stoffatomen unter Aufnahme von Natriumbisulfit gelöst werden kann. Es ist das z. B. nachgewiesen worden für die Zimmtsäure²⁰⁾, die Fumar- und Maleinsäure²¹⁾, das Styrol²²⁾, das Mesityloxyd und Phoron²³⁾ u. a. m. Aehnlich könnten die Verhältnisse beim Dihydrocarvon liegen. Versuche über diesen Punkt sind im Gange. Andere Beobachtungen, welche über die Art der Atombindung in den hier besprochenen Körpern Auskunft zu geben versprechen, werden zum Theil schon in der folgenden Abhandlung mitgetheilt werden.

Ueber die beiden isomeren Benzylderivate des
Nitroso- β -benzylhydroxylamins;
von *Rudolf Lindner*.

Aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität Leipzig;
(mitgetheilt von *Robert Behrend*).
(Eingelaufen am 22. März 1893.)

Nach den Versuchen von Behrend und König¹⁾ wird β -Benzylhydroxylamin durch salpetrige Säure in ein Nitroso-derivat übergeführt, dessen Natriumsalz beim Erwärmen mit Benzylchlorid in alkoholischer Lösung einen bei 58—59° schmelzenden Benzylester liefert. Nimmt man an, dass das Nitroso- β -benzylhydroxylamin die Constitution eines Nitrosamins besitzt, so ist zu erwarten, dass sein Benzylester mit dem Nitrosamin des α -Dibenzylhydroxylamins identisch ist:

²⁰⁾ Diese Annalen **154**, 63.

²¹⁾ Diese Annalen **157**, 15.

²²⁾ Jahresbericht 1875, 384.

²³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **15**, 592.

¹⁾ Diese Annalen **263**, 217.

Nun ist aber das Nitroso- α -dibenzylhydroxylamin völlig verschieden von dem Benzylester des Nitroso- β -benzylhydroxylamins. Es krystallisirt in Nadeln vom Schmelzpunkt 73—74°, ²⁾ während der letztere Körper Blättchen vom Schmelzpunkt 58 — 59° bildet.

Beide Körper besitzen dieselbe Zusammensetzung, das gleiche Molekulargewicht, beide sind unlöslich in Alkalien und zeigen die Liebermann'sche Nitrosoreaction. Unterschieden sind sie ausser durch ihre physikalischen Eigenschaften durch ihre sehr ungleiche Widerstandsfähigkeit gegen die Einwirkung von Säuren, Alkalien und Reductionsmitteln, und zwar ist die bei 59° schmelzende Verbindung weitaus die unbeständigere von beiden. Tritt aber die Reaction ein, so liefern beide Körper dieselben Producte. Entweder besitzt also das Nitroso- β -benzylhydroxylamin oder das Nitroso- α -dibenzylhydroxylamin nicht die Constitution eines Nitrosamins, womit aber alle ihre Eigenschaften in Einklang stehen, oder bei der Benzylirung des Nitroso- β -benzylhydroxylamins tritt Umlagerung ein oder endlich handelt es sich um einen Fall von Stereoisomerie.

Von Wichtigkeit für die Beurtheilung der Frage ist die Thatsache, dass bei der Benzylirung des Nitroso- β -benzylhydroxylamins neben dem bei 59° schmelzenden Ester, wenn auch in untergeordneter Menge, die bei 74° schmelzenden Nadeln des Nitroso- α -dibenzylhydroxylamins entstehen. Vermuthlich bilden sich dieselben ursprünglich in viel grösserer Menge, ja sie stellen wohl gar das Hauptproduct der Reaction dar, da neben 30 — 40 pC. der theoretischen Ausbeute an Blättchen und geringen Mengen der Nadeln bedeutende Mengen öligler Producte auftreten. Es wird aber gezeigt werden, dass die Nadeln beim Erwärmen ihrer alkoholischen Lösung bei Gegenwart von Natriumäthylat sehr schnell in ölige Verbindungen verwandelt werden, während sowohl die Blättchen als auch das Nitroso- β -benzylhydroxylamin unter diesen Umständen sehr beständig sind.

²⁾ a. a. O., S. 220.

Man wird demnach annehmen dürfen, dass das Nitroso- β -benzylhydroxylamin die Constitution eines wahren Nitrosamins besitzt und als normales Product der Benzylirung das Nitrosamin des α -Dibenzylhydroxylamins liefert. Die Blättchen dagegen dürften, wie nach Mittheilung der Versuchsergebnisse begründet werden wird, einer Umlagerung ihre Entstehung verdanken.

Darstellung der isomeren Verbindungen.

Das Nitroso- β -benzylhydroxylamin wurde auf die von Behrend und König angegebene Weise dargestellt.

Bringt man die Verbindung in alkoholischer Lösung mit der äquivalenten Menge Natriumäthylat zusammen, so scheidet sich das Natriumsalz als Krystallbrei ab, der nach dem Waschen mit Alkohol und Aether analysenrein ist. Das Salz schmilzt bei 233 — 234° unter Zersetzung.

0,1383 g gaben 0,0568 Na_2SO_4 .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{Na}$	
Na	13,22	13,30

Das Silbersalz fällt beim Versetzen der wässrigen Lösung des Natriumsalzes mit Silbernitrat als voluminöser Niederschlag, der bei 108 — 109° unter Zersetzung schmilzt.

0,2012 g gaben 0,1110 AgCl .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{Ag}$	
Ag	41,70	41,52

Der bei 58—59° schmelzende Benzylester wurde ebenfalls genau nach den Angaben von Behrend und König dargestellt. Die höchste Ausbeute betrug etwa 43 pC. der berechneten.

0,2850 g gaben 0,7230 CO_2 und 0,1470 H_2O .

0,2537 g „ 0,6429 CO_2 „ 0,1399 H_2O .

0,2686 g „ 27,20 cem Stickgas bei 13° und 745 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2O_2$	Gefunden		
C	69,42	69,19	69,03	—
H	5,79	5,73	6,12	—
N	11,57	—	—	11,72

Molekulargewichtsbestimmung.

Eisessig	Substanz	Procent- gehalt	Erniedrigung	Mol.-Gew.	Mol.-Gew. berechnet
23,09	0,1340	0,58	0,090°	251	242
23,09	0,2332	1,01	0,162°	243	

Die letzten Mutterlaugen hinterliessen beim Verdunsten in reichlicher Menge ein Oel, aus dem sich bei längerem Stehen geringe Mengen einer in Nadeln krystallisirenden Substanz absetzten, welche durch Trocknen auf dem Thonteller und Umkrystallisiren aus heissem Alkohol rein erhalten wurde. Durch den bei 73—74° liegenden Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnisse, Nitrosoreaction, Unlöslichkeit in Alkali und Analyse wurde der Körper als identisch mit dem Nitroso- α -dibenzylhydroxylamin erkannt.

0,2076 g gaben 0,5137 CO_2 und 0,1070 H_2O .

0,0525 g „ 5,10 cem Stickgas bei 15° und 745 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2O_2$	Gefunden
C	69,42	69,12
H	5,79	5,86
N	11,57	11,33

Die Versuche, das bei 74° schmelzende Nitrosamin durch Einwirkung von Benzylchlorid auf das Natrium- oder Silbersalz des Nitroso- β -benzylhydroxylamins in ätherischer oder benzo-lischer Suspension oder ohne Verdünnungsmittel in besserer Ausbeute zu gewinnen, schlugen fehl.

Aus dem α -Dibenzylhydroxylamin erhält man das bei 74° schmelzende Nitrosamin in nahezu der berechneten Menge, wenn man zu einer warmen alkoholischen Lösung des salz-sauren Salzes der Base die entsprechende Menge Natriumnitrit, ebenfalls in Alkohol gelöst, hinzubringt. Neben Chlornatrium

scheidet sich beim Erkalten ein Theil des Nitrosamins ab, der Rest beim Verdünnen mit Wasser. Durch Umkrystallisiren aus heissem Alkohol oder Fällen der ätherischen Lösung mit Petroläther gewinnt man den Körper in weissen, brüchigen Nadelchen, die bei 73—74° schmelzen. In Alkalien ist die Verbindung unlöslich, sie giebt sehr schön die Nitrosoreaction.

0,1357 g gaben 0,3445 CO₂ und 0,0714 H₂O.

0,2065 g „ 0,5255 CO₂ „ 0,1095 H₂O.

0,1940 g „ 18,9 ccm Stickgas bei 13° und 762 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden		
	C ₁₄ H ₁₄ N ₂ O ₃			
C	69,42	69,24	69,40	—
H	5,79	5,84	5,89	—
N	11,57	—	—	11,51

Molekulargewichtsbestimmung.

Eisessig	Substanz	Procent- gehalt	Erniedrigung	Mol.-Gew.	Mol.-Gew. berechnet
19,51	0,1753	0,90	0,144°	243	242
19,51	0,4350	2,23	0,352°	247	

Die Versuche, einen der beiden isomeren Körper in den anderen umzuwandeln, hatten keinen Erfolg.

Durch Kochen mit Alkohol werden die Nadeln nicht verändert; fügt man zu der Lösung eine geringe Menge Natriumäthylat (ein Molekül NaOC₂H₅ auf vier Moleküle Nitrosamin) und kocht etwa dreiviertel Stunden, so erhält man beim Verdünnen ein röthliches Oel, das nicht zum Krystallisiren zu bringen ist.

Bei gleicher Behandlung der Blättchen bildet sich eine geringe Menge Harz; man erhält fast die ganze angewandte Substanz unverändert zurück.

Da das Nitroso- β -benzylhydroxylamin sich beim Erwärmen seiner Lösung in Eisessig in das den hier besprochenen Verbindungen isomere Bisnitrosylbenzyl⁵⁾ umwandelt, so erschien

⁵⁾ Diese Annalen **263**, 221.

es nicht unmöglich, dass der bei 59° schmelzende Körper seine Entstehung einer ähnlichen Umwandlung durch Natriumäthylat ohne Mitwirkung des Benzylchlorids verdanke. Der Versuch zeigte jedoch, dass dem nicht so ist. Als das Natriumsalz des Nitroso- β -benzylhydroxylamins zwei Stunden mit Alkohol gekocht wurde, kamen beim Ansäuern der mit Wasser verdünnten Lösung nur die bei 77—78° schmelzenden, durch ihr chemisches Verhalten leicht erkennbaren Nadeln des Nitroso- β -benzylhydroxylamins wieder zum Vorschein.

Verhalten der Körper gegen Salzsäure.

Die bei 74° schmelzenden Nadeln wurden schon beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoff in ihre ätherische Lösung zersetzt. Nach einiger Zeit scheidet sich salzsaures α -Dibenzylhydroxylamin krystallinisch ab. Das Salz krystallisirte aus heissem Alkohol in breiten glänzenden Nadeln und schmolz unscharf bei 160—170° unter Zersetzung.

0,3244 g gaben 0,1867 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_{14}H_{15}NO.HCl$	
Cl	14,23	14,23

Alkalien machten die ölige Basis frei, welche durch Ueberführung in die bei 65—66° schmelzende Benzoylverbindung⁴⁾ identificirt wurde. Der Verbleib der Nitrosogruppe wurde nicht ermittelt. Vermuthlich bildet sich zunächst Nitrosylchlorid, welches einen Theil der Substanz in die öligen Nebenproducte überführt, die sich im Filtrate vom salzsauren α -Dibenzylhydroxylamin vorfinden:

Im Gegensatz zu den Nadeln sind die Blättchen gegen Chlorwasserstoff in ätherischer Lösung beständig. Bei einstündigem Kochen mit concentrirter Salzsäure tritt zwar Geruch nach Benzylchlorid auf, doch wird auch hier der grösste Theil des Materials unverändert zurückgewonnen.

⁴⁾ Diese Annalen **257**, 209.

Erst bei andauerndem Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 120—130° findet völlige Spaltung unter Bildung von Benzylchlorid, Stickstoffoxyden und β -Benzylhydroxylamin neben verharzten Producten statt.

3 g der Blättchen wurden mit überschüssiger 30 procentiger Salzsäure acht Stunden auf 120—130° erhitzt. Das Rohr öffnete sich unter Druck, während sich Geruch nach Benzylchlorid und Stickstoffoxyden bemerklich machte. Ueber der salzsauren Lösung hatten sich 2,4 g Oel abgeschieden. Bei der Destillation desselben gingen bei 175—176° 1,2 g einer wasserhellen Flüssigkeit von den Eigenschaften des Benzylchlorids über, der Rückstand zersetzte sich bei 180°.

Die salzsaure Lösung wirkte stark reducirend auf Fehling'sche Lösung. Nach dem Eindampfen hinterblieb ein theilweise verschmierter Rückstand, der neben anderen Producten salzsaures β -Benzylhydroxylamin enthielt. Durch Condensation mit Paranitrobenzaldehyd konnte daraus das bei 118° schmelzende Benzylisoparanitrobenzaldioxim⁵⁾ gewonnen werden, welches seinerseits durch physikalische Eigenschaften, Spaltung mit Salzsäure und Ueberführung in die bei 93—94° schmelzende Doppelverbindung mit Paranitrobenzylisobenzaldioxim⁶⁾ identificirt wurde. Die heisse alkoholische Lösung der Doppelverbindung schied nach Zusatz einer Spur Salzsäure den charakteristischen voluminösen Niederschlag von Paranitrobenzylisoparanitrobenzaldioxim ab⁷⁾.

Das β -Benzylhydroxylamin entsteht zwar immer in ziemlich geringer Menge, da jedenfalls ein grosser Theil dieser gegen Oxydationsmittel äusserst empfindlichen Substanz durch die gleichzeitig gebildete salpetrige Säure zerstört wird, doch konnte sein Auftreten in dem Product bei mehrfach wiederholten Versuchen stets sicher festgestellt wurden.

⁵⁾ Diese Annalen **263**, 198.

⁶⁾ Diese Annalen **263**, 203.

⁷⁾ Diese Annalen **265**, 241.

Es geht daher aus diesen Versuchen hervor, dass in den Blättchen eine Benzylgruppe an ein Stickstoffatom gebunden ist, welches seinerseits mit Sauerstoff in Verbindung steht, dass ferner eine zweite Benzylgruppe durch Vermittelung von Sauerstoff gebunden ist und dass endlich ein Stickstoffatom vorhanden ist, welches in Form von salpetriger Säure oder Stickoxyd abgespalten werden kann.

Verhalten gegen Reductionsmittel.

Die Nadeln werden durch Zinnchlorür in salzsaurer Lösung leicht zu α -Dibenzylhydroxylamin und Hydroxylamin oder Ammoniak reducirt:

Nach einigen Versuchen wurde folgendermassen verfahren.

5 g der Nadeln wurden in 125 ccm absolutem Alkohol gelöst und 18 g Zinnchlorür, gelöst in 45 ccm 30 procentiger Salzsäure, hinzugegeben. Nach 36 Stunden wurde mit Wasser verdünnt, mit Alkali übersättigt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung wurde vorsichtig mit wenig concentrirter Salzsäure versetzt und der entstehende Niederschlag abfiltrirt. Im Aether blieben nur 0,3 g eines gelblichen Oeles, welches keine Nitroso-reaction mehr gab. Die Analyse des salzsauren Salzes deutete auf das Vorliegen von salzsaurem Dibenzylhydroxylamin hin.

I. 0,2016 g gaben 0,1181 AgCl.

II. 0,2014 g „ 0,1169 AgCl.

Berechnet für		Gefunden	
	$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{NO}.\text{HCl}$	I.	II.
Cl	14,23	14,48	14,35

Durch Krystallisation aus heissem Alkohol wurde das Salz in breiten, glänzenden, ziemlich schwer löslichen Nadeln erhalten, die sich gegen 170° allmählich zersetzten. Zu Analyse I diente das rohe Salz, zu Analyse II das aus Alkohol krystallisirte. Die durch Soda abgeschiedene ölige Base lieferte das bei $65-66^\circ$ schmelzende Benzoylderivat des α -Dibenzylhydroxylamins.

Die bei der Reduction erhaltene, von Dibenzylhydroxylamin befreite alkalische Lösung reducirte Fehling'sche Lösung und gab nach Zusatz von Benzaldehyd und Sättigen mit Kohlensäure an Aether Benzaldoxim ab, dass dem Aether durch Natronlauge entzogen und durch Ueberführung in β -Benzaldoxim identificirt wurde. Als bei einem anderen Versuche das Reductionsmittel mehrere Tage eingewirkt hatte, konnte an Stelle des Hydroxylamins nur Ammoniak nachgewiesen werden.

Durch Jodwasserstoff und Phosphor werden die Nadeln in Benzylamin, Stickoxyd und wahrscheinlich Benzyljodür übergeführt.

Die Nadeln wurden mit vier Gewichtstheilen 52 procentiger Jodwasserstoffsäure und $\frac{1}{2}$ Gewichtstheil rothen Phosphors übergossen, während ein Kohlensäurestrom durch das Gefäss geleitet wurde. Die Reaction trat alsbald unter freiwilliger Erwärmung und Entwicklung von Gasen, die sich an der Luft roth färbten, ein. Nach Verlauf der ersten Einwirkung wurde noch kurze Zeit zum ruhigen Sieden erhitzt. Im Kühler zeigten sich reichlich Oeltropfen von heftigem Geruch nach Benzyljodür. Der Kolbeninhalt erstarrte beim Erkalten zu einem Brei von jodwasserstoffsauerm Benzylamin. Beim Behandeln mit Wasser und Aether nahm letzterer ein dickflüssiges Oel auf, das zwar sehr heftig nach Benzyljodür roch, aus welchem dasselbe aber nicht in reinem Zustande gewonnen werden konnte, da es alsbald völlig verharzte.

Die wässrige Lösung wurde mit Alkali übersättigt und mit Dampf destillirt. Das aus dem Destillat gewonnene salzsaure Salz war in Wasser leicht löslich, schmolz bei 252—253°, lieferte eine in Wasser lösliche, durch Kali abscheidbare ölige Base, die an der Luft alsbald zu krystallinischem Carbonat erstarrte, und zeigte den für salzsaures Benzylamin berechneten Chlorgehalt.

0,1650 g gaben 0,1662 AgCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	24,74	24,91

Der mit Hülfe von Kaliumcyanat dargestellte Harnstoff schmolz bei 146°.

Ein Versuch, das Nitroso- α -dibenzylhydroxylamin durch Zink und Eisessig in alkoholischer Lösung zu dem entsprechenden Hydrazin zu reduciren, gelang nicht.

Die Blättchen werden durch Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung nur sehr schwierig angegriffen. Zwar zeigt die Lösung allmählich Reductionsvermögen gegen Fehling'sche Lösung, doch gewinnt man selbst nach wochenlanger Einwirkung des Reductionsmittels fast das ganze Ausgangsmaterial unverändert zurück.

Ebenso wirkt Natriumamalgam auf die alkoholische Lösung so gut wie gar nicht ein; ja selbst als zu einer siedenden Lösung von 1 g der Substanz in 30 g absolutem Alkohol 1 g Natrium in mehreren Portionen hinzugefügt wurde, konnte weder Ammoniak noch ein anderes Reactionsproduct, sondern nur die unveränderten Blättchen nachgewiesen werden.

Dagegen verlief die Einwirkung von Jodwasserstoff und Phosphor in derselben Weise und unter Bildung derselben Producte, wie es oben bei der Reduction der Nadeln beschrieben ist. Nur trat die Reaction nicht freiwillig sondern erst nach kurzem Kochen ein. Das Benzyljodür konnte auch hier nicht in reinem Zustande gewonnen werden, sondern verharzte vollständig.

Das Benzylamin wurde durch die physikalischen Eigenschaften seines salzsauren Salzes, durch die Fähigkeit der Base, an der Luft zu Carbonat zu erstarren und durch Ueberführung in den bei 147° schmelzenden Harnstoff identificirt. Analysirt wurde das bei 211—212° unter Zersetzung schmelzende Platindoppelsalz.

0,2130 g gaben 0,2122 CO₂ und 0,0616 H₂O.

0,1521 g „ 0,0473 Pt.

	Berechnet für $C_{14}H_{20}N_2PtCl_6$	Gefunden
C	26,97	27,17
H	3,21	3,21
Pt	31,14	31,10

Die Unlöslichkeit der Blättchen in Alkalien macht es nicht gerade wahrscheinlich, dass die Verbindung eine Hydroxyl- oder Imidgruppe enthält. Zu demselben Schlusse führt auch das Verhalten gegen Benzoylchlorid und Phenylisocyanat, welche beide ohne Einwirkung auf den Körper sind. Essigsäureanhydrid bewirkt bei Gegenwart von Chlorzink tiefer gehende Zersetzung.

Von den beiden bei der Benzylirung des Nitroso- β -benzylhydroxylamins entstehenden Isomeren müssen die bei 74° schmelzenden Nadeln auf Grund ihres chemischen Verhaltens sowie ihrer Entstehung aus α -Dibenzylhydroxylamin als das Nitrosamin des letzteren Körpers aufgefasst werden.

Die bei 59° schmelzenden Blättchen dürften, obgleich sie ebenso leicht wie die Nadeln die Nitrosoreaction geben und unter der Einwirkung der Salzsäure sowie von Reductionsmitteln wenn gleich viel schwieriger dieselben Producte liefern wie die Nadeln, nicht stereoisomer mit den letzteren sein, sondern eine andere Structur besitzen. Eine Beständigkeit, wie sie der Körper namentlich den Reductionsmitteln gegenüber aufweist, ist mit der Auffassung desselben als Nitrosamin nicht vereinbar.

Für die Frage nach der Constitution der Blättchen sind folgende Thatsachen massgebend.

1) Die Verbindung enthält zwei Benzylgruppen, von denen die eine durch Vermittelung von Sauerstoff gebunden ist, da sie bei der Spaltung mit Salzsäure als Benzylchlorid, bei der Reduction mit Jodwasserstoff als Benzyljodid abgespalten wird. Die zweite Benzylgruppe ist an ein mit Sauerstoff beladenes Stickstoffatom gebunden, da sie bei der Spaltung mit Salzsäure

als β -Benzylhydroxylamin, bei der Reduction mit Jodwasserstoff als Benzylamin austritt.

2) Ein Stickstoffatom tritt bei energischen Eingriffen in Form von Stickstoffoxyden aus.

3) Hydroxyl- oder Imidgruppen sind wahrscheinlich nicht vorhanden.

Diesen Thatsachen würden die folgenden Formeln Rechnung tragen:

Für das Nitroso- β -benzylhydroxylamin ergibt sich aus seiner Entstehung am wahrscheinlichsten die Formel $\text{C}_7\text{H}_7\text{N}(\text{NO})\text{OH}$, und da nunmehr der Nachweis erbracht ist, dass bei Benzylirung des Körpers Nitroso- α -dibenzylhydroxylamin entsteht, so ist kein Grund mehr vorhanden, an der Berechtigung dieser Auffassung zu zweifeln.

Um die Entstehung des zweiten Benzylderivates zu erklären, muss man annehmen, dass bei der Einwirkung von Natriumäthylat und Benzylchlorid das Nitroso- β -benzylhydroxylamin zum Theil umgelagert wird:

Dass eine Verbindung von der Constitution, wie sie hier für die bei 59° schmelzenden Blättchen angenommen ist, so leicht und schön die Nitrosoreaction zeigt, kann nichts Auffälliges bieten, da nach Abspaltung der an Sauerstoff gebundenen Benzylgruppe durch die concentrirte Schwefelsäure Nitroso- β -benzylhydroxylamin, zunächst in der tautomeren Form, regenerirt wird.

(Geschlossen am 20. April 1893.)