

611. J. v. Braun und R. Schwarz: Ueber Harnstoffoxime.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 27. October 1903.)

Die Cyangruppe in den Cyanamiden $R_2(H_2)N.CN$ besitzt — soweit bisherige Versuche erkennen lassen — dasselbe Additionsvermögen, wie in den Nitrilen $R.CN$: der Bildung von Amidon $R.CO.NH_2$ (durch Addition von Wasser), von Thioamidon $R.CS.NH_2$ (durch Aufnahme von Schwefelwasserstoff), von Imidoäthern $R.C(:NH).OC_2H_5$ (durch Anlagerung von Alkohol), von Amidinen $R.C(:NH).NH_2(R_2)$ (durch Addition von Ammoniak resp. von Aminen) bei diesen, entspricht bei jenen die Bildung von Harnstoffen $R_2(H_2)N.CO.NH_2$, Thioharnstoffen $R_2(H_2)N.CS.NH_2$, Isoharnstoffen $R_2(H_2)N.C(:NH).OC_2H_5$ und Guanidinen $R_2(H_2)N.C(:NH).NH_2(R_2)$. Es schien uns interessant, diese Analogie durch das Studium weiterer Additionsreactionen zu vervollständigen, und wir haben uns in erster Linie dem Verhalten der Cyanamide gegen Hydroxylamin zugewandt. Ueber das Resultat der bisherigen, noch nicht ganz abgeschlossenen Versuche möchten wir heute schon kurz berichten, da der Eine von uns (S.) an der weiteren Mitarbeiterschaft aus äusseren Gründen verhindert ist.

Nitrile liefern bekanntlich durch Aufnahme der Elemente des Hydroxylamins Amidoxime $R.C(:N.OH).NH_2$, eine Klasse von Körpern, die, wie die ausführlichen Untersuchungen Tiemann's und seiner Schüler gezeigt haben, das Ausgangsmaterial für eine überaus grosse Anzahl von Derivaten bilden. Bei einem gleichartigen Verhalten der Cyanamide gegen Hydroxylamin ist die Bildung von Harnstoffoximen $R_2(H_2)N.C(:N.OH).NH_2$ zu erwarten, einer Klasse von Körpern, deren Repräsentanten bis jetzt kaum bekannt sind¹⁾, und bei denen sich gleichfalls eine grosse Mannigfaltigkeit von Reactionen und Derivaten voraussehen lässt.

Unsere Versuche ergaben bis jetzt Folgendes:

Monosubstituirte Cyanamide (z. B. $C_6H_5.NH.CN$) reagiren mit Hydroxylamin so heftig, dass es bislang nicht möglich war, einen ge-

¹⁾ Das aus salzsaurem Hydroxylamin und Cyanamid entstehende, leicht zersetzliche »Oxyguanidin« CH_5N_3O (Prätorius, Journ. für prakt. Chem. [2] 21, 132 [1880]) und der durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Thio-carbanilid erhaltene Körper von der Zusammensetzung eines Diphenylharnstoffoxims (Stollé, diese Berichte 32, 2238 [1899]) sind bis jetzt nur ganz wenig untersucht.

nauen Einblick in den Verlauf der Reaction zu gewinnen. Sehr glatt hingegen findet die Einwirkung von Hydroxylamin auf disubstituirte Cyanamide statt, und sie führt der Erwartung gemäss zu Verbindungen, welche durch Vereinigung der Componenten im molekularen Verhältniss zu Staude kommen. Rein dargestellt wurden bis jetzt drei Repräsentanten der neuen Körperklasse:

1. $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CN})\text{NH}_2\text{OH}$. Setzt man 1 Mol.-Gew. Methylphenyl-

cyanamid zu einer methylalkoholischen Lösung von etwas mehr als 1 Mol.-Gew. freiem Hydroxylamin, so beginnt alsbald bei Zimmer-temperatur eine Reaction, die sich durch Erwärmung und Gelbfärbung der Flüssigkeit kundgibt. Wird nach einigem Stehen eingedampft, so resultirt als Rückstand eine von etwas Oel durchtränkte Krystallmasse, die sich leicht in Alkohol, leicht in heissem Wasser, fast garnicht in Aether löst und dank diesen Löslichkeitsverhältnissen leicht von unverbrauchtem (in Wasser unlöslichem, in Aether löslichem) Cyanamid getrennt werden kann. Zur Reinigung krystallisirt man den Körper aus Alkohol oder Wasser um und erhält ihn als rein weisses Krystallpulver vom Schmp. 102° . Ausbeute ca. 70 pCt. der Theorie.

0.1179 g Sbst.: 0.2532 g CO_2 , 0.0725 g H_2O . — 0.1927 g Sbst.: 45.2 ccm N (20° , 737 mm).

$(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2)\text{N}(\text{CN})\text{NH}_2\text{OH}$. Ber. C 58.18, H 6.66, N 25.51.

Gef. » 58.57, » 6.83, » 25.90.

Die Verbindung besitzt — wie auch die im Folgenden beschriebenen beiden Körper — die Eigenschaften einer schwachen Base: aus einer heissen, wässrigen Salzsäure- oder Schwefelsäure-Lösung krystallisirt sie beim Erkalten unverändert aus; dagegen lassen sich Salze gut in alkoholischer oder alkoholisch-ätherischer Lösung bereiten.

Das Chlorhydrat erhält man durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine mit Aether bis zur beginnenden Trübung versetzte alkoholische Lösung des Körpers als schneeweisses, bei 189° schmelzendes Pulver.

0.1355 g Sbst.: 0.0974 g AgCl.

$(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2)\text{N}(\text{CN})\text{NH}_2\text{OH}, \text{HCl}$. Ber. Cl 17.62. Gef. Cl 17.78.

Das Pikrat stellt nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol gelbe, bei $120\text{--}121^\circ$ schmelzende Nadeln dar.

2. $(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N}(\text{CN})\text{NH}_2\text{OH}$, in analoger Weise aus Hydroxylamin und Dipropylcyanamid dargestellt, ist ein weisses, bei 115° schmelzendes Pulver und zeigt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die Methylphenylverbindung.

0.1782 g Sbst.: 42.4 ccm N (24° , 744 mm).

$(\text{C}_3\text{H}_7)_2\text{N}(\text{CN})\text{NH}_2\text{OH}$. Ber. N 26.41. Gef. N 26.24.

Das Pikrat ist hellgelb und schmilzt bei 185°.

3. $(C_6H_5)_2N.CN, NH_2.OH$ scheidet sich zum grössten Theil aus einer methylalkoholischen Hydroxylamin- und Diphenylcyanamid-Lösung nach mehrtägigem Stehen in wohlausgebildeten Krystallen aus. Der Körper ist wie die vorhergehenden in Alkohol löslich, in Aether unlöslich, löst sich auch in verdünnten Säuren, wird aber von Wasser nicht aufgenommen. Schmp. 161°.

0.1178 g Sbst.: 19.4 ccm N (23°, 750 mm).

$(C_6H_5)_2N.CN, NH_2.OH$. Ber. N 18.50. Gef. N 18.31.

Das Chlorhydrat (in alkoholisch-ätherischer Lösung bereitet) schmilzt bei 169–170°.

0.0804 g Sbst.: 0.0440 g AgCl.

$(C_6H_5)_2N.CN, NH_2.OH, HCl$. Ber. Cl 13.30. Gef. Cl 13.25.

Das Pikrat beginnt bei 165° zu erweichen und ist bei 182° geschmolzen.

Was die Constitution der angeführten Körper anbelangt, so besitzt von den rein schematisch möglichen sieben Formeln:

- | | |
|---------------------------|--------------------------|
| 1. $R_2N.C(:N.O.NH_2)H$ | 2. $R_2N.C(:NH).O.NH_2$ |
| 3. $R_2N.C(:N.NH.OH).H$ | 4. $R_2N.C(:NH).NH.OH$ |
| 5. $R_2N.C(:N.NH_2).OH$ | 5a. $R_2N.C(.NH.NH_2):O$ |
| 6. $R_2N.C(:N.OH).NH_2$, | |

die einer verschiedenartigen Anlagerung des Hydroxylamins an die dreifache Kohlenstoff Stickstoffbindung entsprechen, die Formel 6 nach Analogie mit den Amidoximen von vornherein die grösste Wahrscheinlichkeit für sich. Dass unsere Körper thatsächlich als Harnstoffoxime aufzufassen sind, gelang uns auch plausibel zu machen, wenn auch vorläufig nur durch Beweise negativer Natur. Zunächst zeigte sich, dass die Verbindungen, naamentlich wenn sie am Stickstoff einen aromatischen Rest enthalten, ausserordentlich beständig sind, wodurch Formeln 1, 2, 3 und 4, die von vornherein wenig wahrscheinlich erscheinen (und von denen Formel 4 wohl spontan in 6 übergehen dürfte), ganz hinfällig werden: die Methylphenylverbindung lässt sich beispielsweise stundenlang mit Säuren oder Alkalien, ohne verändert zu werden, kochen. Lässt man bei einer 100° übersteigenden Temperatur unter Druck Säuren einwirken, so findet eine vollständige Spaltung des Moleküls und Bildung derjenigen secundären Basen (Methylanilin und Diphenylamin) statt, die den Cyanamiden zu Grunde liegen. Hydrazin, dessen Bildung bei einem Körper von der Formel 5a zu erwarten gewesen wäre (ein Körper der Formel 5 dürfte sich wohl von selbst in 5a umlagern), liess sich kein einziges Mal nachweisen. Gegen die Anwesenheit eines Hydrazinrestes, folglich auch gegen die Formel 5a spricht weiter die Thatsache, dass die Ver-

bindungen Ketonen und Aldehyden gegenüber nicht die bekannte Reaktionsfähigkeit von Semicarbaziden mit der Gruppierung CO.NH.NH_2 zeigen, sondern sich völlig indifferent verhalten.

Versuche, in exacter Weise die Anwesenheit der Oximidogruppe zu beweisen, schlugen bis jetzt allerdings fehl: gegen Reductionsmittel sind die Körper recht beständig und werden beispielsweise auch durch Behandeln mit metallischem Natrium in alkoholischer Lösung nicht verändert; gegen salpetrige Säure, die einen so bequemen Abbau der Amidoxime gestattet, verhalten sie sich in einer noch nicht recht verständlichen Weise: bei Zusatz der äquivalenten Menge Mineralsäure zu einer natriumnitrithaltigen, wässrigen Lösung der Verbindungen wird N_2O_3 entwickelt, die Verbindungen selbst bleiben unverändert; bei Gegenwart überschüssiger Säure unterliegen sie dagegen einer tiefgreifenden Zersetzung und Verharzung. Durch das Studium weiterer Reactionen, mit denen der Eine von uns (B.) zur Zeit noch beschäftigt ist, wird es hoffentlich gelingen, in mehr einwandfreier Form die Constitution der Harustoffoxime zu begründen.

612. R. Schenck: Berichtigung.

(Eingegangen am 5. October 1903.)

Durch ein Versehen sind in die Arbeit von mir und F. Zimmermann¹⁾ »Ueber die Spaltung des Kohlenoxydes« einige Zahlenreihen gerathen, denen eine andere als die angegebene Berechnung zu Grunde liegt. Die fettgedruckten Zahlen für die bimolekulare Reactionsconstante der Nickelversuche No. 1 und 2, S. 1240, sind nämlich nicht wie die danebenstehenden für die monomolekulare mit dem Werth $p_0 = 750$ mm berechnet worden bezw. mit 510 mm. Die entsprechenden Werthe sind versehentlich weggelassen, ich trage sie hier nach.

Vers. 1: 0.000351, 0.000413, 0.000365, 0.000251, 0.000191, 0.000081.
» 2: 0.000761, 0.000657, 0.000506, 0.000294, 0.000218.

Die mitgetheilten Werthe sind unter Berücksichtigung der Thatsache erhalten, dass während der Zeit des Füllens und Einstellens bereits eine beträchtliche Umsetzung stattfindet. Wegen der Art der Berechnung verweise ich auf die demnächst erscheinende ausführliche Abhandlung.

Das Resultat bleibt aber so, wie es mitgetheilt war; die Constanten bei 445° stimmen besser auf die bimolekulare als auf die monomolekulare Reaction.

¹⁾ Diese Berichte 36, 1231 [1903].