Je 2,5 g von

wurden in einem Wasserthermostat von 15° mit 75 ccm 15° warmer Schwefelsäure (1:15 Gewichtstheilen) übergossen; das Phenylhydroxylamin löste sich auf, das vicinale Metaxylylhydroxylamin aber nur theilweise, weil — bevor alle Substanz aufgenommen war — bereits Zersetzung unter Trübung und Flockenabscheidung eintrat; das Mesitylhydroxylamin wurde momentan angegriffen und war bereits nach einer Minute vollständig zerstört (Ausbleiben der Wirkung auf Fehling'sche Lösung). Das Xylylhydroxylamin bedurfte zur völligen Zersetzung sechs Minuten, das Phenylhydroxylamin mehr als acht Tage.

Ueber 2,6-Dimethylphenylhydroxylamin und 2,6-Dimethylnitrosobenzol;

von *Eug. Bamberger* und *Adolf Rising*.

Zu unseren in der vorangehenden Mittheilung behandelten Studien über Reaktionsgeschwindigkeiten auf dem Gebiete der Arylhydroxylamine und Arylnitrosokörper benöthigten wir unter anderem auch das 2,6-Dimethylphenylhydroxylamin,

und die entsprechende Nitrosoverbindung. Wir theilen im Folgenden die Beobachtungen mit, welche wir bei der Beschäftigung mit diesen Substanzen gemacht haben. Besondere

Erörterung erheischt nur eine, bei der Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf 2,6-Xylylhydroxylamin im Sinne der Gleichung

(neben zahlreichen anderen Substanzen) entstehende Base. Für ein derartiges Condensationsproduct kommen von vornherein folgende Formeln in Betracht [die (OCH_3) -haltigen sind nicht mit aufgeführt, da sich die Base als methoxyfrei erwies]:

Die ausserordentliche Widerstandsfähigkeit des Körpers $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ gegen Reductionsmittel (Natriumamalgam, Zinkstaub und kochende Salzsäure, Natrium und siedenden Alkohol etc.) scheint uns unvereinbar mit den Formeln II, III, VII, VIII, XII, XIII. V, VI, X, XI, XIV, XV scheiden aus, da die Base

unlöslich in Aetzlaugen ist, I kommt nicht in Betracht mit Rücksicht auf ihre Diazotirbarkeit. Es bleibt also die Wahl zwischen IV und IX. Während wir anfangs¹⁾ geneigt waren, der ersteren den Vorzug zu geben, sind wir doch durch die schon oben erwähnte Resistenz unserer Verbindung gegen reducirende Agentien veranlasst worden, uns zu Gunsten der Formel IX

zu entscheiden. Die Diacetylirbarkeit durch kochenden Eisessig stimmt damit wohl überein. Wir bezeichnen die Substanz demgemäss als Di-(1-Amido-2,6-dimethyl)-phenyloxyd. Ihre Entstehungsweise ist vielleicht dadurch zu erklären, dass sich ein Theil des Dimethylphenylhydroxylamins in Dimethylparamidophenol umlagert (diese Umlagerung wurde thatsächlich constatirt) und dass sich das letztere dann mit der noch unveränderten Hydroxylaminbase condensirt:

¹⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 63.

IV.

Ueber die Berechtigung dieser Auffassung vergl. Ber. d. deutsch. chem. Ges. **34**, 63 (1901).

Darstellung des 2,6-Dimethylphenylhydroxylamins²⁾,

10 g reines 1-Nitro-2,6-xylyl werden in 25 ccm Alkohol gelöst, nach Zugabe von 1 g Salmiak und 10 g Wasser auf 65—70° erhitzt und nun — ohne weitere Wärmezufuhr von aussen — im Verlauf von 17 Minuten derartig mit 15 g Zinkstaub portionsweise versetzt, dass die Reaction während der ganzen Zeit lebhaft bleibt. Nach Eintragung sämtlichen Metalls wird noch eine Minute geschüttelt, darauf an der Pumpe rasch abgekühlt, sofort auf einer Porzellannutsche scharf abgesaugt und Kolben sowie Zinkstaub mit wenig heissem Alkohol ausgewaschen. Beim Eingiessen des alkoholischen Filtrats in 100 ccm Eiswasser scheidet sich ein weisser Krystallbrei im Gewicht von 6 g aus, welcher — abfiltrirt und mit Petroläther gewaschen — reines Xylylhydroxylamin darstellt.

²⁾ Ueber die Schwierigkeiten, welche sich bisher der Darstellung von

und anderer Hydroxylamine in den Weg stellten, vergl. Bretschneider, Journ. f. pract. Chem **55**, 295, 296 und 299. Siehe auch die Bemerkungen Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 3625 und 3642.

Aus dem alkoholisch-wässrigen Filtrate können noch 0,4 g des letzteren in reinem Zustande isolirt werden, wenn man ausäthert und den Aetherrückstand mit Petroläther wäscht.

Der Inhalt der beiden petrolätherischen Lösungen, welche man zum Zweck der Gewinnung der Nebenproducte vereinigt, besteht im wesentlichen aus Nitroxylol, Nitrosoxylol und Xylidin. Man dunstet das Lösungsmittel ab und unterwirft den öligen Rückstand nach Zusatz verdünnter Schwefelsäure der fractionirten Dampfdestillation, wobei zunächst flüssiges Nitroxylol, dann festes Nitrosoxylol (durch beigemengtes Azoxylol roth gefärbt) übergeht. Nach Entfernung beider alkalisirt man den Rückstand und setzt die Destillation fort, um auch das Xylidin überzutreiben. Da dasselbe nicht ganz rein war, wurde es dem Destillat durch Aether entzogen und aus der Aetherlösung mit doppeltnormaler Salzsäure extrahirt; diese Lösung setzte beim Stehen prächtige Krystalle des reinen Chlorhydrats ab.

Das rohe Xylidin enthielt ausser etwas Nitroso- und Azoxylol Spuren einer Base, welche mit Ferrichlorid und mit salpetriger Säure die für p-Amidodiphenylamin charakteristischen Reactionen zeigte und wohl p-Amidodixylamin,

repräsentiren mag.

Aus 10 g Nitroxylol wurden erhalten:

- 6,4 g Xylolhydroxylamin,
- 2 g Nitroxylol (unverändert),
- 1,4 g Xylidin,
- circa 0,1 g Nitrosoxylol (rein).

Bezüglich der Darstellung dieses (und mancher anderer) Arylhydroxylamine machen wir darauf aufmerksam, dass zur

sicheren Erzielung der von uns erhaltenen Ausbeuten einige Uebung nothwendig ist, welche sich in erster Linie auf das richtige Tempo des Zinkzusatzes bezieht; bei glücklichem Gelingen der Operation muss sich die Reaction während des Metalleintragens andauernd mit einer gewissen Lebhaftigkeit fortsetzen, die einerseits nicht erlahmen soll, andererseits aber nicht in stürmisches Sieden ausarten darf. Erweist es sich als nothwendig, den Process durch äussere Wärmezufuhr anzuspornen oder aber durch Kühlung zu verlangsamen, so ist der Erfolg bisweilen fraglich.

2,6-Dimethylphenylhydroxylamin bildet weisse, atlasglänzende Nadeln, welche (in ein auf 80° vorgeheiztes Bad getaucht) bei 98,5° schmelzen^{*)}, bei etwa 97° aber schon zu sintern beginnen; bei ganz langsamem Erhitzen liegt der Schmelzpunkt einige Grade niedriger.

Löslichkeit: Alkohol, Aether, Chloroform. Sehr leicht.

Benzol. Warm leicht, kalt ziemlich leicht.

Wasser, Petroläther, Ligroin. Aeusserst schwer.

Verdünnte Salzsäure löst die Base glatt auf (Unterschied vom Mesitylhydroxylamin, welches durch Salzsäure sofort zer setzt wird).

0,1156 g gaben 10,75 ccm Stickgas bei 15° und 733 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_8H_{11}NO$	
N	10,22	10,48

Einwirkung von Wasser und Luft auf 2,6-Dimethylphenylhydroxylamin.

Durch eine Suspension von 4,5 g der Base in 80 ccm Wasser wurde etwa 120 Stunden lang (mit alkalischem Permanganat gereinigte) Luft hindurchgeleitet; nach dieser Zeit reducirte die Lösung Fehling's Reagens in der Kälte nicht mehr. Sie enthielt nun Wasserstoffsuperoxyd in reichlicher Menge, ent-

^{*)} v. Pechmann und Nold, die die Base bereits kurz erwähnt haben, geben 98° an (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 560).

wickelte beim Erwärmen mit Natronlauge Ammoniak und zeigte die Reactionen der Parasemidine (gegen salpetrige Säure und Eisenchlorid) in typischer Weise, so dass die Vermuthung nahe lag, dass geringe Mengen des oben erwähnten p-Amidodixylylamins entstanden wären; die Abscheidung desselben gelang nicht.

Das Unlösliche wurde filtrirt und mit stark verdünnter Salzsäure, zuletzt mit Wasser ausgewaschen; es wog 3,4 g und erwies sich als reines 2,6-Dimethylnitrosobenzol vom Schmelzpunkt 141,5° (siehe unten).

Das mit dem sauren Waschwasser vereinigte Filtrat wurde stark angesäuert und mit Aether extrahirt (Aether = A), darauf mit viel überschüssigem Aetznatron versetzt und wieder ausgeschüttelt (Aether = B), schliesslich mit Salzsäure angesäuert, mit Soda alkalisirt und nochmals ausgeäthert (Aether = C).

Den Rückstand von A, 0,5 g eines rothbraunen, stark nach Xylochinon riechenden Oeles, nahm man in kochendem, etwas schweflige Säure enthaltendem Wasser auf; die unter Luftabschluss eingeeengte Lösung setzte bei etwa 171° schmelzende, an der Luft sich bald färbende Krystalle ab, welche durch Krystallisation aus Benzol die Form prächtiger weisser Prismen vom Schmelzp. 189° annahmen. Die Untersuchung dieses Körpers, der keine Hydrochinonreactionen zeigte, musste wegen Substanzmangel aufgegeben werden. Das wässrige Filtrat desselben verrieth die Anwesenheit des 2,6-Dimethylhydrochinons durch das charakteristische Verhalten gegen lufthaltige Lauge.

Aether B enthielt etwa 0,05 g eines zur Hauptsache aus 2,6-Xylidin bestehenden Oeles, welches durch Dampfdestillation gereinigt und in Form des bei 177° schmelzenden Acetylderivates identificirt wurde. Grevingk⁴⁾ hat den Schmelzpunkt dieses Körpers zu 174° angegeben.

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 2431. Wenn man nicht ziemlich viel überschüssige Mineralsäure verwendet, findet man einen Theil des Xylidins schon im Aether A.

Aether C hinterliess neben wenig Harz annähernd 0,05 g weisse Krystallnadeln, welche aus stark verdünnter schwefliger Säure umkrystallisirt wurden und sich als das bisher unbekannte, weiter unten beschriebene 2,6-Dimethyl-1-amido-4-phenol,

erwiesen.

Eine Wiederholung des Versuches mit 12 g Xyllylhydroxylamin ergab ein in qualitativer Beziehung fast identisches, in quantitativer etwas abweichendes Resultat. Man erhielt 6,1 g Nitrosoxylol, 3,7 g Xylidin, 0,7 g des eben erwähnten neuen p-Amidoxylenols und äusserst geringe Mengen einer bei 155° bis 156° schmelzenden, im Aether B befindlichen Base, die ein in verdünnter Salzsäure schwerlösliches Chlorhydrat giebt und daher leicht vom Xylidin zu trennen ist. Die wässrige Lösung des salzsauren Salzes färbt sich auf Zusatz von Natriumnitrit erst blau, dann tief grünblau und scheidet Flocken ab; die alkoholische Lösung der Base nimmt durch Ferrichlorid eine intensiv grüne, bald in violett übergehende Färbung an; beim Erwärmen Flockenausscheidung und Chinongeruch.

Oxydirt man eine wässrige Lösung von 2,6-Dimethylphenylhydroxylamin (2 g + 10 ccm Wasser) mit Luft bei Gegenwart von Natronlauge (20 ccm $\frac{2}{1}$ normal), so beobachtet man nach etwa 20 stündigem Durchleiten keine Wirkung mehr auf Fehling'sche Lösung (in der Kälte). Als Hauptproduct entsteht auch in diesem Falle neben reichlichen Mengen Wasserstoffsuperoxyd Nitrosoxylol; neben ihm anscheinend geringe Mengen Xylohydrochinon.

Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf 2,6-Dimethylphenylhydroxylamin.

25 g der Base wurden in Portionen von 5 g in je 75 ccm eisgekühlter, stark verdünnter Schwefelsäure (1:15 Gewichts-

theile) auf einmal eingetragen. Im allerersten Moment lösen sich die Krystalle auf, aber nach wenigen Augenblicken wird die Lösung trübe, beginnt — obwohl dauernd in Eis stehend — dunkel zu werden und ist nach fünf Minuten bereits tiefbraun und von einer weissen, chloresilberähnlichen Fällung durchsetzt. Allmählich hellt sich die Flüssigkeit wieder auf, so dass sie nach einer halben Stunde nur noch schwach gelbbraun ist; sie riecht schwach, aber deutlich nach Xylochinon. Diese Erscheinungen treten auf, gleichviel ob man die Luft ausschliesst oder nicht.

Da das Xylalhydroxylamin nach 30 Minuten vollständig zerstört war, so wurden die vereinigten fünf Portionen alsdann abgesaugt; die verdünnte Schwefelsäure, mit welcher der Rückstand F ausgewaschen wurde, kamen zum Filtrat K.

F — im Gewicht von 3 g — erwies sich als fast reines Nitrosoxytol vom Schmelzp. 141,5°.

K wurde mit mehr Schwefelsäure versetzt und darauf in derselben Weise der Aetherextraction unterzogen, wie es im vorigen Abschnitte beschrieben ist; man erhielt also wieder drei Extracte, welche der früheren Bezeichnung entsprechend A, B und C genannt werden mögen.

Als nach Entfernung der Aetherschicht B die ätzalkalische Lösung mit Schwefelsäure versetzt wurde, schieden sich im Moment der Neutralisation 12,5 g einer weissen, krystallinischen Fällung ab, welche als das bisher unbekannte

2,6-Dimethyl-1-amido-4-phenol,

erkannt wurde. Durch Krystallisation aus siedendem Wasser oder Chloroform leicht zu reinigen.

Weisse, atlasglänzende, flache Nadeln vom Schmelzp. 180,5° bis 181,5°, spielend in Mineralsäuren und Aetzlaugen löslich.

Löslichkeit: Wasser. Kochend ziemlich leicht, kalt sehr schwer.
 Alkohol und Aceton. Sehr leicht.
 Petroläther und Ligroin. Sehr schwer.
 Benzol und Xylol. Kalt schwer, kochend ziemlich leicht.
 Aether. Schwer.
 Chloroform. Siedend ziemlich leicht, kalt sehr schwer.

0,1117 g gaben 0,2872 CO₂ und 0,0838 H₂O.

0,0960 g „ 9,3 ccm Stickgas bei 19° und 716 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₈ H ₁₁ NO	
C	70,07	70,12
H	8,03	8,33
N	10,22	10,44

Reactionen: Die Lösung der Base in Natronlauge — zunächst farblos — wird beim Schütteln mit Luft bräunlich violett; beim Kochen wird sie unter Ammoniakentwicklung dunkelbraun (Hydrolyse zu Hydrochinon?).

Die mit α -Naphtol versetzte, alkalische Lösung wird beim Schütteln mit Luft blau (Indophenol); beim Stehen geht die Farbe allmählich in missfarbiges Braun über.

Schütteln der erwärmten Lösung mit Soda und Luft bewirkt eine gelbe, dann braungelbe Färbung.

Salicylaldehyd erzeugt in der wässrigen Lösung zuerst eine gelbliche Farbe, nach wenigen Minuten eine dicke Emulsion.

Die saure, mit Nitrit behandelte und dann schwach citronengelb gefärbte Lösung erzeugt mit Phenolaten keine Farbstoffe (sterische Hemmung?).

Eisenchlorid färbt in der Kälte nicht; beim Kochen erzeugt es intensiven Xylochinongeruch.

Das Sulfat des Amidoxylols,

bildet weisse, atlasglänzende, bei 268° schmelzende Blättchen,

welche sich in Wasser bei Siedehitze sehr leicht, in der Kälte ziemlich leicht auflösen.

0,2079 g gaben 0,1291 BaSO₄.

	Berechnet für	Gefunden
	(C ₈ H ₁₁ NO) ₂ .H ₂ SO ₄	
S	8,60	8,54

Kocht man das Amidoxylenol mit überschüssiger verdünnter Schwefelsäure, so findet Hydrolyse statt im Sinne der Gleichung:

Aus 1 g Amidoxylenol und 75 ccm Schwefelsäure (1:15 Gewichtstheile) wurde nach dreistündigem Kochen 0,25 g reines Xylohydrochinon vom Schmelzp. 150° erhalten; das gleichzeitig abgespaltene Ammoniak wurde sicher nachgewiesen. Die Reaction vollzieht sich auch in der Kälte, aber nur sehr langsam.

Aether A hinterliess 0,4 g eines öligen, bald erstarrenden Rückstandes, welcher sich als

Metadimethylhydrochinon,

herausstellte, identisch mit dem von Noeltig und Baumann⁵⁾ aus Mesidin hergestellten Präparat.

Es krystallisirte aus erkaltendem Xylol in weissen, bei 150° constant schmelzenden Nadeln, welche durch Ferrichlorid zu Xylochinon oxydirt werden. Natronlauge und Luft erzeugt in seiner wässrigen Lösung eine zunächst grünbraune, bald schmutzig dunkelbraune Farbe, welche erst etwas heller wird, um nach einigen Minuten in prächtiges, sehr intensives Violett-roth umzuschlagen.

⁵⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **18**, 1151.

Aether B schied, nachdem er durch theilweises Abdestilliren des Lösungsmittels eingeengt war, beim Abkühlen 1,5 g harte, weisse Krystallnadeln ab, welche direct bei 155—156°, einmal aus siedendem Ligroin umkrystallisirt constant bei 156,5° bis 157° schmolzen. Von dieser entsprechend der Formel $C_{16}H_{20}N_2O$ zusammengesetzten Base wird weiter unten die Rede sein.

Das Filtrat desselben wurde gänzlich von Aether befreit und der Dampfdestillation unterworfen. Es gingen 2,4 g

2,6-Dimethylanilin,

über, welche theils in das prachtvoll krystallisirende Chlorhydrat verwandelt, theils in Form des (bisher unbekannten) Benzoylderivates identificirt wurden⁶⁾. Dasselbe krystallisirt aus erkaltendem Benzol oder Ligroin in flachen, atlasglänzenden, breiten Nadeln vom Schmelzp. 168—168,5°.

0,1265 g gaben 0,3727 CO_2 und 0,0724 H_2O .

	Berechnet für $C_{15}H_{15}NO$	Gefunden
C	80,0	80,35
H	6,66	6,36

Löslichkeit: Alkohol, Aceton. Sehr leicht.

Aether, Chloroform. Leicht.

Benzol. Warm leicht, kalt schwer.

Wasser. Schwer.

Ligroin. Warm ziemlich schwer, kalt fast nicht.

Petroläther. Sehr schwer.

Nach Entfernung des Xylidins mit Wasserdampf fanden sich im Rückstande noch 0,5 g der bereits erwähnten Base

⁶⁾ Zur Controle wurde auf andere Weise hergestelltes 2,6-Xylidin nach Schotten-Baumann benzoylirt. Das Benzoylderivat erwies sich identisch mit obigem.

$C_{16}H_{20}N_2O$ vor; sie wurde rein isolirt, indem das Nichtflüchtige in verdünnter Salzsäure gelöst, mit Thierkohle entfärbt, durch Aetzlauge gefällt und schliesslich aus Ligroin umkrystallisirt wurde.

Aether C hinterliess 2 g, nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol constant bei $181,5^0$ schmelzenden Amidoxylanols; es wurde mit der Hauptmenge vereinigt, welche beim Neutralisiren der ätzalkalischen Lösung nach Entfernung des Aetherextractes B ausfiel (siehe oben).

2,6-Dimethyl-1-amido-4-phenol-3-sulfonsäure,

Der schliesslich nach Beseitigung der drei Aetherauszüge hinterbleibenden, sodaalkalischen, wässrigen Lösung entzog man, nachdem sie zur Trockne eingedampft war, die darin enthaltenen organischen Salze durch kochenden Alkohol. Beim Erkalten des zuvor sehr stark eingeeengten Extractes schieden sich über 3 g in Wasser leicht lösliche Nadeln eines Natriumsalzes aus, dessen mit Thierkohle vom anhängenden Farbstoff befreite wässrige Lösung auf Zusatz von Salzsäure die in der Ueberschrift bezeichnete Sulfosäure in Form eines glänzend krystallinischen Niederschlages absonderte. Zum Zweck der Analyse wurde sie aus viel kochendem Wasser umkrystallisirt.

0,1115 g gaben 0,1821 CO_2 und 0,0530 H_2O .

	Berechnet für $C_8H_{11}NSO_4$	Gefunden
C	44,24	44,52
H	5,07	5,28

Die Säure — in kaltem Wasser und Alkohol äusserst wenig, in siedendem Wasser mässig leicht löslich — krystallisirt in glänzenden, weissen Nadeln, deren ätzalkalische Lösung sich auf Zusatz von α -Naphtol beim Schütteln mit Luft blau färbt

(Indophenolreaction). Suspendirt man die Säure in siedendem Wasser, so geht sie auf Zusatz von etwas Natriumacetat in Folge der Reaction

sogleich in Lösung, um auf Zusatz einer Mineralsäure wieder auszufallen. Beim Abkühlen der acetathaltigen Flüssigkeit krystallisirt ein erheblicher Theil der Amidosulfonsäure wieder aus, indem die durch obige Gleichung bezeichnete, reversible Reaction durch Temperaturerniedrigung im Sinne des unteren Pfeilstriches beeinflusst wird. Die Gleichgewichtsconstante ist offenbar in hohem Grade von der Temperatur abhängig. Dass die lösende Wirkung des Acetatzusatzes auf der Bildung freier Essigsäure beruht, lässt sich unschwer zeigen.

Die vorliegende Sulfosäure ist ein Derivat des dimethylirten Paraamidophenols; das ergiebt sich nicht nur aus der bereits erwähnten Indophenolreaction, sondern auch aus ihrem Verhalten gegen Salzsäure bei höherer Temperatur. Nach zehnstündigem Erhitzen von 0,3 g mit 6 ccm Wasser und 0,6 g concentrirter Salzsäure auf 160° war sie unter theilweiser Verkohlung in Schwefelsäure und Dimethylparaamidophenol zerlegt, welches letzteres dabei theilweise in Ammoniak und Dimethylhydrochinon hydrolytisch gespalten wurde. Die aus dem stark nach Xylochinon riechenden Rohrinhalte in bekannter Weise isolirten Zerfallsproducte wurden mit den oben beschriebenen Substanzen (2,6-Dimethyl-1-amido-4-phenol bezw. dem entsprechenden Hydrochinon) sicher identificirt.

Di-(1-amido-2,6-dimethyl)-phenyloxyd,

Die im Aetherextract B neben Xylidin enthaltene Base $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}$ bildet harte, farblose, stark lichtbrechende Nadeln oder Blättchen vom Schmelzp. 156,5—157°; in der Regel zeigt

sie eine oberflächliche rosa Färbung, welche indess bei Sonnenbelichtung verschwindet.

Löslichkeit: Wasser oder Aetzlaugen. Nicht.

Alkohol, Aceton, Benzol. Leicht.

Chloroform. Sehr leicht.

Ligroin. Warm ziemlich leicht, kalt schwer.

Petroläther. Schwer.

Aether. Ziemlich schwer.

I. 0,1174 g gaben 0,3223 CO₂ und 0,0836 H₂O.

0,1203 g „ 0,3299 CO₂ „ 0,0828 H₂O.

II. 0,0982 g „ 9,9 ccm Stickgas bei 18° und 716 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₁₀ H ₂₀ N ₂ O	I.	II.
C	75,00	74,87	74,80
H	7,81	7,91	7,64
N	10,94	10,91	—

Die wässrige Lösung des Chlorhydrates (welche keine überschüssige Säure enthält) oder die wässrige Suspension der Base nimmt auf Zusatz von Eisenchlorid im ersten Moment eine tiefviolette, schnell (unter Trübungserscheinungen) in Braunroth übergehende Farbe an; nach etwa einer Minute hat sich eine carmoisinrothe Fällung ausgeschieden, während die Flüssigkeit selbst orange gefärbt ist und schwach, aber deutlich nach Xylochinon riecht; beim Kochen tritt intensiver Chinongeruch auf.

Bei Gegenwart überschüssiger Salzsäure ist die erwähnte Violettanfärbung nicht wahrnehmbar; die Lösung wird nach einigen Augenblicken bräunlichgelb, beim Erwärmen dunkel orangeroth, bei weiterem Kochen verblasst sie zu hellgelb und riecht stark nach Chinon.

Natriumnitrit erzeugt in der wässrigen Lösung des Chlorhydrats eine weisse Trübung, welche nichts anderes ist als die durch die Neutralisation ausgeschiedene Base. Die mineralsaure Lösung kuppelt nach dem Diazotiren mit α -Naphtholat tiefroth und fällt aus alkalischer β -Naphthollösung einen leuchtend rothen

Farbstoff, welcher (nach den Schmelzpunktsverhältnissen zu urtheilen) ein Gemisch verschiedener Körper zu sein scheint.

Bichromat färbt die Lösung des neutralen salzsauren Salzes violett, scheidet gelbe Flocken ab und erzeugt beim Kochen unter Entwicklung von Chinongeruch eine milchige Trübung.

Das *Chlorhydrat* krystallisirt in Form weisser, atlasglänzender, bei 320° schmelzender Blätter aus, wenn man die Lösung der Base (0,4 g) in zweiprocentiger Salzsäure (20 ccm) mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure versetzt oder die heisse, wässrige Lösung erkalten lässt; es ist in Wasser und stark verdünnter (zwei- bis dreiprocentiger) Salzsäure ziemlich leicht, in stärkerer Salzsäure und in Alkohol schwer löslich. In letzterem ist auch das Sulfat schwer löslich⁷⁾.

25 g 2,6-Dimethylphenylhydroxylamin lieferten unter der Einwirkung stark verdünnter Schwefelsäure:

2,6-Dimethylnitrosobenzol (3 g),
 2,6-Dimethylhydrochinon (0,4 g),
 2,6-Dimethyl-1-amido-4-phenol (14,5 g),
 2,6-Dimethylamidobenzol (2,5 g),
 Di-(1-amido-2,6-dimethyl)-phenyloxyd (2 g),
 2,6-Dimethyl-1-amido-4-phenyl-3-sulfonsäure (2,5 g).

Diacetylderivat des Di-(1-amido-2,6-dimethyl)-phenyloxyds,

scheidet sich sehr rasch ab, wenn man das oben beschriebene Diamin in Essigsäureanhydrid löst; zur Vervollständigung der Reaction wurde eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Dasselbe Product entstand, als 0,5 g Base sechs bis

⁷⁾ Der Widerstandsfähigkeit der Base gegenüber Zinkstaub und kochender verdünnter Salzsäure, Natriumamalgam, Natrium und siedendem Alkohol wurde schon in der Einleitung gedacht. Bei allen diesen Reductionsversuchen wurde die Substanz in fast unverminderter Menge zurückerhalten.

acht Stunden mit Eisessig gekocht wurden. Der Rückstand der eingedampften Lösung wurde aus siedendem Alkohol umkrySTALLISIRT.

Weisse, seideglänzende, bei 283° schmelzende Nadeln, leicht in kochendem Alkohol, schwer in Aether und Benzol und sehr schwer in Ligroin löslich.

0,1467 g gaben 0,3807 CO_2 und 0,0941 H_2O .

0,082 g „ 6,4 ccm Stickgas bei 15° und 723 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_2$	
C	70,58	70,78
H	7,06	7,12
N	8,24	8,67

Einwirkung von luftfreier Natronlauge auf 2,6-Dimethylphenylhydroxylamin

findet bei gewöhnlicher Temperatur — wenn überhaupt — sehr langsam statt. Nachdem 5 g 14 Tage lang (täglich etwa acht Stunden lang) mit 120 ccm 25 procentiger Natronlauge unter völligem Sauerstoffabschluss geschüttelt waren, wurden davon 4,5 g zurückerhalten. Die neben diesen isolirten 0,2 g Nitrosoxylol waren vermuthlich erst während der Aufarbeitung erzeugt. Man beachte den schützenden Einfluss der orthoständigen Methylgruppen⁸⁾.

Zutritt von Luft hat allmähliche Oxydation zu Nitrosoxylol zur Folge (siehe oben).

Einwirkung von Diazobenzolchlorid auf 2,6-Dimethylphenylhydroxylamin,

welche in Folge der Anwesenheit der beiden orthoständigen Methylgruppen auffallend langsam verläuft, führt zur Bildung von Phenylazohydroxy-2,6-dimethylanilid,

⁸⁾ Vergl. die vorangehende Abhandlung. Phenylhydroxylamin wird erheblich schneller von concentrirtem Natron angegriffen, siehe Ber. d. deutsch. chem. Ges. **33**, 273.

In Bezug auf die Eigenschaften dieses Körpers sei auf die vorangehende Mittheilung verwiesen.

2,6-Dimethylnitrosobenzol,

fiel in fast theoretischer Menge aus, als 3,5 g in ganz wenig Alkohol befindliches Dimethylhydroxylamin einer eisgekühlten wässrigen Lösung von (überschüssigem) Ferrichlorid hinzugefügt wurden. Glasglänzende, flache, farblose Nadeln, welche in ein auf 130° vorgeheiztes Bad getaucht, bei 141,5° unter Zersetzung schmelzen⁹⁾. Die dem Schmelzflusse eigene, hell grasgrüne Farbe wird durch die geringsten Beimengungen verdeckt; sie kann daher nur dann scharf beobachtet werden, wenn man die Substanz in ein 15—20° über den Schmelzpunkt erhitztes Bad taucht; unter anderen Bedingungen bilden sich vor der Verflüssigung so viel Zersetzungsproducte, dass die grüne Farbe nicht zum Vorschein kommt.

Interessant in Bezug auf die physiologische Wirkung der beiden orthoständigen Methyle ist die Thatsache, dass das Nitrosoxylol (ebenso auch Nitrosomesitylen) nicht riecht und selbst beim Kochen mit Wasser einen nur äusserst schwachen, gar nicht an Nitrosobenzol erinnernden Geruch entwickelt. In dieser Beziehung weichen die beiden orthodimethylirten Körper von sämmtlichen anderen, bisher dargestellten Nitrosoarylen ab.

⁹⁾ v. Pechmann und Nold geben 144—145° an (Ber. d. deutsch. chem. Ges. **31**, 560).

Löslichkeit: Benzol und Chloroform. Leicht.

Alkohol und Aceton. Kalt nicht ganz leicht, warm sehr leicht.

Petroläther und Ligroin. Sehr schwierig.

Aether. Schwer.

0,1273 g gaben 11,95 ccm Stickgas bei 16° und 730 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C_8H_9NO	
N	10,37	10,48

Die Lösungen sind in der Kälte sehr schwach blaugrün, nahezu farblos; beim Erwärmen vertieft sich das matte Blaugrün erheblich, um beim Abkühlen ganz allmählich wieder zu verblassen. Diese auch beim Nitrosomesitylen wahrnehmbare Abhängigkeit der Lösungsfarbe von der Temperatur beruht, wie in einer später erscheinenden Mittheilung über die Molekulargröße der Nitrosoaryle gezeigt werden soll, auf der Fähigkeit der diorthomethylirten Nitrosoaryle, in verschiedenen, durch die Farbe unterschiedenen Molekularzuständen aufzutreten: die kalten Lösungen enthalten vorwiegend ungefärbte Doppelmolekeln, welche beim Erhitzen theilweise in die blaugrünen Einzelmolekeln dissociiren; beim Abkühlen findet wieder allmähliche Association statt¹⁰⁾. Diese Zustandsänderungen kann man an der Hand von Molekulargewichtsbestimmungen gut verfolgen.

Molekulargewicht (berechnet = 132):

<i>kryoskopisch in Benzol</i>				<i>ebullioskopisch in Aceton</i>		
229,7	219	215	219	194,1	187	199,3
234,1	231	224	222	187,2	195	185
244,8	—	—	221,5	—	184	—

Eine wässrig-alkoholische Lösung des 2,6-Dimethylnitrosobenzols reducirt Fehling'sche Lösung selbst beim Kochen ebensowenig, wie eine solche von Nitrosomesitylen; auch in dieser Beziehung unterscheiden sich die beiden diorthomethylirten Körper von den übrigen Nitrosoarylen.

¹⁰⁾ Aehnliche Beobachtungen hat O. Piloty bei aliphatischen Nitrosoverbindungen gemacht.

Einwirkung von 2,6-Dimethylnitrosobenzol auf 2,6-Dimethylphenylhydroxylamin,

welche in der Kälte äusserst langsam (im Verlauf mehrerer Stunden überhaupt nicht merkbar) und auch bei erhöhter Temperatur nur sehr allmählich verläuft, ist bereits in der vorangehenden Abhandlung erörtert. Die Langsamkeit des Reaktionsverlaufes ist die Ursache, warum bei Einwirkung von Luft und Wasser, Luft und Natron, verdünnten Säuren u. s. w. auf 2,6-Dimethylhydroxylamin statt des (nach sonstigen Erfahrungen bei Arylhydroxylaminen) zu erwartenden Azoxykörpers der Nitrosokohlenwasserstoff entsteht.

Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der
Universität Jena.

Beiträge zur Kenntniss der Alkoholbasen;

von *Hermann Matthes*.

[Zweite Abhandlung.]

(Eingelaufen am 25. Februar 1901.)

In der ersten Mittheilung „Beiträge zur Kenntniss der Alkoholbasen“¹⁾ habe ich eine homologe Reihe von secundären Monoäthanolaminen und tertiären Diäthanolaminen beschrieben.

Im Nachfolgenden werde ich über einige Glieder der tertiären Monoäthanolaminreihe berichten.

Das Dimethyläthanolamin ist bereits eingehend untersucht worden²⁾. Auch das Diäthyläthanolamin³⁾ ist von Laden-

¹⁾ Hermann Matthes, diese Annalen **315**, 104 ff.

²⁾ Morley, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **13**, 222; Ladenburg, ebenda **14**, 2406; Knorr, ebenda **22**, 1115; M. Freund und E. Goebel, ebenda **30**, 1388.

³⁾ Ladenburg, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **14**, 1877.