

**167. Eug. Bamberger und Leo Rudolf: Nachträgliches
über Dimethylanilinoxyd.**

(Eingegangen am 6. März 1902.)

Sulfomonopersäure (Caro's Reagens) oxydirt das Dimethylanilin in gleichartiger Weise wie Hydroperoxyd, aber erheblich rascher; man erhält, neben ganz geringen Mengen Nitrobenzol, annähernd 100 pCt. der theoretischen Ausbeute an Dimethylanilinoxyd. Zur Darstellung des Aminoxydes selbst haben wir bisher das aus dem Pikrat zu erhaltende salzsaure Salz verwendet und dasselbe mit Silberoxyd entchlort. Inzwischen fanden wir, dass das Dimethylanilinoxyd aus wässriger Lösung mit Natriumsulfat ausgesalzen und auf diesem bequemen Weg unter Umgehung der Salze direct aus der Oxydationsflüssigkeit gewonnen werden kann.

Wir empfehlen folgende Arbeitsweise:

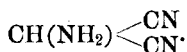
In 890 ccm einer schwach sauren, mit Eis gekühlten Lösung der Caro'schen Säure (enthaltend 7 g activen Sauerstoff) werden portionenweise unter beständigem Schütteln 50 g Dimethylanilin eingetragen. Das Oel löst sich fast augenblicklich mit schwach gelber Farbe auf, indem zugleich der Geruch des Nitrobenzols (und auch vielleicht der des Nitrosobenzols) hervortritt. Nach einstündigem Stehen bei Winterkälte wird die inzwischen etwas heller gewordene Flüssigkeit durch Ausäthern von 0.8 g Nitrobenzol (als solches und in Form bei 89.5° schmelzenden *m*-Dinitrobenzols identificirt) befreit, dann vorsichtig (Sauerstoffentwicklung!) mit 33-procentiger Natronlauge alkalisirt, am nächsten Tage ausgeäthert¹⁾ und in einer Porzellanschale auf kochendem Wasserbade bis zur eben beginnenden Oelabscheidung eingedampft. Wirft man nun genügende Mengen gepulvertes, wasserfreies Natriumsulfat in die inzwischen hell braunroth gewordene, noch warme Lösung, so scheidet sich das Dimethylanilinoxyd auf der Oberfläche in reichlicher Menge als dunkelbraunes Oel ab, indem sich die darunter befindliche Salzlösung zugleich entfärbt. Nachdem der Schaleninhalt weitere fünf Minuten erhitzt ist, werden die beiden Schichten noch warm im Scheidetrichter getrennt und das basische Oel solange im Scheidetrichter gelassen, bis sich unter demselben keine Sulfatlösung mehr ansammelt. Das flüssige Dimethylanilinoxyd enthält noch etwas Natriumsalz, welches beim Auflösen in absolutem Alkohol zurückbleibt. Die alkoholische Lösung hinterlässt, im Vacuum-exsiccator über Schwefelsäure eingedunstet, die Base als rasch und vollständig erstarrendes Oel. Gewicht 55 g = 97 pCt. der Theorie.

¹⁾ Dieses Ausschütteln mit Aether kann auch unterbleiben, da derselbe nur 0.1 g aufnimmt.

Zur Vervollständigung der bisherigen Untersuchungen¹⁾ haben wir auch

das Verhalten des Dimethylanilinoxys gegen Blausäure

studirt. Dabei wurden wir in unseren Erwartungen in ähnlicher Weise enttäuscht wie O. Lange²⁾, welcher Cyanwasserstoff auf Epichlorhydrin zur Einwirkung brachte. Statt dass sich Letzteres (wie mit Salzsäure) mit Blausäure additionell vereinigt hätte, wirkt es nach Lange's Beobachtung polymerisirend und verwandelt die Blausäure in das Nitril der Amidomalonsäure



Gerade so verhielt sich bei unseren Versuchen das Dimethylanilinoxyd; auch dieses nimmt die Elemente der Blausäure nicht additionell auf (was wir auf Grund früherer Erfahrungen³⁾ erwartet hatten), sondern wirkt lediglich als Polymerisationsmittel; es spielt dem Cyanwasserstoff gegenüber dieselbe Rolle, die ausser dem Epichlorhydrin auch alkalische Agentien⁴⁾ übernehmen können.

2.6 g ganz reines Dimethylanilinoxyd wurden in 0.6 g wasserfreier Blausäure eingetragen, welche die Krystalle der Base sehr rasch mit schwach gelber Farbe aufnahm. Nach 24-stündigem Stehen (unter Lichtabschluss) bei gewöhnlicher Temperatur wurde der zum grossen Theil aus einer dunkelbraunen Masse bestehende Gefässinhalt mit kochendem Wasser extrahirt und dem wässrigen Auszug das darin enthaltene Amidomalonitril durch oftmaliges Schütteln mit Aether entzogen. Die in den Letzteren übergegangene Substanz war, einmal aus kochendem Wasser unter Thierkohlezusatz umkrystallisirt, rein: glänzend weisse Nadeln, welche, in ein auf 170° vorgeheiztes Bad getaucht, bei 184.5° schmelzen und gleich darauf lebhaft aufschäumen.

0.1145 g Sbst.: 0.1851 g CO₂, 0.0405 g H₂O. — 0.0561 g Sbst. 26.7 ccm N (23°, 724 mm).

(HCN)₃. Ber. C 44.44, H 3.70, N 51.85.

Gef. » 44.09, » 3.93, » 50.92.

Ein nach Wippermann⁴⁾ dargestelltes Präparat von Amidomalonitril erwies sich mit dem unsrigen in jeder Beziehung identisch. Die Ausbeute (wenigstens 50 pCt., meist aber mehr) ist bei Anwendung von Dimethylanilinoxyd erheblich besser als die mittels Cyankalium oder Epichlorhydrin erzielbare.

¹⁾ Diese Berichte 32, 342 und 1862 [1899]; 34, 12 [1901].

²⁾ Diese Berichte 6, 99 [1873].

³⁾ Diese Berichte 32, 1882 [1899]. Wir erwarteten, dimethylirtes Amidobenzonitril zu erhalten.

⁴⁾ Wippermann, diese Berichte 7, 767 [1874], und Lescœur und Rigant, diese Berichte 12, 2162 [1879].