

der hydrolytischen Spaltung keine Semiose: *Impatiens Balsaminea*, *Tropaeolum majus*, *Primula officinalis* und *Paeonia officinalis*.

Dem ungleichen chemischen Verhalten bei der Verzuckerung entspricht auch das microchemische Verhalten der intacten Zellwände, indem die Samen, welche Semiose lieferten, eine Blaufärbung der Membran erst durch Chlorzinkjod, diejenige, welche ihn nicht lieferten, bereits durch Jod zeigten, was den Angaben von Frank<sup>1)</sup> vollkommen entspricht.

Der chemische Theil meiner botanischen Arbeit wurde im Laboratorium des Vereins für Rübenzuckerindustrie mit gütiger Genehmigung des Vorstandes desselben, Hrn. Privatdocent Dr. Herzfeld, unter thatkräftiger Unterstützung des Assistenten Hrn. Dr. Wohl ausgeführt. Ich ergreife hier gern die Gelegenheit, beiden Herren meinen wärmsten Dank auszusprechen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Berlin, im März 1889.

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

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 11. März.)

Bei der Abfassung unserer vor Kurzem<sup>2)</sup> veröffentlichten vorläufigen Mittheilung hatten wir übersehen, dass vor einigen Jahren von Walder<sup>3)</sup> eine Reihe von Derivaten des bei 123° schmelzenden Dibenzylhydroxylamins dargestellt ist. Hr. Geheimrath V. Meyer, in dessen Laboratorium die Untersuchungen Walder's ausgeführt sind, war so freundlich, uns auf dies Versehen aufmerksam zu machen, wofür wir demselben unseren besten Dank aussprechen.

Walder erhielt durch Einwirkung von Benzylchlorid auf Dibenzylhydroxylamin, Schmelzpunkt 123°, in alkoholischer Lösung ein festes, bei 119° schmelzendes Tribenzylhydroxylamin. Wir haben, allerdings unter anderen Bedingungen arbeitend, sowohl aus dem bei 123° schmelzenden Dibenzylhydroxylamin, wie auch aus dem aus Benzylacetoxim dargestellten Monobenzylhydroxylamin stets ein öliges Tribenzylhydroxylamin von basischen Eigenschaften neben einem

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 384.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XIX, 1626 u. 3287, sowie XX, 1751.

indifferenten gleichfalls öligen Körper erhalten, dem wahrscheinlich ebenfalls die Zusammensetzung des Tribenzylhydroxylamins zukommt.

Wenn man bei Gegenwart von Natriumcarbonat in alkoholischer Lösung moleculare Mengen von Benzylchlorid und salzsaurem Benzylhydroxylamin auf einander einwirken lässt, so erhält man neben Di- und Tribenzylhydroxylamin, wie in unserer vorigen Mittheilung beschrieben, stets Benzylhydroxylamin zurück. Vermehrt man dementsprechend die Menge des Benzylchlorids um die Hälfte, so bleibt kein Benzylhydroxylamin unverändert. Aus dem entstandenen Oel kann das Dibenzylhydroxylamin vermittelt seines in Wasser und Alkohol schwerlöslichen Chlorhydrats leicht in reinem Zustande gewonnen werden. Das salzsaure Tribenzylhydroxylamin wird durch Wasser zersetzt und geht beim Ausschütteln der wässrigen Lösung mit Aether nebst dem indifferenten Oel in letzteren über. Versetzt man diese ätherische Lösung mit Platinchlorid, so scheidet sich das Platindoppelsalz des Tribenzylhydroxylamins in krystallinischer Form ab. Dasselbe ist auch in kaltem Alkohol sehr schwer löslich und fällt daraus in von Prismen und Domenflächen begrenzten charakteristischen Krystallen. Es schmilzt bei 155 — 157° unter Zersetzung.

Ber. für $[(C_7H_7)_3NO]_2PtCl_6$	Gefunden
C 49.62	49.48 pCt.
H 4.34	4.59 »
N 2.76	2.73 »
Pt 19.17	19.36 »
Cl 20.94	20.79 »

Beim Versetzen der alkoholischen Lösung des Oeles mit Pikrinsäure fällt das sehr schwer lösliche Pikrat des Tribenzylhydroxylamins. Dasselbe erweicht bei 128° und schmilzt bei 131 — 132.

Aus dem reinen Pikrat oder Platindoppelsalz erhält man Tribenzylhydroxylamin stets wieder als Oel. Dasselbe erstarrt beim Verreiben mit concentrirter Salzsäure zu einem festen Chlorhydrat, welches aus Salzsäure in Nadeln krystallisirt. Der Schmelzpunkt liegt bei 91° nach vorherigem Erweichen. Durch Wasser wird das Salz unter Oelabscheidung zersetzt.

Ber. für $(C_7H_7)_3NO \cdot HCl$	Gefunden
Cl 10.44	10.19 pCt.

Das Filtrat vom Platindoppelsalz oder Pikrat scheidet beim Verdünnen mit Wasser ein Oel ab, das keine basischen Eigenschaften besitzt. Die nähere Untersuchung desselben steht noch aus, da aber die früher mitgetheilte Analyse des rohen Oeles, welches Tribenzylhydroxylamin und den indifferenten Körper in nahezu gleichen Mengen enthält, ebenfalls annähernd die für Tribenzylhydroxylamin berechneten Zahlen ergab, so scheint der letztere gleichfalls die Zusammensetzung

des Tribenzylhydroxylamins zu besitzen. Die von Walder erhaltene Substanz vom Schmelzpunkt  $119^{\circ}$  wäre dann der dritte gleich zusammengesetzte Körper. Ob hier wirklich isomere Verbindungen vorliegen und wie diese Isomerien gegebenenfalls zu erklären sind, müssen weitere Untersuchungen ergeben.

Das in der vorigen Abhandlung beschriebene, aus festem Dibenzylhydroxylamin und Benzylchlorid neben Di- und Tribenzylamin erhaltene Oel enthält ebenfalls das ölige Tribenzylhydroxylamin neben einem indifferenten Körper. Mit Platinchlorid liefert es das bei  $155$  bis  $157^{\circ}$  schmelzende Doppelsalz von der charakteristischen Kristallform.

	Berechnet	Gefunden
Pt	19.17	19.34 pCt.
Cl	20.94	21.12 »
C	49.62	50.06 »
H	4.34	4.12 »

Das Pikrat schmilzt bei  $131-132^{\circ}$ .

	Ber. für $(C_7H_7)_3NO \cdot C_6H_5N_3O_7$	Gefunden
N	10.57	10.48 pCt.

Das aus reinem Pikrat abgeschiedene Tribenzylhydroxylamin lieferte mit concentrirter Salzsäure auf  $160^{\circ}$  erhitzt beträchtliche Mengen des bei  $123^{\circ}$  schmelzenden Dibenzylhydroxylamins neben anderen Zersetzungsproducten.

### $\beta$ -Monobenzylhydroxylamin.

Das Dibenzylhydroxylamin vom Schmelzpunkt  $123^{\circ}$  wird, wie schon Walder beobachtete, beim Kochen mit concentrirter Salzsäure nicht verändert. Wir haben festgestellt, dass selbst bei mehrstündigem Erhitzen auf  $130^{\circ}$  kaum spurenweise Zersetzung eintritt.

Wenn man dagegen das flüssige Isomere<sup>1)</sup> mit concentrirter Salzsäure am Rückflusskühler kocht, so tritt alsbald Bildung von Benzylchlorid ein. Erhitzt man einige Stunden auf  $130^{\circ}$ , so findet man über der klaren salzsauren Lösung eine Oelschicht, die sich durch Geruch und Siedepunkt als aus Benzylchlorid bestehend zu erkennen giebt. Wenn man nach Entfernung des letzteren die Lösung alkalisch macht, ausäthert und in die ätherische Lösung Salzsäuregas einleitet, so fällt ein öliges Chlorhydrat, welches im Exsiccator allmählich zu breiten Nadeln erstarrt. Daneben entsteht noch ein festes indifferentes Product. Das salzsaure Salz besitzt den Chlorgehalt des salzsauren Monobenzylhydroxylamins.

	Berechnet	Gefunden
Cl	22.22	22.04 pCt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 385.

Im Gegensatz zu dem aus Benzylacetoxim dargestellten Isomeren, aus welchem es durch Einführung und Abspaltung von Benzyl entsteht, ist es in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Aus der alkoholischen Lösung fällt es in glänzenden Nadelchen, die bei  $110^{\circ}$  schmelzen, aber schon vorher erweichen. Fehling'sche Lösung reducirt es schon in der Kälte.

Es sind hiernach also 2 Monobenzyl-, 2 Dibenzyl- und ein Tribenzylhydroxylamin auf ihre Spaltbarkeit durch wässrige Salzsäure untersucht. Wenn man annimmt, dass die Benzylgruppen, welche durch Salzsäure als Benzylchlorid abgespalten werden, durch Vermittelung des Sauerstoffs an Stickstoff gebunden sind, die nicht abspaltbaren aber mit letzterem direct in Verbindung stehen, so gewinnt man die durch folgende Formeln ausgedrückte Vorstellung von der Constitution jener Körper.

I.  $\alpha$ -Benzylhydroxylamin,  $H_2N.O C_7H_7$ , aus Benzylacetoxim, wird durch Salzsäure leicht gespalten. Chlorhydrat bildet schwer lösliche Blättchen, schmilzt nicht.

II.  $\beta$ -Benzylhydroxylamin,  $(C_7H_7)H.NOH$ , aus  $\alpha$ -Dibenzylhydroxylamin durch Spaltung mit Salzsäure erhalten, wird durch letztere nicht weiter verändert. Chlorhydrat ist leicht löslich, krystallisirt in Nadeln vom Schmelzpunkt  $110^{\circ}$ .

III.  $\alpha$ -Dibenzylhydroxylamin,  $(C_7H_7)HN.O C_7H_7$ , aus  $\alpha$ -Benzylhydroxylamin und Benzylchlorid, flüssig, wird durch Salzsäure in  $\beta$ -Benzylhydroxylamin und Benzylchlorid gespalten.

IV.  $\beta$ -Dibenzylhydroxylamin,  $(C_7H_7)_2N.OH$ , schmilzt bei  $123^{\circ}$ , wird durch Salzsäure nicht verändert.

V. Tribenzylhydroxylamin,  $(C_7H_7)_3N.O C_7H_7$ ; flüssig. Pikrat schmilzt bei  $131-132^{\circ}$ . — Liefert mit Salzsäure  $\beta$ -Dibenzylhydroxylamin.

Das von uns dargestellte  $\beta$ -Benzylhydroxylamin ist identisch mit dem von Beckmann<sup>1)</sup> aus dem Benzyläther des  $\beta$ -Benzaldoxims gewonnenen Körper. Für eine behufs Vergleichung uns freundlichst zur Verfügung gestellte Probe des salzsauren Salzes der letzteren Verbindung sind wir Hrn. Dr. Beckmann zu Dank verpflichtet. Das Aussehen der beiden Körper war ganz gleich, bei der Schmelzpunktbestimmung schmolzen beide gleichzeitig bei  $110^{\circ}$  nach vorherigem Erweichen.

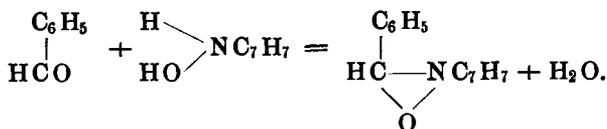
Zur sicheren Identificirung haben wir noch aus unserem  $\beta$ -Benzylhydroxylamin den von Beckmann beschriebenen Benzyläther des  $\beta$ -Benzaldoxims dargestellt. Wir erhielten denselben in den charak-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 438.

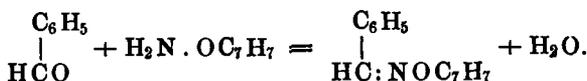
teristischen, watteartig verfilzten Nadelchen vom Schmelzpunkt 81 bis 82°.

Ber. für $C_6H_5CHNC_7H_7O$	Gefunden
N 6.65	6.26 pCt.

Besitzt das  $\beta$ -Benzylhydroxylamin die von uns angenommene Constitution, so wird man die Entstehung des Benzyl- $\beta$ -benzaldoxims ungezwungen folgendermaassen formuliren:



Das flüssige Benzyl- $\alpha$ -benzaldoxim entsteht aus  $\alpha$ -Benzylhydroxylamin nach der Gleichung:



Den beiden Benzaldoximen kommen dann natürlich die Formeln zu:



Die Isomerie der Benzaldoxime erklärt sich hiernach ungezwungen, ohne dass man den Boden der Structurtheorie zu verlassen oder fünfwerthigen Stickstoff anzunehmen brauchte.

Ist aber einmal die Existenz von Oximen, welche die Gruppe



in diesen Berichten XXI, S. 803 für eines der isomeren Benzildioxime als möglich aufgestellten Formeln III—VII wahrscheinlich gemacht. Die allerdings schwerwiegenden Bedenken, welche V. Meyer gegen diese Formeln erhebt, dürften doch nicht unbedingt zu deren Verwerfung nöthigen.

Da sowohl V. Meyer als auch Beckmann weiteres thatsächliches Material zur Beurtheilung dieser principiell wichtigen Frage in Aussicht gestellt haben, so sehen wir von einer eingehenderen Erörterung derselben ab.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass die obige Erklärungsweise auch auf die noch räthselhaften, von Lossen als physikalische bezeichneten

Isomeren der Hydroxamsäuren Anwendung finden kann; doch sind zur Entscheidung der Frage noch besondere von diesem Gesichtspunkte aus angestellte Versuche nothwendig.

Mit der genaueren Untersuchung der Benzyl-derivate des Hydroxylamins, sowie der bei ihrer Darstellung entstehenden Nebenproducte sind wir beschäftigt.

Leipzig, den 9. März.

I. Chemisches Laboratorium der Universität.

---

129. R. W. Bauer: Ueber eine aus Laminariaschleim entstehende Zuckerart.

(Eingegangen am 11. März.)

99 g von mit Alkohol vorher ausgekochter Laminariapflanze, welche im Ende des Monats August 1885 bei Helgoland dem Meere entfischt worden war, wurden im Göttinger agricultur-chemischen Laboratorium im Frühjahr des folgenden Jahres mit 20 g Schwefelsäure von 1.84 spec. Gew. und 600 g Wasser zwölf Stunden der Temperatur eines siedenden Wasserbades ausgesetzt. Die mit Schlemmkreide abgesättigte, zum Syrup eingedampfte Lösung wurde wiederholt mit Alkohol ausgekocht. Das über Schwefelsäure in einem grossen Exsiccator das nächste Jahr stehen gelassene Filtrat ergab nach Einrühren von Dextrosekrystallen aus Lichenin<sup>1)</sup> einen Krystallbrei, welcher, von der Mutterlauge auf poröser Thonunterlage getrennt, 1.1130 g einer deutlich süß schmeckenden Zuckerart lieferte.

Zum Polarisiren wurden 1.000 g zu 15 ccm gelöst und in ein zwei Decimeterrohr gefüllt.

Mein Soleil-Ventzke-Scheibler'scher Halbschattenapparat ergab nach 4 Stunden + 20°, nach weiteren 12 Stunden + 18°, woraus für  $[\alpha]_D$  bei 14° C. + 46.71° folgt. Neuerdings habe ich an dem Präparat noch die E. Fischer'sche Phenylhydrazinreaction ausgeführt und den Schmelzpunkt bei gegen 140° liegend an einem Krystalle abgelesen.

Ich halte hiernach das Entstehen des Dextrosehydrates aus Laminariaschleim für nachgewiesen.

Memel, im März 1889. Privatlaboratorium des Verfassers.

---

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [34], 50.