

120. Eug. Bamberger: Versuche zur Darstellung von  
 $\beta$ -Phenylhydroxylamin-*O*-methyläther.

(Eingegangen am 24. März 1919.)

»Phenyl-hydroxylamin gibt in absolut-alkoholischer Lösung mit Natriumalkohol (soll wohl Natriumalkoholat heißen) und Jodäthyl Äthyl-derivate«. Diese kurze Bemerkung von A. Wohl<sup>1)</sup> ist meines Wissens das einzige, was bisher in der aus der Überschrift ersichtlichen Richtung veröffentlicht worden ist — abgesehen<sup>2)</sup> von vereinzelt Andeutungen, die sich auf vergebliche Versuche von E. Bamberger und seinen Schülern zur Darstellung von Äthern des Phenyl-hydroxylamins beziehen und die durch folgende Auszüge aus Dissertationen des unterzeichneten Instituts ergänzt seien mögen:

Versuch I<sup>3)</sup>. Die Lösung von 3 g Phenyl-hydroxylamin in 30 ccm absolutem Alkohol wurde mit einer absolut-alkoholischen Lösung von 1.26 g Natrium und 9 g Jodmethyl 15 Minuten auf dem Wasserbad gekocht. Die Flüssigkeit reagiert alsdann neutral, zeigt kein Reduktionsvermögen mehr gegenüber Fehlings Reagens und enthält unschwer isolierbares *Azobenzol*. Das gleiche Resultat ergab sich bei der Einwirkung von Jod- und Bromäthyl oder beim Ersatz des Natriums durch die äquivalente Menge Magnesiumoxyd oder Natriumacetat.

Aus Phenyl-hydroxylamin, Jodmethyl und Natrium in absolut-alkoholischer Lösung entsteht bei Zimmertemperatur ganz überwiegend *Azoxybenzol* (wahrscheinlich auch Anilin, auf das nicht geprüft wurde) und *Azobenzol*.

Versuch II<sup>4)</sup>. 3 g Phenyl-hydroxylamin, 3.9 g Jodmethyl und 30 ccm trockner Äther wurden in einem Hartglasrohr 3 Stunden im Wasserdampf erhitzt. Der Inhalt der Röhre bestand — abgesehen von geringen Mengen an der Rohrwand abgeschiedener fester Substanz — aus zwei rotgelben Schichten, einer dickflüssigen am Boden befindlichen und einer ätherischen, aus der 1.5 g *Azoxybenzol* vom Schmp. 35.5—36° isoliert wurden. Die untere Schicht, die nach dem

<sup>1)</sup> B. 27, 1435 [1894].

<sup>2)</sup> und abgesehen von der voranstehenden Mitteilung. Von Bamberger und Pyman (B. 42, 2303, 2325, 2329, [1909]) ist *N*-Äthyl(u.-Methyl)-*o*-Hydroxylamino-benzoesäure  $C_6H_4 \begin{matrix} N(OH).C_2H_5 \\ \diagdown \\ COOH \end{matrix}$  dargestellt worden.

<sup>3)</sup> K. Blaskopf, Zur Kenntnis des  $\beta$ -Phenylhydroxylamins. Diss. Zürich (Wien) 1895, S. 23.

<sup>4)</sup> F. Tschirner, Oxydation aromatischer Basen, insbesondere Anilin. Über  $\beta$ -Phenylhydroxylamin. Diss. Zürich 1900, S. 163.

Ergebnis der voranstehenden Mitteilung wohl auch Dimethylanilinoxid und anderes enthielt, gab beim Durchschütteln an verdünnte Salzsäure 0.75 g basisches Öl ab, das *Anilin* (Chlorkalk-Reaktion) und *Methylanilin* (Liebermanns Reaktion) enthielt; es wurde mit salpêtriger Säure behandelt und das diazotierte Anilin als Benzolazo- $\beta$ -naphthol abgeschieden, während das nitrosierte Monomethylanilin nach Fischer und Hepp in *p*-Nitroso-monomethylanilin (blaue Nadeln vom Schmp. 118°) umgelagert und in dieser Form identifiziert wurde.

Beim Erhitzen von 5 g Phenyl-hydroxylamin mit 13 g Jodmethyl (2 Mol.) auf 60—70° war der Reaktionsverlauf im wesentlichen der gleiche, nur daß erheblich mehr *Monomethylanilin* entstand.

Das Phenyl-hydroxylamin unterliegt also zur Hauptsache der bekannten Spaltung in Azoxybenzol und Anilin; das Monomethylanilin dürfte aus dem Phenyl-hydroxylamin-*N*-methyläther, Ph.NCH<sub>3</sub>.(OH), hervorgegangen sein, der durch die zugleich entstehende Jodwasserstoffsäure reduziert wird.

Versuch III<sup>1)</sup>. Dreitägiges Schütteln von Phenyl-hydroxylamin-Natrium<sup>2)</sup> (0.5 g) mit Jodmethyl führte ebensowenig zum Ziel. Das unter Ausschluß von Luftfeuchtigkeit und Kohlensäure (Apparat zur Darstellung von Phenyl-hydroxylamin-Natrium) abgesaugte und mit trockenem Äther gewaschene Reaktionsprodukt bestand zur Hauptsache aus unverändertem Natriumsalz und enthielt nur äußerst wenig Jodnatrium.

Versuch IV<sup>3)</sup>. 5 g Phenyl-hydroxylamin und 35 g einer 25-prozentigen Lösung von Methylbromid in Methylalkohol (entsprechend 8.7 g Methylbromid) wurden 3 Stunden auf 65—70° erwärmt. Der braunrote Inhalt des sich unter nur minimalem Druck öffnenden Rohrs ergab neben 0.9 g *Azoxybenzol* 3.5 g basisches Öl, das hauptsächlich *Methylanilin* (Sdp. 191°; Schmelzpunkt der Acetylverbindung 104°), ferner *Anilin*, aber auch dampfünflüchtige Basen (darunter anscheinend *o*-Aminodiphenylamin) enthielt. Auch in diesem Fall dürfte das Methylanilin als Umwandlungsprodukt des *N*-Methyläthers anzusprechen sein, der durch die Bromwasserstoffsäure reduziert wird.

Versuch V<sup>4)</sup>. 2 g *Bromphenyl-hydroxylamin* wurden in ganz trockenem Benzol gelöst, eine Stunde mit 2.5 g flüssiger Kalium-Natrium-Legierung geschüttelt und nach zwölfstündigem Stehen von dem größtenteils aus unveränderten Metallen bestehenden Rückstand abfiltriert. Aus der teilweise verdunsteten Benzollösung kristallisierte

<sup>1)</sup> F. Tschirner, Diss. Zürich 1900, S. 169.      <sup>2)</sup> B. 33, 272 [1900]

<sup>3)</sup> M. Vuk, Oxydation sekundärer aromatischer Basen. Diss. Zürich 1900, S. 53.

<sup>4)</sup> A. Stiegelmann, Diss. Zürich (Straßburg) 1896, S. 97.

*p,p'*-Dibromazobenzol und beim Umkrystallisieren des Rohprodukts aus Eisessig etwas *p,p'*-Dibromazoxybenzol. Die benzolische Mutterlauge des ersteren gab beim Durchschütteln mit verdünnter Salzsäure an diese *p*-Bromanilin und sehr wenig einer sekundären, wahrscheinlich aus *p*-Brommethylanilin bestehenden Base ab. Beide wurden mit Benzolsulfochlorid und Kalilauge getrennt und das Bromanilin als Benzolsulfonsäure-*p*-bromanilid (Schmp. 134.5°, ebenso Kontrollpräparat und Mischung) in reinem Zustand isoliert.

Daß alkoholische Salz- oder Schwefelsäure nicht esterifizierend, sondern in ganz anderer Weise auf Phenyl-hydroxylamin einwirken, ist längst festgestellt<sup>1)</sup>.

Aus Phenyl-hydroxylamin und Diazomethan entsteht nicht der Methyläther, sondern eine zuerst von Bamberger und Hindermann (1896) erhaltene Base, die später von Bamberger und Tschirner<sup>2)</sup> als *Methylen-diphenylhydroxylamin* erkannt wurde.

Die Erfolglosigkeit der bisherigen<sup>3)</sup> Versuche gab Veranlassung, zur Darstellung des gesuchten Äthers Verbindungen zu benutzen, die nachgewiesenermaßen die Atomgruppe (Ph.N.OCH<sub>3</sub>) enthalten: *N*-Benzoyl-phenylhydroxylamin-*O*-methyläther, Ph.N(CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).OCH<sub>3</sub> und Phenylxyurethan-*O*-methyläther, Ph.N(COO C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).OCH<sub>3</sub>, die beide im hiesigen Institut schon vor sehr langer Zeit (1894 und 1898) dargestellt, aber bisher nicht an allgemein zugänglicher Stelle beschrieben sind.

*N*-Benzoyl-phenylhydroxylamin-*O*-methyläther — aus *N*-Benzoyl-phenylhydroxylamin mit Jodmethyl oder Methylsulfat leicht erhältlich — ergibt bei der Verseifung mit Natronlauge neben Benzoesäure als Hauptprodukt *Azobenzol*. Ob die gleichzeitig in sehr geringer Menge entstehenden basischen Stoffe den Phenylhydroxylamin-*O*-äther enthalten, ist fraglich und — den Reaktionen nach zu urteilen — nicht einmal wahrscheinlich. Es ist wohl anzunehmen, daß er zwar als Zwischenprodukt auftritt, aber durch die Ätzlauge sogleich in Methylalkohol und *Azobenzol* zerlegt wird:



Man könnte entgegen, daß der *O*-Äther zu Phenylhydroxylamin verseift wird und dieses — nicht der Äther selbst — unter der Einwirkung der Hydroxylionen der Dissoziation in *Azobenzol* und Wasser anheimfällt; es ist ja bekannt, daß Phenyl-hydroxylamin durch alkoholisches Kali eine solche Spaltung erfährt<sup>4)</sup>. Indes sind die von

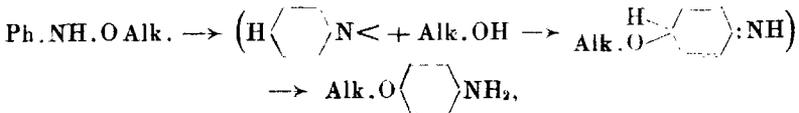
<sup>1)</sup> B. 31, 1503 [1898].    <sup>2)</sup> B. 33, 955 [1900].

<sup>3)</sup> Vergl. Lagutt, Diss. Zürich 1899, S. 39—44.

<sup>4)</sup> B. 33, 274 [1900].

uns gewählten Reaktionsbedingungen mit dieser zweiten Annahme kaum vereinbar; wir arbeiteten mit doppelnormaler wäßriger Natronlauge, die zur Erzielung einer homogenen Lösung mit Aceton verdünnt war, in einem anderen Fall sogar ohne Zusatz von Aceton und erhielten auch unter solchen Umständen Azobenzol. Durch wäßrige Lauge wird aber Phenyl-hydroxylamin nicht in Azobenzol und Wasser, sondern in Anilin und Azoxybenzol zerlegt<sup>1)</sup>.

Verseift man den Methyläther des *N*-Benzoyl-phenylhydroxylamins auf kochendem Wasserbad mit doppelnormaler Schwefelsäure unter Zusatz von Methylalkohol, so entsteht neben *Benzoessäure p-Amino-phenol*, *Anilin* (wohl auch Azoxybenzol, auf das nicht geprüft wurde) und *p-Anisidin* (Schmp. 59°; Farbreaktionen; Schmelzpunkt der Acetylverbindung 127°). Ersetzt man unter sonst gleichen Bedingungen<sup>2)</sup> den Methyl- durch Äthylalkohol, so erhält man *p-Phenetidin*. (Schmelzpunkt der Acetylverbindung 134°.) Ob bei der Verseifung der Phenyl-hydroxylamin-*O*-äther als Zwischenprodukt auftritt und unter der Einwirkung der Mineralsäure in *p*-Anisidin bzw. *p*-Phenetidin umgelagert wird:



oder ob die einzelnen Verseifungsstufen vollständig bis zum Phenylhydroxylamin durchlaufen<sup>3)</sup> werden und dieses durch die alkoholische Säure in bekannter Weise<sup>4)</sup> in Anisidin bzw. Phenetidin umgewandelt wird oder endlich, ob beide Vorgänge nebeneinander stattfinden, bleibt dahingestellt. Bei einem dieser Versuche wurde übrigens neben Anilin und *p*-Phenetidin eine dampfflüchtige, sekundäre Base (typische Liebermannsche Reaktion) erhalten — in so geringer Menge, daß wir nicht zu entscheiden vermochten, ob hier der gesuchte Phenylhydroxylamin-*O*-äther vorlag.

Phenyl-oxy-urethan-*O*-methyläther, auf dem Weg —  
 $\text{Ph.NH(OH)} \xrightarrow{\text{Cl.COOC}_2\text{H}_5} \text{Ph.N(COOC}_2\text{H}_5\text{).OH}$   
 $\xrightarrow{\text{JCH}_3} \text{Ph.N(COOC}_2\text{H}_5\text{).OCH}_3$  —  
leicht zugänglich, ergibt bei der Verseifung mit kaltem konzen-

<sup>1)</sup> I. c., S. 271.

<sup>2)</sup> Auf diese in saurer Lösung ausgeführten Verseifungen, obwohl sie genau durchgearbeitet wurden, wird im Versuchsteil wegen ihrer unerheblichen Bedeutung nicht mehr eingegangen.

<sup>3)</sup> was teilweise sicher zutrifft.

<sup>4)</sup> Bamberger und Lagutt, B. 31, 1500 [1898] und dortiges Zitat der Arbeit von F. Haber.

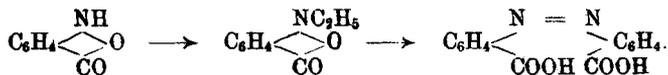
triertem Ammoniak (Ammoniolyse) als Hauptprodukte *Azobenzol* und *Äthyl-urethan*, indem vermutlich der primär erzeugte Phenyl-hydroxylamin-O-äther,

$\text{Ph.N}(\text{OCH}_3).\text{COOC}_2\text{H}_5 + \text{NH}_3 = \text{Ph.NH}(\text{OCH}_3) + \text{NH}_2.\text{COOC}_2\text{H}_5$ ,  
durch das Ammoniak in gleichartiger Weise wie durch Natronlauge zerlegt wird.

Aus allen diesen Versuchen ergibt sich mit Wahrscheinlichkeit, daß *Phenyl-hydroxylamin-O-methyläther* durch Hydroxylionen äußerst leicht in *Ph.N*< (bezw. *Azobenzol*) und *Methylalkohol* dissoziiert wird<sup>1)</sup>.

Damit stimmt die Tatsache überein, daß bei Versuchen<sup>2)</sup>, aus Arylazohydroxyaniliden,  $\text{Ar.N}(\text{OH}).\text{N}_2.\text{Ph}$ , mit alkoholischem Alkaliäthylat und Jodmethyl (oder Methylsulfat) die entsprechenden Methyläther darzustellen, Azokörper erhalten wurden. So entstand aus Phenylazo-hydroxyanilid,  $\text{Ph.N}(\text{OH}).\text{N}_2.\text{Ph}$ , mit Natriumäthylat und Jodmethyl<sup>3)</sup> oder mit Kaliumäthylat und Dimethylsulfat *Azobenzol* und in analoger Weise aus Fischer-Wackers<sup>4)</sup> *p*-Dimethylaminophenyl-azo-hydroxyanilid,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{N}(\text{OH}).\text{N}:\text{N}.\text{Ph}$ , mit Kaliumäthylat und Methylsulfat *Tetramethyldiamino-azobenzol*,  $\text{N}(\text{CH}_3)_2.\text{C}_6\text{H}_4.\text{N}:\text{N}.\text{C}_6\text{H}_4.\text{N}(\text{CH}_3)_2$ <sup>5)</sup>.

1) In Übereinstimmung damit entsteht aus Benzisoxazon,  $\text{JC}_2\text{H}_5 + \text{NaOC}_2\text{H}_5$  (Bamberger und Pyman, B. 42, 2317 [1909]) neben dem Äthyläther *Azobenzoessäure*:



Aus der Säure  $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N}(\text{OH}).\text{C}_2\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{COOH} \end{array}$  (l. c., 2325) würde wohl, wenn sie länger als 1 $\frac{1}{4}$  Minute mit Lauge gekocht worden wäre, auch *Azobenzoessäure* entstanden sein.

In einzelnen Fällen sind auch in saurer Lösung aus  $\text{Ar.NH}(\text{OH})$  Azokörper (sehr wenig) erhalten worden (B. 40, 1909, 1913 [1907]; 33, 3645 [1900]). Beim »trocknen« Erhitzen von Phenylhydroxylamin bildet sich u. a. neben den Hauptprodukten, *Azoxybenzol* und *Anilin*, auch etwas *Azobenzol* (B. 27, 1550 [1894]). Genaueres später.

2) die ich mit K. Blaskopf bzw. A. Landau ausführte.

3) K. Blaskopf, Diss. Zürich 1895:

4) B. 21, 2609 [1888].

5) A. Landau, Diss. Zürich 1913 (ungedruckt).

## Versuche.

***N*-Benzoyl-phenylhydroxylamin-O-methyläther, Ph.N(CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).OCH<sub>3</sub>,  
und seine Verseifung.**

(Bearbeitet mit K. Blaskopf (1894), ergänzt mit Alexander Landau (1912))

*N*-Benzoyl-phenylhydroxylamin, Ph.N(CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).OH, und Dibenzoyl-phenylhydroxylamin, Ph.N.(CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).O(CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), sind von Bamberger<sup>1)</sup> und Blaskopf<sup>2)</sup> (1894) aus Phenyl-hydroxylamin mit Benzoylchlorid und Natronlauge, unmittelbar darauf auch von Beckmann und Schönemark<sup>3)</sup> mit Benzoesäureanhydrid dargestellt worden. Da die Versuche der ersteren bisher nur an schwer zugänglicher Stelle veröffentlicht sind, teilen wir sie hier mit:

*N*-Monobenzoyl-phenylhydroxylamin<sup>4)</sup>: 10 g Phenyl-hydroxylamin werden in 400 ccm warmem Wasser gelöst und zu der (ev. filtrierten) Lösung nach dem Erkalten portionsweise unter kräftigem Schütteln 15 g Benzoylchlorid und wenig Natriumbicarbonat- oder Natriumacetatlösung hinzugefügt. Nach einigen Minuten Abscheidung schmutzig weißer Klümpchen. Wenn der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist, wird abgesaugt und die Benzoylierung in gleicher Weise bei andauernd schwach alkalischer Reaktion fortgesetzt, bis Fehlings Reagens auch beim Erwärmen nicht mehr reduziert wird und der Geruch nach Benzoylchlorid nicht mehr wahrnehmbar ist. Zur Entfernung eingeschlossener Tröpfchen des Chlorids werden die abgesaugten, mit Wasser gewaschenen und zerriebenen Klumpen mit Natriumbicarbonat eine halbe Stunde stehen gelassen. Beim Umkristallisieren aus viel kochendem Wasser, worin das Monobenzolat erheblich leichter löslich ist, verbleibt das Dibenzolat als dunkelbraunes, bald erstarrendes Öl auf dem Filter.

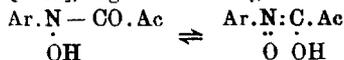
*N*-Monobenzoyl-phenylhydroxylamin scheidet sich beim Erkalten in langen, weißen Nadeln ab. Leicht löslich in Benzol und Alkohol, schwerer in Äther, sehr wenig in Gasolin und kaltem Wasser. Schmp. 121—122°. Beim Erhitzen im Glühröhrchen verpufft es.

<sup>1)</sup> Vierteljahrsschrift der naturforschenden Ges. in Zürich 1896, 177.

<sup>2)</sup> Diss. Zürich (1895 im Druck erschienen).

<sup>3)</sup> J. pr. [2] 56, 86 [1896].

<sup>4)</sup> Meiner Formulierung der Acyl-hydroxylamine (B. 32, 1901 [1899]; 35, 717, 727, 732, 1883, 1884, 1608 Fußnote 1, [1902]; 42, 2302, 3575 Fußnote 5 [1909]; 51, 636 [1918]) füge ich nachträglich hinzu, daß eine Tautomerie



keineswegs angeschlossen ist. Letzteres Symbol würde die Eisenreaktion ebenfalls zum Ausdruck bringen.

0.1846 g Sbst.: 0.4954 g CO<sub>2</sub>, 0.0881 g H<sub>2</sub>O. — 0.1663 g Sbst.: 10.1 ccm N (14°, 733 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 73.23, H 5.16, N 6.57.

Gef. » 73.18, » 5.30 » 6.87.

Die Benzoylverbindung ist leicht löslich in Ätzlaugen und Ammoniak, schwerer in Sodalösung. Wird die verdünnte alkoholische Lösung mit verdünnter Kupfervitriollösung versetzt, so entsteht ein grünlich weißer, bei Zusatz von etwas Ammoniak lichtgrün werdender Niederschlag. Ferrichlorid erzeugt eine rotbraune, auf Zusatz von mehr Eisensalz mit dunkel kirschroter Farbe (Komplexsalz) in Lösung gehende Fällung.

*Dibenzoyl-phenylhydroxylamin*, das selbstredend auch durch Schütteln von Monobenzoyl-phenylhydroxylamin mit überschüssiger Ätzlauge und Benzoylchlorid dargestellt werden kann, bildet weiße, glänzende Nadeln vom Schmp. 117—118°, die sich leicht in heißem Alkohol sowie in Äther und Benzol, sehr schwer in Gasolin, kaum merkbar in kaltem Wasser, sehr wenig in kochendem lösen. Verpufft lebhaft beim Erhitzen. Gibt keine Eisenreaktion und entwickelt mit Bichromat und Schwefelsäure selbst beim Kochen keinen Geruch nach Nitrosobenzol.

0.1816 g Sbst.: 0.5013 g CO<sub>2</sub>, 0.0796 g H<sub>2</sub>O. — 0.4065 g Sbst.: 16.6 ccm N (14°, 725 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 75.70, H 4.73, N 4.41.

Gef. » 75.27, » 4.86, » 4.55.

Zur Trennung der Benzoylverbindungen ist Verreiben mit verdünntem Ammoniak zu empfehlen, mit welchem die auf dem Filter verbleibende Dibenzoylverbindung so oft zu waschen ist, bis die Eisenfärbung ausbleibt; beim Ansäuern des Filtrats fällt Monobenzoyl-phenylhydroxylamin in rein weißen Krystallflocken aus. Natronlauge ist nicht ratsam, weil sich letzteres dann als rötlich gefärbter, weiterer Reinigung bedürftiger Niederschlag ausscheidet.

*N-Benzoyl-phenylhydroxylamin-O-methyläther*,  
Ph.N(CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)(OCH<sub>3</sub>).

**Methode I<sup>1)</sup>**. 2.8 g der Benzoylverbindung — gelöst in der erforderlichen Menge absolutem Methylalkohol — werden mit der Lösung von 0.3 g Natrium in absolutem Methylalkohol und dann mit 2 g Jodmethyl unter Kühlung versetzt und 2 Tage im Dunkeln belassen. Die alkalische Reaktion ist alsdann verschwunden. Man erwärmt noch ½ Std. auf kochendem Wasserbad, destilliert den Holz-

<sup>1)</sup> Dissert. von Blaskopf, Zürich 1895, S. 33.

geist größtenteils ab und gießt in schwach alkalisiertes Eiswasser. Der Ester fällt als braunes, in der Kälte bald erstarrendes Öl aus (2.6 g = 87 % der Theorie). Zur Reinigung wird die alkoholische Lösung wiederholt mit Wasser fraktioniert angespritzt und das zur Analyse bestimmte Präparat durch Lösen in Gasolin und partielles Eindunsten in die Form sehr regelmäßig ausgebildeter Tafeln (Würfel) oder Durchwachsungszwillinge gebracht. Schmp. 54.5—55°. Sehr leicht löslich in den üblichen organischen Mitteln, kaum in Wasser.

0.1667 g Sbst.: 0.4519 g CO<sub>2</sub>, 0.0862 g H<sub>2</sub>O. — 0.288 g Sbst.: 17.5 ccm N (15°, 729 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. C 74.01, H 5.72, N 6.16.

Gef. » 73.92, » 5.74, » 6.78.

**Methode II.** Die Methylsulfat-Methode war zurzeit des eben beschriebenen Verfahrens noch nicht »in Mode« und dürfte dem letzteren vorzuziehen sein<sup>1)</sup>. Die Lösung von 6 g der Benzoylverbindung in 16 ccm doppeltnormaler Natronlauge wird auf 30 ccm verdünnt und unter Kühlung und ununterbrochenem kräftigem Schütteln allmählich mit 3.8 g reinstem Methylsulfat (Kahlbaum) versetzt. Der Methyläther scheidet sich sehr bald krystallinisch aus; sollte er sich zunächst als Öl am Boden sammeln, so erstarrt dies sehr schnell beim Abkühlen mit Eis. Nach beendigtem Eintragen wird noch  $\frac{1}{4}$  Std. geschüttelt. Die Ausbeute (5.5 g vom Schmp. 54.5—55° = 86 %) würde sich bei Behandlung des Filtrats mit weiteren Mengen Methylsulfat wohl noch erhöhen.

*N-Benzoyl-phenylhydroxylamin-O-methyläther,*  
*Ph.N(CO.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).OCH<sub>3</sub>, und Natronlauge.*

Behandelt man den O-Methyläther mit kochender, wäßriger Kalilauge und Methylalkohol, so entsteht *Azobenzol*. Dieser Befund ist belanglos, da Phenylhydroxylamin mit methylalkoholischem Kali ebenfalls *Azobenzol* gibt<sup>2)</sup>. Bedeutsamer ist folgender Versuch: 5 g des Äthers werden mit 22 ccm (etwa) doppeltnormalem Natron, dann mit 15 ccm Wasser und — um eine klare Lösung zu erzielen — mit 35 ccm Aceton versetzt. Nach viertägigem Stehen bei Zimmertemperatur wird die orangefelbe Lösung mit Schwefelsäure neutralisiert und von dem sich dabei ausscheidenden, orangeroten, bald fast völlig erstarrenden Öl (0.84 g) abfiltriert. Der auf Ton vollends entölte Filterinhalt besteht aus reinem *Azobenzol* (Schmp. 68°). Das vom Ton aufgesaugte Öl enthält wohl außer *Azobenzol* noch etwas unveränderten O-Methyläther. Das Filtrat, das beim Absaugen infolge von

<sup>1)</sup> Dissert. von A. Landau. Zürich 1913 (ungedruckt).

<sup>2)</sup> B. 33, 274 [1900].

Acetonverdunstung Glaubersalz und 0.05 g (mit Äther davon trennbares) Azobenzol ausscheidet, setzt — auf dem Wasserbad ganz vom Aceton befreit — 1.77 g *Benzoessäure* ab (Schmp. 109°, nach einmaliger Krystallisation aus Wasser 121—122°, konstant). Nachdem durch Ausschütteln mit Äther der Rest der *Benzoessäure* (0.7 g) und des Azobenzols (0.07 g) entfernt ist, wird die Lösung unter Kühlung im Leuchtgasstrom überalkalisiert und die basischen Reaktionsprodukte mit Äther gesammelt. Eine Probe des Ätherrückstandes, eines leicht beweglichen, tombakbraunen Öls (0.53 g), zeigte folgende Eigenschaften: 1. Restlos in verdünnter Salzsäure löslich; beim Alkalisieren unter Luftzutritt kein Geruch nach Nitrobenzol. 2. Fehlings Reagens wird auch beim Erwärmen nicht reduziert. 1. und 2. beweisen die Abwesenheit von Phenylhydroxylamin. 3. Die mit Nitrit versetzte Lösung in verdünnter Schwefelsäure enthält kein Nitrosamin oder höchstens Spuren eines solchen; sie *«kuppelt»* tiefrot mit  $\alpha$ -Naphtholat und entwickelt beim Kochen Phenolgeruch. 4. Erhitzt man eine in Wasser suspendierte (etwas größere) Menge im Reagensglas am absteigenden Kühler, so erhält man ein klares Destillat, das mit einem Tropfen verdünnter Chlorkalklösung eine violette, sogleich in schmutziges Grau umschlagende, mit einem Tropfen sehr verdünntem Eisenchlorid eine etwas violettstichig rote, beim Erhitzen unter Entwicklung von Chinongeruch in Braunrot übergehende Farbe gibt. 5. Kocht man eine in Wasser suspendierte Probe nach Zusatz: a) von konzentrierter Natronlauge, so riecht man kein Azobenzol; b) nach Zusatz von Schwefelsäure einige Minuten unter Rückfluß und destilliert dann nach dem Alkalisieren einige Tropfen ab, so zeigen diese mit Eisenchlorid die Farbreaktionen des *p*-Anisidins nicht oder kaum. Bei einem zweiten Versuch (s. unten) trat deutliches, obwohl nicht sehr starkes Violett auf.

Aus diesen Versuchen schließen wir, daß in jenem Basengemisch von 0.53 g sehr wahrscheinlich Anilin, vielleicht Spuren von *p*-Anisidin, kein Phenylhydroxylamin und schwerlich dessen *O*-Methyläther enthalten ist.

Die alkalische Schicht, von welcher das (die Basen enthaltende) ätherische Extrakt abgehoben ist, gibt nach der Sättigung mit Kohlensäure an Äther 0.1 g dunkelbrauner, verharzter Stoffe ab, die kein *p*-Aminophenol zu enthalten scheinen, da sie beim Schütteln mit lufthaltiger Lauge (selbst nach Zusatz von Ferricyankalium) nicht die für letzteres charakteristische Färbung geben.

In der Hoffnung, Phenylhydroxylamin-*O*-methyläther durch rechtzeitiges Unterbrechen der Verseifung erhalten zu können, schlossen wir noch weitere Versuche mit je 5 g Benzoyl-phenylhydroxylamin-

methyläther an, bei denen die Lösung mit der Lauge erheblich kürzere Zeit — 48, bzw. 14, bzw. 3 Stdn. — in Berührung blieb. Da das Resultat im wesentlichen das gleiche war — Hauptprodukte der Reaktion: Benzoesäure und Azobenzol; Menge der basischen Öle noch geringer als bei Versuch 1 —, so erübrigt es sich, auf die Versuche näher einzugehen. Die Menge des verwendeten Acetons war übrigens größer (55 statt 35 ccm) und die Konzentration der Lauge teils schwächer, teils erheblich stärker als doppeltnormal. Die Ausbeute an rohem Azobenzol überstieg durchgängig die bei Versuch I erhaltene und betrug in einem Falle sogar 2 g, obwohl es nur wenig Öl an porösen Ton abgab.

Schließlich erwähnen wir einen letzten Versuch, bei dem das Aceton ganz fortgelassen und 3 g *O*-Äther (1 Mol.) 18 Stdn. mit 13 ccm normaler Natronlauge (1 Mol.) auf der Maschine durchgeschüttelt wurden. Der Äther blieb, da er nur suspendiert war, zur Hauptsache unangegriffen. Auch in diesem Falle entstand neben Benzoesäure Azobenzol, das in reinem Zustande isoliert werden konnte. Andeutungen für die Entstehung eines Phenylhydroxylamin-*O*-äthers ergaben sich nicht. Bei mehrstündiger Einwirkung kochender wäßriger Kalilauge entsteht selbstredend erheblich mehr Azobenzol<sup>1)</sup>.

**Phenyl-oxy-urethan, Ph.N(OH).COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, Phenyl-oxy-urethan-methyläther, Ph.N(OCH<sub>3</sub>).COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, und dessen Verseifung.**

(Bearbeitet mit F. Tschirner<sup>2)</sup>.)

*Phenyl-oxy-urethan*, Ph.N(OH).COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. Die Lösung von 6.3 g Phenylhydroxylamin (2.1 Mol.) in 100 ccm trockenem Äther wird mit 3 g Chlorkohlensäureäthyläther (1 Mol.) versetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich salzsaures Phenylhydroxylamin ab. Nach 12-stündigem Stehen wird es abgesaugt und mit Äther gewaschen. Durch Zerlegung der wäßrigen Lösung mit Natriumbicarbonat erhält man 2.5 g Phenylhydroxylamin zurück. Das ätherische Filtrat wird mit salzsäurehaltigem, dann mit reinem Wasser durchgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet, nach Entfernung des Äthers mit Gasolin gewaschen (zur Beseitigung etwaigen Azoxybenzols) und im Vakuum von 12 mm destilliert. Das zwischen 160° und 163° übergehende, grünlich gelbe Öl erstarrt in der Kälte langsam, aber vollständig. Man löst es in soviel Ligroin, daß beim Abkühlen auf 25° keine ölige Ausscheidung erfolgt und streut ein Stäubchen des starren Präparats ein. Nach kurzem Stehen scheidet sich das Urethan in glänzenden

<sup>1)</sup> Dissert. von Blaskopf, Zürich 1895, S. 36.

<sup>2)</sup> Dissert. Zürich 1900.

Krystallen aus. Ist man im Besitz von Impfmateriel, so kann die Vakuumdestillation fortfallen. Ausbeute 90 % der Theorie.

Weiß, seidenglänzende Prismen, Schmp. 47.5°. Leicht löslich in Äther, Alkohol, Aceton, Benzol, schwer in Gasolin und Ligroin. Die alkoholische Lösung nimmt auf Zusatz einer Spur verdünnten Eisenchlorids eine violette, auf Zusatz von viel käuflichem, also unreinem Äther verschwindende Färbung an. Die Lösung in Benzol färbt sich nach Zugabe von wäßrigem Eisenchlorid beim Schütteln blutrot; Ätherzusatz bewirkt auch hier Entfärbung.

Selbst verdünnte Ätzalkalien nehmen das Urethan leicht auf; beim Kochen trübt sich die Lösung unter Entwicklung von Nitrobenzolgeruch. Das in analoger Weise aus *m*-Tolylhydroxylamin erhaltliche *m*-Tolyl-oxy-urethan bildet glänzend weiß, Krystalle vom Schmp. 30°.

*Natrium-Phenyl-oxyurethan*. Man gibt 0.5 g Natriumdraht und 5 g Phenyl-oxyurethan in trocken Äther. Unter lebhafter Wasserstoffentwicklung scheidet sich in kurzer Zeit das Natriumsalz ab, besonders rasch, wenn durch Entfernung der auf dem Metall erscheinenden Krusten die Abscheidung beschleunigt wird. Sobald alles Natrium verschwunden ist, filtriert man und wäscht mit Äther nach.

Weiß, feine Krystalle, in Wasser und Alkohol leicht löslich. Die alkoholische Lösung färbt sich mit Eisenchlorid blau.

0.1191 g Sbst.: 0.0412 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{NO}_3\text{Na}$ . Ber. Na 11.34. Gef. Na 11.22.

Die Reduktion des Phenyl-oxyurethans zu Phenyl-urethan (Schmp. 51°; identifiziert durch direkten Vergleich mit einem Sammlungspräparat) findet statt bei Behandlung mit kochendem Eisessig und Zinkstaub.

*Phenyl-methoxy-urethan*,  $\text{Ph.N}(\text{OCH}_3).\text{COOC}_2\text{H}_5$ . 15 g Phenyl-oxyurethan, 50 ccm Holzgeist und 15 g Jodmethyl werden unter Rückflußkühlung langsam innerhalb 5 Stdn. aus einem kleinen Tropftrichter mit einer Lösung von 3.5 g Kali in 75 ccm Methylalkohol versetzt. Man erhitzt 2 Stdn., nimmt das nach dem Abdestillieren des Holzgeistes verbleibende Öl mit Äther auf, schüttelt die vom Jodkalium filtrierte Lösung (die 9.7 g Öl hinterläßt) mehrmals mit verdünnter Natronlauge — diese nimmt 3.5 g unverändertes Oxyurethan auf —, wäscht mit Wasser, trocknet mit Natriumsulfat, entfernt den Äther und destilliert den Rückstand unter einem Druck von 12 mm. Der weitaus größte Teil geht bei 124° über (8 g).

Leicht bewegliches, in den üblichen organischen Mitteln leicht lösliches, mit Dampf rasch flüchtiges, gelbes (?) Öl.

0.2545 g Sbst.: 0.5699 g CO<sub>2</sub>, 0.155 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub>. Ber. C 61.53, H 6.66.

Gef. » 61.80, • 6.81.

*Phenylmethoxyurethan und Ammoniak*<sup>1)</sup>. 12.5 g des Urethans werden mit 75 ccm bei 0° gesättigtem Ammoniakwasser in einer zugschmolzenen Flasche auf der Maschine geschüttelt. Nach 14 Tagen ist ein bedeutender Teil des Öls verschwunden; der Rest hat eine orangerote, die wäßrige Schicht eine hellgelbe Farbe angenommen. Beim Öffnen der Flasche trübt sich die klare, wäßrige Lösung (Phenyl-hydroxylamin<sup>2)</sup>). Sie wird möglichst rasch mittels Naßfilters vom größten Teil des roten Öls getrennt und die geringen Anteile des letzteren aus dem Filtrat durch einmaliges Ausäthern entfernt (Äther I). Dann wird die wäßrige Lösung noch zehnmal mit Äther ausgezogen (Äther II). Das in der Flasche und auf dem Filter bleibende Öl wird ebenfalls mit Äther aufgenommen und dieser mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt (Äther III). Die hellrote, sich bald trübende und violett färbende, saure Schicht wird baldigst alkalisiert, mit Äther extrahiert (Äther IV), die alkalische Lösung schließlich angesäuert und nach Zusatz überschüssiger Soda ebenfalls ausgeäthert (Äther V).

Die Auszüge I—V werden vom Äther befreit.

I. Hinterläßt 1.6 g rotes, auch nach längerem Stehen nicht erstarrendes Öl. Beim Verreiben mit Gasolin verbleiben 0.4 g weiße Blättchen, die sich nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin als reines *Äthylurethan* vom Schmp. 49—49.5° erweisen. Identifiziert durch direkten Vergleich mit einem Sammlungspräparat und durch die Analyse:

0.1974 g Sbst.: 28.6 ccm N (20.5°, 726 mm).

C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>2</sub>. Ber. N 15.88. Gef. N 15.73.

Aus dem Petroläther wird 1 g reines *Azobenzol* (Schmp. 67.5°) — als solches und als Benzidin identifiziert — erhalten.

II. Ergibt noch 1.3 g *Äthylurethan* (Schmp. 49—49.5).

III. Hinterläßt als Rückstand 7.1 g rotes Öl — enthaltend neben unverändertem Ausgangsmaterial 3.6 g *Azobenzol*.

IV. Liefert 0.4 g eines braunen, halbfesten Stoffes, der beim Ausziehen mit heißer, verdünnter Schwefelsäure ein schwarzes Pulver zurückläßt. Aus dem sauren Filtrat krystallisieren weiße Blättchen eines schwer löslichen Sulfats, das alle charakteristischen Reaktionen des *p*-Aminodiphenylamins in so überzeugender Weise zeigt, daß — obwohl die daraus abgeschiedene Base, die die typische Bleisuper-

<sup>1)</sup> Bei der Verseifung mit alkoholischem Kali (kalt oder warm) entsteht (selbstredend) fast quantitativ *Azobenzol*.

oxyd-Eisessig-Reaktion aufweist, nicht in reinem Zustande isoliert werden konnte — kein Zweifel über seine Identität mit *p*-Amino-diphenylamin bestehen kann. Wie leicht sich dieses aus Arylhydroxylaminen bildet, wurde bereits bei anderer Gelegenheit erörtert<sup>1)</sup>.

V. Ergibt einen kaum wägbaren, dunklen Rückstand, der den Reaktionen nach *p*-Amino-phenol zu enthalten scheint.

Zürich, Analyt.-chem. Laborat. des Eidgen. Polytechnikums.

### 121. Burckhardt Helferich: Über den $\gamma$ -Oxy-*n*-butan- $\alpha$ -aldehyd.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 5. April 1919.)

Von den einfachen aliphatischen Oxy-aldehyden sind solche mit dem Hydroxyl in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Stellung bekannt.  $\gamma$ -Oxy-aldehyde fehlen bisher vollkommen. Und doch ist auch die Kenntnis dieser Körper erwünscht, allgemein, um sie mit den  $\gamma$ -Oxy-säuren bzw. den Lactonen vergleichen zu können, im besonderen, um zu entscheiden, ob die Eigenschaften, die man im Molekül der Aldosen dem  $\gamma$ -Hydroxyl beilegt, bei ihnen in eindeutiger Form zu erkennen sind. Der im Folgenden beschriebene  $\gamma$ -Oxy-*n*-butan- $\alpha$ -aldehyd ist der erste  $\gamma$ -Oxy-aldehyd.

Mit Hilfe der Ozon-Spaltung sollte aus dem Methylheptenol (Formel I), dargestellt durch Reduktion des Methylheptenons<sup>2)</sup> (Formel II), der  $\gamma$ -Oxy-butan- $\alpha$ -aldehyd (Formel III), das Pentan-ol-(4)-al-(1), entstehen. Harries und Langheld<sup>3)</sup> haben vor längerer Zeit ein Ozonid des Methylheptenols dargestellt, auch konstatiert, daß es beim Kochen mit Wasser Aldehydspaltung erleidet, aber die Spaltprodukte nicht näher untersucht.

- I.  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_2$   
(Methyl- $[\delta$ -metho- $\gamma$ -amylenyl]-carbinol),
- II.  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$ ,
- III.  $\text{O} : \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$ .

<sup>1)</sup> A. 390, 140—142 [1912], wo übrigens ein Druckfehler steht: S. 141, Zeile 4 von oben muß es heißen (statt *o*-Oxy-azoxybenzol) *o*-Oxy-azobenzol.

<sup>2)</sup> Wallach, A. 275, 171 [1893]. — Das zu den Versuchen verwandte Methylheptenon wurde zu einem verhältnismäßig niedrigen Preis von der Firma Schimmel & Co. in Miltitz-Leipzig bezogen, wofür ich ihr auch an dieser Stelle danke.

<sup>3)</sup> Kurt Langheld, Dissertation, Berlin 1904.