

Das Phenylhydrazon, $C_6H_4 \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ \cdot \\ CH_2 \cdot \dot{C} : N_2HC_6H_5 \end{matrix}$, scheidet sich fast momentan unter Selbsterwärmung aus, wenn man die alkoholische Lösung des Ketons mit der äquivalenten Menge Phenylhydrazin versetzt. Es bildet atlasglänzende, weisse Schüppchen vom Schmelzpunkt $107.5-108^\circ$, welche dem Sonnenlicht ausgesetzt äusserst schnell eine gelbe, dann braune Farbe annehmen und in diesem Zustand einen wesentlich niedrigeren Schmelzpunkt zeigen. Sie sind in Aether, Benzol, Chloroform und kochendem Alkohol leicht, schwer in kaltem Alkohol, sehr wenig in Ligroïn löslich und zeigen die Bülow'sche Reaction.

Das Oxim, von der Formel $C_6H_4 \begin{matrix} CH_2 \cdot CH_2 \\ \cdot \\ CH_2 \cdot \dot{C} : NOH \end{matrix}$, scheidet sich schon nach wenigen Minuten in körnigen Krystallklümpchen aus, wenn man das Keton mit der äquivalenten Menge einer wässrigen Hydroxylaminlösung (aus salzsaurem Salz und Soda bereitet) kräftig durchschüttelt. Es krystallisirt aus verdünntem Alkohol oder einem Gemisch von Benzol und Ligroïn in radial angeordneten, seideglänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt $87.5-88^\circ$.

Zürich. Chem.-analyt. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

293. Eug. Bamberger: Ueber das Phenylhydroxylamin.

[II. Mittheilung über alkylirte Hydroxylamine.]

(Eingegangen am 14. Juni.)

Aus hier nicht zu erörternden Gründen habe ich kürzlich¹⁾ Versuche über die Reduction des Nitroso- und Nitrobenzols nur in Form eines kurzen Resumés mitgetheilt; ich lasse heute die experimentellen Angaben — vermehrt um einige inzwischen gemachte und später zu vervollständigende Beobachtungen — nachfolgen.

Darstellung und Eigenschaften des β -Phenylhydroxylamins.

Ein so einfacher Vorgang die Reduction des Nitrobenzols zum Phenylhydroxylamin auch ist, so sehr hängt das gute Gelingen von der Einhaltung verschiedener Versuchsbedingungen ab. Mengenverhältnisse von Nitrobenzol, Zinkstaub und Wasser, Reaktionsdauer, Qualität des Zinkstaubs²⁾ und selbst die Intensität des Kochens sind

¹⁾ Diese Berichte 27, 1347.

²⁾ Es kommt natürlich in erster Linie auf den Gehalt an Zink an; derjenige, auf welchen sich die im Text gegebene Vorschrift und Ausbeute bezieht, enthielt — wie die Messung des äquivalenten Wasserstoffvolumens im Lunge'schen Nitrometer ergab — 66.9 pCt. Aber auch die physikalische

von so erheblichem Einfluss auf den Verlauf, dass unter den mehr als vierzig verschiedenen Versuchen, welche zur Ausmittlung der besten Ausbeute angestellt werden, die letztere zwischen 0 und 57 pCt. der theoretischen Menge schwankte. Das Ergebniss der zahlreichen vergleichenden Experimente ist in folgender Vorschrift zusammengefasst:

10 g Nitrobenzol werden mit 500 g siedendem Wasser übergossen und auf einmal mit 75 g Zinkstaub versetzt, welcher ein momentan eintretendes, starkes Aufwallen bewirkt. Man erhält die Flüssigkeit $\frac{3}{4}$ Stunden in gelindem Sieden; das Nitrobenzol ist alsdann vollständig verschwunden. Die kochende Lösung wird sofort auf einer Nutsche von Zinkstaub abgesaugt, schnell abgekühlt (zum Schluss zweckmässig mit Eiswasser) und mit Kochsalz gesättigt; dabei scheidet sich bereits ein beträchtlicher Theil des Phenylhydroxylamins in weissen Krystallflocken ab. Man schüttelt die Flüssigkeit sammt dem darin suspendirten Reactionsproduct so oft mit Aether aus, bis eine Probe — mit Eisenchlorid gekocht — nicht mehr den stechenden Geruch des Nitrosobenzols erkennen lässt. Der ätherische Extract — scharf mit Chlorcalcium getrocknet — hinterlässt das Phenylhydroxylamin nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels als braungelbes, beim Erkalten sofort krystallisirendes Oel, welches mit leichtflüchtigem Lignoïn übergossen sich momentan in einen weissen glänzenden Krystallbrei vom constanten Schmelzpunkt $80.5-81^{\circ}$ verwandelt. Abgesaugt und mit etwas Lignoïn gewaschen, ist das Phenylhydroxylamin chemisch rein. Die Ausbeute beträgt 57 pCt. der Theorie¹⁾. Wünscht man das Präparat in schönere Form zu bringen,

Beschaffenheit des Zinkstaubs ist von grosser Bedeutung. Ich machte die merkwürdige Erfahrung, dass eine andere Sorte Zinkstaub von fast gleichem Metallgehalt (67.3 pCt.), genau nach obiger Vorschrift angewandt, keine Spur Phenylhydroxylamin (sondern nur Anilin) lieferte. Diese enormen Unterschiede (0 und 57 pCt. der theoretischen Ausbeute) beruhen vielleicht darauf, dass die eine Sorte Zinkstaub grösstentheils molecularen und daher unwirksamen Wasserstoff entwickelt. Derartige Erfahrungen hat bekanntlich Baeyer auch bezüglich der Wirkung des Natriumamalgams gemacht. Jedenfalls geht daraus hervor, dass man die Vorschrift zur Darstellung des Phenylhydroxylamins für jede Sorte Zinkstaub auszuprobiren hat.

¹⁾ Thatsächlich noch ein wenig mehr, da bei obiger Angabe die (freilich sehr geringen) Mengen, welche im Lignoïn verbleiben, unberücksichtigt sind. Bei genügendem Probiren wird man die Ausbeute voraussichtlich noch erhöhen können; ich habe aber vorläufig keine weiteren Versuche angestellt, da obige Methode gestattet, das Phenylhydroxylamin pfundweis ohne grosse Mühe und Kosten herzustellen.

Dass Nitrobenzol auch durch andere Reductionsmittel (Zink und Schwefelsäure, Eisen und Salzsäure) zu Phenylhydroxylamin reducirbar ist, wurde schon in der vorigen Mittheilung erwähnt.

so löst man es in wenig Benzol oder Chloroform auf und scheidet es durch Zusatz von Petroläther wieder ab; es erscheint dann in prachtvoll seideglänzenden, langen verfilzten Nadeln.

Neben dem Phenylhydroxylamin bilden sich bei der Reduction des Nitrobenzols folgende, vollständig im Ligroin verbleibende Substanzen: Nitrosobenzol (so wenig, dass es nur durch den Geruch wahrnehmbar ist), Anilin¹⁾, Azoxybenzol und Azobenzol. Letztere beiden werden durch fractionirte Dampfdestillation getrennt. Das Azoxybenzol (Schm. 36°) ergab bei der Analyse:

Analyse: Ber. Procente: N 14.14, C 72.73, H 5.05.

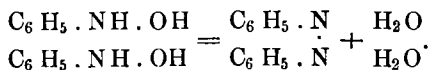
Gef. » » 14.21, » 72.81, H 5.41.

Phenylhydroxylamin ist in den üblichen organischen Solventien leicht, nur in Ligroin sehr schwer löslich. Wasser nimmt es — namentlich beim Schütteln — schnell und reichlich auf und setzt es auf Zusatz von Kochsalz in seideglänzenden Nadeln wieder ab; bei Luftzutritt oder beim Erwärmen tritt schnelle Veränderung ein (siehe unten). Das reine Präparat hält sich in sorgfältig getrockneten Gläsern wochenlang in tadelloser Weisse. Es reizt stark zum Niesen.

Seiner reducirenden Eigenschaften ist bereits in der vorigen Mittheilung gedacht worden; ammoniakalisches Silbernitrat und Fehling'sche Lösung werden schon in der Kälte reducirt. Aber auch der Luftsauerstoff bewirkt bei Gegenwart von Wasser eine verhältnissmässig schnelle Oxydation: lässt man die wässrige Lösung des Phenylhydroxylamins stehen, so ist sie schon nach etwa 30 Minuten von einem Netzwerk glänzender Nadelchen erfüllt, welche bei 35.5—36° schmelzen und reines Azoxybenzol darstellen. Leitet man Luft durch die Lösung, so wird die Oxydation natürlich erheblich beschleunigt; nach 5—6 Stunden hatten sich unter diesen Umständen aus 0.5 g Phenylhydroxylamin 0.3 g Azoxybenzol abgeschieden.

Eine gegen Luftzutritt geschützte Phenylhydroxylaminlösung ist dagegen noch nach Stunden nahezu vollständig klar; die äusserst geringe Ausscheidung von Azoxybenzolkriställchen ist auf unvollständigen Abschluss des Sauerstoffs zurückzuführen.

Auch Temperaturerhöhung wirkt schnell verändernd auf Phenylhydroxylamin ein. Auf kochendem Wasserbad erhitzt, zersetzt es sich vollständig — von einer winzigen Menge abgesehen, welche zu Beginn in feinen seideglänzenden Nadeln absublimirt. Ein Theil spaltet sich in Wasser und Azobenzol:



¹⁾ Anilin ist übrigens bei Anwesenheit von Phenylhydroxylamin nicht mit Chlorkalk nachweisbar. Man muss das Phenylhydroxylamin erst durch Fehling'sche Lösung zerstören.

Gleichzeitig entstehen Anilin, Azoxybenzol, etwas *p*-Amidophenol und, wie es scheint, in geringer Menge auch noch andere Substanzen.

Kochendes Wasser zersetzt Phenylhydroxylamin ebenfalls sehr rasch und in ziemlich complicirter Weise: es entsteht Nitrosobenzol, Azobenzol, Azoxybenzol, Anilin, Isonitril und eine mit Dampf flüchtige Substanz von nitrophenolartigem Charakter, vielleicht auch noch andere Substanzen; auch diese Reaction muss noch gründlicher und mit grösseren Materialmengen studirt werden. Immerhin braucht die Reaction zu ihrer Beendigung längere Zeit, denn es war noch nach mehrstündigem Kochen unverändertes Ausgangsmaterial nachzuweisen. Ein Theil des Phenylhydroxylamins verflüchtigt sich unzersetzt mit Wasserdampf.

Eigenthümlich ist die Wirkung der Alkalien: versetzt man eine wässrige Lösung mit einem Tropfen selbst sehr verdünnter Natronlauge, so entsteht fast momentan eine gelblich-weiße Emulsion von Nitrobenzoltröpfchen¹⁾; aber diese — nach hinreichendem Alkali-zusatz sehr bald als dicke Oelschicht am Boden abgeschieden — verschwinden allmählich wieder und sind nach etwa achttägigem Stehen in einen Krystallbrei von Azoxybenzol verwandelt. Worauf diese (bisher nur oberflächlich studirten) Erscheinungen beruhen, muss noch ermittelt werden. Bemerkenswerth ist, dass die alkalische Flüssigkeit allmählich deutlichen Isonitrilgeruch und stark rothbraune Färbung annimmt.

Phenylhydroxylamin hat ausgesprochen basische Eigenschaften; man kann es seiner Lösung in (überschüssiger) Schwefelsäure nicht mit Aether entziehen; auch erweisen sich seine wässrigen Lösungen etwas luftbeständiger, wenn sie angesäuert sind.

Das Chlorhydrat, $C_6H_5NH_2 \cdot OH, HCl$, fällt in weissen, im Exsiccator sich auch nach langer Zeit nur äusserst wenig (gräulich) färbenden, in Wasser spielend löslichen Krystallflocken aus, wenn man getrocknetes Salzsäuregas durch die gekühlte Aetherlösung der Base leitet.

Die Analyse ergab ein Manco von etwa $1\frac{1}{2}$ pCt. — vermuthlich weil das Salz dissociirt:

Analyse: Ber. Procente: Cl 24.39.
Gef. » » 22.94, 22.79.

Phenylhydroxylamin besitzt neben den sauren wahrscheinlich zugleich alkalische Eigenschaften, wenn dieselben auch unter gewöhnlichen Umständen (wegen der zersetzenden Wirkung des Alkalis) nicht zur Erscheinung kommen. Immerhin sind sie andeutungsweise

¹⁾ Auch bei Zusatz von Soda oder Ammoniak trübt sich die Phenylhydroxylaminlösung augenblicklich.

vorhanden¹⁾; so scheidet sich z. B. bei Zusatz Fehling'scher Lösung im allerersten Moment kein Kupferoxydulhydrat ab, sondern ein schmutzig dunkelbrauner Niederschlag, welcher vermuthlich ein Kupfersalz des Phenylhydroxylamins darstellt. Es soll später versucht werden, die Alkalisalze bei Abwesenheit von Wasser darzustellen.

Umlagerung des Phenylhydroxylamins in p-Amidophenol.

Mineralsäuren führen die in der Ueberschrift bezeichnete Reaction unter den verschiedensten Bedingungen herbei, zerlegen aber in der Regel gleichzeitig auch einen Theil der Base in Azobenzol und Wasser. Je nach der Concentration der Säure und je nach der Reactionstemperatur verlaufen nebenher noch andere Prozesse, sodass jene beiden unter Umständen ganz in den Hintergrund treten können. Aus einer Lösung von Phenylhydroxylamin in sehr verdünnter (fünfprocentiger) Schwefelsäure scheidet sich schon nach halbstündigem Stehen in der Kälte Azoxybenzol aus — ein Beweis, dass die Wirkung einer so schwachen Säurelösung zum Theil mit derjenigen lufthaltigen Wassers (s. oben) zusammenfällt: zugleich aber tritt die spezifische Säurewirkung ein, denn es entsteht auch *p*-Amidophenol.

Anders verläuft die Reaction, wenn die Schwefelsäure in stärkerer Concentration und in der Hitze zur Wirkung kommt; dann bildet sich neben dem Umlagerungsproduct in reichlicher Menge ein tief grünblauer, bisher nicht untersuchter Farbstoff, der vielleicht zur Indulinklasse gehört.

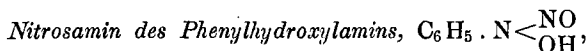
Die Ueberführung des Phenylhydroxylamins in *p*-Amidophenol kann zweckmässig auf folgende Weise bewerkstelligt werden: man trägt 0.5 g der Base portionenweise und unter Kühlung in ein Gemisch von 5 ccm concentrirter Schwefelsäure und 15 g Eis ein und kocht, nachdem noch 100 g Wasser hinzugefügt sind, so lange, bis eine Probe mit Bichromat erwärmt reinen Benzocbinongeruch zeigt (frei von Nitrosobenzol); das ist schon nach wenigen Augenblicken der Fall.

Die Entstehung geringer, aber durch den Geruch deutlich wahrnehmbarer Mengen von Azobenzol ist auch in diesem Fall nicht ganz zu vermeiden. Die erkaltete Flüssigkeit wird ausgeäthert, unter Kühlung mit Natronlauge abgestumpft, zum Schluss durch Soda alkalisch gemacht und wieder ausgeäthert. Die weinroth gefärbte, mit Chlorcalcium getrocknete Aetherschicht setzt das gelöste *p*-Amidophenol beim Durchleiten von Salzsäuregas als Chlorhydrat in Form eines krystallinischen

¹⁾ Trägt man Phenylhydroxylamin in concentrirte Natronlauge (30 procentige) ein, so löst es sich im ersten Moment klar auf; nach wenigen Secunden beginnt schon die Abscheidung von Nitrobenzol.

Niederschlags ab. Durch Zersetzen mit Soda und Umkrystallisiren aus Wasser erhält man das freie *p*-Amidophenol in den charakteristischen, weissen, leicht grau werdenden Blättchen, welche durch Schmelzpunkt, Chlorkalkreaction, Ueberführung in Benzochinon so sicher identificirt wurden, dass Analysen unnöthig waren.

Das



bildet sich nahezu quantitativ (85—90 pCt. der Theorie) in der durch die Gleichung



ausgedrückten Menge, wenn man folgendermaassen verfährt:

5 g Phenylhydroxylamin werden in der äquivalenten Menge (45.9 cem) eiskalter Normalsalzsäure gelöst und unter starker Kühlung ziemlich schnell mit einer wässrigen Lösung von 3.15 g Natriumnitrit versetzt. Das Nitrosamin scheidet sich sofort als Brei schneeweisser, seidglänzender Nadeln aus, welche mit Eiswasser ausgewaschen und auf porösem Porzellan getrocknet chemisch rein sind. Ihr Gewicht beträgt 5 g, während sich 6.3 g berechnen; den geringen Rest aus dem Filtrat zu sammeln, verlohnt nicht¹⁾. Derselbe wurde nur bei Ausbeutebestimmungen berücksichtigt.

Das Nitrosamin — in den gebräuchlichen organischen Solventien leicht löslich — krystallisirt besonders schön aus erkaltendem, leicht flüchtigem Ligroïn; man erhält es in 4—5 cm langen, flachen, stark glänzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 58.5—59°.

Analyse: Ber. Procente: N 20.29.
Gef. » » 20.46.

Es zeigt die Liebermann'sche Reaction.

Während es sich des öfteren viele Tage lang unverändert im Exsiccator aufbewahren liess, trat mehrere Male eine schnell verlaufende Selbstzersetzung ein, welche in einem Falle mit explosionsartiger Heftigkeit verlaufen sein musste, denn die Zersetzungsproducte fanden sich in Form schwarzer, theeriger Massen im Exsiccator um-

¹⁾ Unter Umständen treten auch — freilich stets nur in äusserst geringer Menge und daher Menge und Reinheit des Nitrosamins kaum beeinträchtigend — Nebenproducte auf: Nitrosobenzol und eine im Filtrat deutlich nachweisbare und leicht isomerisirebare Diazoverbindung, welche auch in Form schön krystallisirender Derivate bereits isolirt worden ist. Wahrscheinlich ist dieselbe identisch mit dem Product, welches Säuren aus dem Nitrosamin erzeugen. Die nähere Untersuchung ist im Gange.

hergespritzt¹⁾. Meist aber fand die Zersetzung, wenn sie überhaupt eintrat, zwar schnell, aber ruhig statt; das anfangs schneeweisse und geruchlose Präparat zeigte dann ein braunschwarzes, theeriges Aussehen und roch intensiv nach Orthonitrophenol (wie zersetzte Diazolösungen). Von welchen äusseren Umständen die spontane Zersetzung des Nitrosamins, welche durch Sonnenlicht jedenfalls sehr begünstigt wird, abhängig ist, muss noch ermittelt werden; es scheint, dass sie — einmal begonnen — rasch fortschreitet.

Nitrosophenylhydroxylamin ist eine äusserst reactionsfähige Substanz. Schon kochendes Wasser zersetzt dasselbe momentan unter Bildung reichlicher Mengen von Nitrosobenzol, das man ohne Mühe in reinem Zustand isoliren kann. Auch Mineralsäuren wirken schnell verändernd ein; bisher konnte nur (an kleinen Substanzmengen) festgestellt werden, dass in der Hitze Nitrosobenzol, in der Kälte dieses zwar auch, aber gleichzeitig eine Diazoverbindung entsteht, welche vermuthlich das Product einer zwischen zwei Molekülen stattfindenden Diazotirung ist. Dieselbe Verbindung kann durch Einwirkung von Essigsäure erhalten werden.

Das Nitrosamin ist eine sehr starke Säure; seine Alkalisalze reagiren neutral; die Lösung derselben scheidet beim Durchleiten von Kohlensäure nichts ab. Kali- oder Natronlösungen des Nitrosamins können gekocht werden, ohne das sich dieselben merkbar verändern; Säuren fällen alsdann wieder die ursprüngliche Substanz aus. Auch Soda und Ammoniak lösen das Nitrosamin momentan auf.

Meine Vermuthung, dass bei der Zerlegung des Diazobenzolperbromids durch Alkalien Nitrosophenylhydroxylamin entsteht und Veranlassung zur Bildung von Nitrosobenzol ist (diese Ber. 27, 1274), wird durch meine jetzigen Beobachtungen bestätigt; dasselbe scheint aber nicht aus, sondern neben der Diazobenzolsäure zu entstehen.

Fehling'sche Lösung wird durch das Nitrosamin auch beim Kochen nicht reducirt, ammoniakalische Silberlösung in der Kälte garricht, beim Erhitzen ziemlich schwach.

Das Kaliumsalz, $C_6H_5 \cdot N(NO)OK$, in Wasser sehr leicht, in Aethyl- und Methylalkohol und ebenso in concentrirten wässrigen Alkalien sehr schwer löslich, fällt beim Eintragen des Nitrosamins in methylalkoholisches Kali in perlmutterglänzenden, weissen Blättchen vom Aussehen des Naphtalins nieder. Da es beim Erhitzen explodirt,

¹⁾ Der Exsiccator hatte im directen Sonnenlicht gestanden. Als dann eine neue Substanzprobe absichtlich den Sonnenstrahlen exponirt wurde, zersetzte sie sich zwar ziemlich rasch, aber nicht in explosiver Weise. Als man die Substanz in einem mit Kohlensäure gefüllten Gläschen aufbewahrte, verwandelte sie sich über Nacht vollkommen in eine schwarze theerige Masse.

muss es zum Zweck der Analyse sehr vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure abgeraucht werden.

Analyse: Ber. Procente: K 22.16.

Gef. » » 22.38.

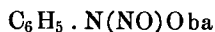
Aehnliche Eigenschaften zeigt das Natriumsalz.

Analyse: Ber. Procente: Na 14.37.

Gef. » » 14.03.

Mässig verdünnte Lösungen dieser Salze zeigen folgendes Verhalten:

Chlorbaryum bringt einen glänzend krystallinischen, in kochendem Wasser leicht löslichen und beim Erkalten reichlich in Form von Nadelchen auskrystallisirenden Niederschlag von der Formel



hervor.

Analyse: Ber. Procente: ba 33.33.

Gef. » » 33.53.

Silbernitrat fällt voluminöse, weisse Flocken, welche sich beim Kochen schwärzen und dann intensiven Nitrosobenzolgeruch entwickeln. Am Licht dunkeln sie nur sehr langsam.

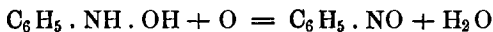
Analyse: Ber. Procente: Ag 44.08.

Gef. » » 43.95.

Kupferacetat erzeugt einen hellbläulichen, in der Lösung fast weiss erscheinenden, beim Kochen grau werdenden Niederschlag; Mercurichlorid einen gelblich-weissen, Bleiacetat einen rein weissen. Letztere beiden lösen sich beim Kochen grösstentheils auf.

Zink- und Calciumlösungen bringen keine Fällung hervor.

Die Oxydation des Phenylhydroxylamins zu Nitrosobenzol ergibt 90 pCt. der von der Gleichung:



geforderten Menge, wenn man folgendermaassen verfährt:

4 g Phenylhydroxylamin werden in 6 procentiger, eiskalter Schwefelsäure, deren Menge dem Oxydationsmittel äquivalent gewählt ist, aufgelöst und sofort mit 4.69 g in 300 g Wasser gelösten Kaliumbichromats unter Kühlung versetzt. Das Nitrosobenzol scheidet sich momentan in gelblichen, zu Boden sinkenden Krystallflocken ab, welche — abgesehen von der belanglosen, oberflächlichen Färbung — chemisch rein sind. Gleichwohl empfehle ich — schon des prächtigen Anblicks wegen — durch die Oxydationsflüssigkeit sofort einen Dampfstrom zu senden; derselbe führt das gesammte Nitrosobenzol in 4 bis 5 Minuten mit fort. Schon beim Anwärmen nehmen Wandung und Hals des Kolbens einen tiefgrünen Farbenton an und bald darauf setzt sich das erste Nitrosobenzolsublimat in weissen glänzenden Plättchen in dem in den Kühler einmündenden Knierohr an; wenige Augenblicke

später fließen prachtvoll smaragdgrüne Oeltropfen hinab, in den unteren Partien des Kühlers so vollständig zu schneeweissen Krystallkrusten erstarrend, dass das Destillat eine mit nur wenigen Kryställchen durchsetzte, schwachgrüne Flüssigkeit darstellt. Man schiebt das Nitrosobenzol mittels eines am Glasstab befestigten Wattepfropfs heraus, streicht es auf poröses Porzellan, wäscht es auf diesem mit etwas Ligroin (Siedep. 40—70°) und bewahrt es in einer Kohlen-säureatmosphäre auf.

Das einzige Product, welches — in Folge der Säurewirkung (s. oben) — neben Nitrosobenzol auftritt, ist Azobenzol; aber auch dieses in so geringer Menge, dass es nur durch den Geruch wahrnehmbar war. Möglicherweise entstehen zugleich Spuren von *p*-Amidophenol.

Auch andere Oxydationsmittel (Eisenchlorid, Sublimat, Kupferchlorid, Fehling'sche Lösung, Silbernitrat, Salpetersäure, salpetrige Säure, Chlorkalk etc.) führen Phenylhydroxylamin in Nitrosobenzol über.

Mit der weiteren Untersuchung des β -Phenylhydroxylamins bin ich beschäftigt. So wurde bereits — durch Schütteln der wässrigen Lösung mit Benzaldehyd oder durch Stehenlassen der alkoholischen Lösungen — eine in prachtvollen, glasglänzenden, stark lichtbrechenden Prismen krystallisirende Benzylidenverbindung (Schmp. 108.5 bis 109°) erhalten, welche Fehling'sche Lösung erst beim Erwärmen reducirt.

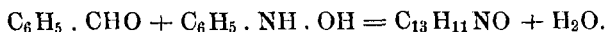
Die Analyse und Moleculargewichtsbestimmung führte zur Formel $C_{13}H_{11}NO$:

Analyse: Ber. Proc.: C	79.19,	H	5.58,	N	7.11.
Gef. » »	79.08, 79.31,	»	5.94, 5.79,	»	7.16, 7.30.

Moleculargewicht (in siedend. Chloroform):

Analyse: Ber. Proc.: 197.
Gef. » 200, 198, 200.

und daher zur Bildungsgleichung:



Vermuthlich liegt hier ein Structuranalogon des Azoxybenzols von der Formel $C_6H_5 \cdot CH \cdot N \cdot C_6H_5$ vor; damit stimmt die That-



sache, dass die Substanz durch Mineralsäuren in Benzaldehyd und *p*-Amidophenol zerlegt wird, welch' letzteres offenbar als Umlagerungsproduct primär entstandenen Phenylhydroxylamins auftritt. In der That beobachtet man Benzaldehyd und Phenylhydroxylamin als Spaltungsproducte, wenn man die Benzaldehydverbindung in der Kälte mit alkoholisch-wässriger Schwefelsäure kurze Zeit in Berührung lässt.

Eine genauere Untersuchung (Ueberführung in Benzylidenanilin oder dergl.) wird wohl die sichere Entscheidung bringen.

Bei dieser Arbeit liess mir Hr. Dr. Berlé seine werthvolle, ebenso verständnissvolle wie geschickte Hülfe mit unermüdlicher Hingebung angedeihen; ich spreche ihm dafür auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aus.

Zürich, Chem.-analyt. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

294. M. Jaffé: Ueber das Benzidinsenföl.

(Eingegangen am 14. Juni.)

Aus der Klasse der Disenföle wurden zuerst durch Billeter¹⁾ verschiedene Körper näher untersucht. Er erhielt solche zunächst durch Einwirkung von Salzsäure auf Harnstoffe vom Typus $C_6H_3X \left\langle \begin{array}{l} NH\ CS\ NH\ X \\ NH\ CS\ NH\ X \end{array} \right.$, welche durch Addition zweier Moleküle eines einfachen Senföls an Diamine entstehen (wie schon vor ihm Lussy²⁾); später durch Anwendung der Rathke'schen Reaction, d. h. durch Einwirkung von Thiophosgen auf Diamine.

Die Ausbeute war sehr gering; am schlechtesten bei den *o*-Diaminen.

Das vom Benzidin derivirende Disenföl wurde schon früh, aber bisher ohne Resultat darzustellen versucht, zuerst von Strakosch³⁾ aus Diphenylensulfoharnstoff mittels Salzsäure und Phosphorsäureanhydrid.

Später hoffte auch Fues⁴⁾ dasselbe zu erhalten durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Benzidin, indem er die Bedingungen der Reaction auf das Mannigfachste variirte; jedoch ohne Erfolg.

Durch Einwirkung von Thiophosgen auf Benzidin erhielt ich das erwartete Senföl beim Erhitzen unter Druck.⁵⁾

Am besten digerirt man trockenes Benzidin (13 g) mit einem geringen Ueberschuss von reinem Thiophosgen (8 g) bei 180° durch zwei Stunden. Die Ausbeute beträgt im Durchschnitt die Hälfte der theoretischen.

Das aus Benzol umkrystallisirte Benzidindisensenföl besteht aus stark lichtbrechenden weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 203°; es ist

1) Billeter, diese Berichte 21, 102. 2) Lussy, diese Berichte 8, 669.

3) Strakosch, diese Berichte 5, 240.

4) Fues, Inaugural-Dissertation. Berlin 1885.

5) Jaffé, Ueber die Einwirkung von Thiophosgen auf Benzidin und Aethylendiamin. Inaugural-Dissertation. Basel 1894.