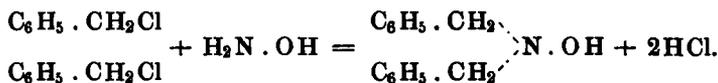


335. Franz Walder: Zur Kenntniss der Benzylderivate des Hydroxylamins.

(Eingegangen am 11. Juni.)

Da bisher alkylierte Hydroxylamine nur sehr wenig studirt worden sind, nach den Beobachtungen aber, welche Schramm im Laboratorium des Hrn. Prof. V. Meyer in Zürich gemacht hat, das Dibenzylhydroxylamin sich mit grösster Leichtigkeit und in prachtvollen Krystallen erhalten lässt, so habe ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. V. Meyer diesen Körper zum Ausgangspunkte gewählt, um die alkylierten Hydroxylamine einem näheren Studium zu unterziehen.

Behufs Darstellung des Dibenzylhydroxylamins werden in einem Kolben 30 g Benzylchlorid, 30 g salzsaures Hydroxylamin und 60 g krystallisirte Soda in Wasser und Aethylalkohol gelöst und zwar mit der Vorsicht, dass das salzsaure Hydroxylamin und die Soda in möglichst wenig Wasser gelöst werden und für das Benzylchlorid gleichfalls eben nur die zur vollständigen Lösung erforderliche Menge Alkohol genommen wird. Die klare Lösung wird alsdann etwa ein bis zwei Stunden auf dem Wasserbad am Rückflusskühler erhitzt. Während des Erkalteus sammeln sich am Boden prächtig weisse, feine Krystalle, die nach völligem Erkalten den Kolben in zolllangen Nadeln beinahe ganz durchziehen und durch Filtration und Waschen mit verdünntem Alkohol und nachheriges Trocknen auf dem Wasserbad leicht rein erhalten werden können. Die Reaction verläuft nach folgender Gleichung:



Die Krystalle sind leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, schwieriger, aber doch vollkommen, in Salzsäure, wenig in heissem Wasser, aber unlöslich in Ammoniak und Natronlauge. Schmp. 123° (uncorr.) — Auffallend ist, dass trotz mehrfacher Abänderungen in der Darstellungsweise des Dibenzylhydroxylamins doch nie die theoretische Ausbeute erzielt werden konnte, indem auf obiges Mengenverhältniss statt der berechneten 24 g stets höchstens 14—15 g der reinen Verbindung entstanden. Da bei der Reaction nicht die Spur von färbender oder harziger Substanz entsteht, so schloss ich, dass noch irgend welche Nebenreactionen eintreten; auch erhielt ich aus der von den Krystallen abfiltrirten Lösung bei weiterem Eindampfen noch einen neuen Körper, mit dessen Untersuchung ich eben beschäftigt bin.

Die Analysen nachstehender Salze bestätigen, dass Dibenzylhydroxylamin von der Formel $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2)_2 \cdot \text{N} \cdot \text{OH}$ vorlag.

Das salzsaure Salz, $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2 \cdot N \cdot OH \cdot HCl$, fällt direct krystallinisch beim Einleiten von getrocknetem Salzsäuregas in eine Lösung von Dibenzylhydroxylamin in absolutem Aether. Durch Umkrystallisiren erhält man das Salz in perlmutterglänzenden, länglichen Blättchen:

0.1942 g Substanz gaben 0.1108 g Chlorsilber. Berechnet auf obige Formel 14.23 pCt.; gefunden 14.11 pCt. Chlor.

Weitere Derivate waren nun bisher nicht dargestellt. Ich bereitete zunächst

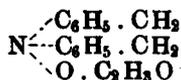
das Platindoppelsalz; es krystallisirt nach dem Eindunsten aus der Mischung alkoholischer Lösungen von Dibenzylhydroxylamin und Platinchlorid in kleinen, braunrothen, spitzen Krystallen, die in Wasser schwer löslich sind. Eine Platinbestimmung ergab:

0.2153 g Substanz (bei 80° getrocknet) hinterliess nach dem Glühen 0.0504 g Platin.

Berechnet	Gefunden
für $(C_{14}H_{16}NO)_2 \cdot PtCl_6$	
Pt 23.50	23.41 pCt.

Einwirkung von Acetylchlorid auf Dibenzylhydroxylamin. Acetyldibenzylhydroxylamin.

Durch Behandlung von Dibenzylhydroxylamin mit Acetylchlorid wird die Verbindung



gebildet, aber nur, wenn jeder Ueberschuss von Chloracetyl vermieden wird. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus wässerigem Alkohol erhält man sie in prachtvoll weissen, federförmigen Krystallen vom Schmp. 173° C. In Wasser ist sie ziemlich schwer, dagegen in Alkohol leicht löslich. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

0.1762 g Substanz [im Toluolkocher (107° C.) getrocknet] gaben bei 9.5° C. und 752 mm Bar. 8.1 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet	Gefunden
für $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2 \cdot N \cdot O \cdot OC_2H_5$	
N 5.49	5.47 pCt.

Spaltung des Dibenzylhydroxylamins in Bittermandelöl und Benzylamin.

Lässt man aber einen Ueberschuss von Acetylchlorid auf Dibenzylhydroxylamin einwirken, so resultirt eine gelbe Flüssigkeit, aus der mittelst Aether ein Oel ausgezogen werden kann, dessen Fractionirung zwei Destillate lieferte, ein farbloses, bei 180° siedendes, und

eines, das bei ca. 350° kochte und gelblich gefärbt war. Der leichtflüchtigste Theil erwies sich als Benzaldehyd, dessen Vorliegen durch Beobachtung aller charakteristischen Reactionen und Oxydation an der Luft zu Benzoesäure bewiesen ward.

Die Fraction 350° ist Benzoesäurebenzyläther; das Oel erstarrte beim wiederholten Destilliren in der Vorlage zu gelben, sternförmigen Krystallen, die an Bittermandelöl erinnernden Geruch besaßen und bei Handwärme schmolzen.

Die Behandlung des Reactionsproductes mit Wasser ergab das salzsaure Salz des Dibenzylhydroxylamins:

0.1358 g Substanz gaben 0.0786 g Chlorsilber, entsprechend 14.29 pCt. Chlor. Berechnet für $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2 \cdot N \cdot OH \cdot HCl$ 14.23 pCt. Chlor.

Aus der noch restirenden Mutterlauge scheidet Natronlauge ein Oel aus, das bei der fractionirten Destillation grösstentheils constant bei 183° C. überging. Es zeichnete sich besonders durch einen den Aminbasen zukommenden eigenartigen Geruch aus; auch erwies sich das Oel in Wasser auffallenderweise löslich. Die Beobachtung, dass eine Probe des Oeles, auf ein Uhrglas gebracht, nach kurzer Zeit in ein krystallinisches Carbonat überging, liess das Oel als Benzylamin erkennen, welche Annahme durch eine Stickstoffbestimmung sich bestätigte:

0.1408 g des farblosen Oeles gab bei 8° C. und 752 mm Barom. 15.8 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet		Gefunden
für $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot NH_2$		
N	13.08	13.40 pCt.

Die weitere Prüfung ergab, dass vorliegende Base leicht in Aether, Alkohol und Wasser löslich ist, durch Natronlauge aber aus der wässerigen Lösung wieder abgeschieden werden kann.

In der salzsauren Lösung erzeugte Platinchlorid sofort einen gelben Niederschlag in dünnen, glänzenden Flittern, der sich beim Erwärmen wieder löste. Aus der eingedampften Lösung krystallisirte alsdann das Doppelsalz in gelben Tafeln aus, die in Alkohol schwer löslich sind. Die Analyse erwies das Vorliegen von Benzylaminplatinchlorid. 0.1222 g Substanz hinterliess nach dem Glühen 0.0382 g Platin.

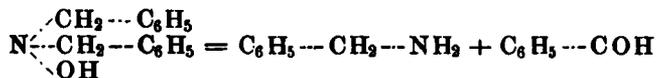
Ber. für $(C_7H_9 \cdot N \cdot HCl)_2PtCl_4$		Gefunden
Pt	31.45	31.17 pCt.

Ein höher (erst über 300° C.) siedender Antheil erwies sich als in Wasser ganz unlöslich; in einer Kältemischung erstarrte er nicht. Eine nur minimale Ausbeute dieses Oeles erlaubte keine Analyse.

Sonach entstehen bei der Umsetzung des Dibenzylhydroxylamins mit überschüssigem Acetylchlorid:

Salzsaures Benzylamin,
Bittermandelöl, sowie
etwas Benzoësäurebenzylester,

und es war danach anzunehmen, dass das Acetylchlorid als solches nicht mitgewirkt, vielmehr das Dibenzylhydroxylamin sich im Sinne der Gleichung:



gespalten habe.¹⁾

War diese Vermuthung richtig, so musste eine ähnliche Spaltung sich auch ohne Acetylchlorid erreichen lassen.

Einwirkung mit Salzsäure gesättigten Eisessigs auf Dibenzylhydroxylamin.

In der That findet durch mehrstündiges Kochen von Dibenzylhydroxylamin mit mit Salzsäuregas gesättigtem Eisessig²⁾ eine glatte Spaltung in Benzylamin und Benzaldehyd statt.

Durch geeignete Isolirung der Componenten des Spaltungsproductes wurde erstens das salzsaure Benzylamin in kleinen Blättchen (Schmp. über 200° C. [unter Zersetzung]) gewonnen, dessen Analyse ergab:

0.3325 g Substanz gaben 0.3284 g Chlorsilber.

Ber. für C ₆ H ₅ · CH ₂ NH ₂ · HCl	Gefunden
Cl 24.72	24.43 pCt.

Die freie Base, durch Natronlauge abgeschieden, zeigte den Siedepunkt 180—184°, und war in Alkohol und Wasser leicht löslich.

¹⁾ Dies sicher zu stellen, schien um so wichtiger, als E. v. Meyer und Nietzky unlängst darauf hingewiesen haben, dass der Sauerstoff des Hydroxylamins, dieses ausgesprochen reducirend wirkenden Körpers, bisweilen stark oxydirend wirken kann. Uebrigens zeigten ter Meer und ich schon vor vielen Jahren, dass Hydroxylamin Aldehyd zu Essigsäure oxydiren kann. Hier läge eine intramolekulare Selbstoxydation vor; das benzylirte Hydroxylamin geht in Benzylamin über, die andere Benzylgruppe wird zu Bittermandelöl oxydirt. Die kleine Menge gebildeten Benzoësäurebenzyläthers entsteht, indem Bittermandelöl in bekannter Weise in Benzoësäure und Benzylalkohol gespalten wird.

Victor Meyer.

²⁾ Beim Kochen von Dibenzylhydroxylamin mit starker Salzsäure tritt keine Spaltung ein, sondern man erhält nur das salzsaure Salz.

Der Luft ausgesetzt, bildete sie bald das kohlen saure Salz, Eigenschaften, die die Identität mit Monobenzylamin beweisen.

Noch wurde das Platinsalz dargestellt, das aus der salzsauren Lösung der Base durch Platinchlorid als gelber Niederschlag gefällt wird. Durch Umkrystallisiren erhielt ich hellgelbe, dünne Tafeln, die in Wasser und Alkohol schwer löslich sind.

0.2356 g Substanz hinterliess nach dem Glühen 0.0739 g Platin.

Ber. für $(C_7H_9 \cdot N \cdot HCl)_2 \cdot PtCl_4$	Gefunden
Pt 31.46	31.37 pCt.

Das Bittermandelöl wies ich durch die Bildung der Phenylhydrazinverbindung nach, die als unlöslicher Niederschlag vom Schmelzpunkt $151\frac{1}{2}^{\circ} C$. erhalten wurde; ferner durch die bekannte Fuchsinchwefligsäurereaction. — 4 g Dibenzylhydroxylamin ergaben 1.4 g Benzaldehyd und 1.7 g salzsaures Benzylamin.

Die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Dibenzylhydroxylamin verläuft nicht glatt. Sowohl bei Anwendung gleicher Moleküle wie auch eines Ueberschusses von Benzoylchlorid entsteht neben einem zähen, stark aromatisch riechenden Oele nur salzsaures Dibenzylhydroxylamin, gemäss der Analyse:

0.2145 g Substanz gaben 0.1249 g AgCl.

Ber. für $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2 \cdot N \cdot OH \cdot HCl$	Gefunden
Cl 14.23	14.35 pCt.

Das Oel erwies sich durch die Bestimmung des Schmelz- und Siedepunktes als Benzoësäurebenzyläther. Gelbe Nadeln, bei $20^{\circ} C$. schmelzend. Unzersetzt siedend bei $350^{\circ} C$.

Tetrabenzylhydroxylammoniumjodid.

Durch Behandlung von Dibenzylhydroxylamin mit anderthalb Molekülen Jodmethyl und Natrium (letzteres in der 10fachen Menge Alkohol gelöst) konnte ich nicht, wie zu erwarten, zu einem methylieren Benzylhydroxylamin gelangen. Aus dem Reactionsproduct erhielt ich weisse, spitze Krystalle, deren Analyse auf die Formel $(C_6H_5 \cdot CH_2)_2 \cdot NO \cdot C_6H_5CH_2 \cdot C_6H_5CH_2J$ stimmte.

I. 0.0952 g Substanz gaben 0.0422 g AgJ.

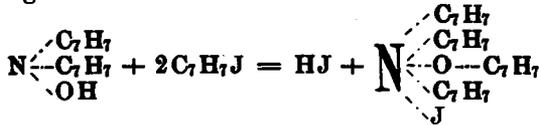
II. 0.0642 g Substanz gaben 0.0292 g AgJ.

Ber. auf obige Formel	Gefunden	
J 24.36	I.	II.
	24.0	24.45 pCt.

Schwer löslich in Wasser. Unlöslich in Aether. Schmelzpunkt $148^{\circ} C$. —

Die Bildung des Tetrabenzylhydroxylammoniumjodids mittelst Jodmethyl ist wohl so zu verstehen, dass sich dies Jodür mit einem

Theil der Benzylverbindung zu Jodbenzyl umsetzt, und dies gemäss der Gleichung wirkt:



Die Existenz des Körpers bietet in mehrfacher Hinsicht Interesse und zunächst ist er die erste Ammoniumverbindung, welche vom Hydroxylamin derivirt; ferner aber ist seine leichte Entstehung unter den genannten, seiner Bildung scheinbar wenig günstigen Umständen um so auffallender, als Tetrabenzylammoniumverbindungen bisher bekanntlich nicht haben erhalten werden können. Marquardt hat vielmehr gezeigt (diese Berichte XIX, 1030), dass sich Tribenzylamin nicht mit Benzylchlorid verbindet.

Versuche, Tetrabenzylhydroxylammoniumverbindungen direct aus Hydroxylamin aufzubauen, haben noch zu keinem befriedigenden Resultate geführt.

Ich beabsichtige indessen, dieselben fortzuführen, sowie überhaupt die Benzylammoniumverbindungen des Hydroxylammoniums weiter zu studiren. Heut will ich nur noch anführen, dass das Tetrabenzylammoniumjodid, wie zu erwarten war, durch Kalilauge nicht zersetzt wird, dagegen mit feuchtem Silberoxyd eine leicht lösliche, stark alkalisch reagirende Base erzeugt.

Tribenzylhydroxylamin.

Durch anhaltendes Kochen von Dibenzylhydroxylamin mit viel Benzylchlorid in alkoholischer Lösung erhält man, nach Entfernung von noch unverändertem Benzylchlorid mittelst Aether, direct das salzsaure Tribenzylhydroxylamin, das durch Verdunsten der wässrig alkoholischen Lösung in weissen, zu Gruppen vereinigten Krystallen gewonnen werden kann. Die getrockneten Krystalle sind in Wasser ziemlich schwer löslich, in Aether unlöslich. Der Schmelzpunkt liegt bei 171—172° C.

0.2139 g Substanz gaben 0.0913 g Chlorsilber.

Berechnet für		Gefunden
$(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_3\text{N}\cdot\text{O}\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{HCl}$		
Cl	10.46	10.51 pCt.

Die freie Base krystallisirt aus Aether in weissen, kurzen, prismatischen Krystallen vom Schmelzpunkt 119° C. In Wasser ist sie unlöslich, leicht löslich in Alkohol und Aether.

0.3002 g Substanz gaben bei 3.5° C. und 751 mm Barom. 11.2 ccm feuchten Stickstoff.

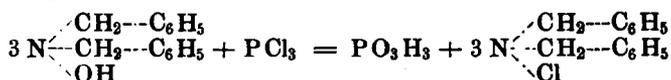
Berechnet für		Gefunden
$(C_6H_5 \cdot CH_2)_2 \cdot N \cdot O \cdot C_6H_5 \cdot CH_2$		
N	4.61	4.54 pCt.

Das Platindoppelsalz: $[(C_6H_5 \cdot CH_2)_2 \cdot N \cdot O \cdot C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot HCl]_2 PtCl_4$ erhält man aus einer alkoholischen Lösung des salzsauren Salzes mittelst concentrirter Platinchloridlösung in röthlichgelben, kleinen Krystallen, die in Alkohol schwer löslich sind. Der Schmelzpunkt liegt bei ca. 150° C.

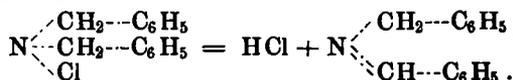
0.1522 g Substanz hinterliess nach dem Glühen 0.0299 g Platin, entsprechend 19.6 pCt. Berechnet auf obige Formel 19.4 pCt. Platin.

Dibenzylhydroxylamin und Phosphortrichlorid.

Durch Einwirkung von Phosphortrichlorid hoffte ich, gemäss der Gleichung:



die Hydroxylgruppe des Dibenzylhydroxylamins durch Chlor ersetzen zu können. Die Reaction tritt in der That sehr leicht ein, aber der wahrscheinlich zuerst entstandene Körper geht, unter Abspaltung und Wiedieranlagerung von Salzsäure, in einen isomeren über:



So erhielt ich glatt das salzsaure Salz einer Base, die ich als Benzyl-Benzenylamin betrachten möchte.

Phosphortrichlorid wirkt äusserst heftig auf Dibenzylhydroxylamin ein. Die gepulverte Base wird sehr allmählig in kleinen Portionen in einen Ueberschuss des Chlorids eingetragen, das Product mit Eiswasser versetzt und die Lösung durch Eindampfen concentrirt. Bald krystallisirt das salzsaure Salz in langen, schmalen, benzoësäureähnlich scheinenden Blättchen und Tafeln. Schmp. 251° C. ohne Zersetzung. Ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser, besser in heissem, dagegen in Alkohol leicht löslich.

0.2285 g Substanz gaben 0.1384 g Chlorsilber.

Ber. für	$C_6H_5 \cdot CH_2 \diagdown \text{N} \begin{array}{l} \diagup \text{H} \\ \text{---} \text{N} \text{---} \\ \diagdown \text{Cl} \end{array}$	Gefunden
Cl	15.30	15.01 pCt.

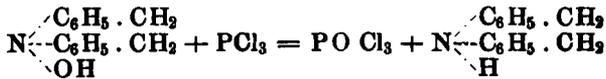
Aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes fällt Kalilauge die freie Base anfänglich als weissen, flockigen Niederschlag aus, der

sich aber bald zu Oeltröpfchen vereinigt und mittelst Aether leicht isolirt werden kann. Nach Verdunsten der getrockneten ätherischen Lösung hinterbleibt ein hellgelbes Oel, das unzersetzt bei ungefähr 300° C. übergang. Die Base besitzt einen starken, ammoniakähnlichen Geruch, ist unlöslich in Wasser, dagegen leicht in Alkohol und Aether. Mit Säuren verbindet sie sich sogleich zu in Wasser ziemlich schwer löslichen Salzen.

0.1997 g Substanz gaben bei 20.5° C. und 750 mm Barometer 13.1 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \end{array}$	Gefunden
N	7.18	7.39 pCt.

Die Base hat fast die Zusammensetzung und auch die meisten Eigenschaften des Dibenzylamins. Ich werde sie mit diesem noch besonders vergleichen. In der That wäre es denkbar, dass sie mit ihm identisch und nach der Gleichung:



entstanden ist.

Platinchlorid fällt aus der alkoholisch-salzsäuren Lösung der Base das Platindoppelsalz als krystallinischen Niederschlag, der, aus Alkohol umkrystallisirt, sich in prächtig goldgelben, kleinen Krystallen darbot.

Mit Jodmethyl verbindet sich die Base sogleich zu einem krystallinischen Additionsproduct.

Diese Untersuchungen setze ich fort.

Göttingen, Universitätslaboratorium.