

muss deshalb die beiden Diamine nach wie vor als von einander verschieden betrachten, zumal da auch ein kleiner Unterschied in der Löslichkeit<sup>1)</sup> besteht. Im Uebrigen steht die Beobachtung, dass die Schmelzpunkte isomerer Nitroverbindungen sehr nahe beisammen liegen, nicht vereinzelt da, wie das Beispiel der 2.6- und 3.5-, bezw. der 2.4- und 2.5-Dinitrobenzoesäuren zeigt<sup>2)</sup>.

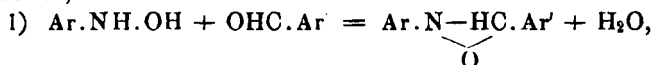
Schliesslich ist noch zu berichten, dass die Molekulargewichtsbestimmung des  $\beta$ - und des  $\alpha$ -Tetraphenylphenylendiamins nach der Gefrierpunktmethode in Aethylenbromidlösung die Werthe 413 bezw. 405 ergab, während sich aus der Formel  $C_{30}H_{24}N_2$  der Werth 412 berechnet.

Stuttgart, Technische Hochschule.

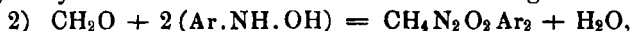
### 153. Eug. Bamberger: Ueber die Einwirkung von Formaldehyd auf $\beta$ -Arylhydroxylamine.

(Eingegangen am 20. März; mitgeth. in d. Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Während sich aromatische Aldehyde mit  $\beta$ -Arylhydroxylaminen in äquimolekularem Verhältniss zu *N*-Aryläthern der Benzaloxime<sup>3)</sup> condensiren,



betheiligen sich an der entsprechenden, unter Anwendung von Formaldehyd ausgeführten Reaction<sup>4)</sup> — wenigstens in der ersten Phase des Processes — auf je ein Molekül des Aldehyds zwei Moleküle des Arylhydroxylamins. Für die im Sinne der Gleichung:



<sup>1)</sup> 1 Theil Tetraphenyl-*o*-phenylendiamin löst sich in ca. 800 Theilen Methylalkohol von 15°.

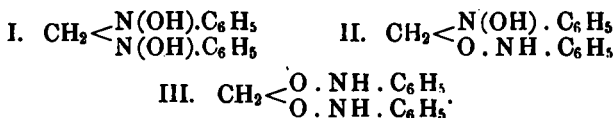
<sup>2)</sup> Auch einzelne isomere Dinitrotoluole schmelzen bei annähernd gleicher Temperatur.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 27, 1556. Die dort bezüglich der Constitution geäusserte Vermuthung hat sich seitdem als zutreffend erwiesen. Eine ganze Reihe von *N*-arylirten Benzaloximen  $\text{Ar.N} \underset{\text{O}}{\text{— HC.Ar}'}$  findet man beschrieben

in den Dissertationen der HHrn. Blaskopf, L'Orsa, Stiegelmann, Feilmann, Dewas und Frl. Baum (1895—1899).

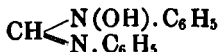
<sup>4)</sup> Ein kurzer Bericht darüber findet sich in den »Verhandl. d. Züricher Naturforsch. Gesellsch. 1896, p. 78; ferner in der 1895 erschienenen Dissertation von C. Blaskopf.

entstehenden Condensationsproducte, unter welchen ich für die nachfolgende Betrachtung das Phenylderivat (Methylendiphenylhydroxylamin) als bestuntersuchtes auswähle, stehen von vornherein drei Formeln als gleichberechtigt zur Wahl:

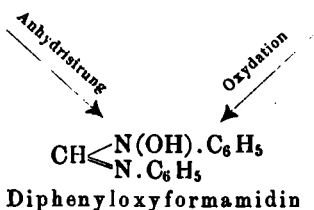
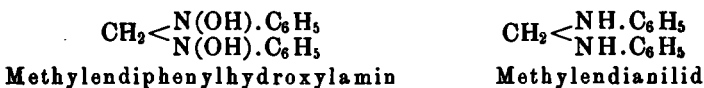


Von diesen ist die Letzte durch die in der folgenden Mittheilung näher erörterte Thatsache ausgeschlossen, dass Methylendiphenylhydroxylamin mittels Aluminiumamalgam in ein Gemenge von Anilin und Methylanilin zerlegt wird; auch die sehr intensiven Färbungen, welche durch Ferrichlorid und Kupferacetat erzeugt werden, würden mit dem Symbol III weniger als mit den beiden anderen vereinbar sein; ich habe ja bei früherer Gelegenheit darauf aufmerksam gemacht, dass derartige Farbenercheinungen für sehr viele Hydroxylaminabkömmlinge vom Typus  $\text{R.N(OH).R'}$  charakteristisch sind.

Der directe Beweis für die Zweckmässigkeit der Formel I wurde durch Umwandlung des Methylendiphenylhydroxylamins,  $\text{C}_{13}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ , in eine Base  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$  geliefert, deren Constitution sich eindeutig im Sinne des Symbols:

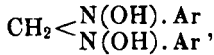


feststellen liess; die nämliche Base  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$  — sie sei als Diphenyloxyformamidin bezeichnet — konnte durch Oxydation von Methylendianilid,  $\text{CH}_2 < \begin{array}{l} \text{NH.C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH.C}_6\text{H}_5 \end{array}$ , erhalten werden. Die genetischen Beziehungen des Methylendiphenylhydroxylamins zu den letztgenannten zwei Körpern, welche den Inhalt einer demnächst erscheinenden Abhandlung von Bamberger und Tschirner bilden:



beweisen, dass bei der Combination von zwei Molekeln Phenylhydroxylamin mit Formaldehyd die beiden Imidwasserstoffatome der Ersteren durch Methylen ersetzt werden. Die meisten der bisher

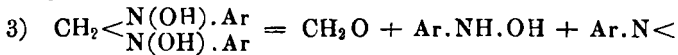
untersuchten Arylhydroxylamine verhalten sich analog: sie werden durch Formaldehyd in *N-N*-Methylen diarylhydroxylamine,



umgewandelt.

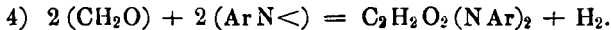
Dass diese Körper schwach saure Eigenschaften besitzen, ergibt sich aus den schon erwähnten, der ganzen Klasse eigenthümlichen Färbungen, welche durch Eisen- und Kupfer-Salze bewirkt werden; die Erscheinung beruht offenbar auf der Bildung von Salzen. Zugleich sind die Methylenäther basisch, denn sie lösen sich (am besten in frisch gefälltem Zustand) in Mineralsäuren auf und werden durch Bicarbonat wieder abgeschieden.

Bemerkenswerth ist ihre grosse Veränderlichkeit: Mineralsäuren, Aetzlaugen, selbst kochendes Wasser zerstören sie schon nach kurzer Einwirkung unter Bildung verschiedenartiger, im experimentellen Theil besprochener Producte. Ohne Zweifel beginnen alle diese Zersetzungen mit einer hydrolytischen Dissociation der Aether in ihre Generatoren, Formaldehyd und Arylhydroxylamin, bezw. mit einem im Sinne der Gleichung:



stattfindenden Zerfall.

Die Zersetzlichkeit der Methylenverbindungen kommt besonders augenfällig in ihren Lösungen zur Erscheinung: Alkohol, Aceton, Benzol etc. nehmen die Aether zunächst farblos auf, aber schon nach kurzer Zeit zeigen derartige Lösungen einen gelblichen Ton, welcher bei weiterem Stehen erheblich an Intensität zunimmt. Die Ursache dieses für die ganze Familie charakteristischen Farbenwechsels besteht in einer ohne jeden äusseren Anstoss erfolgenden, in zwei Phasen verlaufenden Reaction: zunächst Zerfall im Sinne der vorstehenden Gleichung 3), dann Vereinigung der Spaltungsstücke, Formaldehyd und Arylimid, zu Substanzen von der allgemeinen Formel  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2(\text{NAr})_2$ :



Der frei werdende Wasserstoff wird für Reductionszwecke verbraucht. Man kann natürlich auch — die Hypothese der intermediären Bildung des ungesättigten Arylimids vermeidend — als erste Phase hydrolytische Spaltung in Formaldehyd und Arylhydroxylamin, als zweite Phase Wiedervereinigung derselben im Sinne der späteren Gleichung 5) annehmen.

Die durch freiwillige Zersetzung der Methylen-Arylhydroxylamine entstehenden Condensationsproducte — ich nenne sie vorgehend *N*-Arylglyoxime — sind intensiv gelb gefärbt, daher der schon erwähnte Farbumschlag. Man kann der Reaction selbstverständlich durch Zusatz von Formaldehyd zur frisch bereiteten Solution

der Methylenäther wirksam nachhelfen. Ebenso selbstverständlich ist es, dass die gelben Glyoximderivate unmittelbar (d. h. ohne Isolirung der intermediär entstehenden Methylenkörper) aus Formaldehyd und Hydroxylamin entsprechend der Gleichung:

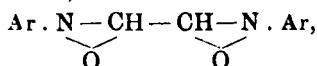
5)  $2(\text{CH}_2\text{O}) + 2(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{OH}) = \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2(\text{NAr})_2 + 2(\text{H}_2\text{O}) + \text{H}_2$   
darstellbar sind. Die nämlichen Körper entstehen auch, wenn man die *N*-Methylenarylhydroxylaminäther einige Zeit der Wirkung kochenden Wassers überlässt.

Diese gelben Condensationsproducte sind sämmtlich wohlkrystallisirte Substanzen und, obwohl ziemlich leicht zerlegbar, doch nicht selbstzersetzlich wie die Aether, aus welchen sie entstehen. Dass sie noch die Atomgruppe (Ar. N. O) enthalten, geht aus der Oxydirbarkeit zu Nitrosoarylen hervor, welche durch die verschiedenartigsten Oxydationsmittel (Fehling's Lösung, Ferrichlorid, Chromsäure . . .) aus ihnen erzeugt werden können. Kochende Mineralsäuren spalten Arylhydroxylamine bezw. deren Umwandlungsproducte ab, Alkalien rufen — in der Wärme einwirkend — die gleichen Erscheinungen wie bei  $\beta$ -arylirten Hydroxylaminen hervor. Entwicklung von Formaldehyd liess sich auf hydrolytischem Wege nicht erzielen.

Ich war noch mit Versuchen zur Aufklärung der gelben Condensationsproducte beschäftigt, als eine Abhandlung v. Pechmann's erschien<sup>1)</sup>, welche mich aller weiteren Mühe überhob. Derselbe war den nämlichen Substanzen begegnet, als er Diazomethan zur Einwirkung auf Nitrosoaryle brachte. Ohne anfangs zu bemerken<sup>2)</sup>, dass die beim Studium dieser Reaction von ihm aufgefundenen Körper bereits auf anderem Wege von mir dargestellt und kurz beschrieben waren<sup>3)</sup>, unterwarf er sie einer analytischen Untersuchung, welche die Natur derselben in elegantester Weise aufhellte: er zeigte, dass sie sich in Glyoxal und Arylhydroxylamine zerlegen lassen und dass sie durch ein Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid in Oxanilide,



umgelagert werden können: Der aus diesen Thatsachen gezogenen Folgerung, dass jene gelben Substanzen von der Formel  $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_2(\text{NAr})_2$  *N*-Aryläther des Glyoxims,



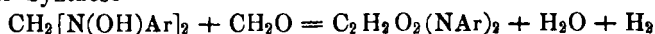
<sup>1)</sup> Diese Berichte 30, 2461 u. 2871.

<sup>2)</sup> Wie mir H. v. Pechmann gütigst mittheilte, hat er die Identität seiner Körper mit den meinigen zu spät erkannt; er hat sich also durchaus keines bewussten Eingriffes in fremdes Arbeitsgebiet schuldig gemacht.

<sup>3)</sup> 1896 in den Verhandlungen der Züricher Naturforsch. Gesellschaft und in Blaskopff's Dissertation.

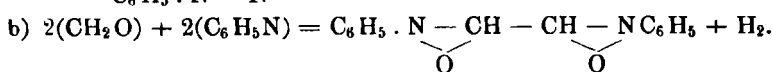
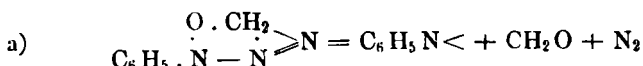
darstellen<sup>1)</sup>, schliesse ich mich um so mehr an, als v. Pechmann in der Lage war, seiner Formel auch eine synthetische Grundlage zu geben, indem er die nämlichen Körper aus Arylhydroxylaminen und Glyoxal aufbaute; *p*-substituirte Hydroxylamine condensiren sich bekanntlich mit Aldehyden zu *N*-Ethern der Aldoxime<sup>2)</sup>.

Auf den ersten Blick scheinen sich die v. Pechmann'schen Symbole im Widerspruch mit meinen Beobachtungen zu befinden, denen zu Folge die Glyoximäther, da sie aus *N-N*-Methylenarylhydroxylaminen und Formaldehyd entstehen, die in Ersteren enthaltene Atomgruppe  $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{NAr} \\ \text{NAr} \end{matrix}$  besitzen sollten; allein v. Pechmann hat diesen Einwand bereits durch den berechtigten Hinweis entkräftet, dass meiner Synthese



sehr wohl eine Dissociation des Methylenäthers voraufgehen könne; die Möglichkeit einer solchen (wie ich zeigte, thatsächlich stattfindenden) Dissociation entzieht aber jedem Rückschluss von der Constitution der Methylenarylhydroxylamine auf diejenige der »Glyoximäther« den Boden.

Was den Bildungsmechanismus der Letzteren betrifft, so halte ich es für wahrscheinlich, dass die von v. Pechmann und von mir beobachtete Entstehungsweise in letzter Linie von gleicher Art ist. Ich vermute, dass bei v. Pechmann's Reaction zunächst ein bereits von diesem<sup>3)</sup> angenommenes Additionsproduct aus Nitrosobenzol und Diazomethan von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} - \text{N} \begin{matrix} \text{O} \cdot \text{CH}_2 \\ \text{N} \end{matrix}$  entsteht, welches allmählich in Formaldehyd, Arylimid und Stickstoff zerfällt; erstere Beiden condensiren sich dann unter der oxydativen Mitwirkung des (überschüssig vorhandenen) Nitrosobenzols nach der früheren Gleichung 4 zum Glyoximäther<sup>4)</sup>:



<sup>1)</sup> v. Pechmann discutirt (S. 2874) noch einige andere (übrigens theilweise von mir schon vorher in der Züricher Vierteljahrsschrift und in Blas-kopf's Dissert. erörterte) Formeln, welche auch mir weniger zweckmässig erscheinen, als die im Text benutzte.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 1556.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 30, 2874.

<sup>4)</sup> Wer sich mit der Annahme der Arylimidbildung nicht befreunden mag, kann natürlich (vgl. die auf die frühere Gleichung 4 folgenden Bemerkungen) Zerfall des Pechmann'schen Additionsproductes in Stickstoff, Form-

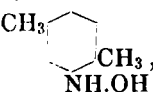
Der frei werdende Wasserstoff reducirt einen Theil des Nitrosobenzols zu Phenylhydroxylamin bzw. Azoxybenzol.

Man sieht, dass nach dieser Annahme v. Pechmann's Additionsproduct aus Nitrosobenzol und Diazomethan einerseits und Methylen-diphenylhydroxylamin andererseits die nämlichen Dissociationsproducte, nämlich Formaldehyd und Phenylimid resp. Phenylhydroxylamin, und daher auch das nämliche Endproduct — *N*-Phenylglyoximäther — erzeugen.

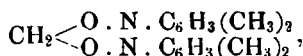
Die Vereinigung von Formaldehyd mit  $\beta$ -Arylhydroxylaminen erfolgt nicht immer im Sinne der Gleichung:



Es scheint, dass Alkylgruppen von bestimmter Stellung im Molekül der Hydroxylaminbase die Reaction in andere Bahnen lenken.

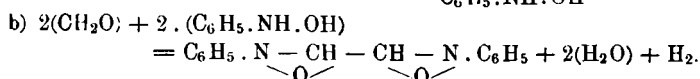
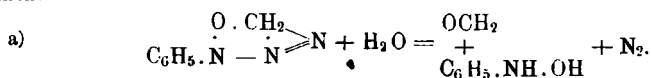
Frl. Baum<sup>1)</sup> erhielt aus 2.5-Xylyl-1-hydroxylamin, , mit-

tels Formaldehyd ein Condensationsproduct, welches zwar die zu erwartende Zusammensetzung eines Methylenäthers  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{N}_2\text{O}_2$  zeigt, von den bisher erwähnten, gleichartig erzeugten Substanzen aber in wesentlichen Punkten abweicht. Die Lösung des Xylylderivats färbt sich weder für sich noch bei Zugabe von Formaldehyd gelb, erzeugt also unter diesen Umständen keine Glyoximäther, sie wird ferner weder durch Eisen- noch durch Kupfer-Salze gefärbt und ist gegen kochendes Wasser auffallend beständiger als die übrigen Methylenäther. Diese Sonderstellung des dimethylirten Condensationsproducts lässt es möglich erscheinen, dass dasselbe einen Methylen-sauerstoff-äther,



darstellt. Da der aus Orthotolylhydroxylamin und Formaldehyd erhältliche Aether in seinem Verhalten ähnliche Abweichungen von den übrigen zeigt wie der von Frl. Baum dargestellte, so liegt die Vermuthung nahe, dass zur Hydroxylamingruppe in Orthostellung befindliche Alkyle dem Angriff des Formaldehyds am Stickstoffatom des Aryl-

aldehyd und Phenylhydroxylamin und Wiedervereinigung der Letzteren annehmen:



Das nothwendige Wassermolekül wird ja immer vorhanden sein.

<sup>1)</sup> Dissertation S. 61.

hydroxylamins im Wege stehen und denselben auf das Sauerstoffatom ablenken. Ob diese Hypothese zutreffend ist, soll durch Versuche geprüft werden.

### Experimenteller Theil.

Methylen-*N,N*-Diphenylhydroxylamin<sup>1)</sup>,  $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{N(OH).C}_6\text{H}_5 \\ \text{N(OH).C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ .

Man fügt zu einer eiskalten Lösung von 20 g Phenylhydroxylamin (2 Mol.) in 100 ccm Alkohol 7.5 g (1 Mol.) einer 40-procentigen Formalinlösung und nach halbstündigem Stehen — ohne vorherige Filtration der inzwischen abgeschiedenen Krystalle — 800 ccm abgekühltes Wasser; nach weiteren 30 Minuten wird der dicke Krystallbrei abgesaugt. Das mit neuen Mengen Formaldehyd bis zu schwachem, aber deutlichem Geruch versetzte Filtrat setzt innerhalb anderthalb bis zwei Stunden eine zweite Krystallisation ab, welche rein genug ist, um mit der ersten vereinigt werden zu können; man Sorge, dass die Temperatur andauernd auf 0° bleibt und schütze vor starker Belichtung. Ausbeute 20—21 g.

Das Rohproduct ist in der Regel völlig rein, anderenfalls genügt es, dasselbe mit wenig Alkohol zu verreiben und nochmals scharf abzusaugen. Falls man es umkrystallisiren will, nehme man in Anbetracht seiner Zersetzlichkeit jedesmal nur kleine Mengen, welche in wenig kaltem Chloroform oder Benzol zu lösen sind; auf Zusatz von Petroläther scheidet sich der Aether in prächtigen Krystallen aus.

Weisse, in feuchtem Zustand sich allmählich gelb färbende, seidglänzende Nadeln, welche — in ein auf 100° vorgeheiztes Bad getaucht — unter lebhaftem Aufschäumen bei 106.5° schmelzen. Leicht löslich in Aceton, Aether, Benzol, Chloroform, etwas schwieriger in kaltem Alkohol, wenig in kaltem Ligroin, kaum in Wasser.

0.1630 g Sbst.: 0.4076 g CO<sub>2</sub>, 0.0920 g H<sub>2</sub>O. — 0.1995 g Sbst.: 0.4940 g CO<sub>2</sub>, 0.1107 g H<sub>2</sub>O. — 0.1682 g, 0.4163 g CO<sub>2</sub>, 0.0962 g H<sub>2</sub>O. — 0.1888 g Sbst.: 21.5 ccm N (23°, 723 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 67.83, H 6.09, N 12.17.

Gef. » 68.20, 67.52, 67.5, » 6.27, 6.17, 6.36, » 12.17.

Wenig Eisenchlorid erzeugt in der frisch bereiteten Lösung des Aethers eine intensive, bräunlich violette, beim Umschütteln aber momentan wieder verschwindende Färbung; bei Zusatz von mehr Eisensalz bleibt sie bestehen und es tritt Geruch nach Nitrosobenzol auf; beim Verdünnen mit Wasser verschönt sich die Farbe zu reinem Violet. — Alkoholisches Kupferacetat färbt tief dunkelgrün; auch

<sup>1)</sup> Diese Substanz ist bereits 1894 dargestellt und zuerst in der Dissertation von Blaskopf (Zürich 1895), dann in den Verhandlungen der Züricher Naturforsch. Gesellschaft (1896 S. 178) beschrieben. Später ist sie auch in einem Patent der Firma Kalle & Co. (87972, Kl. 12) erwähnt.

hier verschwindet der Effect wieder, wenn man zu wenig Kupfersalz nimmt. Beim Kochen hellt sich die Flüssigkeit auf unter Abscheidung von Kupferoxydul und Entwicklung von Nitrosobenzolgeruch. Bei Verwendung ätherischer Lösungen des Esters ist die Färbung noch intensiver.

Fehling's Lösung, Chromsäuregemisch und viele andere Oxydantien erzeugen Nitrosobenzol.

Verreibt man den Methyläther mit verdünnter ( $\frac{2}{1}$ -normaler) Salzsäure, so löst er sich vollständig und ohne Farbe auf, Natriumbicarbonat scheidet ihn unverändert wieder ab; beim Stehen aber wird die saure Lösung mehr und mehr gelb und scheidet im Verlauf von etwa 20 Minuten ein orangegelbes Pulver aus; Erwärmen beschleunigt diesen Vorgang. Ich habe die Untersuchung desselben abgebrochen, als ein Patent<sup>1)</sup> von Kalle erschien, in welchem dasselbe Zersetzungsproduct beschrieben und als Chlorhydrat des Anhydro-*p*-Hydroxylaminobenzylalkohols  $(C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \cdot OH \\ NH \cdot OH \end{matrix} - H_2O)_x$  charakterisirt ist.

Natronlauge verändert Methylendiphenylhydroxylamin (bei nicht zu langer Einwirkungsdauer)<sup>2)</sup> nicht merkbar, wenn man für Luftabschluss sorgt; sobald aber Sauerstoff Zutritt, entsteht eine zuerst nach Nitroso-, dann nach Nitro-Benzol riechende Emulsion; die Erscheinungen sind ähnlich wie beim Zusammentreffen von Phenylhydroxylamin mit Lauge und Luft<sup>2)</sup>.

Digerirt man den Methyläther mit kochendem Wasser, so färbt er sich fast momentan gelb und verwandelt sich alsbald in eine dicke, nach Azobenzol, Nitrosobenzol und Isonitril riechende Emulsion; allmählich sammelt sich am Boden des Gefäßes ein schweres, rothbraunes

<sup>1)</sup> Klasse 12, 87972. Man erhält aus Phenylhydroxylamin und Formaldehyd — je nach den Bedingungen, unter welchen dieselben auf einander reagiren — entweder *N,N*-Methylendiphenylhydroxylamin,  $CH_2 < \begin{matrix} N(OH) \cdot C_6H_5 \\ N(OH) \cdot C_6H_5 \end{matrix}$ , oder den Phenyläther des Glyoxims,  $C_6H_5 \cdot N \begin{matrix} O \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{matrix} > CH \cdot CH < \begin{matrix} O \\ \cdot \\ \cdot \\ \cdot \end{matrix} N \cdot C_6H_5$ , oder Anhydro-*p*-hydroxylaminobenzylalkohol  $(C_6H_4 < \begin{matrix} CH_2 \cdot (OH) \\ NH \cdot (OH) \end{matrix} - H_2O)_x$ .

Kocht man *N,N*-Methylendiphenylhydroxylamin mit verdünnten Mineralsäuren, so bemerkt man keinen oder bestenfalls nur sehr schwachen Geruch nach Formaldehyd, da derselbe — sobald er abgespalten ist — wieder für andere Reactionen in Anspruch genommen wird. Man riecht stets Azobenzol, weil die Mineralsäure Phenylhydroxylamin erzeugt, welches als Zersetzungsproduct Azoxybenzol liefert; Letzteres riecht bekanntlich mit Wasser erhitzt nach Azobenzol.

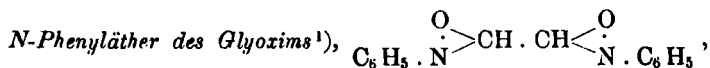
<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 272.



Öel an, das nach etwa 5 Minuten in der noch heissen Flüssigkeit bröcklig krystallinisch erstarrt. Abgesaugt und einmal aus kochendem Benzol umkrystallisirt, bildet dieses Zersetzungsproduct glänzend gelbe Nadeln vom constanten Schmp. 182–183°. Es ist nichts Anderes als der unten beschriebene *N*-Phenylglyoximäther.

Natriumnitrit erzeugt in der klaren, farblosen Lösung des Methylendiphenylhydroxylamins eine grünlich gelbe Färbung, schwache Trübung und Nitrosobenzolgeruch; es wirkt also oxydirend.

Aluminiumamalgam reducirt den Aether zu einem Gemisch von Anilin und Methylanilin (vergl. die folgende Mittheilung); Kupfersulfat anhydrisirt ihn, wie demnächst gezeigt werden wird, zu Diphenyl-oxyformamidin.



entsteht aus der mit Formaldehyd versetzten alkoholischen Lösung des Phenylhydroxylamins, wenn man den sich zunächst ausscheidenden Methylenäther nicht rechtzeitig abfiltrirt; er geht dann allmählich wieder in Lösung, sich in das Glyoxinderivat verwandelnd, das nach längerem Stehen auskrystallisirt. Dasselbe bildet sich auch bei Behandlung des Methylenäthers mit kochendem Wasser. Man stellt es zweckmässig aus der reinen Methylenverbindung dar, indem man sie (1 Molekül) mehlfein mit Wasser verreibt und nach Zusatz von 40-procentiger Formalinlösung (1 Molekül) kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt; nebenher entstehen geringe Mengen (offenbar durch Anlagerung von Formaldehyd an Nitrosobenzol erzeugten) Formylphenylhydroxylamins; dasselbe bleibt im Filtrat der Glyoximverbindung, dem es durch Ausäthern entzogen werden kann; zur Reindarstellung verwandelt man es in alkoholischer Lösung mittels Kupferacetat in das hellgraugrüne, in Alkohol sehr schwer lösliche Kupfersalz.

Das Phenylglyoxim lässt sich auch in der Weise herstellen, dass man die alkoholische oder acetonische Lösung des Methylendiphenylhydroxylamins einige Zeit mit Formalin stehen lässt.

Aus erkaltendem Alkohol goldgelbe, stark glänzende, am Licht sich bräunende und dabei Isonitritgeruch annehmende Nadeln vom Schmp. 182–183°; in den üblichen organischen Solventien — ausser Petroläther und Ligroin — in der Wärme leicht löslich; auch kochendes Wasser nimmt (zwar geringe, aber) merkbare Mengen auf. Ferrichlorid, Fehling's Lösung, Chromsäure oxydiren zu Nitrosobenzol. Mineralsäuren spalten Phenylhydroxylamin bezw. dessen Umwandlungsproducte und zugleich — wie Hr. v. Pechmann fand — Glyoxal ab. In gleichem Sinne wirken Aetzlaugen.

<sup>1)</sup> Vergl. die Züricher Vierteljahrsschrift 1896, S. 178 und v. Pechmann, diese Berichte 30, 2875.

6. *as-m*-Xylyl-*p*-tolyljodiniumpyrochromat,  
 $[(C_6H_5(CH_3)_2)(C_6H_4.CH_3)J]_2Cr_2O_7$ ,

entsteht als orangefarbiger, in Wasser unlöslicher Niederschlag beim Zusammentreffen der Lösung der Base mit einer Kaliumbichromatlösung.

Gefunden: 12.24 statt 12.09 pCt. Cr.

VII. Salze des Dichloräthyl-*as-m*-xylyljodiniumhydroxyds.

1. Dichloräthyl-*as-m*-xylyljodiniumchlorid,  
 $[(C_2H_5Cl_2)(C_6H_5(CH_3)_2)]J.Cl$ .

Diese fettaromatische Jodiniumverbindung wurde nach dem Verfahren von Willgerodt<sup>1)</sup> dargestellt, indem *as-m*-Xylyljodidchlorid 48 Stunden mit Acetylsilbersilberchlorid und Wasser gerührt wurde. Nachdem von dem festen Rückstande abfiltrirt ist, darf man die Lösung auf dem Wasserbade eindampfen. Nach gehöriger Concentration scheidet sich das salzsaure Salz in kurzen, derben, weissen Nadeln aus, die bei 171° schmelzen. — Die erhaltenen Krystalle zeigen die Eigenthümlichkeit, sich — selbst in heissem Wasser — schwer wieder aufzulösen. Aus Eisessig dagegen erhält man wiederum glänzende, weisse Nadeln, die denselben Schmelzpunkt haben.

Bei einer Analyse nach Carius wurden:

Gef. Cl 29.56, J 34.56.

Ber. » 29.12, » 34.73.

Bei der Bestimmung der Salzsäure des Salzes wurden 9.92 pCt. Chlor gefunden und 9.71 pCt. berechnet.

2. Das Bromid,  $[(C_2H_5Cl_2)(C_6H_5(CH_3)_2)]J.Br$ , fällt beim Versetzen der Chloridlösung mit Bromkalium in feinen, weissen Nadeln aus, deren Schmelzpunkt bei 160° liegt. Bei der Bestimmung der Bromwasserstoffsäure wurden 19.32 pCt. statt 19.51 pCt. Brom gefunden.

3. Das Jodid,  $[(C_2H_5Cl_2)(C_6H_5(CH_3)_2)]J.J$ , wird ebenfalls aus der Chloridlösung gewonnen und zwar durch Zugabe von Jodkaliumlösung; es scheidet sich gelb aus, aber durch Schütteln mit schwefliger Säure erhält man es weiss. Der Schmelzpunkt des Jodides liegt bei 95°. Bei der Bestimmung des Jodes der Jodwasserstoffsäure wurden 27.95 pCt. statt 27.78 pCt. Jod gefunden.

4. Das Platindoppelsalz,  
 $[(C_2H_5Cl_2)(C_6H_5(CH_3)_2)J.Cl]_2PtCl_4$ ,  
 wird mit Hilfe einer Platinchloridlösung dargestellt, die man mit derjenigen des salzsauren Salzes vereinigt. Ein Ueberschuss von Platin-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 2107.

0.1532 g Sbst. : 0.4035 g CO<sub>2</sub>, 0.0856 g H<sub>2</sub>O. — 0.1699 g Sbst. : 0.4466 g CO<sub>2</sub>, 0.0915 g H<sub>2</sub>O. — 0.1570 g Sbst. : 15.3 ccm N (20°, 729 mm). — 0.1700 g Sbst. : 16.3 ccm N (19°, 725.5 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 71.68, H 5.97, N 10.44.

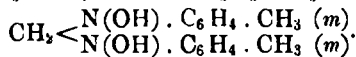
Gef. » 71.70, 71.70, » 6.20, 6.00, » 10.47, 10.55.

Kocht man die mit Eisessig befeuchteten Krystalle andauernd mit verdünnter Schwefelsäure (1:3), so entsteht Toluhydrochinon (Schmp. 125°), aus zunächst abgespaltenem *p*-Tolyhydroxylamin erzeugt; in entsprechender Weise bewirkt siedende Salzsäure die Bildung von *p*-Toluidin und *o*-Chlor-*p*-toluidin, beides Producte der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf *p*-Tolyhydroxylamin.

Chromsäuregemisch, Eisenchlorid und viele andere Oxydationsmittel verwandeln den Glyoximäther in *p*-Nitrosotoluol.

In der Mutterlauge dieses gelben Glyoximderivats findet sich eine Reihe anderer Reactionsproducte vor, welche von Hrn. L'Orsa in seiner Dissertation beschrieben sind; sie bedürfen noch eingehenderer Untersuchung.

*Methylen-N,N-Dimetatolyhydroxylamin*<sup>1)</sup>,



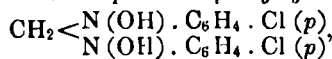
Weisse, glänzende, bei 118° schmelzende Nadeln, in kaltem Alkohol nicht ganz leicht, wenig in Petroläther und Ligroin, unschwer in Aether, Aceton. Chloroform löslich. Gut umkrystallisirbar aus einem Gemisch von Chloroform und Petroläther. Auch hier werden die zunächst farblosen Lösungen sehr rasch gelb (s. oben).

0.0886 g Sbst. : 9.05 ccm (21°, 726 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. N 10.85. Gef. N 11.12.

Das Verhalten gegen Ferrichlorid, Kupferacetat, Mineralsäuren, lufthaltiger Natronlauge etc. entspricht ganz demjenigen der Homologen.

*Methylen-N,N-Diparachlorphenylhydroxylamin*,



von Hrn. Tschirner aus Formaldehyd und *p*-Chlorphenylhydroxylamin dargestellt. Weisse, in Alkohol, Aceton, Chloroform und Benzol leicht, in Petroläther und Ligroin schwer lösliche Nadeln, welche bei 103°, nach dem Wiedererstarren aber erst gegen 140° unter lebhafter Zersetzung schmelzen. In frisch gefälltem (milchigem) Zustand leicht in Mineralsäuren löslich und durch raschen Zusatz von Bicarbonat wieder fällbar. Eisenchlorid scheidet aus der schwefelsauren Lösung *p*-Chlornitrosobenzol ab. Alkalien zersetzen bei Luftzutritt sofort; setzt man z. B. zur alkoholischen Lösung Natronlauge, so fallen weisse Krystallflocken von *p-p*-Dichlorazoxybenzol aus

<sup>1)</sup> Von Hrn. Tschirner dargestellt.

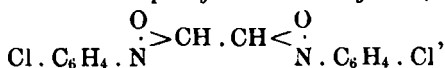
(Schmp. 155°), offenbar aus primär abgespaltenem Chlorphenylhydroxylamin entstehend.

Eisenchlorid und Kupferacetat erzeugen die für die ganze Körperklasse charakteristischen, bei Zusatz ungenügender Mengen des Metallsalzes durch Umschütteln wieder verschwindenden Färbungen.

0.2529 g Sbst. : 0.2422 g AgCl.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. Cl 23.72. Gef. Cl 23.62.

*N*-Parachlorphenyläther des Glyoxims,

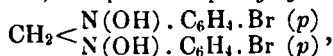


erhielt Hr. Tschirner, als er die alkoholisch-wässrige Mutterlauge der vorigen Verbindung längere Zeit mit Formaldehyd stehen liess; wird zweckmässiger dargestellt, indem man den fein zerriebenen Methylenäther gelinde mit Formalinlösung erwärmt.

Aus erkaltendem Benzol stark glänzende, goldgelbe Blättchen; Schmp. 239—240°. Mässig in Alkohol, ziemlich in kochendem Benzol und schwer in Petroläther und Ligroin löslich.

Die Formel ergibt sich aus der Entstehungsweise und der Ueberführbarkeit in Glyoxalosazon (gelbe Blättchen vom Schmp. 179°), welches beim Erwärmen mit 50-procentiger Essigsäure und Phenylhydrazin entsteht.

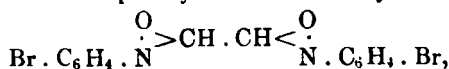
*Methylen-N, N-Diparabromphenylhydroxylamin,*



scheidet sich in glänzend weissen, bei 95° schmelzenden Nadeln aus, wenn man eine eiskalte, alkoholische Lösung von Parabromphenylhydroxylamin, welcher man nach 30—40 Minuten langem Stehen Wasser hinzugesetzt hat, einige Zeit sich selbst überlässt. Ich gebe den Schmelzpunkt nur als ungefähren an, da diese Verbindung nicht näher untersucht, sondern nur zur Darstellung der folgenden benutzt wurde.

Sie gleicht durchaus den oben beschriebenen Methylenäthern; Ferrichlorid färbt ihre alkoholische Lösung violett, Kupferacetat dunkelgrün. Oxydationsmittel verwandeln sie leicht in *p*-Bromnitrosobenzol.

*N*-Parabromphenyläther des Glyoxims<sup>1)</sup>,



entsteht, wie Hr. Stiegelmann feststellte, wenn man die vorhergehend beschriebene Substanz nicht rechtzeitig abfiltrirt, sondern

<sup>1)</sup> Nach Versuchen von Hrn. Stiegelmann; vgl. dessen Dissertation 1896. Ich habe diese Verbindung zuerst in den Verhandlungen der Züricher Naturforsch. Gesellschaft (1896, S. 178) als goldgelbe Nadeln von Schmp. 230° beschrieben; später ist sie auch von v. Pechmann erhalten worden (diese Berichte 30, 2876), welcher aber den Schmp. zu 278° angiebt.

einige Zeit in der Mutterlauge verweilen lässt; ebenso wenn man die mit Formaldehyd versetzte, alkoholische Lösung des reinen Methylenäthers einige Zeit sich selbst überlässt.

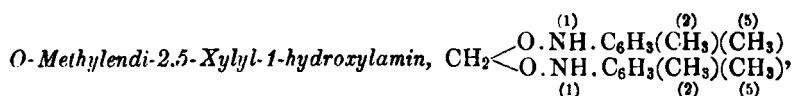
Glänzende, goldgelbe Nadelchen vom Schmp. 230°, in heissem Benzol mässig, in kaltem schwer, ebenso in Aceton und besonders Ligroin schwer löslich; ziemlich leicht in Alkohol und Chloroform löslich.

0.1017 g Sbst.: 0.1558 g CO<sub>2</sub>, 0.0238 g H<sub>2</sub>O. — 0.1153 g Sbst.: 0.1784 g CO<sub>2</sub>, 0.0327 g H<sub>2</sub>O. — 0.1648 g Sbst.: 0.2530 g CO<sub>2</sub>, 0.0427 g H<sub>2</sub>O. — 0.1297 g Sbst.: 8.5 ccm N (19°, 736 mm). — 0.1204 g Sbst.: 8.0 ccm N (18.5°, 735 mm).

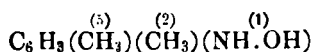
C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 42.21, H 2.51, N 7.03.  
Gef. » 41.78, 42.19, 41.8, » 2.52, 3.15, 2.87, » 7.26, 7.47.

Kochender Eisessig zersetzt den Aether allmählich unter Bildung von *p-p*-Dibromazoxybenzol (Schmp. 169—170°) und *p*-Bromanilin<sup>1)</sup>; beides sind Umwandlungsproducte zunächst entstehenden *p*-Bromphenylhydroxylamins. In ähnlichem Sinne wirkt siedende, verdünnte Schwefelsäure, welche die eben genannten Körper, ferner *o-p*-Dibromanilin u. A. erzeugt.

In den Mutterlaugen des Glyoximäthers finden sich noch zwei andere, in weissen Nadeln krystallisirende Körper<sup>2)</sup>.



erhielt Frl. Marie Baum<sup>3)</sup> aus dem Xylylhydroxylamin,



(Schmp. 91.5°), als sie seine eiskalte, alkoholische Lösung mit der berechneten Menge Formaldehyd stehen liess; geringe Mengen zugleich erzeugten Azoxyxylole (Schmp. 110°) können durch Petroläther, welcher diesen Körper leicht löst, unschwer beseitigt werden.

Die Methylenverbindung krystallisirt aus einem Gemisch von Chloroform und Petroläther in glänzend weissen, bei 125° schmelzenden Nadeln. In Alkohol und Aceton bei Siedetemperatur sehr leicht, viel schwieriger in der Kälte, schwer in Ligroin und Petroläther, leicht in Benzol und Chloroform löslich.

<sup>1)</sup> Dabei entstehen wahrscheinlich noch andere Zersetzungsproducte des Bromphenylhydroxylamins, deren Untersuchung — weil ohne Interesse — unterblieb.

<sup>2)</sup> Vgl. Stiegelmann, Dissertation S. 103 (1896).

<sup>3)</sup> Vgl. die Dissertation, Zürich 1899, S. 61.

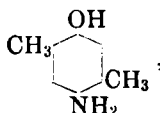
0.119 g Sbst.: 0.3129 g CO<sub>2</sub>, 0.0858 g H<sub>2</sub>O. — 0.1089 g Sbst.: 0.2854 g CO<sub>2</sub>, 0.0756 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 71.32, H 7.69.  
Gef. » 71.71, 71.47, » 8.01, 7.71.

Ungleich beständiger als die zuvor beschriebenen *N*-Aether; die Lösungen der Xylylverbindung färben sich nicht gelb, selbst nicht nach Zugabe von Formaldehyd. Auch die charakteristischen Farbreactionen, welche sonst durch Eisen- und Kupfer-Salze (s. oben) verursacht werden, bleiben aus.

Kochendes Wasser zersetzt den Xylyläther auffallend schwieriger als die Stickstoffäther.

Kalte, verdünnte Mineralsäuren nehmen ihn salzbildend auf, wie man am besten sieht, wenn man seine alkoholische Lösung in Erstere einträgt: es entsteht keine Fällung. Beim Erwärmen mit Schwefelsäure tritt unter Gelbfärbung erst Chinon-, dann Formaldehyd-Geruch auf und nach ganz kurzer Zeit lässt sich das Aminoxylenol,



an allen seinen charakteristischen Reactionen nachweisen; offenbar findet zunächst Spaltung in Formaldehyd und Xylylhydroxylamin<sup>1)</sup> statt.

Analog wirkt kochende Salzsäure, welche so rasch Dimethyl-*p*-Chloranilin,



erzeugt, dass dasselbe schon nach 5 Minuten der alkalisirten Lösung durch einen Dampfstrom entzogen werden kann; es wurde durch den Schmp. (91°) und das schwerlösliche Sulfat identificirt. Die Base entsteht aus primär erzeugtem Xylylhydroxylamin<sup>2)</sup>. Im alkalischen Filtrat des Chlorxylidins befindet sich das schon erwähnte Aminoxylenol.

Auch Alkalien scheinen in gleichem Sinne, Xylylhydroxylamin erzeugend, zu wirken, denn die durch dieselben hervorgerufenen Er-

<sup>1)</sup> Dieses liefert mit verdünnter Schwefelsäure, neben Azoxyxylo!, Xylohydrochinon (etwas Xylochinon) und Aminoxylenol; vgl. die Dissertation von Frl. Baum.

<sup>2)</sup> Salzsäure verwandelt Xylylhydroxylamin in das dimethylirte Parachloranilin vom Schmp. 91°; zugleich entstehen Spuren von Dichlor-*p*-xylidin, Xylidin und sauren Substanzen; vgl. die Dissertation.

scheinungen (Emulsion, Nitroxylgeruch) sind die nämlichen, welche man beim Vermischen von Xylylhydroxylamin mit Aetzlaugen beobachtet.

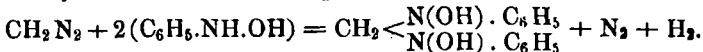
Der Baum'sche Aether (die oben für denselben benutzte Formel ist noch gründlicher zu beweisen) soll später zum Gegenstand eingehenderer Untersuchung gemacht werden.

Zürich. Analytisch-chemisches Laboratorium des eidgenössischen Polytechnicums.

154. Eug. Bamberger und Fred Tschirner: Ueber die Einwirkung von Diazomethan auf  $\beta$ -Arylhydroxylamine. (Eingeg. am 20. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Nach vielen vergeblichen<sup>1)</sup> Bemühungen zur Gewinnung des  $\beta$ -Phenylhydroxylaminmethyläthers haben wir versucht, diesen Körper unter Anwendung des Diazomethans<sup>2)</sup>, bekanntlich eines sehr eleganten Methylierungsmittels, darzustellen. Der Versuch verlief zwar ebenso erfolglos wie alle früheren, hat aber doch ein mittheilenswerthes Resultat ergeben.

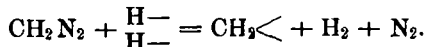
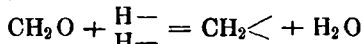
Das Diazomethan wirkt in unerwarteter Weise: es erzeugt nicht den Methyl-, sondern den Methylen-Aether, indem es wie ein Gemisch von Methylen und Stickstoff reagirt:



Die beiden Wasserstoffatome des Phenylhydroxylamins, an deren Stelle das Methylen tritt, werden zur theilweisen Umwandlung der Base in Anilin verbraucht.

Der resultirende Körper ist nichts Anderes als das in der vorhergehenden Mittheilung beschriebene, aus Formaldehyd und Phenylhydroxylamin erhaltliche *N,N*-Methylen-diphenylhydroxylamin.

Die Uebertragung des Versuchs auf eine Reihe anderer Arylhydroxylamine (*m*-Tolyl-, *p*-Tolyl-, 2.5 Xylyl-...) überzeugte uns von der allgemeineren Anwendbarkeit der Reaction; die Einwirkungsproducte des Diazomethans erwiesen sich in jedem einzelnen Fall identisch mit jenen Methylenäthern<sup>3)</sup>, welche man so bequem aus alkoholischen Arylhydroxylaminlösungen durch Zusatz von Formaldehyd darstellen kann.



<sup>1)</sup> S. d. Dissertationen v. Blaskopf (1896) und Tschirner (1899).

<sup>2)</sup> Dessen Anwendung für diesen Fall Hr. v. Pechmann freundlichst gestattete.

<sup>3)</sup> S. die vorhergehende Mittheilung und die dortigen Bemerkungen über die Formel der Xylylverbindung.