

Man vervollständigt die Fällung durch Zugabe von etwas Ammoniak, filtrirt und krystallisiert das ausgeschiedene Product aus Alkohol um.

Das 5-Brom-2-amido-1,3-xylo¹⁾) krystallisiert aus Alkohol in langen, feinen, weissen Nadeln, die bei 50—51° schmelzen. Leicht löslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Das 5-Brom-2-Acetyl amido-1,3-xylo bildet, aus Alkohol krystallisiert, kleine, weisse Nadeln, die bei 193—194° schmelzen.

0.2056 g Sbst.: 10.8 ccm N (14°, 742.5 mm).

$C_{10}H_{12}ONBr$. Ber. N 5.79. Gef. N 6.03.

Bromiert man *vic*. Acetyl xylid in eisessigsaurer Lösung, so erhält man ein Product, welches die Zusammensetzung des Monobromacetoxylides zeigt, sich aber durch seinen unregelmässigen Schmelzpunkt als ein Gemisch charakterisiert. Durch wiederholtes Umkrystallisiren lässt sich das bei 193—194° schmelzende Acetyl derivat leicht rein isolieren; daneben wurde ein anderes gegen 126—130° schmelzendes Derivat erhalten, welches das vicinale, bei 136° schmelzende Bromxylid in noch nicht ganz reiner Form darstellt.

Da es auf dem oben angegebenen Wege leicht rein zu erhalten ist, wurde auf seine Gewinnung hier weiter kein Gewicht gelegt.

Bei 0° bilden sich die beiden Verbindungen in ungefähr gleicher Menge; bei 15° entsteht mehr der niederschmelzende Verbindung.

Mülhausen i. E. Chemie-Schule.

345. Eugen Bämberger und Thor Scheutz: Ueber die Oxydation des Benzylamins.

(Eingegangen am 29. Juni 1901.)

Im Anschluss an die (zum Theil noch unveröffentlichten) Untersuchungen²⁾ über die Oxydation aromatischer Basen haben wir auch das Verhalten aliphatischer Amine gegenüber dem Caro'schen Reagens studirt und zunächst — nach Erledigung einiger Vorarbeiten³⁾ — das Benzylamin in Angriff genommen. Die Oxydation der Fettbasen (Benzylamin, Methylamin, Aethylamin . . .) erfolgt sehr viel langsamer, als die ihrer zunächst entstehenden Oxydationsproducte, daher es meist mit Schwierigkeiten verknüpft ist, letztere in erheblicher Menge festzuhalten. Im Allgemeinen bleibt ein Theil des Amins unver-

¹⁾ Vergl. E. Fischer u. A. Windaus, diese Berichte 33, 1974 [1900].

²⁾ Diese Berichte 31, 1522, 2638 [1898]; 32, 342, 1675, 1882 [1899]; 34, 12 [1901].

³⁾ Diese Berichte 33, 1782 [1900]; 34, 2023 [1901].

ändert, während der Rest überwiegend bis zur letzten (oxydationsbeständigen) Stufe abgebaut wird; die Oxydation — einmal eingeleitet — schnurrt gar zu schnell ab. Aus Benzylamin erhielten wir in der Regel neben unangegriffenem Ausgangsmaterial beträchtliche Mengen Benzoësäure; die zwischen beiden liegenden Oxydationsphasen — wenn überhaupt isolierbar — traten der Quantität nach zurück. Da sich dieser Uebelstand besonders bemerkbar macht, wenn es zur Anhäufung von Wasserstoffionen in der Flüssigkeit kommt, so konnten wir ihm durch rechtzeitigen Zusatz von Bicarbonat einigermaassen vorbeugen. Bei der Oxydation des Anilins und seiner Homologen war mit solchen Schwierigkeiten weniger zu kämpfen, denn diese Basen sind sehr viel oxydabler als die der Fettreihe.

Die unter Anwendung der Sulfomonopersäure (Caro's Reagens) isolirten Oxydationsprodukte des Benzylamins sind die folgenden:

- 1) Benzaldoxim, $C_6H_5 \cdot CH \cdot NOH$,
- 2) Benzonitril, $C_6H_5 \cdot CN$,
- 3) Benzamid, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH_2$ (?),
- 4) Benzhydroxamsäure, $C_6H_5 \cdot C \begin{cases} OH \\ NOH \end{cases}$,
- 5) Phenylnitromethan, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NO_2$,
- 6) Benzaldehyd, $C_6H_5 \cdot CHO$,
- 7) Benzoësäure, $C_6H_5 \cdot COOH$,
- 8) Phenylnitrolsäure, $C_6H_5 \cdot C \begin{cases} NO_2 \\ NOH \end{cases}$ (?)

Ausserdem wurden in winzigen Mengen aufgefunden: eine farblose, in Mineralsäuren mit gelber Farbe lösliche Base und drei neutrale Körper von den Schmelzpunkten 205°, 100—103° und ca. 100°.

Unter Berücksichtigung des Verhaltens der Aldoxime¹⁾ gegen Sulfomonopersäure ergiebt sich aus unseren Versuchen folgendes Bild der Benzylamin-Oxydation:

Die erste Phase besteht ohne Zweifel in der Bildung von β -Benzylhydroxylamin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot OH$, welches indess nicht isolirt werden konnte, weil es sich viel zu rasch zum Benzaldoxim weiter oxydiert. Der Uebergang der Hydroxylaminbase in das Oxim ist eine längst bekannte Thatsache. Benzaldoxim wird alsdann in dreierlei Weise umgewandelt; zum Theil anhydriert es sich zum Benzonitril, zum Theil nimmt es ein Atom Sauerstoff auf und geht in ein Gemisch von Benzhydroxamsäure und von Iso-Phenylnitromethan über, welch letzteres sich bei der von uns benutzten Versuchsanordnung natürlich zum Phenylnitromethan isomerisirt. Dass Benzaldoxim diese

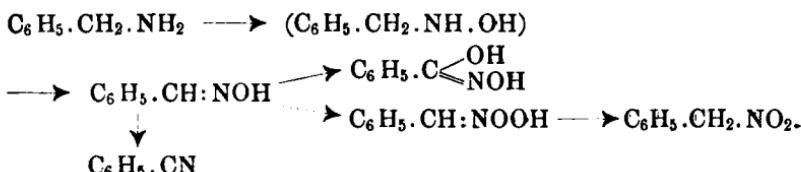
¹⁾ Diese Berichte 33, 1782 [1900]; 34, 2023 [1901].

Zustandsänderungen unter der Einwirkung des Caro'schen Reagens thatssächlich erfährt, ist ja durch frühere Versuche¹⁾ dargethan.

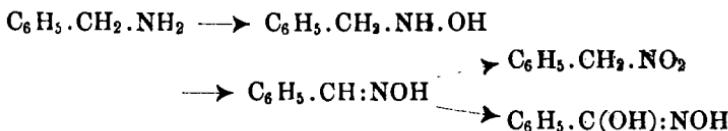
Benzaldehyd entsteht aller Wahrscheinlichkeit nach durch Hydrolyse des Benzaldoxims und giebt Veranlassung zur Bildung von Benzoësäure.

Sollte unter den Oxydationsproducten auch Phenylnitrolsäure, $C_6H_5 \cdot C \begin{cases} NO_2 \\ NOH \end{cases}$ vorhanden sein (was wir nicht mit Bestimmtheit zu behaupten wagen), so würde dieselbe wohl als Product der Einwirkung salpetriger Säure auf Iso-Phenylnitromethan zu betrachten sein.

Folgendes Diagramm gibt eine Uebersicht über die verschiedenen Oxydationsphasen und ihre gegenseitigen Beziehungen:



Man erkennt die Verschiedenartigkeit im Oxydationsverlauf bei aromatischen und aliphatischen Aminen; die Divergenz tritt bei der ersten Oxydationsstufe, den Hydroxylaminbasen, auf. Die aromatischen werden zu Nitrosokohlenwasserstoffen, die aliphatischen zu Oximen dehydriert:



(Bis)-Nitrosobenzyl, $[C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NO]$, welches als Analogon des aus Anilin mittels Sulfomonopersäure erhältlichen Nitrosobenzols zu erwarten gewesen wäre, konnten wir bei unseren Versuchen nicht auffinden³⁾.

¹⁾ Diese Berichte 33, 1782 [1900]; 34, 2023 [1901].

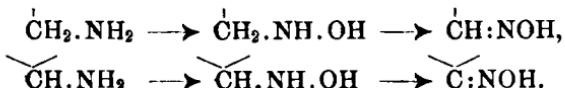
²⁾ Ueber diese Oxydationsreihe siehe Bamberger und Tschirner, diese Berichte 31, 1522 [1898]; 32, 342 und 1675 [1899] und ferner Caro, Zeitschr. f. ang. Chem., Sept. 1898.

³⁾ Dass sich dasselbe zuerst gebildet, aber vollständig in Benzaldoxim umgelagert hat, ist bei den von uns eingehaltenen Versuchsbedingungen nicht wahrscheinlich. Ueber diese Umlagerung vergl. Behrend und König, Ann. d. Chem. 263, 212. Auch bei der Oxydation des β -Benzylhydroxylamins mit Luft konnte kein Bis-Nitrosobenzyl, sondern statt seiner nur Benzaldoxim isolirt werden; siehe diese Berichte 33, 3193 [1900].

Vermuthlich beruht der erwähnte Unterschied im Ablauf der Oxydation nur auf der Bindungsart des amidirten Kohlenstoffatoms; ist dasselbe tertiär, so entstehen Nitrosokörper:

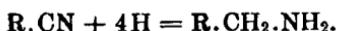


ist es dagegen secundär oder primär, so erhält man (bei Anwendung gewisser Oxydationsmittel) Oxime:



Ob diese Vermuthung richtig ist, soll durch entsprechende Versuche geprüft werden.

Die von uns beobachtete Oxydation des Benzylamins zum Benzonitril ist die Umkehrung der altbekannten Mendius'schen Reaction:



Der Eine von uns (B.) hofft später zeigen zu können, dass die Umwandlung von Benzylamin in Benzaldoxim und Benzhydroxamsäure das erste Beispiel einer allgemein für Aminbasen vom Typus $\text{R.CH}_2.\text{NH}_2$ gültigen Oxydationsreaction ist:



Aus den noch unabgeschlossenen Arbeiten über diesen Gegenstand, welche im biesigen Laboratorium ausgeführt werden, sei heute nur erwähnt, dass es bereits gelungen ist, Aethylamin zu Acetaldoxim und Acethydroxamsäure und ferner Methylamin zu Formhydroxamsäure zu oxydiren.

Experimenteller Theil.

Der Ertrag an den einzelnen Oxydationsproducten ist in hohem Grade von der Versuchsanordnung abhängig; um sämmtliche in genügender Menge isoliren zu können, bedurfte es mehrerer, in Bezug auf Temperatur, Reactionsdauer, Alkalitätsverhältnisse etc. von einander abweichender Versuche.

Versuch I.

800 ccm einer neutral reagirenden, wässrigen Lösung des Caro-schen Reagens, reichlich 5 g activen Sauerstoff enthaltend, wurden mit 15 g Benzylamin versetzt und zunächst eine halbe Stunde auf 40° erwärmt. Da nach dieser Zeit noch keine Benzhydroxamsäure nachzuweisen war, erhielt man während der folgenden 30 Minuten zunächst auf 70°, um alsdann wieder auf 50° herabzugehen, welche Temperatur noch weitere $\frac{5}{4}$ Stunden inne gehalten wurde. Gesammt-

dauer der Oxydation demnach $2\frac{1}{4}$ Stunde. Benzhydroxamsäurereaction nicht stark, aber sehr deutlich.

Die erkaltete, mit weissen Krystallflocken und braunschwarzen, offenbar aus dem Schmelzfluss erstarrten Klümpchen durchsetzte Lösung wurde mit etwa 50 ccm ziemlich concentrirter Schwefelsäure vermischt und zunächst vier Mal (Extract I), dann weitere 50 Mal (Extract II) mit Aether ausgeschüttelt. Wässrige Lösung = L.

Phenylnitromethan, Benzaldehyd, Phenylnitrolsäure (?) und Körper unbekannter Natur.

Der Rückstand von Extract I — 7 g einer harten, hellbraunen Krystallmasse — löste sich bis auf winzige Mengen eines durch Filtration entfernbaren Oeles (O) in doppeltnormaler Natronlauge auf. Nachdem die alkalische Flüssigkeit mit Kohlendioxyd gesättigt war, gab sie an Aether bei zehnmaliger Extraction 1.3 g eines braunen Oeles ab, welches (neben Spuren von Benzhydroxamsäure) Phenylnitromethan, etwas Benzaldehyd und wenig Phenylnitrolsäure(?) enthielt; von der wässrigen Lauge A' ist später die Rede. Als man das Oel mit strömendem Wasserdampf behandelte, nahm dieser den grössten Theil (0.9 g) mit sich fort. Dem mittels Aether gesammelten Inhalt des Condensats liessen sich durch Schütteln mit Natriumbisulfatlösung 0.2 g Benzaldehyd entziehen; derselbe wurde mit Soda in Freiheit gesetzt und in Form des Phenylhydrazons (Schmp. 156—157° corr.) identifizirt. Der Rest jener 0.9 g ging beim Schütteln mit Aether in diesen über und hinterblieb nach Entfernung des Lösungsmittels als schwach gelbliches Oel (0.5 g), welches sich durch seinen Geruch und durch die typische Konowalow'sche Eisenreaction¹⁾ als Phenylnitromethan charakterisirte. Zum sicheren Nachweis liess man seine alkalische Lösung in eine eiskalte Diazoniumacetatlösung eintropfen und erhielt sofort die charakteristisch gefärbten Flocken des Phenylnitroformaldehydrazons



in fast reinem Zustande. Aus erkaltendem Alkohol krystallisirten sie in orangerothen, flachen, bronze glänzenden Nadeln, welche durch den constanten Schmelzpunkt von 101.5—102° und durch das Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure mit aller Sicherheit identifizirt wurden²⁾. Die Menge des Hydrazons bürgt für die Reinheit des zu seiner Darstellung verwendeten Phenylnitromethans. Ein Theil des Letzteren wurde überdies durch successive Behandlung mit Aetzlauge und Mineralsäure in das Hantzsch'sche Isophenylnitromethan

¹⁾ Diese Berichte 28, 1850 [1895]. ²⁾ Diese Berichte 33, 2051 [1900].

$C_6H_5 \cdot CH \cdot NOOH$ übergeführt, das alle vom Entdecker angegebenen Eigenschaften zeigte¹⁾.

Der nach Entfernung des Phenylnitromethans und des Benzaldehyds hinterbleibende, mit Wasserdampf nicht flüchtige Rückstand wurde durch erschöpfendes Ausäthern gesammelt, in Natronlauge aufgenommen, zur Entfernung etwaiger Beimengungen mit Aether geschüttelt (derselbe nahm fast nichts auf) und nach dem Ansäuern abermals extrahirt. Man erhielt etwa 0.4 g eines schmierigen Oels, welches sich durch Behandlung mit kochendem Barytwasser, Filtration von zähem Harz, Wiederansäuern und Ausschütteln mit Aether in die Form weisser Nadelchen bringen liess, die sich in kaltem Wasser leicht, in heissem spielend auflösen und beim Erkalten in warzenförmig gruppierten Aggregaten auskristallisiren. Ihre Lösung reagirt stark sauer. Die Eigenschaft der farblosen Krystalle, sich in Aetzlauge oder Barytwasser mit bordeauxrother, beim Ansäuern wieder verschwindender Farbe aufzulösen, ist der Grund, dass wir in ihnen die bisher unbekannte Phenylnitroolsäure $C_6H_5 \cdot C \left(\begin{smallmatrix} NO_2 \\ NOH \end{smallmatrix} \right)$ vermuten. Leider fehlte es zur Analyse an Material.

Die Säure ist offenbar identisch mit einer bei der Oxydation des Benzaldoxims erhaltenen und kürzlich (diese Berichte 34, 2024) erwähnten Substanz.

Das bei der Behandlung des Rückstandes vom Extract I mit Natronlauge zurückbleibende Oel O (s. o.) schied, mit etwas Aether übergossen, einen festen Körper (0.1 g) ab, welcher sich durch Krystallisation aus siedendem Toluol in weisse, bei 205° schmelzende, in Wasser kaum, in Alkohol und Aether selbst bei Siedetemperatur schwer lösliche Nadelchen verwandeln liess. Ihre Natur zu ermitteln, war wegen Substanzmangel nicht möglich; sie sind sicherlich weder mit Azoxybenzyl²⁾ noch mit Benzalbenzhydrazid identisch, deren charakteristische Reactionen ihnen fehlen. Vielleicht liegt das von dem Einen von uns unlängst³⁾ beschriebene »Benzaldoximanhydrid« vor?

Das ätherische Filtrat dieses Körpers hinterliess 0.15 g einer schmierigen Masse, welcher mittels Natriumbisulfatlösung 0.05 g reiner Benzaldehyd (als Phenylhydrazon identifizirt) entzogen wurden. Neben diesem fanden sich winzige Mengen eines neutralen, leicht mit Dampf flüchtigen Oeles⁴⁾ vor — vielleicht Benzonitril —, denn es entwickelte beim Kochen mit Schwefelsäure deutlich den Geruch der Benzoësäure.

¹⁾ Diese Berichte 29, 699 u. 2251 [1896].

²⁾ Diese Berichte 30, 2281 [1897]. ³⁾ Diese Berichte 33, 3198 [1900].

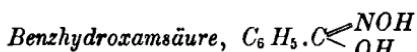
⁴⁾ und eines mit Dampf nicht oder sehr schwer flüchtigen, an Ligroin umkrystallisirbaren Körpers.

Dass tatsächlich Benzonitril bei der Oxydation des Benzylamins entsteht, wird im Versuch III dargethan werden.

Die wässrige bicarbonathaltige Lauge A' (s. o.) schied beim Ansäuern mit Schwefelsäure Benzoësäure aus. Ohne vorherige Filtration wurde erschöpfend ausgeäthert. Den Rückstand des Extracts (4.5 g) unterzog man einer systematisch durchgeföhrtten, fractionirten Krystallisation aus kochendem Wasser. Sämmtliche beim Erkalten erscheinenden Krystallanschüsse erwiesen sich als Benzoësäure, nur die allerletzte Mutterlauge erhielt neben dieser ein wenig der bereits an anderer Stelle erwähnten, farblosen, in Alkalien mit rother Farbe löslichen Säure, in welcher wir Phenylnitrolsäure vermuthen. Sie wurde mittels Wasserdampf von der noch beigemengten Benzoësäure befreit und der rückständigen Flüssigkeit mit Aether entzogen, in welchem sie übrigens nicht sehr leicht löslich ist. Gewicht etwa 0.08 g.

Die eingangs erwähnte, wässrige Lösung L gab, nachdem sie mit überschüssigem Aetznatron versetzt war, an Aether 6.4 g eines Oels ab, aus welchem durch Salzsäure 6.3 g unverändertes Benzylamin entfernt wurden. Die in der Säure nicht löslichen 0.1 g bestanden zum Theil aus Benzaldehyd (mit Wasserdampf abtrennbar), zum Theil aus einem neutralen, aus erkaltetem Wasser in weissen Nadeln krystallisirenden Körper, welcher beim Kochen mit Natronlauge Ammoniak entwickelte und vielleicht Benzamid war. Der Schmelzpunkt lag bei 110°, konnte aber wegen Substanzmangel nicht auf Constanze geprüft werden.

Die ätzalkalische, nach Entfernung jener 6.4 g Benzylamin, Benzaldehyd und Benzamid (?) hinterbleibende Flüssigkeit enthielt noch in sehr geringer Menge verschiedene Substanzen, deren Natur unaufgeklärt blieb. Eine von ihnen liess sich der mit Kohlendioxyd gesättigten Lauge durch Aether entziehen; sie löste sich in verdünnter Salzsäure farblos auf und fiel auf Zusatz von Natronlauge als gelbes, allmählich erstarrendes Oel wieder aus.



Alle bisher erwähnten Oxydationsproducte fanden sich im »Extract I« vor; Extract II enthielt insgesamt nur 0.9 g. Er bestand aus Benzoësäure und wenig Benzhydroxamsäure; letztere liess sich aus der ätzalkalischen Lösung, nachdem dieselbe mit Kohlensäure gesättigt war, durch oft wiederholtes Schütteln mit Aether isoliren. Sie wurde in Form des Kupfersalzes und durch die charakteristische Eisenreaction identifizirt.

Versuch II.

Ein wenig mehr Benzhydroxamsäure entstand aus Benzylamin, als 9.3 g desselben (1 Mol.) mit 400 ccm einer genau neutralisierten, 2.9 g activen Sauerstoff (reichlich 2 Atome) enthaltenden Lösung von Sulfomonopersäure innerhalb 10 Minuten zum Sieden erhitzt und weitere 10 Minuten unter Rückflusskühlung im Kochen erhalten wurden. Die erkalte (sich mit Aetzlaugen intensiv gelb färbende) Lösung wurde mit 80 ccm etwa 70 prozentiger Schwefelsäure versetzt, erschöpfend ausgeäthert (Extract A), mit viel überschüssigem Natron versetzt, abermals ausgeäthert (Extract B) und schliesslich nach dem Uebersättigen mit Kohlensäure ein drittes Mal ausgeäthert. Der letzte Extract enthielt jene gelb gefärbte, aber in Salzsäure farblos lösliche Base, von welcher bereits die Rede war.

A hinterliess 5.35 g einer braunen, halbfesten, schmierigen Masse. Sie wurde 10 Minuten lang mit 50 ccm anderthalbfach normaler Natronlauge geschüttelt und dann 8 Mal mit Aether ausgezogen, wodurch etwas Benzaldehyd, Benzonitril (?) und ganz wenig Benzaldoxim entfernt wird; letzteres ist so schwach sauer, dass es auch in (sehr verdünnt) alkalischer Lösung als solches enthalten und daher mittels Aether extrahirt werden kann.

Die wässrige Lauge enthielt außer 3.5 g Benzoësäure ganz wenig Phenylnitrolsäure (?) und vielleicht Spuren von Benzamid, Phenylnitromethan und Benzhydroxamsäure; man entzog beide der zuvor mit Kohlensäure gesättigten Flüssigkeit durch 40-maliges Ausschütteln mit Aether. Der Rückstand des Extracts im Gewicht von 0.6 g wurde mit warmem Wasser übergossen und nach dem Erkalten einige Male mit Benzol durchgeschüttelt, welches das Phenylnitromethan (0.3 g) aufnahm; es wurde wiederum mittels Diazobenzol in die prächtigen Krystalle des Phenylnitroformaldehydratons $C_6H_5 \cdot C \begin{cases} N_2H \\ NO_2 \end{cases} \cdot C_6H_5$ vom Schmp. 101.5—102° verwandelt. Die wässrige, zur Entfernung etwaiger Beimengungen ein Mal ausgeätherte Schicht gab einen Verdunstungsrückstand, welcher sich nach einmaliger Krystallisation aus siedendem Benzol als reine Benzhydroxamsäure (0.2 g) erwies: weisse, glänzende, bei 126° (corr.) schmelzende Nadeln, in jeder Beziehung mit einem Vergleichspräparat identisch; ein Theil wurde überdies in Form des Kupfersalzes, ein anderer als Baryumsalz identifiziert; selbstredend wurde auch die charakteristische Eisenreaction constatirt.

Da im Uebrigen keine anderen als bereits im Versuch I erwähnte Körper (Benzaldehyd, Benzonitril) erhalten wurden, so kann von der Beschreibung der Aufarbeitungsweise abgesehen werden. 1 g Benzylamin fand sich unverändert vor.

Versuch III

hatte den Zweck, Benzonitril und vor allem Benzaldoxim sicherer als bei den früheren Operationen unter den Oxydationsproducten des Benzylamins nachzuweisen. Zu dem Ende oxydierte man in der Kälte und zwar in der Weise, dass die Flüssigkeit keine saure Reaction annehmen konnte; dadurch gelang es, den Oxydationsprozess bei der mittleren Phase festzuhalten:

Eine Mischung von 20 g Benzylamin und 860 ccm einer mit Pottasche neutralisierten Lösung von Sulfomonopersäure, welche etwa 6.25 g activen Sauerstoff enthielten, wurde mit 35 g pulverisiertem Kaliumbicarbonat versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur auf der Maschine geschüttelt; ein den Kork des Kolbens durchsetzendes langes Glasrohr ermöglichte den Austritt der sich entwickelnden Gase. Nach 12 Stunden wurde die inzwischen schwach sauer gewordene Flüssigkeit mit weiteren 20 g Bicarbonat vermischt, wiederum geschüttelt und nach abermaligen 12 Stunden nochmals 20 g des Salzes hinzugefügt. Nachdem die Oxydation im Ganzen 60 Stunden lang — grössttentheils auf der Schüttelmaschine — durchgeführt worden, filtrirte man vom Bodensatz »N« ab, neutralisierte das Filtrat und schüttelte es nach Zusatz von 30 ccm 70-prozentiger Schwefelsäure 6 Mal mit Aether durch. Diesen Auszug vereinigte man mit dem bei der Behandlung von »N« im »Soxhlet« erhaltenen; er heisse A.

Die wässrige Lösung wurde 15 Stunden lang im Hagemannschen Apparat mit Aether extrahirt, gab aber an diesen nicht mehr als 0.1 g Benzoësäure und 0.15 g Benzhydroxamsäure ab; beide wurden durch kaltes Benzol getrennt. In der wässrigen Schicht fanden sich 3.7 g unverändertes Benzylamin (aus der alkalisirten Lösung mit Aether extrahirbar) und geringe Mengen amorpher, schlecht definirbarer Substanzen, welche der schliesslich verbleibenden Flüssigkeit entzogen wurden, indem man dieselbe neutralisierte, auf dem Wasserbad zur Trockne eindampfte und den Rückstand mit Alkohol extrahirte.

A hinterliess, vom Lösungsmittel befreit, 16 g. Man nahm dieselben in 150 ccm Aether auf und beseitigte etwa 3 g der Oxydation entgangenes Benzylamin nebst Spuren von Benzaldoxim (?) mittels doppelt-normaler Salzsäure. Nachdem die hinterbleibende Aetherschicht erschöpfend mit zehnprozentiger Natronlauge (Extract S) ausgezogen war, wurde sie eingedampft; sie hinterliess 4 g halbfester, brauner Materie, welche an eine Lösung von Natriumbisulfit 0.2 g Benzaldehyd (als Phenylhydrazon vom Schmp. 156—157° corr. identifizirt) abgab. Die übrigen 3.8 g unterwarf man der Dampfdestillation; im Rückstand hinterblieben 1.5 g, während in das Destillat 2 g eines schwach gelben, leichtbeweglichen, intensiv nach Benzonitril riechenden Öles gingen, das bei strenger Winterkälte

weisse, zu näherer Untersuchung nicht ausreichende Krystalle abschied. Nachdem dieselben bei niederer Temperatur auf der Saugpumpe entfernt waren, wurde der flüssige Theil nochmals der Dampfdestillation unterzogen und die flüchtigeren Partieen von reinem Benzonitrilgeruch besonders aufgefangen. Sie wurden mit Aether gesammelt und dadurch mit aller Schärfe als Benzonitril charakterisiert, dass sie durch kochende Natronlauge in Ammoniak und reine Benzoësäure (Schmp. 121°) zerlegt wurden. Obwohl nur 0.1—0.2 g. isolirt werden konnten, ist nicht zu zweifeln, dass erheblich mehr gebildet worden ist.

Die dampfunflüchtige Partie (1.5 g) — eine halbfeste, braune Masse — liess sich durch siedendes Wasser in zwei Substanzen zerlegen; die darin lösliche krystallisierte beim Erkalten in prächtigen weissen, flachen Nadeln vom constanten Schmp. 100—103° (0.15 g); sie wird von Alkohol und Benzol sehr leicht, von kochendem Wasser ziemlich schwierig, von kaltem sehr wenig aufgenommen.

Der beim Auskochen mit Wasser hinterbleibende Rückstand konnte nur dadurch zur Krystallisation gebracht werden, dass er in kochender Ligroïnlösung längere Zeit mit Thierkohle behandelt wurde; er schied sich dann bei langsamem Abkühlen in sehr schönen, rautenförmigen, an der Wandung festhaftenden, bei etwa 100° schmelzenden Krystallplatten (sehr wenig) ab, während sich das reichlich beigemengte braune, zähe Harz am Boden des Krystallisirgefäßes ansammelte und leicht zu entfernen war.

Der Natronextract S hatte Benzaldoxim und Benzoësäure aufgenommen. Das

Benzaldoxim

wurde aus der zuvor mit Kohlendioxyd gesättigten Flüssigkeit mit Aether ausgeschüttelt (4 g) und durch Dampfdestillation gereinigt¹⁾. Unter einem Druck von 13 mm destillirt, ging es vom ersten bis zum letzten Tropfen bei 125—127° über (3.2 g) genau wie ein Controllpräparat im gleichen Siedegefäß.

0.1680 g Sbst.: 0.4272 g CO₂, 0.092 g H₂O.

C₇H₇ON. Ber. C 69.42, H 5.79.

Gef. » 69.35 » 6.08.

Zum Zwecke weiterer Identificirung wurde ein Theil des destillirten Oeles durch heiße verdünnte Schwefelsäure in Benzaldehyd und Hydroxylamin zerlegt, während ein anderer mittels Salzsäuregas in ätherischer Lösung in das raumisomere Benzaldoxim

¹⁾ Das dem Condensat entzogene Oel mag neben Benzaldoxim Spuren von Phenylnitromethan enthalten haben, denn es gab die Konowalow'sche Reaction der Nitroparaffine in äusserst schwacher Weise.

umgelagert wurde; dasselbe zeigte den constanten Schmelzpunkt von 130° (corr.) und erwies sich mit einem Vergleichspräparat identisch.

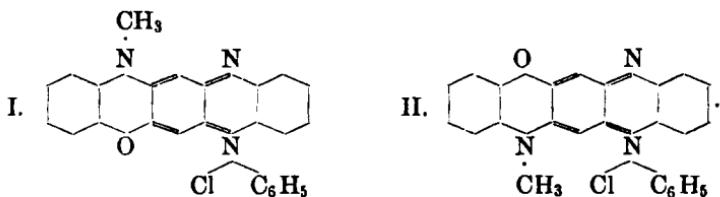
Der vom Benzaldoxim befreite Extract S ergab, mit Schwefelsäure übersäuert und ausgeäthert, 2.8 g Benzoësäure.

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

346. Emil Diepolder: Ueber die Base aus *N*-Methyltriphenoxazinphenylazoniumsalzen (*N*-Methyltriphenoxazincarbazol).

(Eingegangen am 4. Juli 1901.)

Vor einiger Zeit¹⁾ wurde gezeigt, dass aus *N*-Methylphenoxyazin-*o*-chinon und *o*-Aminodiphenylaminchlorhydrat ein Azoniumsalz entsteht, welchem eine der beiden folgenden Formeln zu geben war:



Es wurde gefunden, dass man mit besserer Ausbeute das Nitrat gewinnt; die Arbeitsweise war folgende: 5 g *N*-Methylphenoxyazin-*o*-chinon und 5 g *o*-Aminodiphenylaminchlorhydrat wurden mit 50 ccm Eisessig übergossen und auf dem Wasserbade erhitzt; nach kurzer Zeit war Alles gelöst, und das Gemisch hatte eine tief violettblaue Farbe angenommen. Die Flüssigkeit wurde nach zweistündigem Erhitzen noch warm mit 100 ccm Wasser, in welchem 5 g Natriumnitrat gelöst waren und welches mit verdünnter Salpetersäure angesäuert war, versetzt. Das Nitrat begann sofort, in goldglänzenden Nadeln auszukristallisieren, und nach kurzer Zeit war das Gemisch zu einem Kry stallbrei erstarrt. Die Krystalle wurden abgesaugt²⁾, mit durch Salpetersäure angesäuertem³⁾ und schliesslich mit reinem Wasser gewaschen. Diese Krystallisation wurde wieder in $\frac{1}{2}$ L Wasser heiss gelöst und das Filtrat mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuert. Ausbeute 6.5 g.

¹⁾ Diese Berichte 32, 3526 [1899].

²⁾ In der Mutterlauge befindet sich das Salz einer anderen Base; loc. cit.

³⁾ Das Salz ist in angesäuertem Wasser viel schwerer löslich.