

Im Verdampfungsrückstande der vom Niederschlage abfiltrirten Lösung habe ich Mangan durch Schmelzen mit Soda und Salpeter nicht nachweisen können.

Schliesslich möchte ich noch bemerken, dass sich die Methode bei zahlreichen Prüfungen in ungeübten Händen längere Zeit hindurch bewährt hat.

Nachschrift.

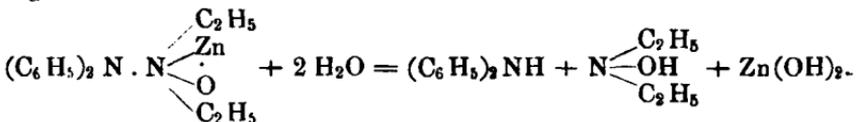
Soeben, nach Absendung der obigen Mittheilung an die Redaction der Berichte, ist mir die Arbeit von J. A. Gooch und Martha Austin (Zeitschr. für anorg. Chem. 18, 339) zu Gesicht gekommen. Obwohl sich die experimentellen Ergebnisse beider Untersuchungen vollkommen decken und die Bedingungen für die zweckmässigste Gestaltung der Methode ermittelt und dargelegt sind, habe ich dennoch nicht von der Veröffentlichung abgesehen, da mir die Deutung der Verhältnisse in der obigen Weise viel eher den vielfach erprobten Auffassungen der Gegenwart zu entsprechen scheint.

Leipzig, März 1900.

167. Arthur Lachman: Ueber das Diäthylhydroxylamin.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der University of Oregon.]
(Eingeg. am 30. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. R. Wolfenstein.)

Vor Kurzem¹⁾ habe ich dargethan, dass zwischen Diphenylnitrosamin und Zinkäthyl sich eine äusserst merkwürdige Reaction vollzieht, wenn die genannten Körper unter geeigneten Bedingungen zusammengebracht werden. Unter colossaler Wärmeentwicklung bildet sich nämlich ein wohldefinirtes Additionsproduct, welches aus gleichen Molekülen der Ausgangsmaterialien zusammengesetzt ist. Dieser neue Körper wird von Wasser ohne Gasentwicklung zersetzt und unterscheidet sich also gleich im Anfang von den Additionsproducten, welche sonst gewöhnlich mit Zinkäthyl gebildet werden. Die Zersetzungsproducte sind auch an sich merkwürdig; es entstehen Zinkhydroxyd, Diphenylamin und Diäthylhydroxylamin, wodurch sich die Constitution des ursprünglichen Körpers leicht ergibt:



¹⁾ Am. Chem. J. 21, 433 (1899).

Diphenylamin wurde quantitativ gewonnen; dagegen wollte es damals durchaus nicht gelingen, das Diäthylhydroxylamin als solches zu isoliren. Vielmehr musste ich mich damit begnügen, die Bildung dieser interessanten Verbindung durch Reduction zu Diäthylamin zu constatiren. Da über 50 pCt. der berechneten Menge dieser Base isolirt wurden, so war an der Richtigkeit der obigen Gleichung nicht weiter zu zweifeln. Immerhin musste es wünschenswerth erscheinen, die Hydroxylaminbase selbst als Reactionsproduct darzustellen, um diese eigenthümliche Reaction einwandfrei aufzuklären.

Dies ist denn auch später gelungen, da es nunmehr keine besonderen Schwierigkeiten bietet, mittels dieser ungewöhnlichen Zinkäthylsynthese namhafte Mengen Diäthylhydroxylamin zu erhalten. Nachdem nun dadurch der eigentliche Verlauf dieser Synthese klargelegt worden ist, ist die Reaction selbst als Unicum um so schärfer hinzustellen. Es möge mir deshalb gestattet sein, an dieser Stelle etwas näher darauf einzugehen, ehe ich mich dem Diäthylhydroxylamin und seinen Eigenschaften zuwende.

Die Einwirkung von Zinkäthyl auf Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen.

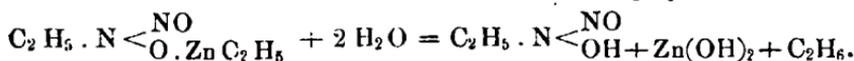
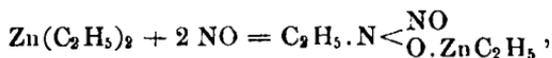
Für's Erste sei daran erinnert, dass bei den gewöhnlichen Zinkäthylsynthesen die Einführung zweier Alkylgruppen nur dann gelingt, wenn man zwei Molekulargewichte des Reagens in Anwendung bringt; als Beispiel genüge die Darstellung tertiärer Alkohole aus Säurechloriden. Eine glatte Einführung beider Alkylgruppen, wie sie oben dargelegt ist, steht also ohne jede Analogie dar. Selbst bei der Synthese des Triäthylaminoxids¹⁾ nach Bewad kann keine Rede von einer glatten Reaction sein, wie denn auch diese Reaction weit besser bei Anwendung der doppelten Menge Zinkäthyl gelingt.

Will man nun diese Eigenthümlichkeit des Diphenylnitrosamins in der Nitrosogruppe suchen, so stösst man sofort auf weitere Schwierigkeiten; denn es reagiren weder Dimethyl- noch Diäthyl-Nitrosamin mit Zinkäthyl, selbst nach wochenlangem Stehen in der Kälte, und bei der Siedetemperatur des Aethers tritt langsam völlige Zersetzung ein. Man könnte dann weiter versucht sein, in der zunehmenden Negativität des gesammten Moleküls die grosse Reactionsfähigkeit des Diphenylnitrosamins zu erblicken; dem gegenüber bleibt aber das Verhalten des Nitrosobenzols unerklärlich. Letztere Verbindung reagirt zwar augenblicklich und unter starker Wärmeentwicklung mit Zinkäthyl, aber selbst bei Anwendung eines grossen Ueberschusses des Reagens wurden nicht mehr als 14 pCt der be-

¹⁾ Man vergleiche meine frühere Abhandlung, sowie die im Folgenden gegebene Darstellung dieser Substanz.

rechneten Menge Monoäthylanilin erhalten, während Diäthylanilin überhaupt nicht entstand. Vielmehr finden sich als Hauptproducte Phenylhydroxylamin und Azoxybenzol vor.

Schliesslich bietet sich noch der Vergleich mit dem Stickoxyd selbst dar, denn an der Reaction des Diphenylnitrosamins nimmt die Diphenylamingruppe keinen Theil. Aber auch hier findet sich keine Analogie. Die Frankland'sche »Dinitroäthylsäure« ist durch die Arbeiten von W. Traube als Nitrosoäthylhydroxylamin erkannt worden, wodurch sich folgende Reaktionsgleichungen ableiten:



Es muss also weiteren Versuchen vorbehalten bleiben, diese eigenthümlichen Verhältnisse aufzuklären.

Auf die Wechselwirkung zwischen Zinkäthyl und Nitroverbindungen braucht hier nicht weiter eingegangen zu werden, umsomehr als auch auf diesem Gebiete die bisher untersuchten Körper sich grundverschieden verhalten; es möge daher der Hinweis auf diese genügen. Wie man sieht, werden allgemeine Schlussfolgerungen noch lange auf sich warten lassen.

Diäthylhydroxylamin, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{N} \cdot \text{OH}$.

Als ich die Isolirung des Diäthylhydroxylamins zuerst in Angriff nahm, war dieser Körper noch nicht beschrieben; inzwischen sind mir jedoch Dunstan und Goulding zugekommen. Da die genannten Herren sich mit dem Hydroxylamingebiet beschäftigen und auch von anderen Seiten¹⁾ in dieser Richtung gearbeitet wird, so habe ich mich entschlossen, meine bisherigen Erfahrungen zu veröffentlichen, um dann das Gebiet zu verlassen. Zu diesem Schritt bin ich umsomehr genöthigt, als meine Gesundheit und meine Berufsthätigkeit mir voraussichtlich eine Fortführung dieser Versuche noch auf einige Zeit verbieten werden. Da Dunstan und Goulding nur eine knappe Beschreibung des Diäthylhydroxylamins geben, den Körper auch nicht im reinen Zustande unter Händen gehabt zu haben scheinen, so mag es nicht überflüssig sein, etwas ausführlicher auf diese Verbindung einzugehen. Ferner haben diese Herren eine so überraschende Isomerie entdeckt, dass eine Constatirung derselben von anderer Seite als höchst wünschenswerth erscheinen muss.

Das Diäthylhydroxylamin ist eine sehr schwache Base; es bindet zwar ein Molekül Salzsäure zu einem salzsauren Salz; dasselbe verliert

¹⁾ Dunstan und Goulding, Journ. Chem. Soc. 75, 792 (1899); siehe auch Wolfenstein, diese Berichte 33, 159.

aber sehr leicht Salzsäure und reagirt stark sauer. Qualitative Versuche zeigen, dass es schwächer als Magnesiumhydroxyd, dagegen stärker als Zinkhydroxyd ist. Den meisten Metallsalzen gegenüber verhält sich Diäthylhydroxylamin als starkes Reductionsmittel (vergl. experimenteller Theil).

Addition von Jodäthyl zu Diäthylhydroxylamin.

Gleiche Moleküle Jodäthyl und Diäthylhydroxylamin addiren sich zu einem schön krystallisirten, weissen Körper¹⁾, welchem die Constitution eines Triäthylaminoxidhydrojodats, $(C_2H_5)_3N(OH).J.$ zukommt; es ergiebt sich dies aus dem Jodgehalt, sowie aus der glatten Reduction zu Triäthylamin.

Aus diesem jodwasserstoffsäuren Salz erhielten Dunstan und Goulding eine Base, welche sie auf Grund der Zusammensetzung des Chloroplatinats, sowie aus der Reduction zu Triäthylamin als Triäthylaminoxid (oder Triäthyloxamin), $(C_2H_5)_3N:O$, bezeichnen.

Diese Base ist nun isomer, nicht identisch, mit Bewad's längst bekanntem, aus Nitroäthan und Zinkäthyl dargestelltem Triäthylaminoxid. Aus den Analysen von Dunstan und Goulding, sowie aus den meinigen des Hydrojodats und des Chloroplatinats, ist an der Zusammensetzung der Dunstan-Goulding'schen Base nicht zu zweifeln.

Die Aufklärung der Ursache dieser höchst unerwarteten Isomerie muss den englischen Chemikern, als den Entdeckern derselben, überlassen bleiben. Da aber bis jetzt nur die Thatsache der Isomerie feststeht, mag eine etwas ausführlichere Darlegung der Verschiedenheit der beiden Körper erwünscht sein. Immerhin muss betont werden, dass Analysen der beiden Basen selbst dringend nothwendig sind; denn meine eigenen Analysen des Bewad'schen Körpers sind nicht zufriedenstellend (vgl. nächste Abhandlung). Die folgende kleine Tabelle wird die Haupt-eigenschaften der isomeren Basen klarlegen:

Bewad:	Dunstan-Goulding:
Flüssig.	Fest ²⁾ .
Unlöslich in Wasser.	Sehr löslich in Wasser.
Löslich in Aether.	Unlöslich in Aether.
Siedet unzersetzt.	Wird beim Erhitzen zersetzt.
Reducirt Fehling'sche Lösung sofort in der Kälte.	Reducirt erst beim Kochen.

¹⁾ Dunstan und Goulding haben dieses Salz nicht krystallisirt erhalten können. Es macht dies aber keine Schwierigkeiten, wenn erstens das Diäthylhydroxylamin absolut rein, zweitens aber nur ein sehr geringer Ueberschuss von Jodäthyl angewendet wird.

²⁾ Allerdings habe ich diese Base nur als dickes Oel erhalten können.

Experimenteller Theil.

Zur Darstellung des Diäthylhydroxylamins werden grössere Mengen von Zinkäthyl sowie von Diphenylnitrosamin benöthigt. Ueber die Bereitung des Zinkäthyls wird demnächst eine Abhandlung im Journal of the American Chemical Society erscheinen; hier möge zunächst eine Vorschrift für das Diphenylnitrosamin folgen.

1. Darstellung des Diphenylnitrosamins. 340 g Diphenylamin werden in 1500 ccm warmem Alkohol gelöst, auf Zimmertemperatur abgekühlt und dann mit (160 ccm) destillirter Salzsäure versetzt. Man löst sodann 140 g technisches Natriumnitrit in 500 ccm Wasser und giebt dieses langsam unter tüchtigem Umrühren in die möglichst mit Eis abzukühlende alkoholische Lösung. Zum Schluss lässt man eine Stunde im Gefriergemisch stehen, saugt dann ab und wäscht mit grossen Mengen Wasser, um das mitausgeschiedene Kochsalz zu entfernen. Die Mutterlauge aufzuarbeiten, verlohnt nicht. Das scharf abgesaugte Rohproduct wird aus 500 ccm kochendem Alkohol umkrystallisirt und mehrere Tage an einem warmen Ort an der Luft getrocknet. Aus der zweiten Mutterlauge werden etwa 50 g minder reines Product erhalten, welches aber zur Hydroxylamindarstellung verwendbar ist. Gesamtausbeute: 300–350 g.

2. Darstellung des Diäthylhydroxylamins. 150 g Zinkäthyl werden mit wenigstens 500 ccm trockenem Benzol in einem Dreiliterkolben vermischt¹⁾; der Kolben ist natürlich vorher mit scharfgetrockneter Kohlensäure zu füllen, den Kolben stellt man in einen vorläufig leeren Wassereimer und verbindet ihn mit einem langen Rückflusskühler. Ehe man zur Zugabe des Nitrosamins schreitet, werden erstens alle Gasflammen in der Umgegend gelöscht, und zweitens ein Kübel voll Eiswasser zur Hand gestellt. Nun giebt man möglichst rasch 240 g Diphenylnitrosamin in den Kolben und verbleibt an Ort und Stelle, bis die Reaction vorüber ist. In wenigen Minuten (im Winter etwa eine Viertelstunde) fängt das Gemisch an, sich zu erhitzen, unter gleichzeitiger Verdunkelung. Man ergreift nun den Wasserkübel, und sobald die Flüssigkeit wirklich zu kochen anfängt (aber nicht früher), giesst man das Eiswasser in raschem Strome auf den Kolben²⁾. Selbst diese energische Kühlung ist nicht im Stande, ein mächtiges Aufsieden zu verhindern; unterlässt man aber die Kühlung, so schiesst unfehlbar der gesammte Kolbeninhalt zum Kühler hinaus. Andererseits vollzieht sich die gewünschte Reaction

¹⁾ Ueber die Auswägung und Manipulation grosser Mengen Zinkäthyls vergleiche man meine demnächst erscheinende Abhandlung.

²⁾ Wer diese Vorschrift zum Zwecke der Belehrung oder der Darstellung befolgt, wird gut thun, sich erst mit weit geringeren Mengen einzuarbeiten.

am schnellsten bei der Siedetemperatur. Ist nun die erste Heftigkeit vorüber, so lässt man ruhig auf Zimmertemperatur erkalten.

Die Aufarbeitung des Reactionsgemisches erheischt Vorsicht, wenn auf Ausbeute Rücksicht zu nehmen ist. 180 g concentrirte Schwefelsäure werden mit 250 ccm Wasser vermischt und auf 0° abgekühlt; in die Säure giesst man dann die Benzollösung in kleinen Portionen, unter gehöriger Kühlung, und trennt schliesslich im Scheidetrichter. Das Benzol enthält jetzt nur Diphenylamin, welches wiedergewonnen werden kann. Die wässrige Lösung wird mit 150 g Ammoniumsulfat versetzt, unter starker Abkühlung mit Ammoniakgas behandelt, bis das ausgefällte Zinkhydroxyd sich wieder zu lösen beginnt und dann mit bei 0° gesättigter Ammoniaklösung unter Umrühren versetzt, bis eben vollständige Lösung eintritt. Es sollen diese Maassregeln einer Volumvermehrung möglichst vorbeugen. Es schwimmt nun ein gelbes Oel auf der Flüssigkeit, welche jetzt 20—40-mal mit Aether ausgezogen wird, bis die rückständige Lösung beim Erwärmen Fehling'sche Lösung nicht mehr reducirt. Der Aether wird scharf über Aetzkali getrocknet und dann sehr langsam mittels Dephlegmator abdestillirt, da die Base sich mit Aetherdämpfen verflüchtigt. Man erhält so ein helles, dickes Oel, welches zur Hauptsache aus Diäthylhydroxylamin, zum Theil aus Diphenylamin besteht.

Das Rohproduct wird der fractionirten Destillation im Vacuum unterworfen, wobei für gute Kühlung der Dämpfe zu sorgen ist. Es empfiehlt sich, wegen der grossen Flüchtigkeit der Base, bei nicht zu niederem Drucke zu arbeiten (100 mm reichen für alle Zwecke aus). Die Anwendung eines Wasserbades ist unerlässlich, da sonst starke Zersetzung eintritt. Eine zweimalige Destillation liefert in der Regel ein vollkommen reines Product. Die Ausbeute unterliegt erheblichen Schwankungen; in der Regel erhält man aus 150 g Zinkäthyl etwa 30 g reines Diäthylhydroxylamin; berechnet 150 g (ca. 30 pCt. der Theorie).

3. Eigenschaften und Analyse des Diäthylhydroxylamins. Das Diäthylhydroxylamin bildet eine farblose, ölige Flüssigkeit von eigenthümlich aromatischem Geruch. Es ist in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol leicht löslich, schwer oder garnicht in Ligroin. In zugeschmolzenen Röhren scheint es sich beliebig lange zu halten; in gewöhnlichen Gefässen wird es nach einigen Wochen schwach gelblich. Die Base ist ungemein flüchtig, selbst mit Aetherdämpfen. Es wurden folgende Siedepunkte notirt:

15 mm . . .	47—49°
100 mm . . .	79—80°
750 mm . . .	130—135° (zers.).

Die Dichte fand ich durch Wägen eines Glaskörpers in der Base, sowie in Wasser.

Dichtebestimmung: Ein Glaskörper wog 1.8818 g in Luft, 1.1348 g in Wasser bei 15°, und 1.2256 g in Diäthylhydroxylamin bei 15°.

$$D_{15}^{15} = 0.8784.$$

Die Verbrennung des Diäthylhydroxylamins lieferte bei mehrmaliger Wiederholung zu hohe Zahlen, was wohl auf der Bildung gasförmiger Zersetzungsproducte beruht¹⁾; dagegen gab die Kjeldahl'sche Methode sofort brauchbare Zahlen:

0.1202 g Sbst.: 16.7 ccm Stickstoff (10.5°, 755 mm). — 0.1383 g Sbst.: 20.7 ccm Stickstoff (12°, 752 mm). — 0.1400 g Sbst.: 13.20 ccm Salzsäure (0.08652 N) (Kjeldahl).

$C_4H_{11}ON$. Ber. N 15.74. Gef. N 16.50, 17.60, 16.03.

Die Ueberführung in Diäthylamin durch Reduction ist schon in der ersten Abhandlung beschrieben und durch Analysen belegt worden.

Gegen Lakmus und Phenolphthalein reagirt die Base nur schwach alkalisch, und es genügen schon wenige Tropfen verdünnte Säure, um die Alkalinität selbst grösserer Mengen aufzuheben. Die Lösung vermag Blei-, Kupfer-, Zink- und Aluminium-Salze zu fällen, dagegen nicht Magnesium-, Kobalt- oder Nickel-Salze. Den meisten Metallsalzen gegenüber verhält sich Diäthylhydroxylamin als starkes Reduktionsmittel; es werden sofort reducirt: Bichromat, Silbernitrat, Permanganat, Kupfersalze (zu Oxydul), Fehling'sche Lösung und Quecksilberchlorid (zu Kalomel und metallischem Quecksilber).

Das salzsaure Salz wurde nur schwierig krystallinisch erhalten²⁾, indem die Base in einem Exsiccator direct der Einwirkung von Salzsäuregas ausgesetzt wurde. Das zuerst sich bildende feste Salz wurde binnen Kurzem wieder flüssig, erstarrte aber, als es über Aetzkali gestellt wurde. Es wurde schliesslich auf Thon gestrichen, abermals mehrere Tage über Aetzkali aufbewahrt und möglichst rasch analysirt. Es bildet weisse krystallinische Schuppen und schmilzt unscharf bei 55–65°. Die Chlorbestimmung fiel zu niedrig aus, was wohl der enormen Hygroscopicität der Substanz zuzuschreiben ist:

0.0692 g Sbst.: 0.0714 g AgCl.

$C_4H_{11}ON.HCl$. Ber. Cl 28.22. Gef. Cl 25.51.

4. Das Triäthylhydroxylammoniumjodid. Man bringt äquimolekulare Mengen von Jodäthyl und Diäthylhydroxylamin in einen wohlverstopften Erlenmeyer-Kolben und lässt mehrere

¹⁾ Es stand mir nur ein ziemlich kurzer Verbrennungsofen zu Gebote, sodass Aethylen oder Aldehyd leicht hätten unverbrannt entweichen können. Uebrigens haben Dunstan und Goulding die freie Base nicht analysirt.

²⁾ Dunstan und Goulding haben dieses Salz nicht zu erhalten vermocht; dagegen haben sie das neutrale Oxalat beschrieben.

Tage bei möglichster Kälte im Dunkeln ruhig stehen. Es bildet sich ein von langen, zugespitzten Nadeln durchschossener Krystallkuchen, der gewöhnlich gelblich gefärbt ist. Das Salz wurde mehrere Tage auf Thon im Exsiccator getrocknet, da es äusserst hygroskopisch ist:

0.1942 g Sbst.: 0.1853 g Ag J.

$C_6H_{15}ON.HJ$. Ber. J 51.74. Gef. J 51.56.

Das Salz erweicht bei etwa 40° , ohne zu schmelzen; bei 75° ist es flüssig, aber von Jod stark gefärbt. Es ist in Wasser, Alkohol und Chloroform ungemein löslich, lässt sich aber aus Letzterem gut umkrystallisiren; in Benzol, Aether und Ligroin ist es unlöslich. Die wässrige Lösung reagirt stark sauer; beim Erwärmen wird es unter Autoreduction zersetzt:



Das Salz wurde mittels Reduction durch Zinkstaub und Essigsäure in Triäthylamin übergeführt. 2.7 g ergaben 1.2 g umkrystallirtes Triäthylaminhydrochlorat. Es berechnen sich 1.5 g. Identificirt wurde es sowohl durch qualitativen Nachweis der Abwesenheit primärer und secundärer Base, sowie durch die Analyse:

0.0778 g Sbst.: 0.0818 g AgCl. — 0.0855 g Sbst.: 0.0892 g AgCl.

$C_6H_{15}N.HCl$. Ber. Cl 25.74. Gef. Cl 25.99, 25.79.

Hierdurch ist unzweifelhaft nachgewiesen, dass hier thatsächlich ein am Stickstoff dreimal alkylirtes Derivat vorliegt.

5. Das Triäthylloxamin. Nach vielen vergeblichen Versuchen musste auch ich schliesslich die umständliche Methode von Dunstan und Goulding anwenden, um aus dem jodwasserstoffsäuren Salz die freie Base zu gewinnen. Das Jodid wird mit Silbersulfat umgesetzt, das entstandene Sulfat mit Baryt zersetzt und die abfiltrirte Lösung zuerst auf dem Wasserbade, schliesslich im Exsiccator verdampft. Dunstan und Goulding wenden überschüssigen Baryt an und fällen dann mit Kohlensäure; dagegen habe ich die genau berechnete Menge angewandt. Vielleicht erklärt es sich so, dass sie eine feste, ich aber eine flüssige Verbindung erhielt.

Das Triäthylloxamin ist nicht flüchtig, sondern wird beim Erhitzen zersetzt. Es ist in Wasser ungemein löslich, sehr wenig in Chloroform, garnicht in Aether. Fehling'sche Lösung wird erst beim Kochen reducirt. Die Base selbst ladet sehr wenig zur Analyse ein. Dagegen ist das Chloroplatinat leicht darzustellen und zu reinigen. Dunstan und Goulding haben dieses Salz aus Alkohol-Aether ausgefällt und wasserfrei gefunden. Ich habe das Salz in wässriger Lösung bereitet, langsam im Exsiccator auskrystallisiren lassen und dann einmal umkrystallirt. Es bildet schöne orange Prismen, die voll-

kommen durchsichtig und anscheinend monoklin sind. So dargestellt, enthält es aber zwei Moleküle Krystallwasser:

0.3301 g Sbst.: 0.0932 g Pt.

$(C_6H_{15}ON)_2 \cdot H_2PtCl_6 + 2H_2O$. Ber. Pt 28.6. Gef. Pt 28.2.

Das Salz wurde an der Luft auf Thon getrocknet. Eine andere Probe wurde zerrieben und etwa zwei Wochen über Chlorcalcium aufbewahrt. Es erwies sich dann als wasserfrei:

0.2343 g Sbst.: 0.0716 g Pt.

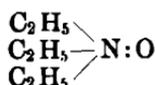
$(C_6H_{15}ON)_2 \cdot H_2PtCl_6$ Ber. Pt 30.20. Gef. Pt 30.56.

168. Arthur Lachman: Ueber das Bewad'sche Triäthylaminoxid.

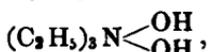
[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der University of Oregon.]
(Eingeg. am 30. März; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. R. Wolfenstein.)

Aus den in der vorangehenden Mittheilung erwähnten Gründen ist es mir nicht möglich, die ursprünglich geplante ausführliche Untersuchung über das Bewad'sche Triäthylaminoxid fortzusetzen; um aber den mit den Aminoxiden beschäftigten Forschern einige Mühe und Zeit zu ersparen, wird eine Mittheilung meiner Darstellungsmethode und sonstigen Beobachtungen vielleicht willkommen sein.

Wie in der vorangehenden Abhandlung dargethan ist, haben Dunstan und Goulding höchst wahrscheinlich ein Isomeres dieser Bewad'schen Verbindung entdeckt. Bewad selbst hat seine Verbindung analysirt und durch Reduction zu Triäthylamin die Bindungsart der drei Aethylgruppen nachgewiesen. Dasselbe haben Dunstan und Goulding mit den von ihnen entdeckten Körpern gethan, sodass es nach den bis jetzt mitgetheilten Erfahrungen zwei Substanzen genau derselben Constitution



giebt. In der That besitzen diese beiden Verbindungen grundverschiedene Eigenschaften. Allerdings bleibt die thatsächliche Identität der Zusammensetzung noch schärfer zu beweisen, obwohl diese Constatirung dritterseits nur zur Verstärkung der Gewissheit beitragen kann. Die nächstliegende Annahme, die Dunstan-Goulding'sche Verbindung sei ein Aminoxyhydrat:



während der älteren Verbindung die wirkliche Aminoxydformel zukommt, wird dadurch widerlegt, dass beide Körper aus Halogen-