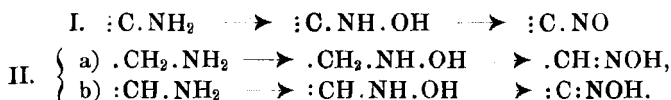


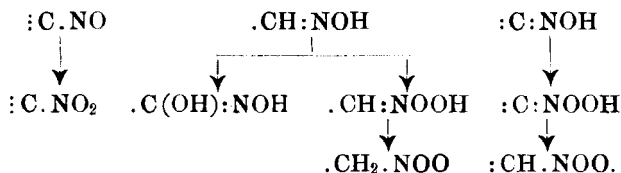
135. Eug. Bamberger und Rich. Seligman:
Oxydation aliphatischer Amine vom Typus $>CH.NH_2$.

(Eingeg. am 7. Febr. 1903; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

In einer früheren Mittheilung¹⁾ ist die Vermuthung ausgesprochen worden, dass die Unterschiede im Ablauf der Oxydation organischer Basen nur auf der Bindungsart des aminirten Kohlenstoffatoms beruhen, und dass — je nachdem dasselbe einerseits tertiärer, andererseits primärer oder secundärer Natur sei — entweder Nitrosokörper oder Oxime entstehen:



Natürlich ist die Möglichkeit noch weitergehender Oxydation vorhanden; die Nitrosokörper (I.) können in Nitrokörper²⁾, die Aldoxime (IIa.) in Hydroxamsäuren³⁾, Nitronsäuren⁴⁾ und Nitroparaffine, die Ketoxime (IIb.) in Nitronsäuren und Nitroparaffine übergehen:



Das durch diese Darlegungen vorgezeichnete Arbeitsprogramm ist, soweit es sich um den ersten Theil (I.) und die Hälfte des zweiten Theils (IIa.) handelt⁵⁾, durch frühere und durch die voranstehende Mittheilung erledigt; durch die folgenden Zeilen wird es zum Abschluss gebracht.

Wir wählten als Vertreter secundär aminirter Basen die folgenden:

$(CH_3)_2CH.NH_2$, Isopropylamin,
 $(C_2H_5)_2CH.NH_2$, Aminopentan,
 $(C_6H_5)(C_2H_5)CH.NH_2$, Phenyl-
äthylamin,

$(C_6H_5)_2CH.NH_2$, Benzhydryl-
amin,
 $(C_{10}H_{11})CH.NH_2$, *ac.* Tetra-
hydro- β -naphthylamin.

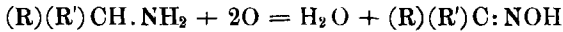
¹⁾ Diese Berichte 34, 2265 [1901]. ²⁾ Diese Berichte 32, 342 [1899].

³⁾ Diese Berichte 33, 1781 [1900]; 34, 2023 [1901].

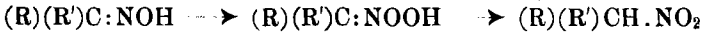
⁴⁾ Diese Berichte 35, 3884 [1902].

⁵⁾ Diese Berichte 31, 1522 [1898]; 32, 1675 [1899]; 34, 2262 [1901]; 35, 4293, 4299 [1902].

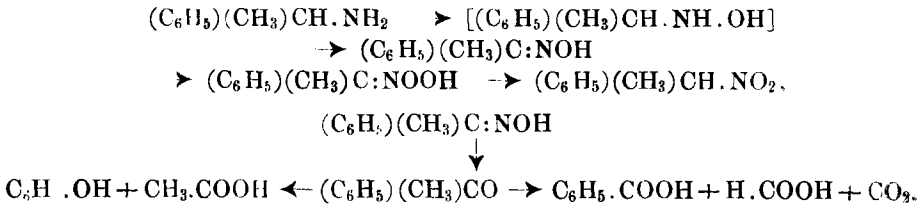
Alle diese Basen verhielten sich gegen Sulfomonopersäure so, wie es die oben ausgesprochene Vermuthung erwarten liess; sie oxydirten sich nach der Gleichung:



zu Ketoximen — einzelne noch darüber hinaus zu Nitronsäuren und Nitrokörpern, indem sich den beiden ersten Reactionsphasen die weitere:



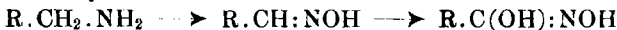
anschloss. Als Beispiel sei der Oxydationsverlauf beim Phenyläthylamin herausgegriffen; er lässt sich durch folgende Formelreihe darstellen:



In diesem (übrigens unvollständigen¹⁾) Diagramm ist das Vorkommen von Phenol und Essigsäure auffallend; sie sind offenbar Spaltungsproducte des reichlich aufgefundenen Acetophenons.

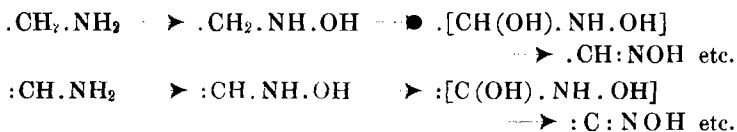
Diejenigen Oxime, deren oximirtes Kohlenstoffatom mit zwei identischen Radicalen verbunden ist, — Acetoxim, Diäthylketoxim, Benzophenonoxim — setzten weiterer Oxydation so starken Widerstand entgegen, dass wir trotz mannigfacher Abänderung der Versuchsbedingungen keine Oxydationsproducte mittels des Caro'schen Reagens erhalten konnten. Oxime mit erheblich verschiedenen Radicalen, wie Acetophenonoxim, zeigten sich dagegen unverhältnissmässig leicht oxydabel.

Die aus primär aminirten Basen und aus Aldoximen so leicht entstehenden Hydroxamsäuren



wurden begreiflicherweise bei Oxydation der Amine vom Typus $:(CH.NH_2)$ oder der Ketoxime nicht beobachtet — ausser in Fällen abnormen Reactionsverlaufs, von welchen in der folgenden Mittheilung die Rede ist.

In den Oxydationsreihen, welche von Amin- und Hydroxylamin-Basen ausgehen, fehlen bisher die Glieder der Oxyhydroxylamine:



¹⁾ Substanzen unaufgeklärter Natur sind nicht mit aufgeführt.

vermuthlich, weil sie sich zu geschwind zu Oximen anhydrisiren, um isolirbar zu sein.

Oxydation des Isopropylamins, $(\text{CH}_3)_2\text{CH.NH}_2$.

408 ccm, mit 25 g Magnesia alba versetzter, neutraler Sulfomonopersäurelösung (= 3.85 g activer Sauerstoff) wurden nach Zugabe von 7 g Isopropylamin innerhalb 10 Min. angewärmt und dann eine halbe Stunde im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit mit pulverisirtem Natriumsulfat gesättigt, angesäuert (wobei vorübergehend der Geruch des Propylpseudonitrols auftrat) und ausgeäthert. Das unter Anwendung einer Bredt'schen Colonne vorsichtig vom Lösungsmittel befreite Extract hinterliess 1.75 g eines beim Erkalten fast vollständig zu langen, weissen Nadeln von reinem *Acetoxim* erstarrenden Oeles. Das Oxim wurde sowohl durch seinen Schmelzpunkt (60°) wie in Form seiner Spaltungsproducte (Aceton und Hydroxylamin) scharf identificirt. 4.38 g Isopropylamin hatten sich, wie die Titration ergab, der Oxydation entzogen.

Secundäres Nitropropan war nicht nachzuweisen. Dementsprechend zeigte sich reines Acetoxim — vom hydrolytischen Zerfall abgesehen — gegenüber dem Caro'schen Reagens auffallend widerstandsfähig; als Oxydationsproduct wurden nur geringe Mengen Propylpseudonitrol (bei 76° zu blauem Oel schmelzende Nadeln von stechendem Geruch) erhalten ¹⁾.

Oxydation des γ -Aminopentans, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CH.NH}_2$.

Die Ausführung entsprach obigen Angaben; auf 3 g Base kamen 121 ccm Sulfomonopersäurelösung (1.11 g Sauerstoff) und 7 g Magnesia alba zur Verwendung. Dauer des Siedens eine Stunde. In diesem Fall wurde auch der auf dem Filter hinterbleibende Magnesiarückstand mit Aether ausgezogen und das Extract mit dem übrigen vereinigt.

Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieben 0.22 g eines farblosen Oels vom charakteristischen Geruch des *Diäthylketoxims*. Das Letztere wurde in Form seiner Zerfallsproducte — Hydroxylamin und Diäthylketon — nachgewiesen, indem es kurze Zeit mit verdünnter Schwefelsäure erhitzt und dann mit Wasserdampf behandelt wurde; das mit diesem übergehende Diäthylketon kam in Form des *p*-Nitrophenylhydrazons, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C:N}_2\text{H.C}_6\text{H}_4(\text{NO}_2)$, (gelbe, diamantglänzende Nadeln vom Schmp. $139-139.5^\circ$ ²⁾), identisch mit einem aus käuflichem

¹⁾ Näheres in der Dissertation von R. Seligman, Zürich 1902.

²⁾ Sämmtliche Schmelzpunktangaben beziehen sich auf abgekürzte Thermometer.

Diäthylketon bereiteten Präparat) zur Abscheidung. Im Destillationsrückstand liess sich Hydroxylamin mit Fehling's Lösung, Sublimat etc. nachweisen.

Die ausgeätherte wässrige Flüssigkeit enthielt 2.14 g unangegriffenes Aminopentan.

Als 5 g Diäthylketoxim eine Stunde lang mit 110 ccm siedender, neutraler Caro'scher Lösung behandelt wurden, trat vorübergehend das entsprechende Pseudonitrol auf (blaue Farbe, stechender Geruch); neben 3.05 g grösstentheils hydrolytisch erzeugtem Diäthylketon wurden 1.29 g Oxim zurückerhalten. Die Menge desselben stieg auf 4.7 g, als der Versuch unter Zusatz von Magnesiumcarbonat wiederholt wurde

Oxydation von Benzhydrylamin, $(C_6H_5)_2CH.NH_2$.

5 g Base wurden 6 Stunden lang mit 116 ccm neutraler Sulfomonopersäurelösung (0.82 g Sauerstoff) durchgeschüttelt und dann von einer gelblichen Ausscheidung abfiltrirt. Letztere bestand aus 3.7 g Benzhydrylaminsulfat und 1.35 g mit Aether extrahirbarem, bei 135° schmelzendem *Benzophenoxim*. Es löste sich rückstandslos in Aetzlauge, fiel beim Einleiten von Kohlensäure wieder aus und schmolz, ein Mal aus Ligroin umkrystallisirt, constant bei 143.5—144°.

0.1272 g Sbst.: 8.1 ccm N (17.5°, 735 mm).

$C_{13}H_{11}NO$. Ber. N 7.10. Gef. N 7.11.

Das wässrige Filtrat enthielt, ausser 0.05 g Benzoësäure, unangegriffenes Benzhydrylamin, von welchem insgesamt 3.9 g zurückfiltrirt werden konnten.

Oxydation des Phenyläthylamins, $(C_6H_5)(CH_3)CH.NH_2$.

4 g der reinen, aus dem Carbaminat hergestellten Base wurden 6 Stunden lang unter andauerndem Schütteln in einer dickwandigen, mit Steigrohr versehenen Flasche bei gewöhnlicher Temperatur der Einwirkung von 100 ccm neutraler Sulfomonopersäurelösung und 25 g Natriumbicarbonat ausgesetzt. Das nach dieser Zeit hergestellte Aetherextract hinterliess 3.75 g eines zur Hauptsache aus *Acetophenoxim* und zum geringeren Theil aus Phenyläthylamin bestehenden Oeles. Beim Durchschütteln mit achtfach normaler Natronlauge und Aether schied sich anfangs Acetophenoximnatrium ab, beim Verdünnen mit wenig Wasser wieder in Lösung gehend.

Der zur Entfernung der Base mit normaler Schwefelsäure extrahirte Aether ergab beim Verdunsten 0.55 g Oel und dieses bei der Behandlung mit Aetzlauge und nachherigem Zusatz von Schwefelsäure 0.35 g reines Acetophenoxim in Form glänzend weisser, constant bei 59° schmelzender Nadeln; weitere 2.1 g von gleichem Reinheits-

grad fielen beim Einleiten von Kohlendioxyd in die Natronlösung aus. Die Menge des wiedergewonnenen Phenyläthylamins betrug 0.85 g.

Führt man die Oxydation der Base (20 g) mit neutraler Caroscher Lösung (870 ccm = 8.25 g Sauerstoff) ohne Zusatz von Carbonat bei Siedetemperatur aus (17 Min. Anheizen, 2 Min. Kochen), so verfällt, während ein Theil des Phenyläthylamins (11.4 g) unverändert bleibt, das natürlich auch hier zunächst entstehende Acetophenonoxim theils der Hydrolyse, theils weiterer Oxydation zu:

Phenylmethylnitromethan, $(C_6H_5 \cdot CH_3) : CH \cdot NO_2$, Phenol, Essigsäure, Kohlensäure, Ameisensäure, Benzoësäure und einer ganzen Reihe von Stoffen unaufgeklärter Natur. Da die nämlichen Substanzen auch durch directe

Oxydation von Acetophenonoxim

erhalten werden, so genügt es, wenn wir nur die Letztere beschreiben.

70 g des Oxims wurden in Portionen zu 10 g mit je 364 ccm neutraler Sulfomonopersäurelösung (2.34 g Sauerstoff) langsam erwärmt (20 Minuten) und Letztere dann eine halbe Stunde im Sieden erhalten. Die erkaltete, aus zwei Schichten bestehende Flüssigkeit gab, im Hagemann'schen Apparat erschöpfend ausgeäthert, 62.4 g eines braunen, nach Acetophenon riechenden Oeles ab, während im Wasser ein stechend riechender Stoff verblieb, der bei mehrtägiger Ausschüttelung mit Essigester zum grossen Theil (2.4 g) in diesen überging und, wie das Verhalten gegen Phenylhydrazin und Paranitrophenylhydrazin vermuthen liess, eine Aldehyd- oder Keton-Säure enthielt.

Jene 62.4 g wurden 30 Minuten lang mit 320 ccm normaler Natronlauge kräftig durchgeschüttelt und dann vier Mal ausgeäthert; der Aether nahm lediglich Acetophenon und das unveränderte (schwach saure) Acetophenonoxim auf, während die stärker sauren Stoffe in der wässrigen Schicht F zurückblieben: Jenen beiden (45.4 g) liess sich das der Oxydation entgangene Oxim (0.5 g) mit 90 ccm achtfach normaler Natronlauge entziehen; das im Aether befindliche Acetophenon (43.6 g) ging zur Hauptsache zwischen 197° und 203° über und erwies sich dadurch als rein, dass es (1.2 g) in 24-stündiger Berührung mit 4.5 g Alkohol und 1.05 g Phenylhydrazin die gleiche Menge reines Phenylhydrazon (1.55 g vom Schmp. 105°) lieferte, wie ein reines Acetophenonpräparat von Kahlbaum. Der Nachlauf erstarrte im Kühlrohr zu gelben, nach dem Trocknen auf Thon schneeweissen, in Wasser leicht löslichen Blättchen, welche bei 150° erweichten, bei $185-187^{\circ}$ schmolzen, nachher auch bei 0° flüssig blieben und wegen Substanzmangel ununtersucht bleiben mussten.

F wurde erst mit Kohlensäure, dann mit Schwefelsäure übersäuert und jedes Mal häufig mit Aether ausgeschüttelt (Extract IV und VI); bei Zusatz der Mineralsäure fielen zunächst 0.8 g amorphe, voluminöse, tiefroth in Alkalien lösliche Flocken aus, welche allen Krystallisationsversuchen trotzten und durch Filtration entfernt wurden. Der Hauptantheil des Methylphenylnitromethans fand sich in IV, der Rest in VI, da diese Nitronsäure $(C_6H_5)(CH_3)C:NOOH$ (ebenso wie Benzylidennitronsäure $C_6H_5.CH:NOOH$) durch Kohlendioxyd nur unvollständig aus ihren Salzlösungen in Freiheit gesetzt wird. Die schliesslich verbleibende wässrige Lösung scheint äusserst geringe Mengen von Oxalsäure zu enthalten.

Der Rückstand von Extract IV wurde der Dampfdestillation unterworfen; Phenol und Methylphenylnitromethan verflüchtigten sich, während eine in Wasser sehr leicht lösliche, in Alkalien mit blutrother Farbe übergehende, an und für sich, wie es scheint, farblose Säure unaufgeklärter Natur zurückblieb. Das Condensat wurde ausgeäthert und der Extractrückstand bei 11 mm Druck destillirt.

Zunächst ging ein intensiv und rein nach Phenol riechendes, bald zu weissen, direct bei 39^0 schmelzenden Nadeln erstarrendes Oel über; es zeigte die charakteristische Eisenreaction und gab bei der Bromirung reines, mit einem Typ identisches Tribromphenol von Schmp. 93^0 . Dem Phenol folgte ein nicht erstarrendes, farbloses Oel (5.1 g):

Methylphenylnitromethan, $(C_6H_5)(CH_3)CH.NO_2$.

Da dasselbe unbekannt ist, wurden seine Eigenschaften genau festgestellt.

Es siedet unter 11 mm Druck bei $115 - 115.5^0$ (corr.) und löst sich schwer in Wasser, leicht in den üblichen organischen Solventien. Aetzlaugen nehmen es nach einigem Schütteln als nitronsaures Salz mit schwach gelber Farbe auf und geben es an Kohlensäure nur theilweise wieder ab. Es zeigt die Konowalow'sche Reaction in typischer Weise (auf Zusatz von Eisenchlorid zur alkalischen Lösung dunkelbraune, mit tief kirschrother Farbe in Aether lösliche Fällung).

0.1295 g Sbst.: 0.3033 g CO_2 , 0.0732 g H_2O .

$C_8H_9NO_2$. Ber. C 63.57, H 5.96.

Gef. » 63.87, » 6.28.

Methylphenylmethylenitronsaures Natrium, $(C_6H_5)(CH_3)C:NOONa$, scheidet sich beim Reiben der Gefässwände in Krystallen ab, wenn die concentrirt-alkoholische Lösung des Nitrokörpers (0.5 g) mit Natriumäthylatlösung (aus 0.08 g Natrium) versetzt wird. Abgesaugt, mit wenig Alkohol, dann mit Aether gewaschen und auf

Thon gepresst, bildet es rein weisse, beim Erhitzen verpuffende Krystalle. Zum Zweck der Analyse wurden sie im Vacuum über Aetzkali bei 100° getrocknet.

0.0808 g Sbst.: 0.0338 g Na_2SO_4 .

$\text{C}_8\text{H}_5\text{NO}_2\text{Na}$. Ber. Na 13.29. Gef. Na 13.55.

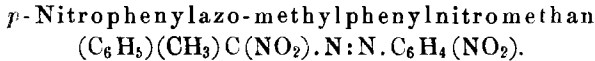
Methylphenylmethylnitronsäure, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{C}:\text{NOOH}$, schied sich als dicker Brei schneeweisser, glänzender, bei etwa 45°¹⁾ mit himmelblauer Farbe erweichender Nadeln aus, als die Lösung von 1.1 g des Nitrokörpers in 5 ccm achtfach normaler Natronlauge in die stark gekühlte Mischung von 6 ccm concentrirter Salzsäure + 6 ccm Wasser eintropfte. Die gründlich mit Eiswasser gewaschenen Krystalle lösten sich (bis auf Spuren von Acetophenon) sofort in Sodalösung auf und fielen beim Ansäuern unverändert wieder aus; bei Zusatz der ersten Säuretropfen war ein bläulicher Schein bemerkbar. Auch beim Liegen auf Thon überzogen sich die weissen Krystalle sehr rasch mit einer hellblauen, nicht in Lauge, wohl aber in Aether mit azurblauer Farbe löslichen Schicht, und es trat deutlicher Geruch nach Acetophenon und salpetriger Säure auf. Innerhalb 10 Minuten waren die Krystalle vollständig zersetzt; anscheinend geht die Nitronsäure rasch in das Pseudonitrol und dieses fast noch schneller in Acetophenon über.

Um das Phenylmethylpseudonitrol, $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_3)\text{C}(\text{NO})(\text{NO}_2)$, darzustellen, wurden 0.5 g Methylphenylnitromethan mit gesättigter Kalilauge übergossen und — ungeachtet der Abscheidung des nitronsauren Salzes — mit der Lösung von 0.25 g Natriumnitrit in 1.6 ccm Wasser und dann unter Eiskühlung langsam mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Neben Kaliumsulfat, von dem rechtzeitig abgegossen wurde, schied sich das Pseudonitrol als schweres, tief grünblaues, bald in halbfesten, grünblauen Massen am Boden des Gefässes sich sammelndes Oel ab; die Flüssigkeit wurde wieder alkalisirt, nochmals angesäuert, so rasch wie möglich filtrirt und das Unlösliche mit Eiswasser gewaschen. Trotz raschesten Arbeitens und dauernder Kühlung zersetzte sich das Pseudonitrol schon auf dem Filter, wie man an dem Umschlag der Farbe über Blaugrün in Smaragdgrün und an dem Zunehmen der Dünflüssigkeit sehen konnte; das frisch bereitete Oel löst sich in organischen Mitteln mit rein blauer, aber schon im Verlauf weniger Minuten ablassender Farbe. Dampfdestillation führt die Zersetzung momentan herbei; im Condensat war gar kein Pseudonitrol, wohl aber Acetophenon vorhanden. Scholl²⁾ hat das Phenylmethylpseudonitrol nach seiner Methode überhaupt nicht darstellen können.

¹⁾ Bei der Zersetzlichkeit der Nitronsäure hat diese Schmelzpunktsangabe geringe Bedeutung.

²⁾ Diese Berichte 23, 3495 [1890].

Zum Nachweis des Methylphenylnitromethans geeignet¹⁾ ist das



Man erhält es als halbfesten, bald erstarrenden Niederschlag (1.9 g), wenn man die schwach alkalische Lösung des Nitrokörpers (1 g) in eine eisgekühlte, mit Kaliumacetat (6 g) und Eisessig (2 g) versetzte, aus 2.5 g *p*-Nitranilin bereitete Diazoniumlösung langsam eintropfen lässt. Der auf Thon getrocknete Azokörper hinterlässt beim Umkrystallisiren aus Alkohol geringe Mengen eines rothen, bei etwa 241° schmelzenden Stoffes, der durch Fällen der Benzollösung mit Alkohol gereinigt werden kann, aber nicht untersucht wurde. Der Azokörper war erst rein, nachdem er einige Male aus Alkohol und nacher aus Chloroform-Petroläther umgelöst war.

Aus Chloroform krystallisirt er auf Zusatz von Petroläther in orangefelben Rosetten, aus Chloroform allein beim Eindunsten des Lösungsmittels in durchsichtigen, gut ausgebildeten, im durchfallenden Licht schwach grünlich schimmernden Säulchen. Der vom Tempo des Erhitzens sehr abhängige Schmelzpunkt liegt bei 118.5—119°, wenn man die Substanz in ein auf 100° vorgeheiztes Bad taucht und die Temperatur etwa 4° pro Minute steigen lässt. Aceton, Benzol, Chloroform lösen spielend, Alkohol und Ligroin kalt schwer, warm leicht; kalter Aether ziemlich schwer und noch viel schwerer Petroläther.

0.0612 g Sbst.: 0.2996 g CO₂, 0.0524 g H₂O. — 0.0612 g Sbst.: 10.3 ccm N (17.5°, 730.5 mm).

C₁₄H₁₂N₄O₄. Ber. C 56.00, H 4.00, N 18.66.

Gef. » 56.21, » 4.00, » 18.65.

Das Methylphenylnitromethan entsteht bei der Oxydation des Acetophenonoxims durch Umlagerung primär erzeugter Methylphenylmethylennitronsäure, welche man bei zweckmässiger Versuchsanordnung mit aller Schärfe nachweisen kann²⁾.

Extract VI, mit Hilfe des Hagemann'schen Apparats hergestellt, enthielt ausser geringen Mengen einer Aldehyd- oder Keton-Säure(?) *Eisigsäure*, *Benzoësäure* und (durch Zersetzung ursprünglich vorhandener Methylphenylmethylennitronsäure entstandenes) Acetophenon. Der 5 g betragende Aetherrückstand hinterliess beim Verreiben mit einigen ccm Wasser ein öliges Gemisch von Benzoësäure (0.45 g) und Acetophenon, welche erst mit Dampf übergetrieben, dann durch Lauge getrennt wurden. Das wässrige Extract wurde ebenfalls der Dampfdestillation unterworfen und das mit reinstem Natron neutralisirte Condensat eingedampft. Der Trockenrückstand erwies sich durch

¹⁾ Der entsprechende, mit Diazobenzol hergestellte Azokörper (C₆H₅)(CH₃)C(NO₂).N:N.C₆H₅ ist ölig.

²⁾ Diese Berichte 35, 3884 [1902].

alle seine Reactionen als Natriumacetat. Da uns der Nachweis der Essigsäure nicht unwichtig schien, wurde sie in Form des schön krystallisirten Silbersalzes abgetrennt und Letzteres, nachdem es zur Zerstörung beigemengten Formiats einige Male aus siedendem Wasser umkrystallisirt war, analysirt:

0.1026 g Subst.: 0.0663 g Ag.

$C_2H_3AgO_2$. Ber. Ag 64.66. Gef. Ag 64.62.

Die Menge der Essigsäure betrug etwa 3 g.

Zum Nachweis der Kohlensäure und Ameisensäure diente ein besonderer Ansatz. 5 g Acetophenonoxim wurden mit 130 ccm neutraler Caro'scher Lösung (1.2 g Sauerstoff) 30 Minuten unter Rückfluss erhitzt. Es entwickelten sich grosse Mengen *Kohlendioxyd* — nach Ausweis eines Blindversuchs sehr viel mehr, als aus der Sulfomonopersäurelösung allein. Nach der angegebenen Zeit wurden die flüchtigen Säuren mit Dampf abdestillirt, das Condensat mit reinem Natriumhydroxyd neutralisirt und zur Trockne gebracht. Der Verdampfungsrückstand enthielt, ausser den Salzen der Essig- und Benzoesäure (und einer Keton- oder Aldehyd-Säure(?)), *ameisensaures* Natrium. Glyoxal-säure war selbst mit einem so feinen Reagens wie Amidoguanidinnitrat¹⁾ nicht nachweisbar.

Dass sich Aethylphenylketoxim gegen Sulfomonopersäure wie Acetophenonoxim verhält und successiv zu Aethylphenylmethylnitron-säure und Aethylphenylnitromethan oxydirt wird:

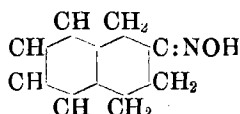
$(C_6H_5)(C_2H_5)C:NOH \rightarrow (C_6H_5)(C_2H_5)C:NOOH$

$\rightarrow (C_6H_5)(C_2H_5)CH.NO_2$,

ist schon in einer früheren Mittheilung erwähnt worden²⁾. Ueber das Verhalten des Methyläthylketoxims und des Methylpropylketoxims gegen Caro'sche Lösung findet man einige Angaben in der Seligman'schen Dissertation³⁾.

Die

Oxydation des *ac.*-Tetrahydro- β -naphthylamins ($C_{10}H_{11}$): $CH.NH_2$ wurde nur oberflächlich untersucht; wir begnügten uns mit der Feststellung der Thatsache⁴⁾, dass Tetrahydro- β -Naphthylketoxim,



entsteht. Zum Zweck der Oxydation wurden 25 g der alicyclischen Base mit 1100 ccm Caro'scher Lösung (6 g Sauerstoff) und 40 g Natrium-

¹⁾ Doebner, Ann. d. Chem. 311, 129 [1900].

²⁾ Diese Berichte 35, 3884 [1902]. ³⁾ pag. 10, resp. 61.

⁴⁾ Näheres in der Dissertation von R. Seligman.

bicarbonat 14 Stunden lang bei Zimmertemperatur geschüttelt, dann mit überschüssiger Schwefelsäure versetzt und ausgeäthert. Der schwarze und harzige Aetherrückstand (3.15 g) lieferte bei der Hydrolyse mit heisser, verdünnter Mineralsäure neben Hydroxylamin das mit Dampf leicht übergehende Ketotetrahydronaphtalin $C_{10}H_{11}(CO)$ von Bamberger und Lodter¹⁾; es wurde als solches und in Form des Phenylhydrazons vom Schmp. 107.5—108" identificirt.

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

136. Eug. Bamberger: Sulfomonopersäure als Mittel zur Structurbestimmung bei Aminen.

(Eingeg. am 7. Febr. 1903; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Aus meinen bisherigen Untersuchungen²⁾ hat sich ergeben, dass Aminbasen vom Typus $R.CH_2.NH_2$ durch Sulfomonopersäure bis zu Hydroxamsäuren oxydirt werden:



welche bekanntlich an ihrer Fähigkeit, in wässriger Lösung durch Eisenchlorid violetroth gefärbt zu werden, selbst in äusserst geringer Concentration noch scharf erkennbar sind. Diese Farbreaction kann man auch zum Nachweis von Aminbasen des oben bezeichneten Typus verwenden, wenn man dieselben zuvor durch Oxydation in Hydroxamsäuren verwandelt. 1—2 Tropfen der flüssigen (oder eine kleine Federmesserspitze der festen) Base werden eine viertel Minute lang mit 1.5—2 ccm einer in Bezug auf activen Sauerstoff etwa 0.9-procentigen Sulfomonopersäurelösung über freier Flamme erhitzt, abgekühlt und ein Theil der Flüssigkeit mit einem Tropfen stark verdünnten Eisenchlorids versetzt; war die Aminogruppe der Base mit einem primären Kohlenstoffatom verbunden, so tritt fast immer (s. unten) eine violetrothe, auf der Anwesenheit einer Hydroxamsäure beruhende Färbung auf; sollte dieselbe sehr schwach sein oder ganz ausbleiben, so wiederhole man den Versuch nach 30 Secunden und eventuell nochmals nach 45 Secunden langem Erhitzen. Die violetstichige Nuance der rothen Farbe, welche in gewissen Fällen (z. B. beim Isoserin) erst auf Zusatz eines Tropfens stark verdünnter Salz-

¹⁾ Ann. d. Chem. 288, 112 [1895]; s. a. Bamberger und Voss, diese Berichte 27, 1547 [1894].

²⁾ s. die Citate in den beiden vorangehenden Mittheilungen.