

99. Roland Scholl: Das einfachste normale Oxim
 $\text{H}_2\text{C}:\text{NOH}$ und sein Polymeres.

(Eingegangen am 19. Februar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

»Formoxim«, das Oxim des Formaldehydes, ist, obwohl concentrirte Lösungen von Formaldehyd durch die Arbeiten von O. Loew¹⁾ und von B. Tollens²⁾ leicht beschaffbare Materialien geworden sind und in Folge ihrer Verwendbarkeit in der chemischen Industrie seit geraumer Zeit durch die Technik geliefert werden, unbekannt geblieben.

Als Anfangsglied einer Reihe von Körpern, welche durch die Hypothesen im Gebiete stereoisomerer Stickstoffverbindungen und ihr Gefolge von hervorragenden Entdeckungen neuerdings in den Vordergrund des Interesses gerückt worden sind, verdient das Formoxim eine grössere Beachtung. Ein directer Abkömmling des in mancher Beziehung merkwürdigen Formaldehydes lässt es durch seine einfachen Beziehungen andererseits zum Hydroxylamin, von welchem es sich nur durch den Mehrgehalt eines Kohlenstoffatoms unterscheidet, eigenthümliche Anklänge nach beiden Richtungen hin erwarten. Für didaktische Zwecke gewinnt bei der Form des heutigen Unterrichtes in der organischen Chemie, welchem die Methylreihe als Ausgangspunkt der Betrachtung dienen muss, der einfachste Repräsentant einer Körperklasse eine überwiegende Bedeutung.

Ein gesondertes Interesse gewann das Formoxim für mich durch die auf die Umwandlung der Knallsäure in Acetylisocyanensäure gegründete und durch andere Momente gestützte Annahme, dass die Knallsäure dem »Carbyloxim« $\text{C}=\text{NOH}$, bezw. einer daraus durch Polymerisation entstanden gedachten, der »Diisocyanensäure« ähnlich gebauten Verbindung entsprechen könnte³⁾. Wie das schon lange vergeblich gesuchte Methylenimid $\text{H}_2\text{C}=\text{NH}$ bei rein structureller Betrachtung den Uebergang bildet von den disubstituirten Methylenimiden $\begin{matrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{matrix} > \text{C}=\text{NH}$ zu dem mit der Blausäure identischen Carbylamin $\text{C}=\text{NH}$, so steht das Formoxim $\text{H}_2\text{C}=\text{NOH}$ zwischen den Oximen $\begin{matrix} \text{R}_1 \\ \text{R}_2 \end{matrix} > \text{C}=\text{NOH}$ und dem Carbyloxim $\text{C}=\text{NOH}$. Die Identität des Carbyloxims bezw. eines Polymeren desselben mit der Knallsäure wäre erbracht, wenn es gelänge, von der letzteren durch Reduction zum Formoxim oder von diesem durch Oxydation zur Knallsäure zu gelangen. Diese Betrachtung, zu deren

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 33, 321.

²⁾ Diese Berichte XIX, 2133.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 3509.

experimenteller Prüfung die Kenntniss des Formoxims eine bedingende Grundlage bildete, gab den Anstoss zu der folgenden Untersuchung.

Als Ausgangsmaterial diente eine von Mercklin und Lösekann, Chemische Fabrik »Seelze«, Hannover bezogene 40-procentige wässrige Lösung von Formaldehyd. Versetzt man diese mit einer mässig concentrirten Lösung von salzsaurem oder freiem bzw. kohlensaurem Hydroxylamin, so giebt sich der Eintritt einer Reaction an der sehr bemerkbaren Temperaturerhöhung zu erkennen. Die Lösung enthält nunmehr allerdings das wohl in quantitativer Ausbeute entstandene Formoxim, dieses lässt sich indessen nicht isoliren, weil es, gleich dem Formaldehyd nur in Lösungen und im Dampfzustande beständig, nach dem Ausäthern der event. vorher neutralisirten wässrigen Lösung und Abdunsten des Aethers in Gestalt einer, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslichen, festen amorphen Masse hinterbleibt, in welcher eine polymere, wahrscheinlich trimoleculare Form vorliegt. Diese Substanz, welche ich

Trioximidomethylen

nenne, bildet das Material, aus welchem das Formoxim in Lösung oder im Dampfzustande regenerirt werden kann. Sie entsteht aber nach obigem Verfahren in sehr geringer Menge, weil sich der grösste Theil des Formoxims mit den Aetherdämpfen verflüchtigt. Zu ihrer Bereitung dient daher die folgende Methode, welche neben grosser Einfachheit und nahezu quantitativer Ausbeute auch den Vorzug hat, sich zu einem Vorlesungsversuche zu gestalten.

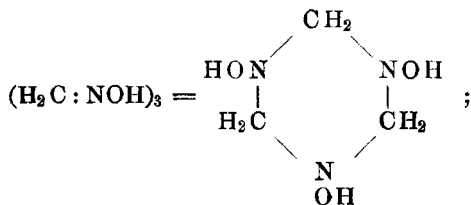
Eine 20-procentige wässrige Lösung von Formoxim ist bei gewöhnlicher Temperatur unbeständig und scheidet, indem sie zu einem dicken Brei geseht, Trioximidomethylen aus. Verändert man also die bei der Bereitung von Formoxim obwaltenden Bedingungen in diesem Sinne, d. h. wählt man Maximalconcentrationen der Ingredientien, so gelangt man über das Formoxim in einfacher Weise zum Trioximidomethylen. Die hierzu nöthige concentrirte Lösung von Hydroxylamin wird bereitet, indem man zu einer kalt gesättigten Lösung von 20 g salzsaurem Hydroxylamin, welche sich in einer grösseren Reibschale befindet, 41 g fein gepulverte krystallisirte Soda giebt, was trotz des mächtigen Aufschäumens ziemlich rasch geschehen kann, da sich die Temperatur dabei erniedrigt. Nachdem kleine sich langsam lösende Klümpchen mit dem Pistill zerstoßen sind, wird von geringen Verunreinigungen abfiltrirt. Die so erhaltene Lösung, welche nicht zu lange stehen gelassen werden darf, da sie sich sonst unter Ammoniakentwicklung zu zersetzen beginnt, giesst man langsam unter Kühlung zu 20 g (Theorie 21.6 g) der 40-procentigen Lösung von Formaldehyd. Schon nach 2 bis 3 Minuten verdickt sich die Flüssigkeit, ist nach 10 Minuten zu einer weissen

gallertartigen Masse gestanden und stellt nach 1 bis 2 Stunden einen zähen weissen Brei dar. Zur Vollendung des Polymerisationsprocesses lässt man über Nacht stehen, säugt sodann an der Pumpe ab und wäscht öfters mit heissem (50°) Wasser, heissem (50°) Alkohol und mit Aether. Die in einer Ausbeute von 10.5 g, d. i. 87 pCt. der theoretisch möglichen Menge, erhaltene Substanz ist schneeweiss, erscheint auch bei starker Vergrösserung amorph, zieht an der Luft etwas Feuchtigkeit an und hat die Zusammensetzung des Formoxims CH_3NO .

	Gefunden		Berechnet für CH_3NO
	I	II	
C	26.03	—	26.66 pCt.
H	6.35	—	6.66 »
N	—	30.77	31.11 »

Sie ist unlöslich in Wasser und allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, löst sich aber nach Art der Oxime mit Leichtigkeit in verdünnten Mineralsäuren, bei schwachem Anwärmen langsam in verdünnter, rasch in concentrirter Alkalilauge, lässt sich indess durch Neutralisation nicht wieder ausfällen. Sie zeigt keinen Schmelzpunkt, geht vielmehr beim Erhitzen im Capillarröhrchen bei 132—134° direct in den Gaszustand über, verflüchtigt sich indess allmählich schon bei 100°.

Dass man einen Körper von diesen Eigenschaften nicht als das normale Formoxim $\text{H}_2\text{C}=\text{NOH}$ ansprechen kann, liegt auf der Hand. Diese Substanz ist offenbar ein Polymeres des Formoxims, in welchem letzteres sie sich mit Leichtigkeit zurückverwandeln lässt. Ueber ihre Moleculargrösse in starrem Zustande lässt sich vor der Hand mit Sicherheit nicht entscheiden. Leitet man zu der in absolutem Aether suspendirten Substanz trockenen Chlorwasserstoff, so bildet sich zwar ein in Wasser lösliches salzsaures Salz, dessen Chlorgehalt indess auf eine weitergegangene Umformung oder auf das Vorliegen eines Gemisches hindeutet. Mit einem ähnlichen Grade von Wahrscheinlichkeit aber, wie A. W. von Hofmann aus der Analogie mit der entsprechenden Schwefelverbindung, dem Formylsulfaldehyd, $\text{C}_3\text{H}_6\text{S}_3$, auf eine trimoleculare Form des Trioxymethylens geschlossen hat, lässt sich vom Trioxymethylen auf die Moleculargrösse und Constitution des polymeren Formoxims schliessen. Dieses letztere ist demnach:



beides, **Structur und Beziehung zum Trioxymethylen**, finden in der Bezeichnung **Trioximidomethylen** ihren Ausdruck.

Es soll aber nicht unerwähnt bleiben, dass das polymere Formoxim möglicher Weise auch der dimolecularen Form $(\text{H}_2\text{C}:\text{NOH})_2$ entsprechen könnte. Dieser Gedanke tritt nahe, weil gerade durch Einwirkung von Stickstoffbasen auf Aldehyde vielfach Körper mit

dem Complexe $=\text{C} \begin{array}{c} \diagup \text{N} \diagdown \\ \diagdown \text{N} \diagup \end{array} \text{C} =$ erhalten worden sind¹⁾. Andererseits

haben B. Tollens und F. Mayer²⁾ die durch Versuche gestützte Ansicht ausgesprochen, dass neben Trioxymethylen (*»Metaformaldehyd«*) in concentrirten wässrigen Lösungen noch ein zweites von ihnen Paraformaldehyd genanntes Polymeres von der Formel $(\text{H}_2\text{CO})_2$ existire³⁾, und es liegt die Vermuthung nahe, dass bei der grossen Analogie zwischen Formoxim und Formaldehyd auch in der Oximreihe solche Verhältnisse obwalten, also auch hier ausser dem Trioximidomethylen ein in concentrirten Lösungen existirendes dimoleculares Polymeres auf ähnliche Weise, wie dies von B. Tollens und F. Mayer in der Aldehydreihe geschehen, nachgewiesen werden könnte.

Wie bereits mehrfach erwähnt, lässt sich das Trioximidomethylen auf verschiedene Weise in das einfache Formoxim verwandeln. Die beiden Körper ergänzen sich in ihren Aggregatzuständen, indem der feste dem Trioximidomethylen, der flüssige und gasförmige dem Formoxim zukommt.

Formoxim $\text{H}_2\text{C}:\text{NOH}$ im Gaszustande

entsteht langsam schon beim Erhitzen von Trioximidomethylen auf 100° , rasch bei $132\text{--}134^\circ$. Dementsprechend findet man die Dampfdichte des letzteren nach V. Meyer im Anilindampfe:

Gefunden	Ber. für $\text{H}_2\text{C} = \text{NOH}$
1.49	1.55

dass hierbei neben der Dissociation des polymeren in das einfache Formoxim keine Zersetzung stattgefunden, ergibt sich daraus, dass

¹⁾ Man erinnere sich an die *»Diamine«* von Schiff (Ann. Chem. Pharm. Spl. 3, 348), ferner an die in den letzten Jahren von B. Tollens und Ch. Wellington (diese Berichte XVII, 657; XVIII, 3298) Pratesi (ebendas. XVIII, Ref. 71), Kolutoff (ebendas. XVIII, Ref. 611) durch Einwirkung von aliphatischen und aromatischen Aminen auf Formaldehyd erhaltenen Basen, deren Moleculargrösse freilich mit Sicherheit noch nicht bestimmt worden ist.

²⁾ Diese Berichte XXI, 3505.

³⁾ Vergl. hierzu Kraut, Ann. Chem. Pharm. 258, 101; auch Pratesi, diese Berichte XVII, Ref. 566.

sich das Gas nach dem Erkalten des Dampfdichtegefäßes wieder zu dem weissen amorphen Trioximidomethylen condensirt.

Erhitzt man das Trioximidomethylen im Reagenzrohre plötzlich auf die Temperatur des Bunsenbrenners, so vergast es zunächst ohne zu schmelzen, der Dampf aber zersetzt sich mit mehr oder minder heftigen Detonationen in Wasser und Blausäure im Sinne der Gleichung:



Ersteres condensirt sich an den kalten Theilen des Röhrchens, die Blausäure giebt sich durch ihren überwältigenden Geruch zu erkennen. Die Tendenz zu einer analogen Zersetzung ist bekanntlich an einer grossen Zahl von Oximen nachgewiesen und von A. Hantzsch zu einer Methode der Configurationsbestimmung raumisomerer Aldoxime ausgearbeitet¹⁾ worden. Steigert man die Temperatur bei obigem Versuche nur allmählich, so setzt sich an den kalten Wandungen des Reagenzrohres ein flüssiges Destillat an, welches offenbar

Formoxim $\text{H}_2\text{C}:\text{NOH}$ in flüssigem Zustande

darstellt, aber rasch durch ein gelatinöses Uebergangsstadium in das feste Trioximidomethylen zurückverwandelt wird.

Erhitzt man Trioximidomethylen in einem zugeschmolzenen Glasröhrchen im Anilindampfe, so schmilzt die weisse Substanz zu einer farblosen klaren Flüssigkeit, welche sich indessen bald unter Zersetzung und schwacher Gasentwicklung dunkel färbt, allmählich schwärzt und beim Erkalten wieder erstarrt. Obwohl hiernach das Formoxim in flüssigem Zustande für kurze Zeit existenzfähig erscheint, ist es mir nicht gelungen, seinen Siedepunkt zu bestimmen.

Trioximidomethylen geht, mit Wasser, Alkohol und Aether kurze Zeit gekocht, nicht in Lösung. Erhitzt man es aber mit Wasser und Alkohol längere Zeit zum Sieden oder überhaupt mit irgend einer indifferenten Flüssigkeit im zugeschmolzenen Rohre auf 100° , so löst es sich allmählich bis auf Spuren eines scheinbar unlöslichen Rückstandes vollständig auf. Hierbei zeigt sich deutlich die anderen Lösungsmitteln wie Alkohol und Aether überlegene dissociirende Wirkung des Wassers. Eine wässrige fünfprocentige Formoximlösung wird schon nach etwa einstündigem Erhitzen im Rohre auf 100° erhalten, Alkohol bedarf unter den nämlichen Bedingungen 2 bis 4 Stunden, Aether noch länger. Dasselbe tritt natürlich rasch ein, sobald man Trioximidomethylen mit irgend einer indifferenten Flüssigkeit, deren Siedepunkt über 135° liegt, zum Sieden erhitzt.

Diese so auf verschiedene Weise erhaltenen Lösungen, welche völlig neutral reagiren und, besonders beim Erwärmen, einen schwachen eigenthümlichen Geruch besitzen, scheiden, wenn ihre Concentration

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 14.

nicht zu stark ist, kein Trioximidomethylen mehr aus; sie enthalten Formoxim, hinterlassen aber beim Verdunsten, je nach dem Siedepunkte des Lösungsmittels, entweder keinen Rückstand oder amorphes Trioximidomethylen. Die Grenze, bis zu welcher wässrige Lösungen bei gewöhnlicher Temperatur beständig sind, liegt bei Concentrationen zwischen 10 und 20 pCt., also bedeutend tiefer wie beim Formaldehyd. Während eine bei 100° erhaltene, durch weitergehende Zersetzung rothbraun gefärbte 20procentige Formoximlösung beim Erkalten unter Polymerisation der gelösten Substanz wieder erstarrt, tritt dies bei 10procentigen Lösungen nicht mehr ein. Auch diese zeigen indessen noch eine bräunliche Färbung und haben, besonders beim Erhitzen wahrnehmbar, einen schwachen ammoniakalischen Geruch. Fünfprocentige Lösungen bleiben 8—14 Tage farblos, werden dann aber gelblich, und erst einprocentige Lösungen halten sich auch bei wochenlangem Stehen unverändert.

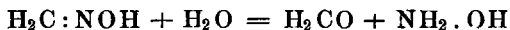
Um die gegebenen Entwicklungen durch einige Zahlen und eindeutige Reactionen zu fixiren, wurde zunächst die Existenz des Formoxims in wässriger Lösung durch Bestimmung des Moleculargewichtes nach Raoult in dem Beckmann'schen Apparate nachgewiesen. Nach einer freundlichen Privatmittheilung von Hrn. Prof. H. Goldschmidt zeigen Oxime in wässriger Lösung ganz normale Gefrierpunktserniedrigungen. Die Bestimmung wurde mit einer bei 100° im Rohre erhaltenen 0.705 procentigen Lösung ausgeführt.

Concentration	Erniedrigung	Moleculargewicht	
		gefunden ¹⁾	ber. für CH ₂ :NOH
0.705	0.315°	42.3	45

Geht hieraus hervor, dass beim Erhitzen von Trioximidomethylen mit einem indifferenten Lösungsmittel auf 100° Dissociation in eine Substanz vom Moleculargewichte des einfachen Formoxims erfolgt, so zeigt die Spaltung des in Lösung befindlichen Körpers in Ameisensaldehyd und Hydroxylamin weiter, dass neben der Dissociation etwa eine Umlagerung nicht stattgefunden. Erhitzt man nämlich diese Lösungen mit verdünnter Schwefelsäure, so entweicht, am Geruche leicht erkennbar, Formaldehyd, dampft man dieselben mit Salzsäure auf dem Wasserbade ein, so hinterbleibt salzsaures Hydroxylamin, welches ausser durch sein Verhalten gegen Fehling'sche Lösung durch Ueberführung in Methylglyoxim vom Schmelzpunkte 153° nach-

¹⁾ Constante 19.

gewiesen werden konnte. Dieselbe Spaltung, welche also im Sinne der Gleichung:



verläuft, kann auch, mit dem nämlichen Erfolge, am Trioximido-methylen direct ausgeführt werden.

Eine fernere Stütze für die Annahme von Formoxim in den bei 100° erhaltenen Lösungen fand sich in der Leichtigkeit, mit welcher sich aus einer 5 procentigen alkoholischen Lösung nach dem von H. Goldschmidt für die Reduction der Oxime angegebenen Verfahren Methylamin gewinnen lässt. Wurde diese Lösung (erhalten aus 0.5 g Trioximidomethylen) bei beständigem Ueberschusse von Essigsäure unter Kühlung mit dem 1.5fachen Gewichte der berechneten Menge an 2½ procentigem Natriumamalgam versetzt, alkalisch gemacht und die erhaltene Base in Salzsäure destillirt, so fiel bei Zusatz von Platinchlorid sofort das charakteristische sechsseitige Blättchen bildende Platindoppelsalz des Methylamins in einer Ausbeute von 1.69 g, d. i. 65 pCt. der theoretisch möglichen Menge. Die Platinbestimmung entsprach dem Salze $(\text{CH}_3\text{NH}_2.\text{HCl})_2\text{PtCl}_4$:

	Gefunden	Berechnet
Pt	41.17	41.22 pCt.

Versuche, das Formoxim in nähere, beispielsweise salzartige Derivate zu verwandeln, sind bisher nicht geglückt. Aus der absolut ätherischen Lösung fällt trockenes Salzsäuregas zwar sofort ein wasserlösliches, an der Luft rasch klebrig werdendes salzsaures Salz, dessen Chlorgehalt indessen auf eine weitergehende Umformung oder auf ein Gemisch hindeutet. Aus der absolut alkoholischen Lösung des Formoxims lassen sich durch Natrium- und Kaliumäthylat in Alkohol auch bei Zusatz von Aether keine Salze erhalten. Ebenso wenig gelingt es gleich zu besprechenden Gründen die Darstellung von Silber- und Quecksilbersalzen.

Eine auffallende Eigenschaft des Formoxims, welche sich aber aus seiner Stellung und nahen Beziehung zum Formaldehyd einer-, zum Hydroxylamin andererseits erklärt,

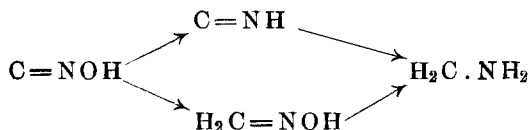


ist seine stark reducirende Kraft. Eine 5 procentige wässrige Formoximlösung reducirt momentan Silbernitrat, ebenso Quecksilberoxydsalze bei Gegenwart von Alkali. Giebt man zu der Formoximlösung wenig Quecksilberchlorid, so fällt zunächst ein gelbes Quecksilbersalz; dasselbe geht aber langsam in der Kälte, rascher beim Erwärmen in weisses Quecksilberchlorür über, bei weiterem Erwärmen erfolgt Reduction zu metallischem Quecksilber. Mercuronitrat erzeugt ebenfalls einen gelben Niederschlag, welcher sehr rasch in metallisches Quecksilber übergeht. Bromwasser wird sofort entfärbt. Gegen

Fehling'sche Lösung zeigt das Formoxim ein eigenthümliches Verhalten. In der Kälte färbt es dieselbe intensiv grün, bei weiterem Zusatze braungrün; bei gelindem Anwärmen, aber erfolgt sofort Ausscheidung von Kupferoxydul. Kupfersulfat erzeugt in der wässrigen Formoximlösung eine braungrüne, Eisenchlorid eine intensiv rothe, allmählich in braunroth übergehende Färbung.

Zieht man die Summe aus den vorliegenden Erörterungen, so ergibt sich mit zweifelloser Sicherheit, dass das Formoxim, je nachdem man es in starrer oder flüssiger und gasförmiger Form betrachtet, ganz abgesehen von den ungleichen Aggregatzuständen, in 2 wesentlich von einander verschiedenen Molecularzuständen vorliegt. Im Formoxim und Trioximidomethylen lernen wir Substanzen kennen, deren Analogie mit dem Formaldehyd und Trioxymethylen vollendeter kaum gedacht werden kann. In einer Hinsicht dürfte das Interesse an den Oximen der Methylreihe im Vergleiche mit den Aldehyden noch zunehmen, indem erstere auf Grund der ihnen wesentlichen Gruppe NOH zu der Hoffnung berechtigen, bei Anwendung von in der Hydroxylgruppe alkyloxylierten Hydroxylaminen zu substituirten Formoximen und Trioximidomethylenen zu gelangen, welche nicht nur die ungelösten Fragen in der Oximreihe beantworten, sondern auch über die namentlich bezüglich der Moleculargewichte noch nicht völlig aufgeklärten Beziehungen zwischen dem Formaldehyd und seinen Polymeren weiteres Licht verbreiten werden.

Wie bereits eingangs erwähnt, besteht die Absicht, durch Reduction der Knallsäure oder eines ihrer Derivate zum Formoxim zu gelangen. Die Verwirklichung dieses Gedankens gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit, dass Sell und Biedermann¹⁾ durch Reduction eines directen Derivates der Knallsäure, des sogen. Dijodnitroacetonitrils, zu dem Reductionsproducte des Formoxims, zu Methylamin gelangen konnten²⁾. Daneben erhielten sie allerdings Blausäure, aber gerade diese tautomere mit dem Carbylamin $C=NH$ identische Substanz kann, wie durch folgende Zusammenstellung verdeutlicht,



neben dem Formoxim als primäres Reductionsproduct des Carbyloxims $C=NOH$ angesprochen werden.

¹⁾ Diese Berichte V, 89.

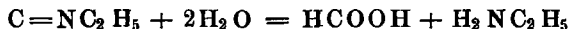
²⁾ Auch Carstanjen und Ehrenberg haben (Journ. f. prakt. Chem., N. F. 25, 232) durch Reduction einer Lösung von Knallnatrium mit Zinkstaub Methylamin erhalten.

Selbst für den Fall aber, dass die Auffindung des Formoxims unter den Reductionsproducten der Knallsäure nicht gelingen sollte, scheint mir der Werth der Kenntniss des Formoxims für die Beurtheilung der Constitution der Knallsäure nicht illusorisch zu werden. Möglicher Weise könnte ja der oben gekennzeichnete Reductionsprocess, besonders unter der Annahme, die Knallsäure sei dimoleculares Carbyloxim von der Formel $\text{HON} \begin{smallmatrix} \text{C} \\ \text{C} \end{smallmatrix} \text{NOH}$, eine Anschauung, welche mir gegenwärtig den meisten Anspruch auf Wahrscheinlichkeit zu haben scheint, nur in der oberen Richtung verlaufen; andererseits liegt aber in den Oximen der Methylreihe der erste Fall einer Polymerisationserscheinung bei Oximen vor, und es ist dadurch dem Haupteinwande gegen obige Formel der Knallsäure als eines dimolecularen Carbyloxims die Stütze genommen.

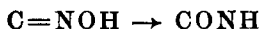
Auf die Auslassungen des Herrn Holleman (Diese Berichte XXIII, 3742) werde ich bei späterer Gelegenheit kurz eingehen. Hier sei nur nochmals hervorgehoben, dass die Spaltung des Knallquecksilbers durch Säure in Ameisensäure und Hydroxylamin



mutatis mutandis eine für die Carbylamine typische Reaction ist:



Die geringen Mengen von gleichzeitig gebildeter Kohlensäure und von Ammoniak finden, wie bereits früher¹⁾ erwähnt, durch Annahme der sogen. Beckmann'schen Umlagerung



ihre einfachste Erklärung.

Zürich, im Februar 1891.

Chem. Laborat. d. Polytechnikums. (Prof. A. Hantzsch.)

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3509.