

Die Reduktion des Peroxyds zu Acetyl-hydroxylaminobenzaldehyd mittels Zinkstaubs und Salmiak scheint, wie die von Zeit zu Zeit an Stichproben ausgeführte Eisenreaktion vermuten läßt, möglich, aber wegen der Gefahr zu weitgehender Reduktion etwas schwierig zu sein. Ein verhältnismäßig günstiges Ergebnis wurde bei Anwendung von Zinkstaub und Wasser bei gewöhnlicher Temperatur erzielt:

Zur wäßrigen Lösung von 0.1 g »Peroxyd« in 40 ccm Wasser werden unter fast ununterbrochenem Schütteln in Abständen von je 1 Stde. dreimal je 0.3 g Zinkstaub hinzugefügt und, da Titanschwefelsäure in einer filtrierte Probe alsdann noch deutliche Gelbfärbung hervorrief, nach dem Eintragen von abermals 0.3 g des Reduktionsmittels das Schütteln noch $\frac{1}{2}$ Stde. fortgesetzt. Am nächsten Morgen wird abgesaugt und das schwach gelbliche Filtrat, das nicht mehr die Titanreaktion, wohl aber die für »Ac.« charakteristische Eisenreaktion zeigt, mit Kochsalz gesättigt und dreimal mit je 10 ccm Äther ausgezogen. Das mit geglühtem Kaliumcarbonat getrocknete Extrakt — vom größten Teil des Äthers durch Destillation, vom Rest im Luftschacht befreit — ergibt einen aus ziemlich wenig weißen Nadeln bestehenden Rückstand, der nach reichlichem Auswaschen mit kaltem Benzol (worin er schwer löslich ist) genau wie »Ac.« und wie eine Mischung mit diesem bei 130—131° schmilzt, nach der Verflüssigung bei weiterem Erhitzen (auf etwa 135°) wieder strahlig krystallinisch erstarrt, durch Soda oder Ammoniak gelb gefärbt wird, die typische Eisenreaktion des »Ac.« aufweist, kurz — mit diesem identisch ist.

Den Herren G. Raskin und Dr. Szekely, sowie Fr. Dr. Hirschberg sage ich für ihre treffliche Assistenz bei dieser größtenteils 1909 und 1910 ausgeführten und 1914 wieder aufgenommenen Untersuchung wärmsten Dank.

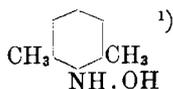
Analyt.-chem. Labor. d. Eidgen. Polytechnikums in Zürich.

66. Eug. Bamberger: Eigentümliche Wirkung schwefelsäurehaltigen Holzgeists auf ein β -Aryl-hydroxylamin.

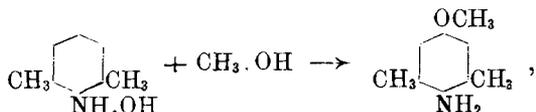
(Eingegangen am 17. November 1917.)

In einer Reihe früherer Abhandlungen habe ich gezeigt, in welcher mannigfaltiger Weise verdünnte und konzentrierte Schwefelsäure auf β -Arylhydroxylamine einwirkt. Im Folgenden wird ein Fall zur Sprache gebracht, der aus dem Rahmen der bisher auf diesem Gebiet gesammelten Erfahrungen herausfällt und daher besondere Besprechung ver-

dient. Es handelt sich um die Einwirkung schwefelsäurehaltigen Methylalkohols auf 2.6-Dimethyl-1-phenylhydroxylamin,



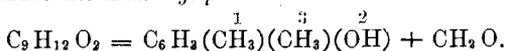
Zur Hauptsache bewegt sich auch hier die Reaktion in dem bekannten Geleise, indem sie zur Bildung von 1-Amino-2.6-dimethyl-4-methoxybenzol führt:



aber diese Base ist, wie bereits früher²⁾ einmal kurz angedeutet wurde, von äußerst geringen Mengen eines neutralen Körpers von der Formel $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$ begleitet. Dementsprechend ließ sich bei der Einwirkung von Methylalkohol und Schwefelsäure auf *o,o'*-Dimethyl-phenylhydroxylamin auch Ammoniak³⁾ nachweisen.

Über die Natur des neutralen Nebenprodukts » $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$ « läßt sich auf Grund von Versuchen, die sich wegen Materialmangels und aus andern Gründen auf ein sehr bescheidenes Maß beschränkten, Folgendes sagen: Es enthält ein Sauerstoffatom als Methoxyl, das andere offenbar in indifferenten Form, wenigstens ließ es sich durch keines der bekannten Hydroxyreagenzien (Benzoylchlorid, Acetylchlorid, Phenylcyanat) nachweisen. » $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$ « zeigt sich gegenüber siedender verdünnter Schwefelsäure oder Natronlauge widerstandsfähig. Andeutungen für das Vorhandensein einer peroxyartigen Gruppe (O.OH) ließen sich nicht wahrnehmen.

Beim Erhitzen auf 250—260° zerfällt » $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2$ « in *Formaldehyd* und das bekannte *2.6-Dimethyl-phenol*:



Ich betone, daß für sämtliche Versuche nur sehr geringe Substanzmengen zur Verfügung standen.

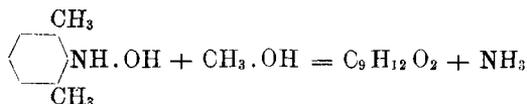
Da die im Winter 1904/05 ausgeführten und aus bestimmten Gründen vorzeitig abgebrochenen Versuche zur Fällung eines bestimm-

¹⁾ Ich habe mich nach Abschluß der folgenden Versuche vergeblich bemüht, beim Phenyl- und besonders beim Mesitylhydroxylamin ein analoges Reaktionsprodukt aufzufinden.

²⁾ B. 36, 2040 [1903].

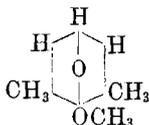
³⁾ Auch aus Mesitylhydroxylamin und Wasser entsteht Ammoniak (E. Bamberger und Rising, B. 33, 3628 [1900]). Ebenso aus Phenylhydroxylamin, Wasser und Luft (E. Bamberger, B. 33, 115, 116, [1900]).

ten Urteils über die chemische Natur des fraglichen Stoffes nicht ausreichen, so begnüge ich mich mit der Bemerkung, daß er im Sinne der Gleichung:



entsteht, die indes nichts über das Molekulargewicht aussagen soll; mehrere, nach der ebullioskopischen Methode (in Aceton) von Praktikanten des hiesigen Instituts ausgeführte Bestimmungen weisen zwar auf die Formel $(\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2)_2$ hin, sind aber zu wenig zuverlässig, als daß sie mit Sicherheit verwertet werden könnten.

Unter verschiedenen Symbolen, deren Diskussion ungebührlich viel Raum beanspruchen würde, möchte ich vor allem das bicyclische in Vorschlag bringen:



»Oxyd« $(\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}_2)_x$.

14.5 g Dimethyl-phenylhydroxylamin, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)^1(\text{CH}_3)^3(\text{NH.OH})^2$, werden in eine durch Kohlensäure entlüftete, mit Eiswasser gekühlte Mischung von 340 ccm (frisch über Kalk destilliertem) Methylalkohol und 5.8 ccm reiner konzentrierter Schwefelsäure im Verlauf von 20 Minuten eingetragen. Die zum Schluß hell-bräunlich gelbe, nach einer halben Stunde hell braunrote Lösung wird mit Kohlensäure überschichtet, mit paraffiniertem Kork verschlossen und, nachdem sie 12 Tage lang bei niederer Zimmertemperatur im Dunkeln gestanden, folgendermaßen verarbeitet:

Sie wird 2 Stunden auf dem Wasserbad unter Rückfluß gekocht, bis auf die Hälfte abdestilliert, nach dem Erkalten mit 100 ccm normalem Natron und 50 ccm Wasser versetzt und auf dem Wasserbad möglichst vom Holzgeist befreit. Auf Zusatz von 10 ccm konzentrierter Schwefelsäure und 10 ccm Wasser ist die trübe, braunrote Flüssigkeit

¹⁾ E. Bamberger und A. Rising, A. 316, 295. Aus 10 g Nitroxylol wurden nicht, wie von diesen, 6 g, sondern bestenfalls nur 4.5—4.8 g Arylhydroxylamin erhalten. Ein Teil des Nitroxylols wurde gar nicht, ein anderer überreduziert. Auch Nitroxylol entstand in kleiner Menge.

klar. Sie wird 10 mal ausgeäthert (Extrakt = S), mit zweifach-normaler Ätzlauge alkalisiert und das bei der Reaktion entstandene Ammoniak durch einen sorgfältig gereinigten Luftstrom vollständig in eine mit 2-n. Salzsäure beschickte Vorlage übergeführt. Die nach dem Abstumpfen noch stark sauer reagierende Lösung scheidet beim Alkalisieren ein tief braunrotes Öl ab, das im Verlauf des Luftdurchleitens allmählich nadlig erstarrt. Die abgesaugten Krystalle bestehen aus fast reinem Dimethylanisidin $C_6H_2(CH_3)(CH_2)(OCH_3)(NH_2)$ (Schmp. 41—42°; aus Gasolin umkrystallisiert, konstant 42,5—43°), von dem durch Ausäthern noch erhebliche Mengen von nahezu gleichem Reinheitsgrad isoliert werden können.

Das ätherische Extrakt S, mit Chlorcalcium getrocknet und vom allergrößten Teil des Lösungsmittels durch Destillation befreit, scheidet — in eine Kältemischung gestellt — fast farblose Nadelchen des »Oxyds« vom Schmp. 129—131° ab, die sich bei abgestufter Krystallisation der Mutterlauge noch erheblich vermehren. (Schmelzpunkte 128—130° und 127—129°).

Insgesamt wurden aus 87.5 g Xylylhydroxylamin, 2025 ccm absolutem Methylalkohol und 34.8 g konzentrierter Schwefelsäure erhalten:

1. »Oxyd« 4.35 g; daraus chemisch rein 3.95 g, (ein erheblicher Teil ging durch Unfall verloren). 2. Dimethyl-*p*-anisidin 71 g, fast rein. 3. Ammoniak, als Chlorammonium gewogen, aber aus bestimmten Gründen nicht quantitativ angebbar.

Das »Oxyd« erscheint aus erkaltendem Ligroin in weißen, körnigen, glänzenden Krystallen, welche — schon vorher etwas sinternd — bei 139—140° (Vorbild 130°) zu einer blaß gelblichen, etwas grünstichigen, sehr wenig trüben Flüssigkeit schmelzen. Aus verdunstender Acetonlösung erhält man wasserhelle, Kalkspat-ähnliche, glasglänzende Prismen. Löslichkeit. Alkohol: heiß sehr leicht, kalt ziemlich leicht. Ligroin: heiß leicht, kalt schwer. Benzol: heiß sehr leicht, kalt leicht. Wasser: auch heiß kaum merkbar.

Beim Verreiben mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine tief rotbraune Lösung, aus der sich (nach etwa 3 Minuten langem Stehen) beim Verdünnen mit Wasser schmutzige, bräunlich-gelbe, anscheinend amorphe Flocken ausscheiden. (Bei 250° noch nicht schmelzend, in verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe löslich).

0 1167 g Sbst: 0.3048 g CO₂, 0 0840 g H₂O.

C₉H₁₂O₂. Ber C 71.05, H 7.91.

Gef. » 71.03, » 7.99.

Die Abwesenheit von Stickstoff wurde qualitativ und quantitativ festgestellt.

Methoxylbestimmung (von E. Ormerod): 1) 0.2618 g Sbst.: 0.3936 g AgJ (19.84% OCH₃). — 2) 0.2775 g Sbst.: 0.4156 g AgJ (19.76% OCH₃).

C₆H₃(CH₃)₂.O.(OCH₃). Ber. OCH₃ 20.39.

Zersetzung des »Oxyd« C₉H₁₂O₂ beim Erhitzen.

0.15 g werden in einem auf 250—270° erhitzten Schwefelsäurebad in einem dünnen, mit Kork und passend gebogener Ableitungsröhre versehenen Reagenrohr zersetzt und die entweichenden Dämpfe über Wasser in einem Erlemeyer-Kölbchen absorbiert. Die Krystalle zeigen bei etwa 250° Siedeerscheinungen und werden allmählich unter Entwicklung von Formaldehyd-Geruch braun. Nachdem die Ausstoßung der Dämpfe nachgelassen hat, wird der Inhalt der Vorlage mit 0.1 g salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin versetzt, schwach erwärmt, abgekühlt und nach etwa 2 Minuten abgesaugt. Auf dem Filter bleiben ca. 0.05 g orangefarbige Nadelchen von *Formaldehyd-p-Nitrophenylhydrazone*, deren bei 180—180.5° liegender Schmelzpunkt sich beim Umkrystallisieren aus kochendem Benzol ebenso wenig ändert wie beim Mischen mit einem Sammlungspräparat.

Der Destillationsrückstand wird mit verdünnter Natronlauge versetzt, von dunklem Schmutz getrennt und das braune Filtrat übersäuert. Das sich abscheidende, stark phenolartig riechende Öl erstarrt — mit Wasserdampf übergetrieben — im Kühler und in der Vorlage als bald zu fast farblosen, glänzenden Nadeln (0.03 g), Schmp. 45—46°; nach einmaliger Krystallisation aus warmem Gasolin 47—48° (konstant). Feine, weiße Nadelchen, mit einem Kontrollpräparat von C₆H₃(CH₃)¹(CH₃)³(OH)² durch Schmelzpunkt und Farbreaktionen identifiziert. Im Filtrat der Nadeln findet sich noch mehr dieses Xylenols; es zeigt, mit einem Tropfen verdünntem Eisenchlorid versetzt, die charakteristische Reaktion: olivgrüne Färbung, dann Trübung und Umschlag der Farbe in rotbraun, beim Kochen Abscheidung zinnober- bis orangeroter Flocken.

Bei kurzem, etwa 2 Minuten langem Kochen mit doppeltnormaler Schwefelsäure oder doppelt-normaler Natronlauge, denen jedesmal so viel Alkohol zugesetzt wurde, daß eine klare Lösung entstand, veränderte sich das »Oxyd« nicht wesentlich. Auch Benzoylierungsversuche — mit dem in zweifach-normaler Natronlauge suspendierten oder in Pyridin gelösten »Oxyd« bei Zimmertemperatur ausgeführt — ergaben ein negatives Resultat. Bei kurzem Erhitzen einer mit wasserfreiem Natriumacetat (oder auch mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure) versetzten Lösung in Essigsäureanhydrid oder beim

Kochen mit Acetylchlorid wurde keine Acetylierung erzielt. Ebenso wenig führte Erhitzen mit der äquimolekularen Menge Phenylcyanat auf 160° eine Veränderung herbei.

Meinem (früheren) Privatassistenten Dr. Emil Reber spreche ich meinen wärmsten Dank aus.

Analyt.-chem. Laborat. d. Eidgenöss. Polytechnikums in Zürich.

67. Eug. Bamberger: Notiz über die Diazotierung des Nitroso-benzols.

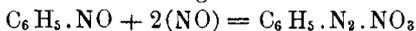
(Eingegangen am 17. November 1917.)

Wie ich vor längerer Zeit¹⁾ beiläufig erwähnte, wird Nitrosobenzol (ebenso wie andere C-Nitrosoverbindungen) durch »salpetrige Säure« diazotiert. Hier der experimentelle Beleg:

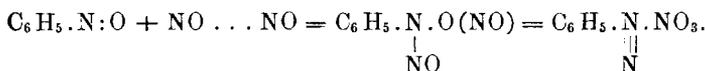
2.8 g Nitrosobenzol werden in 30 ccm schwach warmem Eisessig unter Rückflußkühlung gelöst, mit einigen Tropfen Wasser versetzt und zu dieser Lösung nach Abkühlung auf 0° eine sehr konzentrierte, wäßrige Lösung von 5.9 g Natriumnitrit (3 Mol.) unter Umrühren hinzugetropt; salpetrige Säure ist bereits bei Beginn der Reaktion nachweisbar. Man läßt zum Schluß noch $\frac{3}{4}$ Stunde im Schnee stehen (Gesamtdauer 1 Stunde), verdünnt mit Eiswasser, stumpft unter Kühlung mit Ätznatron ab, filtriert die noch saure Flüssigkeit von schwarzem, nach Nitrosobenzol riechendem Harz und gießt unter Umrühren in eine Lösung von 4 g β -Naphthol in verdünnter Natronlauge. Gewicht des ausgeschiedenen Phenylazo- β -naphthols 5.5 g; berechnet 6.44 g. Ausbeute also gegen 85 % der Theorie. Schmelzpunkt des rohen Farbstoffs 127.5--128.5°.

Welches ist das wirksame Agens bei der Diazotierung? NO, NO₂ oder HNO₂?

Daß aus Nitrosobenzol und Stickoxyd Phenyldiazoniumnitrat entsteht, ist schon seit mehr als 20 Jahren bekannt²⁾; man erhält 60—70 % der nach der Gleichung:



berechneten Menge. Vielleicht entsteht dabei als Zwischenprodukt ein Nitrosamin:



¹⁾ B. 30, 508 [1897]; 32, 217 [1899]. Vierteljahrsschrift der Züricher Naturforsch. Ges. 41, 183 [1896]. Die Diazotierung einer Nitrosoverbindung ist zuerst von Jäger (B. 8, 894 [1875]) beim Nitrosophenol beobachtet worden, welches indes zur Klasse der tautomeren Verbindungen gehört.

²⁾ E. Bamberger, B. 30, 508 [1897].