Entfernung sämtlichen Aethylamins abdestillirt wurde; die Menge der Letzteren, titrimetrisch bestimmt, betrug — auf die Gesamtflüssigkeit umgerechnet — 15.76 g.

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

702. Eug. Bamberger und Rich. Seligman: Ueber die Oxydation des Methylamins.

(Eingegangen am 27. November 1902.)

Die Einleitung zur voranstehenden Mittheilung bezieht sich auch auf das Folgende. Es genügt daher die Bemerkung, dass der Verlauf der Methylamin-Oxydation durch die Symbole:

gestellt werden kann. Zwischen die Formeln des Methylamins und Methylhydroxylamins ist vielleicht noch diejenige des Methylminoxyds, $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2$, einzuschieben.

Auch hier sind die nicht direct als Zwischenstufen nachweisbaren Oxydationsproducte durch Klammern kenntlich gemacht.

Versuch I.

Formhydroxamsäure, $\text{H} \cdot \text{C}(:\text{NOH}) \cdot \text{OH}$, und Ameisensäure.

11 g einer wässrigen, 6.1 g Methylamin enthaltenden Lösung wurden zu 460 ccm einer neutralen und hydroperoxydfreien Lösung von Sulfomonopersäure (3.18 g activen Sauerstoff enthaltend) hinzugefügt. Obwohl beide Flüssigkeiten auf -10° abgekühlt waren, erhöhte sich die Temperatur beim Mischen unter gleichzeitiger Gasentwicklung auf etwa 20° . Nachdem die Lösung 12 Stunden im Eisschrank aufbewahrt war, blieb sie 9 Tage lang bei Zimmertemperatur stehen, indem die sich andauernd neu bildende Schwefelsäure täglich zwei Mal mit Kaliumcarbonat neutralisirt wurde. Nach dieser Zeit liess sich sowohl Formhydroxamsäure (mit Eisenchlorid) wie Ameisensäure (mit Silbernitrat) scharf nachweisen; Formoxim war nicht con-

statirbar. Die Lösung wurde nun mit concentrirtem Kaliumacetat versetzt und in flachen Schalen so lange freiwilliger Verdunstung überlassen, bis sie nur noch ein Volumen von etwa 50 ccm einnahm. Dann wurde sie von dem reichlich auskrystallisirten Kaliumacetat abgesaugt und mit einer gesättigten Kupferacetatlösung versetzt, welche eine grüne, schleimige und daher schwer filtrirbare Fällung von *formhydroxamsaurem Kupfer* erzeugte. Das Salz — durch die typische Eisenreaction der Hydroxamsäuren hinreichend gekennzeichnet — wurde durch Decantiren von der darüber stehenden Flüssigkeit getrennt, gut ausgewaschen und, nachdem es im Vacuum über Schwefelsäure bis zur scharfen Gewichtsconstanz (0.18 g) getrocknet war, analysirt¹⁾:

0.1295 g Subst.: 0.0833 g CuO.

Ein Salz von gleicher Zusammensetzung hat Schröter²⁾ mittel ammoniakalischer Kupfervitriollösung erhalten, während Rimini³⁾ in dem von ihm dargestellten Präparat eine Molekel Krystallwasser fand.

Die vom *formhydroxamsauren Kupfer* abdecantirte Lösung wurde mit Schwefelsäure übersäuert und bis zur Entfernung sämtlicher Ameisensäure der Dampfdestillation unterworfen. Der Rückstand enthielt 2.74 g unangegriffenes Methylamin (titrimetrisch bestimmt). Das ausser Ameisensäure auch (die dem Kaliumacetat entstammende) Essigsäure enthaltende Destillat wurde mit Bleioxyd neutralisirt, auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und dann kurze Zeit auf 110—115° erbitzt. Bei nunmehriger Extraction mit absolutem Alkohol ging alles Bleiacetat in Lösung, während das Formiat zurück blieb. Das Salz wurde mit Soda zerlegt und im Filtrat vom Bleicarbonat die *Ameisensäure* nach Lieben's⁴⁾ Angaben mit Kaliumpermanganat volumetrisch bestimmt; ihre Menge betrug 0.924 g.

Versuch II: Nitromethan und Cyanwasserstoff.

24 ccm einer wässrigen Lösung von 10 g Methylamin wurden auf — 5° abgekühlt und in zwei Portionen mit insgesamt 500 ccm einer neutralen, hydroperoxydfreien und 4 g activen Sauerstoff enthaltenden Sulfomonopersäurelösung in folgender Weise oxydirt:

Eine kleine, mit 250 ccm des Caro'schen Reagens beschickte Champagnerflasche wurde mit 12 ccm der Methylaminlösung versetzt.

¹⁾ Von Dr. Demuth. ²⁾ Diese Berichte 31, 2192 [1898].

³⁾ Rendiconti della R. Acad. dei Lincei 1901, p. 360.

⁴⁾ Monatsh. für Chem. 14, 746.

fort mit Kork und Ligatur verschlossen, in 40° warmes Wasser getaucht, mit einem Dampfstrom innerhalb 35 Minuten auf 92° erhitzt und 8 Minuten auf dieser Temperatur erhalten. Alsdann wurde es durch Zugabe kalten Wassers möglichst rasch abgekühlt, 15 Stdn. im Eisschrank gelassen und nach dieser Zeit geöffnet. An einem aliquoten Theil liess sich durch Titration feststellen, dass 7.09 g Methylamin der Einwirkung des Caro'schen Reagens entgangen waren.

50 ccm des Flascheninhalts wurden mit Natrium neutralisirt und nach Zusatz von Weinsäure zum Theil abdestillirt. Das intensiv nach *Blausäure* riechende Destillat zeigte die Reactionen dieses Körpers in typischer Weise (Berlinerblau, Rhodan ammonium, Cyansilber).

Des Weiteren wurden 350 ccm der (hinreichend freie Schwefelsäure enthaltenden) Oxydationslösung theilweise abdestillirt und im Destillat *Nitromethan* mit unzweifelhafter Schärfe nachgewiesen:

1. durch V. Meyer's Nitrolsäurereaction,
2. durch Konowalow's Eisenreaction,
3. durch die Bildung von Nitroformazyl mittels Diazotat,
4. durch die Fähigkeit, mit Zink und Salzsäure zu Methylamin reducirt zu werden.

Nach beendigter Reduction und nach Zugabe von Natrium wurde das Methylamin mit einem Theil des Wassers abdestillirt und in trocknes Chlorhydrat verwandelt; Letzteres löste sich fast rückstandslos in absolutem Alkohol und wurde durch die Isonitrilreaction sowie in Form des Chloroplatinats identificirt.

Versuch III: Formoxim.

2.1 ccm auf —5° abgekühlte Methylaminlösung (= 1 g CH_3NH_2) wurden zu 44 ccm eiskalter Sulfomonopersäurelösung (= 0.4 g activen Sauerstoff) auf ein Mal hinzugefügt, ohne dass die alsbald bemerkbare Selbsterwärmung gehemmt worden wäre. Nach zwei Minuten langem Schütteln wurde am Brunnen gekühlt.

Nachdem dieser Versuch 5 Mal wiederholt, also 6 g Methylamin oxydirt waren, ätherte man die vereinigten Lösungen gründlich aus und leitete in das zuvor scharf getrocknete und mittels Bredt'scher Colonne theilweise abdestillirte Extract unter Kühlung Salzsäuregas ein; es fiel ein schweres, farbloses Oel aus. Zur Reinigung wurde es von der darüber stehenden Flüssigkeit getrennt, mit absolutem Aether gewaschen, in Alkohol gelöst und mit Aether versetzt; durch diese Behandlung verwandelte es sich in ein glänzendes, schneeweisses, spielend in Wasser lösliches Krystallpulver von reinem *Formoximchlorhydrat*, das in seinen Eigenschaften von einem Vergleichspräparat nicht zu unterscheiden war. Zum Zweck sicherer Identificirung wurde das Salz mit beisser, verdünnter Schwefelsäure hydrolysirt und in Form seiner Zerfallsproducte — Hydroxylamin und Formaldehyd —

agnoscirt: während das Hydroxylamin im Rückstand verblieb und an allen typischen Reactionen erkennbar war, ging der Formaldehyd mit den Wasserdämpfen über, denselben den bekannten durchdringenden Geruch ertheilend. Zum Ueberfluss wurde der Aldehyd in Form seines *p*-Nitrophenylhydrazons¹⁾ (gelbe, bei 180—181° schmelzende Nadeln) abgeschieden und als solches analysirt:

0.0886 g Sbst.: 20.8 ccm N (18.5°, 716 mm).

$C_7H_7N_3O_2$. Ber. N 25.45. Gef. N 25.43.

Hrn. Dr. Ed. Demuth sei auch an dieser Stelle für seine bei dieser und der voranstehenden Arbeit geleistete Hülfe herzlich gedankt.

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

703. F. Ullmann und F. Mauthner: Ueber die Oxydation von *o*-Phenylendiamin.

(Eingegangen am 29. November 1902.)

Die ersten Angaben über die Oxydation von *o*-Phenylendiamin verdanken wir P. Griess²⁾, der nachwies, dass beim Behandeln von salzsaurem *o*-Phenylendiamin mit Ferrichlorid das schöne, rothe, salzsaure Salz einer Base entsteht, deren Analysen zu der Formel $C_{12}H_{10}N_4$ führten. Einige Zeit später theilte C. Rudolph³⁾ mit, dass die nach den Angaben von Griess dargestellte Base sauerstoffhaltig ist und die Formel $C_{24}H_{18}N_6O$ besitzt. Auch Wiesinger⁴⁾ fand die Base sauerstoffhaltig. O. Fischer und Hepp⁵⁾ endlich untersuchten die nach den Angaben von Griess dargestellte Base eingehend, wiesen nach, dass die Substanz keinen Sauerstoff enthält und stellten deren Constitution als Diaminophenazin fest.

Gelegentlich der Darstellung von salzsaurem Diaminophenazin nach den obigen Angaben bestimmten wir die Rohausbeute an salzsaurem Salz und schieden daraus die Base mit Natronlauge ab. Das Gewicht des in Alkali unlöslichen Productes entsprach aber nur ungefähr 75 pCt. der theoretischen Menge, während der Rest in der gelben, alkalischen Lösung gelöst blieb. Neutralisirt man nämlich die alkalische Mutterlauge mit Essigsäure, so scheidet sich ein gelber, voluminöser Niederschlag aus, der, wie die nachfolgende Untersuchung

¹⁾ Diese Berichte 32, 1807 [1899].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 3, 142 [1860].

³⁾ Diese Berichte 12, 2212 [1879].

⁴⁾ Ann. d. Chem. 224, 358 [1884]. ⁵⁾ Diese Berichte 23, 2789 [1880].