

1 ccm Formaldehyd von 17.4 pCt. wurde mit 10 ccm Ammoniakwasser (11.3 g Ammoniak im Liter) zusammengestellt. Durch Färben mit Lackmus und Titrieren mit obiger Schwefelsäure ergab sich der Gehalt an Formaldehyd:

a) bei Zimmerwärme:					
nach	2	6	14 Stunden	1—2 Tagen	5 Tagen
zu	14.91	15.72	15.99	17.69	17.41 pCt.
b) nach einstündigem Erwärmen auf 35—40°			dagegen nach einstündigem Erwärmen auf 100°		
	16.31	16.68	16.39	17.20 pCt.	

Hannover. Laboratorium der Königl. techn. Hochschule.
Abtheilung des Prof. Kraut.

367. Emil Fischer: Ueber einige Reactionen des Phenylhydrazins und Hydroxylamins.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 12. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. F. Tiemann.)

Auf die grosse Aehnlichkeit des Hydroxylamins mit den Hydrazinen habe ich früher wiederholt hingewiesen. Ich erinnere an die leichte Oxydirbarkeit, an das ähnliche Verhalten gegen Aldehyde und Ketone, salpetrige Säure und Diazoverbindungen.

Man darf daher erwarten, dass die meisten Reactionen, welche bei den Hydrazinen beobachtet sind, auf das Hydroxylamin übertragen werden können, und dass dasselbe auch im umgekehrten Sinne möglich sein wird.

Die nachfolgenden Versuche liefern dafür einige Beispiele.

Das Hydroxylamin ist ausgezeichnet durch seine leichte Verbindbarkeit mit Blausäure¹⁾. Ein ähnliches Product entsteht unter den richtigen Bedingungen aus Blausäure und Phenylhydrazin.

Umgekehrt ist längst eine Verbindung des Phenylhydrazins mit Cyan²⁾ bekannt. Der Versuch hat gezeigt, dass das letztere sich unter den gleichen Bedingungen mit dem Hydroxylamin verbindet.

¹⁾ Lossen u. Schifferdecker, Ann. Chem. Pharm. 166, 295.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 190, 138.

Aehnlich dem Ammoniak und den gewöhnlichen Aminbasen reagirt das Phenylhydrazin sehr energisch mit den Isocyansäureäthern und den Senfölen; dasselbe gilt für das Hydroxylamin.

Cyan und Hydroxylamin.

Cyngas wird durch eine mit Eiswasser gekühlte Lösung von wässrigem Hydroxylamin in reichlicher Menge absorbirt. Unterbricht man das Einleiten des Gases, sobald ein weisser Niederschlag entsteht und verdampft dann die Lösung, so bleibt die neue Verbindung als farblose Krystallmasse zurück, welche durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht gereinigt werden kann.

Da dieselbe in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist, so kann man statt der Lösung von freiem Hydroxylamin, deren Bereitung aus dem Sulfat immerhin einige Mühe macht, auch direct salzsaures Hydroxylamin und Natronlauge in Anwendung bringen. Daraus ergibt sich folgendes bequemes Verfahren:

Salzsaures Hydroxylamin wird in der gleichen Menge Wasser gelöst und mit der für die Bindung der Salzsäure berechneten Menge Kalilauge versetzt. Leitet man in diese durch Eiswasser gekühlte Lösung unter dauerndem Umschütteln einen lebhaften Strom von Cyngas, so beginnt sehr bald die Abscheidung von farblosen Krystallen. Dieselben werden nach einiger Zeit abfiltrirt, und das Filtrat von neuem mit Cyan behandelt, bis an Stelle der Krystalle der schon oben erwähnte, weisse amorphe Niederschlag entsteht.

Die Ausbeute beträgt dann etwa 40 pCt. vom angewandten Hydroxylaminsalz; einmaliges Umkrystallisiren des Rohproducts aus heissem Wasser genügt, um ein völlig reines Präparat zu gewinnen.

Die Verbindung hat die Zusammensetzung $C_2H_6N_4O_2$.

I. 0.2354 g gaben 0.1765 g Kohlensäure und 0.1108 g Wasser.

II. 0.1112 g gaben 47.5 ccm Stickstoff bei 22° und 749 mm Druck.

	Gefunden	Ber. für $C_2H_6N_4O_2$
C	20.45	20.34 pCt.
H	5.23	5.08 »
N	47.61	47.46 »

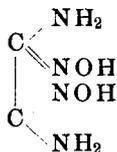
Sie entsteht mithin nach der Gleichung:



Nach ihrem ganzen Verhalten gehört dieselbe in die Classe der Amidoxime, welche Tiemann¹⁾ und seine Mitarbeiter aus den gewöhnlichen Nitrilen und Hydroxylamin in grösserer Zahl dargestellt und ausführlich untersucht haben.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 128 etc.

Ich gebe ihr deshalb die Formel:



und nenne sie Oxalamidoxim.

Sie schmilzt nicht ganz constant gegen 200° unter Gasentwicklung. In heissem Wasser ist sie leicht löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten sofort in farblosen, dicken Prismen. In Alkohol ist sie selbst in der Hitze ziemlich schwer löslich, und noch weniger wird sie von Aether, Chloroform und Benzol aufgenommen.

Sie ist zugleich Säure und Base; von Alkalien wird sie in der Kälte sofort gelöst und durch Essigsäure wieder ausgefällt. In verdünnter Salzsäure ist sie leicht löslich, dagegen wird sie von concentrirter Salzsäure nur in der Wärme in grösserer Menge gelöst, und beim Erkalten fällt dann das Hydrochlorat in langen, farblosen Prismen aus. Aus der Lösung in warmer, verdünnter Schwefelsäure krystallisirt das Sulfat beim Erkalten ebenfalls in langen Prismen.

Die wässrige Lösung des Oxalamidoxims giebt mit Fehling'scher Lösung einen rothbraunen, amorphen Niederschlag einer Kupferverbindung, welche sehr charakteristisch ist. In sehr verdünnter Lösung entsteht zunächst eine rothbraune Färbung, und der Niederschlag bildet sich erst beim Erwärmen.

Durch einstündiges Erhitzen mit 20 procentiger Salzsäure auf dem Wasserbade wird das Amidoxim völlig zersetzt; beim Verdampfen der Lösung bleibt ein krystallinischer Rückstand, welcher zum grössten Theil aus Oxalsäure, Salmiak und salzsaurem Hydroxylamin besteht. In kleinerer Menge enthält derselbe eine Verbindung, welche in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich ist und der näheren Untersuchung bedarf.

In heissem Essigsäureanhydrid löst sich das Oxalamidoxim in reichlicher Menge. Beim Erkalten fallen farblose Krystalle aus, welche bei 184° unter Gasentwicklung schmelzen und das Diacetylderivat sind. Wird das letztere mit überschüssigem Essigsäureanhydrid längere Zeit am Rückflusskühler gekocht, so verliert es zwei Moleküle Wasser und verwandelt sich in die Verbindung $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$, welche aus heissem Wasser in feinen Nadeln krystallisirt, bei $165-167^{\circ}$ schmilzt und höchst wahrscheinlich in die Klasse der von Tiemann entdeckten Azoxime gehört.

Ueber beide Verbindungen wird später Hr. Th. Wagner ausführlicher berichten.

Merkwürdig ist das Verhalten des Oxalamidoxims gegen überschüssiges Cyangas. Leitet man in seine verdünnte, kalte, wässrige Lösung unter Umschütteln Cyan ein, so entsteht sehr bald ein farbloser, amorpher, in Wasser, Alkohol und Aether unlöslicher Niederschlag. Derselbe ist keine einheitliche Verbindung und konnte auch nicht durch Umkrystallisieren gereinigt werden. Verschiedene Analysen gaben wechselnde Zahlen, welche am nächsten auf eine Verbindung von gleichen Molekülen Oxalamidoxim und Dicyan stimmen.

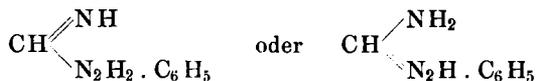
Durch Kochen mit Wasser wird das Product unter Gasentwicklung und völliger Zersetzung gelöst, wobei neben anderen Substanzen Oxalamidoxim zurück gebildet wird.

Wie leicht begreiflich und oben schon erwähnt, entsteht dasselbe unlösliche Product bei der Bereitung des Oxalamidoxims, wenn überschüssiges Cyan zur Wirkung gelangt.

Phenylhydrazin und Cyanwasserstoff.

Während das Hydroxylamin nach den Beobachtungen von Lossen sich ausserordentlich leicht mit der Blausäure verbindet, reagiert die letztere mit dem Phenylhydrazin viel langsamer und in keineswegs einfacher Weise. Unter den später angegebenen Bedingungen gelingt es aber doch, ein Product zu gewinnen, welches die Zusammensetzung $C_7H_9N_3$ besitzt und mithin aus gleichen Molekülen Hydrazin und Cyanwasserstoff entsteht.

Wahrscheinlich ist die Verbindung ähnlich den Amidinen nach der Formel



constituirt.

Ich nenne sie nach dem Vorgang von Pinner Methenylphenylazidin. Wie es scheint, ist dieselbe das niedere Homologe der Verbindung, welche Pinner ¹⁾ aus Acetimidoäther und Phenylhydrazin gewann, aber nur in Form ihres salzsauren Salzes unter dem Namen Aethenylphenylazidin beschrieb.

Zur Bereitung des Methenylphenylazidins werden 10 g Phenylhydrazin, 5 g Wasser und 2 ccm wasserfreier Blausäure im geschlossenen Rohr 2 Stunden im Wasserbade erhitzt. Aus der vorher klaren, schwach gelben Lösung hat sich dann ein dunkelbraunes Oel abgeschieden, in welchem Krystalle eingebettet sind; die Menge der letzteren vermehrt sich bei mehrstündigem Stehen in der Kälte.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2003.

Dieselben werden auf der Pumpe filtrirt und durch Waschen mit Alkohol und Aether vom anhaftenden Oel befreit. Das Oel enthält viel Anilin und unverändertes Phenylhydrazin.

Die Menge der Krystalle beträgt nicht mehr als 5 pCt. des angewandten Hydrazins. Dieselben wurden aus heissem Alkohol umkrystallisirt und für die Analyse bei 100° getrocknet.

I. 0.0836 g gaben 0.1918 g Kohlensäure und 0.0521 g Wasser.

II. 0.2119 g gaben 0.4834 g Kohlensäure und 0.1240 g Wasser.

III. 0.1473 g gaben 41.2 ccm Stickstoff bei 21° und 745 mm Druck.

	Gefunden			Ber. für C ₇ H ₉ N ₃
	I.	II.	III.	
C	62.57	62.22	—	62.22 pCt.
H	6.95	6.50	—	6.67 »
N	—	—	31.20	31.11 »

Die Verbindung schmilzt gegen 225° unter Zersetzung. In Wasser ist sie unlöslich, in Aether und Benzol schwer löslich, in heissem Alkohol verhältnissmässig leicht löslich.

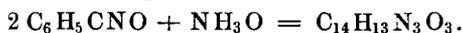
Sie löst sich in stark verdünnter Salzsäure beim Kochen in reichlicher Menge mit gelber Farbe; beim Erkalten fällt das Hydrochlorat in feinen büschelförmig vereinigten, schwach gelben Nadeln aus. Das Nitrat ist in heissem Wasser leichter löslich als das Hydrochlorat und krystallisirt ebenfalls in feinen, gelben Nadeln. Aus der Lösung der Salze fällt Alkali die Base als farblosen, amorphen Niederschlag, welcher beim Kochen körnig wird. Die Base reducirt in alkoholischer Lösung ammoniakalische Silberlösung.

Versetzt man ihre Lösung in verdünnten Mineralsäuren mit Natriumnitrit, so scheidet sich sofort ein Nitrosamin als flockiger Niederschlag aus; dasselbe ist unlöslich in Säuren und zeigt die Liebermann'sche Nitrosoreaction.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Phenylcyanat und Phenylsenföhl.

Während das Hydroxylamin nach den Angaben von Lossen mit Cyansäure ausserordentlich leicht zu einem Harnstoff zusammen tritt, bietet die Bereitung der phenylirten Harnstoffabkömmlinge etwas grössere Schwierigkeiten, wie folgende von Hrn. von der Kalle ausgeführte Versuche zeigen.

Phenylcyanat mit einer kalten, wässerigen Lösung von Hydroxylamin geschüttelt, verwandelt sich sehr bald in eine weisse, krystallinische Masse. Dieselbe ist aber nicht der einfache Harnstoff, sondern entsteht aus zwei Molekülen Phenylcyanat und einem Molekül Hydroxylamin nach der Gleichung:



Sie ist unlöslich in Alkalien und reducirt die Fehling'sche Lösung selbst beim Kochen nicht.

Um den einfachen Harnstoff $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot NH_2O$ zu erhalten, muss man einen grossen Ueberschuss von Hydroxylamin anwenden und das Phenylcyanat tropfenweise zusetzen. Derselbe schmilzt bei 140^0 , ist in Alkali löslich und reducirt die Fehling'sche Lösung.

Die Einwirkung von Phenylsenföl auf Hydroxylamin ist bereits von R. Schiff¹⁾ untersucht worden; derselbe fand, dass dabei aller Schwefel des Senföls abgeschieden wird.

Diese Zersetzung wird indessen ganz vermieden, wenn man das Phenylsenföl mit einer sorgfältig gekühlten, wässrigen Lösung von überschüssigem Hydroxylamin schüttelt. Es verwandelt sich dann in eine farblose Krystallmasse des Phenylloxysulfoharnstoffs $C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH_2O$; derselbe schmilzt bei 108^0 unter Zersetzung und löst sich leicht und ohne Veränderung in kalten Alkalien. Beim Kochen der alkalischen Lösung wird er dagegen völlig zersetzt und liefert dabei eine reichliche Menge von Phenylcyanamid.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Kohlenoxysulfid, Chlorkohlensäureäther und Phosgengas.

Die nachfolgenden Versuche sind von Hrn. G. Heller ausgeführt.

Kohlenoxysulfid erzeugt in einer ätherischen Lösung von Phenylhydrazin einen weissen krystallinischen Niederschlag, welcher die Zusammensetzung $CO S \cdot (C_6H_5 N_2 H_3)_2$ hat.

Wird die Verbindung im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden auf 100^0 erhitzt, so erfährt sie eine complexe Zersetzung.

Als Producte derselben wurden Schwefelwasserstoff, Ammoniak, Anilin, Diphenylharnstoff und endlich Diphenylcarbazid $(C_6H_5 N_2 H_2)_2 CO$ erhalten, welches Skinner und Ruhemann²⁾ bereits auf anderen Wege gewonnen haben. Die Verbindung schmilzt bei $163-164^0$, also 12^0 höher, als letztere angeben.

Aehnlich dem Diphenylsulfocarbazid wird dasselbe von alkoholischem Kali mit rother Farbe gelöst und gleichzeitig in die um zwei Wasserstoffatome ärmere Verbindung $C_{13}H_{12}N_4O$ verwandelt. Diese bildet rothgelbe Nadeln, welche bei 157^0 unter Zersetzung schmelzen.

Fügt man ein Molekül Chlorkohlensäureester zu zwei Molekülen Phenylhydrazin, welches mit Aether verdünnt ist, so entsteht neben salzsaurem Phenylhydrazin die Verbindung $C_6H_5 NH \cdot NH \cdot COOC_2H_5$. Sie entspricht dem Urethan, schmilzt bei $86-87^0$ und destillirt theil-

¹⁾ Diese Berichte IX, 574.

²⁾ Diese Berichte XX, 3372.

weise unzersetzt. Durch Quecksilberoxyd wird sie in die entsprechende Azoverbindung verwandelt.

Kohlenoxychlorid wirkt ebenfalls sehr energisch auf eine ätherische Lösung von Phenylhydrazin. Dabei entsteht neben salzsaurem Hydrazin das oben erwähnte Diphenylcarbazid und ferner noch eine hochschmelzende Substanz, welche noch nicht analysirt ist.

368. Ferd. Tiemann: Ueber das Amidoxim der Oxalsäure (Oxalendiamidoxim).

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium No. DCCXXXVI.]

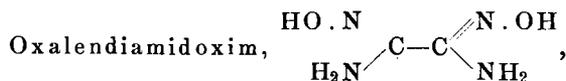
(Eingegangen am 12. Juli; vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Die vorstehende Mittheilung des Hrn. E. Fischer veranlasst mich zu den folgenden Bemerkungen:

Auch im hiesigen Laboratorium sind im Verlauf der letzten Jahre weitere Versuche mit Amidoximen und Azoximen angestellt worden. Die dabei erhaltenen Resultate sind zum grossen Theil bereits in Dissertationen niedergelegt; ich beabsichtige, darüber in dieser Zeitschrift demnächst im Zusammenhang zu berichten. Unter den bezüglichen Arbeiten befinden sich auch einige, bei welchen wir dem Amidoxim der Oxalsäure begegnet sind.

Die betreffende Verbindung (Oxalendiamidoxim) lässt sich ausser auf dem von E. Fischer angegebenen Wege auch erhalten, wenn man Cyangas zunächst durch eine aromatische Base (Anilin, Toluidin u. s. f.) fixirt und Hydroxylamin bezw. salzsaures Hydroxylamin auf die entstandene Cyanverbindung einwirken lässt.

Wenn man z. B. in die Auflösung von 50 Th. salzsauren Hydroxylamins in 500 Th. 90 procentigen Alkohols allmählich 100 Th. Cyananilin einträgt, so geht dasselbe sofort in Lösung und die Flüssigkeit färbt sich roth. Fügt man nun, ohne zu erwärmen, die zur Bindung der vorhandenen Salzsäure erforderliche Menge Natriumcarbonat hinzu, so scheidet sich nach dem Durchschütteln Kochsalz ab. Aus der davon abfiltrirten, freies Anilin enthaltenden Flüssigkeit krystallisirt bei mehrstündigem Stehen das gebildete:



ziemlich vollständig aus und ist durch einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser unter Zusatz von etwas Thierkohle in langen,