

sodann in der oben angegebenen Weise behandelt. Wir erhielten wieder einen starken Niederschlag mit Phosphorwolframsäure und bei Verarbeitung desselben konnten wir wieder Betaïn und Cholin, welche mit Hilfe ihrer Reactionen identificirt wurden, gewinnen. Es ist also zweifellos, dass die von uns dargestellten Basen, wenn nicht ausschliesslich, so doch zum grössten Theil, aus den Keimen selbst stammten.

Zürich, Agriculturchemisches Laboratorium des Polytechnicums.

#### 412. A. Michaelis und G. Schröter: Ueber das Thionylbenzylhydroxylamin und den Dibenzyl oxyharnstoff.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 12. August.)

Nachdem von dem Einen<sup>1)</sup> von uns gezeigt war, dass sich sowohl in den Hydrazinen wie in den primären Aminen die beiden Wasserstoffatome der Amidogruppe durch Thionyl ersetzen lassen, war es mit grosser Wahrscheinlichkeit zu erwarten, dass sich auch in das Hydroxylamin oder in dessen Derivate das Thionyl einführen lassen würde. Wir haben Versuche in dieser Richtung zunächst mit dem relativ leicht darzustellenden  $\alpha$ -Benzylhydroxylamin,  $C_7H_7 \cdot O \cdot NH_2$ , angestellt und sind auch zu dem gewünschten Resultat gelangt.

Das salzsaure  $\alpha$ -Benzylhydroxylamin wurde nach der Methode von Behrend und Leuchs<sup>2)</sup> durch Verseifen des Benzylacetoxims,  $C_7H_7ON : C(CH_3)_2$ , mit concentrirter Salzsäure dargestellt und aus diesem die freie Base durch Zersetzung in wässriger Lösung mit Natronlauge und wiederholtes Ausschütteln mit Aether gewonnen. Sie bildete eine farblose, bei  $123^\circ$  unter 50 mm Druck siedende Flüssigkeit.

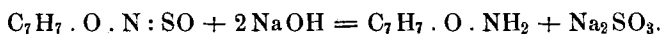
Während das salzsaure Salz weder in Benzollösung noch unverdünnt mit Thionylchlorid gekocht in Reaction tritt, wird das freie  $\alpha$ -Benzylhydroxylamin in normaler Weise von Thionylchlorid angegriffen. 30 g der Base wurden mit viel absolutem Aether gemischt und tropfenweise eine ätherische Lösung von 10 g Thionylchlorid zugegeben, wobei sich sofort unter Erwärmung eine reichliche Menge des salzsauren Salzes der Base voluminös ausscheidet. Nach mehrstündigem Stehen wird die ätherische Lösung abfiltrirt, mit Aether nachgewaschen und von der gesammten Flüssigkeit, die, falls sie sich nachträglich getrübt hat, eventuell nochmals filtrirt worden ist, der

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 270, 108; 274, 173.    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 257, 203.

Aether abdestillirt. Das zurückbleibende Thionylbenzylhydroxylamin wird dann durch Destillation im luftverdünnten Raum gereinigt, da es bei gewöhnlichem Luftdruck nicht unzersetzt übergeht. Die Analyse führte zu der Formel  $C_7H_7ON:SO$ .

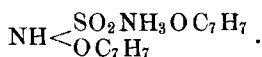
Ber. Procente: C 49.70, H 4.14, N 8.28, S 18.93<sup>1)</sup>.  
 Gef. » » 49.60, 50.20, » 3.79, 4.37, » 8.54, 7.94, » 18.59.

Das Thionylbenzylhydroxylamin,  $C_7H_7ON:SO$ , bildet eine schwach gelb gefärbte, dem Thionylanilin sehr ähnlich sehende Flüssigkeit, die bei 153—154° unter 50 mm Druck siedet und von schwachem, dem  $\alpha$ -Benzylhydroxylamin ähnlichen Geruch ist. Von Wasser wird die Verbindung erst beim Kochen allmählich unter Entwicklung von schwefliger Säure zersetzt, doch geht immer ein Theil derselben unzersetzt mit Wasserdämpfen über und kann dem Destillat mit Aether entzogen werden. Mit Natronlauge wird sie sehr leicht zersetzt, indem die freie Base und schwefligsaures Salz entstehen:



Beim Erwärmen mit Natronlauge tritt daher der Geruch nach der freien Base auf, während sich beim Uebersättigen mit verdünnter Schwefelsäure reichlich schweflige Säure entwickelt (Thionylamin-reaction).

Beim längeren Stehen an feuchter Luft, sowie beim Vermischen mit feuchtem Aether geht das Thionylbenzylhydroxylamin allmählich in einen festen krystallinischen Körper über, der sich als die Verbindung des  $\alpha$ -Benzylhydroxylamins mit Schwefeldioxyd,  $2(C_7H_7ONH_2), SO_2$ , erwies, oder als das benzylthionhydroxylaminsaure Benzylhydroxylamin<sup>2)</sup>



Dieselbe Verbindung entsteht leicht, wenn man trockenes Schwefeldioxyd in mit wenig Aether verdünntes  $\alpha$ -Benzylhydroxylamin einleitet.

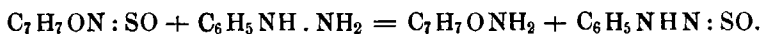
Analyse: Ber. Procente: S 10.32.  
 Gef. » » 10.03.

Die Verbindung bildet weisse Blättchen, die bei 84—85° unter Zersetzung und theilweiser Sublimation schmelzen und in Wasser und Alkohol leicht, in Aether unlöslich sind. Versetzt man eine alkoholische Lösung mit Benzaldehyd, so wird Schwefeldioxyd frei und es hinterbleibt nach dem Verdunsten des Alkohols ein Oel, das offenbar aus  $\alpha$ -Benzylbenzaldoxim,  $C_7H_7ONCH \cdot C_6H_5$ , besteht.

<sup>1)</sup> Die Verbindung enthält leicht geringe Mengen einer schwefelfreien Substanz, so dass die Schwefelbestimmungen anfangs zu niedrig ausfielen.

<sup>2)</sup> Vgl. Michaelis, Ann. d. Chem. 274, 183.

Versetzt man eine Lösung von essigsaurem Phenylhydrazin in absolutem Alkohol mit Thionylbenzylhydroxylamin, so scheidet sich nach kurzer Zeit ziemlich reichlich Thionylphenylhydrazon aus:



Das Thionylbenzylhydroxylamin verhält sich also gegen Phenylhydrazin ganz ähnlich wie das Thionylanilin, doch scheint die Reaction nicht so schnell und so glatt zu verlaufen als bei diesem.

Es nimmt daher das Thionylbenzylhydroxylamin seiner Stabilität nach eine Mittelstufe zwischen Thionylanilin und Thionylphenylhydrazon ein.

Zum Vergleich mit der Wirkungsweise des Thionylchlorids haben wir auch die des Carbonylchlorids  $\text{COCl}_2$  auf  $\alpha$ -Benzylhydroxylamin studirt. Versetzt man eine Benzollösung der Base mit Phosgen in Toluollösung, so tritt auch hier schon in der Kälte Reaction ein und es scheidet sich unter spontaner Erwärmung salzsaures  $\alpha$ -Benzylhydroxylamin ab. Das Filtrat hiervon hinterlässt nach dem Verdunsten des Benzols und Toluols eine krystallinische Masse, die durch Auflösen in Chloroform und Fällern mit Petroläther rein erhalten wird.

Sie ergab sich als der Dibenzyl oxyharnstoff,  $\text{CO} \begin{smallmatrix} \text{NH}(\text{OC}_7\text{H}_7) \\ \text{NH}(\text{OC}_7\text{H}_7) \end{smallmatrix}$ .

Analyse: Ber. Procente: C 66.17, H 5.88, N 10.29,

Gef. » » 65.96, » 6.02, » 10.16.

Der Harnstoff bildet sehr feine verfilzte Nadelchen vom Schmelzpunkt  $88^\circ$ , die in Alkohol, Aether, Chloroform u. s. w. leicht, in Petroleumäther unlöslich sind. Von Wasser wird der Harnstoff in der Kälte schwer, in der Hitze leichter gelöst und lässt sich unverändert aus demselben umkrystallisiren. Beim Erhitzen im Reagensglas über freier Flamme zersetzt er sich unter Gasentwicklung, scheint aber sonst sehr beständig zu sein.

Der Dibenzyl oxyharnstoff schliesst sich dem von Behrend und Leuchs<sup>1)</sup> dargestellten Monobenzyl oxyharnstoff, sowie dem von Volzmer<sup>2)</sup> aus Carbanil und Benzylhydroxylamin erhaltenen Phenylbenzyl oxyharnstoff an.

Auch gegen das  $\alpha$ -Benzylhydroxylamin verhält sich das Thionylchlorid also charakteristisch verschieden vom Carbonylchlorid. Während ersteres stets nur Verbindungen liefert, bei denen SO mit einem Stickstoffatom doppelt gebunden ist, tritt das Carbonyl am leichtesten mit zwei Stickstoffatomen durch eine Bindung zusammen.

Rostock, im August 1893.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 257, 203.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 378.