

27. Ferd. Tiemann: Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Nitrile.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXXXXI; vorgetragen vom Verfasser.]

Im Verlauf der letzten Jahre habe ich wiederholt¹⁾ über die Einwirkung von Ammoniak und Abkömmlingen des Ammoniaks auf die Cyanhydrine von Aldehyden und Ketonen berichtet. Ich habe diese Arbeit fortgesetzt und neuerdings unter Anderen constatirt, dass die Cyanhydrine von Aldehyden und Ketonen der aliphatischen Reihe sich mit Phenylhydrazin unter Wasseraustritt zu Phenylhydrazidonitrilen vereinigen. Herr Arnold Reissert, welcher die betreffenden Versuche angestellt hat, wird dieselben demnächst ausführlich beschreiben. Um die soeben skizzirte Untersuchung zu vervollständigen, habe ich seit einiger Zeit auch das Verhalten von Hydroxylamin gegen die Cyanhydrine von Aldehyden und Ketonen einer Prüfung unterworfen.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzaldehydcyanhydrin.

Wenn man eine nicht allzuverdünnte, mit der äquivalenten Menge von Natriumcarbonat versetzte, wässrige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin mit einer concentrirten ätherischen Lösung von Benzaldehydcyanhydrin schüttelt, so scheiden sich nach einigen Stunden an der Berührungsfläche beider Flüssigkeiten Krystalle ab, deren Menge sich bei mehrtägigem Schütteln erheblich vermehrt. Man sammelt die Krystalle auf einem Filter. Durch Eindampfen der wässrigen Lösung sind weitere Krystallisationen zu erhalten. In die ätherische Lösung gehen nur geringe Mengen von der neuen Substanz über; das beim Verdampfen des Aethers zurückbleibende Oel besteht zum grösseren Theil aus unangegriffenem Benzaldehydcyanhydrin. Der durch die Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzaldehydcyanhydrin gebildete Körper löst sich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser, ist unlöslich in Benzol, schwer löslich in Aether und wird von Alkohol sehr leicht aufgenommen. Er schmilzt bei 140° und zersetzt sich plötzlich bei stärkerem Erhitzen unter Gasentwicklung und Bildung von Benzaldehyd.

Die damit angestellten Elementaranalysen haben unzweifelhaft ergeben, dass die fragliche Substanz nach der Formel $C_8H_{10}N_2O_2$ zusammengesetzt und also ein einfaches Additionsproduct von Benz-

¹⁾ Diese Berichte XIII, 381; XIV, 1957, 1967, 1976, 1982, 1985; XV, 2028, 2034, 2039.

tehydecyanhydrin und Hydroxylamin ist. Die Reaction des Hydroxylamins auf das Benzaldehydcyanhydrin verläuft mithin abweichend von der Reaction des Ammoniaks oder anderer substituierter Ammoniake auf das Benzaldehydcyanhydrin, da in den letzteren Fällen unter Wasserabspaltung immer Amidonitril, resp. im Ammoniakrest substituirte Amidonitrile gebildet werden. Um festzustellen, ob das Additionsproduct von Benzaldehydcyanhydrin und Hydroxylamin noch eine intacte Cyangruppe enthält, wurde die fragliche Substanz der Einwirkung sowohl von concentrirter Schwefelsäure als auch von concentrirter Salzsäure ausgesetzt. Unter diesen Bedingungen würde eine in dem Körper vorhandene Cyangruppe in den für die Amide der Carbonsäuren charakteristischen Rest: CONH_2 übergehen. Aus der nach längerer Zeit mit Wasser verdünnten Auflösung in den genannten beiden Agentien wurde aber beim vorsichtigen Neutralisiren mit Ammoniak die ursprüngliche Substanz mit allen ihren Eigenschaften zurückgewonnen, und keine Spur eines durch Aufnahme von Wasser daraus entstandenen Umwandlungsproductes war aufzufinden.

Die neue Verbindung zeigt durchaus das Verhalten einer Amidosäure. Sie löst sich mit grösster Leichtigkeit sowohl in Säuren, als auch in Alkalien auf und wird, eine genügende Concentration vorausgesetzt, aus ihren Auflösungen in Säuren durch genaues Neutralisiren mit Ammoniak und aus ihren Auflösungen in Alkalien durch vorsichtiges Neutralisiren mit Salzsäure wieder abgeschieden. Ihr salzsaures Salz giebt mit Platinchlorid eine schwer lösliche, schön krystallisirte Doppelverbindung. Aus ihren mit wenig Ammoniak versetzten, wässrigen Lösungen scheiden sich auf Zusatz von Baryumchlorid, Zinksulfat, Bleiacetat und Silbernitrat krystallinische, weisse Niederschläge ab; Kupfersulfat giebt eine grüne Fällung. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung der Substanz, welche neutral reagirt, blutroth; bei dem Erwärmen des Körpers mit Fehling'scher Lösung findet keine Reduction zu Kupferoxydul statt. Ein Wasserstoffatom der Verbindung $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ wird unter der Einwirkung von Essigsäureanhydrid leicht gegen den Acetylrest und bei dem Erhitzen mit der äquivalenten Menge Benzoylchlorid unschwer gegen die Benzoylgruppe ausgetauscht. Das Monacetylderivat schmilzt bei 149° , der Schmelzpunkt des Monobenzoylabkömmlings liegt bei 137° .

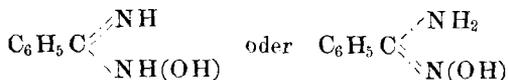
Das geschilderte Verhalten besonders gegen concentrirte Mineralsäuren deutet darauf hin, dass sich in dem Additionsproduct von Benzaldehydcyanhydrin und Hydroxylamin eine unveränderte Cyangruppe nicht mehr befindet. Wenn dem aber so ist, so muss die Cyangruppe auch anderer Nitrile durch Hydroxylamin in analoger Weise verändert werden. Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzonitril.

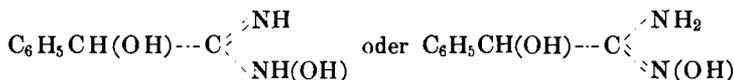
Da zumal bei Anwendung von Benzonitril leicht krystallisirbare Producte zu erwarten waren, habe ich zunächst dieses Nitril nach der soeben bezeichneten Richtung untersucht.

Wenn man eine alkoholische Lösung von salzsaurem Hydroxylamin mit der äquivalenten Menge einer wässerigen Lösung von Natriumcarbonat versetzt, auf 1 Mol. salzsaures Hydroxylamin 1 Mol. Benzonitril und soviel Alkohol hinzufügt, dass eine klare Lösung entsteht, und danach das Gemisch einige Stunden bei 60—80° digerirt, so ist der Benzonitrilgeruch verschwunden, und aus der Lösung scheidet sich beim Verdampfen des Alkohols ein schweres Oel ab, das nach einiger Zeit krystallinisch erstarrt. Die feste Masse ist durch Umkrystallisiren aus Wasser in centimeterlangen Prismen zu erhalten, welche constant bei 70° schmelzen und unzersetzt flüchtig sind. Sie lösen sich schwierig in kaltem, leicht in heissem Wasser, Alkohol, Aether und Benzol. Aus der Auflösung in Benzol wird die Verbindung durch Ligroin in schönen Nadeln gefällt. Aus den bei der Verbrennung der Substanz gewonnenen analytischen Ergebnissen erhellt, dass auch in diesem Falle ein Additionsproduct von Benzonitril und Hydroxylamin vorliegt, welches mithin nach der Formel $C_7H_8N_2O$ zusammengesetzt ist. Dasselbe verhält sich ganz ähnlich wie die aus dem Benzaldehydcyanhydrin dargestellte Verbindung und wird sowohl von Säuren als Alkalien mit grösster Leichtigkeit aufgenommen. Das chlorwasserstoffsäure Salz der Substanz krystallisirt in concentrisch gruppirten Nadeln und giebt mit Platinchlorid eine ziemlich leicht lösliche Doppelverbindung. Die wässerige Lösung des Körpers reagirt neutral und wird durch Eisenchlorid roth gefärbt. Auf Zusatz von Fehling'scher Lösung zu derselben scheidet sich ein missfarbiges Kupfersalz ab, welches selbst beim Erwärmen nicht zu Kupferoxydul reducirt wird. In der mit wenig Ammoniak versetzten wässerigen Lösung der Verbindung bringen Baryumchlorid, Zinksulfat, Bleiacetat und Silbernitrat krystallinische Niederschläge hervor. Erwärmt man die Silberfällung mit der Lösung, in welcher sie entstanden ist, so scheidet sich an den Wandungen des Glasgefässes sofort ein schöner Silberspiegel ab, und gleichzeitig tritt der Geruch nach Benzonitril auf.

Versucht man, sich über die Constitution des aus Benzonitril und Hydroxylamin entstandenen Additionsproductes Rechenschaft abzulegen, so gelangt man ohne Weiteres zu dem Schluss, dass dasselbe nur nach einer der beiden folgenden Formeln:



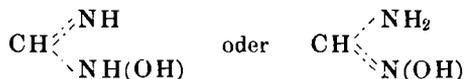
zusammengesetzt sein kann und mithin als Benzenyloxamidin oder als Benzenylamidoxim bezeichnet werden muss. Der aus Benzaldehydcyanhydrin und Hydroxylamin erhaltenen Substanz würde demnach eine der beiden nachstehenden Formeln:



zukommen und dieselbe entweder Phenylloxaethenylloxamidin oder Phenylloxaethenylamidoxim zu nennen sein. Für die Entscheidung der Frage, welche der beiden soeben praecisirten Anschauungen die richtige ist, bieten sich verschiedene Wege dar. Ich werde dieselben verfolgen und mir erlauben, seiner Zeit über die dabei erhaltenen Resultate zu berichten.

Die im Vorstehenden kurz geschilderten Versuche eröffnen die Perspective auf eine grössere Anzahl bisher unbekannter Verbindungen, welche wiederum mannichfaltig verschiedene Derivate und Umwandlungsproducte liefern dürften. Das Studium der aus anderen Nitrilen entstehenden, den beschriebenen Körpern analog constituirten Verbindungen ist im Berliner ersten chemischen Universitäts-Laboratorium in Angriff genommen worden.

Ich beabsichtige, besonders die Wechselwirkung von Blausäure und Hydroxylamin zu studiren, um so zu dem einfachsten Oxamidin resp. Amidoxim:



zu gelangen, sowie die Reaction von Hydroxylamin auf Acetylcyanid und Benzoylcyanid zu prüfen, um zu ermitteln, ob dabei gleichzeitig die für die Ketone charakteristische Gruppe CO und die Cyangruppe angegriffen werden.

Die erwähnten Versuche mit Benzaldehydcyanhydrin und Benzonitril hat Herr Paul Krüger auf meine Veranlassung ausgeführt, welcher später eine Mittheilung über die Einzelheiten der von ihm angestellten Experimente machen wird.