

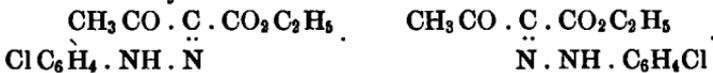
Lösung mit Kohlensäure oder Schwefelsäure gefällt giebt einen und denselben Körper.

Um nun diese Isomerieerscheinung zu deuten, kann man natürlich, wie E. v. Meyer bei den verwandten Körpern aus Cyanessigester gethan hat, sie im Sinne der Structurisomerie auffassen, z. B.:



Für die wahre Azoformel des direct entstandenen Körpers sollte nun eben die Bildungsweise sprechen.

Mit wenigstens demselben Rechte kann man sie aber wohl auch als stereoisomere Hydrazone betrachten.



Hierfür sprechen folgende Gründe:

1) dass niemals isomere Körper bei den symmetrisch gebauten Molekeln, nämlich bei den ganz ähnlichen Condensationsproducten von Malonitril¹⁾ und Malonsäure aufgefunden worden sind,

2) dass Diazoniumsalz nicht mit dem alkylirten Acetessigester oder Cyanessigester²⁾ reagirt,

3) dass endlich beide Isomeren genau dieselbe Farbe besitzen, was vielleicht nicht der Fall wäre, wenn die eine ein Hydrazone, die andere eine Diazoverbindung darstellte.

Würzburg. Laboratorium von Prof. Hantzsch.

354. Carl Kjellin: Ueber die Einwirkung von Brom auf β -Benzylhydroxylamine und die Constitution der Bisnitrosylbenzyle.

(Eingegangen am 11. August).

Gemeinschaftlich mit Kuylenstjerna³⁾ habe ich gezeigt, dass Brom und β -Benzylhydroxylamine unter gleichzeitiger Bildung von Bisnitrosylbenzylen und Oximen mit einander reagiren. Ich habe nun diese Reaction quantitativ verfolgt und, um zu erfahren, ob dieselbe nicht von der Verdünnung beeinflusst wird, Versuche bei verschiedenen Concentrationen ausgeführt.

Bei jedem Versuch kamen 1 bis 2 g Chlorhydrat von dem betreffenden Hydroxylamin zur Verwendung. Die wässrige Lösung

¹⁾ Schmidtman, diese Berichte 29, 1175.

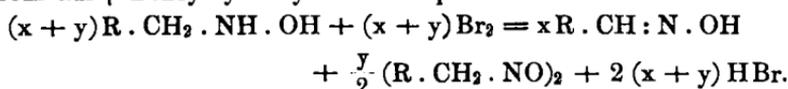
²⁾ Siehe die citirte Abhandlung von Krückeberg.

³⁾ Diese Berichte 30, 1896.

wurde dann mit concentrirtem Bromwasser, bis zum geringen Ueberschuss, vermittels einer Bürette gefällt und der Niederschlag abfiltrirt und entweder zuerst getrocknet und gewogen oder direct in einem Becherglas mit Aether gewaschen, bis das zurückgebliebene Bisnitrosyl den richtigen Schmp. besass. Aus dem Aether wurde das Oxim erhalten. In einigen Fällen wurde auch die in dem wässrigen Filtrat vorhandene, kleine Oximenge mit Aether ausgezogen, was aber nur schwer vollständig gelingt.

Hydroxylaminchlorhydrat	Concentration	Bisnitrosyl pCt. v. d. Theorie	Oxim pCt. v. d. Theorie	Niederschlag pCt. v. d. Theorie	Gesamtausbeute pCt. v. d. Theorie
<i>o</i> -Nitrobenzyl-	1:50	54, 45	—, —	93, —	
»	1:100	20.8, 27, 65	76.5, —	87.5, —	97.4 ¹⁾ , —
»	1:250	65, 65	—, —	—, —	
<i>p</i> -Nitrobenzyl-	1:40	61, —	—, —	—, —	
»	1:100	70, —	—, —	87, —	
<i>p</i> -Brombenzyl-	1:40	45, —	—, —	—, —	
»	1:100	50.9, 52.4	46.7, —	—, 89	97.5 —
»	1:130	62.7, —	—, —	87, —	
β -Benzyl-	1:40	76, —	—, —	—, —	
»	1:100	73, —	—, —	—, —	

Das aus der ätherischen Lösung gewonnene Oxim besass absolut oder fast absolut den richtigen Schmelzpunkt, und die Verunreinigungen konnten quantitativ nur sehr gering sein. Etwas weniger rein war natürlich das aus dem Filtrat gewonnene Oxim. Jedenfalls handelt es sich hier um eine sehr glatt verlaufende, chemische Reaction und man darf wohl sagen, dass folgende Gleichung ein exacter Ausdruck ist für die Gesamtreaction, welche sich bei der Einwirkung von Brom auf β -Benzylhydroxylamine abspielt.



Die Bisnitrosyle spalten sich unter der Einwirkung von Alkalien, oder sogar beim Kochen mit Alkohol glatt in zwei Moleküle Aldoxim. Hauptsächlich auf Grund dieser Thatsachen hat Behrend

den Bisnitrosylen die Formel $R \cdot CH_2 \cdot N \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} N \cdot CH_2 \cdot R$ zugeschrieben.

Leider scheint die Behrend'sche Formel, so wohlbegründet sie auch ist, nicht allgemein angenommen worden zu sein.

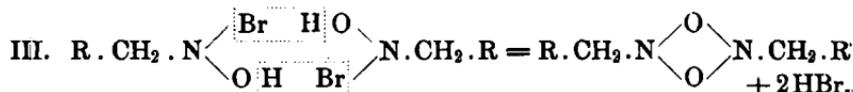
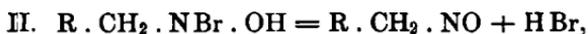
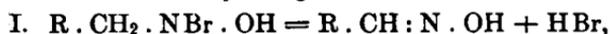
Den glatten Zerfall der Bisnitrosyle in Oxim, unter der Einwirkung eines neutralen Körpers, habe ich auch in einem anderen Fall be-

¹⁾ Gesamtausbeute = Niederschlag + dem in dem wässrigen Filtrat vorhandenen Oxim.

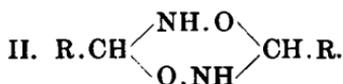
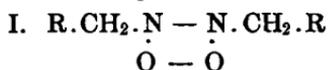
obachtet. Sämmtliche von mir untersuchte Bisnitrosyle lösen sich bei etwa 105° sehr leicht in Nitrobenzol auf und nach dem Abdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt prachtvoll krystallisirtes Oxim in einer Ausbeute von über 80 pCt. Ausser Oxim war, wie es schien, auch Nitril entstanden offenbar durch Wasserabspaltung aus Syn-aldoxim.

Die synthetischen Methoden, welche Behrend zur Darstellung seiner Bisnitrosyle benutzte, waren dagegen derart, oder sie verliefen so wenig glatt, dass man aus denselben keinen Schluss auf die Constitution der Bisnitrosyle ziehen konnte. Dagegen scheint mir wohl die von Kuylenstjerna und mir benutzte Methode so beschaffen zu sein, dass sie erlaubt, Schlüsse auf die Constitution zu ziehen.

Unter der Voraussetzung, dass zuerst ein Benzylbromhydroxylamin entsteht, was kaum zu bezweifeln ist, kann die darauf folgende Bromwasserstoffabspaltung in dreierlei Weise vor sich gehen:



Die erste Gleichung führt also zum Oxim, welches ja auch factisch entsteht, und die Gleichung III veranschaulicht die Entstehung der Behrend'schen Atomcomplexe. Betrachten wir vorläufig dieselbe als ausgeschlossen, so kommt Gleichung II mit in Betracht, und das Bisnitrosyl muss durch Polymerisation von monomolekularem Nitrosyl entstanden sein. Ein solches Polymerisationsproduct nun, wenn man ins Auge fasst, dass es Stickstoff in directer Verbindung mit Sauerstoff haben muss und ausserdem dimolekular ist, kann nur folgende zwei Zusammensetzungen besitzen



Die erste Formel kann nicht in Betracht kommen, da sie in keiner Weise mit den Eigenschaften der Bisnitrosyle sich vereinigen lässt. Was die Formel II betrifft, so wäre sie durch eine ziemlich durchgreifende Atomverschiebung entstanden; wenn eine solche stattfindet, ist es doch am wahrscheinlichsten, dass sie zu der beständigen Oximgruppierung führt. Ausserdem ist es sehr fraglich, ob ein Körper von dieser Constitution beim Spalten Oxim geben würde.

Es bleibt, wie es mir scheint, keine andere Formel als die Behrend'sche übrig.

Würzburg, den 10. August 1897.