

119. Eug. Bamberger und Alexander Landau: *N*-Phenylhydroxylamin und Dimethylsulfat.

(Eingegangen am 24. März 1919.)

Da frühere Versuche¹⁾ zur Darstellung von Alkyläthern des *N*-Phenylhydroxylamins unter Anwendung von Jodmethyl, Brommethyl und Diazomethan nicht zum Ziel geführt hatten, nahmen wir — da diese Äther für die Theorie der Arylhydroxylamin-Umlagerungen²⁾ von gewisser Bedeutung sind — den Gegenstand (1911) unter Anwendung von Dimethylsulfat wieder auf, ohne jedoch auch diesmal — wie von vornherein bemerkt sei — der gesuchten Äther habhaft werden zu können. Immerhin ist es, wie aus dem experimentellen Teil zu ersehen, nicht unwahrscheinlich, daß sie bei der von uns benutzten Versuchsanordnung in geringer Menge entstehen und bei gründlicherer Ausarbeitung vielleicht in reinem Zustand isoliert werden können.

Die Mehrzahl der Versuche wurde mit einer wäßrigen Lösung bzw. Suspension von Phenylhydroxylamin unter Zusatz von Natriumbicarbonat bei etwa 0° ausgeführt.

Das unter diesen Umständen am leichtesten als solches und in reiner Form isolierbare Reaktionsprodukt ist nicht ein Methyl-, sondern ein *Methylenäther des N-Phenylhydroxylamins* von der Formel $\text{CH}_2[\text{N}(\text{OH})\cdot\text{C}_6\text{H}_5]$.

Dies Ergebnis ist zwar befremdend, aber nicht grundsätzlich neu, denn bereits E. Bamberger und F. Tschirner³⁾ haben bei der Methylierung des Phenylhydroxylamins mit Diazomethan — also einem ebenfalls spezifischen Methylierungsmittel — unerwarteterweise statt des Methyläthers den Methylenäther erhalten, denselben Äther, der auch aus Formaldehyd und Phenylhydroxylamin⁴⁾ entsteht. Ein Versuch zur Erklärung dieser sonderbaren Tatsache findet sich im Anhang I des allgemeinen Teils.

Neben dem Methylen-di-*N*-phenylhydroxylamin wurden geringe Mengen *Azoxybenzol*, *Anilin*, *Monomethyl-anilin* und *Dimethyl-anilin* aufgefunden. Ob die Methylaniline als Methylierungsprodukte des Anilins anzusprechen oder aus der Zersetzung des Phenylhydroxylamin-*N*-methyläthers, $\text{Ph}\cdot\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{OH}$, hervorgegangen sind, was uns wahrscheinlicher dünkt, muß dahingestellt bleiben.

¹⁾ Vergl. die folgende Mitteilung.

²⁾ B. 33, 3612, 3622 [1900]; 34, 65 [1901]; 40, 1896, 1908, 1909, 1918 [1907].

³⁾ B. 33, 955 [1900].

⁴⁾ B. 33, 941 [1900].

Das Methylen-diphenylhydroxylamin wird von einer andern Base begleitet, die ohne Zweifel erst während der Verarbeitung aus ersterem entsteht und als der ebenfalls bereits bekannte *Glyoxim-N-phenyläther*, $C_6H_5.N:CH-HC:N.C_6H_5$, erkannt wurde¹⁾. Seine Beziehun-

gen zum Methylenäther sind zwar bereits in einer früheren²⁾ Abhandlung besprochen, ohne daß jedoch damals die Frage nach der Umwandlung eines Gemischs von Formaldehyd und Phenylhydroxylamin in den *Glyoxim-N-phenyläther* nach allen Richtungen erörtert wurde. Diese Lücke wird im Anhang II des allgemeinen Teils ausgefüllt.

Im übrigen entsteht eine Reihe teils ölig, teils krystallisierter Reaktionsprodukte — alle in so geringer Menge, daß Versuche zur Aufklärung ihrer chemischen Natur von vornherein aussichtslos erschienen. Unter ihnen befindet sich eine bei etwa 132° schmelzende, in farblosen Blättchen krystallisierende, sehr schwer in Äther lösliche Base, deren Eigenschaften in mancher Beziehung an Diphenyl-*N*-oxyformamidin, $CH \leq \begin{matrix} N(OH).Ph \\ NPh \end{matrix}$, erinnern. Die Entstehung dieses Amidins aus Methylen-diphenylhydroxylamin ist tatsächlich von E. Bamberger und F. Tschirner⁴⁾ nachgewiesen.

Der direkte Vergleich und die mikroanalytisch ermittelte, prozentuale Zusammensetzung wies indes erhebliche Unterschiede zwischen Diphenyl-oxy-formamidin und der erwähnten Base auf. Man wird der Frage nach ihrer chemischen Natur erst näher treten können, wenn sie in experimentablen Mengen und vor allem im Zustand hinreichend verbürgter Reinheit vorliegt.

Noch unsicherer ist unser Urteil über ein weiteres, nicht nur in Äther, sondern auch in siedendem Alkohol und Aceton sehr schwer lösliches, ebenfalls durch Krystallisationsvermögen ausgezeichnetes Reaktionsprodukt vom ungefähren Schmp. 232°. Die anfängliche Vermutung seiner Identität mit Diphenyl-harnstoff hat näherer Prüfung nicht standgehalten. Eine Umlagerung des Methylen-diphenyl-

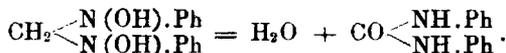
¹⁾ E. Bamberger, Vierteljahresschrift der Züricher Naturf.-Ges. 1896, 178 und Dissert. meines Schülers K. Blaskopf [Zürich (Wien) 1895, 63]; v. Pechmann, B. 30, 2461, 2871, 2875 [1897]. E. Bamberger, B. 33, 944 [1900]. — Ich formuliere die *N*-Äther der Aldoxime im Text nicht nach E. Beckmann, B. 22, 429, 514, 1531 [1889] und Behrend und Leuchs, B. 22, 617 [1889], sondern nach A. Angeli.

²⁾ Siehe die Zitate 3 und 4 auf voriger Seite.

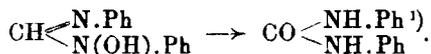
³⁾ E. Bamberger und F. Tschirner, B. 35, 714, 719 [1902].

⁴⁾ l. c., S. 718.

hydroxylamins in diesen Harnstoff würde dem Erfahrungsbereich bekannter Arylhydroxylamin-Umlagerungen angehören:



Wir erinnern, um nur ein Beispiel zu nennen, an die Umlagerung des Diphenyl-oxy-formamidins in Diphenylharnstoff:



Unter sonstigen Nebenprodukten erscheint noch eins erwähnenswert: eine bisher nur in öligem Zustand erhaltene und sicherlich nicht reine Base, in der der gesuchte *N*-Methyläther, $\text{Ph.N}(\text{CH}_2).\text{OH}$, enthalten sein könnte. Das Öl zeigt nicht den Geruch nach Methylanilinen, nimmt ihn aber beim Stehen oder bei der Behandlung mit kochender, verdünnter Schwefeläure an, reduziert Fehlings Reagens und gibt (wie Phenyl-hydroxylamin) in alkoholischer Lösung auf Zusatz von konzentrierter Natronlauge Azobenzol, entwickelt jedoch nicht (wie Phenyl-hydroxylamin) mit Luft und Ätzelauge den Geruch des Nitro-benzols²⁾.

Wir haben die verschiedenen Nebenprodukte trotz der Unzulänglichkeit unserer Versuche erwähnt, weil künftige Bearbeiter des gleichen Gegenstandes vielleicht Nutzen aus unsern Andeutungen ziehen können.

Summiert man die Gewichte aller bisher erwähnten oder ange deuteten Stoffe, so bleibt ein sehr erheblicher Fehlbetrag, der auf das Vorhandensein weiterer Reaktionsprodukte hindeutet, die sich der wäßrigen Lösung nicht mit Äther oder gewissen anderen Mitteln entziehen lassen. Um einen Fingerzeig zu erhalten, in welcher Richtung sich die weitere Untersuchung zu bewegen hat, versetzten wir einen Teil der von ätherlöslichen Stoffen befreiten Lösung mit Schwefelsäure und Natriumnitrit. Es fiel gelber, krystalliner Niederschlag vom Schmp. 162° aus. Mit Zinn und Salzsäure erhitzt, lieferte er eine farblose Lösung von den typischen Farb- und Geruchsreaktionen der *p*-Diamine. Kein Zweifel: die bei 162° schmelzenden Krystalle müssen *p*-Nitro-dimethylanilin sein. Direkter Vergleich mit einem Sammlungspräparat ergab in der Tat durchgehende Übereinstimmung. Die Analyse bestätigte sie. Im Filtrat des *p*-Nitro-dimethylanilins findet sich die isomere *ortho*-Verbindung.

¹⁾ E. Bamberger und H. Destraz, B. 35, 1875 [1902].

²⁾ Alle dieses Nebenprodukt betreffenden Angaben werden mit größtem Vorbehalt gemacht, da zu den Versuchen ganz unreines Material und winzige Mengen verwendet werden mußten.

Aus Phenyl-hydroxylamin und Dimethylsulfat entsteht also — und zwar in solcher Menge, daß alles übrige dagegen zurücktritt — eine Substanz, die die Eigenschaft besitzt, durch salpetrige Säure in *p*- und *o*-Nitro-dimethylanilin umgewandelt zu werden. Es gibt unseres Wissens nur eine solche Substanz: das Dimethylanilin-*N*-oxyd¹⁾. Wir versetzten daher den nach der Nitrosierung verbliebenen Rest der wäßrigen Lösung mit Pikrinsäure und erhielten tatsächlich einen aus pikrinsaurem *Dimethylanilinoxid* bestehenden Niederschlag. Seine Überführung in die zerfließlichen Krystalle der freien Ammoniumbase beseitigte jeden Zweifel an seiner Natur.

Auffallend und genauer Nachprüfung bedürftig ist die in der Mehrzahl unserer Versuche — nicht immer — gemachte Beobachtung, daß die Menge des Dimethylanilin-oxyds im Verlauf von Tagen oder auch Wochen zunahm, wenn die vom Methylendiphenylhydroxylamin abfiltrierte und von ätherlöslichen Stoffen befreite Lösung sich selbst überlassen blieb. Ob ein im Äther unlösliches Zwischenprodukt — etwa durch Anlagerung von Dimethylsulfat an Phenyl-hydroxylamin — entsteht, das in meßbarer Zeit in Dimethylanilin-oxyd und einen anderen Bestandteil dissoziiert²⁾?

Die Bildung von Dimethylanilin-oxyd bei der Methylierung des Phenylhydroxylamins läßt sich am einfachsten auf die Tautomerie³⁾



zurückführen, auf die der eine von uns wiederholt hingewiesen hat⁴⁾.

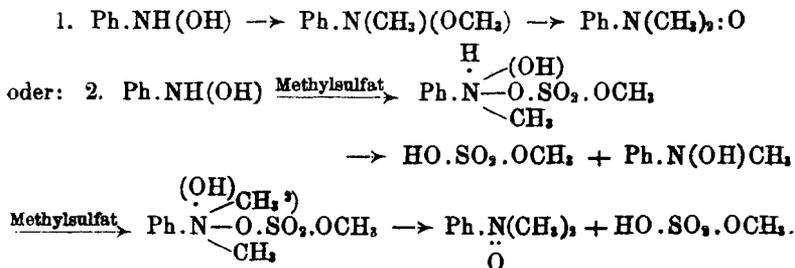
¹⁾ B. 32, 346 und besonders 1885 [1899].

²⁾ Vergl. Formelreihe 2, S. 1097.

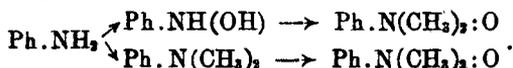
³⁾ B. 32, 343, 346, 1159, 1677, 1882 [1899]; A. 311, 79, 82 [1899]; B. 34, 12 [1901]; 35, 706 (Note) [1902]; 48, 547 (Note 1) [1915].

⁴⁾ Soviel ich sehe, ist die Tautomerie von Hydroxylaminen und Amin-oxyden zum ersten Mal 1896 und 1897 (vergl. Bamberger, B. 48, 547, Note 1 [1915]) im Fall des Phenylhydroxylamins und des Dimethylanilin-oxyds, dann von Hantzsch und Hilland 1898 beim Hydroxylamin selbst (B. 31, 2058 [1898]) in Erwägung gezogen und der Hypothese zuerst von diesen ($\text{NH}_2\text{OH} \rightarrow \text{N}(\text{CH}_2)_2\text{:O}$), bald darauf auch von Mamlock und Wolfenstein (B. 34, 2499 [1901]: $\text{NH}_2\text{OH} \rightarrow \text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{O}$) eine experimentelle Grundlage gegeben worden. Die Arbeiten der genannten Forscherpaare wurden mir durch einen Zufall erst wieder in Erinnerung gebracht, nachdem wir bereits das Dimethylanilin-oxyd aus Phenyl-hydroxylamin durch Methylierung erhalten hatten. Zur Entschuldigung bemerke ich ausdrücklich — auch für die Zukunft —, daß ich die chemische Literatur seit 1904 nur ganz oberflächlich und unregelmäßig, seit 1914 überhaupt nicht mehr berücksichtigen kann. Die in meinen neueren Veröffentlichungen angeführten Zitate

Selbstredend ist aber die Umwandlung von Phenyl-hydroxylamin in Dimethylanilin-oxyd auch ohne Tautomerie-Hypothese verständlich:



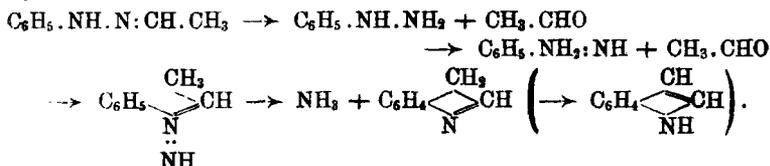
Wie man den Vorgang auch deutet, Tatsache ist, daß Dimethylanilin-oxyd auf zweierlei Art aus Anilin erhalten werden kann: durch Oxydation von Phenylhydroxylamin²⁾ und nachträgliche Methylierung oder — in umgekehrter Reihenfolge — durch Methylierung von Anilin und nachträgliche Oxydation³⁾:



Vermischt man Phenyl-hydroxylamin und Dimethylsulfat ohne Verdünnungsmittel bei ziemlich niedriger Zimmertemperatur, so erfolgt — bei Anwendung von etwa 30 g Phenylhydroxylamin — nach kurzem Stehen eine so gewaltsame Einwirkung, daß das Glasgefäß zertrüm-

entstammen Notizen aus älteren Laboratoriumsheften oder sind Privatmitteilungen befreundeter Fachgenossen zu verdanken.

Wenn das Phenyl-hydroxylamin tautomer ist, so scheint mir bei dem strukturanalogen Phenylhydrazin die Annahme einer gleichartigen Tautomerie ($\text{Ph.NH(NH}_2\text{)} \rightleftharpoons \text{Ph.NH}_2\text{:NH}$) nicht nur berechtigt, sondern in gewissen Fällen auch zweckmäßig, z. B. zur Erklärung von Fischers Indol-Synthese:



Wer sich hierbei mit der Hypothese einer primären Hydrolyse des Hydrazons nicht befreunden kann, mag eine Umlagerung: $\text{Ph.NH.N:CH.CH}_3 \rightarrow \text{Ph.N(:NH):CH.CH}_3$ annehmen, die nicht ohne gewisse Analogie ist (Cyclohexan \rightarrow Methyl-cyclopentan).

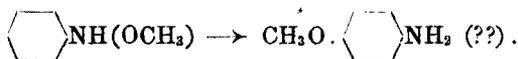
²⁾ E. Bamberger und F. Tschirner, B. 32, 1882 [1899].

³⁾ E. Bamberger und F. Tschirner, B. 31, 1524 [1898]; 32, 1675 [1899]; A 311, 78 [1899].

mert wird. Durch Verdünnen mit Äther und Kühlung mit Eis-Kochsalz wird der Prozeß verlangsamt, so daß er in seinen Hauptzügen verfolgbare ist. Auch unter diesen Umständen bilden sich: Dimethylanilin-oxyd, Methylen-diphenylhydroxylamin, geringe Mengen von Anilin, Methyl-anilinen, Azoxybenzol und Stoffe unaufgeklärter Natur. Da kein Natriumbicarbonat zugegen ist, entzieht sich ein Teil des Phenylhydroxylamins in Form seines methylschwefelsauren Salzes der Einwirkung; einzelne Partien des letzteren krystallisieren häufig aus der sich allmählich unter der ätherischen Lösung abscheidenden, sirupösen, rotbraunen Ölschicht in Form massiver, spielend in Wasser löslicher Prismen aus. (Schmelzpunkt der daraus abgetrennten Base 80—81°.)

Die in Wasser¹⁾ leicht lösliche Ölschicht ergibt 26 % (des Phenylhydroxylamins) Dimethylanilin-oxyd; man erhält erheblich weniger als bei Verarbeitung wäßriger Lösungen in Gegenwart von Bicarbonat.

In dem erwähnten rotbraunen Sirup²⁾ befindet sich auch ein Öl, das *möglicherweise* den *O*-Äther, Ph.NH(OCH₃), in Form seines Methylsulfats enthält. Wenn es mit verdünnter Schwefelsäure einige Minuten gekocht und nach dem Alkalisieren erhitzt wird, geht mit Wasserdampf eine in Säuren leicht lösliche Base über, die durch Eisenchlorid violett gefärbt wird und beim Erhitzen mit demselben Reagens starken Chinongeruch entwickelt — beides Eigenschaften, die dem *p*-Anisidin³⁾, nicht aber den Methyl-anilinen, zukommen:



Unsere Bemühungen zur Darstellung eines Phenylhydroxylaminäthers schlossen wir noch einen Versuch mit nascentem Phenylhydroxylamin an. Wir reduzierten Nitrobenzol mit Zinkstaub und Salmiak bei Gegenwart von Dimethylsulfat. Das Ergebnis war das gleiche: als Hauptprodukt entstand auch hier Dimethylanilin-oxyd, neben ihm Methylen-diphenylhydroxylamin (und im besonderen Fall etwas *N*-Phenyl-glyoximäther), ferner Phenylhydroxylamin und im übrigen geringe Mengen von Anilin, Mono- und Dimethylanilin — vermutlich auch etwas Azoxybenzol, worauf nicht geprüft wurde.

Anhang I.

Bildung von Methylen-diphenylhydroxylamin aus Diazomethan und Phenylhydroxylamin.

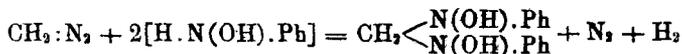
Den früheren Bemerkungen⁴⁾ über diesen Gegenstand fügt der eine von uns (E. Bamberger) die folgenden hinzu, die sich auch

¹⁾ Bisweilen blieb etwas Harz beim Lösen in Wasser zurück.

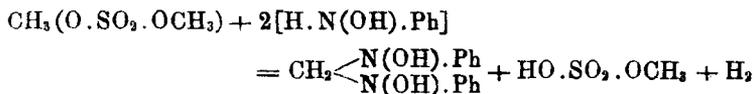
²⁾ Vielleicht auch in der darüber lagernden Ätherlösung.

³⁾ Vergl. die folgende Mitteilung. ⁴⁾ B. 33, 941, 955 [1900].

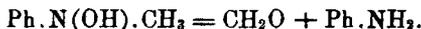
auf die Wirkungsart des Methylsulfats beziehen. Die Gleichungen:



oder die prinzipiell gleichartige:



sind die summarische Zusammenfassung von Teilvorgängen. Der erste derselben besteht in normaler Methylierung, d. h. in der Bildung von V-Methyl-phenylhydroxylamin. Dieser hypothetische Äther zerfällt von selbst (sofort oder allmählich) in Formaldehyd und Anilin, das sowohl früher¹⁾ als auch jetzt²⁾ von uns nachgewiesen wurde³⁾:



Der Formaldehyd kondensiert sich alsdann mit Phenyl-hydroxylamin zu Methylene-diphenylhydroxylamin⁴⁾. Daher erhält man die nämlichen Produkte, gleichviel, ob man ein spezifisches Methylierungsmittel (Diazomethan resp. Methylsulfat) oder aber Formaldehyd auf Phenyl-hydroxylamin zur Einwirkung bringt.

Daß ein Arylhydroxylamin-*N*-methyläther in hervorragendem Maße zur Spaltung in Formaldehyd und Arylamin befähigt ist (intramolekulare Oxydation und Reduktion), läßt sich auf Grund früherer Erfahrungen mit Sicherheit voraussehen⁵⁾.

¹⁾ l. c. 955, 957. ²⁾ s. oben, S. 1093.

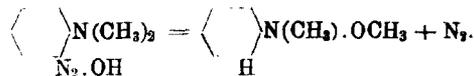
³⁾ Auch das Anilin dürfte z. T. mit dem Formaldehyd reagieren — etwa unter Bildung von Methylenanilin oder Methylendianilid, das allerdings weder von Bamberger-Tschirner (B. 33, 955 [1900]) noch von uns beobachtet wurde, aber wohl übersehen sein kann.

⁴⁾ B. 33, 941 [1900].

⁵⁾ Vergl. z. B. B. 32, 1886 [1899]; 34, 14 (auch Note 2 daselbst), 16 [1901]; 35, 704, 706 Note 1 [1902]; 41, 3294 [1908] und dortige Zitate. Ferner zerfällt das Diazoniumsalz des *o*-Amino-dimethylanilins sehr leicht in Formaldehyd, Methyl-anilin und Stickstoff (B. 32, 1903 [1899]):



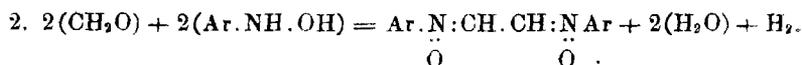
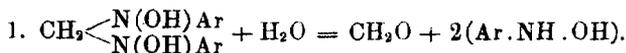
»wobei vielleicht zuerst ein Dimethyläther des Phenyl-hydroxylamins entsteht (ibid. S. 1904)«:



Anhang II.

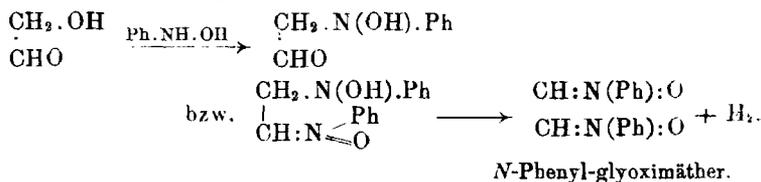
Beziehungen zwischen Methylen-diarylhydroxylaminen
und Glyoxim-*N*-aryläthern.

Die Methylen-diarylhydroxylamine gehen auffallend leicht, z. B. unter der Einwirkung von kochendem Wasser oder — wie nachträglich hinzugefügt sei — von heißem Alkohol in die *N*-Aryläther des Glyoxims über¹⁾. Die Umwandlung besteht im hydrolytischen Zerfall der Methylenverbindung in Formaldehyd und Arylhydroxylamin und dem Zusammenschluß dieser Spaltstücke zum *N*-Arylglyoxim:



Wie dieser Zusammenschluß erfolgt, erhellt aus der Beobachtung v. Pechmanns²⁾, daß sich Formaldehyd in essigsaurer Lösung unter der Einwirkung von Phenylhydrazin in Glyoxalosazon umwandelt. Nach ihm wird Formaldehyd »wohl durch das Hydrazin (nicht durch Essigsäure, was v. Pechmann ebenfalls für möglich hält) zu Glykolaldehyd polymerisiert, der nach E. Fischer mit Phenylhydrazin Glyoxalosazon gibt«. Wie v. Pechmann mit Recht hinzuzufügt³⁾, »bildet die von E. Bamberger entdeckte Reaktion zwischen Formaldehyd und Phenylhydroxylamin — im Effekt — das Analogon der Entstehung von Glyoxalosazon aus Formaldehyd und Phenylhydrazin«. Der nämliche *N*-Phenylglyoximäther entsteht nach v. Pechmann »auch aus Glyoxal und Phenylhydroxylamin, entsprechend der Bildung von Glyoxalosazon aus Glyoxal und Phenylhydrazin«.

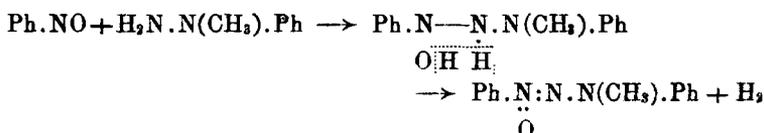
Den Übergang des Glykolaldehyds in *N*-Phenylglyoximäther stelle ich folgendermaßen dar:



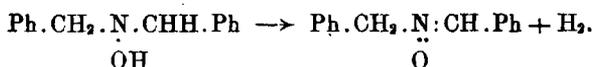
Der Wasserstoff wird zur Reduktion einer weiteren Molekel Phenylhydroxylamin verwendet.

¹⁾ B. 33, 943 [1900]. ²⁾ B. 30, 2459 [1897]. ³⁾ B. 30, 2872 [1897].

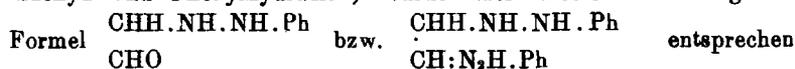
Ein Seitenstück zu diesem Vorgang sehe ich in der Wechselwirkung zwischen Nitroso-benzol und *as.* Methyl-phenyl-hydrazin¹⁾:



und besonders in der Oxydation des β -Dibenzyl-hydroxylamins zu »Benzyl-isobenzaldoxim«²⁾:



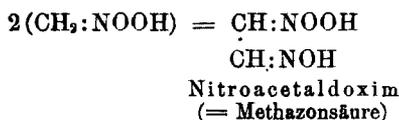
Das primäre (nicht isolierte) Kondensationsprodukt aus Glykolaldehyd und Phenylhydrazin³⁾ würde nach dieser Auffassung der



und spontan in Wasserstoff und CH:N.NH.Ph zerfallen.
 CH:N.NH.Ph

Ich nehme an, daß bei beiden Reaktionen, derjenigen v. Pechmanns und der meinigen, das Phenyl-hydrazin bzw. das Phenyl-hydroxylamin vermöge ihrer (schwach) basischen Eigenschaften die Polymerisation des Formaldehyds zu Glykolaldehyd bewirken, also eine ähnliche Rolle spielen, wie etwa Calcium- oder Bleihydroxyd bei der Synthese von Zucker aus Formaldehyd.

Hier darf eine scheinbar fernliegende, in Wirklichkeit aber vielleicht wesensverwandte Reaktion angeführt werden, zumal sie im unterzeichneten Institut von W. Meister⁴⁾ auf meine Veranlassung und zum Teil noch unter meiner persönlichen Leitung studiert wurde: die Kondensation des Nitromethans zu Methazonsäure durch Natriumhydroxyd. Sie vollzieht sich gemäß der Gleichung:

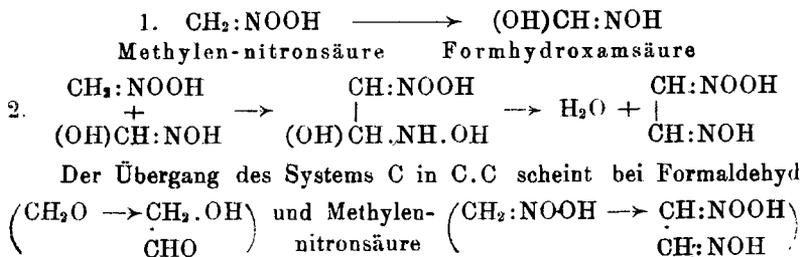


und zwar wahrscheinlich folgendermaßen:

¹⁾ B. 32, 3555 [1899]; vergl. auch Wohl und Aue, B. 34, 2442 [1901]; 36, 4135 [1903]; E. Bamberger und Ham, A. 382, 88 [1911].

²⁾ Behrend und Leuchs, A. 257, 222 [1890]. Bereits zitiert von Stiegelmann und mir, B. 32, 3555 [1899]; s. a. Bamberger und Ham, A. 382, 88, Fußnote 2 [1911].

³⁾ v. Pechmann, B. 30, 2459 [1897]. ⁴⁾ B. 40, 3435 [1907].



prinzipiell gleichartig zu sein, nur daß im letzteren Fall die bei verschiedenen Nitronsäuren tatsächlich festgestellte ¹⁾ Umlagerung in die Hydroxamsäure der Kondensation vorangeht.

Versuche.

68.5 g fein zerriebenes Phenyl-hydroxylamin (1 Mol.) werden in 1900 ccm Wasser suspendiert und nach und nach bei 1—2° mit 112 g (1½ Mol.) reinem Dimethylsulfat (Kahlbaum) und 75 g Natriumbicarbonat umschichtig versetzt; zum Schluß wird kräftig geschüttelt und alle paar Minuten der Kork entfernt, um der lebhaft entwickelten Kohlensäure den Austritt zu gestatten. Das Phenyl-hydroxylamin geht allmählich in Lösung, während sich bereits gegen Ende ein braungelbes, nach einigen Minuten zu Krystallen erstarrendes Öl abscheidet. Man saugt die Krystalle (2.72 g vom Schmp. 94°) ab wäscht sie in gepulvertem Zustand zur Beseitigung von etwas Azoxybenzol mit Gasolin und fügt sie denen hinzu, die sich aus dem Filtrat bei Zimmertemperatur im Laufe der nächsten zwei Tage abscheiden; letztere (10.2 g) sind sogleich farblos und schmelzen bei 102°. Die vereinigten Krystalle nehmen, wenn sie aus kochendem Alkohol umgelöst, in Chloroform aufgenommen und mit Gasolin wieder gefällt werden, den konstanten Schmp. 106.5° an. Farblose, glänzende Nadeln, in Bezug auf Schmelzpunkt (auch der Mischung) und sämtliche Reaktionen identisch mit dem zu direktem Vergleich ²⁾ herangezogenen

N, N'-Methylen-N-diphenylhydroxylamin, CH₂[N(OH).Ph]₂.

1. 0.1241 g Sbst.: 0.3095 g CO₂, 0.0659 g H₂O. — 2. Zahlen nicht aufzufinden. — 3. 0.1134 g Sbst.: 12.6 ccm N (17°, 717 mm).

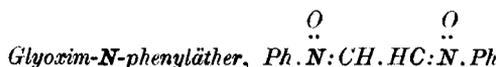
C₁₂H₁₄N₂O₂. Ber. C 67.87, H 6.09, N 12.17.
Gef. » 68.04, 67.69, » 5.09, 6.25, » 12.09.

Die beim Umkrystallisieren des Methylenäthers abfallende, alkoholische Mutterlauge wurde ½ Stunde auf dem Wasserbad erhitzt.

¹⁾ E. Bamberger und E. Rüst, B. 35, 45 [1902].

²⁾ B. 33, 941, 955 [1900].

Beim Erkalten scheiden sich goldgelbe, seidenglänzende Nadeln (Schmp. 179°) aus, die nach einmaliger Krystallisation aus siedendem Alkohol konstant bei 128.5° schmelzen und sich als



erweisen¹⁾.

Direkter Vergleich mit einem Sammlungspräparat, hydrolytische Abspaltung von Glyoxal beim Erhitzen mit doppelt normaler Schwefelsäure (in Form des Osazons isoliert) und folgende Analyse beweisen die Identität:

0.1244 g Sbst.: 0.3184 g CO₂, 0.0586 g H₂O.
 C₁₄H₁₂N₂O₂. Ber. C 70.0, H 5.0.
 Gef. » 69.8, » 5.23.

Nach früheren Beobachtungen unterliegt es keinem Zweifel, daß der Glyoxim-N-phenyläther erst durch die Wirkung des heißen Alkohols auf das Methylen-diphenylhydroxylamin erzeugt wird.

Aus dem stark nach Methyl-anilinen riechenden Filtrat jener zwei direkt abgeschiedenen Krystallfraktionen des Methylen-diphenylhydroxylamins sondert sich im Verlauf dreiwöchigen Stehens bei gewöhnlicher Temperatur am Boden und an der Wandung ein braunrotes Öl ab, in dem braungelbe, flache, sägezahnartig begrenzte Krystalle eingebettet sind. Man trennt sie von der später (S. 1106) zu besprechenden wäßrigen Lösung L, verreibt den Filterinhalt mit wenig eisgekühltem Äther (Ätherlösung C) und unterwirft die dabei zurückbleibenden, in Äther sehr schwer löslichen, braungelben Krystalle (1.77 g, Schmp. 118°) einer systematisch durchgeführten Krystallisation aus kochendem Alkohol, aus dem sie sich beim Abkühlen reichlich abscheiden. Die zuerst abfallenden Mutterlauge ergeben noch 0.18 g fast reinen Glyoxim-N-phenyläther. Auf ziemlich mühsame Weise erhält man (anfangs schwach gelbe, schließlich) farblose, atlasglänzende Blättchen, die zum Zweck der Analyse aus Chloroform umkrystallisiert werden, nachdem sie zuvor durch Anfällen ihrer Benzollösung mit Gasolin und nachfolgendes Anspritzen der Acetonlösung mit Wasser gereinigt sind. Sie scheiden sich aus Chloroform, das sie auch bei Siedehitze nicht eben leicht löst, beim Erkalten größtenteils aus. Der stark vom Erhitzungstempo abhängige Schmelzpunkt liegt bei 132.5° (Vorbad 120°). Konstanz wahrscheinlich, aber nicht ganz sicher.

Es darf nicht unerwähnt bleiben, daß das Präparat, bevor es (in Graz) mikro-analysiert wurde, etwa acht Tage im verkorkten Glas aufbewahrt blieb und sich dabei offensichtlich ein wenig zersetzte.

0.00549 g Sbst.: 0.01431 g CO₂, 0.00314 g H₂O. — 0.00305 g Sbst.: 0.343 ccm N (18°, 712 mm). — 0.00379 g Sbst.: 0.431 ccm N (21°, 712 mm)
 C 71.09, H 6.36, N 12.09, 12.05.

¹⁾ B. 30, 2461, 2875 [1897]; 33, 949 [1900].

Die folgenden Reaktionen, im Mikro-Reagensglas mit einer nur einige Male aus siedendem Alkohol umkrystallisierten, noch strohgelb gefärbten und sicherlich nicht ganz reinen Probe ausgeführt, dürften von denen des gründlicher gereinigten Präparats, das für die drei Mikro-Analysen verbraucht wurde, nicht unerheblich abweichen:

1. In verdünnter Salzsäure leicht löslich; auf Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Salzsäure scheiden sich — besonders beim Reiben mit dem Glasstab — an der Wandung »Striche« ab: krystallinische Krusten des Chlorhydrats, leicht in Wasser löslich. Nach Zugabe von etwas doppelt-normaler Schwefelsäure und teilweiser Neutralisation mit Natronlauge entsteht eine krystallinische Fällung, wohl bedingt durch Aussalzen des Sulfats. Beim Alkalisieren Fällung weißer Flocken (anscheinend unveränderte Base).

2. Zusatz von Ferrichlorid zur sauren Lösung erzeugt Geruch nach Nitrosobenzol.

3. Kochendes Wasser löst nur äußerst wenig; Mercurichlorid bewirkt in der abgekühlten und filtrierten Lösung schwache Trübung.

4. Eine Spur sehr verdünntes Ferrichlorid färbt die alkoholische Lösung zuerst indigblau, dann grün, gelbgrün, schwach gelb; beim Stehen wird die Farbe grauviolett, mit mehr Eisenchlorid grün. Beim Verdünnen mit Wasser violettblau.

5. Alkoholisches Silbernitrat ruft in der alkoholischen Lösung zunächst Trübung (keine Färbung), dann Abscheidung von metallischem Silber hervor.

6. Alkoholisches Cupriacetat erzeugt in der alkoholischen Lösung gelbbraune Fällung.

7. Eine Probe der durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure hergestellten Lösung gibt mit Fehlings Reagens nach dem Alkalisieren (dem Aussehen nach) eine Fällung von Cuprohydroxyd und deutlichen Geruch nach Nitrosobenzol. Der Rest der schwefelsauren Lösung wurde gekocht (violettrosa Färbung), abgekühlt und halbiert.

a) alkalisiert und mit Luft geschüttelt: Violett (*p*-Amino-phenol?),

b) mit Ferrichlorid versetzt: in der Kälte braunviolette Farbe und schwacher, beim Erwärmen starker Chinongeruch.

Die Reaktionen erinnern vielfach an Diphenyl-oxy-formamidin¹⁾, zeigen aber in mancher Beziehung nicht unerhebliche Abweichungen.

Bei einem andern, mit 25 g Phenylhydroxylamin ausgeführten Versuch erhielten wir aus dem Filtrat des nach einem Tag abfiltrierten Methylen-diphenylhydroxylamins (2 Tage nach dem Ansatz) durch Ausäthern geringe Mengen eines Stoffs, der nach dem Verreiben des Ätherrückstands mit Gasolin und dann mit Äther — weil in letzterem sehr schwer löslich — zurückbleibt (0.46 g). Beim Umkrystallisieren aus kochendem Toluol kamen gelbe, ganz unscharf gegen 150° schmelzende Krystalle heraus (die beim Verreiben mit doppelt-normaler Salzsäure einen Rückstand vom Schmp. 173° hinterließen), während sich aus dem erkalteten Toluolfiltrat beim Stehen 0.03 g hellgelbe, zwischen 81° und 108° schmelzende, in verdünnter Salzsäure zum

¹⁾ B. 35, 714, 719 [1902].

Teil, beim Erwärmen fast vollständig lösliche Krystalle ausscheiden. Die Reaktionen letzterer (mit alkoholischem Ferrichlorid, Silbernitrat und Cupriacetat) sind ähnlich den S. 1104 unter 2, 4, 5, 6 erwähnten.

Äther C (S. 1103) hatte nach siebenwöchentlichem Stehen eine hellweinsteine Farbe angenommen und am Boden und an der Gefäßwandung lichtgelbe Krystalle abgeschieden (0.58 g vom Schmp. 231.5°), die in Äther nicht merkbar, in Aceton, Alkohol und kochendem Benzol sehr schwer, in Chloroform ziemlich leicht löslich sind. Man nimmt sie mit diesem auf und fällt sie mit Alkohol oder löst sie in siedendem Benzol, kühlt ab, filtriert und scheidet sie mit Alkohol wieder ab. Weiße, glänzende Nadeln (0.23 g) vom Schmp. 232° und folgendem Verhalten:

1. In doppeltnormaler Salzsäure beim Erhitzen mit gelber Farbe löslich; beim Abkühlen Trübung und geringe krystallinische Ausscheidung; beim Alkalisieren weiße Flocken.

2. In doppeltnormaler Schwefelsäure beim Erhitzen mit orangegelber Farbe löslich, schwerer als in Salzsäure; dabei tritt Geruch nach Formaldehyd — vielleicht auch schwacher Chinongeruch (?) auf.

3. Die Lösung in Salzsäure gibt auf Zusatz von 1-proz. Natriumnitrit Trübung und sehr bald fast farblose Flocken.

4. Die Lösung in Schwefelsäure gibt mit einem Tropfen sehr verdünntem Eisenchlorid schwach violettgraue Färbung, die beim Erhitzen in grün, gelb, dann braunrot übergeht; dabei deutlicher Chinongeruch.

5. Die Krystalle entwickeln beim Erhitzen im Glühröhrchen starken Geruch nach Carbylamin, dann (anscheinend) ziemlich schwach den des Phenylcyanats (?).

0.0899 g Sbst.: 0.2577 g CO₂, 0.0553 g H₂O. — 0.1026 g Sbst.: 11.25 ccm N (15°, 726 mm).

C 78.18, H 6.83, N 12.2.

Das ätherische Filtrat jener 0.58 g betragenden Krystalle vom Schmp. 231.5° (s. o.) hinterläßt nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels 3.92 g braunrotes Öl, das in ätherischer Lösung mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt wird. (Im Scheidetrichter sondern sich beim Stehen zwischen beiden Schichten 0.25 g eines roten Stoffes ab, der — in Alkohol gelöst und mit Äther wieder gefällt — bei etwa 234° unscharf schmilzt.) Die von der salzsauren Schicht getrennte Ätherlösung ergibt als Rückstand 1.88 g bräunlich rotes, zähes Öl, das beim Verreiben mit Gasolin an dieses 0.34 g eines mit wenigen Nadeln durchsetzten Öls abgibt; die Nadeln scheinen *Azorybenzol* zu sein. Die salzsaure Schicht wird alkalisiert, ausgeäthert, der Rückstand mit strömendem Dampf behandelt und das im Destillat mit Äther gesammelte, stark nach Methylanilinen riechende, bräunlich gelbe Öl (1.34 g) folgendermaßen behandelt: 0.77 g werden in verdünnter Schwefelsäure gelöst, bei 0° mit Nitritlösung bis zum Auftreten salpetriger Säure versetzt und ausgeäthert. Der Äther-

rückstand enthält das Nitrosamin des *Monomethyl-anilins* (charakteristisch riechendes Öl, Liebermannsche Reaktion), die saure Lösung das Diazoniumsalz des *Anilins* (Kupplungsfarbe und β -Naphtholazofarbstoff, rein isoliert) und *Nitroso-dimethylanilin*. Zur Identifizierung des letzteren wird der nicht zum Anilin-Nachweis benutzte Teil der nitrosierten Lösung im Scheidetrichter mit Äther überschichtet, mit stark gekühlter Natronlauge alkalisiert und sofort ausgeschüttelt; unter diesen Umständen reagiert die Diazotatlösung nicht mit *p-Nitroso-dimethylanilin*, sodaß dieses aus der abgehobenen Ätherschicht leicht in reiner Form isoliert werden kann. Der Rest des Gemischs der drei Basen (also 0.57 g, von obigen 1.34 g erübrigt) diente dazu, um sie auch mittels Benzolsulfochlorids und Kaliumhydroxyds zu charakterisieren. Das Benzolsulfonsäureamid des Anilins (0.46 g) und des Methylanilins (0.08 g) — beide sind bekanntlich durch Ätzelauge trennbar — wurden in reinem Zustand isoliert und an der Hand von Vergleichspräparaten durch die Schmelzpunkte identifiziert; das Dimethylanilin verblieb als solches im sauren Filtrat der Sulfamide.

Das Filtrat L, von dem das schon besprochene Gemisch von Öl und Krystallen (S. 1103) abfiltriert war, wurde nach insgesamt 65 Tagen (seit Ansatz des Versuchs) erschöpfend mit (zusammen) 300 ccm Äther ausgeschüttelt. Das Extrakt hinterläßt 5.77 g eines rotbraunen zähen Öls, das *Azoxybenzol* (0.74 g; Schmp. 36.5°), *Anilin*, ferner die beiden *Methylaniline* (letztere zusammen etwa 1.3 g) und andere Stoffe unaufgeklärter Natur enthält. Die wäßrige Schicht L₂ wurde in folgender Weise verwendet:

100 ccm der seit Beginn des Versuchs bei Zimmertemperatur aufbewahrten Lösung L₁, deren Gesamtvolumen 1900 ccm beträgt, wurden 68 Tage nach dem Ansatz stark angesäuert und bis zu bleibendem Auftreten freier salpetriger Säure unter Eiskühlung mit Natriumnitritlösung versetzt. Es fällt ein goldgelber, krystallinischer Niederschlag im Gewicht von 0.42 g aus. Er schmilzt bei 162° und nach einmaliger Krystallisation aus Alkohol konstant bei 162.5° — genau wie ein Sammlungspräparat von

p-Nitro-dimethylanilin

und wie die Mischung beider. Citronengelbe, violett leuchtende Nadeln.

0.1309 g Sbst.: 0.2778 g CO₂, 0.074 g H₂O. — 0.1160 g Sbst.: 17.3 ccm N (16°, 731 mm).

C₈H₁₀N₂O₂. Ber. C 57.83, H 6.02, N 16.86.
Gef. » 57.88, » 6.28, » 16.69.

Beim Erwärmen der Nadeln mit Zink und Salzsäure erhält man eine farblose Lösung mit sämtlichen für *p*-Amino-dimethylanilin charakteristischen Reaktionen.

o-Nitro-dimethylanilin.

Das dunkelorange rote Fitrat des *p*-Nitro-dimethylanilins wird erschöpfend mit Äther ausgezogen, das getrocknete Extrakt eingengt, wobei es wenige scharlachrote Nadeln absondert und die filtrierte Lösung vollends vom Äther befreit. Bei der Destillation des Rückstands mit strömendem Dampf geht ein Öl über, das direkter Behandlung mit Zinkstaub und Salmiak unterworfen wird¹⁾. Der Rückstand des Extrakts der Reduktionslösung zeigt die für *o*-Amino-dimethylanilin charakteristische²⁾ Eigenschaft, nach der (unter Anwendung von viel konzentrierter Salzsäure ausgeführten) Diazotierung beim Kochen intensiven Geruch nach Formaldehyd zu entwickeln.

Der direkt bei 178° liegende Schmelzpunkt der eben erwähnten »roten Nadeln« erhöht sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol und Fällung der benzolischen Lösung mit Äther auf 191° (nicht bis zur Konstanz gebracht wegen Substanzmangel). Die in Wasser nicht löslichen Krystalle werden beim Erwärmen von verdünnter Salzsäure aufgenommen; salpetrige Säure erzeugt eine rot »kuppelnde« Diazoniumlösung.

Dimethylanilin-N-oxyd.

69 Tage nach dem Ansatz wurden weitere 100 ccm des teilweise zur Nitrosierung verwendeten Filtrats L₁ neutralisiert und mit einer bei (schätzungsweise 40° gesättigten) warmen Lösung von Pikrinsäure versetzt. Es fallen 2 g hellbräunlichgelbe Prismen vom Schmp.³⁾ 132.5° und aus dem Filtrat bei Zugabe von Natriumpikrat noch 0.88 g vom Schmp. 128.5° aus. Nach einmaliger Krystallisation aus kochendem Alkohol schmelzen die Nadeln — genau wie ein Sammlungspräparat von Dimethylanilin-oxyd-Pikrat und wie die Mischung beider — konstant bei 137—138° mit olivgrüner Farbe, indem sich ihr Volumen unter Gasentwicklung einige Grade über dem Schmelzpunkt vergrößert. Zum Zweck der Isolierung des Dimethylanilinoxys selbst wurden weitere 200 ccm der Lösung L₁ nach früherer Vorschrift⁴⁾ mit 33-proz. Natronlauge versetzt und auf dem Wasserbad eingedampft, das Natriumsalz durch wiederholte Behandlung mit absolutem

¹⁾ B. 32, 1903 [1899]. ²⁾ l. c., S. 1904.

³⁾ Bei allen übrigen (5) Versuchen lag der Schmelzpunkt des Rohprodukts bei 134° oder sogar bei 137° — vielleicht weil beim Hauptversuch erst nach etwa 10 Wochen mit Pikrinsäure gefällt wurde.

⁴⁾ B. 35, 1082 [1902].

Alkohol von dem quaternären Ammoniumhydroxyd abgetrennt und dies schließlich nach längerem Aufbewahren im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure in Form zerfließlicher, weißer Krystalle erhalten, die sich beim Erhitzen unter Entwicklung intensiven Geruchs nach Methylanilinen und nach Formaldehyd zersetzten.

Zum Beweis, daß das von uns erhaltene Dimethylanilin-oxyd-Pikrat keine wesentlichen Mengen Phenyl-trimethyl-ammoniumsalz enthält, stellten wir fest, daß — im Gegensatz zu den Salzen des Phenyl-trimethyl-ammoniums — unser Pikrat bei gewöhnlicher Temperatur durch Zink und Salzsäure vollständig zu Dimethyl-anilin reduziert wird.

Während 100 der Lösung L₁ nach 69 Tagen ¹⁾ 2.88 g (nicht ganz reines) Dimethylanilin-oxyd-Pikrat ergeben hatten, fielen aus dem gleichen Volumen nach 79 Tagen 4.17 g und nach 83 Tagen 4.9 g eines reineren Produkts aus.

Die Ausbeute an den Hauptprodukten der Reaktion, Dimethylanilin-oxyd und Methylen-diphenylhydroxylamin ist nach den Wägungen des Hrn. Landau bei verschiedenen Versuchen wechselnd. Bei der Methylenbase schwankten sie zwischen 13 und 21 % des Phenyl-hydroxylamins und sanken, wenn 2 Mol. Dimethylsulfat verwendet wurden — meistens beschränkten wir uns auf 1½ Mol. —, bis auf 7.2 %. Diese Zahlen beziehen sich auf das ungereinigte, nur mit Wasser ausgewaschene Rohprodukt, dessen zuerst abgeschiedene Krystallfraktionen stets niedriger (z. B. bei 92°, 94°, 96°) schmolzen als die späteren (z. B. 96°, 99°, 102°, 103°). Der Schmelzpunkt des reinen Präparats liegt bei 106.5°. In einzelnen Fällen brauchte die Abscheidung ziemlich viel Zeit — einmal war sie erst nach 6 Tagen vollständig.

Die Ausbeute an (ziemlich reinem ²⁾) Dimethylanilin-oxyd — berechnet aus dem Gewicht des Pikrats — bewegte sich zwischen den Grenzen 50 und 80 %; im Durchschnitt betrug sie 65 % des Phenyl-hydroxylamins. Diese Zahlen gelten selbstredend für die aus einem aliquoten Teil der Lösung zu allerletzt abgeschiedene, also den Maximalbetrag darstellende Menge (vergl. S. 1096 über die öfter beobachtete allmähliche Zunahme).

¹⁾ Nach 78 Tagen wurden 300 cem der früher (S. 1106) erschöpfend ausgeätherten Lösung L₁ abermals nach dem Alkalisieren mit Äther ausgezogen. Das Extrakt hinterließ — wohl infolge der allmählichen Zersetzung eines Teiles des Dimethylanilinoxyds — ein zähes, braunes Öl (0.04 g). Fast ganz in verdünnter Salzsäure löslich, beim Alkalisieren wieder ausfallend und nach Methylanilinen riechend.

²⁾ S. 1107, Note 3.

N-Methyläther des Phenyl-hydroxylamins (??)¹⁾.

Ein solcher Äther wurde — wenn überhaupt, dann in ganz unreiner Form — vielleicht bei dem schon erwähnten (mit 25 g Phenylhydroxylamin, 800 ccm Wasser und 45 g Dimethylsulfat angestellten) Versuch²⁾ erhalten. Wie dort erwähnt, verrieben wir (2 Tage nach dem Ansatz) den Ätherrückstand erst mit Gasolin, das Azoxybenzol, Anilin und die beiden *N*-Methylaniline aufnahm und dann mit Äther, wobei jene 0.46 g in letzterem Mittel schwer löslicher und aus Toluol umgelöster Krystalle zurückblieben. Das ätherische Extrakt nahm *N*-Phenyl-glyoximäther und eine Base auf, die bei raschem Durchschütteln mit doppeltnormaler Salzsäure in diese überging. Die saure Schicht wurde mit Natriumbicarbonat alkalisiert und ausgeäthert. Der grünstichig strohgelbe Ätherauszug hinterläßt ein Gemisch von gelben Prismen und bräunlich orangerotem Öl (1.36 g). Im Verlauf zweitägigen Stehens nimmt es den Geruch nach Methylanilinen an. Beim Verreiben mit Gasolin bleibt ein Teil in öligem Zustand zurück (1.18 g), der an sich nicht, wohl aber nach einem Tag nach Methylanilinen riecht und sich beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure fast restlos löst. Wir stellten an kleinen Proben folgendes Verhalten fest:

1. Fehlings Reagens scheidet Cuprohydroyd ab.
2. Mit Ätzlauge und Luft kein Geruch nach Nitrobenzol (Abwesenheit von Phenylhydroxylamin und von Methylendiphenylhydroxylamin).
3. Eine in Alkohol gelöste Probe wird — mit einem Tropfen 30-proz. Natronlauge versetzt — braunrot und scheidet braungelbe, krystallinische Flocken ab. Wenn man den Inhalt des Mikro-Reagensgläschens auf Ton gießt, bleiben gelbe Nadeln vom Schmp. 66° zurück, die mit kochendem Wasser den Geruch nach Azobenzol entwickeln und offenbar aus diesem bestehen.

Auch $\text{Ph.N(OCH}_3\text{).CO.C}_6\text{H}_5$ und $\text{Ph.N(OCH}_3\text{).COOC}_2\text{H}_5$ geben bei der Verseifung mit Ätzlauge Azobenzol³⁾.

4. Wenn man kurze Zeit mit verdünnter Schwefelsäure kocht, geht (nach dem Alkalisieren) ein fast farbloses, nach Methylanilinen riechendes, in verdünnter Mineralsäure leicht lösliches Öl über, das nicht die Farbreaktion des *p*-Anisidins (gegenüber Eisenchlorid) zeigt.

Reduktion von Nitro-benzol mit Zinkstaub und Salmiak bei Gegenwart von Dimethylsulfat.

25 g Nitro-benzol und 35 g reinstes Dimethylsulfat (Kahlbaum) werden in einer Lösung von 20 g Ammoniumchlorid und 35 g Natriumbicarbonat in etwa 400 g Wasser suspendiert und im Verlauf einer halben Stunde mit 38 g Zinkstaub in 19 Portionen zu je 2 g

¹⁾ Vergl. den Vorbehalt im allgemeinen Teil S. 1095, Note 2.

²⁾ S. 1104, unten. Wurde bei dem bisher beschriebenen Hauptversuch vermutlich wegen andersartiger Verarbeitung übersehen.

³⁾ s. die folgende Mitteilung.

unter lebhaftem Turbinieren versetzt; zur Reduktion dient eine sehr breithalsige, mit Eiswasser umgebene Flasche mit dreifach durchbohrtem Kork (für Rührer, Thermometer und Zinkstaub). Man sorgt, daß sich die Temperatur der Lösung zwischen 6° und 8° hält. Nach dem Eintragen der letzten Portion wird noch 35 Minuten durchgequirlt, der weiße Zinkhydroxydschlamm abgesaugt, gründlich mit Äther gewaschen, die beiden Schichten getrennt und die ätherische noch oft mit reichlichen Mengen Äther ausgezogen. Die vereinigten Extrakte werden wiederholt mit zweifach normaler Schwefelsäure (insgesamt 200 ccm) durchgeschüttelt — der größte Teil, des *Methylen-diphenylhydroxylamins* verbleibt in der ätherischen Schicht —, die abgelassene saure Lösung mit Bicarbonat alkalisiert und erschöpfend ausgeäthert. Dies Extrakt ergibt einen Rückstand (7.3 g), der beim Verreiben mit Gasolin 4.18 g reines *Phenyl-hydroxylamin* (Schmp. direkt 78°) hinterläßt. Aus der Gasolinlösung krystallisiert bei teilweiser Verdunstung noch etwas Methylenäther aus, während 2.44 g gelbes, intensiv nach Methylanilin riechendes Öl nach Entfernung des Lösungsmittels zurückbleibt. Nach der Destillation mit strömendem Dampf beträgt die Menge des Öls 1.73 g. Es besteht aus *Anilin*, *Mono-* und *Dimethylanilin*. Die Trennung erfolgte in oben angegebener Weise, die Identifizierung an der Hand von Kontrollpräparaten. Das Gewicht der Benzolsulfonsäureamide des Methylanilins und Anilins betrug 0.22 g bzw. 0.40 g, dasjenige des Dimethylanilins 0.59 g.

Aus dem erschöpfend ausgeätherten, mit Schwefelsäure neutralisierten und auf 750 ccm verdünnten Zinkstaubfiltrat (480 ccm) fielen erst 13.9 g und bei weiterem Stehen noch 7.3 g Dimethylanilinoxypikrat von den Schmp. 137—138° bzw. 137° aus, woraus sich 5.5 g *Dimethylanilin-oxyd* berechnen.

Aus 25 g Nitro-benzol wurden also (etwa) erhalten: 5.5 g Dimethylanilin-oxyd — 6.2 g Methylenäther des Phenylhydroxylamins (Schmp. 102° statt 106.5°) —, 4.18 g Phenylhydroxylamin (Schmp. 79° statt 80—81°) und geringe Mengen von Anilin, Mono- und Dimethylanilin. Bei einem zweiten Versuch wurde auch ein wenig *N*-Phenylglyoximäther isoliert.

Zürich, Analyt.-chem. Laboratorium der Techn. Hochschule.