

Er wurde der Dampfdestillation unterworfen, wobei, neben 2.1 g harziger Materie, 0.78 g mit Wasser extrahirbares Paranitranilin zurückblieben. Im Destillat, bezw. im Kühlrohr waren ganz wenig hell citronengelbe, fast farblose Nadeln von *p*-Dinitrobenzol abgeschieden; der im Condenswasser gelöste, auch nur geringe Rest dieses Stoffs wurde mit Aether gesammelt und durch wiederholte Krystallisation, Sublimation und Dampfdestillation vollends gereinigt. Auch *Chinon* befand sich im Condensat, aber in zu geringer Menge, um isolirt werden zu können; es verrieth sich nur durch seinen Geruch.

Der zuletzt beschriebene Versuch, bei dem die Hauptmenge des Diamins unverändert blieb, zeigt, wie ausserordentlich rasch die einzelnen Oxydationsphasen durchlaufen werden.

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

#### 646. Eug. Bamberger und Rich. Seligman: Notiz über Oxydation von Aethylendiamin.

(Eingegangen am 5. November 1903.)

Da es uns nicht möglich ist, die Untersuchung des in der Ueberschrift bezeichneten Gegenstandes gemeinsam zu Ende zu führen, theilen wir die bisher erhaltenen Ergebnisse trotz ihrer Unfertigkeit mit.

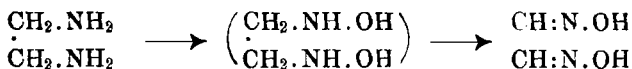
Eine mit 5 g Aethylendiaminhydrat und 216 ccm neutraler Sulfo-*monopersäure*lösung (= 2 g activem Sauerstoff) beschickte Champagnerflasche wurde in ein Bad von 40° gegeben, rasch mittels Dampf auf etwa 95° erhitzt und 8 Minuten lang auf dieser Temperatur erhalten. Der schnell abgekühlte und 15 Stunden im Eisschrank aufbewahrte Flascheninhalt gab bei 3<sup>1</sup>/<sub>2</sub>-stündiger Extraction im Hagemann'schen Apparat an Aether 0.5 g weisser Krystalle ab, welche sich als nahezu reines *Glyoxim* erwiesen. Zwei Mal aus Wasser umgelöst, schmolzen sie constant bei 178.5° (corr.); mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, lieferten sie Hydroxylamin.

0.0792 g Sbst.: 22.7 ccm N (16°, 721 mm).

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. N 31.81. Gef. N 31.63.

Directer Vergleich mit einem Controllpräparat ergab durchgängige Uebereinstimmung.

## Der Oxydationsverlauf



beweist, dass die wiederholt<sup>1)</sup> nachgewiesene Umwandelbarkeit von Aminbasen in Oxime nicht auf Monamine beschränkt ist.

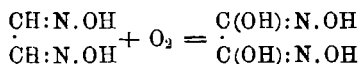
Die wässrige, vom Glyoxim befreite und durch freiwillige Verdunstung eingeeengte Lösung zeigte die Eisenreaction der *Hydroxamsäuren* in typischer und intensiver Weise, gab aber auf Zusatz von Natrium- und Kupfer-Acetat keine Fällung.

Ein zweiter Versuch war so angeordnet, dass 5 g Aethylendiaminhydrat mit 220 ccm neutraler Sulfomonopersäurelösung (1.75 g activem Sauerstoff) übergossen und die dabei eintretende Erwärmung auf etwa 35° nicht gehemmt wurde. Die zwei bis drei Minuten sich selbst überlassene Lösung gab, im Hagemann'schen Apparat extrahirt, an Aether 0.3 g mit ganz wenig Oel durchsetzte Krystalle ab (wässrige Schicht W<sub>1</sub>). Man nahm dieselben unter Zusatz einiger Tropfen Wasser mit Aether auf; die ätherische Schicht enthielt Glyoxim, während sich in der wässrigen Schicht — nach der Eisenreaction zu urtheilen — eine Hydroxamsäure befand. Auf Zusatz von Kupferacetat fiel ein voluminöser, grüner, in verdünnter Essigsäure wenig löslicher Niederschlag aus, der, gründlich ausgewaschen und dann in salzsäurehaltigem Wasser aufgelöst, auf Zusatz von Eisenchlorid eine sehr starke, violette Färbung annahm. In trockenem Zustand erhitzt, verpuffte das Kupfersalz schwach. Allem Anschein nach lag eine Hydroxamsäure vor.

Eine Säure von ähnlichen Eigenschaften und mit der Letzterwähnten wohl identisch entstand, als 8 g Glyoxim mit 112 ccm neutraler Sulfomonopersäurelösung (0.9 g Sauerstoff) langsam auf 50—60° erwärmt wurden. Nach 10 Minuten hatte sich das Oxim unter Gasentwicklung gelöst, während die Temperatur — ohne weitere Wärmezufuhr — auf 70° gestiegen war und 10 Minuten auf dieser Höhe blieb. Nach 15-stündigem Stehen wurde die Flüssigkeit freiwilliger Verdunstung überlassen, der Trockenrückstand mit wenig Wasser extrahirt und der braune Auszug einige Male mit Aether ausgeschüttelt. Dann wurde die wässrige Schicht mit Pottasche alkalisirt, mit Eisessig angesäuert und mit Kupferacetat versetzt; es fiel ein voluminöses, grünes Kupfersalz aus, das die oben erwähnten Eigenschaften zeigte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 2262 [1901]; 35, 4293, 4299 [1902]; 36, 701, 817 [1903]. Das in unserer Mittheilung diese Berichte 36, 706 [1903] beschriebene (C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>)(CH<sub>3</sub>)CH.NO<sub>2</sub> ist, was wir seiner Zeit leider übersehen hatten, vor uns auf anderem Wege schon von Konowalow erhalten worden. Siehe Richter's Lexikon der Kohlenstoffverbindungen, C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N sub 1).

Wir waren aus Zeitmangel nicht in der Lage festzustellen, ob hier eine im Sinne der Gleichung:



gebildete Oxalhydroxamsäure vorlag.

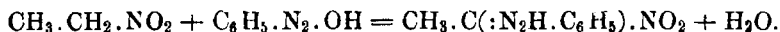
Die wässrige Schicht  $W_1$  wurde nach der Neutralisation mehrere Stunden lang mit Aether ausgeschüttelt (welcher noch geringe Mengen der durch die Eisenreaction und das schwer lösliche Kupfersalz gekennzeichneten Säure aufnahm), dann an der Luft stark eingedunstet, mit Schwefelsäure angesäuert und mit so viel geglühtem Natriumsulfat vermengt, dass ein ziemlich trockner Brei entstand. Als dieser mit kaltem, absolutem Alkohol ausgezogen wurde, ging eine Säure in Lösung, welche die Lossen'sche Eisenreaction der Hydroxamsäuren auf's intensivste zeigte, auf Zusatz von Natrium- und Kupfer-Acetate aber keinen Niederschlag gab.

Zürich. Analytisch-chem. Laborat. d. eidgenöss. Polytechnicums.

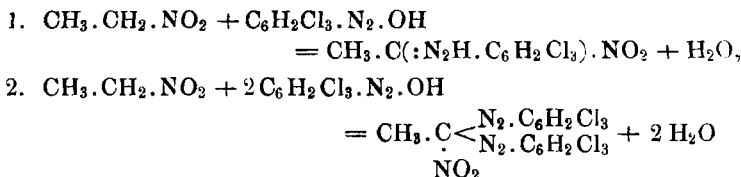
647. Eug. Bamberger und Johannes Frei: Ueber  
»gemischte« Tetrazokörper.

(Eingegangen am 5. November 1903.)

Nitroparaffine reagiren bekanntlich — analog den Phenolen — mit Diazoniumsalzen in äquimolekularem Verhältniss unter Bildung von Hydrazonen:



Gewisse (polyhalogenirte) Diazoverbindungen vereinigen sich, wie wir gefunden haben, auch im Molekularverhältniss 2:1 mit Nitroäthan; so das Trichlordiazobenzol, das auf Nitroäthan gleichzeitig im Sinne der beiden Gleichungen:



einwirkt und neben dem schon bekannten <sup>1)</sup> Nitroacetaldehyd-Trichlorphenylhydrazon (1) eine »gemischte« Tetrazoverbindung, das Bis-Tri-

<sup>1)</sup> Näheres in der Dissertation von Joh. Frei. Zürich 1900.