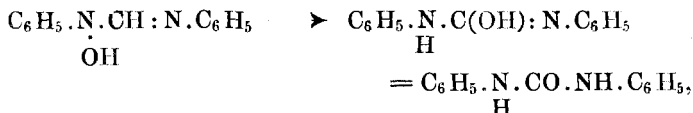


306. Eug. Bamberger und Henry Destraz: Uebergänge von Arylhydroxylaminen zu Diarylharnstoffen. — Ueber Methylenarylhydroxylamine.

(Eingegangen am 7. Mai 1902.)

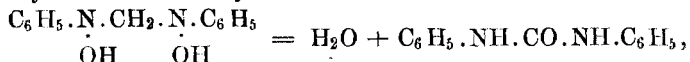
Die Hydroxylgruppe der β -Arylhydroxylamine bezw. ihrer Derivate kann ihren Platz nicht nur mit Wasserstoffatomen des Benzolkerns, sondern auch mit »aliphatisch gebundenen« vertauschen. Ueberlässt man das kürzlich beschriebene¹⁾ Diphenyloxyformamidin, $\text{HC} \begin{matrix} \diagup \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$, der Wirkung des Essigsäureanhydrids bei gewöhnlicher Temperatur, so lagert es sich in Diphenylharnstoff um, welcher bei der Verarbeitung der Reactionsproducte theils als solcher, theils als Monoacetyldiphenylharnstoff angetroffen wird. Ob sich bei dieser Isomerisation:



intermediär — unter Wasserabspaltung — Carbodiphenyldiimid $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{C} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ bildet, oder ob sich das Diphenyloxyformamidin, was wir für wahrscheinlicher halten, zunächst zum Phenyläther des Phenylamidoisoformaldoxims umlagert:



haben wir nicht entscheiden können. Versuche, das durch den Mehrgehalt einer Wassermolekel vom Diphenyloxyformamidin unterschiedene Methylendiphenylhydroxylamin mittels Essigsäureanhydrid zu Diphenylharnstoff zu anhydrisiren:



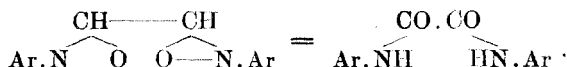
sind erfolglos geblieben; statt des erwarteten Carbanilids entstand in diesem Fall ein Gemisch von Glyoxim-*N*-Phenyläther, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} - \text{CH}$.

$\text{CH} - \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, Azoxybenzol, Acetanilid und Acetphenylhydroxylamin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$.

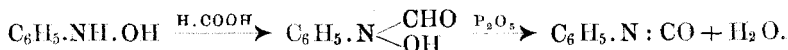
¹⁾ Diese Berichte 35, 720 [1902]. Die Klasse der substituirten Oxyformamidine ist, wie nachträglich bemerkt sei, von H. Ley aufgefunden, welcher diese Körper aus β -substituirten Hydroxylaminen und Imidchloriden oder auch Imidoäthern darstellt. S. diese Berichte 31, 240 [1898]; 34, 2620 [1901]; 35, 1451 [1902].

Vermuthlich ist der Methylenäther zunächst durch Hydrolyse in Formaldehyd und Phenylhydroxylamin übergegangen und Letzteres dann theils acetylirt, theils in Azoxybenzol und Anilin (Acetanilid), theils durch den Formaldehyd in *N*-Phenylglyoxim¹⁾ umgewandelt worden.

Aus dem experimentellen Theil ist ersichtlich, dass die Umlagerung der Diaryloxyformamide in Diarylharnstoffe eine allgemeine Reaction ist. Dieselbe erinnert an die v. Pechmann'sche Isomerisation der Arylisoglyoxime zu Oxaniliden²⁾:



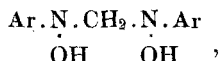
Bei dieser Gelegenheit sei noch einer zweiten Beziehung zwischen Arylhydroxylaminen und aromatischen Harnstoffen gedacht: erhitzt man das aus Ameisensäure und Phenylhydroxylamin erhältliche Formylphenylhydroxylamin mit Phosphorpentoxyd, so anhydrisirt es sich zu Phenylecyanat; Letzteres kann in bekannter Weise in Diphenylharnstoff umgewandelt werden:



Die Ausbente an Phenylecyanat ist sehr gering, da das Formylphenylhydroxylamin grösstentheils verkohlt.

Ueber Methylenäther von Arylhydroxylaminen.

β -Arylhydroxylamine verwandeln sich unter der Einwirkung von Formaldehyd in *N-N*-Methylenäther³⁾,



welche durch eine Reihe charakteristischer Eigenschaften gekennzeichnet sind. Da sich die aus Paraxylylhydroxylamin und Orthotolylhydroxylamin erhältlichen Aether in manchen Punkten abweichend von den übrigen verhalten⁴⁾, so warf der Eine von uns seiner Zeit die Frage⁵⁾ auf, ob nicht die zur Hydroxylaminogruppe in Orthostellung befindlichen Alkyle den Angriff des Formaldehyds vom Stickstoffatom der Hydroxylaminbase auf das Sauerstoffatom ablenken und daher den orthoalkylirten Methylenarylhydroxylaminen die Constitutionsformel



zuzuweisen sei. Unsere (schon früher in Aussicht gestellten) Versuche⁵⁾ haben gezeigt, dass diese Frage zu verneinen ist. Die orthoalkylirten

¹⁾ Bamberger, diese Berichte 33, 944, 949 [1900].

²⁾ Diese Berichte 30, 2463 [1897].

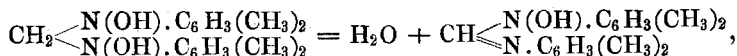
³⁾ Diese Berichte 33, 942 [1900]. ⁴⁾ ibid. 946, 954. ⁵⁾ ibid. 946 955.

Arylhydroxylamine reagiren mit Formaldehyd ganz nach Art der Uebrigen; ihre abweichenden Eigenschaften¹⁾, insbesondere ihre ungleich grössere Beständigkeit, beruhen also nicht auf exceptioneller Constitution, sondern wahrscheinlich auf sterischen Einflüssen.

Dass das Methylendiparaxylylhydroxylamin ein *N-N*-Aether ist, demnach die Formel $\text{CH}_2 \begin{matrix} \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3 \\ \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{CH}_3 \end{matrix}$ besitzt, ergibt sich mit ziemlicher Sicherheit aus Folgendem:

1. Bei der Reduction mit Aluminiumamalgam liefert dasselbe *p*-Xylidin und Methyl-*p*-Xylidin, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$.

2. Wasserfreies Kupfersulfat anhydrisirt es zum Diparaxyloxyformamidin:



das übrigens (wohl auch aus räumlichen Gründen) viel langsamer und in viel schlechterer Ausbeute entsteht als die aus Methylenäthern nicht-orthoalkylierter Arylhydroxylamine hervorgehenden Diaryloxyformamide.

Experimenteller Theil.

Umlagerung von Diphenyloxyformamidin in Diphenylharnstoff.



Zur Verwirklichung dieser Reaction kann man an Stelle des Diphenyloxyformamidins das leichter zugängliche Kupfersalz²⁾ verwenden.

5 g desselben wurden mit 15 ccm Essigsäureanhydrid zu einer Paste verrührt, welche unter Selbsterwärmung — man beugte derselben durch Wasserkühlung möglichst vor — bald dünnflüssiger wurde, indem die anfangs rothbraune Farbe zugleich in Grün überging. Nach zwölfstündigem Stehen wurden 30 ccm Wasser hinzugefügt und das überschüssige Anhydrid durch Erwärmen zerstört. Beim Abkühlen der hinreichend verdünnten Lösung krystallisirten glänzend weisse Nadeln (4.5 g) vom unscharfen Schmp. 95—160°; sollten dieselben noch ein wenig Kupfer enthalten, so sind sie durch Anreiben mit verdünnter Salzsäure von demselben zu befreien. Die Krystalle bestehen aus Diphenylharnstoff und seinem Acetylderivat; siedendes Benzol löst Letzteres auf und lässt den Diphenylharnstoff fast vollständig zurück.

¹⁾ *ibid.* 946, 954.

²⁾ Bamberger und Tschirner, diese Berichte 35, 722 [1902]; *Ley ibid.* 1452.

Nach mehrmaligem Auskochen mit Benzol blieben 0.9 g Diphenylharnstoff vom Schmp. 230° auf dem Filter; einmal aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, schmolz er constant bei 235—236°. Er wurde durch directen Vergleich mit einem Sammlungspräparat, durch Umwandlung in Phenylcyanat und durch folgende Analyse identificirt:

0.1536 g Sbst.: 0.4159 g CO₂, 0.0806 g H₂O. — 0.1010 g Sbst.: 12 ccm N (16°, 723 mm).

CO(NH.C₆H₅)₂. Ber. C 73.58, H 5.66, N 13.20.
Gef. » 73.84, » 5.83, » 13.16.

Aus der Benzollösung wurden im Ganzen 3.1 g reiner *Acetyldiphenylharnstoff* vom constanten Schmp. 106.5^{0 1)} erhalten. Er stimmte mit einem uns von Hrn. Dr. Schall²⁾ gütigst überlassenen Vergleichspräparat überein.

0.1195 g Sbst.: 0.3107 g CO₂, 0.066 g H₂O. — 0.1441 g Sbst.: 0.3747 g CO₂, 0.0716 g H₂O.

CO $\left\langle \begin{array}{l} \text{NH.C}_6\text{H}_5 \\ \text{N(C}_6\text{H}_5\text{)(COCH}_3\text{)} \end{array} \right.$. Ber. C 70.87, H 5.51,
Gef. » 70.90. 7091, » 6.13, 5.52.

Zum Ueberfluss wurde er noch durch Erwärmen mit alkoholischem Kali in Essigsäure und Diphenylharnstoff (Schmp. 235—236°) zerlegt.

Umlagerung des Di-p-Tolyloxyformamidins in Di-p-Tolylharnstoff.

CH₃.C₆H₄.N(OH).CH:N.C₆H₄.CH₃ —> CO(NH.C₆H₄.CH₃)₂.

Das erforderliche Ditolyloxyformamidin wurde nach der Methode von Bamberger und Tschirner³⁾ aus Methylenditolyhydroxylamin⁴⁾, CH₂:[N(OH)C₆H₄.CH₃]₂, hergestellt, indem eine Lösung von 14 g dieser Base in 300 ccm absolutem Alkohol acht Tage lang mit 130 g wasserfreiem Kupfersulfat und 15 g Natriumacetat auf der Maschine durchgeschüttelt wurde.

Das *Kupfer-Ditolyloxyformamidin*, Cu[O.N(C₇H₇).CH:N.C₇H₇]₂, krystallisirt aus erkaltendem Xylol in glänzenden, prismatischen Krystallen vom Schmp. 263.5°.

0.1433 g Sbst.: 0.3430 g CO₂, 0.0693 g H₂O.

Cu(N₂O C₁₅H₁₅)₂. Ber. C 66.21 H 5.76.
Gef. » 65.28, » 5.37.

Suspendirt man es in wenig heissem Aceton, so verwandelt es sich beim Verrühren mit Salzsäure in eine weisse Krystallmasse:

¹⁾ Der Schmelzpunkt ist von Creath, diese Berichte 8, 1182 [1875], zu 115° angegeben und diese Angabe sonderbarer Weise von Kühn (ibid 17, 2882 [1884]) bestätigt worden.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. 64, 261 [1901].

³⁾ Diese Berichte 35, 724 [1902]. ⁴⁾ ibid 33, 950 1900].

Salzsaures Ditolyloxyformamidin,
 $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot N(OH)CH : N \cdot C_6H_4 \cdot CH_3, HCl,$

welches abgesaugt, mit wenig Wasser ausgewaschen, zur Entfernung anhaftenden Kupfersalzes in heissem Wasser aufgelöst und durch concentrirte Salzsäure in Form weisser, perlmutterglänzender Nadeln wieder abgeschieden wird. Schmp. 198—199° (Bad 150°). Leicht in heissem Wasser, schwer in kaltem, sehr leicht in kochendem, viel weniger in kaltem Alkohol löslich.

0.0943 g Sbst.: 0.2241 g CO₂, 0.0536 g H₂O. — 0.0883 g Sbst.: 0.2104 g CO₂, 0.0498 g H₂O.

$C_{15}H_{17}N_2OCl.$ Ber. C 65.09, H 6.16.
 Gef. » 64.81, 64.98, » 6.31, 6.27.

Die Umlagerung des Ditolyloxyformamidins zu Ditolylharnstoff (bezw. dem Acetylderivat) bewirkten wir durch 24-stündiges Stehenlassen von 5 g Kupfersalz mit 15 ccm Essigsäureanhydrid. Die Aufarbeitung erfolgte nach den Angaben des vorigen Abschnitts. Auch hier liess sich der Harnstoff von seinem Acetylabbkömmling gut durch heisses Benzol trennen.

Der *Di-p-tolylharnstoff* krystallisirte aus erkaltendem Alkohol in perlmutterglänzenden Blättchen, seltener in flachen, atlasglänzenden Nadeln. Er schmolz¹⁾ constant bei 265—266° (Bad 220°) und entwickelte, mit Phosphorpentoxyd erhitzt, den furchtbaren Geruch des Tolyleyanats.

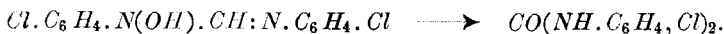
0.1125 g Sbst.: 0.3088 g CO₂, 0.0734 g H₂O. — 0.1397 g Sbst.: 0.3844 g CO₂, 0.0893 g H₂O.

$CO(NH \cdot C_7H_7)_2.$ Ber. C 75.00, H 6.7.
 Gef. » 74.86, 75.04, » 7.24, 7.10.

Der *Acetyl-Ditolylharnstoff* krystallisirt aus erkaltendem Benzol in glänzenden, weissen, constant bei 140° (Bad 110°) schmelzenden Nadeln. Alkoholisches Kali verseift ihn beim Kochen zu Ditolylharnstoff.

Aus 5 g Kupferditolyloxyformamidin wurden 3.5 g des Gemisches von Ditolylharnstoff und seinem Acetylderivat erhalten; rein isolirt 0.75 g des Ersteren, 2.6 g des Letzteren.

Umlagerung von Di-p-chlorphenyloxyformamidin in
Di-p-chlorphenylharnstoff,



Das nöthige Kupferdichlorphenyloxyformamidin wurde aus 34 g Methylendichlorphenylhydroxylamin²⁾, 600 ccm absolutem

¹⁾ Michler, diese Berichte 9, 714 [1876], und Sarauw, (ibid 14, 2446 [1881]): 256°; Barr (ibid 19, 1768 [1886]): 247°; Cazeneuve und Moreau (ibid 29, R 545 [1896]): 244—245°; Beilstein II, 495: 263°.

²⁾ Diese Berichte 33, 951 [1900].

Alkohol, 250 g wasserfreiem Kupfersulfat und 50 g Natriumacetat hergestellt. Trotz zehntägigen Schüttelns waren nicht mehr als 6.5 g des neuen Kupfersalzes herauszubringen. Es krystallisirt aus erkaltendem Xylol in Form kurzer, verfilzter Nadelchen von kupferbrauner Farbe.

5 g desselben wurden 5 Tage lang unter öfterem Durchrühren mit 15 ccm Essigsäureanhydrid in Berührung gelassen; die Einwirkung geht auffallend langsam vor sich und ist nicht (wie sonst) an Selbsterwärmung erkennbar. Da nach der angegebenen Zeit die braune Farbe der Kupferverbindung immer noch nicht verschwunden war, wurde die Lösung auf dem kochenden Wasserbade erhitzt und alsdann das überschüssige Essigsäureanhydrid durch Behandlung mit siedendem Wasser zerstört. Die beim Abkühlen erscheinende dunkelbraune Krystallmasse wurde mit verdünnter Salzsäure vom Kupfer befreit (1.9 g) und in heisser, alkoholischer Lösung mit Thierkohle gereinigt. Auf diese Weise liessen sich nicht mehr als 0.2 g büschelförmig gruppirt, weisser Nadeln gewinnen — ein Gemisch von Dichlorphenylharnstoff und seinem Acetylderivat. Der Erstere bleibt bei der Extraction mit kochendem Benzol zurück (0.1 g) und ist nach zweimaliger Krystallisation aus siedendem Eisessig rein: lange, farblose Nadeln, in jeder Beziehung den Angaben von Beilstein und Kurbatow ¹⁾ entsprechend und beim Erhitzen den stechenden Geruch des *p*-Chlorphenylcyanats entwickelnd.

Die Benzollösung hinterliess einen bei etwa 160° schmelzenden Krystallrückstand (0.1 g), welcher — ohne weitere Reinigung — mit alkoholischem Kali zerlegt wurde und dabei in Essigsäure und Dichlorphenylharnstoff zerfiel, demgemäss das Acetylderivat des Letzteren enthielt.

Methylendiarylhydroxylamine.

Methylendi-2,5-Xylol-1-Hydroxylamin, $CH_2[N(OH).C_6H_3(CH_3)(CH_3)]_2$.

Darstellungsweise und Eigenschaften sind schon früher ²⁾ mitgetheilt worden.

Reduction zu *p*-Xylidin und Methyl-*p*-Xylidin.

Zu einer Suspension von 2.5 g des Methylenäthers in 75 ccm Aether werden erst 10 g frisch bereitetes Aluminiumamalgam und dann tropfenweise — in dem Maasse, als die Reaction erlahmt — 2.5 ccm Wasser gegeben. Während der ganzen Dauer der Reaction wird kräftig auf der Maschine geschüttelt. Nach 6 Stunden saugt man den Thonerdebrei ab und entzieht ihm die beigemengten Basen durch

¹⁾ Ann. d. Chem. 176, 51.

²⁾ Diese Berichte 33, 953 [1900].

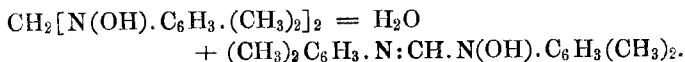
oftmalige Extraction mit Aether. Die mit Stangenkali getrocknete Aetherlösung hinterlässt 2.05 g eines (bis auf 0.1 g eines krystallinischen Pulvers) in verdünnter Salzsäure löslichen Oeles. Dieser nichtbasische Bestandtheil schmilzt nach wiederholtem Umkrystallisiren bei 100°; zur Untersuchung mangelte es an Material.

Die aus der salzsauren Flüssigkeit regenerirten Basen bilden ein dunkelviolettes Oel im Gewicht von 1.8 g. Sie wurden in saurer Lösung so lange mit Nitrit versetzt, bis freie, salpetrige Säure nachweisbar war. Das dabei ausgeschiedene Oel (1.35 g) erwies sich als das von Pflug¹⁾ dargestellte *Nitrosamin des p-Methylxylylidins*, $C_6H_3(CH_3)_2.N(NO).CH_3$. Zum Zwecke sicherer Identificirung wurde es mit alkoholisch-ätherischer Salzsäure in das *p-Nitroso-p-Methylxylylidin*, $NO.C_6H_2(CH_3)_2.NH.CH_3$, umgelagert, welches in grünen, bei 164° schmelzenden Blättchen krystallisirte und durchweg der von Pflug entworfenen Beschreibung entsprach.

In der salzsauren Lösung, welcher das eben erwähnte Nitrosamin durch Aether entzogen war, blieb *p-Xylydin* in Form des Diazoniumsalzes zurück. Es wurde in Xylylazo- β -Naphtol übergeführt, von welchem 1.47 g in reinem Zustand erhältlich waren. Der Farbstoff krystallisirt aus erkaltendem Alkohol sehr reichlich in langen, seidenglänzenden, metallisch grün schimmernden Nadeln vom Schmp. 150—151° und erweist sich identisch mit einem aus käuflichem Paraxylydin vergleichshalber dargestellten Präparat.

Berechnet man die bei der Reduction von 2.5 g Methylenäther erhaltenen Mengen Methylparaxylydin und Paraxylydin aus der Menge des Nitrosamins bezw. des Xylylazonaphtols, so ergeben sich 1.1 g der secundären und 0.63 g der primären Base.

Anhydrisirung des Methylendi-*p*-Xylylhydroxylamins
zu Di-*p*-Xylyloxyformamidin,



50 g Methylenäther, 500 ccm absoluter Alkohol, 250 g wasserfreies Kupfersulfat und 40 g geglühtes Natriumacetat wurden 8 Tage lang auf der Maschine durcheinandergeschüttelt. Die anfangs apfelgrüne Farbe des Gemischs geht allmählich in eine gelblich braungrüne über, und die darüber stehende Flüssigkeit wird dunkelbraun. Nach der angegebenen Zeit wurde das Kupfersalz des Dixylyloxyformamidins durch Zusatz von 3 L Wasser aus seiner alkoholischen Lösung ausgefällt, der gesammte Niederschlag (53 g) abgesaugt und mit Wasser gewaschen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 255, 172.

Bei nunmehrigem Auskochen mit Ligroin blieb das Kupfersalz fast völlig zurück, während sich grosse Mengen Azoxy-*p*-Xylol (Schmp. 110 — 110.5°)¹⁾ auflösten. Die Kupferverbindung wurde durch siedendes Benzol in Lösung gebracht und durch Petroläther wieder abgeschieden. Sie bildet ein feinkörniges, hell rothbraunes, bei 300° noch nicht schmelzendes Krystallpulver.

0.1620 g Sbst.: 0.3692 g CO₂, 0.0862 g H₂O.

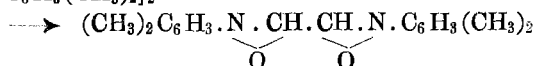
Cu(N₂O C₁₇H₁₉)₂. Ber. C 61.81, H 5.75.

Gef. » 62.15, » 5.91.

Die Anhydrisirung verläuft bei diesem Methylenäther eines orthomethylirten Arylhydroxylamins (wohl aus sterischen Gründen) auffallend unbefriedigend.

N-Glyoxim-*p*-Xylyläther aus Methylen-*p*-Xylylhydroxylamin²⁾,

CH₂[N(OH).C₆H₃(CH₃)₂]₂



(+ *p*-Xylidin + *p*-Azoxyxylol).

Dass sich auch Methylenäther orthoalkylierter Hydroxylaminbasen in Arylglyoxime — obzwar auffallend schwer — überführen lassen, beweist der folgende Versuch:

5 g der in der Ueberschrift bezeichneten Methylenverbindung wurden — auf 10 Reagensgläser vertheilt — so lange (etwa 5 Stunden) auf dem Wasserbade erhitzt, bis die weissen Krystalle in eine gelbbraune Schmelze umgewandelt waren. Man behandelte die vereinigten Proben zunächst mit Salzsäure zur Beseitigung von *Para-xylidin*, welches durch Dampfdestillation gereinigt und sowohl als solches wie als Acetylidid (Schmp. 139°) identificirt wurde. Der säureunlösliche Antheil liess sich mittels warmen Petroläthers in das darin leicht lösliche *Azoxixylol* (Schmp. 110—110.5°) und in *Glyoxim-N-dixylyläther* zerlegen. Der Letztere blieb auf dem Filter zurück und wurde dadurch gereinigt, dass er zunächst mit wenig Alkohol durchgeknetet, dann von der dunklen Mutterlauge abgesaugt (2.5 g) und schliesslich aus kochendem Alkohol oder Benzol umkrystallisirt wurde.

Glyoximdixylyläther bildet schwefelgelbe, seideglänzende, verfilzte Nadeln vom Schmp. 204—205°, ziemlich schwer in heissem, sehr schwer in kaltem Alkohol, leicht in kochendem, schwer in kaltem Benzol löslich.

¹⁾ Bamberger und Rising, Ann. d. Chem. 316, 290 [1901].

²⁾ Vergl. Bamberger diese Berichte 33, 944 [1900].

0.1398 g Sbst.: 0.3729 g CO₂, 0.0887 g H₂O.
 C₁₈H₂₀N₂O₂. Ber C 72.97, H 6.75.
 Gef. » 72.75, » 7.04.

Dass unser Präparat thatsächlich ein Glyoximaryläther ist, geht daraus hervor, dass sich dasselbe — ebenso wie der Glyoxim-*N*-diphenyläther¹⁾ — bei der Behandlung mit einer essigsauren Phenylhydrazinlösung in das bei 179—180° schmelzende Glyoxalosazon verwandelt.

Methylendi-2,4-Xylyl-1-Hydroxylamin, (CH₂.[N(OH).C₆H₃(CH₃)(CH₃)₂]⁽¹⁾⁽²⁾⁽⁴⁾, in der üblichen Weise aus *as-m*-Xylylhydroxylamin und Formaldehyd erhältlich²⁾. 10 g des Ersteren liefern 9.6 g (fast reines) Rohproduct.

Weisse, schwere Krystalle (aus Chloroform-Petroläther oder Benzol), ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol. Schmp. 128—129°.

0.1637 g Sbst.: 0.4274 g CO₂, 0.1150 g H₂O. — 0.1176 g Sbst.: 11.16 ccm N (26°, 726 mm).

C₁₇H₂₂N₂O₂. Ber. C 71.34, H 7.69, N 9.80.
 Gef. » 71.21, » 7.81, » 10.12.

Verhält sich wie die anderen orthoalkylirten Methylendiarylhydroxylamine abnorm³⁾, indem es weder die charakteristische Färbung mit Eisenchlorid, noch mit Kupferacetat giebt⁴⁾. Auch zersetzt sich die alkoholische Lösung erst beim Kochen (also schwerer als die der »normalen« Methylenäther) unter Bildung des *m*-Xylyl-*N*-Glyoxims, welches als solches durch die Umwandlung in Glyoxalosazon charakterisirt wurde.

Beim Schütteln mit Alkohol, wasserfreiem Kupfersulfat und Natriumacetat anhydrisirt sich die Methylenverbindung zum Dixylyloxyformamidin.

Methylendi-o-Tolyhydroxylamin, (CH₂[N(OH).C₆H₄.CH₃(1)]₂)⁽²⁾,

scheidet sich innerhalb einiger Minuten als Krystallbrei aus, wenn man die Lösung von 2.5 g Orthotolyhydroxylamin in 15 ccm Alkohol mit 2.5 g Formaldehyd (in Form 40-procentiger Lösung) versetzt.

Schneeweisses, lichtempfindliches Krystallmehl (aus Alkohol); der (uncorr.) bei 116—116.5° (Bad 100°) liegende Schmelzpunkt hängt sehr vom Tempo des Erhitzens ab. Alkohol löst warm sehr, kalt ziemlich leicht, Benzol und Aceton sehr leicht, Ligroin kochend leicht, kalt schwer, Petroläther schwer. Verhält sich gegen Eisen- und Kupfer-Salze abnorm wie die übrigen orthomethylirten Methylendiarylhydroxylamine.

¹⁾ v. Pechmann, diese Berichte 30, 2877 [1897].

²⁾ Bamberger, diese Berichte 33, 947 [1900].

³⁾ ibid. 946.

⁴⁾ ibid. 943.

0.1200 g Sbst.: 12 ccm N (16°, 720 mm).

$C_{15}H_{18}N_2O_2$. Ber. N 10.85. Gef. N 11.04.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Methylenätherphenylhydroxylamin.

87 g des Methylenäthers wurden langsam unter Wasserkühlung in 160 ccm Essigsäureanhydrid eingetragen, welche eigenthümlicher Weise um so rascher lösend wirken, je mehr der Methylenverbindung bereits aufgenommen ist. Aus der rothbraunen Lösung scheiden sich sehr bald gelbbraune, stark lichtbrechende, schwere Kry-tällchen ab (15.3 g), direct bei 176–178°, nach einmaligen Umlösen aus heissem Alkohol constant bei 182–183° schmelzend und dadurch sowie durch alle übrigen Eigenschaften als *N-Phenyläther des Glyoxims*, $C_6H_5.N \begin{array}{c} \diagup \\ O \end{array} .CH. \begin{array}{c} \diagdown \\ O \end{array} .N.C_6H_5$, gekenn-

zeichnet. (Trägt man den Methylenäther in erhitztes Essigsäureanhydrid ein, so erhält man statt dessen *Oxanilid* (Schmp. 245–246°), in welches sich der genannte Glyoximäther nach v. Pechmann¹⁾ unter der Wirkung des Acetanhydrids umlagert.)

Aus dem Filtrat wurde der grösste Theil des Lösungsmittels durch Destillation im Vacuum, der Rest durch Erwärmen mit Wasser (100 ccm) beseitigt; dann wurde die Flüssigkeit überalkalisirt, ausgeäthert (Extract I), mit Kohlensäure gesättigt, wieder ausgeäthert (Extract II) und zum Schluss nach dem Ansäuern mit Salzsäure abermals ausgeäthert (Extract III).

Extract I giebt an verdünnte Salzsäure 10 g eines Oels ab, welches der zunächst mit Soda neutralisirten und vom Harz abfiltrirten sauren Schicht durch Ausäthern entzogen wird. Durch successives Auskochen mit Petroläther, dann mit Ligroin, lassen sich diesen 10 g nicht mehr als 3.8 g Krystalle abgewinnen; dieselben sind durch den Schmelzpunkt und durch die Verseifbarkeit als *Acetanilid* charakterisirt. Im Aether hinterbleiben 43.7 g Neutralkörper, welche aus 21.9 g Acetanilid und 3.5 g *Azoxybenzol* bestehen. Beide lassen sich durch Petroläther ziemlich gut trennen.

Extract II hinterlässt als Rückstand 3 g. Durch erschöpfendes Auskochen mit Petroläther werden daraus 2.1 g reines *Acetylphenylhydroxylamin*, $C_6H_5.N(OH).COCH_3$, gewonnen. Diese noch nicht beschriebene Säure krystallisirt in atlasglänzenden, breiten, blattförmigen Nadeln, aus langsam erkaltendem oder verdunstendem Ligroin in zolllangen, seideglänzenden, spröden Nadeln. Schmp. 67–67.5°. In kaltem Wasser mässig, in kochendem Wasser, Alkohol, Benzol, Aether und in Aetzlaugen leicht, in Petroläther selbst in der Hitze schwer löslich.

¹⁾ Diese Berichte 30, 2878 [1897].

0.0963 g Sbst.: 0.2230 g CO₂, 0.0516 g H₂O.

C₈H₉NO₂. Ber. C 63.57, H 5.96.

Gef. » 63.15, » 5.95.

Das Verhalten der Säure erinnert so sehr an dasjenige des Formylphenylhydroxylamins (insbesondere gegen Eisenchlorid), dass auf Letzteres¹⁾ verwiesen werden kann; nur giebt die Acetylverbindung kein schwer lösliches Kupfersalz.

Kochende, verdünnte Schwefelsäure wirkt verseifend.

Die Verbindung erweist sich identisch mit einem aus Phenylhydroxylamin und Thioessigsäure vor mehreren Jahren dargestellten Präparat. Aus dem Rückstand des Extracts III (15.2 g Krystalle und wenig Oel) lassen sich durch kochenden Petroläther weitere 12 g reines Acetylphenylhydroxylamin isoliren. Vermuthlich findet sich auch Ameisensäure unter den Reactionsproducten; leider wurde der Nachweis derselben versäumt.

Formylphenylhydroxylamin, C₈H₉.N(OH).CHO,

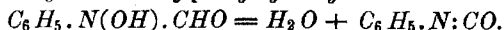
entsteht, wie kürzlich²⁾ mitgetheilt wurde, aus Nitrosobenzol bei der Einwirkung von alkoholischem Kali oder von Formaldehyd. Sehr viel reichlicher bildet es sich aus Phenylhydroxylamin und wasserfreier Ameisensäure, wenn dieselben bei gewöhnlicher Temperatur reagiren; auf kochendem Wasserbade gaben sie nur Spuren der Formylverbindung, offenbar weil die Geschwindigkeit der Selbstzersetzung des Phenylhydroxylamins unter diesen Umständen diejenige der Ameisensäurewirkung erheblich übertrifft.

45 g Phenylhydroxylamin (1 Mol.) wurden — auf drei Erlenmeyer-Kolben vertheilt — mit 66 g (3.5 Mol.) reiner Ameisensäure (»Kahlbaum«) 32 Tage lang³⁾ im Eisschrank stehen gelassen und dann mit wenig Wasser versetzt, wodurch 8 g Azoxybenzol in Form gelber Krystalle ausfielen. Das Filtrat, zunächst unter Wasserkühlung nahezu neutralisirt, gab an Aether 42.4 g eines braunen Oels ab, welches, mit einer heiss gesättigten, alkoholischen Kupferacetlösung übergossen, direct 25.4 g fast reines Kupfer-Formylphenylhydroxylamin als graugrünen Krystallniederschlag ausschied. Aus der eingedampften Mutterlauge liessen sich mit Wasserdampf 2.1 g Azoxybenzol und 1.5 g Anilin (mit Salzsäure trennbar) abtreiben. Im Rückstand blieb viel Harz.

Das Kupfersalz gab beim Durchschütteln mit verdünnter Salzsäure und Aether an Letzteren 18.7 g fast reines Formylphenylhydroxylamin ab.

¹⁾ Diese Berichte 35, 734 [1902]. ²⁾ Diese Berichte 35, 732 [1902].

³⁾ Die Reaction war jedenfalls schon viel früher beendet.

Anhydrisirung des Formylphenylhydroxylamins zu Phenylcyanat,

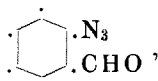
Formylphenylhydroxylamin wurde in Portionen von 0.5 g mit der doppelten Menge Phosphorperoxyd gemischt und in ganz kleinen Retorten sehr vorsichtig mit dem Leuchtflämmchen erhitzt. Es tritt eine heftige Reaction ein, die starke Verkohlung zur Folge hat und allenfalls durch Zusatz von Seesand etwas abgeschwächt werden kann. Bei behutsamem Arbeiten erhält man in jeder Vorlage 1—2 Tröpfchen eines dunkel gefärbten Oels, welches schon durch die Wirkung auf Augen und Athmungsorgane die Anwesenheit von Phenylcyanat verräth. Zum sicheren Nachweis des Letzteren wurden die Destillate mittels Anilin in Diphenylharnstoff übergeführt und dieser durch den Schmelzpunkt von 235—236°, sowie alle übrigen Eigenschaften (unter Zuhülfenahme eines Sammlungspräparats) identificirt.

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

307. Eug. Bamberger und Ed. Demuth: Ueber das Oxim des Orthoazidobenzaldehyds.

(Eingegangen am 7. Mai 1902.)

Wir haben die früher in Aussicht gestellte Untersuchung der Orthoazidobenzaldehyde¹⁾,



deren erstes Resultat in einer Mittheilung über neue Anthranil-Synthesen²⁾ vorliegt, inzwischen fortgesetzt und berichten im Folgenden über das Verhalten des Orthoazidobenzaldoxims gegen Aetzlaugen.

Erhält man eine Natronlösung des Oxims einige Zeit im Sieden, so bilden sich unter Entwicklung elementaren Stickstoffs folgende Substanzen:

1. Eine krystallisirte Säure, $C_7H_6N_2O$,
2. Eine amorphe Säure, $C_7H_6N_2O$,
3. Ein neutraler Körper, $C_7H_6N_4O$,
4. Orthoaminobenzaldoxim, $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{CH:NOH} \end{array}$,
5. Orthoazidobenzoësäure, $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{N}_3 \\ \text{COOH} \end{array}$,
6. Anthranilsäure (?),
7. Minimale Mengen von Stoffen unaufgeklärter Natur.

¹⁾ Diese Berichte 34, 1315 [1901].

²⁾ *ibid.* S. 2292; siehe ferner unsere Mittheilung über das Verhalten der Orthoazidobenzaldehyde beim Erhitzen, *ibid.* S. 3874.