

ein Gehalt von etwa 2 pCt. Kieselsäure aufgefunden. Eine Reihe exact durchgeführter Flussspath-, Kryolith- und verwandter Analysen soll später im Zusammenhang mitgetheilt werden.

Um auch einen andern Beweis der Nichtbildung von flüchtigem Siliciumfluorid bei der Borsäureschmelze zu bringen, mischten wir 0.2576 g siliciumfreien Kryolith und 0.2864 g reine Kieselsäure mit 15 g Bortrioxyd zusammen, schmolzen bis zum klaren Fluss und gewannen aus dem in Salzsäure-Methylester gelösten Glase 0.2859 g SiO₂, wieder zurück, also annähernd die theoretische Menge. —

Mit der erfolgten Aufschliessung des Disthens und des Topases durch Borsäureanhydrid ist nunmehr die letzte Schranke gefallen, welche der vollständig allgemeinen Anwendung dieses Silicataufschliessungsverfahrens noch hindernd entgegenstand. Man ist jetzt überhaupt im Stande, jede Silicat-Analyse in kürzester Frist in eine einfache Zeolith-Analyse zu verwandeln. Die in der neuen Methode liegenden Vortheile sind, was Zeitersparniss und genaues Arbeiten anlangt, so überaus gross, dass ihr allmähliches Eintreten in die Stelle der älteren Vorschriften nur eine Frage der Zeit sein kann. Unter meinen Schülern hat sich dieselbe eine so allgemeine Beliebtheit und Anerkennung erworben, dass keiner mehr daran denkt, mit calcinirter Soda und schwefelsäurehaltiger Flusssäure seine quantitativ zu analysirenden Silicate aufzuschliessen.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium. Juni 1899.

254. Eug. Bamberger und Fred. Tschirner: Directe Umwandlung des Anilins in Phenylhydroxylamin.

(Eingegangen am 29. Mai.)

Wir haben vor etwa Jahresfrist ¹⁾) gezeigt, dass sich Anilin bei Anwendung gewisser Oxydationsmittel in Nitrosobenzol, Nitrobenzol, Azoxybenzol, *p*-Amidophenol, *p*-Amidodiphenylamin etc. überführen lässt. Die Oxydirbarkeit des Anilins zu Nitrosobenzol ist — unabhängig von uns — auch von H. Caro²⁾) nachgewiesen und sogar zu einer Darstellungsmethode des Nitrosobenzols ausgearbeitet worden. Caro bediente sich nicht, wie wir, des Kaliumpermanganats, sondern

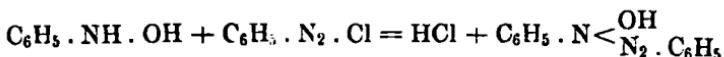
¹⁾ Diese Berichte 31, 1522; s. auch 32, 342.

²⁾ Ztschr. f. angew. Chem. 1898, 845. Hr. Caro hat die neue, ausserordentlich elegante Darstellungsmethode des Nitrosobenzols bereits am 2. Juni 1898 zu Darmstadt in der Generalversammlung des Vereins Deutscher Chemiker mitgetheilt und am 1. Juni 1898 zum Patent angemeldet.

eines neuen, sehr viel zweckmässigeren Mittels, das er in gewissen Persulfatsorten entdeckte und das er durch Einwirkung concentrirter Schwefelsäure auf überschwefelsaures Kalium oder Ammonium in reichlicher Menge darstellen konnte.

Auch wir haben kürzlich — mit gütiger Einwilligung des Entdeckers — dieses seiner chemischen Natur nach noch unbekannte Agens zur Oxydation des Anilins benutzt. Indem wir das Caro'sche Verfahren ein wenig abänderten, gelang es, den Oxydationsprocess bei der dem Nitrosobenzol voraufgehenden Stufe, nämlich bei der Bildung des β -Phenylhydroxylamins, festzuhalten. Wir brachten eine wässrige Lösung des Caro'schen Reagens bei niederer Temperatur auf eine ätherische Lösung von Anilin zur Einwirkung; auf diese Weise fand das eminent oxydable Phenylhydroxylamin Schutz vor dem Angriff des Oxydationsmittels, durch welches es erzeugt war. Unsere Arbeitsweise war folgende:

Zu einer mit etwa 50 g Eisstückchen durchsetzten, in einem geräumigen Scheidetrichter befindlichen Lösung von 10 g Anilin in 50 ccm Aether wurden mittels einer Tropffvorrichtung unter beständigem, heftigem Schütteln 20 ccm der nach Caro's Vorschrift bereiteten, eiskalten Oxydationsflüssigkeit hinzugegeben, welche 0.173 g activen Sauerstoff enthielten; der Oxydationswerth war vorher durch Titration mit einer heißen Lösung von Mohr'schem Salz nach der für Persulfate¹⁾ empfohlenen Methode festgestellt worden. Nach 6 Minuten dauerndem Schütteln wurde die wässrige Schicht abgelassen und mit Aether gewaschen. Den vereinigten, mit etwas Wasser durchgespülten Aetherextracten, welche nur wenig Nitrosobenzol enthielten, liess sich durch zweimaliges Schütteln mit je 75 ccm normaler Salzsäure ein Gemisch von Anilin und Phenylhydroxylamin entziehen; letzteres war durch alle charakteristischen Reactionen (Fehling's Lösung, Bildung von Nitrosobenzol durch Ferrichlorid etc.) scharf nachweisbar. Zu seiner Abscheidung diente, nachdem der gelöste Aether durch einen Luftstrom entfernt war, Diazobenzolchlorid, welches entsprechend der Gleichung



das Phenylhydroxylamin in Form des Bamberger-Blaskopfschen Phenylazohydroxyanilids²⁾ fällte, während das Anilin — da die Lösung überschüssige Mineralsäure enthielt — unverändert blieb. Das nach etwa 30 Min. langem Stehen (im Eiwasser) abfiltrirte Phenylhydroxyl-

¹⁾ La Blanc und Eckhardt, Z. f. Elektrochemie 1899, 536.

²⁾ Diese Berichte 29, 103 und Vierteljahrsschr. der Zürcher Naturf. Gesellsch. 1896, 178; s. a. Blaskopf's Dissert. pag. 42. Ueber die Nomenklatur s. diese Berichte 30, 2283.

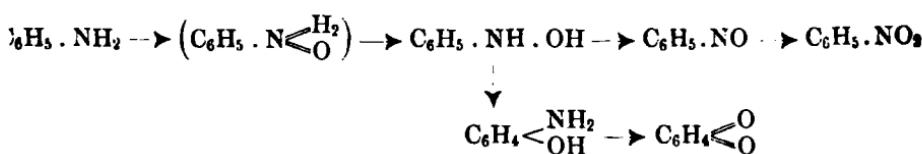
aminderivat — fast chemisch rein — wog 0.25 g. Einmal aus kochendem Ligroin krystallisiert, stellte es hell citronengelbe, bei 126—127°¹⁾ schmelzende Nadeln vor, deren alkoholische Lösung durch wenig Ferrichlorid dunkelblau, durch mehr Ferrichlorid grün gefärbt wird. In Aetzalkalien löst es sich, wenn auch schwierig, unter Salzbildung mit gelber Farbe auf. Mit saurer Bichromatlösung erwärmt, erzeugt es Nitrosobenzol.

Der directe Vergleich mit einem auf gewöhnliche Art hergestellten Controlpräparat ergab völlige Identität.

0.0966 g Sbst.: 18 ccm N (24°, 716 mm).

$C_{12}H_{11}N_3O$. Ber. N 19.71. Gef. N 19.62.

Durch den Nachweis, dass *p*-Phenylhydroxylamin als Oxydationsproduct des Anilins auftreten, ist die letzte noch vorhandene Lücke in der Reihe:



ausgefüllt; dass der Entstehung des Phenylhydroxylamins diejenige des (tautomeren) Anilinoxyds, $C_6H_5 \cdot N \begin{smallmatrix} H_2 \\ \diagdown \\ O \end{smallmatrix}$, vorangeht, suchten wir in unserer Publication²⁾ über Dimethylanilinoxyd, $C_6H_5 \cdot N \begin{smallmatrix} (CH_3)_2 \\ \diagdown \\ O \end{smallmatrix}$, auf experimentellem Wege wahrscheinlich zu machen.

In analoger Weise wie Anilin haben wir auch Ortho- und Para-Toluidin zu den entsprechenden Hydroxylaminen oxydiert. Dieselben wurden von den gleichzeitig entstandenen, leicht isolirbaren Arylnitroso-körpern durch Salzsäure getrennt und mittels Diazobenzolchlorid in Form der Azohydroxyamide zur Abscheidung gebracht.

Phenylazohydroxy-*o*-toluid bildet ganz schwach gelbliche (fast farblose), seidenglänzende, bei 79—79.5° schmelzende Nadeln, welche sich in Alkohol und Ligroin in der Kälte sehr viel schwieriger, als in der Hitze lösen, und daher beim Erkalten reichlich auskrystallisiren.

Phenylazohydroxy-*p*-toluid scheidet sich aus erkaltendem Ligroin in citronengelben, seidenglänzenden, bei 124° schmelzenden Nadeln ab, welche sich mit einem auf gewöhnliche Weise (aus *p*-Nitrotoluol) herstellitem Controlpräparat identisch erwiesen.

¹⁾ schnell erhitzt.

²⁾ Diese Berichte 32, 342.

Ferrichlorid färbt die alkoholische Lösung beider Substanzen, der Ortho- und der Para-Verbindung, wenn es in sehr geringer Menge zugesetzt wird, tief blau, in etwas grösserer Menge aber grün.

Wir sind mit dem Nachweis beschäftigt, dass die Ueberführung von Anilinbasen in β -substituirte Hydroxylamine auch in andern Fällen möglich ist¹⁾.

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

255. C. Graebe: Ueber Imine des Benzophenons und über die Constitution des Auramins.

(Eingegangen am 5. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Täuber.)

Der Wunsch, die Frage nach der Constitution des Auramins endgültig zu entscheiden, hat mich veranlasst, die Imine und Phenylimine der Substitutionsproducte des Benzophenons einer vergleichenden Untersuchung zu unterziehen. Aus dem experimentellen Material hat sich nun als interessantes Resultat ergeben, dass durch Substituenten in Orthostellung die Bildung dieser stickstoffhaltigen Derivate ausserordentlich begünstigt wird.

Nach M. Pauly²⁾ wirkt weder Ammoniak noch Anilin direct auf Benzophenon, weshalb er zur Darstellung des Phenylimins das Chlorid des Benzophenons benutzte. Gelegentlich einer Arbeit über Oxybenzophenone hatten Eichengrün und ich³⁾ gefunden, dass das 2.2¹-Dioxybenzophenon (Xanthonsäure) leicht durch Ammoniak in einen stickstoffhaltigen Körper verwandelt wird, während Ammoniak auf 4.4¹-Dioxybenzophenon nicht einwirkt. Wir hatten damals nur angegeben, dass die aus Xanthonsäure erhaltene, intensiv gelb gefärbte Verbindung die Zusammensetzung eines Aminoxybenzophenons, $C_6H_4(OH)\cdot CO \cdot C_6H_4(NH_2)$, besitzt und dass es uns trotz vieler Versuche nicht gelungen ist, sie in Acridon zu verwandeln, während sie leicht in Xanthon übergeht. Ich habe nun noch festgestellt, dass beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure aus derselben wieder Dioxybenzophenon regenerirt wird, und dass es ferner durchaus nicht

¹⁾ Nachschrift: Im Begriff, das Manuscript an die Redaction zu senden, ersehen wir aus einem in der Chem.-Zeitung (pag. 439) erschienenen Bericht über die Sitzung der Chemical Society vom 4. Mai 1899, dass Dunstan und Goulding eine secundäre Base der Fettreihe, das Diäthylamin, zu dem entsprechenden Hydroxylamin oxydirt haben.

²⁾ Ann. d. Chem. 187, 199.

³⁾ Ann. d. Chem. 269, 321.