

äthyl-, propyl- etc. aromatische Jodiniumverbindungen dürfte man kaum auf einem andern als dem vorgezeichneten Wege erhalten — bis jetzt ist mir zum wenigsten die Ueberführung des Dichloräthylphenyljodiniumchlorides in das Aethylphenyljodchlorid durch Behandlung mit Reductionsmitteln nicht gelungen.

Mit dieser vorläufigen Mittheilung bezwecke ich, mir die Darstellung von Jodiniumverbindungen vermittelst der Jodidchloride und Quecksilberalkyle vorzubehalten.

Freiburg i. B., den 28. December 1896.

9. C. Paal und H. Poller: Ueber die Einwirkung des *o*-Nitrobenzylchlorids auf Hydroxylamin.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.]

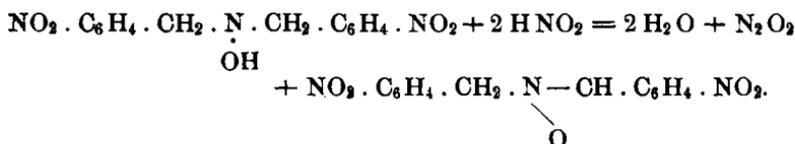
(Eingegangen am 4. Januar.)

Die grosse Reactionsfähigkeit des *o*-Nitrobenzylchlorides gegen Ammoniak, primäre und secundäre Amine berechtigte zu der Annahme, dass es auch mit Hydroxylamin reagiren würde, und zwar konnten je nach Umständen ein, zwei oder drei *o*-Nitrobenzylreste in das Molekül des Hydroxylamins eintreten. Von derartigen Verbindungen resp. deren Reductionsproducten, welche in Orthostellung eine Nitro- bzw. Amidogruppe enthalten, liess sich erwarten, dass sie ein zu ring-synthetischen Versuchen besonders geeignetes Ausgangsmaterial abgeben würden. Unsere Beobachtungen ergaben, dass auch bei Anwendung eines grossen Ueberschusses an Hydroxylamin als Hauptproduct stets Bis-*o*-Nitrobenzylhydroxylamin entsteht. Auf Grund der Untersuchungen von Walder¹⁾, welcher feststellte, dass bei Einwirkung von Benzylchlorid auf Hydroxylamin die beiden Amidwasserstoffe des letzteren durch Benzylreste ersetzt werden, kommt der von uns dargestellten Verbindung die Formel: $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2)_2 : \text{N} \cdot \text{OH}$ zu; sie ist daher als β -Bis-*o*-Nitrobenzylhydroxylamin zu bezeichnen. Essigsäureanhydrid führt den Körper in die Acetylverbindung $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2)_2 : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{COCH}_3$ über.

Durch vorsichtige Reduction der Nitrobase erhielten wir das Bis-*o*-Amidobenzylhydroxylamin $(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2)_2 : \text{N} \cdot \text{OH}$. Salpetrige Säure wirkt oxydirend auf die *o*-Nitrobenzylverbindung ein und erzeugt aus derselben *o*-Nitrobenzyl-*o*-nitroisobenzaldoxim²⁾:

¹⁾ Diese Berichte, 19, 1626, 3287.

²⁾ Behrend und König, Ann. d. Chemie, 263, 188.



Mit dem Studium der Spaltungs- und Condensationsproducte der angeführten Verbindungen sind wir noch beschäftigt und hoffen bald darüber berichten zu können.

Bis-*o*-Nitrobenzylhydroxylamin $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2)_2 : \text{N} \cdot \text{OH}$.

Salzsaures Hydroxylamin (1 Mol.) wurde in möglichst wenig Wasser gelöst, die zur Bindung der Salzsäure nöthige Menge Kaliumcarbonat ($1/2$ Mol.) und *o*-Nitrobenzylchlorid (1 Mol.), in soviel absolutem Alkohol gelöst, hinzugegeben, dass die Mischung beim Erhitzen auf dem Wasserbade klar blieb. Schon nach kurzem Erhitzen beginnt die Abscheidung der neuen Verbindung in kleinen Kryställchen, die sich stetig vermehren. Nach 3–4 stündigem, rückfliessendem Kochen ist die Umsetzung eine vollständige. Man giesst hierauf die Masse in das vierfache Volum Wasser und krystallisirt die Fällung aus verdünntem Alkohol um. Wir erhielten so die Base in gelben, gerippten Krystallen vom Schmp. 124° , welche sich in Wasser und Ligroïn fast gar nicht, mässig in Aether, leichter in heissem Alkohol, Benzol und Eisessig lösen. Aus letzterem Lösungsmittel erhält man bei langsamer Abscheidung die Base in derben, gelben, durchsichtigen Tafeln. Die Ausbeute ist fast quantitativ.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_5$.

Procente: C 55.44, H 4.29

Gef. « « 54.82, 55.26 « 4.79, 4.66.

Die Base giebt mit Salzsäure ein in Alkohol schwer lösliches, in weissen Nadeln krystallisirendes Chlorhydrat, welches durch Wasser in seine Componenten zerlegt wird.

Auch bei Einwirkung eines grossen Ueberschusses von Hydroxylamin auf *o*-Nitrobenzylchlorid entsteht als Hauptproduct die Bis-Verbindung. In der alkoholischen Mutterlauge findet sich ein gelbes basisches Oel, welches voraussichtlich das Mononitrobenzylhydroxylamin enthält, dessen Untersuchung noch aussteht.

Die Acetylverbindung, $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2)_2 : \text{NO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, wurde durch Kochen der Base mit Essigsäureanhydrid dargestellt. Der nach dem Zerlegen des überschüssigen Anhydrides mit Wasser erhaltene krystallinische Rückstand lieferte, aus Benzol-Ligroïn umkrystallisirt, fast farblose gezähnte Krystalle. Die Substanz ist wenig in Aether, leichter in heissem Alkohol, Chloroform und Benzol löslich und schmilzt bei 134° .

Analyse: Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_6$.

Procente: C 55.65, H 4.35.

Gef. « « 55.92, « 4.56.

Bis-*o*-Amidobenzylhydroxylamin, $(\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2)_2 \cdot \text{N} \cdot \text{OH}$.

Die Reduction der Nitroverbindung geschah in alkoholischer Lösung mittels Zinkstaub und Salzsäure bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur. Der Process ist beendigt, wenn eine Probe der Lösung auf Zusatz stark verdünnter Salzsäure klar bleibt. Die neue Base wurde der vom unangegriffenen Zinkstaub befreiten Flüssigkeit nach Zusatz überschüssiger Natronlauge durch Ausschütteln mit Aether entzogen. Sie hinterbleibt nach dem Verdunsten des letzteren als krystallinische Masse, welche durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt und so in schwach gefärbten flachen Nadeln vom Schmp. 142° erhalten wurde, welche leicht von den meisten organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Ligroïn aufgenommen werden. Die Amidoverbindung löst sich leicht in verdünnten Säuren und bildet damit beständige Salze.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$.

Procente: C 69.13, H 6.99.

Gef. « « 68.85, 69.27, 69.32, « 7.92, 7.11, 7.09.

o-Nitrobenzyl-*o*-nitroisobenzaloxim,
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N} - \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NO}_2$.

O

Wie Eingangs bemerkt, wirkt salpetrige Säure auf das Bis-*o*-Nitrobenzylhydroxylamin oxydirend ein unter Bildung der in der Ueberschrift genannten Verbindung. Zu ihrer Darstellung wurde die Nitrobase in Alkohol gelöst, durch Zusatz von Salzsäure in das Chlorhydrat übergeführt und conc. Natriumnitritlösung im Ueberschuss zugegeben. Das in Alkohol nur mässig lösliche Oxydationsproduct scheidet sich zum Theil schon während der Reaction aus, der in Lösung verbliebene Rest wird durch Wasser gefällt. Durch Krystallisation aus Alkohol erhielten wir die Verbindung in gelben glänzenden Nadeln vom Schmp. 150°. Die Ausbeute ist beinahe quantitativ.

Analyse; Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_5$.

Procente: C 55.81, H 3.65, N 13.95,

Gef. « 56.35, 55.90, « 3.96, 4.22 « 14.31, 14.17.