

106. W. Marckwald: Ueber die Stereochemie des Benzols.

(Eingegangen am 13. Februar 1902.)

Die soeben erschienene Abhandlung von Graebe¹⁾ über das oben genannte Thema veranlasst mich, auf meine früheren Arbeiten über die Benzoltheorie hinzuweisen, welche in neuerer Zeit mehrfach übersehen worden sind. In einer zusammenfassenden Abhandlung, welche in der Ahrens'schen Sammlung²⁾ erschienen ist, habe ich auf Seite 14—16 die Gründe dargelegt, aus welchen, ganz unabhängig von ihrem sonstigen Inhalte, alle Raumformeln des Benzols — soweit sie nicht die Schwerpunkte aller Atome des Benzolmoleküls in einer Ebene gelagert erscheinen lassen — einzig und allein auf Grund der stereochemischen Hypothese selbst zu verwerfen sind. Sachlich gelangte ich also zu dem gleichen Ergebniss wie Graebe, dessen Ausführungen die meinigen in willkommener Weise ergänzen. Da aber die von mir angeführten Beweisgründe durchaus zwingend zu sein scheinen und gleichwohl ohne Berücksichtigung derselben immer wieder alte oder neue, mehr oder weniger phantasievolle Raumformeln des Benzols discutirt werden, so halte ich diesen Hinweis für geboten.

107. Eug. Bamberger und Michael Vuk: Ueber die Oxydation des Methyl- und Aethyl-Anilins³⁾.

(Eingeg. am 3. Febr. 1902; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Den früher im hiesigen Laboratorium ausgeführten Untersuchungen⁴⁾ über Oxydation primärer und tertiärer aromatischer Basen, haben wir entsprechende Versuche mit secundären Arylaminen (Methyl- und Aethyl-Anilin) angereicht. Zunächst wurde Wasserstoffperoxyd als Oxydationsmittel gewählt. Monomethylanilin wird von demselben so langsam angegriffen, dass die primären Einwirkungsproducte Zeit zu weiteren Umsetzungen finden und als solche nicht fassbar sind. Als Oxydationsproducte erhält man Nitrobenzol, Azobenzol und Azoxybenzol.

In welcher Weise diese Körper entstehen, zeigte sich, als das Wasserstoffsuperoxyd durch Sulfomonopersäure ersetzt wurde. Caro's vortreffliches Reagens gestattet auch in diesem Fall, die Oxydation

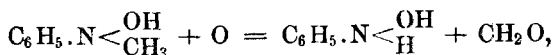
¹⁾ Diese Berichte 35, 526 [1902].²⁾ Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge 2, 1 [1897].³⁾ Ausführlicheres in der Dissertation von M. Vuk, Zürich 1900. Druck von J. Schabelitz.⁴⁾ Citirt diese Berichte 34, 2262 [1901]; s. auch Ann. d. Chem. 311, 78.

theilweise in ihren ersten Stadien festzuhalten und daher in die Einzelphasen aufzulösen. Wir erhielten aus Monomethylanilin und Monosulfopersäure:

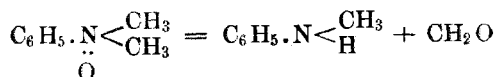
1. Phenylhydroxylamin, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{OH}$.
2. Nitrosobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NO}$.
3. Nitrobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NO}_2$.
4. Azobenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5$.
5. Azoxybenzol, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N}_2\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$.
6. Formaldehyd, CH_2O .
7. Methylendiphenylhydroxylamin, $\text{CH}_2[\text{N}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5]_2$.
8. Diphenyloxyformamidin, $\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{N}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N}\text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$.
9. Formylphenylhydroxylamin, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{CHO} \end{smallmatrix} (?)$.

Der genetische Zusammenhang zwischen diesen Körpern dürfte folgender sein:

Zunächst oxydirt sich Monomethylanilin zum Phenylhydroxylamin-N-methyläther, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N} \begin{smallmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$, welcher — als solcher nicht fassbar — weiterer Oxydation zu Phenylhydroxylamin und Formaldehyd anheimfällt; beide sind, selbstredend nur in spärlicher Menge, isolirt worden. Diese oxydative Spaltung

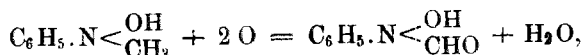


vielleicht unter Vermittelung des Aminoxyds, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{N} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{O} \end{smallmatrix}$, zu Stande kommend, ist dem früher¹⁾ beschriebenen Zerfall des Dimethylanilin-oxyds in Formaldehyd und Monomethylanilin:



an die Seite zu stellen.

Nebenher oxydirt sich der hypothetische Phenylhydroxylamin-methyläther noch in anderer Richtung, nämlich zu β -Formylphenylhydroxylamin:



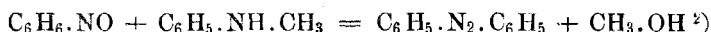
dessen Entstehung allerdings nicht mit unbedingter Sicherheit behauptet werden kann, weil es — ohne in reinem Zustand zur Abscheidung

¹⁾ Diese Berichte 34, 14 [1901].

gelangt zu sein — nur an seinen Reactionen erkannt worden ist. Dieselben sind übrigens so charakteristisch, dass die Identität für uns keinem Zweifel unterliegt. Dass Formylphenylhydroxylamin unter den später angegebenen Versuchsbedingungen bestenfalls nur in ganz geringer Menge erwartet werden kann, ist bei der starken Oxydationsfähigkeit dieses dem Einen von uns wohlbekannten Körpers selbstverständlich.

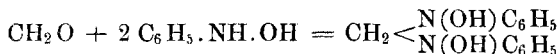
Nitrosobenzol und Nitrobenzol¹⁾ sind Producte weiterer Oxydation zunächst erzeugten Phenylhydroxylamins; Azoxybenzol entsteht in bekannter Weise aus diesem und Nitrosobenzol.

Das Azobenzol geht höchstwahrscheinlich aus der Einwirkung von Nitrosobenzol auf noch unverändertes Monomethylanilin hervor, denn beide vereinigen sich, wie im Anhang gezeigt wird, im Sinne der Gleichung:

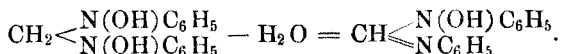


zu Azobenzol.

Dass das Methyldiphenylhydroxylamin ein aus Formaldehyd und Phenylhydroxylamin entsprechend den Symbolen:

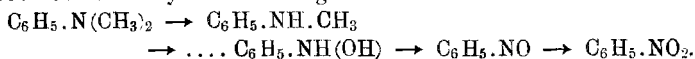


erzeugtes Condensationsproduct ist, kann nach früheren Untersuchungen³⁾ nicht zweifelhaft sein, und nicht minder klar sind die Entstehungsbedingungen des (in äusserst spärlicher Quantität aufgefundenen) Diphenyloxyformamidins, welches sich nach Beobachtungen von Bamberger und Tschirner (in kleiner Menge) aus Methyldiphenylhydroxylamin bei der Behandlung mit Caro'schem Reagens bildet⁴⁾:



Nachfolgende Zusammenstellung zeigt, wie wir uns den gesammten Oxydationsverlauf beim Monomethylanilin vorstellen; der Phenyl-

¹⁾ Wie früher mitgetheilt ist, entsteht auch bei der Oxydation des Dimethylanilins Nitrobenzol (diese Berichte 34, 17 [1901]). Nach den im Text mitgetheilten Beobachtungen ist es höchst wahrscheinlich, dass die Oxydationsphasen beim Dimethylanilin die folgenden sind:

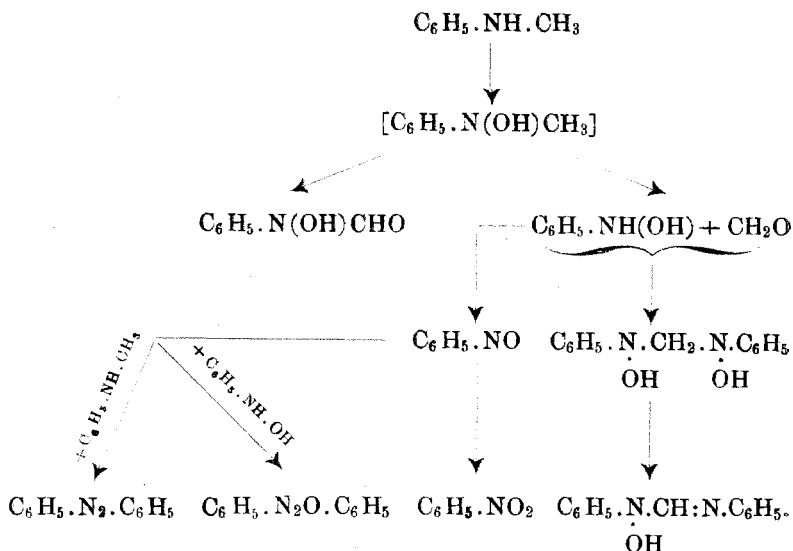


²⁾ Der Methylalkohol wurde übrigens nicht nachzuweisen versucht.

³⁾ Diese Berichte 33, 941 [1900].

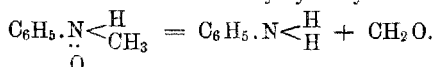
⁴⁾ Vgl. die folgende Mittheilung.

hydroxylaminmethyläther ist — weil nicht isolirt — in Klammern gesetzt ¹⁾):



Viele von diesen Oxydationsproducten (Phenylhydroxylamin, sein Formyl- und Methylen-Derivat etc.) sind so empfindlich gegen sauerstoffabgebende Agentien, dass ihre Isolirung bei der Oxydation des Monomethylanilins nur unter bestimmten, eng umgrenzten Versuchsbedingungen möglich ist, welche durch zahlreiche (im experimentellen Theil nicht erwähnte) Vorversuche ermittelt werden mussten. Wie schwer sich derartige, dem Ausgangskörper an Oxydirbarkeit weit überlegene Zwischenphasen abfangen lassen, beweist am eclatantesten der letzte unserer Versuche, bei welchem 15 g Methylanilin bei etwa 8° nur fünf Minuten mit dem Caro'schen Reagens in Berührung blieben, sodass sich der weitaus überwiegende Theil (14.3 g) der Oxydation gänzlich entzog; trotz dieser kurzen Einwirkungsdauer wurden die Zwischenphasen so rasch durchlaufen, dass die überhaupt in Action getretenen 0.7 g Methylanilin zur Hauptsache bis zu Nitrosobenzol und vor allem bis zu Nitrobenzol durchoxydirt wurden, während

¹⁾ Unter den Oxydationsproducten des Methylanilins befindet sich auch (in geringer Menge) Anilin, was im experimentellen Theil nicht erwähnt ist, weil wir leider zu notiren unterlassen haben, in welchem unserer Versuche es nachgewiesen wurde. Es bildet sich vermuthlich aus dem Oxyd des Methylanilins, der tautomeren Form des Phenylhydroxylamin-N-methyläthers:



von der vorangehenden Oxydationsstufe, dem Phenylhydroxylamin, nur ein kümmerlicher Rest — kaum 0.1 g — gerettet werden konnte.

Aethylanilin ist ebenfalls sowohl mit Wasserstoffsuperoxyd wie mit Caro's Reagens oxydirt worden; Ersteres ergab ein Gemisch von Nitro-, Azoxy- und Azo-Benzol, Letzteres auch Nitrosobenzol und wahrscheinlich Acetylphenylhydroxylamin $\text{C}_6\text{H}_5.\text{N} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{COCH}_3 \end{smallmatrix}$. Wir

haben es in diesem Fall bei je einem Versuch bewenden lassen, sonst wären sicherlich noch weitere Vorläufer der letzten Oxydationsstufe (des Nitrobenzols) aufgefunden worden. Aus unseren Beobachtungen geht zweifellos hervor, dass die Oxydation des Aethyl- und des Methyl-Anilins in analoger Weise abläuft; dass auch Benzylanilin in gleicher Art oxydirt wird, ergibt sich aus der im nämlichen Heft (S. 731 ff.) befindlichen Mittheilung des Hrn. Hübner.

Experimenteller Theil.

Oxydation des Methylanilins mit Wasserstoffperoxyd.

Da alle Sorten käuflichen Methylanilins, welche uns zur Verfügung standen, geringe Mengen (an der Diazotirbarkeit erkennbaren) Anilins enthielten, haben wir das für Oxydationszwecke bestimmte Material über das Nitrosamin gereinigt und dann fractionirt; wir überzeugten uns jedesmal, dass es frei von primären Basen war.

50 g Monomethylanilin (1 Mol.) wurden mit 1550 g durch Magnesia neutralisirter Wasserstoffoxydlösung von 3.3 Gewichtsprocent (3 Mol. H_2O_2) 300 Stunden unter Anwendung eines Intensivührers bei gewöhnlicher Temperatur turbinirt. Schon nach einigen Stunden färbte sich der Kolbeninhalt braunroth, das anfänglich an der Oberfläche schwimmende Oel sank im Verlauf mehrerer Tage zu Boden und entwickelte immer intensiveren Nitrobenzolgeruch. Nach der angegebenen Zeit wurde die Flüssigkeit erschöpfend ausgeäthert und das Extract mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt. Letztere nahm 9.7 g unverändertes, scharf bei 193° siedendes Monomethylanilin und 0.5 g eines dunkelbraunen, glatt in Salzsäure und fast glatt in Natronlauge löslichen Oeles¹⁾ von amidophenolartigen Eigenschaften, welches sich mit Eisenchlorid in wässriger Suspension in der Kälte braun färbte und beim Erwärmen schwachen Chinongeruch entwickelte, indem die Farbe in Grün umschlug.

Jene von dem amidophenolartigen Körper mittels Natron befreiten 9.7 g Methylanilin waren vor der Rectification durch Dampfdestillation gereinigt worden; dabei blieben äusserst geringe Mengen einer festen, leicht verharzenden, diazotirbaren Base zurück, die wegen Substanzmangel ununtersucht blieb.

¹⁾ s. Vuk, Dissertation p. 23.

Nachdem aus dem basenfreien Aetherextract noch etwa 1 g saurer Substanzen¹⁾ von harzartiger Beschaffenheit durch Schütteln mit Aetzlauge entfernt und das Lösungsmittel abdestillirt war, hinterblieben 34.5 g harzfreies Oel, welches durch oft wiederholte, fractionirte Dampfdestillation in Nitrobenzol, Azobenzol und Azoxybenzol zerlegt wurde. Rein isolirt wurden 12 g *Nitrobenzol*, 2 g *Azobenzol* und 6.5 g *Azoxybenzol*. Auf die Zerlegung des Restes, welcher ein Gemisch dieser drei Körper darstellte, wurde verzichtet.

Oxydation des Methylanilins mit Sulfomonopersäure.

Versuch 1.

3 g in 300 ccm Wasser suspendirtes Methylanilin wurden innerhalb 0—5° im Verlauf von 20 Minuten mit 300 ccm genau neutralisirter, 1.35 g activen Sauerstoff enthaltender Caro'scher Lösung versetzt. Da die inzwischen trüb und grüngelb gewordene Flüssigkeit nach dieser Zeit noch kein Nitrosobenzol zu enthalten schien, wurde weitere 15 Minuten geschüttelt und die nun deutlich nach Nitrosobenzol riechende Lösung wiederholt ausgeäthert.

Bei der Destillation der wässrigen Schicht ging in der ersten Fraction *Formaldehyd* über, durch seinen höchst intensiven, penetranten Geruch, sowie alle sonstigen Reactionen unverkennbar; salzsaures Paranitrophenylhydrazin erzeugte sofort die charakteristische krystallinische Fällung des Paranitrophenylhydrazons²⁾. In den späteren Fractionen fanden sich etwas Azo- und Azoxy-Benzol.

Das mit Natriumsulfat getrocknete Aetherextract wurde zunächst durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure (S) von basischen Bestandtheilen und dann durch Destillation (Bredt'sche Colonne) von Aether befreit. Der Rückstand (0.9 g) besass den reinen und intensiven Geruch des Formaldehyds und gab Letzteren an etwas kaltes Wasser ab; derselbe konnte im Extract scharf nachgewiesen werden. Der im Wasser nicht gelöste Theil wurde der wiederholten fractionirten Dampfdestillation unterworfen und auf diese Weise in *Nitrobenzol*, *Azobenzol* und *Azoxybenzol* zerlegt.

Der salzsauren Schicht S liess sich, nachdem sie mit Natriumbicarbonat übersättigt war, durch Aether 1 g gelbes Oel entziehen, welches so oft mit wenig heissem Wasser extrahirt wurde, bis das Filtrat bei der Oxydation mit Eisenchlorid keinen Nitrosobenzolgeruch mehr entwickelte. Das rückständige Oel bestand aus unverändertem Methylanilin, das zum geringen Theil auch in den wässrigen Auszug übergegangen war. Letzterer wurde durch Kochen vollständig von der Base befreit und nach dem Abkühlen ausgeäthert. Der Aether-

¹⁾ Ibid. p. 26, ²⁾ Diese Berichte 32, 1807 [1899].

auszug hinterliess sehr wenig eines gelblichen Oeles von den (bei Versuch III zu erwähnenden) Reactionen des *Formylphenylhydroxylamins*.

Versuch II.

Zu 8 g in 200 ccm Eiswasser befindlichem Methylanilin liess man 830 ccm neutralisirte Sulfomonopersäurelösung (= 2.9 g activem Sauerstoff) innerhalb 20 Minuten unter kräftigem Umschütteln in solchem Tempo hinzufließen, dass die Temperatur sich nicht über 4° erhob. Die schon nach einigen Minuten gelb gewordene Flüssigkeit enthielt nach einer Viertelstunde ein rothbraunes Oel, dass allmählich zäher wurde, zum Theil an der Wandung klebte und sich nach etwa 50 Minuten zur Hauptsache am Boden gesammelt hatte. Die dauernd in Eiswasser befindliche Lösung wurde nach 70 Minuten bei Winterkälte durch ein Nassfilter gegossen und das zurückbleibende, syrupöse, halb feste Oel in kaltem Benzol aufgenommen. Nachdem aus der getrockneten Lösung ein Theil des Benzols möglichst rasch durch einen wasserfreien Luftstrom an der Vacuumpumpe entfernt war, schieden sich auf Zusatz von Petroläther kleine Kryställchen ab, welche filtrirt, mit ganz wenig Alkohol gedeckt, abgesaugt und durch Zusatz von Petroläther zur concentrirten Chloroformlösung bis zur Schmelzpunktconstanz umkrystallisirt wurden. Weisse, seidenglänzende, unter lebhaftem Aufschäumen bei 106.5° schmelzende Nadeln (Bad 100°), welche auch beim Mischen mit *Methylendiphenylhydroxylamin* ihren Schmelzpunkt nicht änderten.

0.1088 g Subst.: 12.1 ccm N (15°, 722 mm).

$\text{CH}_2 < \begin{matrix} \text{N(OH)C}_6\text{H}_5 \\ \text{N(OH)C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$ Ber. N 12.17. Gef. N 12.34.

Bei der Reindarstellung dieser äusserst leicht veränderlichen Verbindung ging, was nach früheren Erfahrungen nicht überraschen konnte, der weitaus grösste Theil durch Selbstzersetzung verloren; obwohl wir nur 0.15 g Analysenmaterial zu isoliren vermochten, dürften wenigstens 4—5 g¹⁾ bei der Oxydation des Methylanilins entstanden sein.

Dass die vorliegende, in verdünnter Salzsäure glatt lösliche Verbindung nichts anderes, als *Methylendiphenylhydroxylamin*²⁾ ist, ergibt sich (abgesehen vom Schmelzpunkt und vom Stickstoffgehalt) aus den folgenden, für dieses Hydroxylaminderivat charakteristischen Reactionen:

Wenig Eisenchlorid erzeugt in der frisch bereiteten Lösung eine bräunlich violettrothe, beim Umschütteln wieder verschwindende Färbung; bei Zugabe von mehr Eisensalz bleibt dieselbe bestehen, und es tritt Geruch nach Nitroso-

¹⁾ Die übrigen Oxydationsproducte wurden bei diesem Versuch nicht berücksichtigt.

²⁾ Diese Berichte 33, 947 [1900].

benzol auf. Zusatz von Wasser verwandelt die Farbe in reines Violett. Alkoholisches Kupferacetat färbt tief grün; auch hier verschwindet die Farbe wieder, wenn man nicht genügend Reagens verwendet. Beim Stehen wird die salzsaure Lösung allmählig gelb und scheidet nach einiger Zeit ein orangegelbes Pulver ab; Erwärmen beschleunigt die Abscheidung. Die verschiedensten Oxydantien erzeugen Nitrosobenzol.

Versuch III.

Eine Lösung von 10 g Methylanilin in 200 ccm Aether befand sich in einem geräumigen Scheidetrichter, welcher mittels durchbohrten Korks mit einem zweiten, die neutrale Caro'sche Lösung enthaltenden und mit Steigrohr versehenen Scheidetrichter in Verbindung stand. Wir liessen die Oxydationsflüssigkeit (527 ccm = 3.7 g activem Sauerstoff) im Verlauf von 22 Minuten unter beständigem Durchschütteln bei einer 8° nicht übersteigenden Temperatur zur ätherischen Lösung der Base hinzuströmen; nach der angegebenen Zeit war intensiver Nitrosobenzolgeruch bemerkbar und die Aetherlösung tiefgrün gefärbt. Nach 25 Minuten wurden beide Schichten getrennt und die wässrige so oft ausgeäthert, bis eine Probe sich mit Eisenchlorid nicht mehr violett färbte. Den vereinigten Aetherlösungen entzogen wir die basischen Antheile durch erschöpfendes Durchschütteln mit verdünnter Salzsäure (S), die sauren durch entsprechende Behandlung mit Natronlauge (N), um sie dann durch Destillation mit Bredt'scher Colonne vom Lösungsmittel zu befreien.

Der Destillationsrückstand — 7 g eines grünbraunen, harzfreien, penetrant nach Nitrosobenzol riechenden Oeles — liess sich durch systematisch wiederholte, abgestufte Dampfdestillation in *Nitrosobenzol* (2.3 g), *Nitrobenzol* (1.1 g) und *Azoxylbenzol* (2.4 g) zerlegen; die angegebenen Mengen wurden in reinem Zustande abgeschieden und durch den Schmelzpunkt identificirt¹⁾; der Rest von 1.2 g bestand aus einem Gemisch der drei Körper, auf dessen weitere Trennung verzichtet werden konnte.

S — die Base enthaltend — gab, nachdem es unter Kühlung mit überschüssigem Bicarbonat versetzt war, an Aether 1.7 g eines Oeles ab, welches nochmals in Aether aufgenommen und wieder mit Salzsäure (S₁) durchgeschüttelt wurde. Der Rückstand des Aetherextracts gab folgende, für *Formylphenylhydroxylamin*, $C_6H_5 \cdot N < \begin{smallmatrix} OH \\ CHO \end{smallmatrix}$, charakteristische²⁾ Reactionen:

¹⁾ Das Nitrobenzol, nachdem es durch Nitrirung in Metadinitrobenzol übergeführt war.

²⁾ Vergl. die Mittheilung von Bamberger auf S. 732: »Ueber die Einwirkung von alkoholischem Kali auf Nitrosobenzol«.

1. In heissem Wasser (bis auf einen geringen Rest) leicht löslich;
2. Eisenchlorid erzeugt in der wässrigen Lösung eine intensive roth-violette Farbe und beim Erhitzen den unverkennbaren Geruch des Nitrosobenzols;
3. kochende verdünnte Schwefelsäure erzeugt lakmusröthende und Silbernitrat bräunende Dämpfe (Ameisensäure);
4. Fehling's Lösung wird beim Erwärmen reducirt.

S₁ liefert, mit Bicarbonat versetzt und ausgeäthert, ein mit einigen Kryställchen durchsetztes Oel, welches ohne Zweifel *Diphenyloxyformamidin*, $\text{CH} \begin{smallmatrix} \text{N(OH)C}_6\text{H}_5 \\ \text{NC}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, enthält, denn es zeigt folgendes Verhalten ¹⁾:

1. Glatt löslich in verdünnter Salzsäure;
2. die alkoholische Lösung wird durch ganz wenig Eisenchlorid blau, durch mehr grün gefärbt;
3. Eisenchlorid ruft in der salzsauren Lösung keine Färbung, beim Erwärmen intensiven Geruch nach Nitrosobenzol hervor;
4. Kupferacetat fällt aus der alkoholischen Lösung ein röthlich-fleischfarbiges, direct (ohne Reinigung) bei 210° schmelzendes Kupfersalz, welches abfiltrirt und in salzsaurer Lösung mit Eisenchlorid erwärmt, Nitrosobenzolgeruch entwickelt;
5. wässrige Natronlauge (und Luft) wirkt sofort zersetzend ein (Emulsionsbildung).

Der Lösung N liess sich, nachdem sie unter Kühlung mit Salzsäure angesäuert war, mittels Aether ein braunes Oel (0.9 g) entziehen, welches sich in Lauge auflöste, durch Eisenchlorid tiefviolet gefärbt wurde, beim Erwärmen mit Eisenchlorid nach Nitrosobenzol roch und in alkoholischer Lösung durch Kupferacetat gefällt wurde. N enthielt demnach höchst wahrscheinlich Formylphenylhydroxylamin.

Versuch IV.

Zu einer Lösung von 15 g Methylanilin in 250 ccm Aether flossen in der beim vorangehenden Versuch beschriebenen Weise innerhalb fünf Minuten 475 ccm neutraler Caro'scher Lösung (= 5.6 g activem Sauerstoff); die Temperatur stieg auf höchstens 8°. Nachdem die beiden Schichten getrennt waren, wurde die wässrige noch vier Mal mit Aether ausgeschüttelt. Die Verarbeitung erfolgte ganz nach Art von Versuch III; die Bezeichnung der verschiedenen Extracte entspricht der dort benutzten.

Die von basischen und sauren Bestandtheilen befreite Aetherlösung (Rückstand 0.6 g) enthielt *Nitrosobenzol* (rein isolirt 0.15 g), *Nitrobenzol* (rein isolirt 0.2 g) und wenig *Azoxybenzol*.

¹⁾ Vergl. die folgende Mittheilung.

S hinterliess 14.5 g basisches Oel, zur Hauptsache aus unverändertem Methylanilin bestehend. Dasselbe verblieb in einer Menge von 14.3 g, als der Aetherrückstand von S mit wenig Wasser ausgekocht und durch ein Nassfilter gegossen wurde. Die wässrige, durch kurzes Sieden von geringen Mengen in Lösung gegangenen Monomethylanilins befreite Flüssigkeit wurde ausgeäthert und der getrocknete und stark auf dem Wasserbade eingeengte Extract mit Petroläther versetzt: alsbald krystallisirten weisse, seidglänzende, verfilzte Nadeln vom constant bleibenden Schmp. $81-82^{\circ}$ aus, welche sich glatt in Salzsäure lösten, Fehling's Lösung schon in der Kälte reducirten und durch Oxydationsmittel in Nitrosobenzol verwandelt wurden, also reines *Phenylhydroxylamin*, $C_6H_5 \cdot NH \cdot OH$, darstellten. Zum Ueberfluss wurde dasselbe noch in Form des bei 127° schmelzenden, in alkoholischer Lösung auf Zusatz von Eisenchlorid sich tiefblau färbenden Phenylazohydroxyanilids, $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot N < \begin{smallmatrix} OH \\ C_6H_5 \end{smallmatrix}$ ¹⁾, identificirt.

Die Substanzen sauren Charakters (ca. 0.5 g) blieben diesmal untersucht.

Oxydation des Aethylanilins.

a) Mit Wasserstoffsuperoxyd.

50 g Aethylanilin²⁾ wurden 300 Stunden mit 1275 ccm neutraler Hydroperoxydlösung (3.3 Gew.-pCt.) bei Zimmertemperatur turbinirt. Die Verarbeitung entsprach den beim analogen Methylanilinversuch gemachten Angaben. Ausser 9.5 g unverändertem Ausgangsmaterial und Harz erhielten wir: 13.8 g *Azobenzol*, 1.9 g *Nitrobenzol* und 0.6 g *Azoxybenzol* (alle rein isolirt), sowie 7 g eines Gemisches dieser drei Körper; ausserdem fanden sich 0.8 g amidophenolartiger Substanzen vor — aber in so harzigem Zustande, dass ihre Reindarstellung nicht gelang.

b) Mit Sulfomonopersäure.

10 g reines Aethylanilin wurden in 200 ccm Aether gelöst und mit 435 ccm neutraler Caro'scher Lösung (= 3.3 g activem Sauerstoff) oxydirt. Apparatur und Art der Verarbeitung wie bei Versuch III (s. oben). Wir erhielten, ausser fast 6 g, nicht in Reaction getretenen Ausgangsmaterials, 5.3 g neutraler Körper, bestehend aus wenig Harz und aus *Nitrosobenzol*, *Nitrobenzol*, *Azobenzol* und *Azoxybenzol*, welche

¹⁾ Ann. d. Chem. 316, 272 [1901], wo die betreffenden Citate zusammengestellt sind.

²⁾ Mittels des Nitrosamins gereinigt, fractionirt und alsdann anilinfrei (nicht diazotirbar).

alle in reinem Zustande isolirt und durch die Schmelzpunkte (das Nitrosobenzol in Form von *m*-Dinitrobenzol) identificirt wurden. Aus dem Natronextract liessen sich ferner durch Ansäuern und Ausäthern 0.5 g harziger Krystalle von sauren Eigenschaften abscheiden, deren wässrige Lösung durch Eisenchlorid intensiv violettroth gefärbt wurde. Vermuthlich enthalten dieselbe das bisher noch nicht beschriebene *Acetylphenylhydroxylamin*, $C_6H_5 \cdot N < \begin{smallmatrix} OH \\ COCH_3 \end{smallmatrix}$, welches der Eine von uns vor längerer Zeit durch Einwirkung von Thioessigsäure auf Phenylhydroxylamin erhalten hat.

Anhang: Einwirkung von Methylanilin auf Nitrosobenzol.

Die mit Eis gekühlte Lösung von 5 g Nitrosobenzol in 20 ccm Eisessig wurde mit einer ebenso gekühlten Mischung von 10 g reinem, anilinfreiem Monomethylanilin und 5 ccm Eisessig unter Umrühren allmählich vermischt, wobei die grüne Farbe sofort in dunkles Orangeroth umschlägt. Nach zwölfstündigem Stehen im Kühlschrank wurde die Lösung, unbekümmert um die inzwischen erfolgte Krystallisation rother Nadeln, mit viel Wasser versetzt, überalkalisirt und ausgeäthert. Die wässrige Schicht, die übrigens (nach dem Gesamtgewicht der im Uebrigen isolirten Reactionsproducte zu urtheilen) nur Weniges enthalten konnte ($C_6H_5 \cdot N < \begin{smallmatrix} OH \\ C_6H_4 \cdot NH \cdot CH_3 \end{smallmatrix} ?$) blieb ununtersucht.

Das Aetherextract wurde mittels doppeltnormaler Salzsäure in basische und neutrale Antheile zerlegt. Erstere, mit Bicarbonat ausgefällt und mit Aether gesammelt, liessen sich durch Dampfdestillation in zwei Bestandtheile trennen: ein nicht oder äusserst schwer flüchtiges, sehr leicht oxydables, zähflüssiges Oel (2 g¹⁾), bisher nicht bearbeitet) und ein Gemisch von Monomethylanilin (5.2 g) und Anilin (0.15 g); letztere beiden wurden mittels salpetriger Säure getrennt und in Form von Methylphenylnitrosamin (6.6 g) bezw. Phenylazo- β -Naphtol (0.45 g) gewogen. Der Azofarbstoff musste übrigens mehrere Male aus heissem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt werden, bis er den richtigen Schmelzpunkt zeigte.

Die neutralen Substanzen — nach dem Abdestilliren des Aethers als rother Krystallbrei (5.3 g) hinterbleibend — wurden durch Thon von etwas Oel (0.8 g) befreit und dann aus Alkohol umkrystallisirt, wodurch sich ihr bei 57° liegender Schmelzpunkt auf den des Azobenzols (68°) erhöhte.

¹⁾ Ausser diesen 2 g (mit Aether aus dem Rückstand aufgenommen) blieb wenig in Aether sehr schwer lösliches Harz zurück.

Der Inhalt der Thonstücke konnte durch fractionirte Dampfdestillation in Azoxybenzol (0.5 g) und Azobenzol (weitere 0.2 g) zerlegt werden. Ein Theil des Azobenzols mag in der Weise erzeugt sein, dass das Nitrosobenzol partiell zu Anilin reducirt wird und sich dann mit diesem condensirt.

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

108. Eug. Bamberger und Fred. Tschirner: Oxydation des Methylendianilids.

(Eingeg. am 3. Febr. 1902; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. W. Marckwald.)

Im Anschluss an frühere Versuche über die Oxydation des Anilins und seiner Substitutionsproducte¹⁾ haben wir u. a. auch die in der Ueberschrift bezeichnete, von Eberhardt und Welter entdeckte Base²⁾ $\text{CH}_2(\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5)_2$ zum Gegenstand von Oxydationsversuchen gemacht und uns dabei wiederum mit befriedigendem Erfolg des neuen, von Caro eingeführten Reagens bedient. Der auch in diesem Falle etwas complicirt verlaufende Process führte zur Auffindung folgender Reactionsproducte:

- | | |
|--|--|
| 1. Nitrosobenzol, | 8. Base $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2$, |
| 2. Nitrobenzol, | 9. Base $\text{C}_{13}\text{N}_{12}\text{N}_2\text{O}$, |
| 3. Azoxybenzol, | 10. <i>p</i> -Nitrophenol, |
| 4. Kohlendioxyd, | 11. <i>o</i> -Nitrophenol(?), |
| 5. Ameisensäure, | 12. <i>p</i> -Amidobenzaldehyd(?), |
| 6. Anilin, | 13. <i>N</i> -Formylphenylhydroxyl- |
| 7. Anhydro- <i>p</i> -hydroxylamino- benzylalkohol. | amin(?) |

Die unter 11.—13. aufgeführten Körper fanden sich in zu geringer Menge vor, als dass wir ihre Identität verbürgen könnten. In Bezug auf den Oxydationsmechanismus sind wir zu folgender Ansicht gelangt:

Das Methylendianilid, $\text{CH}_2 < \begin{smallmatrix} \text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$, erfährt eine theilweise Hydrolyse in Formaldehyd und Anilin; beide Producte erliegen der Oxydation; der Formaldehyd wird zu Kohlensäure (partiell auch zu Ameisensäure) verbrannt, das Anilin geht über in ein Gemenge von

¹⁾ Diese Berichte 31, 1522 [1898]; 32, 342, 1675, 1882 [1899]; 34, 12 [1901] und die vorangehende Mittheilung von Bamberger und Vuk.

²⁾ Diese Berichte 27, 1804 [1894]. Kaliumpermanganat und Schwefelsäure oxydiren die Base zu Nitrosobenzol; s. diese Berichte 32, 342 [1899].