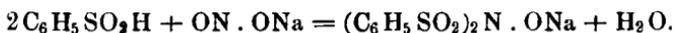


**283. Oscar Piloty: Ueber eine Oxydation des Hydroxylamins durch Benzolsulfochlorid.**

[Eingegangen aus dem I. chem. Laboratorium der Universität Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Vor mehreren Jahren hat W. Koenigs<sup>1)</sup> gefunden, dass 2 Mol. Benzolsulfinsäure mit 1 Mol. Natriumnitrit reagiren nach der Gleichung:



Die bei dieser Wechselwirkung entstehende Substanz wurde durch salpetrige Säure oder rauchende Salpetersäure in eine Verbindung übergeführt, welche identisch mit einem schon von Otto und Gruber<sup>2)</sup> aus Benzolsulfinsäure und rauchender Salpetersäure dargestellten Körper war und für welche W. Koenigs die Zusammensetzung  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2)_3\text{NO}$  ermittelte. Koenigs wies auf die Analogie der genannten Reactionsproducte mit den von Frémy entdeckten und von Raschig in Bezug auf ihre Constitution aufgeklärten Hydroxylaminsulfonsäuren hin und nannte die Verbindung  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2)_2\text{N} \cdot \text{OH}$  Dibenzsulphhydroxamsäure, für den Körper  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2)_3\text{NO}$  gab er keinen Namen; aus Bequemlichkeitsgründen möchte ich vorschlagen, denselben Tribenzsulphhydroxylamin zu nennen. Das erste Glied in der Reihe der Benzolsulfonsäurederivate des Hydroxylamins, die Benzsulphhydroxamsäure  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2\text{NH} \cdot \text{OH}$  fehlte bisher. Es ist mir leicht gelungen dieselbe zu gewinnen durch Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf überschüssiges Hydroxylamin. Benzolsulfochlorid wirkt bei Gegenwart von Alkali weiter substituierend ein auf Benzsulphhydroxamsäure und führt, wenn auch in geringen Ausbeuten und nicht ohne eine gleichlaufende complicirtere Reaction unter Auftreten von Oxyden des Stickstoffs, zur Dibenzsulphhydroxamsäure.

Benzsulphhydroxamsäure ist eine höchst reactionsfähige Substanz und zeigt ein in mehrfacher Beziehung merkwürdiges Verhalten. So entsteht bei der Oxydation mit Eisenchlorid Dibenzsulphhydroxamsäure und salpetrige Säure und zwar trägt dieser Vorgang durchaus nicht den Charakter einer Nebenreaction, vielmehr verläuft dieselbe trotz ihrer Complicirtheit auffallenderweise quantitativ. Rauchende Salpetersäure entwickelt mit Benzsulphhydroxamsäure stürmisch rothe Dämpfe und das Product der Reaction ist Tribenzsulphhydroxylamin  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2)_3\text{NO}$ , wenn auch nicht in quantitativer Ausbeute sodoch in recht erheblicher Menge.

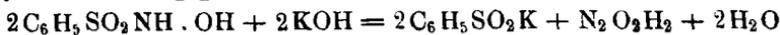
Ist mittels dieser beiden Reactionen auch ein gewisser Zusammenhang hergestellt zwischen der Benzsulphhydroxamsäure und den beiden Körpern von Koenigs, so ist derselbe doch so eigenthümlicher Art,

<sup>1)</sup> Koenigs diese Berichte 11, 615 und 1590.

<sup>2)</sup> Otto und Gruber Ann. d. Chem. 141, 370.

dass es mir wünschenswerth erscheint, die ganze Reihe dieser Hydroxylaminderivate hinsichtlich ihrer Constitution einer Prüfung zu unterziehen.

Weitaus am interessantesten ist das Verhalten der Benzolsulfhydroxamsäure gegen Alkali. Sie wird dadurch nach der Gleichung:



gespalten in Benzolsulfinsäure und untersalpetrige Säure. Benzolsulfchlorid hat also, man kann den Vorgang wenigstens ungezwungen so deuten, Hydroxylamin zu untersalpetriger Säure oxydirt, indem das Chlorid selbst zu Benzolsulfinsäure reducirt worden ist. Dieser Vorgang verdient umsomehr Beachtung, als er sich recht glatt abspielt und bis zu 50 pCt. der theoretisch möglichen Menge an untersalpetrigsaurem Silber liefert. Er ist mithin zur Zeit die bei weitem beste Methode für die Darstellung der bisher so schwer zugänglichen untersalpetrigen Säure.

Die eben beschriebene eigenartige Oxydation des Hydroxylamins hat mich veranlasst, die Untersuchung auf monosubstituirte und zwar zunächst auf  $\beta$ -substituirte Hydroxylamine auszudehnen, weil ich erwartete, bei dieser ganz milde und ohne jeden energischen Eingriff verlaufenden Reaction allgemein zu Nitrosoverbindungen der Kohlenwasserstoffe in der fetten wie in der aromatischen Reihe zu gelangen. Diese Erwartung bestätigte sich in ihrer Allgemeinheit bis jetzt nicht. Nur solche Hydroxylaminderivate, bei welchen der Stickstoff an tertiär gebundenen Kohlenstoff gekuppelt ist, liefern ohne weiteres Nitrosoverbindungen. Ist Wasserstoff an dem in Frage stehenden Kohlenstoffatome vorhanden, so giebt derselbe zur Oximbildung Veranlassung.  $\beta$ -Phenylhydroxylamin lieferte glatt und nahezu quantitativ Nitrosobenzol,  $\beta$ -Benzylhydroxylamin ging dagegen bei der analogen Behandlung in Benzaldoxim über.

#### Benzulfhydroxamsäure.

Zur Darstellung dieser Substanz bereitet man sich eine Hydroxylaminlösung nach der Vorschrift von Wohl<sup>1)</sup>, indem man 130 g Hydroxylaminchlorhydrat in 45 ccm Wasser heiss löst und dazu eine Lösung von 42.5 g Natrium in 600 ccm absolutem Alkohol bevor dieselbe erkaltet ist, in langsamem Strom einfließen lässt, sodass kein Aufkochen eintritt und nach dem Erkalten vom ausgeschiedenen Chlornatrium filtrirt. Diese Lösung verdünnt man mit weiteren 600 ccm Alkohol und trägt allmählich unter Umschütteln 100 g Benzolsulfchlorid ein, wobei etwas Gasentwicklung und ziemlich starke Erwärmung auftritt. Ohne Rücksicht auf etwa ausgeschiedenes Hydroxylaminchlorhydrat wird auf dem Wasserbad der Alkohol ver-

<sup>1)</sup> Wohl, diese Berichte 26, 730.

jagt. Ausser salzsaurem Salz enthält der Rückstand hauptsächlich benzolsulfonsaures Hydroxylamin und Benzsulphydroxamsäure. Zur Isolirung der letzteren wird der weisse Krystallbrei dreimal mit je 200 ccm absoluten Aethers durchgerührt und filtrirt. Nach dem Verjagen des Aethers bleibt eine farblose, blättrig-krystallinische Masse zurück, welcher meist ein scharfer Geruch anhaftet. Denselben verdankt die Substanz der geringen Menge einer Verunreinigung, von welcher sie leicht durch Waschen mit Chloroform auf dem Thonteller befreit werden kann. Einmal aus Wasser umkrystallisirt ist die Substanz völlig rein. Die Ausbeute beträgt auf Benzolsulfochlorid bezogen ca. 75 pCt. der Theorie.

Die Säure krystallisirt aus Wasser in dicken dreieckigen Tafeln, deren Ecken abgestumpft sind oder in compacten prismatischen Krystallen mit scharf ausgebildeten Endpyramiden. Beim Stehen der wässrigen Lösung tritt Zersetzung ein unter Entwicklung von salpetriger Säure und Bildung von Dibenzsulphhydroxamsäure, während die trockene Substanz völlig haltbar ist. Leicht löst sie sich in Alkohol, Aether, Essigäther, Aceton, in warmem, schwerer in kaltem Wasser, sehr schwer in Toluol, Benzol, Chloroform etc. Ihr Geruch ist recht schwach und erinnert an denjenigen der aromatischen Mercaptane. Sie schmilzt nicht scharf gegen  $126^{\circ}$  und zersetzt sich bei wenig höherer Temperatur unter lebhafter Gasentwicklung. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $C_6H_7SO_3N$ .

Proc.: C 41.64, H 4.05, N 8.09, S 18.49.

Gef. » » 42.15, 41.84, » 4.31, 4.35, » 8.11, » 18.4.

Von Salzen der Säure wurden diejenigen des Kaliums und Natriums dargestellt.

**Kalisalz.** In die concentrirte alkoholische Lösung der Säure wurde etwa die theoretische Menge methylalkoholisches Kali eingetropft unter Umschwenken und mit Eis äusserlich gekühlt. Es fielen alsbald glänzende Blättchen des Kalisalzes, welche aus dünnen rhombischen Täfelchen bestehen. Dieselben entziehen sich der weiteren Reinigung durch ihre Unbeständigkeit gegen warme Lösungsmittel. In warmem Wasser sowohl als Alkohol lösen sie sich unter mehr oder weniger lebhafter Gasentwicklung und fallen beim Abkühlen nicht mehr aus. Eine Metallbestimmung ergab:

Analyse: Ber. f.  $C_6H_6SO_3NK$ .

Procente: K 18.48.

Gef. » » 18.17.

Beim Erhitzen quillt das Salz plötzlich und stark auf.

**Natriumsalz.** Die alkoholische Lösung der Säure mit der berechneten Menge Natriumäthylat versetzt liefert einen aus feinen Nadelchen bestehenden weissen Niederschlag des Natriumsalzes. Das-

selbe ist in kaltem Alkohol weit schwerer löslich, verhält sich aber gegen warme Lösungsmittel ebenso wie das Kaliumsalz, und seine Analyse ergab:

Analyse: Ber. f.  $C_6H_6SO_3NNa$ .

Procente: Na 11.79.

Gef. » » 11.98.

Salze der Schwermetalle wurden nicht erhalten.

Kupfer-, Silber-, Quecksilberoxyd- und Eisenoxydsalze wirkten heftig oxydirend.

Die freie Säure röthet Lackmus schwach. Ammoniak wirkt unter lebhafter Gasentwicklung ein. Aus Alkalicarbonaten, selbst aus den Bicarbonaten, vermag sie die Kohlensäure in der Kälte nicht in Freiheit zu setzen und zeigt den phenolartigen Charakter ihres sauren Hydroxyls, indem das Kalisalz z. B. aus Cadmiumsulfidlösung Cadmiumhydroxyd fällt und die freie Säure regenerirt. Gegen Oxydationsmittel reagirt sie äusserst energisch.

#### Diacetylverbindung der Benzsulphydroxamsäure.

Die Säure mit überschüssigem Essigsäureanhydrid kurze Zeit gekocht liefert nach dem Erkalten der Flüssigkeit nahezu quantitativ einen Krystallbrei, bestehend aus Diacetylbenzulsulphhydroxamsäure. Derselbe wird mit Ligroïn digerirt, filtrirt, dann aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und zeigt dann den Schmelzpunkt  $85^{\circ}$ . Aus 2 g Säure wurden 2 g Acetylverbindung, d. i. ca. 90 pCt. der Theorie, erhalten. Die Verbindung ist löslich in Aethyl- und Methylalkohol und krystallisirt daraus in langen, dünnen Prismen, garbenförmig gruppirt, mit schrägen Endflächen, unlöslich in Wasser, Ligroïn und schwer löslich in warmem Aether.

Analyse: Ber. f.  $C_{10}H_{11}SO_5N$ .

Procente: C 46.68, H 4.28, N 5.45.

Gef. » » 46.5, » 4.54, » 5.54.

#### Verwandlung der Benzsulphhydroxamsäure in Dibenzsulphhydroxamsäure durch Eisenchlorid.

3 g Hydroxamsäure wurden in 5 ccm Alkohol gelöst und dazu solange allmählich Eisenchloridlösung zugesetzt, bis ein reichlicher Ueberschuss an Oxydsalz vorhanden war. Aus der schmutzig-olivfarbigen Flüssigkeit, welche stark nach salpetriger Säure roch, wurde mit 80 ccm Wasser ein Oel gefällt, welches bald krystallinisch erstarrte. Aus Methylalkohol schossen kurze, glänzende, durchsichtige Prismen mit scharf ausgebildeten mehrflächigen Spitzen an, welche schon beim Trocknen an der Luft ihre Durchsichtigkeit einbüssten und der Form nach durchaus den Krystallen der von Koenigs erhaltenen Verbindung  $CC_6H_5SO_2)_2NOH$  glichen. Die Ausbeute betrug 2.6 g, also ca. 95 pCt.

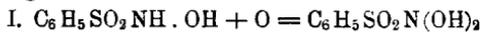
der Theorie. Auch ihr Schmp.  $110^{\circ}$  stimmt mit dem dieser Substanz überein. Die Analyse lässt die Identität unzweifelhaft erscheinen:

Analyse: Ber. für  $(C_6H_5SO_2)_2NOH$ .

Procente: C 46.00, H 3.05, N 4.5.

Gef. » » 46.01, » 3.79, » 4.5.

Dieser eigenthümliche Vorgang verläuft quantitativ, und auch andere Oxydationsmittel, z. B. Chlorkalk oder Jod wirken in ähnlicher Weise. Man kann den Verlauf desselben so denken, wie es folgende Gleichungen ausdrücken:



Es ist mir allerdings bisher trotz vieler Bemühungen nicht gelungen, einen Körper von der Formel  $C_6H_5SO_2N(OH)_2$  oder  $C_6H_5SO_2NO$  zu isoliren, der ein Analogon zu dem dihydroxylaminsulfonsauren Kalium  $KSO_3N(OH)_2$  von Raschig wäre. Wohl aber bemerkt man salpetrige Säure und wenn man in alkoholischer Lösung arbeitet auch das Auftreten von Benzolsulfinsäure<sup>1)</sup>.

**Verwandlung der Benzsulhydroxamsäure in Tribenzsulhydroxylamin durch rauchende Salpetersäure.**

Behandelt man die Hydroxamsäure mit rother rauchender Salpetersäure in kleinen Antheilen unter Vermeidung allzu starker Erwärmung, bis eben keine weitere Reaction mehr erfolgt, so löst sie sich unter stürmischer Entwicklung rother Dämpfe auf. Aus der Flüssigkeit fällt Wasser ein Oel, welches nach mehrmaligem Waschen bald krystallinisch erstarrt. Aus heissem Alkohol, in welchem die Masse recht schwer löslich ist, krystallisirt die Substanz in denselben Formen, welche dem Tribenzsulhydroxylamin eigenthümlich sind, in scharf ausgebildeten Prismen, anscheinend des monoklinen Systems, die öfters zu unregelmässig concentrischen Gruppen vereinigt sind. Die Ausbeute ist wechselnd, wie von einer so complicirt verlaufenden Reaction nicht anders erwartet werden kann. Ich erhielt zwischen 30 und 50 pCt. der theoretisch möglichen Menge, immer neben etwas Disäure. Der Schmp.  $99^{\circ}$  und die Analyse bestätigten die Identität mit dem Tribenzsulhydroxylamin.

Analyse: Ber. für  $(C_6H_5.SO_2)_3NO$ .

Procente: N 3.09.

Gef. » » 2.96.

<sup>1)</sup> Bei dieser Gelegenheit möchte ich erwähnen, dass Eisenchlorid mit Benzolsulfinsäure eine orangegelbe Eisenverbindung liefert, die in Wasser unlöslich, nach meinen Analysen ein Fe-Salz der Sulfinsäure ist und sich in verdünnten Säuren nur allmählich löst. Diese Verbindung ist sehr charakteristisch für Benzolsulfinsäure, worauf meines Wissens noch nicht aufmerksam gemacht wurde.

## Spaltung der Benzsulphydroxamsäure durch Alkali.

10 g der Säure wurden mit einer Lösung von 20 g Kalihydrat in 30 ccm Wasser übergossen, wobei unter geringer Erwärmung eine citronengelbe Lösung entstand und schwache Entwicklung von Stickoxydul eintrat. Es wurden noch so lange Stücke festen Kalis zugegeben, bis sich ein aus Blättchen bestehender Krystallbrei von benzolsulfin-saurem Kali abschied. Von diesem Salz wurde filtrirt, das Filtrat mit 500 ccm Wasser verdünnt, die nun farblose Lösung mit Essig-säure genau neutralisirt und dazu so lange Silbernitratlösung gegeben, als der in einer Probe erzeugte Niederschlag noch einen Stich ins Gelbe hatte. Der Niederschlag war citronengelb und von reichlich beigemengtem Silberacetat sehr voluminös; derselbe schnell auf der Pumpe filtrirt und darauf in Wasser suspendirt wurde mit möglichst wenig 5 proc. Salpetersäure so lange behandelt, bis alle gelben Partikelchen in Lösung gegangen waren, endlich wurde aus der filtrirten Flüssigkeit durch genaue Neutralisation mit Ammoniak das Nitrosyl-silber wieder gefällt. Durch Decantation mit heissem Wasser und nochmaliges Lösen und Füllen wurde das Silbersalz rein erhalten und die Analyse ergab auf die Formel  $\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_2$  stimmende Zahlen:

Analyse: Ber. für  $\text{Ag}_2\text{N}_2\text{O}_2$ .

Procente: Ag 78.23, N 10.14.

Gef. » » 77.56, 77.69, » 9.8, 9.9.

Die vorliegende Oxydation des Hydroxylamins, deren zweite Phase die eben beschriebene Spaltung der Benzsulphydroxamsäure ist, erinnert an die Bildung von untersalpetriger Säure aus Natrium-nitrit und Hydroxylaminsulfat, welche von Wislicenus<sup>1)</sup> beobachtet wurde, obwohl dieser Chemiker die von ihm entdeckte Reaction nicht als eine Oxydation, vielmehr als eine Condensation zwischen den beiden Reagenzien betrachtete. Ich möchte nicht unterlassen zu bemerken, dass ich die von mir aus Benzsulphydroxamsäure abgeschiedene Stickstoffsäure als untersalpetrige Säure bezeichnet habe auf Grund des Aussehens ihres Silbersalzes und der Analyse desselben. Von dem Verhalten des untersalpetrigsauren Silbers gegen Jodalkyle, wie dies Zorn beschrieben hat, zeigt sich das von mir gewonnene Salz abweichend. Da nun bei einem Körper von der Zusammensetzung  $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$  interessante Isomerien nicht ausgeschlossen sind und hier vielleicht eine solche vorliegt, so habe ich die von mir erhaltene Säure einer eingehenderen Untersuchung unterzogen, über welche ich demnächst berichten werde.

Benzsulfo- $\beta$ -phenylhydroxylamin.

10 g Phenylhydroxylamin wurden in 35 ccm absoluten Alkohols gelöst und dazu 8 g Benzolsulfochlorid in kleinen Portionen hinzugefügt. Es findet bei jedem Zusatz des Chlorids erneute Erwärmung

statt, welche man gut thut durch Abkühlen zu mässigen. Nachdem alles Chlorid eingetragen ist, lässt man einige Zeit stehen, bis der Geruch des Sulfochlorids verschwunden ist, und fällt alsdann mit 100 ccm Wasser. Es wird dadurch ein fast farbloses Oel niedergeschlagen, das im Kältegemisch sehr bald krystallisirt. Die Masse wird nach dem Trocknen in einem Theil heissen Benzols gelöst und dazu 3 Theile heisses Lignoïn gegeben. Im Anfang fällt ein farbloses Oel, bald aber erstarrt dieses und nach dem völligen Erkalten der Flüssigkeit hat sich die reine Verbindung fast vollständig wieder abgeschieden. Sie erscheint so in quadratisch ausgebildeten Tafeln, welche nach der Mitte zu beilartig verdickt und öfters sternförmig gruppirt sind. Nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure zeigen sie den Schmelzpunkt  $121^{\circ}$ . Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Chloroform sowie in warmem Benzol, schwerlöslich in Lignoïn, Petroläther, unlöslich in Wasser. Die Ausbeute beträgt 95 pCt. der Theorie.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung  $C_6H_6SO_2 \cdot C_6H_5 \cdot NOH$ .

Analyse: Ber. für  $C_{12}H_{19}O_3SN$ .

Procente: C 57.83, H 4.42, N 5.6

Gef.           »       » 57.58,   » 4.47,   » 5.

In Alkali ist der Körper löslich und wird dadurch schon in der Kälte glatt in Benzolsulfinsäure und Nitrosobenzol gespalten.

5 g Benzulfo- $\beta$ -phenylhydroxylamin wurden in der Kälte mit 23 ccm Normalnatronlauge geschüttelt, sofort konnte man das Auftreten eines intensiv blauen Oels von stechendem Geruch bemerken, das alsbald erstarrte zu weissen, auf der Flüssigkeit schwimmenden Krystallen. Dieselben wurden abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und mit einem Dampfstrom destillirt. Es ging ein tief grünblau gefärbtes Oel über, das sich im Kühler condensirte und an den kalten Stellen derselben zu farblosen Tafeln erstarrte. Die Krystallform, die blaugrüne Farbe im geschmolzenen sowohl wie im gelösten Zustand, der Schmelzpunkt  $68^{\circ}$ , der stechende senförlartige Geruch, die grosse Flüchtigkeit, alle diese Eigenschaften lassen keinen Zweifel an der Identität mit dem von Bamberger genau beschriebenen Nitrosobenzol.

Die Analyse ergab:

Analyse: Ber. für  $C_6H_5 \cdot NO$ .

Procente: N 13.06.

Gef.           »       » 13.00.

Die Ausbeute beträgt 90 pCt. der Theorie, die Reaction verläuft also ganz glatt und beinahe quantitativ. Trotzdem bietet diese Darstellungsweise des Nitrosobenzols keine Vortheile vor der von Bamberger ausgearbeiteten Methode.

1) Diese Berichte 26, 771.

Benzsulfo- $\beta$ -benzylhydroxylamin.

2 Mol.  $\beta$ -Benzylhydroxylamin wurden mit 1 Mol. Benzolsulfochlorid genau in derselben Weise behandelt wie dies beim Phenylderivat beschrieben wurde. Das aus der alkoholischen Lösung gefällte Oel erstarrt ebenfalls sehr bald krystallinisch und wird aus Benzol und Ligroin umkrystallisirt.

Die Verbindung schießt daraus in sechsseitigen Blättchen von starkem Glanz oder kurzen Prismen mit einem Doma am Ende an. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 92--93°. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aether, warmem Benzol, schwerlöslich in Ligroin, Petroläther, unlöslich in Wasser. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Die Analyse ergab, dass der Substanz eine kohlenstoffreiche Verbindung beigesellt ist, von welcher sie durch Trocknen im Vacuum bei 50° nicht befreit werden kann und die constant bleibenden Zahlen bei Präparaten verschiedener Darstellung deuten darauf hin, dass Krystallwasser ähnlich gebundenes Benzol ein integrierender Bestandtheil des Moleküls ist.

Analyse: Berechnet für 2  $\left( \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_2 \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2 \end{array} \right) \text{NOH} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ .

Procente: C 63.57, H 5.3, N 4.63.

Gef. » » 63.55, 63.05, » 5.46, 5.36, » 4.83.

In Natronlauge löst sich die Verbindung auf unter Abscheidung eines farblosen in überschüssigem Alkali löslichen Oeles.

1 Molekül des Benzylderivates wurden mit etwas mehr als 2 Molekülen Natronhydrat in wässriger Lösung behandelt. Es trat völlig klare Lösung ein. In diese wurde Kohlensäure eingeleitet. Sehr bald trübte sich die Flüssigkeit und es schieden sich reichlich weisse Krystalle ab, die beim längeren Einleiten ölig wurden. Die abfiltrirten Krystalle waren in Natronlauge völlig löslich; sie wurden aus Benzol umkrystallisirt, zeigten dann den Schmelzpunkt 129° und erwiesen sich dadurch als  $\beta$ -Benzaldoxim. Aus der ätherischen Lösung fällte trockne Salzsäure die charakteristischen Blättchen des  $\beta$ -Benzaldoximchlorhydrats. Der vom  $\beta$ -Oxim befreiten Mutterlauge entzog Aether ein farbloses Oel, das ebenfalls in ätherischer Lösung mit trockenem Salzsäuregas behandelt das  $\beta$ -Benzaldoximchlorhydrat lieferte und aus diesem wurde wiederum das freie  $\beta$ -Oxim vom Schmelzpunkt 129° erhalten. Die Ausbeute an beiden Oximen war nahezu quantitativ.

Versuche, die eben beschriebene Reaction zwischen Benzolsulfochlorid und Hydroxylaminderivaten auf ihre weitere Anwendbarkeit zu prüfen, sind im Gange.

Nachschrift. Die im letzten Heft der Berichte (29, 1394) erschienene kurze Notiz von Hrn. Hantzsch, dass er untersalpetrige Säure im festen Zustand erhalten habe, veranlasst mich, schon jetzt

mitzutheilen, dass auch ich aus dem von mir gewonnenen Silbersalz die Säure in festem Zustand abgeschieden habe und dass dieser Umstand die Identität der von mir gewonnenen Silberverbindung mit der aus Natriumnitrit dargestellten noch wahrscheinlicher macht. Die freie Säure stellt bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Oel dar, das schon beim raschen Eindampfen der ätherischen Lösung im Vacuum über Schwefelsäure theilweise fest wird; in eine Kältemischung gebracht erstarrt dasselbe sofort zu einer weissen, aus Blättchen bestehenden Krystallmasse, die leicht löslich in Aether, sehr schwer löslich in Petroläther ist. Aus Aether wird sie durch Petroläther als Oel gefällt, das in der Kältemischung ebenfalls zu Blättchen erstarrt. Die völlig trockene Säure zersetzt sich sehr bald selbst im evacuirten Exsiccator unter Gasentwicklung und diese Zersetzung steigert sich von selbst zu einer äusserst heftigen Explosion. Diese Eigenschaft hat es mir bei der hier seit Wochen herrschenden hohen Sommertemperatur bisher unmöglich gemacht, die Substanz analytisch zu untersuchen. Die ätherische Lösung liefert mit alkoholischem Ammoniak eine prächtig krystallisirende Ammoniakverbindung, welche ebenfalls so zersetzlich ist, dass sichere analytische Daten bisher nicht erhalten werden konnten.

---

#### 284. C. Willgerodt: Rationelle Darstellungsweisen von Jodverbindungen.

(Eingegangen am 1. Juni.)

Bis vor kurzer Zeit wurden aromatische Jodo-Kohlenwasserstoffe nach den von mir angegebenen Methoden in der Weise aus den Jodosverbindungen dargestellt, dass letztere für sich oder in Gegenwart von Wasser erhitzt wurden. — Wenngleich bei Anwendung dieser Darstellungsmethoden ein ausgezeichnetes, reines Material erstellt werden kann, so müssen dieselben dennoch als unrationell bezeichnet werden, weil, wenn man sich ihrer bedient, 2 Mol. der Jodosverbindung 1 Mol. des Jodo-Körpers und somit, wie aus folgender Gleichung:



zu ersehen ist, nur wenig über 50 % von der angewandten Substanz als Jodoverbindung liefern. — Aus diesem Grunde ist es selbstverständlich schon längst mein Bestreben gewesen, für die Gewinnung der Jodkörper Methoden aufzufinden, bei deren Anwendung grössere Ausbeuten erzielt werden und die es überdies gestatten, nicht nur von den Jodosverbindungen, sondern auch von den Jodidchloriden und den

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 1308.