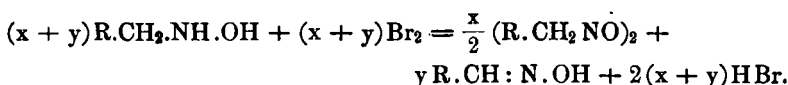


339. Carl Kjellin und K. G. Kuylenstjerna:
 Ueber eine neue Bildungsweise der Bisnitrosylbenzyle.

Die von Behrend¹⁾ und seinen Mitarbeitern, theils durch Oxydation von β -Benzylhydroxylamin, theils auch durch Zersetzung der Nitroverbindungen von β -Benzylhydroxylaminen unter passenden Bedingungen erhaltenen Bisnitrosylbenzyle, lassen sich, wie wir gefunden haben, durch Einwirkung von Bromwasser auf die wässrige Lösung der Chlorhydrate der β -Benzylhydroxylamine auf sehr einfache Weise darstellen.

Ausser den Bisnitrosylen entstehen hierbei auch noch Oxime und der ganze Reactionsvorgang wird durch folgende Gleichung ausgedrückt



Wie Brom wirkt im Allgemeinen auch Chlor. Dass in erster Hand das Halogen an Stickstoff substituierend eintritt: $R.CH_2.NH.OH + h_2 = R.CH_2.Nh.OH$ ($h = \text{Halogen}$), ist wohl anzunehmen, und es ist uns sogar in einem Fall gelungen, wenn auch nur in unreinem Zustande, ein wohl als solches zu betrachtendes Zwischenproduct zu fassen.

Chlor und β -Benzylhydroxylamin.

Leitet man in eine gut abgekühlte wässrige Lösung des β -Benzylhydroxylamins oder dessen Chlorhydrats Chlor ein, so scheiden sich bald leichte, unter dem Mikroskop aus kleinen Säulen bestehende, grünlich gefärbte Flocken aus. Bei zu langem Einleiten, oder wenn man nicht für die nöthige Abkühlung sorgt, bilden sich auch gelbe Oeltropfen.

Nach dem Waschen mit kaltem Wasser, Abpressen auf einer Thonplatte und Trocknen im Exsiccator, erhält man ein weisses Pulver, das sich als stark chlorhaltig erwies und unscharf bei etwa 73° in eine, an den Wänden des Schmelzrohres haftende schmierige Masse verwandelt wird, welche bei 110° unter gleichzeitiger Zersetzung schmilzt. Das Anfangs absolut trockene Pulver verwandelt sich beim Aufbewahren bald in ein dunkel gefärbtes Oel.

In Wasser ist der chlorhaltige Körper unlöslich und beim Kochen damit entwickeln sich stechende Dämpfe, die gleichzeitig nach Benzaldehyd und Benzylchlorid riechen. Salzsäure spaltete beim Kochen Hydroxylamin ab. In heissem Methylalkohol löst er sich ziemlich

¹⁾ Behrend und König, Ann. d. Chem. 263, 212, 221, 347; Behrend und Nissen, Ann. d. Chem. 269, 398.

leicht auf und beim Abkühlen erhält man kleine, chlorfreie Krystalle, welche bei 128—129° schmelzen. Der grösste Theil der Substanz war aber in Benzaldoxim verwandelt. Aus Chloroform, worin er sich leicht unter Chlorwasserstoffabspaltung auflöst, wurde ebenfalls, nebst etwas Oel, welches ausser Benzaldoxim auch ein indifferentes Oel enthielt, dieselbe bei 129° schmelzende Verbindung erhalten, welche sich als identisch mit dem Bisnitrosylbenzyl Behrends¹⁾ erwies. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für $(C_6H_5 \cdot CH_2NO)_2$.

Procente: N 11.57.

Gef. » » 11.40.

Die Zusammensetzung des chlorhaltigen Körpers ist eine wechselnde. Von den zahlreichen, ausgeführten Analysen führen wir nur folgende an:

Analyse: Ber. für $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot N \cdot (Cl) \cdot OH$.

Procente: N 8.92, Cl 22.36.

Gef. » » 10.11, » 9.98, 8.32.

$(C_6H_5 \cdot CH_2NO)_2$ verlangt 11.57 pCt. Stickstoff.

Es besteht also wohl aus einem Gemisch von Bisnitrosylbenzyl und β -Benzylchlorhydroxylamin, welche letztere Verbindung beim Lösen in Chloroform theils in Bisnitrosyl und theils in Benzaldoxim überging. (Das gleichzeitige Entstehen eines indifferenten Oels erklärt sich dadurch, dass die Lösung des Bisnitrosylbenzyls in Chloroform, bei der Einwirkung von Salzsäure eben in ein solches übergeht.)

Darstellung von Bisnitrosylbenzyl.

Um diesen Körper nach unserer Methode zu gewinnen, verfährt man in folgender Weise. Zu dem in etwa 50 Theilen Wasser gelösten Chlorhydrat des β -Benzylhydroxylamins, setzt man in kleinen Portionen und unter stetigem Umrühren Bromwasser hinzu, bis dasselbe im geringen Ueberschuss vorhanden ist. Das Bisnitrosyl scheidet sich als ein weisser, voluminöser Niederschlag aus, welcher nach dem Waschen mit Alkohol und Aether absolut rein ist. Ausbeute gut.

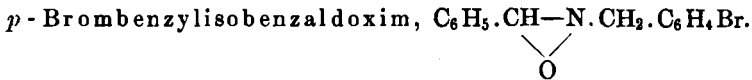
Bisnitrosyl-*p*-nitrobenzyl.

Diese von Behrend und König²⁾ entdeckte Verbindung wird in derselben Weise, wie das Bisnitrosylbenzyl durch Fällung des *p*-Nitrobenzylhydroxylaminchlorhydrats mit Bromwasser dargestellt. Der Niederschlag besteht aus einem Gemisch von *p*-Nitrobenzaldoxim und Bisnitrosylnitrobenzyl. Nach dem Waschen mit Alkohol und Aether ist das Bisnitrosyl rein. Ausbeute wenigstens 60 pCt. der Theorie.

¹⁾ Behrend und König, Ann. d. Chem. 263, 216.

²⁾ Ann. d. Chem. 263, 346.

Aus dem Gemisch von Alkohol und Aether wird durch Abdampfen fast reines *p*-Nitrobenzaloxim gewonnen, und aus dem wässrigen Filtrat kann noch eine kleine Menge Oxim durch Aether ausgezogen werden.



Synbenzaloxim wird in gewöhnlicher Weise, unter Benutzung von *p*-Brombenzylbromid, welches heiss gelöst wird, alkylirt. Wenn eine herausgenommene Probe kaum mehr nach Brombenzylbromid riecht, was nach kurzer Zeit der Fall ist, wird viel Wasser hinzugegeben, wobei die theoretische Menge Oximester ausfällt. Dieselbe enthält oft ziemlich viel Sauerstoffester beigemengt, welcher sehr leicht durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, worin er, im Gegensatz zu dem Stickstoffester, auch in der Kälte leicht löslich ist, entfernt werden kann.

Grosse, schiefwinkelige Tafeln vom Schmp. 128°.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}NOBr$.

Procente: Br 27.58.

Gef. » » 27.72.

p-Brombenzylhydroxylamin, $BrC_6H_4 \cdot CH_2 \cdot NH \cdot OH$.

Das Spalten des Brombenzylisobenzaloxims geht, wegen der Schwerlöslichkeit dieses Esters in Salzsäure, etwas langsam. Man nimmt etwa die 15-fache Menge concentrirter Salzsäure und kocht bis alle Oeltropfen verschwunden sind. Die völlig ungefärbte Lösung scheidet beim Abkühlen das Chlorhydrat der Base in kleinen, glänzenden Blättchen ab, die ohne weitere Behandlung rein sind. Sie schmelzen unscharf unter Zusetzung bei 188°.

Analyse: Ber. für $C_7H_9BrNOCl$.

Procente: Cl 15.02.

Gef. » » 14.81.

Die freie Base wurde aus dem Chlorhydrat durch Anrühren mit Sodalösung als ein weisses Pulver gewonnen. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Methylalkohol und heissem Benzol und krystallisirt aus letzterem in kleinen Nadeln, welche unscharf bei 85° schmelzen.

Bisnitrosyl-*p*-brombenzyl, $(BrC_6H_4 \cdot CH_2NO)_2$.

Das Bisnitrosyl-*p*-brombenzyl fällt, mit ungefähr der gleichen Menge *p*-Brombenzaloxim gemischt, beim Zusatz von Bromwasser zu der Lösung des Hydroxylamins, aus. Das mit Wasser und Aether gewaschene Rohproduct ist ganz rein.

Durch Umkrystallisiren aus heissem Chloroform werden sehr schöne, flächenreiche, wasserhelle, kurze Prismen erhalten, welche unter Zersetzung, nicht ganz scharf bei 137—138° schmelzen. In Alkohol, Benzol und Aether sind sie äusserst wenig löslich, lösen sich aber in 13 Theilen kochenden Chloroforms.

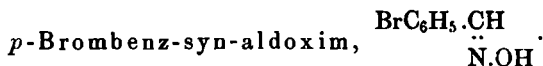
Durch längeres Kochen mit Alkohol spaltet sich das Bisnitrosyl in zwei Molekeln Oxim, dagegen wird es durch Kochen mit concentrirter Salzsäure und mit Natronlauge nur sehr allmählich angegriffen. Durch mehrtägiges Stehen mit 10-procentiger Natronlauge wird es, aber nur, wenn es sehr fein zerrieben ist, unter Oximspaltung aufgelöst, und zwar entsteht dabei ein Gemisch von einem hochschmelzenden und einem tiefer schmelzenden Oxim. Das hochschmelzende, ohne weiteres als Syn-configuration zu bezeichnen, wird nach starkem Verdünnen der erhaltenen alkalischen Lösung durch Kohlensäure ausgefällt, und aus der Lösung kann nachher Anti-oxim ausgezogen werden. Neutralisirt man statt mit Kohlensäure mit einer Mineralsäure, fällt natürlich nur Anti-oxim aus.

Viel vortheilhafter, als mit wässriger Natronlauge wird die Spaltung mit einer methylalkoholischen Natriumlösung ausgeführt, und zwar in der Weise, dass man auf 1 Gramm-Molekül Bisnitrosyl-*p*-brombenzyl 4 Gramm-Atome Natrium nimmt und gelinde erwärmt, wobei die Auflösung leicht und normal vor sich geht.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}N_2Br_2O_2$.

Procente: C 42.00, H 3.0, Br 40.00.

Gef. » » 47.71, » 3.1, » 39.93.



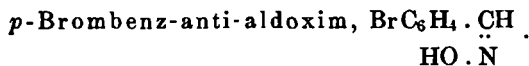
Bequemer und in reinerem Zustande, als nach oben angegebener Methode erhält man das Syn-oxim aus dem entsprechenden Anti-oxim, welches sich genau in derselben Weise wie alle anderen aromatischen Anti-oxime, in Syn-oxim umlagern lässt.

Durch Umkrystallisiren aus Essigester, worin es in der Hitze leicht löslich ist, werden breite, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 157° erhalten. Dieselben lösen sich leicht in Alkohol, Benzol und Aether.

Analyse: Ber. für $\text{BrC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} : \text{OH}$.

Procente: C 42.00, H 3.00, Br 40.00.

Gef. » » 42.03, » 2.80, » 39.98.



Fällt, wie angegeben ist, beim Ansäuern der alkalischen Auflösung des Bisnitrosyl-*p*-brombenzyls aus.

Aus heissem Ligroin umkrystallisirt, bildet das Oxim farblose Nadeln, welche bei 108° schmelzen und in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Ligroin, äusserst leicht löslich ist.

Analyse: Ber. für $\text{BrC}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{OH}$.

Procente: N 7.00.

Gef. » » 7.31.

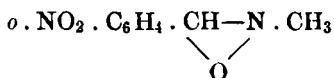
Bisnitrosyl-*o*-nitrobenzyl, $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{NO})_2$.

Die Darstellungsmethode aus *o*-Nitrobenzylhydroxylamin¹⁾ ist dieselbe wie bei den schon beschriebenen Bisnitrosylverbindungen.

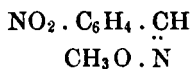
Das mit Alkohol und Aether gewaschene Rohproduct bildet ein fast weisses Pulver, welches unter Zersetzung bei 141° schmilzt. In allen gewöhnlichen Lösungsmitteln ist es so gut wie unlöslich. Aus heissem Chloroform, welches es auch nur äusserst spärlich aufnimmt, scheiden sich beim Erkalten kleine, gelbliche Blättchen aus.

Das Bisnitrosylnitrobenzyl wird von kochender Salzsäure nur sehr allmählich in Aldehyd und Hydroxylamin gespalten. Von wässriger Natronlauge wird es auch nicht allzuschnell angegriffen, ist aber gegen dieses Agens bedeutend weniger widerstandsfähig, als die entsprechende *p*-Bromverbindung.

1 Gramm-Molekel des Körpers wurde mit einer alkoholischen Lösung von 1 Gramm-Molekel Natrium erwärmt, wobei sich bald alles mit gelbrother Farbe auflöste, und nach dem Abkühlen mit der berechneten Menge Methyljodid versetzt. Als Reactionsproduct resultirte ein Gemisch der beiden von H. Goldschmidt und Rietschoten²⁾ dargestellten Ester.



Schmelzpunkt 92° .



Schmelzpunkt 58° .

Isoximester war in überwiegender Menge entstanden.

Analyse: Ber. für $(\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{NO})_2$.

Procente: N 16.86.

Gef. » » 17.13, 17.13.

Würzburg und Stockholm, Mitte Juli 1897.

¹⁾ Kjellin und Kuylenstjerna, diese Berichte 30, 517.

²⁾ Diese Berichte 26, 2100.