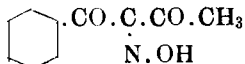


dass leicht weitere Zersetzung eintritt und durch die hierdurch entstehenden Producte die Krystallisation sehr erschwert wird. Blausäuregeruch wird auch hierbei wahrgenommen. Wir konnten aus den angeführten Gründen kein reineres Präparat des Oxims



erhalten, als eines vom Schmp. 118°, während Ceresole¹⁾ für diese Verbindung den Schmp. 123—124° angiebt. Im Uebrigen zeigte unser Spaltungsproduct die zu erwartenden Eigenschaften. Der Bisnitrosylkörper giebt mit Phenol und conc. Schwefelsäure eine intensive Rothfärbung, doch trat auf Zusatz von Alkali die Liebermann'sche Nitrosoreaction nicht ein.

Das ätherische Filtrat der Verbindung wurde im Vacuum eingedampft; das hinterbleibende gelbbraune Oel besass stechenden Geruch, konnte aber nicht zum Krystallisiren gebracht werden; es erwies sich nicht als identisch mit dem erwarteten Methylphenyltriketon. Die Untersuchung über diesen Körper ist noch im Gange.

238. Heinrich Wieland: Bromcyan und Hydroxylamine.

(I. Abhandlung.)

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der kgl. Akad. d. Wiss. zu München.]

(Eingegangen am 16. März 1904; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn.

W. Marckwald.)

Um zu dem noch unbekanntem β -Cyanhydroxylamin, $\text{OH} \cdot \text{NH} \cdot \text{CN}$, zu gelangen, das als möglicher Ausgangskörper für eine Reihe anderer einfacher Methanabkömmlinge von Wichtigkeit erschien, habe ich in Analogie mit der bekannten Reaction $\text{CN} \cdot \text{Cl} + 2\text{NH}_3 = \text{NH}_2 \cdot \text{CN} + \text{NH}_3, \text{HCl}$, Bromcyan mit Hydroxylamin unter verschiedenen Bedingungen zur Einwirkung gebracht. Die beiden Verbindungen wirken, auch in Lösung, ausserordentlich heftig aufeinander ein, und es sind Temperaturen von mindestens -15° nothwendig, um die Reaction in geordnete Bahnen zu leiten; auch so tritt noch starke Gasentwicklung (Kohlendioxyd und Stickstoff) auf. Es ist bis jetzt nicht gelungen, das gesuchte Cyanhydroxylamin zu gewinnen, jedoch lässt mich der Erfolg, den ich, wie weiter unten berichtet werden wird, beim Phenylhydroxylamin erzielte, hoffen, dass mir unter gleichen Umständen auch die Darstellung jener Substanz gelingen wird. Dagegen

¹⁾ Diese Berichte 17, 814 [1884].

stiess ich bei der untersuchten Reaction auf zwei merkwürdige Verbindungen, deren Wesen zwar noch nicht aufgeklärt ist, über die aber schon heute kurz in vorläufiger Form berichtet werden soll, während die schon besser studirten Reactionsproducte des Phenylhydroxylamins eingehender behandelt werden.

Als beim Versuche, aus dem Reaktionsgemisch zwischen Bromcyan und Hydroxylamin die entstandenen Säuren abzuscheiden, unter Bedingungen, die in einer späteren Mittheilung beschrieben werden sollen, alkoholisches Kali zugesetzt wurde, fiel ein ziegelrothes Kaliumsalz aus, das sich nach kurzem Stehen in die schönen, dunkelgrünen Nadeln einer anderen Verbindung verwandelte. Die freie Säure, die aus diesem Kaliumsalz in absolut-ätherischer Suspension mit Eisessig in Freiheit gesetzt werden kann, bleibt beim Verdunsten des Aethers in prächtigen, smaragdgrünen Tafeln zurück; sie ist wasserlöslich, zersetzt sich schon bei mässigem Erwärmen mit grosser Heftigkeit und vermag auch bei gewöhnlicher Temperatur kaum $\frac{1}{2}$ Stunde zu existiren. Von der Säure leiten sich eine dunkelviolette Mercuriverbindung und ein braunrothes Silbersalz ab; das Ammoniumsalz krystallisirt, wie auch das umkrystallisirte Kaliumsalz, in stahlblau glänzenden Nadeln. Mit Benzoylchlorid lässt sich aus den Salzen ein ebenfalls schön krystallisirtes, zeisiggrünes Benzoylderivat erhalten, das, wie alle geschilderten Verbindungen, in der Wärme explosiv ist; es zersetzt sich bei 119° . Der Säure, der diese Abkömmlinge entstammen, kommt nach den übereinstimmenden Analysen des Kalium- und Silber-Salzes (ber. Ag 55.10, gef. 54.86), sowie des Benzoylkörpers die Formel $CN_3O_2H_3$ od. 4 zu, die möglicher Weise zu verdoppeln ist.

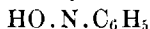
Ueber die Reactionen, deren Deutung noch zu keiner festen und einwandfrei begründeten Auffassung über die Constitution des seltenen Körpers geführt hat, möchte ich mich heute weiterer Angaben enthalten; von dem zweiten Product der Einwirkung von Bromcyan auf Hydroxylamin, dessen Untersuchung erst kurz in Angriff genommen ist, sei erwähnt, dass es eine ebenfalls wasserlösliche, gelbe, ölige Säure darstellt, die auch gefärbte Salze bildet; charakteristisch sind ihr rothes Blei- und ihr braunes Silber-Salz.

In der Erwartung, beim Studium der Bromcyanreaction an einem substituirten Hydroxylamin Aufklärung über die skizzirten Vorgänge und Verbindungen zu erhalten, wurde das Phenylhydroxylamin nach der gleichen Richtung hin bearbeitet. Die Reaction verläuft hier viel weniger heftig und liefert, wenn nicht unter bestimmten Bedingungen gearbeitet wird, äusserst leicht harzige Producte; vor allem ist es nöthig, die Componenten in völlig reiner und trockner Form aufeinander einwirken zu lassen. Eine grosse Rolle spielt bei dieser Umsetzung das

Lösungsmittel. In Aether entsteht in glatter Reaction das Bromhydrat



des Diphenyldioxyguanidins, $\text{C}:\text{NH}$; seine Entstehung ist so zu



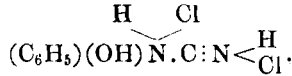
denken, dass sich an das zuerst gebildete Phenyl-cyan-hydroxylamin, $\text{HO} \cdot \text{N}(\text{CN}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, ein weiteres Molekül Phenylhydroxylamin in der Cyangruppe anlagert. Der Vorgang ist analog der Bildung des Diphenylguanidins aus Chlorcyan und Anilin¹⁾. Das Diphenyldioxyguanidin ist eine schwache Base, die sich in wässrigen Säuren nicht löst; ihre Salze, in wasserfreier Lösung gebildet, zerfallen durch Wasser in kurzer Zeit. Gleichzeitig zeigt es saure Eigenschaften, indem es durch alkoholisches Kali gelöst wird; dabei tritt jedoch theilweise Zersetzung in Nitrosobenzol, Nitrobenzol und harzartige Substanzen ein²⁾. Die Constitution der neuen Verbindung wurde eindeutig festgelegt durch Reduction zu dem schon bekannten Diphenylguanidin, $(\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH})_2\text{C}:\text{NH}$.

In alkoholischer Lösung liessen sich bei der Reaction anfangs nur schmierige Zersetzungsproducte erhalten. Unter Bedingungen, die im praktischen Theil näher beschrieben werden, glückte es, bei Anwendung von suspendirtem Bicarbonat das gesuchte Phenyl cyanhydroxylamin, $\text{CN} \cdot \text{N}(\text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, in guter Ausbeute zu gewinnen. Der Körper zeigt die zu erwartende Unbeständigkeit eines so stark negativ substituirtten Hydroxylamins. Er vermag auch im Vacuum nicht länger als eine Stunde in reinem Zustande zu existiren, indem er allmählich in schwarze Krystalle sich verwandelt — Zersetzungsproducte undefinirbarer Zusammensetzung, die sich als Pseudomorphosen der krystallisirten Ausgangssubstanz bilden. Schon bei schwachem Erwärmen, bisweilen selbst bei gewöhnlicher Temperatur, zersetzt sich das Phenylcyanhydroxylamin unter bedeutender Wärme- und Rauch-Entwicklung mit explosionsartiger Heftigkeit; der Zerfall ähnelt dem Abbrennen eines Zündsatzes; aus den kohligen Rückständen liess sich bei der Zersetzung unter Gasolin Nitrosobenzol isoliren und durch seine charakteristischen Eigenschaften nachweisen. Das neue Hydroxylaminderivat zeigt stärker basische Natur als man erwarten sollte. Es tritt in ätherischer Lösung mit 2 Mol. Chlorwasserstoff zu einem schön krystallisirten, beständigen Chlorhydrat zusammen, das in wässriger Lösung sich erst nach einiger Zeit nach

¹⁾ A. W. Hofmann, Ann. d. Chem. 67, 129.

²⁾ Das Nitrosobenzol ist wohl in Folge einer ähnlichen Spaltung entstanden, wie sie O. Piloty beim Benzolsulfo- β -phenylhydroxylamin festgestellt hat (diese Berichte 29, 1565 [1896]), das Nitrobenzol ohne Zweifel aus zuerst rückwärts gebildetem Phenylhydroxylamin durch Alkali (vgl. E. Bamberger, diese Berichte 27, 1551 [1894]).

vorhergegangener Hydrolyse zersetzt. Ohne Zweifel lagern bei der Salzbildung die beiden Stickstoffatome Chlorwasserstoff an, sodass dem Chlorhydrat folgende Constitution zukommen dürfte:

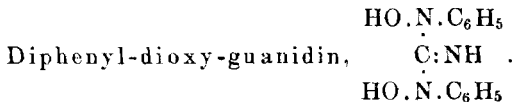


In Alkalien ist das reine Phenylcyanhydroxylamin in der Kälte unverändert löslich, indem der Hydroxylgruppe unter dem Einfluss der Cyan- und der Phenyl-Gruppe die Eigenschaften einer Säure ertheilt werden; beim Erwärmen oder in unreinem Zustande wird es schon in der Kälte vollständig zerstört, indem der Geruch nach Isonitril, Nitrobenzol und Nitrosobenzol auftritt. Durch Einwirkung von Säuren entsteht unter Bedingungen, für die noch keine Gesetzmässigkeit aufgefunden ist, ein schön krystallisirter, ebenfalls farbloser Körper, der keine basische Natur mehr zeigt und der wahrscheinlich ein Umlagerungsproduct des Phenylcyanhydroxylamins darstellt. Diese Beziehungen sind noch näher zu erforschen. Das Phenylcyanhydroxylamin gehört dem Typus von Verbindungen an, die Bamberger ¹⁾ bei der Einwirkung von Halogenwasserstoffen auf Nitrosobenzol als nicht fassbare Zwischenproducte angenommen hat:



Es erscheint nicht ausgeschlossen, dass sich unter bestimmten Verhältnissen, analog der Cyanhydrinreaction der Aldehyde, Blausäure an das so aldehydähnliche Nitrosobenzol wird anlagern lassen, und dass man auf diesem Wege ebenfalls zum Phenylcyanhydroxylamin wird kommen können: $C_6H_5\cdot NO + HCN \longrightarrow C_6H_5\cdot N<\overset{OH}{CN}.$

Experimentelles.



Zu 5 g reinem Phenylhydroxylamin, in 40 ccm absolutem Aether gelöst, wird die gesättigte Aetherlösung von 2.5 g Bromcyan auf ein Mal zugegeben. Nach kurzer Zeit trübt sich die Lösung, und unter geringer Erwärmung scheiden sich die farblosen Nadelchen des Bromhydrats ab. Bei Anwendung von feuchtem oder unreinem Material erscheint das Bromhydrat als braunes Oel, das beim Reiben mit dem

¹⁾ Diese Berichte 32, 212 [1899].

Glasstab nur schwierig zum Erstarren zu bringen ist. Nach einer Stunde saugt man rasch ab, wobei man sich hüte, (feuchte) Luft durch den Niederschlag zu saugen, und bringt das sehr hygroskopische Salz sofort ins Vacuum¹⁾. Sobald es von Aether befreit ist, wird es in wenig Eiswasser (25 ccm), dem man zweckmässig einige Tropfen Salzsäure zugesetzt hat, gelöst, mit Thierkohle geschüttelt, durch ein Faltenfilter filtrirt und unter Kühlung mit einem möglichst geringen Ueberschuss von Ammoniak versetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich die Base in nahezu farblosen, filzigen Nadeln aus²⁾. Die beschriebenen Operationen sind möglichst rasch nacheinander auszuführen. Zur Reinigung wird das trockne Präparat fein zerrieben mit Aether digerirt, da es sich aus keinem Lösungsmittel ohne Zersetzung umkrystallisiren lässt. Der Schmelzpunkt liegt bei 135° unter heftiger Zersetzung. Die Ausbeute ist bei Anwendung reiner Reagentien gut.

0.1548 g Sbst.: 0.3621 g CO₂, 0.0767 g H₂O. — 0.1327 g Sbst.: 21 ccm N (12°, 708 mm).

C₁₃H₁₃N₃O₂. Ber. C 64.19, H 5.35, N 17.28.
Gef. » 63.79, » 5.51, » 17.48.

Die Verbindung verbrennt äusserst schwierig; sie ist in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich, in Eisessig leicht löslich mit rother Farbe. In Wasser löst sie sich nicht unerheblich.

Zur Reduction wurde 1 g mit 3 g Zinnchlorür gemischt und mit einigen ccm concentrirter Salzsäure auf dem Wasserbade bis zur Lösung erhitzt. Schon in der Wärme scheidet sich ein körniges Zinn-doppelsalz aus, das nach dem Erkalten abgesaugt und mit Natronlauge zerlegt wurde. Das gebildete Diphenylguanidin, NH:C(NH C₆H₅)₂, wurde hierauf in Aether aufgenommen, und nach der üblichen Behandlung der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt; es schmolz bei 146° (im Beilstein ist der Schmp. mit 147° angegeben).

Phenyl-cyan-hydroxylamin, HO.N(CN).C₆H₅.

5 g vollkommen reines und trocknes Phenylhydroxylamin werden in 25 ccm absolutem Alkohol gelöst und dazu unter Kühlung in Eis nach und nach die alkoholische Lösung von 4.5 g Bromcyan mit 4.5 g fein gepulvertem Natriumbicarbonat alternirend unter fortwährendem Schütteln zugegeben, derart, dass das anorganische Salz im Reactions-gemeinge stets vorherrschend bleibt. Man nimmt jedes Mal nach Zu-

¹⁾ Wenn das Bromhydrat zu fest am Gefäss haftet, giesst man den Aether ab, wäscht zwei Mal nach und bringt den Kolben rasch ins Vacuum.

²⁾ Als Nebenproduct entsteht immer ein braunrother Körper, der sich in Säuren mit prächtig indigoblauer Farbe löst; er wurde nicht untersucht.

satz einer neuen Portion das Gefäss aus dem Eis und lasse die Reaction, die sich durch Kohlensäureentwicklung bemerkbar macht, zwischen 10° und 15° vor sich gehen; erst wenn der stechende Geruch des Bromcyans verschwunden ist, setzt man eine neue Menge zu. Nachdem alles eingetragen ist, was etwa 5 Minuten erfordert, riecht die Flüssigkeit, die nur schwach gelb gefärbt sein soll, noch schwach nach Bromcyan.

Man bringt nun in einen enghalsigen Erlenmeyer-Kolben — das Reaktionsgemisch darf nicht mit zu grosser Oberfläche der Luft ausgesetzt sein — ca. 100 g gestossenes Eis und 12 ccm 20-procentiger Schwefelsäure und giesst die alkoholische Lösung unter beständiger Bewegung in dünnem Strahl darauf. Dabei scheidet sich das Phenylcyanhydroxylamin in perlmutterglänzenden, farblosen Blättchen aus; ein dunkel gefärbtes Oel darf bei richtig geleiteter Operation nicht auftreten. Nach 5—10 Minuten wird der ausgefallene Körper rasch abgesaugt, da er nach kurzer Zeit sich zu bräunen beginnt, und noch feucht in Aether gelöst; die ätherische Lösung wird mit trockenem Glaubersalz getrocknet und ist einige Zeit haltbar.

Um geringe Mengen der Base in reinem Zustande zu isoliren, saugt man den Aether möglichst schnell im Vacuum ab und kocht den Rückstand mit wenig niedrig siedendem Petroläther (Sdp. 50°) aus. Beim Erkalten krystallisirt der Körper in blendend weissen Schuppen, die sich indess schon beim Trocknen unter Zersetzung bräunen; sie schmelzen je nach der Art des Erhitzens um 60° unter heftigem Aufschäumen. Häufig wird schon beim Kochen mit Petroläther die ganze Substanz zerstört und mit einem Male in eine schwarze, kohlige Masse verwandelt. Das Nitrosobenzol, das bei dieser Zersetzung entsteht, wurde nach dem Wegdampfen des Gasolins mit Wasserdämpfen übergetrieben und an seinen Farberscheinungen beim Schmelzen und Festwerden, an seinem stechenden Geruch und an der Grünfärbung, die der Aetherauszug des Destillats zeigte, erkannt. Daneben treten ganz erhebliche Mengen Carbylamin auf.

Auf eine Analyse des freien Phenylcyanhydroxylamins musste seiner zersetzlichen Natur wegen verzichtet werden; dagegen wurde das Chlorhydrat vollständig analysirt. Es scheidet sich auf Zusatz von ätherischer Salzsäure zur Aetherlösung der Base erst als Trübung aus, die jedoch nach kurzer Zeit in schönen Krystallnadeln Gestalt annimmt. Es ist zweckmässig, erst mit wenig Salzsäure eine Vorfällung zu machen und, nachdem die anfangs braune Lösung einen hellgelben Ton angenommen hat, von der dunkel gefärbten, ersten Fraction abzugliessen und dann erst weiter zu fällen. Man erhält so das Chlor-

hydrat rein, vom Zersetzungspunkt 158°, manchmal mit einem Stick ins Rosaroth.

0.1443 g Sbst.: 0.2162 g CO₂, 0.0531 g H₂O. — 0.1311 g Sbst.: 16.2 ccm N (10°, 708 mm). — 0.1870 g Sbst.: 0.2584 g AgCl.

C₇H₆N₂OCl₂. Ber. C 40.78, H 3.88, N 13.59, Cl 33.93.

Gef. » 40.86, » 4.09, » 13.77, » 33.82.

In der Form des Chlorhydrats lässt sich das Phenylcyanhydroxylamin längere Zeit aufbewahren. Ich habe natürlich durch einen eigenen Versuch festgestellt, dass das Chlorhydrat wirklich der primär entstandenen Base angehört, und dass die Salzsäure keine intramolekulare Veränderung hervorgebracht hat, indem ich eine Probe unter guter Kühlung mit Natriumacetat zerlegte — dabei tritt stets Rothfärbung auf — und die durch Aether isolirte Substanz mit einem Originalpräparat der Base verglich.

239. Paul Hoering: Zur Kenntniss des Anethols.

(Eingegangen am 5. April 1904.)

Ein Theil der vorliegenden Arbeit wurde vor längerer Zeit in dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule zu Stuttgart ausgeführt und damals nebst einer Untersuchung über die höheren Bromide des Isosafrols, über welche ich demnächst kurz berichten werde, als Dissertation¹⁾ gedruckt.

Die damals gewonnenen Resultate, auf welche Hell²⁾ bereits einmal hingewiesen hat, wurden seither einer Neubearbeitung und Erweiterung in anderer Richtung unterzogen, und ich glaube, mit der Veröffentlichung derselben einiges zur Kenntniss der Reactionen aromatischer Propenverbindungen beizutragen.

In den Arbeiten von Hell und seinen Schülern³⁾, von Wallach und Pond⁴⁾, von Pond, Erb und Ford⁵⁾, sowie von Pond und Siegfried⁶⁾ haben diese Verbindungen eine ausführliche Bearbeitung erfahren. Die Bromderivate⁷⁾ derselben zeigen ein ausserordentlich

¹⁾ Dissertation, Rostock 1897. ²⁾ Diese Berichte 36, 206 [1903].

³⁾ Diese Berichte 28, 2088 [1895]; 29, 683 [1896]; 36, 204, 1184 [1903]; 37, 225, 230 [1904].

⁴⁾ Diese Berichte 28, 2714 [1895]. ⁵⁾ Chem. Centralblatt 1902, I, 1162.

⁶⁾ Chem. Centralblatt 1903, I, 969.

⁷⁾ Während ich diese Arbeit für den Druck vorbereite, erscheint in dem letzten Hefte dieser »Berichte« (S. 1128) eine Publication von Hell, worin er eine Eintheilung der Dibromide aromatischer Propenverbindungen in drei Gruppen vornimmt. Zu zweien davon sind auch die Bromderivate des Anethols zu zählen.