigsten Falls die Isomeren Ortho- und Parannitroanilin erhalten. Nun beweist die Tatsache, daß man diese Körper erhält, unzweifelhaft, daß unter diesen Bedingungen sich zunächst ein anderes Isomeres, das von Bamberger entdeckte Phenylnitramin oder Diazobenzolsäure bildet.

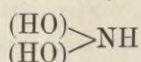


Kleine Mengen dieser Verbindung können dargestellt werden, indem man Salpetersäureanhydrid auf eine stark gekühlte Lösung von Anilin in absolutem Aether wirken läßt; aber das Ziel ist nicht erreicht, weil das Phenylnitramin ein Derivat der Salpetersäure ist und deshalb im Gegensatz zum früheren in seinem Molekül mit aller Wahrscheinlichkeit die beiden Sauerstoffatome direkt an dasselbe Stickstoffatom gebunden sind. Mittels der beschriebenen Reaktionen kann man in befriedigender Weise auch die

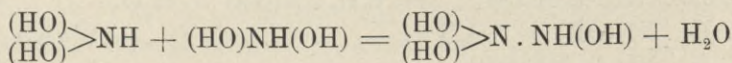
### F. Bildung von Hyponitriten

erklären, die bisher ganz dunkel geblieben war.

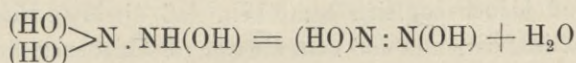
Prüft man die Formel des Dioxyammoniaks



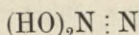
so sieht man in der Tat, daß es als sekundäres Amin aufgefaßt werden kann. Wie in den oben untersuchten Fällen wird es mit sich selbst reagieren können und ein Zwischenprodukt liefern:



welches ein Molekül Wasser verlieren und untersalpetrige Säure geben wird:



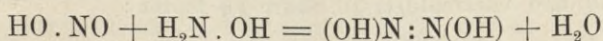
wenn man die andere Möglichkeit



vernachlässigt, die unwahrscheinlicher ist, wenigstens bei den Salzen.

Die Ausbeute an Hyponitrit ist, wie die Praxis zeigt, größer, wenn man in konzentrierter alkalischer Lösung arbeitet; das ist erklärlich, da die Hyponitrite in Gegenwart von Alkali beständiger sind, und weil die Bildung dieser Salze dem Gange der Reaktionen zweiter Ordnung folgen muß; in diesem Falle ist bekanntlich die Bildungsgeschwindigkeit dem Quadrate der Konzentration proportional; so bilden sich die Salze erheblich rascher, und das Dioxyammoniak wird anderen Zersetzungen entzogen, die es erleiden kann, und die bis jetzt noch unvollkommen untersucht sind.

Natürlich ist es nicht nötig, diese Betrachtungen auf irgend welche anderen Bildungsweisen der Hyponitrite, die man gefunden hat, anzuwenden. Es genüge, die Synthese von W. Wislicenus<sup>1)</sup> zu erwähnen, die darin besteht, daß man salpetrige Säure auf Hydroxylamin wirken läßt:



und die Bildung von Hyponitriten, die von Divers<sup>2)</sup> als Folge von Hydrolyse der Salze der Säure:



aufgefunden wurde; diese Säure kann als ein Nitrosohydroxylamin, analog den früher beschriebenen, aufgefaßt werden.

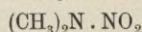
Die Reaktionen sind klar genug und leicht zu deuten. Hantzsch nimmt an, daß die untersalpetrige Säure stereoisomer mit Nitramid sei<sup>3)</sup>; aber diese Hypothese, die durch gar keine Tatsache gerechtfertigt wird, ist wenig wahrscheinlich, weil das Nitramid ein Derivat der Salpetersäure ist und als solches die beiden Sauerstoffatome an ein und dasselbe Stickstoffatom gebunden hat<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Ber. d. deutsch. chem. Ges. **26**, 771.

<sup>2)</sup> Divers und Haga, Journ. Chem. Soc. **1885**, 203.

<sup>3)</sup> Liebig's Ann. **291**, 317.

<sup>4)</sup> Gegen diese Hypothese spricht auch die Tatsache, daß das Nitramid mit Diazomethan als Hauptprodukt Dimethylnitramin



liefert (Heinke, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 1395).

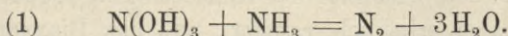
Die Untersuchung, wie sich das Dioxyammoniak gegen primäre Amine verhält, ist noch nicht ausgeführt worden; bis jetzt wurde nur die

### G. Wirkung auf Hydroxylamin,

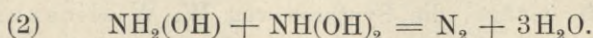
#### Entwicklung von Stickstoff,

der Untersuchung unterworfen.

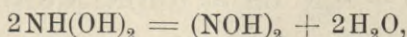
Die salpetrige Säure reagiert, wie bekannt, leicht mit primären Aminen; im besonderen Falle von Ammoniak entwickelt sich Stickstoff:



Nun haben wir gefunden, daß eine vollkommen analoge Reaktion bei gewöhnlicher Temperatur auch in verdünnter wäßriger Lösung zwischen Dioxyammoniak und Hydroxylamin verläuft; auch in diesem Falle bildet sich Stickstoff:

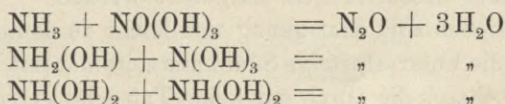


Das Dioxyammoniak hat seinerseits große Neigung, mit sich selbst zu reagieren und untersalpetrige Säure zu bilden:



aber wenn man Sorge trägt, einen Ueberschuß von Hydroxylamin anzuwenden, so überwiegt die Reaktion (2) und der Stickstoff entweicht quantitativ <sup>1)</sup>.

Den Reaktionen (1) und (2), bei denen sich Stickstoff entwickelt hat, entsprechen jene, die zu Stickoxydul führen und die man in den Gleichungen zusammenfassen kann:



Bei den beiden letzten, die sich mit großer Leichtigkeit auch in verdünnter Lösung vollziehen, geht der Entwicklung von Stickoxydul zweifellos die Bildung von untersalpetriger Säure voraus.

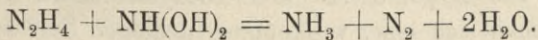
Das Dioxyammoniak reagiert unter Stickstoffentwicklung auch mit Hydrazin; in diesem Falle bildet sich gleichzeitig Ammoniak und

<sup>1)</sup> 0,3708 g Benzolsulfohydroxamsäure und 0,400 g Hydroxylaminchlorid entwickelten, bei Gegenwart von Kali, 52,5 ccm Stickstoff bei 13° und 753 mm. Daraus ergibt sich:

gefunden	berechnet
16,50	16,18

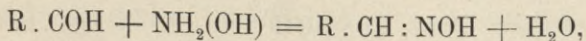


mit aller Wahrscheinlichkeit läßt sich die Reaktion durch die Gleichung ausdrücken:

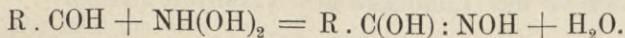


Die wenigen bis jetzt beigebrachten Beispiele sind genügend, um die schon früher erwähnten Analogien und Unterschiede hervorzuheben, denen man im Verhalten des Ammoniaks und seiner Oxydationsprodukte, Hydroxylamin (Oxyammoniak), Dioxyammoniak und salpetriger Säure (Trioxyammoniak) begegnet.

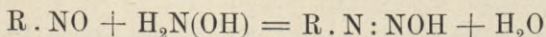
Ammoniak und Hydroxylamin reagieren beide mit der Carbonyl-, Cyan-, Nitrogruppe, mit den ungesättigten Verbindungen u. s. w.; seinerseits reagiert Hydroxylamin mit Aldehyden unter Bildung von Oximen:



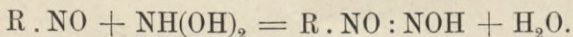
ebenso wie Dioxyammoniak sie in gleich leichter Weise in Hydroxamsäuren umwandelt:



Hydroxylamin und Dioxyammoniak reagieren mit den wahren Nitrosoderivaten, indem sie Diazoverbindungen geben:

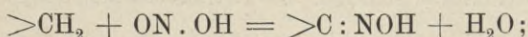


und Nitrosohydroxylamine:

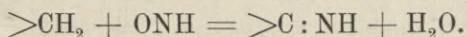


Das Hydroxylamin kann sich, wie schon gesagt wurde, an Doppelbindungen anlagern und substituierte Hydroxylamine (Harries) geben; aus einigen Untersuchungen ergibt sich sehr wahrscheinlich, daß auch das Dioxyammoniak das gleiche tut, in diesem Falle unter Bildung von Oximen. Auch die salpetrige Säure reagiert mit ungesättigten Verbindungen, jedoch unter Bildung von etwas komplexeren Körpern, die aber in sehr einfacher Beziehung zu den Ausgangsprodukten stehen.

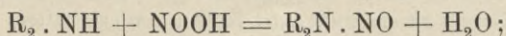
Die salpetrige Säure reagiert außerdem mit manchen Methylengruppen unter Bildung von Isonitrosoderivaten, z. B.:



wie einige in letzter Zeit begonnene Untersuchungen andeuten, scheint es, daß sich auch das Dioxyammoniak ebenso verhält:



Die salpetrige Säure verwandelt sekundäre Amine in Nitrosamine



wir haben schon gesehen, wie die Bildung von Tetrazonen, von Diazoverbindungen und Hyponitriten durch Dioxyammoniak erklärt werden kann, indem man sich einer vollkommen analogen Reaktion bedient<sup>1)</sup>.

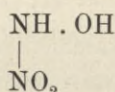
## § 4.

## Nitrierungen durch Salpetersäureester.

Wie wir zu Anfang gesehen haben, erhält man, wenn man Aethylnitrat auf Hydroxylamin in Gegenwart von Natriumäthylat reagieren läßt, das Salz der Nitrohydroxylaminsäure, der (in dieser Form) mit großer Wahrscheinlichkeit die Struktur zukommt:

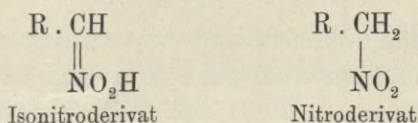


und die man als das Tautomere des Nitrohydroxylamins



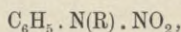
ansehen kann.

Diese Formeln stehen zueinander in derselben Beziehung wie eine organische Nitrosäure (Isonitroderivat) zur entsprechenden Nitroverbindung<sup>2)</sup>:

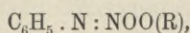


<sup>1)</sup> Dioxyammoniak reagiert auch mit den primären Nitroderivaten und ebenfalls mit Phenol; in letzterem Falle erhält man ein Produkt, das sich an der Luft intensiv blau färbt (wahrscheinlich Indophenol).

<sup>2)</sup> Meist wird die eine oder die andere Formel vorgezogen, wenn man das Verhalten der Körper, ihrer Salze und der Derivate, die sie liefern können, untersucht. Zum Beispiel erhält man bekanntlich aus dem Cyanid des Kaliums Nitrile und aus jenem des Silbers Isonitrile. Das Natriumsalz des Phenylnitramins liefert die Ester:



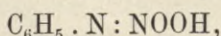
während das Silbersalz die Isomeren gibt



die der wahren Diazobenzolsäure entsprechen. Nach meiner Ansicht ist es nicht unwahrscheinlich, daß diese Eigenschaft der verschiedenen Metalle, sich an einen bestimmten Punkt des Moleküls zu begeben und sich je nach den Umständen an ein Element eher als an ein anderes (C, N, O u. s. w.) zu heften, in Beziehung

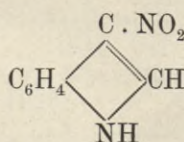
Die Nitrohydroxylaminsäure kann man also als die dem Nitrohydroxylamin entsprechende Nitrosäure ansehen; die Anwendung von Aethylnitrat in Gegenwart von Alkali bietet also ein neues Mittel zur Nitrierung, das geradenwegs die Salze der Nitrosäuren zu erhalten gestattet, ohne daß man den Umweg über die entsprechenden Nitroderivate nimmt. Das ist ein bemerkenswerter Vorteil, weil manche Nitroverbindungen, die in freiem Zustand sehr veränderlich sind, in Form von Salzen große Beständigkeit zeigen.

Man erhält, wie wir schon früher gesehen haben, auf diese Weise nicht nur leicht das Salz der Diazobenzolsäure

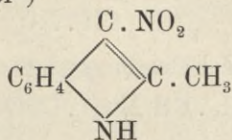


sondern mittels der neuen Reaktion ist es auch möglich geworden, Nitroverbindungen herzustellen, welche nach der alten Methode der direkten Nitrierung mittels salpetriger Säure (die in anderen Reihen und besonders in der aromatischen allgemeine Anwendung findet), zu erhalten nicht möglich war.

Auf diese Weise wurde das  $\beta$ -Nitroindol<sup>1)</sup> hergestellt:



und das  $\beta$ -Nitromethylindol<sup>2)</sup>

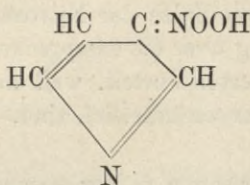


zu dem Werte ihrer elektrolytischen Lösungstension steht. Bekanntlich besitzen die Alkalimetalle eine starke Lösungstension im Gegensatz zu Silber und den anderen edlen Metallen. Die Lösungstension des Wasserstoffs hat einen dazwischenliegenden Wert; daraus erklärt sich vielleicht, weshalb es in einigen Fällen auch möglich gewesen ist, die beiden Formen einer Verbindung (z. B. Nitroderivate und Nitrosäuren) zu erhalten, obwohl unter gleichen Bedingungen eine allein beständig ist. Die Hypothese würde im Einklang mit der gegenwärtigen Annahme sein, welche die Valenz mit der elektrischen Ladung oder den Elektronen identifiziert. Wenn die Bindungen zwischen den Atomen von der elektrischen Ladung herrühren, so kann natürlich die Intensität, mit welcher das Elektron am Atom haftet, einen Einfluß auf die Stellung haben, die das Atom zum Angriff wählt.

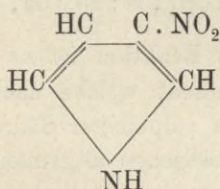
<sup>1)</sup> Angelico und Velardi, Rend. Lincei **13**, 1. Halbjahr, S. 241.

<sup>2)</sup> Angeli und Angelico, Rend. Lincei **12**, 1. Halbjahr, S. 344.

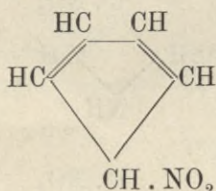
das identisch ist mit jenem, das man durch Oxydation von  $\beta$ -Nitrosomethylindol erhält; das Pyrrol selber liefert ein Salz, das zweifellos als das Natriumsalz der Pyrrolnitrosäure



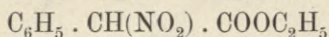
anzusehen ist <sup>1)</sup>, das sich von der tautomeren Form des  $\beta$ -Nitropyrrols herleitet:



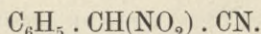
Es ist endlich zu erwähnen, daß auf dieselbe Weise das Nitrocyclopentadien <sup>2)</sup> erhalten wurde:



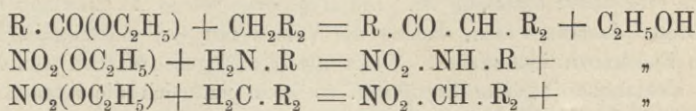
und die Nitroderivate des Phenylacetesters:



und des Benzylcyanids <sup>3)</sup>:



Dieses Nitrierungsverfahren, das Stickstoff an Stickstoff oder Stickstoff an Kohlenstoff zu binden gestattet, bietet eine große Analogie mit dem synthetischen Verfahren, das auf die Anwendung der Carboxylester gegründet ist:



<sup>1)</sup> Angeli, Angelico und Calvello, Rend. Lincei **11**, 2. Halbjahr, S. 16.

<sup>2)</sup> Thiele, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 667.

<sup>3)</sup> W. Wislicenus und A. Endres, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **36**, 1194.

das in seinen Anwendungen so fruchtbar gewesen ist, und das vielleicht wie kein anderes zur Entwicklung der Chemie der Kohlenstoffverbindungen beigetragen hat.

Die Ester der Salpetersäure verhalten sich also analog wie die Karboxylester, und daher muß man annehmen, daß auch der Mechanismus, nach dem die Reaktion verläuft, in gleicher Weise zu erklären ist.

### Veröffentlichungen,

aus denen die vorliegende Monographie entnommen ist.

1. Angeli, A., Sull'azione del nitrato di etile sopra l'idrossilammina. Rend. Lincei [1896] **5**, 1. Halbjahr, S. 120.
2. Angeli, A., Sopra la nitroidrossilammina. Gazzetta chimica [1896] **26** (II), S. 17.
3. Angeli, A., Ueber das Nitrohydroxylamin. Chemikerzeitung 1896, S. 176.
4. Angeli, A., Ueber die Einwirkung des Hydroxylamins auf Nitrobenzol. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **29**, S. 1884 [1896].
5. Angeli, A., Ueber einige explosive Gemische. Chemikerzeitung 1897, S. 893.
6. Angeli, A., Sopra l'acido nitroidrossilamminico. Gazzetta chimica [1897] **27** (II), S. 357.
7. Angeli, A. e Angelico, F., Sopra alcuni nitroderivati aromatici. Rend. Lincei [1899] **8**, 2. Halbjahr, S. 28.
8. Angeli, A., Sopra i nitrochetoni e gli ortonitroderivati. Rend. Lincei [1900] **9**, 1. Halbjahr, S. 41.
9. Angeli, A. e Angelico, F., Sopra l'acido nitroidrossilamminico. Gazzetta chimica [1900] **30** (I), S. 593.
10. Angeli, A. e Angelico, F., Sopra una reazione dei nitroderivati. Rend. Lincei [1900] **9**, 2. Halbjahr, S. 44.
11. Angeli, A., Sopra i tetrazoni. Rend. Lincei [1900] **9**, 2. Halbjahr, S. 180.
12. Angeli, A. e Angelico, F., Sopra alcune reazioni del nitrossile. Rend. Lincei [1901] **10**, 1. Halbjahr, S. 164.
13. Angeli, A. e Angelico, F., Ricerche sopra l'acido nitroidrossilamminico. Rend. Lincei [1901] **10**, 1. Halbjahr, S. 249.
14. Rimini, E., Sopra una reazione delle aldeidi. Rend. Lincei [1901] **10**, 1. Halbjahr, S. 355.
15. Angeli, A., Sopra alcuni acidi dell'azoto. Rend. Lincei [1901] **10**, 2. Halbjahr, S. 158.
16. Angeli, A. e Angelico, F., Sopra alcuni composti dell'azoto. Rend. Lincei [1901] **10**, 2. Halbjahr, S. 303.
17. Angelico, F. e Fanara, S., Sopra l'acido nitroidrossilamminico. Gazzetta chimica [1901] **31** (II), S. 15.
18. Angeli, A., Angelico, F. e Scurti, F., Ricerche sopra alcuni acidi idrossammici. Rend. Lincei [1902] **11**, 1. Halbjahr, S. 555.
19. Angeli, A., Angelico, F. e Calvello, F., Sopra alcuni derivati del pirrolo. Rend. Lincei [1902] **11**, 2. Halbjahr, S. 16.

20. Angeli, A. e Angelico, F., Sopra i nitropirroli. Rend. Lincei [1903] **12**, 1. Halbjahr, S. 344.
21. Angeli, A. e Angelico, F., Sopra alcuni acidi idrossammici. Gazzetta chimica [1904] **34** (II), S. 50.
22. Angelico, F. e Velardi, G., Sopra il nitroindolo. Rend. Lincei [1904] **13**, 1. Halbjahr, S. 241.
23. Angeli, A., Neue Bildungsweise von Diazoverbindungen. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, S. 2390 [1904].
24. Angeli, A. e Angelico, F., Nuove reazioni del nitrossile. Rend. Lincei [1904] **13**, 2. Halbjahr, S. 67.
25. Velardi, G., Sopra la ricerca dei composti aldeidici. Gazzetta chimica [1904] **34** (II), S. 66.
26. Angeli, A. e Castellana, V., Sopra una reazione delle ammine secondarie. Rend. Lincei [1905] **14**, 1. Halbjahr, S. 272.
27. Angeli, A. e Maragliano, G., Sopra la nitrurazione delle ammine. Rend. Lincei [1905] **14**, 2. Halbjahr, S. 127.
28. Angeli, A., Sopra alcuni composti dell'azoto. Memorie Lincei [1905] S. 83.
29. Angeli, A. e Angelico, F., Una nuova reazione delle biossiammoniaca. Rend. Lincei [1905] **14**, 2. Halbjahr, S. 411.
30. Angeli, A. e Castellana, V., Sopra alcuni composti azotati. Rend. Lincei [1905] **14**, 2. Halbjahr, S. 657.
31. Angeli, A. e Marchetti, G., Sopra gli azossicomposti. Rend. Lincei [1906] **15**, 1. Halbjahr, S. 480.
32. Angeli, A. e Marino, L., Sopra una nuova reazione della biossiammoniaca. Leipzig, Lieben-Festschrift [1906].
33. Angeli, A. e Marchetti, G., Ricerche sopra gli ossipirroli. Rend. Lincei [1907] **16**, 1. Halbjahr, S. 271.
34. Angeli, A. e Marchetti, G., Ricerche sopra gli indoli. Rend. Lincei [1907] **16**, 1. Halbjahr, S. 381.



**Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge.**

Von Prof. Dr. Alfred Lottermoser. — 7/8: Das Chromylchlorid und die Etardsche Reaktion. Von Prof. Dr. Georg Rohde. — 9/11: Die Chemie des Thoriums. Von Dr. J. Koppel. — 12: Ueber feste Lösungen. Von Dr. Giuseppe Bruni. Mit 4 Abbildungen.

**Siebenter Band, 1902.** 1: Ueber radioaktive Substanzen und deren Strahlen. Von Prof. Dr. F. Giesel. Mit 4 Abbildungen. — 2/4: Die Preisbewegung von Chemikalien seit dem Jahre 1861. Von Dr. Karl Grauer. — 5: Chemische Affinität und Energieprinzip. Von Dr. Jos. Siegrist. — 6: Die Entwicklungsgeschichte der künstlichen organischen Farbstoffe. Von Prof. Dr. R. Nietzki. — 7/8: Ueber den gegenwärtigen Stand der Valenzlehre. Von Dr. F. Willy Hinrichsen. — 9/10: Ueber den Einfluss der Kernsubstitution auf die Reaktionsfähigkeit aromatischer Verbindungen. Von Prof. Dr. Julius Schmidt. — 11: Zur Verwertung, spez. der Wiedergewinnung des Zinns von Weissblechabfällen. Von Dr. Hans Mennicke. — 12: Das Gärungsproblem. Von Prof. Dr. Felix B. Ahrens.

**Achter Band, 1903.** 1/2: Die Diazoverbindungen. Von Prof. Dr. A. Hantzsch. — 3/4: Ueber die Laktone. Von Prof. Dr. Edv. Hjelt. — 5/7: Die Theorie der elektrolytischen Dissociation. Von Prof. Dr. R. Abegg. — 8: Der gegenwärtige Stand der Schwefelsäureindustrie. Von Dr. Gustav Rauter. — 9: Die Santoningruppe. Von Prof. Dr. E. Wedekind. — 10: Chemische Verwandtschaftslehre. (Die Lehre von den Gleichgewichten in homogenen und heterogenen Systemen und von der Reaktionsgeschwindigkeit.) Von Prof. Dr. W. Herz. — 11: Die Nitroverbindungen. Von Prof. Dr. Julius Schmidt. — 12: Ueber Racemie. Von Prof. Dr. A. Ladenburg. Mit 1 Abbildung. Von den Hydraten in wässriger Lösung. Von Prof. Dr. Emil Baur. Mit 6 Abbildungen.

**Neunter Band, 1904.** 1/2: Die Lichtabsorption in Lösungen vom Standpunkt der Dissociationstheorie. Von Dr. George Rudolf, B. Sc. Mit 1 Abbildung. — 3/5: Das Vanadin und seine Verbindungen. Von Dr. Fritz Ephraim. Mit 1 Abbildung. — 6/7: Das Deutsche Patentgesetz und die Vorschläge des Deutschen Vereins für den Schutz des gewerblichen Eigentums. Von Dr. Gustav Rauter. — 8: Ueber den Zusammenhang zwischen Farbe und Konstitution bei chemischen Verbindungen. Von Prof. Dr. Hugo Kauffmann. — 9/10: Der Stickstoff der Steinkohle. Von Dr. W. Bertelsmann. — 11/12: Beiträge zur Theorie des Generator- (oder Luft-) und des Wassergases. Von Prof. H. Freiherr von Jüptner. Mit 11 Abbildungen.

**Zehnter Band, 1905.** 1/2: Die Anomalie der starken Elektrolyte. Von Dr. K. Drucker. — 3/4: Die organischen Magnesiumverbindungen und ihre Anwendung zu Synthesen. Von Prof. Dr. Julius Schmidt. — 5/6: Die Chemie auf der Weltausstellung zu St. Louis 1904. Von Dr. Walter Vieweg. — 7/9: Der Tetrachlorkohlenstoff unter besonderer Berücksichtigung seiner Verwendung als Lösungs- bzw. Extraktionsmittel in der Industrie der Fette und verwandter Gebiete. Von Dr. B. M. Margosches. — 10: Die Phasentheorie und ihre Anwendung. Von Dr. Julius Meyer. Mit 23 Abbildungen. — 11/12: Die Verwendung von Chemikalien als Heilmittel. Von Dr. Paul Cohn.

**Elfter Band, 1906.** 1/2: Die Beziehungen zwischen Fluoreszenz und chemischer Konstitution. Von Prof. Dr. Hugo Kauffmann. Mit 1 Kurve. — 3: Die Lehre von der Reaktionsbeschleunigung durch Fremdstoffe (Katalyse). Von Prof. Dr. W. Herz. — 4: Der Auerstrumpf. Von Dr. H. W. Fischer, Breslau. Mit 7 Abbildungen. — 5: Beiträge zur Theorie der Eisenhüttenprozesse. Ein Versuch zur Einführung der physikalisch-chemischen Anschauungen in die Technik. Von Prof. H. Freiherr v. Jüptner. Mit 6 Abbildungen. — 6/7: Die Kennzeichnung (Deklaration) der Nahrungs- und Genussmittel. Von Dr. H. Rühle. — 8/9: Allgemeine Chemie der Eiweißstoffe. Von Prof. Dr. Fr. N. Schulz. — 10/11: Ueber Chinone und chinoide Verbindungen. Von Prof. Dr. Julius Schmidt. — 12: Die optisch-aktiven Verbindungen des Schwefels, Selens, Zinns, Siliziums und Stickstoffs. Von Prof. Dr. M. Scholtz. Mit 1 Abbildung.

**Zwölfter Band, 1907.** 1/3: Die Auxochrome. Von Prof. Dr. Hugo Kauffmann. — 4/6: Neuere Färbetheorien. Von Prof. Dr. C. G. Schwalbe. — 7/8: Die Entwicklung der Leuchtgaserzeugung seit 1890. Von Dr. W. Bertelsmann. Mit 38 Abbildungen. — 9/10: Kristallinisch-flüssige Substanzen. Von Prof. Dr. D. Vorländer. Mit 28 Abbildungen. — 11: Elektrochemie der nichtwässrigen Lösungen. Von Prof. Dr. G. Carara. Uebersetzt von Prof. Dr. K. Arndt. — 12: Berzelius — Liebig — Dumas. Ihre Stellung zur Radikaltheorie 1832—1840. Von Prof. Dr. Edv. Hjelt, Senator, Helsingfors. Mit 1 Abbildung.

**Dreizehnter Band, 1908.** 1/2: Ueber einige sauerstoffhaltige Verbindungen des Stickstoffs. Experimentelle Untersuchungen von Prof. Dr. A. Angeli. Uebersetzt von Prof. Dr. K. Arndt.

Verlag von R. Oldenbourg

Hand

Kdn 452/57

der

# praktischen Elektrometallurgie

(Die Gewinnung der Metalle mit Hilfe des elektrischen Stroms)

Von

**Dr. Albert Neuburger**

Herausgeber der Elektrochemischen Zeitschrift

Oldenbourgs Technische Handbibliothek, Band IX

Mit 119 in den Text gedruckten Abbildungen

In Leinwand gebunden Preis M. 14.—

Die Technische Rundschau des Berliner Tageblatts urteilt über das Buch:

Die Fortschritte, welche die Gewinnung der Metalle mit Hilfe des elektrischen Stromes in der Praxis gemacht hat, waren Veranlassung, daß auf diesem Gebiet eine große Anzahl von Fachleuten, teils mit, teils ohne Berechtigung, mit Neuerungen hervortraten, so daß es vielfach schwer fällt, Brauchbares aus der Fülle des Materials herauszufinden. Diesem Umstand trägt das vorliegende Werk, das als Band IX von „Oldenbourgs technischer Handbibliothek“ erscheint, Rechnung, indem es eine Übersicht bzw. Auswahl dessen gibt, was sich nach dem heutigen Standpunkt auf dem Gebiet der Elektrometallurgie in der Praxis bewährt hat. Verfasser, der als Herausgeber der „Elektrochemischen Zeitschrift“ in diesem Fach wohl orientiert ist, hat denn auch in der vorliegenden Ausgabe **ein Werk geschaffen, das den Anforderungen vollkommen gerecht wird** und dem sich mit dem Studium der Elektrometallurgie beschäftigenden Fachmann einen **klaren Überblick** über das darin Erreichte gibt. **Der Stoff ist in erschöpfender Weise behandelt, sachlich und übersichtlich angeordnet**, und auch die äußere Ausstattung des Werkes läßt nichts zu wünschen übrig.

**Zu beziehen durch jede Buchhandlung.**

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



100000300647

POLITECHNIKA KRAKOWSKA  
BIBLIOTEKA GŁÓWNA

Biblioteka Politechniki Krakowskiej



III-307129

ellschaft in Stuttgart.