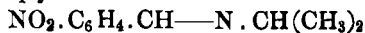


338. Carl Kjellin: Zur Kenntniss der  $\beta$ -substituirtten Hydroxylamine.

I. Ueber die beiden  $\beta$ -Propylhydroxylamine.

Isopropyl-*m*-nitroisobenzaldoxim,



Reines *m*-Nitrobenz-synaldoxim wurde in gewöhnlicher Weise mit Isopropyljodid oder Isopropylbromid alkylirt. Das Jodid reagirt schon in der Kälte, das Bromid erst in der Hitze. Die alkoholische Lösung wird auf dem Wasserbade eingedampft und die zurückgebliebene, braun gefärbte, schmierige Masse auf Thon ausgepresst, dann mit Wasser gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt.

Man erhält auf diese Weise in wenig befriedigender Ausbeute kleine, schöne, gelbe Prismen vom Schmp. 138°, schwer löslich in Aether, leicht in Alkohol und heissem Benzol. Die ätherische Lösung giebt mit Salzsäuregas einen weissen Niederschlag, wodurch sich der Körper als Stickstoffäther charakterisirt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_3\text{N}_2$ .

Procente: N 13.46.

Gef. » » 13.47.

$\beta$ -Isopropylhydroxylamin,  $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$ .

Der eben beschriebene Ester wird durch Kochen mit concentrirter Salzsäure gespalten, was sehr leicht geschieht. Die Lösung, zur vollständigen Entfernung von Nitrobenzaldehyd mit Aether extrahirt und auf dem Wasserbade bis zum Verschwinden des Salzsäuregeruchs eingedampft, hinterlässt das Chlorhydrat als ein gelbes Oel, welches nach längerem Stehen im Exsiccator zu farblosen, äusserst hygroskopischen Krystallnadeln erstarrt. Aus einer wässrigen Lösung erhält man auch beim Eintrocknen im Exsiccator schön ausgebildete Prismen. Der Schmp. liegt nicht ganz scharf bei 55°.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{NOCl}$ .

Procente: Cl 31.53.

Gef. » » 31.30, 31.31.

Aus dem Chlorhydrat stellt man die freie Base dar durch Zerlegen mit etwas weniger, als der berechneten Menge Natrium, in absolutem Methylalkohol gelöst. Die von Kochsalz abfiltrirte Lösung wird in einen Fractionirkolben mit langem Hals gebracht, und der Alkohol im Vacuum bei niedrigem Druck entfernt. Ist dies geschehen, so erhitzt man im Wasserbad auf 40° (25 mm Druck), bei welcher Temperatur die freie Base anfängt zu sublimiren; sie setzt sich hierbei im Kolbenhals, welchen man zweckmässig etwas abkühlt, in mehreren Centimeter langen, weissen, seideglänzenden Nadeln ab.

Die freie Base schmilzt bei  $87^{\circ}$  und ist im Wasser und Alkohol sehr leicht löslich, dagegen schwer in Benzol und Aether. Aus heissem Ligroïn, worin sie sich jedenfalls sehr spärlich löst, wurden schön ausgebildete Prismen erhalten.

An der Luft zieht sie Feuchtigkeit an und beim Aufbewahren im offenen Gefäss verflüchtigt sie sich bald. Bei starkem Erhitzen tritt Zersetzung unter Verkohlen ein. Sie reducirt die Fehling'sche Lösung sehr kräftig.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktmethode ergab:

Berechnetes Molekulargewicht 75, gefundenes 73.

#### Isopropyloxyharnstoff, $C_3H_7 \cdot (OH) \cdot N \cdot CO \cdot NH_2$ .

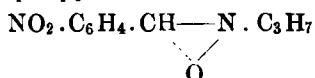
Entsteht beim Zusatz einer concentrirten Kaliumcyanatlösung zu einer stark abgekühlten Lösung von Isopropylhydroxylamin in wenig Methylalkohol. Man setzt Aether hinzu, filtrirt vom Kochsalz und dampft bei gelinder Temperatur bis zu beginnender Gasentwicklung auf dem Wasserbade ein und trocknet dann im Exsiccator. Aus Wasser oder Alkohol, worin der Harnstoff äusserst leicht löslich ist, krystallisirt er in breiten Nadeln, welche unter beginnender Zersetzung bei  $104-106^{\circ}$  schmelzen. In Aether sind dieselben unlöslich. Mit  $FeCl_3$  geben sie eine sehr schöne, rothstichige, blaue Färbung.

Analyse: Ber. für  $C_4H_{10}N_2O_2$ .

Procente: N 23.73.

Gef. » » 24.14.

#### Normalpropyl-*m*-uitroisobenzaldoxim,



Die Darstellung und Reinigung ist dieselbe wie bei der entsprechenden Isopropylverbindung. Die Ausbeute ist aber hier eine sehr geringe.

Der Ester bildet kleine, gelbe Nadeln vom Schmp.  $65^{\circ}$ , ist äusserst löslich in Alkohol und Aether, etwas weniger in Benzol, schwer löslich in Ligroïn. Die ätherische Lösung giebt mit trockner Salzsäure einen Niederschlag.

Analyse: Ber. für  $C_{10}H_{12}O_3N_2$ .

Procente: N 13.46.

Gef. » » 13.18.

#### Normalpropylhydroxylamin, $C_3H_7 \cdot NH \cdot OH$ .

Das Chlorhydrat erhält man durch Spalten des Oximesters als ein gelbes, weder in der Kältemischung noch bei längerem Stehen erstarrendes Oel.

Wegen der Leichtlöslichkeit der freien Base in Aether ist die Isolirung derselben sehr einfach<sup>1)</sup>. Man löst das Chlorhydrat in wenig Wasser auf, giebt Pottasche im Ueberschuss hinzu und extrahirt den Brei mit Aether. Beim Abdunsten des Aethers im Vacuum erhält man das wasserfreie Normalpropylhydroxylamin in Form von weissen Nadeln, welche unzersetzt etwas unscharf bei 46° schmelzen.

Die Verbindung ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin, leicht löslich, reagirt basisch und wirkt auf die Fehling'sche Lösung stark reducirend ein. Wie die Isoverbindung ist sie sehr flüchtig und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter Verkohlen.

*n*-Propyl-allyl-oxythioharnstoff,  $C_3H_7(OH).N.CS.NH.C_3H_5$ .

Wird aus dem Hydroxylamin und Allylsenöl in Gestalt von bei 53—54° schmelzenden Nadeln erhalten. Dieselben geben mit Eisenchlorid eine grünblaue Färbung.

Analyse: Ber. für  $C_7H_{14}N_2OS$ .

Procente: S 18.62.

Gef. » » 18.92.

## II. Ueber die Spaltung der $\beta$ -Aethylhydroxylamine mit Salzsäure im Rohr.

Schon vor 4 Jahren habe ich gefunden<sup>2)</sup>, dass bei der Spaltung von  $\beta$ -Methyl- und  $\beta$ -Aethyl-Hydroxylamin mit Salzsäure im Rohr bei 200° in reichlicher Menge Ammoniak entsteht, und ich sprach damals die Vermuthung aus, dass die Spaltung nach folgender Gleichung vor sich geht:



Eine Beobachtung von Lossen<sup>3)</sup>, die scheinbar in Widerspruch mit der meinigen steht, hat mich veranlasst, den Spaltungsvorgang etwas gründlicher zu studiren.

Der genannte Forscher erhielt durch Aethyliren von  $\alpha$ -Aethylhydroxylamin ( $NH_2.OC_2H_5$ ) einen Körper, welcher die Zusammensetzung  $C_2H_5NHOC_2H_5$  besass. Beim Erhitzen desselben mit Salzsäure im Rohr auf 170° entwich beim Oeffnen des Rohres ein mit grüner Flamme brennendes Gas. Wenn dasselbe nun wirklich Aethylchlorid war, wie Lossen vermuthete, sollte jetzt wenigstens theilweise  $\beta$ -Aethylhydroxylamin im Rohr vorhanden sein<sup>4)</sup>. Als er dasselbe weiter auf 210° erhitzte, erhielt er, neben verkohlter Substanz, eine schmierige Masse, welche kein Ammoniak enthielt, dagegen Aethyl-

<sup>1)</sup> Diese Methode ist auch zur Darstellung von kleinen Mengen wasserfreien Methylhydroxylamins verwendbar.

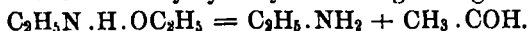
<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 2380.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 252, 238.

<sup>4)</sup> Behrend und Leuchs, Ann. d. Chem. 257, 213.

amin, wie aus der Analyse des daraus gewonnenen Platindoppelsalzes hervorgeht. Die Spaltung ist mithin in anderer Weise verlaufen, als man wohl erwarten könnte.

Hr. Professor Lossen hat nun brieflich folgende Zersetzungsgleichung für sein  $\alpha$ -Diäthylhydroxylamin vorgeschlagen:



Dieselbe erklärt, warum nicht Ammoniak entstanden ist, und gewinnt dadurch an Wahrscheinlichkeit, weil sie mit der bei dem Hydroxamsäureester  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{OH}) \cdot \text{NOC}_2\text{H}_5$  beobachteten Spaltung in Aldehyd und Hydroxamsäure analog ist.

Ich habe die Versuche in folgender Weise angeordnet: das betreffende Hydroxylamin, von welchem 1 bis 2 g zur Verwendung kamen, wurde mit der dreifachen Menge concentrirter Salzsäure 3 Stunden lang auf  $210\text{--}220^\circ$  erhitzt. Die Menge des gebildeten Ammoniaks wurde nach dem Abdestilliren mit Natronlauge titrimetrisch bestimmt.

$\beta$ -Methylhydroxylamin. Von der Reinheit des angewandten Präparates habe ich mich zuerst durch eine Chlorbestimmung überzeugt.

Analyse: Ber. für  $\text{CH}_3 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{HCl}$ .

Procente: Cl 42.17.  
Gef. » » 42.08.

Beim Oeffnen des Rohres, in welchem etwas Druck vorhanden war, traten stechende, aber in verdünntem Zustande aromatisch riechende Dämpfe auf. Der Inhalt war nur etwas bräunlich gefärbt.

Analyse: Ber. für  $\text{CH}_3 \cdot \text{NOCl}$ .

Procente:  $\text{H}_3\text{N}$  20.38.  
Gef. » » 18.78.

Die Analyse des Platindoppelsalzes gab:

Analyse: Ber. für  $\text{Am}_2\text{PtCl}_6$ .

Procente: Pt 43.86.  
Gef. » » 43.86.

Durch mikroskopische Untersuchung des Platinsalzes konnten auch nicht spurenweise die charakteristischen Krystalle von  $(\text{CH}_3\text{NH}_2)_2\text{PtCl}_6$  nachgewiesen werden.

$\beta$ -Aethylhydroxylamin. Aethylamin war nicht entstanden, der Röhreninhalt theilweise verkohlt.

Analyse: Ber. für  $\text{Am}_2\text{PtCl}_6$ .

Procente: Pt 43.86.  
Gef. » » 43.66.

$\beta$ -Benzylhydroxylamin. Das Benzylhydroxylamin wurde zuerst analysirt.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_7\text{H}_7 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{HCl}$ .

Procente: Cl 22.01.  
Gef. » » 21.87.

Im Rohr war Druck vorhanden. Der Inhalt war stark verkohlt. Es waren reichliche Mengen von Benzoësäure entstanden. Benzylamin war nicht gebildet.

Analyse: Ber. für  $C_7H_{10}NOCl$ .

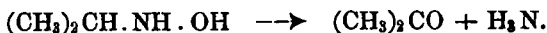
Procente:  $H_3N$  10.66.

Gef. » » 7.48.

Bei einem Rohr, das nur zwei Stunden auf  $190^{\circ}$  erhitzt war, roch der Inhalt intensiv nach Benzaldehyd.

$\beta$ -o-Nitrobenzylhydroxylamin. Es war keine andere Base als Ammoniak entstanden.

$\beta$ -Isopropylhydroxylamin. Da ich unter den Spaltungsproducten des Methyl- und Aethyl-Hydroxylamins den vermutheten Aldehyd nicht, wenigstens nicht mit Sicherheit, nachweisen konnte, stellte ich mir das oben beschriebene Isopropylhydroxylamin dar, in der Hoffnung, Aceton, welches hier statt Aldehyd entstehen sollte, nachweisen zu können.



Dies gelang mir zwar nicht, dagegen erhielt ich unzweifelhaft das Condensationsproduct desselben, das Mesityloxyd.

Der Röhreninhalt war stark verkohlt und besass einen angenehmen Geruch. Es war Druck vorhanden. Isopropylamin war, wie durch die mikroskopische Untersuchung des Platindoppelsalzes nachgewiesen wurde, nicht entstanden.

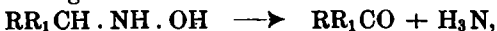
Analyse: Ber. für  $C_3H_{10}NOCl$ .

Procente:  $NH_3$  15.25.

Gef. » » 11.27.

Beim Destilliren des Spaltungsproducts mit Natronlauge gingen mit den Ammoniakdämpfen in geringen Mengen in Wasser unlösliche Oeltropfen von ausgesprochenem pfefferminzartigem Geruch über. Dass in denselben Mesityloxyd vorlag, ist wohl kaum anzuzweifeln. Dagegen erhielt ich, als ich das Chlorhydrat des Propylhydroxylamins der trocknen Destillation unterwarf, in reichlicher Menge Aceton, welches durch Ueberführung in Acetoxim näher charakterisirt wurde. Aus dem kohligen Rückstand wurde von Wasser nur Ammoniumchlorid ausgezogen.

Wie aus obigen Versuchen wohl hervorgeht, zerfallen die  $\beta$ -Monoalkylhydroxylamine, unter den gegebenen Bedingungen, hauptsächlich nach der Gleichung:



aber keineswegs quantitativ. Bei Methylhydroxylamin, wo kein Verkohlen eingetreten war, nähert sich zwar die erhaltene Menge Ammoniak der berechneten, weicht aber in anderen Fällen bedeutend davon ab.

Würzburg, den 27. Juli 1897.