

78. Robert Behrend und Karl Leuchs: Ueber Benzyl- derivate des Hydroxylamins.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 11. Februar.)

Die Beobachtung eigenthümlicher Isomerieverhältnisse, welche von Lossen an den Hydroxamsäuren, von V. Meyer und von Beckmann an den Oximen von Ketonen und Aldehyden gemacht sind, legen die Frage nahe, ob sich derartige Verhältnisse auch bei den durch einwerthige Alkylradicale substituirtten Derivaten des Hydroxylamins wiederfinden. Von den Alkylderivaten des Hydroxylamins sind die monosubstituirtten, welche das Alkyl an Sauerstoff gebunden enthalten, verhältnissmässig gut bekannt, disubstituirt sind nur ganz vereinzelt, trisubstituirt noch garnicht dargestellt. Wir haben nun eine Untersuchung der alkylirtten und zwar zunächst der benzylirtten Hydroxylamine begonnen und veröffentlichen die bisher gewonnenen Ergebnisse mit der Bitte, uns die weitere Bearbeitung dieses Gegenstandes für einige Zeit zu überlassen.

Dibenzylhydroxylamin vom Schmelzpunkt 123° lässt sich nach dem von Schramm (diese Berichte XVI, 2184) angegebenen Verfahren aus Hydroxylamin und Benzylchlorid in alkalischer Lösung gewinnen und zwar unter Einhaltung gewisser Versuchsbedingungen in ziemlich reichlicher Ausbeute. Benzylchlorid wirkt in alkalischer Lösung auf diesen Körper nicht weiter ein. Wenn man dagegen Dibenzylhydroxylamin mit überschüssigem Benzylchlorid einige Stunden auf 130° erhitzt, so findet eine complicirte Reaction statt. Beim Erkalten scheidet sich eine reichliche Menge von Krystallen aus (bei Anwendung von 8 g Dibenzylhydroxylamin 5.7 g), welche sich als die Chlorhydrate von Tribenzyl- und Dibenzylamin erweisen.

Das erstere wurde durch seinen bei 91.5° liegenden Schmelzpunkt und die Analyse als solches erkannt.

	Gefunden	Ber. für $N(C_7H_7)_3$
C	87.60	87.80 pCt.
H	7.45	7.32 »
N	4.89	4.88 »

Das Dibenzylamin wurde in Gestalt seines salzsauren Salzes analysirt.

	Gefunden	Ber. für $NH(C_7H_7)_2HCl$
C	71.90	71.95 pCt.
H	7.04	6.85 »
Cl	15.21	15.20 »

Das Platindoppelsalz besass den berechneten Platingehalt (13.73 pCt.), der Harnstoff zeigte den Schmelzpunkt 124—125°, welcher für unsymmetrischen Dibenzylharnstoff angegeben wird.

Das von den salzsauren Salzen durch Filtration getrennte Benzylchlorid enthielt Benzaldehyd gelöst, welcher durch die Bisulfidverbindung isolirt und durch Geruch, Siedepunkt, sowie durch Darstellung des bei 157° schmelzenden Phenylhydrazons identificirt wurde.

Nach dem Verjagen des Benzylchlorids hinterbleibt ein basisches Oel, welches ein in Alkohol leicht lösliches Chlorhydrat bildet und Fehling'sche Lösung in der Wärme reducirt. Ausbeute und Eigenschaften desselben gestatteten bisher keine eingehendere Untersuchung; möglicherweise liegt hier ein Tribenzylhydroxylamin vor.

Benzoylchlorid wirkt auf Dibenzylhydroxylamin leicht ein, das entstehende Dibenzylbenzoylhydroxylamin krystallisirt aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 97°. Durch Kochen mit alkoholischem Kali wird es in Dibenzylhydroxylamin und Benzoësäure gespalten.

	Gefunden	Ber. für $N(C_7H_7)_2(C_7H_5O)O$
C	79.39	79.49 pCt.
H	6.20	6.00 >
N	4.49	4.43 >

Monobenzylhydroxylamin $NH_2 \cdot OC_7H_7$ wurde durch Spaltung von Benzylacetoxim durch Salzsäure erhalten. Bei genauer Befolgung des von Janny (diese Berichte XVI, 175) angegebenen Verfahrens wurden nur geringe Mengen gewonnen; doch gelang es durch Einhaltung später ausführlicher zu beschreibender Versuchsbedingungen recht reichliche Ausbeuten zu erzielen. Zur näheren Charakterisirung der Basis wurde dieselbe in Benzoylhydroxylharnstoff verwandelt. Derselbe krystallisirt aus Alkohol in flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 139°.

	Gefunden	Ber. für $CO \begin{matrix} \text{NHOC}_7\text{H}_7 \\ \text{NH}_2 \end{matrix}$
C	57.88	57.79 pCt.
H	6.20	6.03 >
N	17.22	16.91 >

Lässt man auf Benzylhydroxylamin in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumcarbonat die moleculare Menge Benzylchlorid einwirken, so erhält man ein Oel, aus welchem sich zwei basische und ein indifferenten Körper isoliren lassen. Die Basen bestehen aus unverändertem Benzylhydroxylamin, erkannt durch den Schmelzpunkt des daraus gewonnenen Harnstoffes, und aus einem Körper von der Zusammensetzung des Dibenzylhydroxylamins, dessen salzsaures Salz sich durch grosse Schwerlöslichkeit in Wasser auszeichnet.

Die Analyse dieses Chlorhydrates gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $\text{NH}(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{O} \cdot \text{HCl}$
C	67.40	67.32 pCt.
H	6.67	6.42 »
N	5.65	5.63 »
Cl	13.96	14.21 »

Die aus dem Salze isolirte Basis ist ölig, von dem bei 123° schmelzenden Isomeren unterscheidet sie sich durch stärker basische Eigenschaften und Verhalten gegen Reagentien.

Das oben erwähnte nichtbasische Oel scheint hauptsächlich aus Tribenzylhydroxylamin zu bestehen, wenigstens giebt die Analyse annähernd die berechneten Zahlen. Fehling'sche Lösung wird in der Wärme reducirt.

	Gefunden	Berechnet
C	81.94	83.14 pCt.
H	7.01	6.94 »
N	5.34	4.63 »

Mit dem eingehenden Studium der hier skizzirten Reactionen und Verbindungen sind wir beschäftigt.

Leipzig, den 9. Februar.

I. Chemisches Laboratorium der Universität.

79. C. A. Bischoff: Ueber Chinolinderivate aus Orthonitrobenzoylmalonsäureester.

[Aus dem chemischen Laboratorium des baltischen Polytechnikums zu Riga.]
(Eingegangen am 13. Februar.)

Im Folgenden erlaube ich mir in Kürze über die Resultate zu berichten, welche bei der Reduction des Orthonitrobenzoylmalonsäureesters erhalten worden sind. Die ausführliche Mittheilung der einzelnen Versuche wird an einem anderen Orte erfolgen.

1. In absolut alkoholischer Lösung erzeugte die Einwirkung von Salzsäuregas und Zinkblechabschnitten in der Kälte den α -Aethoxy- γ -Hydroxy- β -Chinolincarbonsäureester

