

91. Carl Kjellin und K. G. Kuylenstjerna: Ueber β -*o*-Nitrobenzylhydroxylamin.

(Eingeg. am 2. März; mitgetheilt in der Sitzung von Herrn P. Jacobson.)

Infolge einer Abhandlung von Paal und Poller¹⁾ »Ueber die Einwirkung des *o*-Nitrobenzylchlorids auf Hydroxylamin«, welche uns erst vor wenigen Tagen in die Hand gekommen ist, erlauben wir uns folgende kleine Mittheilung zu machen, die wir sonst im Zusammenhang mit einer noch nicht ganz abgeschlossenen Untersuchung erst später veröffentlichen wollten.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des β -*o*-Nitrobenzylhydroxylamins haben wir hauptsächlich das *o*-Nitrobenzylisobenzaldoxim benutzt, theils aber auch das in der eben genannten Abhandlung beschriebene *o*-Nitrobenzyl-*o*-nitroisobenzaldoxim, welches wir durch Oxydation des Bis-*o*-nitrobenzylhydroxylamins mit Chromsäure in essigsaurer Lösung dargestellt haben, wie Behrend bei dem analogen Fall in der Parareihe verfuhr. Bezüglich der Eigenschaften des Bis-*o*-nitrobenzylhydroxylamins und des daraus gewonnenen Esters, können wir nur die Angabe von Paal und Poller bestätigen.

β -*o*-Nitrobenzylisobenzaldoxim, $C_6H_5CH=N \cdot CH_2C_6H_4NO_2$.



Wurde in gewöhnlicher Weise durch Nitrobenzyliren des Synbenzaldoxims dargestellt. Für die Darstellung ist zu beachten, dass man weniger als die berechnete Menge Natrium nimmt und für die nöthige Reinheit des Ausgangsmaterials sorgt, weil sonst die Ausbeute ganz schlecht werden kann.

Fast farblose Nadeln vom Schmp. 104—105°. Leicht löslich in Benzol und Alkohol, sehr schwer in Ligroin.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_2O_3$.

Procente: N 10.93.

Gef. » » 11.22, 10.95.

β -*o*-Nitrobenzylhydroxylamin, $o\text{-NO}_2C_6H_4CH_2NH \cdot OH$.

Die Spaltung des eben beschriebenen Körpers geht sehr glatt. Zehnminutenlanges Kochen mit so viel zwanzigprocentiger Salzsäure, dass bei der Kochhitze vollständige Lösung eintritt, erwies sich als genügend. Beim Erkalten krystallisirt das Chlorhydrat des Hydroxylamins fast vollständig aus.

Bedeutend widerstandsfähiger ist das *o*-Nitrobenzyl-*o*-nitroisobenzaldoxim. Man nimmt jedesmal nur wenige Gramm in Arbeit und leitet beim Kochen einen kräftigen Dampfstrom durch die Lösung, bis kein *o*-Nitrobenzaldehyd mehr übergeht.

¹⁾ Diese Berichte 30, 60.

Aus heisser Salzsäure scheidet sich das Chlorhydrat beim Erkalten in langen, fast farblosen, unter beginnender Zersetzung nicht scharf bei 185° schmelzenden Nadeln aus. Bei 190° tritt eine heftige Gasentwicklung ein. In kalter Salzsäure ist es sehr schwer löslich, ziemlich leicht in Wasser und Alkohol. Reducirt die Fehling'sche Lösung sehr kräftig.

Die freie Base wurde aus dem Chlorhydrat durch Anrühren mit Sodalösung als ein rein weisses Pulver gewonnen. In Wasser ist es auch beim Erhitzen sehr wenig löslich. In Benzol von 55—60° löst es sich dagegen ziemlich leicht auf und schießt beim Abkühlen in farblosen, seidenglänzenden Nadeln von rechteckigem Durchschnitt aus. Schmilzt ziemlich scharf bei 70° und färbt sich bei 140° dunkelblau. Beim Kochen mit Alkohol tritt eine Veränderung ein, denn die Substanz, die nachher auskrystallisirte, schmolz zwischen 60—100° und färbte sich bei 140° nicht blau. Beim Aufbewahren bräunt sich die freie Base bald.

Analyse: Ber. für $C_7H_8N_2O_3 \cdot HCl$.

Procente: Cl 17.84.

Gef. » » 17.55.

Beim Zusatz von Phenylisocyanat zu der Benzollösung der Base, scheidet sich momentan der Phenyl-*o*-nitrobenzyloxyharnstoff als ein weisses krystallinisches Pulver aus. Aus heissem Benzol feine Nadeln vom Schmp. 141°.

Analyse: Ber. für $NO_2C_6H_4CH_2N \cdot (OH) \cdot CO NH C_6H_5$.

Procente N 14.63,

Gef. » » 14.72.

Mölnlycke und Stockholm, den 26. Februar.

92. A. A. Jakowkin: Ueber die Dissociation des Chlorhydrats in wässriger Lösung bei 0°.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 1. März.)

Göbner¹⁾ machte auf Grund chemischer Daten die Voraussetzung, dass das Chlorhydrat aus Chlorwasserstoff und unterchloriger Säure bestehe. Schiff²⁾ jedoch hielt die von Göbner angeführten Gründe nicht für stichhaltig und zog die Schlussfolgerung, dass kein Grund zur Annahme der Dissociation des Chlorhydrats vorhanden sei. Mir schien es nun, dass die Entscheidung dieser Frage nicht durch chemische, sondern nur durch physikalisch-chemische Methoden

¹⁾ Diese Berichte 8, 287.

²⁾ Ibid. S. 419.