

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

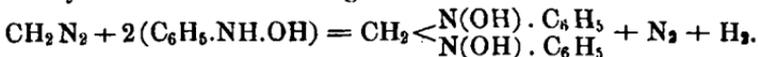
Der Baum'sche Aether (die oben für denselben benutzte Formel ist noch gründlicher zu beweisen) soll später zum Gegenstand eingehenderer Untersuchung gemacht werden.

Zürich. Analytisch-chemisches Laboratorium des eidgenössischen Polytechnicums.

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

Nach vielen vergeblichen¹⁾ Bemühungen zur Gewinnung des β -Phenylhydroxylaminmethyläthers haben wir versucht, diesen Körper unter Anwendung des Diazomethans²⁾, bekanntlich eines sehr eleganten Methylierungsmittels, darzustellen. Der Versuch verlief zwar ebenso erfolglos wie alle früheren, hat aber doch ein mittheilenswerthes Resultat ergeben.

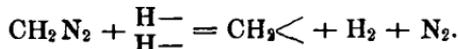
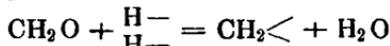
Das Diazomethan wirkt in unerwarteter Weise: es erzeugt nicht den Methyl-, sondern den Methylen-Aether, indem es wie ein Gemisch von Methylen und Stickstoff reagirt:



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 Methylenäthern³⁾, welche man so bequem aus alkoholischen Arylhydroxylaminlösungen durch Zusatz von Formaldehyd darstellen kann.



¹⁾ S. d. Dissertationen v. Blaskopf (1896) und Tschirner (1899).

²⁾ Dessen Anwendung für diesen Fall Hr. v. Pechmann freundlichst gestattete.

³⁾ S. die vorhergehende Mittheilung und die dortigen Bemerkungen über die Formel der Xylylverbindung.

So entstand auch mittels Diazomethan (wie mittels Formaldehyd) aus 2.5-Xylyl-1-hydroxylamin nicht der *N*-, sondern der *O*-Aether¹⁾.

Gewisse Hydroxylamine werden durch Diazomethan nicht verändert, z. B. *p*-Chlorphenylhydroxylamin, welches sich in einer ätherischen Lösung des Gases ganz langsam (im Verlauf mehrerer Wochen) in *p-p*-Dichlorazoxybenzol (Schmp. 155^o) umwandelte.

Die von uns beobachtete Wirkungsweise des Diazokörpers lässt auf eine Dissociation desselben in Stickstoff und Methylen schliessen. Letzteres haben wir thatsächlich — zwar nicht als solches, wohl aber in Form eines festen Polymeren — jedesmal isoliren können, wenn wir das Diazoparaffin auf ein β -substituirtes Arylhydroxylamin zur Einwirkung brachten; die Menge war aber durchgehends so gering, dass wir die Einzelerträge einer grösseren Versuchsreihe sammeln mussten, um die Zusammensetzung dieses Nebenproductes feststellen zu können.

Eine theilweise — übrigens immer nur minimale — Umwandlung des Diazomethans in Stickstoff und Polymethylen vollzieht sich auch bei ganz andersartigen Reactionen; so z. B., wenn Diazomethan einige Zeit mit Phenylnitroformaldehydrazon¹⁾, $C_6H_5 \cdot C \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{N}_2H \end{matrix} \cdot C_6H_5$, oder mit Nitroacetaldehydrazon, $CH_3 \cdot C \begin{matrix} \text{NO}_2 \\ \text{N}_2H \end{matrix} \cdot C_6H_5$ ²⁾, in Berührung ist. Wir haben die nämliche Dissociation sogar constatiren können, als die ätherische Lösung des Diazomethans über Stücken unglasirten Porzellans aufbewahrt wurde; bei einem ganz gleichartig, aber ohne Letzteres durchgeführten Controllversuch hatten sich die Polymethylenflocken nicht abgesondert³⁾. Es scheint, dass es sich hier um einen »Auslösungsvorgang« handelt⁴⁾.

Diazomethan und β -Phenylhydroxylamin, $CH_2 \begin{matrix} \text{N(OH)} \cdot C_6H_5 \\ \text{N(OH)} \cdot C_6H_5 \end{matrix}$.

Eine Lösung von 2.5 g Phenylhydroxylamin und 2 g Diazomethan in 300 ccm absolutem Aether blieb in einem mit Chlorcalcium-

¹⁾ Siehe Note 3, S. 955.

²⁾ Ueber diese Reaction wird später gemeinsam mit Hrn. Grob berichtet werden. Vgl. dessen Dissertation, Zürich 1899.

³⁾ Die Abscheidung weisser Flocken aus Diazomethanlösungen erwähnt auch v. Pechmann (diese Berichte 31, 2643); er hat sie aber wegen Substanzmangel nicht untersucht. Ich hatte übrigens Hrn. v. Pechmann schon einige Zeit vor Erscheinen seiner Publication mitgetheilt, dass aus Diazomethan ein fester, weisser Körper entstehe, der sich bei der Analyse als $(CH_2)_x$ erwiesen habe, worauf mir Hr. v. Pechmann schrieb, dass er den weissen Körper ebenfalls beobachtet, aber nicht untersucht habe. Zuerst erwähnt ist derselbe in der Dissertation meines Schülers Hindermann, Zürich (1897), S. 120.

⁴⁾ Vgl. diese Berichte 32, 1889.

rohr verschlossenen Erlenmeyer bei gewöhnlicher Temperatur so lange (ca. 9 Tage) stehen, bis eine entnommene Probe kein Phenylhydroxylamin mehr enthielt¹⁾, was man z. B. daran erkennen kann, dass die Nitrosaminfällung bei Zusatz von Säure und Natriumnitrit zum Lösungsrückstand ausbleibt. Man liess nun den von ausgeschiedenen Polymethylenflocken filtrirten Aether über Schwefelsäure in einem trocknen Luftstrom verdunsten, rieb das Hinterbleibende mit ganz wenig Alkohol an, saugte auf Thon ab und reinigte die weissen Krystalle, indem man sie in Benzol löste und mittels Petroläther wieder abschied.

Die so erhaltenen, seideglänzenden, bei 106.5° schmelzenden Nadeln erwiesen sich mit dem *N,N*-Methylen-diphenylhydroxylamin der vorangehenden Mittheilung in allen Stücken identisch.

0.1272 g Sbst.: 0.3175 g CO₂, 0.0704 g H₂O.

C₁₃H₁₄N₂O₂. Ber. C 67.83, H 6.09.
Gef. » 68.08, » 6.19.

In dem Waschalkohol liess sich das neben dem Methylenäther entstehende Anilin mit aller wünschenswerthen Schärfe nachweisen; es wurde übrigens auch in Form von Acetanilid identificirt.

*Reduction des N,N-Methylen-diphenylhydroxylamins zu Anilin
und Methylanilin*

5 g der Methylenverbindung — gelöst in 150 ccm Aether — wurden mit 20 g Aluminiumamalgam und nach und nach mit etwa 5 ccm Wasser versetzt; sobald die durch dasselbe hervorgerufene Gasentwicklung nachliess, fügte man neues hinzu; die Ingredientien wurden so lange auf der Maschine durcheinandergeschüttelt, bis eine der Flüssigkeit entnommene Probe durch alkoholisches Eisenchlorid nicht mehr violetroth gefärbt wurde; das war nach 6 Stunden der Fall.

Die abfiltrirte, ätherische Lösung hinterliess 4 g eines aus Anilin und Methylanilin bestehenden Oeles, welches in mineralsaurer Lösung mit der erforderlichen Nitritmenge in Diazobenzolsalz bezw. Methylphenylnitrosamin übergeführt wurde. Die Diazoverbindung wurde in den β -Naphtholfarbstoff verwandelt und als solcher gewogen. Man erhielt 4.2 g des Letzteren und 2.6 g Methylphenylnitrosamin; diesen Mengen entsprechen 1.6 g Anilin und 2 g Methylanilin.

Die secundäre Base wurde überdies noch in Form von reinem Benzolsulfomethylanilid (weisse Nadeln vom Schmp. 79°) identificirt.

¹⁾ Meist haben wir uns dadurch überzeugt, dass der Verdunstungsrückstand einer entnommenen Probe, nachdem er mit wenig Alkohol auf Thon verrieben war, bei etwa 105–106° schmolz.

Diazomethan und m-Tolyhydroxylamin, $\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{N(OH) . C}_6\text{H}_4 . \text{CH}_3 \\ \text{N(OH) . C}_6\text{H}_4 . \text{CH}_3 \end{matrix}$.

Ersteres im Gewicht von 1.46 g, Letzteres von 2.1 g wirkten, in 180 ccm trockenem Aether gelöst, auf einander ein. Nach zehntägigem Stehen wurden die auch hier abgeschiedenen Polymethylenflocken filtrirt und die Lösung in oben angegebener Weise verarbeitet.

Der Methylenäther wurde in weissen Nadeln vom Schmp. 117.5—118° erhalten und mit dem mittels Formaldehyd dargestellten Präparat durch directen Vergleich identificirt.

0.2262 g Sbst.: 23.2 ccm N (16.5°, 711 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. N 10.85. Gef. N 11.16.

Diazomethan und p-Tolyhydroxylamin, $\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{N(OH) . C}_6\text{H}_4 . \text{CH}_3 \\ \text{N(OH) . C}_6\text{H}_4 . \text{CH}_3 \end{matrix}$,

wirkten, als 2.9 g des Ersteren mit 5 g der Base in 200 ccm absolutem Aether zusammentrafen, alsbald unter Stickstoffentwicklung auf einander ein. Nach 6-tägigem Steben wurde die Lösung von dem inzwischen abgeschiedenen Polymethylen abfiltrirt und verdunstet. Der Rückstand gab an kalten Petroläther 1.9 g eines Oeles ab, welches durch verdünnte Salzsäure in 0.4 g Paratoluidin (Schmp. 44.5°) und 1.5 g *p*-Azoxytoluol (strohgelbe Nadeln vom Schmp. 69—70°) zerlegt werden konnte. Das vom Petroläther nicht Aufgenommene wurde mit kaltem Alkohol verrieben (welcher neben geringen Mengen des Methylenäthers nochmals 0.7 g Azoxytoluol extrahirte), abgesaugt und aus einem Gemisch von Chloroform und Petroläther umkrystallisirt. Ausbeute 1.7 g.

Weisse, seideglänzende, bei 103° schmelzende Nadeln mit allen Eigenschaften des *N*-Methylendi-*p*-tolyhydroxylamins.

0.0909 g Sbst.: 0.2325 g CO_2 , 0.0575 g H_2O .

$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 69.76, H 6.98.

Gef. » 69.77, » 7.08.

Diazomethan und 2,5-Xylyl-1-hydroxylamin,

$\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{O} . \text{NH} . \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{CH}_3) \\ \text{O} . \text{NH} . \text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{CH}_3) \end{matrix}$.

0.987 g Diazomethan und 2.2 g Xylylhydroxylamin (Schmp. 91.5°) hatten nach dreistündigem Verweilen in 300 ccm trockenem Aether 0.1 g (eine ungewöhnlich grosse Menge) Polymethylen abgesondert. Nach 7-tägigem Stehen wurde die Lösung eingedunstet. Dem mit wenig Alkohol verriebenen und alsdann abgesaugten Rückstand liessen sich durch kochenden Petroläther etwa 0.7 g einer aus Holzgeist in ganz schwach gelblichen, fast farblosen, glänzenden Nadeln krystallisirenden Substanz entziehen, welche bei 111—111.5° schmilzt und

(5) (2) (1)

Azoxxytolol, $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{CH}_3)]_2\text{N}_2\text{O}$, darstellt.

Der Rückstand (0.6 g) wurde in Chloroform gelöst und mit wenig Petroläther versetzt; beim Stehen krystallisirten allmählich schneeweisse, feine Nadelchen aus, welche sich in Bezug auf den Schmelzpunkt (125°) sowie alle sonstigen Eigenschaften identisch mit dem in der vorstehenden Mittheilung beschriebenen *O*-Methylendioxylylhydroxylamin erwiesen. In Bezug auf die noch nicht ganz sicher festgestellte Strukturformel vgl. die voraufgehende Mittheilung.

0.1628 g Sbst.: 0.4258 g CO_2 , 0.1168 g H_2O .

$\text{C}_{17}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 71.32, H 7.69.

Gef. » 71.34, » 8.03.

Polymethylen, $(\text{CH}_2)_x$.

Die in allen vorhergehenden Versuchen aus ätherischer Lösung abgeschiedenen, weissen, sehr voluminösen Flocken wurden gesammelt, in siedendem Cumol gelöst und durch Zusatz der etwa sechsfachen Menge Petroläther wieder zur Abscheidung gebracht.

In getrocknetem Zustand stellt der Kohlenwasserstoff ein anscheinend amorphes, kreideähnliches Pulver dar, welches in allen gewöhnlichen organischen Solventien äusserst wenig — am ehesten noch in kochendem Cumol und kochendem Pyridin — löslich ist und bei 128° schmilzt.

0.1235 g Sbst.: 0.3872 g CO_2 , 0.1628 g H_2O .

CH_2 . Ber. C 85.71, H 14.28.

Gef. » 85.52, » 14.64.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

155. **Franz Sachs: Ueber Condensationen von aromatischen Nitroverbindungen mit Methylanderivaten.**

(Zweite Mittheilung.)

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 26. März.)

Im vorigen Jahre (diese Berichte 32, 2341) haben Paul Ehrlich und ich über Condensationen von Nitroso-Dimethyl- und -Diäthyl-Anilin mit Derivaten des Benzylcyanids berichtet, die unter dem Einfluss von Alkali in der Weise vor sich gingen, dass aus der Nitrosogruppe der Sauerstoff, aus der Methylengruppe beide Wasserstoffatome als Wasser austraten. Diese Reaction ist eine allgemein bei Methylenverbindungen von saurem Charakter eintretende; man kann sie kurz: $\text{Alph}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO} + \text{R}^1 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{R}^2 = \text{Alph}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{N} : \text{C}(\text{R}^1)(\text{R}^2) + \text{H}_2\text{O}$ formuliren, wobei R^1 und R^2 verschiedene oder gleiche, negative