

### 53. Eug. Bamberger und Fred. Tschirner: Zur Oxydation aromatischer Basen.

[Mitgetheilt von E. Bamberger.]

(Eingegangen am 6. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Anilin verwandelt sich — in schwefelsaurer Lösung bei Gegenwart von Formaldehyd der Einwirkung von Permanganat überlassen — in Nitrosobenzol und eine Reihe anderer Substanzen, deren nähere Untersuchung in einer kürzlich<sup>1)</sup> erschienenen Mittheilung in Aussicht gestellt wurde. Diese Untersuchung ist inzwischen beendet worden und hat zur Isolirung von

#### Nitrobenzol, Azoxybenzol und Di-*p*-diamidodiphenylmethan

geführt. In dem Nachweis des Azoxybenzols<sup>2)</sup> erblicken wir eine neue experimentelle Stütze für die Annahme, dass eines der ersten Oxydationsproducte des Anilins das  $\beta$ -Phenylhydroxylamin ist, denn dieses vereinigt sich, früheren Darlegungen<sup>3)</sup> zu Folge, ausserordentlich geschwind mit Nitrosobenzol zur Azoxyverbindung. Die Einzelheiten unserer Versuche sollen später zur Mittheilung gelangen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 1522. Wahrscheinlich bilden sich bei dieser Reaction noch andere Substanzen, obwohl uns deren Isolirung nicht gelungen ist. Nachträglich sei hinzugefügt, dass sich auch bei der Oxydation einer schwefelsauren Lösung von Methylendiphenyldiimid,  $\text{CH}_2 < \begin{smallmatrix} \text{NH.C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH.C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ , mittels Permanganat Nitrosobenzol bildet. Letzteres entsteht ferner, wie inzwischen H. Caro mittheilte, aus Anilin und einer in gewissen Persulfatsorten des Handels vorkommenden, noch nicht aufgeklärten Substanz (Z. f. angew. Chemie, September 1898).

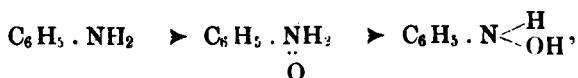
Phenylhydroxylamin verwandelt sich durch Oxydation (z. B. bei Anwendung von Kaliumpermanganat in wässrig-neutraler Lösung) zunächst in Nitrosobenzol. Ob man dieses als solches erhält, hängt von den Versuchsbedingungen ab. Findet es genügende Mengen unveränderten Phenylhydroxylamins vor, um sich mit demselben zu Azoxybenzol verbinden zu können, so entsteht letzteres; das ist der Fall, wenn das Permanganat allmählich zum Phenylhydroxylamin gelangt. Fügt man jedoch allmählich eine wässrige Lösung von diesem zum Permanganat, so scheidet sich (neben Braunstein) Nitrosobenzol ab, welches — wofür hinreichende Mengen des Oxydationsmittels zugegen sind — allmählich in Nitrobenzol übergeht.

Letzteren Oxydationsprocess ( $\text{C}_6\text{H}_5.\text{NO} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5.\text{NO}_2$ ) habe ich schon vor mehreren Jahren durchgeführt. (Vergl. Vierteljahresschrift der Naturforsch. Gesellsch. zu Zürich, 1896, p. 185.) B.

<sup>2)</sup> Welches unter Anwendung von Wasserstoffperoxyd schon von Prud'homme aus Anilin erhalten worden ist. Bull. soc. chim. (3) 7, 621—623.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 30, 2278.

Mit der Isolirung des Nitrosobenzols, Nitrobenzols und Azoxybenzols war man dem Mechanismus der Anilinoxydation zwar einen erheblichen Schritt näher, aber noch nicht auf den Grund gekommen. Wenn auch an dem intermediären Auftreten von Phenylhydroxylamin nicht zu zweifeln war, so blieb doch unsicher, ob dieses als unmittelbares Product der Oxydation zu betrachten ist. Noch immer war die Möglichkeit vorhanden — ich selbst ging sogar von dieser Annahme aus —, dass das Hydroxylamin erst in zweiter Linie entsteht, nämlich durch Isomerisation eines zunächst erzeugten »Anilinoxyds«,



von welchem, in seiner Eigenschaft als nicht salztartiger Verbindung des pentavalenten Stickstoffatoms, grosse Labilität und daher Isomerisationsneigung mit Bestimmtheit zu erwarten war<sup>1)</sup>.

War daher auch die directe experimentelle Prüfung dieser Anilinoxyd-Hypothese von vornherein aussichtslos, so schien doch der Versuch einer solchen auf indirectem Wege Erfolg zu versprechen; da nämlich die Umlagerung des Anilinoxyds zum Hydroxylamin vermuthlich die Gegenwart der Amidwasserstoffatome zur Voraussetzung hat, so sollte sie sich vermeiden lassen, wenn man als Oxydationsobject an Stelle des Anilins ein tertiäres Substitutionsproduct desselben — etwa Dimethylanilin — benutzte.

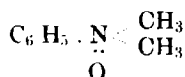
Derartige Ueberlegungen haben die unten beschriebenen Versuche<sup>2)</sup> veranlasst — übrigens nicht die ersten ihrer Art, denn Leeds hat sich schon vor vielen Jahren mit der Einwirkung des Wasserstoffsuper-

<sup>1)</sup> Ich habe schon vor längerer Zeit in Erwägung gezogen, ob nicht Phenylhydroxylamin desmotrop ist und die Formel des Anilinoxyds  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{H} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$  neben der bisher allein benutzten Phenylhydroxylaminformel  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}(\text{OH})$  in gewissen Fällen Berücksichtigung verdiene. Die Messungsergebnisse von Brühl, welchen ich von dieser Ansicht vor Jahren in Kenntniss setzte und welcher meiner Bitte um refractometrische Prüfung freundlichst entsprach, ergaben die übliche Hydroxylaminformel (Z. phys. Chemie 26, 52 u. diese Berichte 31, 1467). Dem würde natürlich die Thatsache, dass Anilinoxyd als primäres Oxydationsproduct des Anilins entsteht, nicht widersprechen.

<sup>2)</sup> Ich habe diese Versuche während des Sommersemesters 1898 zunächst in kleinem Maassstab ausgeführt und, nachdem ich die Ueberzeugung von der Oxydirbarkeit des Dimethylanilins zu einem entsprechenden Oxyd gewonnen hatte, gemeinsam mit Hrn. Tschirner in grösserem Styl wiederholt und fortgesetzt. Wie sich aus der Einleitung ergibt, sind dieselben die Fortsetzung unserer Studien über Anilinoxydation; sie waren längst im Gang,

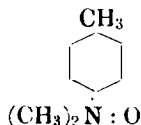
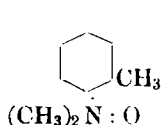
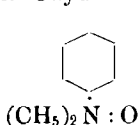
oxyds auf Dimethylanilin beschäftigt<sup>1)</sup>, ohne indess etwas Anderes als die Bildung »einer tiefrothen Flüssigkeit mit schwarzem, alkohol-löslichem Rückstand« constatiren zu können. Das Ergebnis unserer Versuche ist Folgendes:

Dimethylanilin nimmt, in Berührung mit wässriger Wasserstoff-superoxydlösung, ein Atom Sauerstoff auf. Das Oxydationsproduct, der Structurformel



gemäss zusammengesetzt und daher als »Dimethylanilinoxyd« zu bezeichnen, entsteht in so reichlicher Menge, dass von 66 g Dimethylanilin, welche zu einem Ansatz gedient hatten, keine wägbaren Mengen zurückgewonnen werden konnten.

Dieses Verhalten gegen Wasserstoffperoxyd ist allen bisher untersuchten aromatischen Basen vom Typus  $\text{Alph. N} : (\text{Alk})_2$  gemeinsam; aus den entsprechenden Dialkylanilinen liessen sich ohne Schwierigkeit die Oxyde



herstellen.

Dimethylanilinoxyd bildet glasglänzende, farblose, spielend in Wasser lösliche und rasch an der Luft zerfliessende Prismen. deren wässrige Lösung gegen Lakmus, Congo und geröthetes Methylorange stark, gegen Curcuma schwach und gegen Phenolphthalein garnicht alkalisch reagirt — ein Zeichen, dass diese Lösung zur Hauptsache das Oxyd (beziehungsweise das undissociirte Hydrat,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \\ \text{HO} \quad \text{OH} \end{array}$ ) ..

und nur sehr wenig Ionen  $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \\ \text{OH} \end{array})^+$  und  $(\text{OH})^-$  enthält. In

Uebereinstimmung damit ergaben kryoskopische, in Wasser ausgeführte Molekulargewichtsbestimmungen scharf zur Formel  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{CH}_3 \\ \diagdown \text{CH}_3 \\ \text{O} \end{array}$

stimmende Werthe.

als die Wernick-Wolffenstein'sche Publication über die Merling'schen Piperidinoxide erschien.

Versuche über Oxydation des Anilins mit Wasserstoffperoxyd habe ich schon vor anderthalb Jahren in Angriff genommen, ohne indess zur Portsetzung derselben bis jetzt Zeit gefunden zu haben.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 14, 1383.

Dimethylanilinoxyd vereinigt sich mit Säuren zu prächtig krystallisirenden, in wässriger Lösung sauer reagirenden und bitter-schmeckenden Salzen vom Typus  $(C_6H_5 \cdot N \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{smallmatrix}) \cdot A$ , von welchen

im experimentellen Theil das Chlorhydrat, Pikrat, saure Ferrocyanid, Chloroplatinat und Chloraurat beschrieben sind.

Dass sich das Sauerstoffatom in Verbindung mit dem Stickstoffatom befindet, ergibt sich aus seiner auffallend geringen Haftintensität; es kann — unter Rückbildung von Dimethylanilin — durch Zink bei Gegenwart von Säuren oder Alkalien, durch Zinn und Chlorwasserstoff, durch Schwefeldioxyd<sup>1)</sup>, durch Jodmethyl<sup>1)</sup>, durch Schwefelwasserstoff, durch Schwefelammonium, ja sogar schon durch Silberoxyd<sup>2)</sup> entfernt werden. Auch beim Schmelzen der freien Base entsteht Dimethylanilin.

Der Typus der Aminoxyde ist durchaus nicht neu; er liegt seit langem in dem von Bewad aus Nitroäthan und Zinkäthyl dargestellten<sup>3)</sup> Triäthylaminoxyd,  $O:N(C_2H_5)_3$ , und ferner in den von Merling<sup>4)</sup> entdeckten und von Wernick und Wolfenstein<sup>5)</sup>

zuerst richtig gedeuteten Alkylpiperidinoxiden,  $CH_2 \begin{array}{c} CH_2 \quad CH_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Cyclohexyl} \\ \diagdown \quad \diagup \\ CH_2 \quad CH_2 \end{array} N \begin{smallmatrix} \text{Alk} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$ ,

vor. Das Eigenartige der von uns beschriebenen Körperklasse liegt nur in dem Umstand, dass sich hier die dreiwerthige Atomgruppe  $(NO)^{III}$  am Benzolkern befindet — eine Structureigenthümlichkeit, welche gewisse Umsetzungserscheinungen voraussehen lässt, die bei den bisherigen Aminoxyden, ihrem molekularen Gefüge entsprechend, nicht wohl eintreten können.

Zu derartigen Reactionen gehört z. B. die Wirkung der salpetrigen Säure, welche Dimethylanilinoxyd fast momentan in ein Gemenge von Ortho- und Para-Nitrodimehtylanilin verwandelt<sup>6)</sup>; wir nehmen an,

<sup>1)</sup> Diese Reactionen werden in der heutigen Abhandlung noch nicht besprochen, weil sie noch eingehender studirt werden sollen.

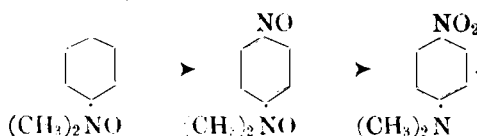
<sup>2)</sup> Durch letzteres allerdings nur spurenweis.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 21, R. 479. Salze desselben Oxyds sind durch Methylierung von Hydroxylamin von Dunstan und Goulding (Journ. Chem. Soc. 69, 839) und nochmals von Hantzsch und Hilland (diese Berichte 31, 2058) erhalten worden.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 25, 3123. <sup>5)</sup> Diese Berichte 31, 1553.

<sup>6)</sup> Diese Reaction ist in den experimentellen Theil nicht aufgenommen, weil andere, ausser den beiden Nitrodimehtylanilinen dabei entstehende Producte noch untersucht werden müssen. In obigen Formeln figurirt nur die Paraverbindung, obwohl Orthonitrodimehtylanilin in etwa gleicher Menge erzeugt wird.

dass letztere durch spontan erfolgende Isomerisation primär erzeugten Nitrosodimethylanilinoxyds entstehen:

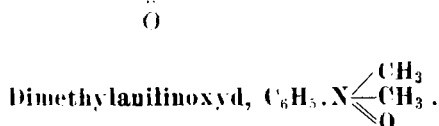


Erwärmt man salz-saures Dimethylanilinoxyd mehrere Stunden lang mit (überschüssigem) Benzaldehyd auf dem Wasserbad, so entsteht — ohne dass es des Zusatzes eines Condensations- oder Oxydations-Mittels bedarf — Malachitgrün, welches nach bekannten Methoden abgeschieden wurde. Dasselbe scheint dabei von anderen Farbstoffen begleitet zu werden, was nicht Wunder nehmen kann, wenn man bedenkt, dass in einer Molekel Dimethylanilinoxyd viel mehr Sauerstoff zur Verfügung steht, als zur Bildung des Malachitgrüns erforderlich ist.

Uebrigens unterscheidet sich das Dimethylanilinoxyd vom Trimethylaminoxyd vor Allem durch den Mangel an Reduktionsvermögen und durch die sehr viel geringere Neigung zur Abgabe des Sauerstoffatoms; während die Salze des Trimethylaminoxyds schon in der Kälte bei Zusatz von Alkalien den Geruch<sup>1)</sup> des Trimethylamins entwickeln, können alkalisch-wässrige Lösungen unseres Oxyds längere Zeit ohne merkbare Veränderung gekocht werden.

Zum Unterschied von den Merling-Wolffenstein'schen Alkylpiperidinoxyden scheidet das Oxyd des Dimethylanilins aus einer neutralen Jodkaliumlösung zunächst kein Jod ab; die Oxydation tritt erst (nach wenigen Minuten) auf Zusatz von Ferrosulfat ein; in dieser Beziehung — aber auch, soviel wir bis jetzt urtheilen können, nur in dieser — erinnert das Dimethylanilinoxyd an Wasserstoffperoxyd<sup>2)</sup>.

Das Verhalten der Dialkylanilinbasen gegen Wasserstoffsuperoxyd spricht für die Zulässigkeit der am Eingange dieser Abhandlung ausgesprochenen Hypothese, der zu Folge als erstes Product der Anilinoxydation das Oxyd  $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2$  zu betrachten ist.



Die Oxydation des Dimethylanilins zu dem in der Ueberschrift bezeichneten Oxyd vollzieht sich schon in der Kälte, wenn man die

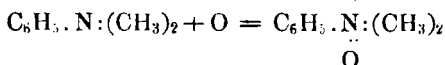
<sup>1)</sup> Hantzsch und Hilland, diese Berichte 31, 2064.

<sup>2)</sup> Man könnte in gleichem Sinne allenfalls noch die durch Silberoxyd bewirkte Rückbildung von Dimethylanilin anführen, wenn dieselbe nicht in so ausserordentlich geringem Grade stattfände.

Base dem Drei- bis Vier-Fachen der theoretischen Menge Wasserstoff-superoxyd überlässt; indess dauert die Reaction unter diesen Umständen<sup>1)</sup> so lange, dass sie bei Anwendung von 66 g Dimethylanilin erst nach Monaten beendet ist.

Ausserordentlich viel schneller läuft sie in der Wärme ab; 50 g Dimethylanilin werden durch 1410 ccm des käuflichen 3.2-procentigen Wasserstoffsuperoxyds bei 60—70° unter Anwendung eines Schultzeschen Intensivrührers innerhalb 12 Stunden so weitgehend oxydirt, dass nicht nur sämmtliches Oel, sondern auch der Geruch desselben verschwunden ist. Man dampft die von geringen anorganischen Beimengungen abfiltrirte Oxydationsflüssigkeit über freier Flamme auf die Hälfte ihres Volumens ein und fällt durch Zusatz von 95 g Pikrinsäure, gelöst in 1710 ccm kochendem Wasser, zunächst das Pikrat des Oxyds aus, welches in der Regel ohne Weiteres rein<sup>2)</sup> ist und durchschnittlich 90 pCt. der theoretischen Menge beträgt.

Berücksichtigt man den Umstand, dass das pikrinsaure Salz in Wasser nicht unlöslich ist und vor Allem, dass unsere Versuchsanordnung die Verflüchtigung von Dimethylanilindämpfen während des Oxydationsvorganges nicht verhinderte, so sieht man, dass derselbe so gut wie quantitativ im Sinne der Gleichung:



verläuft.

Das aus dem Pikrat nach unten gegebener Vorschrift hergestellte, vollständig reine Chlorhydrat dient zur Darstellung der Base:

5 g des Salzes werden in 10 ccm Wasser gelöst und in einem Mörtel mit 6 g frisch gefälltem Silberoxyd verrieben; die saure Reaction der Flüssigkeit gegenüber Lakmus verschwindet rasch und ist nach kurzer Digestion durch eine stark alkalische ersetzt; gleichzeitig wird der Geruch nach Dimethylanilin<sup>3)</sup> deutlich bemerkbar. Die vom Chlorsilber abgesaugte Lösung wird durch Ausäthern von geringen Mengen Dimethylanilin befreit und in einem mit englischer Schwefelsäure, Stangenkali und Phosphorpentoxyd beschickten Vacuumexsiccator der Verdunstung überlassen; das Dimethylanilinoxid hinterbleibt als äusserst zähflüssiger, durch etwas Silberoxyd dunkel gefärbter Syrup. Man nimmt denselben in absolutem Alkohol auf, setzt so viel trocknen Aether hinzu, dass noch keine Fällung des Oxyds erfolgt, filtrirt vom Silberoxyd ab, entfernt das Lösungsmittel auf dem Wasserbad und

<sup>1)</sup> Ohne Anwendung eines Rührers.

<sup>2)</sup> Einmal schmolz das Pikrat 4—5 Grade zu hoch, wurde aber durch einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol, welches nur sehr geringen Substanzverlust bringt, vollständig rein.

<sup>3)</sup> Welcher nicht auftritt, wenn man das Salz mit Aetzkalken zerlegt.

bewahrt das rückständige Oel in dem oben bezeichneten Exsiccator mehrere Wochen bei Winterkälte auf, bis es völlig zu einem Krystallbrei erstarrt ist.

Man erhält das Dimethylanilinoxyd auf diese Weise in prachtvoll glasglänzenden, farblosen Prismen, welche sich spielend in Wasser, sehr leicht in Alkohol und Chloroform, fast garnicht in Aether und Petroläther auflösen und ihrer stark hygroskopischen Eigenschaften wegen im Exsiccator oder in zugeschmolzenen Röhren aufzubewahren sind. Sie schmelzen bei  $152-153^{\circ}$ , nachdem sie bereits  $6-7^{\circ}$  früher begonnen haben, zu erweichen. Wenige Grade oberhalb des Schmelzpunktes verwandeln sie sich unter Gasentwicklung in Dimethylanilin, welches am Geruch und sonstigen Eigenschaften leicht zu erkennen ist; es wurde mit Dampf abgeblasen und in Form des Jodmethylats (Dissociationspunkt  $228-229^{\circ}$ ) identificirt.

Von der alkalischen Reaction der wässrigen Lösung des Dimethylanilinoxys war bereits in der Einleitung die Rede. Aus der Luft zieht es Kohlensäure nicht oder doch in nicht merkbarer Weise an. Reducirende Eigenschaften besitzt die Base nicht. Jodkaliumstärkelösung färbt sie erst nach Zusatz von Ferrosulfat; übrigens nicht rein blau, sondern bräunlich violett.

Die wässrige, etwas erwärmte Lösung trübt sich beim Einleiten von Schwefelwasserstoff sehr bald in Folge von Schwefelabscheidung und nimmt gleichzeitig den Geruch des Dimethylanilins an.

Die Base schmeckt intensiv bitter.

Zum Zweck der Analyse wurde die auf Thon vollständig trocken gesaugte Substanz in ein gewogenes Porzellanschiffchen übergeführt, in diesem bei gewöhnlicher Temperatur bis zur scharfen Gewichtskonstanz getrocknet und in einem dicht verschlossenen Gefäß gewogen; wegen der lebhaften Gasentwicklung, welche kurz oberhalb des Schmelzpunktes beginnt, muss die Verbrennung mit besonderer Vorsicht ausgeführt werden.

I. 0.1797 g Subst.: 0.4600 g  $\text{CO}_2$ , 0.1357 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0.1518 g Subst.: 0.3879 g  $\text{CO}_2$ , 0.1136 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

III. 0.1023 g Subst.: 9.5 ccm N ( $16^{\circ}$ , 729 mm).

IV. 0.1271 g Subst.: 11.6 ccm N ( $17.5^{\circ}$ , 732 mm).

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{O}$ . Ber. C 70.07, H 8.03, N 10.22.

Gef. » 69.86, 69.69, » 8.39, 8.31, » 10.43, 10.23.

#### Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmungen.

13 g Wasser.  $K = 18.9$ .

Subst. in g	$\Delta$	M
0.2255	0.25 <sup>0</sup>	130.7
0.5633	0.59 <sup>0</sup>	138.6

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{NO}$ . Ber. 137. Gef. 134.7.

*Dimethylphenyloxyammoniumsalze.*

Dimethylphenyloxyammoniumpikrat,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{(CH}_3\text{)}_2 \\ \text{OH} \\ \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \end{smallmatrix}$ .

dessen Darstellung oben beschrieben ist, krystallisirt in intensiv atlasglänzenden, flachen, schwefelgelben Nadeln; aus langsam erkaltendem Alkohol erhält man meist compacte Prismen mit schwach violettem Oberflächenschimmer, welche über- und neben-einander gelagert sind und daher mit geriefter Oberfläche erscheinen. Hr. Prof. Grubemann verdanken wir folgende Angaben über ein besonders schönes, aus Chloroform krystallisiertes Präparat:

System: monosymmetrisch.

Taflig nach (010), welche mit  $+33^\circ$  schief auslöscht; dazu (110) (kko) 001 (011) (111) (101).<sup>8</sup>

Das Salz bräunt sich und sintert bei  $135^\circ$ ; bei  $137-138^\circ$  schmilzt es zu einer schwarzgrünen Flüssigkeit, welche einige Grade höher unter lebhaftem Aufschäumen ihr Volum vervielfacht. Löslichkeit:

In kochendem Alkohol — leicht; in kaltem schwer.

In kochendem Wasser — ziemlich leicht; in kaltem sehr schwer.

In kochendem Benzol — ziemlich schwer; in kaltem sehr schwer.

In kochendem Chloroform — leicht; in kaltem schwierig.

I. 0.1584 g Sbst.: 0.2672 g  $\text{CO}_2$ , 0.056 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0.1433 g Sbst.: 20.3 ccm N ( $18^\circ$ , 725 mm).

III. 0.1193 g Sbst.: 16.8 ccm N ( $18^\circ$ , 728.5 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_8$ . Ber. C 45.9, H 3.82, N 15.3.

Gef. » 46.0, » 3.91, » 15.57, 15.56.

Dimethylphenyloxyammoniumchlorhydrat,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{(CH}_3\text{)}_2 \\ \text{OH} \\ \text{Cl} \end{smallmatrix}$ ,

kann direct durch Eindampfen der von geringen anorganischen Ausscheidungen abfiltrirten und mit Salzsäure übersäuerten Oxydationsflüssigkeit — erst auf dem Wasserbad, zuletzt im Kaliexsiccator — erhalten werden; meist zogen wir es vor, dasselbe aus dem reinen Pikrat herzustellen:

10 g wurden in fein gepulvertem Zustand mit dem Sechs- bis Sieben-Fachen der erforderlichen Menge concentrirter Salzsäure, eine Viertelstunde erwärmt; nach dem Abkühlen wurde die Lösung von der reichlich ausgeschiedenen Pikrinsäure abgesaugt, von den letzten Resten durch mehrmaliges Ausäthern befreit, auf dem Wasserbad bis zur Abscheidung eines Salzhäutcheus eingedampft und zuletzt bei Zimmertemperatur im Vacuum über Aetzkali und Schwefelsäure concentrirt. Oft krystallisirte das Chlorhydrat dann bei längerem Stehen in wasserhellen, glasglänzenden, zolllangen, salpeterähnlichen Säulen aus, in der Regel erschien es in weissen, seideglänzenden Nadeln.

Sollten die Krystalle grünlich gefärbt sein, so löse man sie in Chloroform, entferne geringe Mengen eines grünlichen Pulvers durch Filtration, koche mit Thierkohle auf und fälle mit Aether; ein dem Salz auch dann noch etwa anhaftender röthlicher Schein ist durch Lösen in Alkohol und Zusatz von Aether unschwer zu entfernen.

Zur Reinigung empfiehlt es sich auch, das Chlorhydrat in warmem Aceton zu lösen und nach Hinzufügung von Benzol langsam abzukühlen; es krystallisirt dann in langen, weissen Nadeln.

Es schmilzt, nachdem es sich bereits einige Grade vorher geschwärzt hat, bei  $124-125^{\circ}$ , zerfliesst nach kurzem Verweilen an der Luft und ist nicht nur spielend in Wasser, sondern auch leicht in Alkohol und Chloroform löslich, röthet Lakmus und besitzt einen intensiv bitteren und zugleich säuerlichen Geschmack. Wie aus der Bereitungsart hervorgeht, kann seine wässrige Lösung ohne Zersetzungsgefahr gekocht werden.

I. 0.1787 g Sbst.: 0.3609 g  $\text{CO}_2$ , 0.1162 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

II. 0.3013 g Sbst.: 0.2505 g  $\text{AgCl}$ .

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{NOCl}$ . Ber. C 55.33, H 6.92, Cl 20.46.

Gef. » 55.09, » 7.24, » 20.56.

In der wässrigen Lösung des Chlorhydrats erzeugt:

Phosphorwolframsäure: eine reichliche, auch beim Erhitzen nur wenig lösliche, flockige Fällung.

Jod-Jodkalium: eine schwarze, ölige Ausscheidung.

Jodwismuth-Jodkalium: einen scharlachrothen, öligen Niederschlag.

Sublimat: eine anfangs wieder verschwindende, bei weiterem Zusatz des Reagens bleibende, sehr schwache Emulsion, welche sich in der genügenden Wassermenge klar löst.

Dimethylphenyloxynammoniumchloroplatinat,  $[\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}]_2 \text{PtCl}_6$ , scheidet sich aus der wässrigen Lösung seiner Componenten nach einigem Stehen in hell orangerothern, meist lamellenartig über einander geschichteten, glänzenden Tafeln ab, welche sich in heissem Wasser sehr leicht auflösen, um beim Erkalten zum weitaus grössten Theil wieder auszukrystallisiren. Bei sehr langsamer Ausscheidung erhielten wir das Salz einige Male in Form compacter, wasserheller, langer Säulen von orangerother Farbe, welche — nach gütiger Mittheilung von Hrn. Professor Grubenmann — dem rhombischen System angehören und die Flächen (110) (101) (111) (001) und ? (010) aufweisen. Das im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrocknete Präparat lieferte folgende Analysenzahlen:

0.1706 g Sbst.: 0.0490 g Pt.

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_2\text{PtCl}_6$ . Ber. Pt 28.49. Gef. Pt 28.72.

Das Salz scheint Krystallwasser zu enthalten, denn es schmilzt unmittelbar, nachdem es auf Thon getrocknet ist, bei etwa<sup>1)</sup> 95°. nach eintägigem Verweilen im Vacuum über Schwefelsäure aber bei etwa 136—137°. Beide Angaben machen keinen Anspruch auf Genauigkeit, da das Zusammenschmelzen erst nach allmählichem Erweichen eintritt und an der schon vorher sehr dunkel gewordenen Substanz nicht ganz scharf erkennbar ist. Bei ca. 146° zersetzt sich die im Vacuum getrocknete Substanz unter lebhaftem Aufschäumen.

**Dimethylphenyloxy ammonium chloraurat**,  $\left[ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{(CH}_3\text{)}_2 \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \right] \text{AuCl}_4$ , fällt beim Vermischen wässriger Lösungen von salzsaurem Dimethylanilinoxyd und Goldchlorid als Oel aus, welches beim Umrühren mit dem Glasstab zu kleinen, glänzenden, gelben Krystallen erstarrt; die sich später noch in der Mutterlauge ausscheidenden Partien krystallisiren direct in langen, glasglänzenden Prismen. Schwer löslich in kaltem Wasser, leicht in Chloroform und Aceton, kaum in Benzol und Petroläther. Aether verwandelt die prächtigen Krystalle, ohne sie zu lösen, augenblicklich in ein Oel. Analyse des im Vacuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Präparats:

I. 0.2073 g Sbst.: 0.1541 g CO<sub>2</sub>, 0.0526 g H<sub>2</sub>O.

II. 0.1834 g Sbst.: 0.0764 g Au.

C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>NOCl<sub>4</sub>Au. Ber. C 20.12, H 2.52, Au 41.32.

Gef. » 20.27, » 2.82, » 41.65.

**Saures Dimethylphenyloxy ammonium ferro cyanid**,  $\left[ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{(CH}_3\text{)}_2 \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \right]_2 \text{H}_2 \left\{ \text{FeCy}_6 \right\}$ , scheidet sich aus einer mit Salzsäure versetzten Lösung des Chlorhydrats (0.5 g) auf Zusatz von Ferrocyankalium als glänzend krystallinischer, weisser Niederschlag ab (0.7 g), welcher in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leicht löslich ist. In ein auf 115° vorgeheiztes Bad getaucht, verpufft es bei 144.5°, nachdem es bereits 10° darunter begonnen hat, sich dunkel zu färben.

I. 0.1227 g Sbst.: 0.2417 g CO<sub>2</sub>, 0.0655 g H<sub>2</sub>O. -

II. 0.1936 g Sbst.: 0.0321 g Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub>Fe. Ber. C 53.87, H 5.35, Fe 11.43.

Gef. » 53.61, » 5.93, » 11.60.

Die

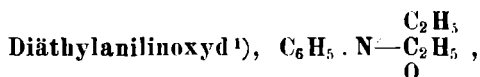
#### *Reduction des Dimethylanilinoxyds zu Dimethylanilin*

kann mit den verschiedensten Mitteln bewirkt werden; sie erfolgt quantitativ, wenn man 3 g Dimethylphenyloxyammoniumchlorid, gelöst in 20 g Wasser und 8 g concentrirter Salzsäure, allmählich unter

<sup>1)</sup> Nach mehrtägigem Liegen auf Thon an der Luft bei etwa 100°.

Wasserkühlung mit überschüssigen Zinngranalien versetzt. Gasentwicklung tritt erst gegen Schluss der Operation ein. Nach zweistündiger Einwirkung wurde das ungelöste Metall entfernt und das Reductionsproduct in bekannter Weise abgeschieden. Man erhielt 2.07 g Dimethylanilin statt der berechneten 2.09 g. Dass dasselbe rein war, bewies die Behandlung desselben mit Jodmethyl (4 g), welches das Oel im Verlauf zweitägiger Berührung in einen harten Krystallkuchen verwandelte, der gepulvert und mit etwas Aether abgespült 4.45 g wog und reines Dimethylphenylammoniumjodid repräsentirte, denn er zeigte ohne Weiteres den Dissociationspunkt 228—229°.

Gleichartig verläuft die Reduction des Dimethylanilinoxys, wenn man sie durch Zinkstaub und Salzsäure in der Kälte herbeiführt. Erwärmt man die wässrige Lösung der Base mit Schwefelammonium, so trübt sie sich plötzlich; es scheidet sich Schwefel und Dimethylanilin ab, welches mit Wasserdampf abgeblasen und leicht identificirt werden kann.



entsteht bei langandauernder Einwirkung von Wasserstoffsuperoxydlösung (3.2 proc.) auf Diäthylanilin. 50 g Base erforderten bis zu vollendeter Auflösung eine 25-tägige Einwirkung von 1200 ccm der Oxydationsflüssigkeit, obwohl das Rührwerk täglich im Durchschnitt 10 Stunden bei 60° in Thätigkeit war. Die nach dieser Zeit von etwa 4—5 g eines halböligen Harzes durch ein Nassfilter befreite Lösung gab an Aether noch 7 g Oel ab, welches fast ausschliesslich aus unangegriffenem Diäthylanilin bestand, sie wurde darauf zum Sieden erhitzt und mit einer kochenden Solution von 70 g Pikrinsäure in 1200 ccm Wasser versetzt. Das nach zwölfstündigem Stehen abgesaugte Pikrat — im Gewicht von 58 g — schmolz, in ein 130° heisses Bad getaucht, bei 154° (in einem anderen Fall bei 164—165°), nach einmaliger Krystallisation aus siedendem Alkohol constant bei 156.5—157°. Dieser Schmelzpunkt änderte sich auch nicht beim Unlösen aus Benzol oder Wasser; einige Grade vor dem Schmelzen tritt Sinterung ein.

Aus langsam erkaltendem Alkohol krystallisirt das Diäthylphenyloxyammoniumpikrat in grünstichig dunkelgelben, compacten,

<sup>1)</sup> Dieses und die nachfolgend beschriebenen Oxyde (resp. Salze) sind bisher nur ganz oberflächlich untersucht worden. Wir haben uns darauf beschränkt, die Pikrate rein darzustellen, zu analysiren und ihre Reducirbarkeit zu den entsprechenden Dialkylanilinoxiden zu constatiren.

violet schimmernden Prismen, welche wie Kochsalz treppenartig aufgeschichtete Aggregate bilden. Löslichkeit:

In kochendem Alkohol — ziemlich leicht; in kaltem schwer.

In kochendem Wasser — ziemlich schwer; in kaltem äusserst wenig.

In kochendem Benzol — sehr schwer; in kaltem fast garnicht.

In kochendem Chloroform — sehr leicht; in kaltem leicht.

I. 0.1659 g Subst.: 0.2952 g CO<sub>2</sub>, 0.0722 g H<sub>2</sub>O.

II. 0.1308 g Subst.: 0.2337 g CO<sub>2</sub>, 0.0555 g H<sub>2</sub>O.

III. 0.1056 g Subst.: 13.5 ccm, N 728.5 mm, 16°.

C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 48.73. H 4.57, N 14.22.

Gef. » 48.71, 48.72, » 4.83, 4.71, » 14.22.

Ein Theil des Diäthylanilinoxyds wird durch das Wasserstoffsuperoxyd unter Sprengung des Benzolrings zerstört; im Filtrat des pikrinsauren Salzes findet sich Ameisensäure, an sämtlichen charakteristischen Reactionen scharf identificirbar, ferner noch andere, ölige Säuren, unter ihnen eine von brenztraubensäureartigem Geruch, endlich amidophenolartige (in Mineralsäuren und Aetzalkalien lösliche) Substanzen. Auch Ammoniak und Diäthylamin liessen sich — letzteres in nicht unbeträchtlicher Menge — isoliren. Beide Basen wurden durch einen Luftstrom in verdünnte Salzsäure hinübergetrieben, in Form der Chlorhydrate durch mehrmalige Behandlung mit absolutem Alkohol, zum Schluss noch mittels Chloroform getrennt. Das Diäthylaminsalz schmolz — genau mit einem Typ übereinstimmend — bei 224°, nachdem es gegen 214° zu erweichen begonnen hatte. (Litteraturangabe: 215—217°.)

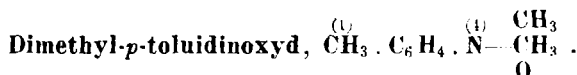
0.3150 g Subst.: 0.4071 g AgCl.

(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.NH<sub>2</sub>Cl. Ber. HCl 33.33. Gef. HCl 32.70.

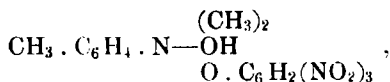
Das in prachtvollen orangerothern Säulen erhaltene Chloroplatinat zeigte (ebenso wie ein Vergleichspräparat) den am Aufschäumen scharf erkennbaren Zersetzungspunkt von 227.5°.

0.1174 g Subst.: 0.0402 g Pt.

(NH<sub>2</sub>:C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>)<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. Pt 35.05. Gef. Pt 34.24.



100 g Dimethyl-*p*-toluidin wurden mit 2515 g 3.2-procentigem, käuflichem Wasserstoffsuperoxyd auf 60—70° erwärmt; nach 30—36-stündigem Rühren war sämtliches Oel verschwunden. Da die Oxydation in einem offenen Stutzen vorgenommen wurde, ergab sich ein erheblicher Verlust: die filtrirte Lösung betrug nur noch 1845 ccm. Sie wurde so lange mit einer kochenden Pikrinsäurelösung versetzt, bis keine Zunahme der Ausscheidung mehr bemerkbar war. Das Pikrat war in rohem Zustand nahezu, einmal aus siedendem Alkohol krystallisirt vollständig, rein.

Dimethyl-*p*-Tolyloxyammoniumpikrat,

ist dem entsprechenden Salz des Dimethylanilinoxys in Krystallform und Farbe so ähnlich, dass eine besondere Beschreibung unnöthig ist. Es schmilzt bei 106–107°; in Wasser suspendirt, schon unter 100°.

## Löslichkeit:

In kochendem Wasser mässig leicht; in kaltem äusserst schwer.

In kochendem Alkohol leicht; in kaltem schwer.

In kochendem Benzol leicht; in kaltem recht schwer.

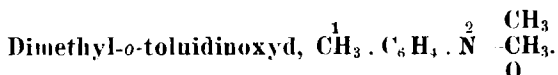
I. 0.1607 g Sbst.: 0.2781 g CO<sub>2</sub>, 0.0643 g H<sub>2</sub>O.

II. 0.1037 g Sbst.: 14.0 ccm N (734 mm, 18°).

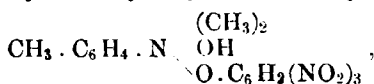
III. 0.1638 g Sbst.: 21.6 ccm N (731.5 mm, 16°).

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 47.36, H 4.21, N 14.73.

Gef. » 47.19, » 4.44, » 15.02, 14.78.



100 g Dimethylorthotoluidin wurden mit 2850 ccm 3.2-procentigen Wasserstoffsperoxyds bei 60–70° mittels Rührwerk bis zur Lösung der Base durch einander gewirbelt, wozu etwa 300 Stunden erforderlich waren. Die von braunen, organischen Flocken und etwas zähflüssigem Oel abfiltrirte Flüssigkeit wurde, nachdem sie über freiem Feuer auf etwas weniger, als die Hälfte ihres ursprünglichen Volumens eingedampft war, mit einer siedenden, wässrigen Lösung von Pikrinsäure versetzt, wodurch ein öliges, beim Erkalten zu einem dunkelgelben Krystallkuchen erstarrendes Pikrat in auffallend geringer<sup>1)</sup> Menge gefällt wurde; nach einmaliger Krystallisation aus kochendem Alkohol war dasselbe rein.

Dimethyl-*o*-tolyloxyammoniumpikrat.

stellt zolllange, grünstichig goldgelbe, seidenglänzende, stark lichtbrechende Nadeln vom Schmp. 145.5–146.5° (Schmelzfluss: schwarzgrün) dar von folgenden Löslichkeitsverhältnissen:

In kochendem Wasser mässig leicht; in kaltem äusserst schwer.

In kochendem Alkohol sehr leicht; in kaltem schwer.

<sup>1)</sup> Im Filtrat befindet sich eine Reihe anderer Substanzen, welche noch in Untersuchung befindlich sind.

In kochendem Benzol ziemlich schwer; in kaltem sehr schwer.

In kochendem Chloroform mässig; in kaltem ziemlich schwer.

I. 0.2042 g Sbst.: 0.3522 g CO<sub>2</sub>, 0.0795 g H<sub>2</sub>O.

II. 0.2053 g Sbst.: 0.3555 g CO<sub>2</sub>, 0.0805 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>. Ber. C 47.36, H 4.21.

Gef. » 47.04, 47.23, » 4.33, 4.36.

Die Untersuchung über die Oxydation alkylirter Anilinbasen wird fortgesetzt; Monomethylanilin ist bereits in Angriff genommen.

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

#### 54. Heinrich Goldschmidt und Emil Bürkle: Dynamische Untersuchungen über die Bildung der Azofarbstoffe.

[III. Mittheilung<sup>1)</sup>]

(Eingegangen am 7. Februar.)

Die Entstehung der Amidoazofarbstoffe aus den Salzen der tertiären Amine und Diazobenzolsulfosäure ist bereits von dem Einen von uns in Gemeinschaft mit A. Merz und F. Buss eingehend studirt worden. Hierbei hatte sich ergeben, dass die Diazobenzolsulfosäure als solche mit dem Theil des tertiären Amins in Reaction tritt, der durch Hydrolyse aus dem Salz in Freiheit gesetzt ist. Für den Fall, dass eine starke Säure zur Lösung der Base angewandt wurde, ergaben sich für die Geschwindigkeitsconstanten die folgenden Gleichungen:

$$K = \frac{1}{t} \left\{ \frac{a+b}{a} \cdot \frac{x}{a-x} - 2.3 \log \frac{a}{a-x} \right\} \quad (1).$$

$$K = \frac{1}{t} \cdot \frac{2.3}{a-c} \left\{ (b+c) \log \frac{c}{c-x} - (b+a) \log \frac{a}{a-x} \right\} \quad (2).$$

Gleichung (1) gilt für den Fall, dass äquivalente Mengen Diazobenzolsulfosäure und Base zur Anwendung kommen, Gleichung (2) hingegen für nicht äquivalente Mengen. *a* bedeutet die Concentration des angewandten Salzes der Base, resp. der äquivalenten Menge Diazosäure, *b* die Concentration der überschüssigen starken Säure, *c* die Concentration der Diazobenzolsulfosäure für den Fall, dass diese dem Amin nicht äquivalent war.

Ist das tertiäre Amin in einer schwachen Säure gelöst, so ergibt sich für äquivalente Mengen Amin und Diazobenzolsulfosäure die Gleichung:

$$K = \frac{1}{t} \left\{ \frac{a+b}{2a^2} \cdot \frac{x(2a-x)}{(a-x)^2} - \frac{a(a-x)}{x} \right\} \quad (3).$$

<sup>1)</sup> Die früheren Mittheilungen befinden sich diese Berichte 30, 670 u. 2075.