

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 Substitutionsproducte<sup>1)</sup> haben wir u. a. auch die in der Ueberschrift bezeichnete, von Eberhardt und Welter entdeckte Base<sup>2)</sup>  $\text{CH}_2(\text{NH}.\text{C}_6\text{H}_5)_2$  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-<br>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

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

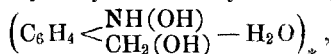
<sup>2)</sup> Diese Berichte 27, 1804 [1894]. Kaliumpermanganat und Schwefelsäure oxydiren die Base zu Nitrosobenzol; s. diese Berichte 32, 342 [1899].

Nitroso-, Nitro- und Azoxy-Benzol; daher das Auftreten der unter 1.—5. genannten Substanzen. Von der Thatsache, dass sich Anilin durch das neue Reagens in ein Gemisch von Nitroso-, Nitro- und Azoxy-Benzol umwandeln lässt, hat uns ein besonderer Versuch überzeugt.

Das Nitrosobenzol tritt bei der Oxydation des Methylendianilids nur in ganz geringer Menge, bisweilen auch garnicht, auf, da es sehr leicht in Nitrobenzol und (durch die Einwirkung primär erzeugten Phenylhydroxylamins) in Azoxybenzol übergeht.

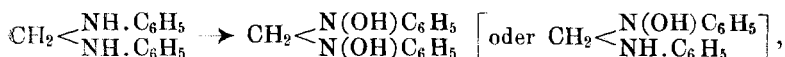
Ein Theil des Methylendianilids mag auch unmittelbar, d. h. ohne vorhergehende Hydrolyse, zu den Producten 1.—5. oxydirt werden.

Wer sich der unlängst erschienenen Arbeit über die Einwirkung von Formaldehyd auf Arylhydroxylamine<sup>1)</sup> erinnert, wird die Oxydirbarkeit des Methylendianilids zu dem unter 7. obiger Tabelle aufgeführten Anhydro-*p*-hydroxylaminobenzylalkohol,

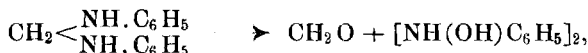


nicht überraschend finden. Das Anhydrid entsteht, wie aus jener Publication ersichtlich ist, bei der Einwirkung von Mineralsäuren auf Me-

thylendiphenylhydroxylamin,  $\text{CH}_2 < \begin{smallmatrix} \text{N}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5 \end{smallmatrix}$ , oder auch direct beim Zusammentreffen von Formaldehyd und Phenylhydroxylamin in mineralsaurer Lösung. Seine Entstehungsbedingungen sind demnach auch bei der Oxydation des Methylendianilids gegeben; sei es, dass Letzteres zunächst zu Methylendiphenylhydroxylamin (oder Monoxy-methylendianilid) oxydirt wird:



sei es, dass eine oxydative Aufspaltung in Formaldehyd und Phenylhydroxylamin stattfindet:



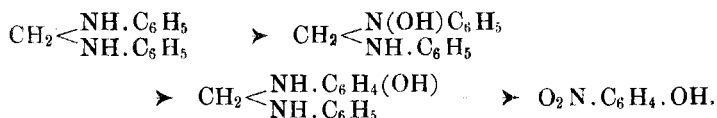
in beiden Fällen wird das Product der Reaction (der schon erwähnten Untersuchung<sup>2)</sup> zufolge) unter der Einwirkung von Mineralsäure — Letztere war bei unserem Versuch zugegen — in Anhydro-*p*-hydroxylaminobenzylalkohol übergehen müssen. Dieser Voraussetzung entsprechen auch die Umstände, unter welchen man diesem Alkohol bei der Oxydation des Methylendianilids begegnet; er befindet sich nicht unter den unmittelbaren Producten der Reaction, sondern entsteht erst während der Verarbeitung unter dem Einfluss der später hinzukommenden Salzsäure (vergl. den experimentellen Theil).

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 941 [1900].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 941 [1900].

Sollte das unter 12. aufgeführte Oxydationsproduct *p*-Amidobenzaldehyd sein, so ist es höchst wahrscheinlich aus dem Anhydrohydroxylaminobenzylalkohol hervorgegangen, denn man weiss aus einem Patent der Firma Kalle<sup>1)</sup>, wie leicht sich derselbe in *p*-Amidobenzaldehyd umwandelt.

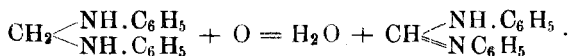
Bemerkenswerth ist der unter 10. registrirte Befund von *p*-Nitrophenol; obwohl nur in geringer Menge aus Methylendianilid entstehend, konnten wir es doch in reinem Zustande isoliren. Sein Auftreten ist als Zeichen gleichzeitiger Oxydation des Stickstoffatoms und Hydroxylierung des Benzolkohlenstoffatoms nicht ohne Interesse. Vermuthlich findet zunächst ein Ersatz des Imidwasserstoffatoms im Methylendianilid durch Hydroxyl, dann eine Verlegung des Letzteren in den Benzolkern und zum Schluss eine Oxydation der Imido- zur Nitro-Gruppe statt:



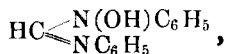
Diese Erklärungsweise befindet sich in Uebereinstimmung mit der Thatsache, dass Monomethylanilin zu Nitrobenzol<sup>2)</sup> und *p*-Amidophenol zu *p*-Nitrophenol<sup>3)</sup> oxydirt werden kann.

Endlich ist noch die Umwandlung des Methylendianilids in die beiden unter 8. und 9. der obigen Oxydationstabelle aufgeführten Basen  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2$  bezw.  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$  zu erörtern, von welchen die Letztere bei der von uns gewählten Versuchsanordnung in beträchtlicher, die andere in viel geringerer Menge entsteht.

Die Base  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2$  ist nichts anderes als das bekannte Diphenylformamidin; seine Bildung aus Methylanilid erfolgt im Sinne der Gleichung:



Die sauerstoffhaltige Base dagegen ( $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ ) liess sich mit keiner bekannten Substanz identificiren; eine analytische Untersuchung lehrte, dass sie als *N*-Hydroxylderivat des Diphenylformamidins,



anzusprechen ist. Der Constitutionsbeweis ist folgender:

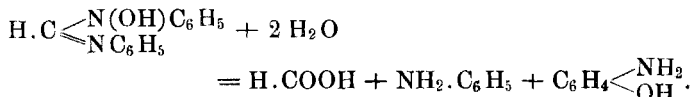
<sup>1)</sup> Klasse 12, 89601 (K. 13828); Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrication 1894—1897, S. 139.

<sup>2)</sup> S. die vorangehende Mittheilung von Bamberger und Vuk.

<sup>3)</sup> Nach noch unveröffentlichten Beobachtungen von Bamberger und Czerkis; s. die Dissertation des Letzteren, Zürich 1901.

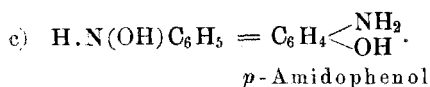
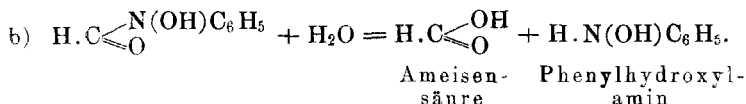
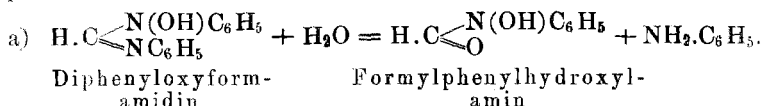
1. Die Anwesenheit der Atomgruppe  $\text{N(OH)C}_6\text{H}_5$  ergibt sich ohne Weiteres daraus, dass die Base durch die verschiedenartigsten Agentien zu Nitrosobenzol oxydirt werden kann.

2. Ueberlässt man den Körper  $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$  der Einwirkung heisser, verdünnter Schwefelsäure, so zerfällt er in Ameisensäure, Anilin und *p*-Amidophenol:

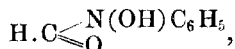


Das *p*-Amidophenol entsteht dabei ohne Zweifel mittelbar — nämlich durch Umlagerung primär erzeugten Phenylhydroxylamins; dafür spricht schon das Auftreten kleiner Mengen Azoxybenzols, eines fast unzertrennlichen Begleiters des Phenylhydroxylamins.

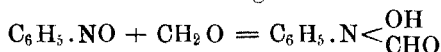
3. Die unter 2. mitgetheilte Hydrolyse vollzieht sich in drei, experimentell trennbaren Phasen:



Die Hydrolyse lässt sich auf die Phase a (Zerfall in Formylphenylhydroxylamin und Anilin) beschränken, wenn man dieselbe — statt mit verdünnter Schwefelsäure — mit kochendem Wasser bewerkstelligt. Das auf diese Weise erhaltene Formylphenylhydroxylamin,



erwies sich identisch mit einem durch Addition von Formaldehyd an Nitrosobenzol im Sinne der Gleichung



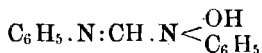
dargestellten<sup>1)</sup>, und ferner mit einem aus Phenylhydroxylamin und wasserfreier Ameisensäure bereiteten Präparat.

Erhitzt man Formylphenylhydroxylamin mit verdünnter Schwefelsäure<sup>1)</sup>, so vollziehen sich die oben unter 3. b) und c) formulirten

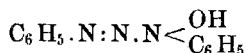
<sup>1)</sup> Vgl. die Mittheilung: Ueber Einwirkung von alkoholischem Kali auf Nitrosobenzol (S. 732).

Vorgänge (Zerfall in Ameisensäure und Phenylhydroxylamin bzw. *p*-Amidophenol).

Nach alledem ist die Base  $C_{13}H_{12}N_2O$  unzweifelhaft *N*-hydroxylirtes Diphenylformamidin. Dieser Auffassungsweise entsprechend, stellt sie das Analogon des aus Phenylhydroxylamin und Diazobenzol erhältlichen Phenylazohydroxyanilids dar:



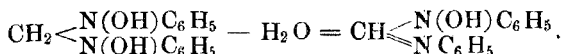
*N*-Diphenyloxyformamidin



Phenylazohydroxyanilid,

und in der That zeigen beide Substanzen eine unverkennbare Familienähnlichkeit: beide geben mit Eisenchlorid eine intensive, indigblaue Färbung (Ferrisalz) und mit Kupferacetat ein sehr charakteristisch, röthlich hellbraun gefärbtes, in gewissen organischen Solventien (z. B. Benzol) lösliches Kupfersalz<sup>1)</sup>. Diphenyloxyformamidin besitzt, ausser den Eigenschaften einer schwachen Säure, vor allem auch die einer Base; es löst sich leicht in verdünnten Mineralsäuren und fällt auf Zusatz von Alkalien, besser Acetaten, wieder aus. Findet die Neutralisation der mineralsauren Lösung bei Gegenwart von Kupferionen statt, so scheidet sich an Stelle des Diphenyloxyformamidins das schon erwähnte Kupfersalz von der Formel  $C_6H_5 \cdot N : CH \cdot N < \begin{smallmatrix} O \cdot Cu \\ C_6H_5 \end{smallmatrix}$  ab.

Nachdem die bei der Oxydation von Methyldianilid entstehende Base  $C_{13}H_{12}N_2O$  als am Stickstoffatom hydroxylirtes Diphenylformamidin erkannt war, sollte sie — zur Controlle dieses Resultats — auch durch Anhydrisirung des unlängst<sup>2)</sup> beschriebenen Methyldiphenylhydroxylamins,  $CH_2 : [N(OH)C_6H_5]_2$ , dargestellt werden:



Bei der ausserordentlichen Zersetzlichkeit des Diphenyloxyformamidins kamen die üblichen Anhydrisierungsmittel im vorliegenden Falle kaum in Betracht; wir erreichten unser Ziel schliesslich durch Anwendung wasserfreien Kupfersulfats<sup>3)</sup>, welches bei gewöhnlicher Temperatur mit der alkoholischen Lösung des Methyldiphenylhydroxylamins längere Zeit geschüttelt wurde. Das Diphenyloxyformamidin

<sup>1)</sup> Auch die Producte der Einwirkung von Diazokörpern auf Oxime gehören wahrscheinlich diesem Typus an; auch sie geben eine ganz ähnliche Eisenreaction und manche von ihnen ähnlich gefärbte Kupfersalze; vgl. diese Berichte 32, 1547 [1899].

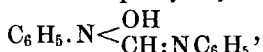
<sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 947 [1900].

<sup>3)</sup> Auch bei der Einwirkung von Sulfomonopersäure (Caro's Reagens) auf Methyldiphenylhydroxylamin entsteht Oxydiphenylformamidin, aber nur in winziger Menge; das Hauptproduct der Reaction ist Nitrosobenzol (s. exp. Theil).

schied sich unter diesen Umständen in Form des oben erwähnten Kupfersalzes ab.

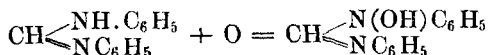
Bei der Oxydation des Methylendianilids tritt das Diphenyloxyformamidin übrigens nicht als solches, sondern als Hydrat — der Formel  $\text{H} \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{N(OH)C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} \end{smallmatrix} \text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{O}$  entsprechend — auf; das Krystallwasser entweicht im Vacuum über Schwefelsäure, indem sich der Schmelzpunkt der Base gleichzeitig um etwa  $30^\circ$  erhöht.

Sollte die unter 12 der Tabelle<sup>1)</sup> genannte Substanz thatsächlich Formylphenylhydroxylamin,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{CHO} \end{smallmatrix}$ , sein (was sehr wahrscheinlich ist), so würde sich ihre Entstehung in ungezwungener Weise auf hydrolytischen Zerfall des Diphenyloxyformamidins,



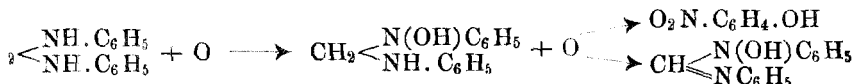
zurückführen lassen.

Nachdem festgestellt war, dass bei der Oxydation von Methylendianilid mit Sulfomonopersäure Diphenylformamidin und dessen *N*-Hydroxylderivat entstehen, handelte es sich noch um die Klärlegung ihrer genetischen Beziehungen. Die nächstliegende, in der Gleichung



zum Ausdruck gebrachte Annahme hat die experimentelle Prüfung nicht bestanden; Diphenylformamidin liess sich durch Caro's Reagens nicht in den entsprechenden Hydroxylabkömmling verwandeln; es wird von diesem Oxydationsmittel überhaupt nur sehr schwierig angegriffen.

Demnach entsteht Diphenyloxyformamidin bei der Einwirkung von Sulfomonopersäure auf Methylendianilid nicht aus, sondern neben Diphenylformamidin. Es geht vermuthlich aus zunächst erzeugtem Monooxymethylendianilid hervor, aus jenem Körper, welchen wir oben vermuthungsweise als Quelle des *p*-Nitrophenols angesprochen haben:



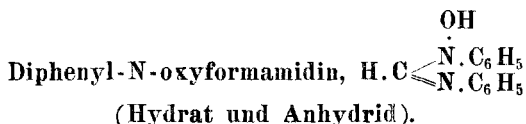
#### Experimenteller Theil.

Eine abgekühlte Lösung von 10 g Methylendianilid in 150 ccm Aether wurde mit 250 ccm Caro'scher Lösung, welche 1.6 g activen Sauerstoff enthielten und eine Anfangstemperatur von  $-4^\circ$  hatten, in einem Scheidetrichter kräftig und ohne Unterbrechung durchge-

<sup>1)</sup> s. den Anfang dieser Mittheilung.

schüttelt; zu der zunächst genau neutralisirten Oxydationsflüssigkeit war noch eine zur Abstumpfung der während der Reaction entstehenden Schwefelsäure hinreichende Menge pulverförmigen Natriumbicarbonats hinzugefügt worden. Während des Schüttelns entweich unter schwachem Aufschäumen Kohlendioxyd, und der Aether nimmt allmählich eine grünbraune Farbe an. Nach 15 Minuten wurde die ätherische Schicht abgehoben, mit Wasser gewaschen, über geglühtem Natriumsulfat getrocknet und in einer flachen Glasschale der Verdunstung überlassen; nach 1½- bis 2-stündigem Stehen hatten sich an der Gefässwandung weisse, glänzende Blättchen abgesetzt; sie wurden abgesaugt und gründlich mit Aether gespült; das ätherische Filtrat sei als A bezeichnet. In der wässrigen, stark nach Isonitril riechenden Schicht lässt sich Ameisensäure nachweisen.

Auf diese Weise wurden 40 g Methylendianilid oxydirt und im Ganzen von den in Aether schwer löslichen Krystallen 8.3 g erhalten. Dieselben bestehen im Wesentlichen aus



Das sehr unscharf bei etwa 94—95° schmelzende Rohproduct wurde in kleinen Portionen — bei der Veränderlichkeit des Körpers ist dies rathsam — möglichst rasch aus ganz wenig Benzol umkrystallisirt. Beim Erkalten schieden sich 2.8 g aus (Fraction I); die Mutterlauge, bis zur beginnenden Trübung mit Petroläther versetzt, lieferte weitere 2.5 g (Fraction II); der Rest fiel auf Zusatz von mehr Petroläther aus (Fraction III).

I schmolz sehr unscharf von etwa 96—107°; Schmelzfluss farblos.

II schmolz ziemlich scharf bei 126° zu einer rothbraunen Flüssigkeit.

III verhielt sich beim Erhitzen ähnlich wie I.

Alle Versuche, Fraction I durch Krystallisation aus Benzol, Wasser etc. zu reinigen, waren resultatlos<sup>1)</sup>; der Schmelzpunkt der dabei erhaltenen Krystallanschüsse schwankte so unregelmässig auf und nieder, dass diese Methode verlassen wurde. Nachdem wir bereits die Hoffnung aufgegeben hatten, die Substanz in den Zustand zweifel-

<sup>1)</sup> Es war, wie sich aus dem Folgenden ergibt, offenbar ein Gemisch von Anhydrid und vom Hydrat der Base; beim Umkrystallisiren des Rohproducts aus Benzol war theilweise Anhydrisirung eingetreten. In anderen Fällen liess sich die Anhydrisirung bei raschem Umkrystallisiren ganz vermeiden, s. später.

Präparat II (aus Benzol) war reines Anhydrid.

loser Reinheit überführen zu können, bemerkten wir, dass der Schmelzpunkt des Rohproducts I, wenn dasselbe im Vacuum über Schwefelsäure verweilte, allmählich in die Höhe ging und an Schärfe zunahm, um schliesslich nach 7—8 Tagen die constant bleibende Höhe von 126—127° zu erreichen. Eine derartig behandelte Probe, die nach der angegebenen Zeit auch nicht mehr wie anfangs zu einer farblosen, sondern zu einer rothbraunen Flüssigkeit schmolz, verhielt sich in jeder Beziehung wie das Product II und zeigte wie dieses den Charakter einer einheitlichen Substanz; sie wurde durch fractionirte Krystallisation aus wenig warmem Benzol in verschiedene Antheile zerlegt, ohne dass dieselben in Bezug auf die Höhe des Schmelzpunkts, die Farbe des Schmelzflusses oder sonstige Eigenschaften irgend welche Unterschiede gezeigt hätten<sup>1)</sup>. Das im Vacuum bis zum Constantbleiben des Schmelzpunkts aufbewahrte Präparat ist in der That reines, wasserfreies Diphenyloxyformamidin.

Dasselbe bildet glänzend weisse, flache Nadeln oder Blättchen, welche bei 126—127° zu einer rothbraunen Flüssigkeit schmelzen und sich in Holzgeist, Aethylalkohol, Aceton und Chloroform schon in der Kälte sehr leicht, in kaltem Benzol, kochendem Wasser und verdünnten Mineralsäuren leicht, in Petroläther und kaltem Wasser schwer auflösen. Analyse des im Vacuum zur Gewichtconstanz getrockneten Präparats:

0.1653 g Sbst.: 0.4456 g CO<sub>2</sub>, 0.0827 g H<sub>2</sub>O. — 0.1852 g Sbst.: 22.4 ccm N (15°, 710 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 73.58, H 5.66, N 13.21.

Gef. » 73.52, » 5.56, » 13.19.

Die Benzollösung enthält Molekularassocationen, wie folgende kryoskopische Bestimmungen zeigen (K = 50):

13.11 g Benzol: 0.1336 g Sbst. 0.155° M<sub>1</sub> = 328.

13.11 g » 0.2263 g » 0.226° M<sub>2</sub> = 379.

M. ber. = 212.

Das sich bei der Oxydation des Methylendianilids aus der ätherischen Lösung ausscheidende, unscharf bei etwa 94—95° schmelzende Rohproduct ist ein Hydrat des Diphenyloxyformamidins von der Formel HC[N(OH).C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]:N.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> + H<sub>2</sub>O. Zum Zweck der Analyse wurde es auf Thon scharf abgepresst und 20 Minuten im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

<sup>1)</sup> Krystallisirt man aber das reine, bei 126—127° (rothbraun) schmelzende Anhydrid aus kochendem Wasser um, so schmelzen die beim Erkalten erscheinenden, glänzend weissen Nadeln unscharf bei etwa 107—117°, und zwar zu einer fast farblosen, schwach gelblichen Flüssigkeit. Offenbar ist dabei die Base grossentheils hydratisirt worden.



0.1157 g Sbst.: 0.2872 g CO<sub>2</sub>, 0.0606 g H<sub>2</sub>O. — 0.1264 g Sbst.: 14 ccm N (15.5°, 719 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 67.82, H 6.09, N 12.17.

Gef. » 67.70, » 5.82, » 12.21.

Bei raschem Umkrystallisiren kleiner Mengen aus siedendem Benzol gelingt es in der Regel, das Hydrat als solches wieder zu erhalten. Im Vacuum über Schwefelsäure giebt dasselbe allmählich (nach drei Stunden bereits in sehr merkbarer Weise) das Krystallwasser unter den bereits erwähnten Begleiterscheinungen ab; der Gewichtsverlust entsprach obiger Formel — nicht ganz scharf, weil das Präparat bereits einige Stunden im Vacuum aufbewahrt und daher ein wenig anhydrisirt war.

1.0888 g verloren, nachdem sie 3 Stunden im Exsiccator gelegen, in 4 Tagen 0.0825 g und blieben dann constant. Der Schmelzpunkt stieg dabei um etwa 30°.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O + H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 7.82. Gef. H<sub>2</sub>O 7.58.

Dass die in dem Hydrat des Diphenyloxyformamidins enthaltene Molekel Wasser die Functionen des Krystallwassers besitzt und nicht etwa dem engeren Verband des Basenmoleküls angehört (wie es die

Formel  $\text{CH} \begin{matrix} \text{N(OH).C}_6\text{H}_5 \\ \text{NH.C}_6\text{H}_5 \end{matrix}$  zum Ausdruck bringen würde) ergibt sich  
OH

als sehr wahrscheinlich nicht nur aus der Leichtigkeit, mit der das Wasser entweicht, sondern vor Allem daraus, dass sich die aus dem Hydrat darstellbaren Salze — das Chlorhydrat, das Nitrat und das Kupfersalz — bei der Analyse als Derivate des Basenanhydrids erweisen.

Das salzsaure und besonders das salpetersaure Salz sind durch die Schwerlöslichkeit in Wasser, welches einen Ueberschuss der betreffenden Säure enthält, ausgezeichnet; sie scheiden sich in seideglänzenden, weissen Nadeln ab, wenn die Lösung der Base oder ihres Hydrats in ganz verdünnter Salzsäure bezw. Salpetersäure mit überschüssiger Mineralsäure versetzt wird. Zum Zweck der Analyse wurden sie zwischen Fließpapier gepresst.

0.2147 g Sbst.: 0.1293 g AgCl, 0.03199 g Cl.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O, HCl. Ber. Cl 14.29. Gef. Cl 14.89.

0.1155 g Sbst.: 0.2398 g CO<sub>2</sub>, 0.0501 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O, HNO<sub>3</sub>. Ber. C 56.72, H 4.72.

Gef. » 56.62, » 4.81.

In Uebereinstimmung mit diesem Resultat verloren die Salze über Schwefelsäure nicht an Gewicht.

Sehr charakteristisch ist das Kupfer-Diphenyloxyformamidin, Cu[O.N(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).CH:N.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>]<sub>2</sub>; es scheidet sich auf Zusatz von alkoholischem Kupferacetat zur alkoholischen oder ätherischen

Lösung der Base in Form feiner, gewebsartig verfilzter Krystallfäden von bräunlich hellrother Farbe aus; das nämliche Salz fällt nieder bei der Neutralisation mineralsaurer Lösungen des Diphenyloxyformamidins bei Gegenwart von Kupferionen. Es ist in Wasser, Alkohol, Aether, Petroläther kaum, mässig leicht in siedendem Benzol oder Toluol, besser in Xylol löslich und krystallisirt aus diesen Flüssigkeiten beim Erkalten in haarfeinen, verfilzten, ähnlich wie »Ullmann'sches Kupfer« gefärbten Nadeln, welche bei 240—241° (uncorr.) schmelzen. Aceton und Chloroform nehmen es leicht auf. Mineralsäuren regeneriren schon in der Kälte Diphenyloxyformamidin.

0.1616 g Sbst.: 0.3822 g CO<sub>2</sub>, 0.0682 g H<sub>2</sub>O. — 0.1609 g Sbst.: 16.8 ccm N (15°, 713 mm). — 0.139 g Sbst.: 0.0222 g Cu O.

(C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> Cu. Ber. C 64.25, H 4.53, N 11.54, Cu 13.09.

Gef. » 64.50, » 4.68, » 11.44, » 12.75.

Quecksilberchlorid fällt aus der salzsauren Lösung des Diphenyloxyformamidins ein weisses Mercurisalz in voluminösen Flocken.

Ferrichlorid, in sehr geringer Menge der wässrigen (alkoholischen, acetonischen . . .) Lösung der Base oder der Acetonlösung ihres Kupfersalzes hinzugefügt, ruft eine äusserst intensive, indigblaue, bei Zusatz von mehr Eisenchlorid in grün übergehende Farbe hervor; Mineralsäuren zerstören dieselbe. In der Hitze erzeugen Ferrisalze Nitrosobenzol.

Alkoholisches Silbernitrat fällt aus der concentrirt-alkoholischen Lösung der Base zunächst ein gelbweisses Silbersalz aus; nach wenigen Augenblicken tritt Röthung ein; die verdünnte Lösung wird durch das Reagens permanganatfarben, dann violettstichig rothbraun und trüb.

Natronlauge wirkt bei Luftabschluss und bei gewöhnlicher Temperatur nicht merkbar auf Diphenyloxyformamidin ein; sobald aber Sauerstoff Zutritt hat, findet rasche Zersetzung statt, indem die nämlichen Erscheinungen wie bei Phenylhydroxylamin und *N,N*-Methyldiphenylhydroxylamin eintreten<sup>1)</sup> (Emulsion, Nitrobenzolgeruch).

Die

*Anhydrisirung des N,N-Methyldiphenylhydroxylamins zu Diphenyloxyformamidin,*



dürfte die geeignetste Methode zur Darstellung des letztgenannten Körpers sein; in Anbetracht der grossen Zersetzlichkeit beider Substanzen war die Entwässerung mit den für derartige Zwecke gebräuchlichen Mitteln nicht ausführbar. Wir erreichten sie auf folgendem eigenthümlichem Wege:

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 273 und 948 [1900].

Eine Lösung von 10 g Methylendiphenylhydroxylamin<sup>1)</sup> in 200 ccm absolutem Alkohol wurde mit einer fein pulverisirten Mischung von 60 g weissem Kupfersulfat und 6 g wasserfreiem Natriumacetat<sup>2)</sup> versetzt und bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen; die Flüssigkeit war anfangs in Folge der Einwirkung des Kupfersalzes auf den Methylenester tief grün. In dem Maasse, wie die Farbe verblasste, schied sich das Kupfersalz des Diphenyloxyformamidins mit seiner charakteristisch hell-bräunlich-rothen Tricotfarbe aus; nach halbstündigem Stehen wurden nochmals, da die grüne Farbe beim Umschütteln wieder zum Vorschein kam, 15 g Cuprisulfat und 2 g Natriumacetat eingetragen. Nach 24-stündigem, durch öfteres Umschütteln<sup>3)</sup> unterbrochenem Stehen nutschte man den Krystallbrei ab, verrieb ihn in einer Schale mit 500 ccm Wasser und filtrirte nach Verlauf einer halben Stunde; der erst mit Wasser, dann mit Alkohol ausgewaschene Rückstand im Gewicht von 6 g schmolz bei 238° und stellte fast reines Kupfer-Diphenyloxyformamidin dar. Zum Zweck der Analyse wurde dasselbe einmal aus siedendem Xylol umkrystallisirt.

0.0870 g Sbst.: 0.2050 g CO<sub>2</sub>, 0.0342 g H<sub>2</sub>O.

(C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> Cu. Ber. C 64.25, H 4.53.

Gef. » 64.26, » 4.36.

Das Salz zeigte sämmtliche Eigenschaften des aus Methylendianilid durch Oxydation erhaltenen Präparats.

Zur Darstellung des Diphenyloxyformamidins aus diesem Kupfersalz verfährt man folgendermaassen: 5 g desselben werden in einer Reibschale mit etwa 15-procentiger Salzsäure so lange verrieben, bis die rothbraunen Nadeln sich in einen rein weissen Krystallbrei des Chlorhydrats verwandelt haben; sollte Letzteres, nachdem es abgesaugt und mit Salzsäure ausgewaschen ist, noch kupferhaltig sein, so löse man es in ganz wenig Wasser und bringe es durch Zusatz von concentrirter Salzsäure wieder zur Abscheidung. Das aus 5 g Kupferverbindung erhaltene Chlorhydrat wird in 100 ccm Wasser aufgenommen, im Scheidetrichter mit 100 ccm Aether überschichtet und in drei Portionen mit concentrirter Kaliumacetatlösung (1:1) vermischt; nach jedem Zusatz schüttelte man kräftig, bis die emulsionsartig getrübte, wässrige Schicht fast klar und die Base vom Aether aufgenommen ist. Bei andauerndem, energischem Schütteln krystallisirt das Diphenyloxyformamidinhydrat in prächtigen weissen Nadeln aus dem Aether aus; man filtrirt es nach kurzem Stehen ab und wäscht mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 947 [1900].

<sup>2)</sup> Dieses — nicht unbedingt erforderlich — begünstigt, indem es die frei werdende Schwefelsäure abstumpft, die Ausscheidung des Kupfersalzes.

<sup>3)</sup> Viel rascher geht es natürlich bei andauerndem Schütteln.

Aether nach. Aus den beiden abfiltrirten Schichten scheiden sich noch weitere Mengen der nämlichen Substanz aus. Die Analyse einer drei Stunden im Vacuum über Schwefelsäure belassenen Probe:

0.1240 g Sbst.: 0.3102 g CO<sub>2</sub>, 0.0648 g H<sub>2</sub>O. — 0.0955 g Sbst.: 10.8 ccm N (16°, 710 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 67.82, H 6.09, N 12.17.

Gef. » 68.22, » 5.81, » 12.28.

zeigt, dass bereits während dieser kurzen Zeit ein sehr geringer Theil des Krystallwassers entwichen war.

Dass das Hydrat als solches wieder aus Benzol auskrystallisiren kann, beweist das Resultat folgender Analyse eines aus Benzol erhaltenen und lufttrocken gepressten Präparats:

0.1146 g Sbst.: 0.2843 g CO<sub>2</sub>, 0.0626 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 67.82, H 6.09.

Gef. » 67.66, » 6.06.

Das Hydrat verlor während viertägigen Liegens im Vacuumexsiccator eine Molekel Wasser und blieb dann gewichtsconstant; in derselben Zeit erhöhte sich der Schmelzpunkt auf 126—127°; die beim Hydrat hellgelbe Farbe des Schmelzflusses war nun nach der Anhydrisirung dunkelbraun.

0.4869 g Sbst. verloren: 0.0377 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O. Ber. H<sub>2</sub>O 7.82. Gef. H<sub>2</sub>O 7.74.

Das aus Benzol umkrystallisirte Präparat verlor bei gleicher Behandlungsweise 7.87 pCt. Wasser; auch hier hatte sich der Schmelzpunkt dabei auf 126—127° erhöht.

Als zur wässrigen Lösung des Chlorhydrats (ohne die eben angegebenen Cautelen) concentrirte Kaliumacetatlösung hinzugegeben wurde, schied sich zwar auch *bisweilen* das Hydrat des Diphenyloxyformamidins mit dem ungefähren Schmp. 94—95° und allen sonstigen früher angegebenen Eigenschaften (Gewichtsabnahme im Vacuum unter Erhöhung des Schmelzpunktes . .) ab, meist aber schmolz die stets glänzend krystallinisch und rein weiss ausfallende Base niedriger, äusserst unscharf und änderte ihren Schmelzpunkt nicht beim Trocknen im luftverdünnten Raum. Es machte uns den Eindruck, als ob unter gewissen (nicht wohl definirbaren) Bedingungen ein Raumisomeres des Diphenyloxyformamidins bezw. ein Gemisch zweier Isomerer ausfiele.

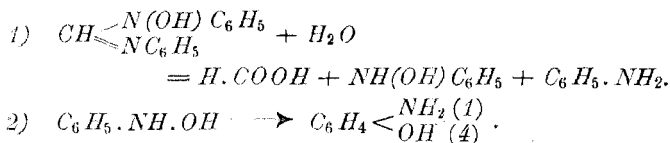
*Anhydrisirung von Methylendiphenylhydroxylamin zu Diphenyloxyformamidin mittels Sulfomonopersäure.*

Die Amidinbase bildet sich unter diesen Bedingungen nur in ganz geringer Menge; das Hauptreactionsproduct ist Nitrosobenzol.

Eine Lösung von 4.5 g des Methylenäthers in 150 ccm Aether wurde mit 250 ccm Caro'scher Flüssigkeit (enthaltend 1.8 g wirk-samen Sauerstoff) andauernd durchgeschüttelt; das »Reagens« war

zuvor genau neutralisirt und dann mit etwas pulverisirtem Bicarbonat versetzt worden. Die ätherische Schicht, die sich sehr bald unter Kohlendioxydentwicklung grün färbte, wurde nach einstündigem Schütteln abgehoben, mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und in einer offenen Schale der freiwilligen Verdunstung überlassen. Der öldurchtränkte, krystallinische Rückstand hinterliess, als er mit Aether verrieben und abgesaugt wurde<sup>1)</sup>, eine Mischung von viel Nitrosobenzol mit sehr wenig Diphenyloxyformamidin, welches Letzteres durch etwas Holzgeist abgetrennt wurde; das auf dem Filter Hinterbleibende war reines Nitrosobenzol (Schmp. 68°). Von diesem konnte durch Einengen der methylalkoholischen Lösung noch mehr zur Abscheidung gebracht werden; die schliesslich resultirende, sehr concentrirte Mutterlauge setzte nach Hinzufügung alkoholischen Kupferacetats das mehrfach erwähnte Kupfer-Diphenyloxyformamidin nach einiger Zeit in den charakteristisch gefärbten Krystallflocken ab; sie wurden durch den Schmelzpunkt und durch die auf Zusatz von Ferrichlorid zur Acetonlösung eintretende Blaufärbung identificirt.

*Einwirkung heisser verdünnter Schwefelsäure auf Diphenyloxyformamidin.*



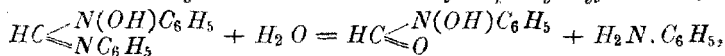
Die Lösung von 1 g des Amidins in 50 ccm normaler Schwefelsäure wurde vier Stunden im Sieden erhalten, dann stärker angesäuert und mit Dampf destillirt. Rückstand A. Das Condensat, eine mit ganz wenig Azoxybenzol durchsetzte Lösung von Ameisensäure, unterwarf man, nachdem es mit reinstem Natron neutralisirt war, einer nochmaligen Dampfdestillation, wodurch das durch Zersetzung des Phenylhydroxylamins spurenweise erzeugte Azoxybenzol entfernt wurde. Der hinterbleibende Kolbeninhalt hinterliess — auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht — einen aus reinem Natriumformiat bestehenden, weissen Salzurückstand (0.3 g); die Ameisensäure wurde durch sämtliche charakteristischen Reactionen identificirt und überdies sowohl in Form des schön krystallisirten Silbersalzes wie als Bleisalz zur Abscheidung gebracht.

Das als A bezeichnete Reactionsproduct gab, mit hinreichend überschüssigem Aetznatron versetzt, an Aether 0.37 g Anilin ab; die wässrig-alkalische Schicht enthielt Paraamidophenol, nach dem Ansäuern und nachfolgenden Zusatz von Soda durch erschöpfendes Aus-

<sup>1)</sup> Das Filtrat enthält neben Nitrosobenzol beträchtliche Mengen des Ausgangsmaterials.

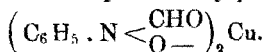
äthern isolirbar; es hinterblieb (0.5 g) nach Entfernung des Lösungsmittels in fast reinem Zustand (Schmp. 183°).

*Die Einwirkung kochenden Wassers auf Diphenyloxyformamidin,*



ist beendet, sobald eine Glasstabprobe, mit ganz wenig Eisenchlorid versetzt, nicht mehr eine indigblaue, sondern die für das Formylphenylhydroxylamin charakteristische rothviolette Färbung zeigt; das ist bei Verwendung von 0.5 g Amidin und 50 g Wasser nach 6—7 Stunden der Fall.

Die erkaltete und mit Schwefelsäure stark übersäuerte Lösung gab an Aether 0.35 g eines Oeles ab, welches alle dem Formylphenylhydroxylamin,  $C_6H_5.N(OH).CHO$ , zukommenden Eigenschaften zeigte, aber direct nicht zur Krystallisation zu bringen war. Es wurde daher in alkoholischem Kupferacetat aufgenommen und so in das Kupfersalz verwandelt, das sich nach einigem Stehen in Form flacher, hell graugrüner, bronceglänzender Nadeln abschied. Dieselben — in kaltem Alkohol schwer löslich — erwiesen sich bei directem Vergleich mit einem (aus Nitrosobenzol und Formaldehyd hergestellten) Controllpräparat durch den Schmp. 225° (Bad 140°) und alle sonstigen Eigenschaften als chemisch-reines Kupfer-Formylphenylhydroxylamin,



Das mittels Salzsäure und Aether daraus regenerirte Formylphenylhydroxylamin — weisse, glänzende, bei 70—71° schmelzende Nadeln — war analysenrein; die unter Benutzung eines Vergleichspräparats<sup>1)</sup> durchgeführte Identificirung liess die analytische Bestätigung überflüssig erscheinen.

Die vom Formylphenylhydroxylamin befreite, schwefelsaure Lösung enthielt, neben geringen Mengen (durch Hydrolyse des Formylderivats erzeugten) Phenylhydroxylamins, Anilin; bei Zusatz von überschüssigem Natron (und Luft) zersetzte sich Ersteres unter Bildung von Azoxy- und Nitrobenzol. Das Anilin musste daher durch Auflösen in Salzsäure gereinigt werden. Es wurde diazotirt und in Form von reinem Phenylazo- $\beta$ -naphtol (Schmp. 131—131.5°) zur Abscheidung gebracht.

#### Nitrobenzol, Azoxybenzol, *p*-Nitrophenol.

Nachdem die aus 40 g Methylendianilid mittels Caro'scher Lösung erzeugten 8.3 g Diphenyloxyformamidin entfernt waren (vgl. den Anfang des experiment. Theils), hinterblieb ein ätherisches Filtrat A,

<sup>1)</sup> s. die Mittheilung »Ueber die Einwirkung alkoholischen Kali's auf Nitrosobenzol« (S. 732).

dessen zähflüssiger, bisweilen intensiv nach Nitrosobenzol riechender Rückstand, da er auch bei strenger Winterkälte nicht erstarren wollte, in Aether aufgenommen und wiederholt mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt wurde. Dabei schied sich sofort ein Chlorhydrat in Form hellgelblicher Blättchen aus, nach kurzem Stehen folgten weitere, mehr röthlich gefärbte Parthien; die gesammte Abscheidung (Chlorhydrat I) wurde filtrirt; es wird später davon die Rede sein.

Die ätherische Schicht wurde von der wässrig-salzsäuren (Letztere heisse S) getrennt, zur Beseitigung saurer Substanzen mit normaler Natronlauge durchgeschüttelt (diese färbte sich dabei tiefroth), gewaschen, getrocknet und durch Destillation vom Lösungsmittel befreit. Das zurückbleibende Oel (4.8 g) erwies sich als Gemenge von Nitro- und Azoxy-Benzol; es wurde durch wiederholte fractionirte Dampfdestillation in seine Bestandtheile zerlegt.

Das Nitrobenzol identificirte man als solches und in Form von reinem *m*-Dinitrobenzol (Schmp. 89.5°).

Das Azoxybenzol (3.5 g), bei 36° schmelzend, wurde analysirt:  
0.1165 g Sbst.: 0.3104 g CO<sub>2</sub>. — 0.095 g Sbst.: 12.4 ccm N (17°, 716 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 72.72, N 14.14.

Gef. » 72.70, » 14.22.

Der tiefrothen, möglichst rasch angesäuerten Natronlösung liessen sich durch Aether 0.9 g eines rothbraunen, dickflüssigen Oeles entziehen, welches mit Eisenchlorid eine tiefviolethrothe, durch etwas verdünnte Salzsäure nicht verschwindende Färbung annahm, also vermuthlich etwas Formylphenylhydroxylamin enthielt; beim Erwärmen tritt der Geruch des Orthonitrophenols mit voller Deutlichkeit auf. Das (nach längerem Stehen fast vollständig erstarrende) Oel schied beim Anreiben mit doppeltnormaler Natronlauge seideglänzende, goldgelbe Nadeln ab; das Filtrat derselben, angesäuert und erschöpfend ausgeäthert, hinterliess einen Rückstand, welcher seinen Reactionen nach als Formylphenylhydroxylamin anzusprechen ist; es gelang indess nicht, diesen Körper als solchen oder in Form des Kupfersalzes zu isoliren.

Die goldgelben Nadeln waren *p*-Nitrophenolnatrium; das daraus hergestellte *p*-Nitrophenol — weisse, glänzende Nadeln vom constanten Schmp. 113.5° — erwies sich in allen Stücken identisch mit einem Sammlungspräparat. Wir überzeugten uns überdies, dass sein Reductionsproduct alle typischen Reactionen des *p*-Amidophenols zeigte.



Das früher erwähnte »Chlorhydrat I« im Betrage von 5.4 g wurde im Mörser mit Natriumbicarbonat und Wasser verrieben und ausge-

äthert; dabei hinterblieb ein orangegelbes Pulver, welches mit etwas ganz verdünnter Salzsäure ausgekocht <sup>1)</sup> und dann mit dem später zu behandelnden Anhydrohydroxylaminobenzylalkohol vereinigt wurde.

Der Aetherrückstand enthielt die in der Ueberschrift bezeichnete Base; um sie rein zu erhalten, war es nöthig, sie unter Thierkohlezusatz zunächst mit kochendem Ligoïn aufzunehmen und die beim Abkühlen ausgeschiedenen Krystalle wiederholt aus Alkohol und zum Schluss noch aus Ligoïn umzulösen. Auf diese Weise wurde sie nicht ohne Mühe <sup>2)</sup> in analysenreinen Zustand (weisse Nadeln vom Schmp. 137<sup>o</sup>) gebracht und mit einem Sammlungspräparat scharf identificirt.

0.0924 g Subst.: 0.2714 g CO<sub>2</sub>, 0.0502 g H<sub>2</sub>O. — 0.0815 g Subst.: 10.8 ccm N (15°, 718 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 79.59, H 6.12, N 14.28.

Gef. » 80.10, » 6.03, » 14.63.

Wenn man sich bei der Oxydation des Methylendianilids genau an unsere Vorschrift hält, findet man verhältnissmässig wenig Diphenylformamidin neben beträchtlichen Mengen seines Hydroxyderivats (s. oben) vor; geringe Abänderung der Versuchsanordnung kann aber, wovon wir uns mehrfach überzeugten, die Umkehrung dieses Verhältnisses zur Folge haben.

### Anhydrohydroxylaminobenzylalkohol, Anilin und Paraamidobenzaldehyd (?).

Die wässrig-salzsäure, als S bezeichnete Schicht sonderte im Verlauf mehrstündigen Stehens scharlachroth gefärbte Flocken, das Filtrat derselben beim Alkalisiren ein gelbbraunes, zähes Harz ab; Letzteres entharzte sich, als es mit Salzsäure übergossen wurde, nahm eine scharlachrothe Farbe an und wurde in diesem nun pulverigen Zustand mit den freiwillig aus der sauren Lösung abgesonderten Flocken vereinigt; dazu kam noch jenes vorher unter der Ueberschrift Diphenylformamidin kurz erwähnte »orangegelbe Pulver«. Alle drei Substanzen wurden mit Natronlauge auf dem Wasserbade in einem Mörser sorgfältig verrieben (wobei sich das scharlachrothe Salz in die gelbe Basis verwandelte), abgesaugt, ausgewaschen und diese Ope-

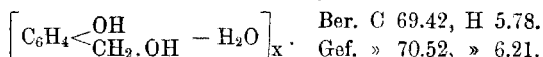
<sup>1)</sup> Aus dem Filtrat liess sich durch Alkalisiren und Ausäthern wenig eines gelben, sandigen Pulvers gewinnen, in welchem vielleicht polymerisirter *p*-Amidobenzaldehyd vorliegt.

<sup>2)</sup> Sollte die Reindarstellung auf diesem Weg Schwierigkeiten machen, so kann man mit Vortheil die Schwerlöslichkeit des Chlorhydrats in überschüssiger Salzsäure verwerthen.



ration, da das auf dem Filter Hinterbleibende noch chlorhaltig war, wiederholt. Schliesslich wurde in Pyridin gelöst und mit Alkohol wieder ausgefällt. Ein Vergleich des so dargestellten Pulvers mit dem nach Kalle's Patentvorschrift aus Phenylhydroxylamin, Salzsäure und Formaldehyd bereiteten Anhydrohydroxylaminobenzylalkohol ergab keine Unterschiede.

0.0722 g Sbst.: 0.1867 g CO<sub>2</sub>, 0.0435 g H<sub>2</sub>O.



Die Analyse zeigt, dass unser Präparat nicht ganz rein war; immerhin halten wir in Anbetracht der amorphen Beschaffenheit der Kalle'schen Base die Identität beider Präparate für hinreichend sicher festgestellt.

Die von dem eben erwähnten »gelbbraunen, zähen Harz« abdecantirte Flüssigkeit wurde mit Aether ausgezogen; das Extract schied beim Stehen auf dem Boden des Gefässes ganz wenig eines schweren, gelblichen Krystallpulvers ab, welches sehr bald verharzte und nicht untersucht werden konnte. Der Aetherrückstand — im Gewicht von 12.4 g — stellte ein stark nach Anilin riechendes Oel dar, das der Dampfdestillation unterworfen wurde; das Uebergehende erwies sich als Anilin; das daraus dargestellte Acetylderivat schmolz ohne weitere Reinigung bei 112.5°.

Das Unflüchtige hatte sich als festes Harz an der Gefässwandung abgesetzt; bei andauernder Behandlung mit Aether wurde es allmählich von demselben aufgenommen, um bei theilweisem Abdunsten des Lösungsmittels als anscheinend amorphes, gelbes Pulver wieder auszufallen. Seine chemische Natur sicher festzustellen, war nicht möglich; es erinnerte in seinen Eigenschaften an den (polymeren) *p*-Amidobenzaldehyd.

Bei einem Theil dieser Versuche wurden wir von Hrn. Henry Destraz in geschicktester Weise unterstützt.

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