des Spektroskops in sicherer und einfacher Weise festzustellen, ob Magnesium vorliegt oder nicht.

Je 5 ccm Lösung der färbenden Anteile der Alkannawurzel (Alkannin) in Alkohol (96 %) geben auf Zusatz von einem Tropfen 2 *n*. Ammoniumcarbonat-Lösung keine Änderung des Farbtons. Der weitere Zusatz je eines Tropfens der neutralen Lösungen von Magnesium-, Barium-, Calcium-, Strontium- und Mangansalzen ergibt folgendes:

Ion	$Mg^{\cdot\cdot}$	$Ba^{\cdot\cdot}$	$Ca^{\cdot\cdot}$	$Sr^{\cdot\cdot}$	$Mn^{\cdot\cdot}$
Färbung	blauviolett	unverändert	blau	blauviolett	blauviolett

Die Färbungen durch Magnesium-, Strontium- und Mangansalze sind nur unwesentlich verschieden. Säuert man nun aber die Lösungen mit einem, höchstens zwei, Tropfen 2-*n*. Salzsäure an (Umschlag nach hellrot) und setzt wieder die gleiche Anzahl Tropfen 2-*n*. Ammoniumcarbonat Lösung zu, so kehrt nur im Falle der Anwesenheit von Magnesium-Ion die frühere Färbung (blauviolett) zurück. Liegt der ausgefallene Phosphat-Niederschlag zur Untersuchung vor, so wird dieser in 2-*n*. Salzsäure gelöst. Die alkoholische Alkanna-Lösung, mit einem Tropfen hiervon versetzt, wird auf weitere Zugabe von 1—2 Tropfen Ammoniumcarbonat-Lösung durch den blauvioletten Farbton die Anwesenheit von Magnesium anzeigen, während andernfalls nur die ursprüngliche Färbung der Alkanna-Tinktur eintritt.

Durchaus nötig zum Nachweis ist eine nicht durch Wasser verdünnte alkoholische Lösung des Farbstoffs, die nur mit wenigen Tropfen der wäßrigen Lösungen versetzt werden darf. Andernfalls verursacht das durch hydrolytische Spaltung des Ammoniumcarbonats entstehende Ammoniak in allen Fällen eine Blaufärbung.

Königsberg, Chem. Universitätslaboratorium, 8. Juli 1920.

173. Wilhelm Traube, Heinrich Ohlendorf und Herbert Zander: Über die Darstellung von α-Derivaten des Hydroxylamins mit Hilfe von Kalium-hydroxylamin-disulfonat. Über α-Methyl-hydroxylamin und α,α-Äthylen-dihydroxylamin.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 30. Juni 1920.)

Das von Frémy entdeckte, nach dem Verfahren von Raschig[1]) sehr leicht aus Sulfit und Nitrit darstellbare hydroxylamindisulfonsaure Kalium, $HO.N(SO_3K)_2$, wird, wie Raschig fand,

[1]) A. 241, 183.

durch Kalilauge in ein drei Atome Kalium im Molekül enthaltendes basisches Salz übergeführt, dem wohl die Formel $KO.N(SO_3K)_2$ zuzuschreiben ist[1]).

Wir haben gefunden, daß dieses basische Salz sehr leicht mit Dialkylsulfaten und mit den verschiedensten Halogenalkylen reagiert, indem das das Wasserstoffatom der stickstoffhaltigen Gruppe ersetzende Kalium gegen einen Alkylrest ausgetauscht wird.

Die Einwirkung des Dimethylsulfats auf das Salz verläuft z. B. nach der Gleichung:

$$KO.N(SO_3K)_2 + (CH_3)_2SO_4 = CH_3.O.N.(SO_3K)_2 + CH_3.SO_4K.$$

Es ist für diese Umsetzungen durchaus nicht nötig, das basische Kalium-hydroxylamin-disulfonat als solches darzustellen, vielmehr genügt dessen wäßrige Lösung, die sehr einfach durch Auflösen des schwer löslichen, oben bereits erwähnten, neutralen hydroxylamindisulfonsauren Kaliums in der berechneten Menge Kalilauge erhalten wird.

Mit einer solchen Lösung setzen sich die Alkylierungsmittel zum Teil bereits bei gewöhnlicher Temperatur, sonst beim Erwärmen auf dem Wasserbade um.

Wie man nun nach dem bekannten Verfahren Raschigs durch hydrolytische Spaltung der hydroxylamin-disulfonsauren Salze Hydroxylamin darstellt, kann man in ganz entsprechender Weise die Alkyl-hydroxylamin-disulfonate in α-Alkyl-hydroxylamine und Schwefelsäure zerlegen.

Man verfügt bereits über verschiedene Wege, um α-Alkyl-hydroxylamine zu gewinnen, doch sind sie sämtlich ziemlich umständlich, woher es wohl rührt, daß über diese Körperklasse relativ wenig bekannt geworden ist.

Auf dem neuen Wege sind diese Hydroxylamin-Derivate dagegen sehr leicht zugänglich. Die erforderlichen Operationen sind, auch bei Verarbeitung größerer Mengen, unschwer auszuführen, und als Ausgangsmaterialien dienen salpetrigsaure Salze, während man bisher vom Hydroxylamin selbst ausgehen mußte bezw. von den aus letzterem zunächst erst darzustellenden Oximen, Amidoximen oder Hydroxamsäuren.

[1]) A. **241**, 214. Von Raschig ist das Salz im Anschluß an die ältere Nomenklatur Frémys als basisch sulfazotinsaures Kalium bezeichnet und ihm die verdoppelte Formel, nämlich $K_8N_2S_4O_{14}$, zuerteilt worden. In der hier oben abgedruckten Abhandlung glauben wir für das Salz die Bezeichnung basisch hydroxylamin-disulfonsaures Kalium anwenden zu sollen, entsprechend der obigen einfachen Formel, mit Hilfe deren die hier mitgeteilten Reaktionen zwanglos interpretiert werden können.

Die durch Alkylierung des basischen Kalium-hydroxylamin-disulfonats entstehenden alkyl-hydroxylamin-disulfonsauren Salze sind durchweg sehr gut krystallisierende Verbindungen, die in trocknem Zustand und in alkalischer Lösung beständig sind.

Erwärmt man sie mit schwach angesäuertem Wasser, so löst sich zuerst eine Sulfogruppe vom Stickstoff als Schwefelsäure ab:

$$RO.N.(SO_3K)_2 + H_2O = RO.NH.SO_3K + KHSO_4,$$

und es entstehen α-alkyl-hydroxylamin-monosulfonsaure Salze, die meist ebenfalls gut krystallisieren. Diese Salze spalten ihre Sulfogruppe erst beim längeren Kochen mit Mineralsäuren ab, indem dann neben Schwefelsäure α-Alkyl-hydroxylamine entstehen:

$$RO.NH.SO_3K + H_2O = RO.NH_2 + KHSO_4.$$

Will man diese letzteren aus den disulfonsauren Salzen gewinnen, so ist die Isolierung der monosulfonsauren Salze natürlich nicht erforderlich, man spaltet dann die ersteren Salze sogleich durch genügend langes Kochen mit Mineralsäuren völlig.

Das auf diese Weise, d. h. durch Spaltung des Methylierungsproduktes des Kalium-hydroxylamin-disulfonats, dargestellte α-Methylhydroxylamin, welches bisher nur in Gestalt seines Chlorhydrates bekannt war, wurde eingehender untersucht, die freie Base wurde dargestellt und ihr Siedepunkt, der bei 49—50° liegt, festgestellt. Ferner wurde eine Anzahl neuer Salze gewonnen, von denen das Nitrat durch seine explosiven Eigenschaften bemerkenswert ist.

Mit Aldehyden und Ketonen reagiert α-Methyl-hydroxylamin, wie zu erwarten war, unter Bildung von methylierten Aldoximen bezw. Ketoximen, wie am Beispiel des Benzaldehyds und des Alloxans festgestellt wurde. Gegenüber Säurechloriden, Cyansäure und Cyansäure-Derivaten verhält sich α Methyl-hydroxylamin wie ein primäres Amin.

Mit Schwefelkohlenstoff verbindet es sich im Verhältnis von 1 zu 2 Molekülen, indem ein offenbar nach der Formel

$$CH_3.O.NH_2, HS.CS.NH.O.CH_3$$

zusammengesetztes, nicht rein darstellbares Salz der Dithio-methoxy-carbaminsäure entsteht. Man kann diese Säure aus der Lösung in Gestalt ihres in verdünnter Salpetersäure nur wenig löslichen Silbersalzes abscheiden, dem der Analyse zufolge die Formel

$$C_2H_3ONS_2Ag_2$$

zukommt.

Eine Spaltung der Dithio-methoxy-carbaminsäure, welche analog der bekannten Spaltung der Alkyl-dithio-carbaminsäuren neben

Schwefelwasserstoff einen vom Methylsenföl sich durch den Mehrgehalt eines Sauerstoffatoms unterscheidenden Esters liefern sollte, wurde versucht, doch gelang es noch nicht, das sehr scharf riechende Reaktionsprodukt rein darzustellen.

Läßt man Äthylenbromid auf basisches Kalium-hydroxylamindisulfonat im Verhältnis von 1 zu 2 Molekülen wirken, so erhält man das ziemlich schwer lösliche Kaliumsalz der α,α-Äthylen-dihydroxylamin-tetrasulfonsäure:

$$2KO.N(SO_3K)_2 + CH_2Br.CH_2Br = (SO_3K)_2N.O.CH_2.CH_2.O.N(SO_3K)_2 + 2KBr.$$

Bei gelinder Einwirkung von Mineralsäure spaltet dieses Salz zwei Sulfogruppen ab, indem α,α'-Äthylen-dihydroxylamindisulfonsäure, $SO_3H.NH.O.CH_2.CH_2.O.NH.SO_3H$, entsteht; bei längerem Kochen zerfällt es glatt in α,α-Äthylen-dihydroxylamin und Kaliumbisulfat:

$$C_2H_4[O.N(SO_3K)_2]_2 + 2H_2O = NH_2.O.CH_2.CH_2.O.NH_2 + 4KHSO_4.$$

Das Äthylen-dihydroxylamin wird zunächst als Sulfat isoliert; die aus diesem gewonnene freie Base ist eine farblose, unter Atmosphärendruck bei 203°, unter einem Druck von 23 mm bei 105° siedende Flüssigkeit.

Es ist gleich dem Äthylendiamin eine zweiwertige Base, deren Salze meist gut krystallisieren. Eine wäßrige Lösung der freien Base zeigt zum Unterschiede von derjenigen des Äthylendiamins nur schwach alkalische Reaktion.

Versuche, α,α-Äthylen-dihydroxylamin zu gewinnen, sind mehrfach, unter anderem von A. Werner[1]) und Gemeseus, unternommen worden. Die genannten Chemiker gingen vom Benzenyl-amidoxim aus und gewannen über eine Reihe von Zwischenprodukten das Chlorhydrat einer Base, deren Kohlenstoff-Wasserstoff-Bestimmung auf Äthylen-dihydroxylamin-Chlorhydrat stimmende Werte gab. Weitere Veröffentlichungen über den Gegenstand sind von Werner und Gemeseus indessen nicht gemacht worden.

Nicht nur mit einfach konstituierten organischen Halogenverbindungen setzt sich das basische Kalium-hydroxylamin-disulfonat um. Es reagiert z. B. auch mit einer Verbindung wie Epichlorhydrin, indem das sehr schön krystallisierende Kaliumsalz der Epihydrin-hydroxylamin-disulfonsäure entsteht, deren Spaltung in Schwefelsäure und Epihydrin-hydroxylamin noch nicht durchgeführt ist.

---

[1]) B. 29, 1161 [1896].

Wie festgestellt werden konnte, reagieren auch Säurechloride mit dem basischen hydroxylamin-disulfonsauren Kalium. So erhielt Hr. cand. phil. W. Schulze im hiesigen Institut durch Schütteln der wäßrigen Lösung des Salzes mit Benzolsulfochlorid das in Wasser ziemlich schwer lösliche Kaliumsalz der Benzsulfhydroxylamin-disulfonsäure, $C_6H_5.SO_2.O.N(SO_3K)_2$.

Von ferneren Umsetzungen des basischen Kalium-hydroxylamin-disulfonates sei hier noch diejenige mit Brom- bezw. Jodcyan erwähnt, die besonders bemerkenswert ist, und die beim Zusammentreffen der einen oder anderen dieser Verbindungen mit dem basischen Salze innerhalb weniger Minuten sich abspielt. Das sich ausscheidende, schwer lösliche Salz ist nicht, wie zu erwarten gewesen wäre, cyan-hydroxylamin-disulfonsaures Kalium, $CN.O.N(SO_3K)_2$, sondern ein Salz, welches durch Umsetzung von zwei Molekülen des Disulfonates mit einem Molekül des Cyanhalogens entstanden ist im Sinne folgender Gleichung:

$$2KO.N(SO_3K)_2 + CN.J + H_2O = C(NH)(NO)_2(SO_3K)_4 + KOH + KJ.$$

Man wird in der Annahme nicht fehlgehen, daß zunächst tatsächlich das Kaliumsalz der Cyan-hydroxylamin-disulfonsäure entsteht, daß dieses aber mit einem zweiten Molekül Hydroxylamin-disulfonat reagiert unter Entstehung einer Verbindung, die als imino-carbonyl-dihydroxylamin-tetrasulfonsaures Kalium bezeichnet werden kann:

$$(KSO_3)_2N.O.CN + (KSO_3)_2N.OK + H_2O$$
$$= \begin{matrix}(K.SO_3)_2N.O\\(K.SO_3)_2N.O\end{matrix}\!\!>C:NH + KOH.$$

Das Hydroxyl des hydroxylamin-disulfonsauren Salzes reagiert hier mit dem Cyanhalogen ganz wie ein Alkohol-Hydroxyl; die Umsetzung verläuft völlig analog derjenigen des Bromcyans mit Natriumäthylat, die bekanntlich zum Imido-kohlensäureester, $HN:C(OC_2H_5)_2$, führt. Nach Hantzsch muß man auch bei dieser Reaktion die Zwischenbildung einer Cyanverbindung, nämlich des normalen cyansauren Äthyls, $NC.O.C_2H_5$, annehmen, das dann mit einem weiteren Molekül Äthylat den Imido-kohlensäureester bildet[1]):

$$NC.O.C_2H_5 + C_2H_5.O\,Na + H_2O = \begin{matrix}C_2H_5O\\C_2H_5O\end{matrix}\!\!>C:NH + KOH.$$

Wie aus einem Vergleich der Formel des Imido-kohlensäureesters mit der obigen des imino-carbonyl-dihydroxylamin-tetrasulfonsauren Kaliums sich ergibt, sind Säurederivate des Hydroxyl-

[1]) B. 28, 2466 [1895].

amins, in denen der Säurerest das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe ersetzt, gewissermaßen mit Säureestern in Parallele zu stellen.

An Stelle des einwertigen Alkyls der Säureester ist die ebenfalls einwertige NH_2-Gruppe getreten. Diese Analogie würde noch mehr hervortreten, wenn es gelingen sollte, aus der obigen Verbindung die 4 Sulfogruppen durch Wasserstoff zu ersetzen und zum Imino-carbonyl dihydroxylamin selbst $(NH_2.O)_2C:NH$ zu gelangen.

Von Verbindungen, in welchen das Hydroxyl-Wasserstoffatom des Hydroxylamins durch einen Säurerest ersetzt ist, ist bereits eine ganze Anzahl bekannt, von denen hier die folgenden genannt seien: das hydroxylamin-trisulfonsaure[1]) und das hydroxylamin-iso-disulfonsaure[2]) Kalium, das Tribenzsulf-hydroxylamin[3]) und die neuerdings von Sommer und Templin[4]) dargestellte, besonders interessante Hydroxylamin-iso-monosulfonsäure, $H_2NO.SO_3H$.

Die Imino-carbonyl-dihydroxylamin-tetrasulfonsäure wird von Hrn. W. Schulze weiter untersucht, der gleichzeitig auch damit beschäftigt ist, das Verhalten verschiedener Hydroxylamin-Derivate zu Brom- und Jodcyan zu prüfen.

Versuche.

α-Methyl-hydroxylamin-β,β-disulfonsaures Kalium.

Ein Molekulargewicht hydroxylamin-disulfonsaures Kalium, welches wir meist nach einer 1907 von Raschig[5]) gegebenen Vorschrift darstellten, wurde in der für ein Molekulargewicht nötigen Menge etwa 6 proz. Kalilauge gelöst und die Lösung mit einem Molekulargewicht Methyljodid geschüttelt. Bei Anwendung nicht zu großer Mengen war das letztere nach Verlauf etwa eines Tages verschwunden[6]).

[1]) Haga, Soc. 85, 78 [1904]. [2]) Raschig, B. 47, 245 [1906].
[3]) Königs, B. 11, 618 [1878]. [4]) B. 47, 1221 [1914].
[5]) B. 40, 4581 [1907]. Aus der nach dieser Vorschrift dargestellten essigsauren Lösung des Natriumsalzes der Hydroxylamin-disulfonsäure scheidet sich das schwer lösliche Kaliumsalz auf Zusatz der nötigen Menge Kaliumchlorid innerhalb kurzer Zeit aus, nachdem man zunächst einmal die Krystallisation durch Reiben der Gefäßwände mit einem Glasstab angeregt hat. Das auf diesem Wege gewonnene Salz ist rein und kann direkt zu den hier beschriebenen Umsetzungen verwendet werden.
[6]) Ist die Umsetzung beendet, so gibt die Lösung auf Zusatz von Bariumchlorid und Ammoniak nicht mehr den Niederschlag des voluminös ausfallenden, in Wasser kaum löslichen basischen Barium-hydroxylamin-

Man filtriert darauf die Flüssigkeit von geringen Mengen sich ausscheidender Nebenprodukte ab und dampft sie auf dem Wasserbade zur Krystallisation ein. Das in reichlicher Menge ausfallende methyl-hydroxylamin-disulfonsaure Kalium wurde zur Reinigung aus schwach ammoniakalischem Wasser umkrystallisiert und dabei in gut ausgebildeten rechteckigen Tafeln erhalten. Die Ausbeute an reinem Produkt beträgt 80% der Theorie.

Man kann das Salz auch, und zwar sehr viel rascher mit Hilfe von Dimethylsulfat darstellen. Die Einwirkung des letzteren auf die alkalische Lösung des Kalium-hydroxylamin-disulfonats verläuft unter lebhafter Erwärmung innerhalb sehr kurzer Zeit, und es ereignet sich häufig, daß dabei die Lösung sauer wird, in welchem Falle die Reaktion dann natürlich nicht mehr den gewünschten Verlauf nehmen kann. Es ist deshalb bei der sonst sehr zu empfehlenden Verwendung von Dimethylsulfat eine gewisse Vorsicht geboten. Man nimmt zweckmäßig von vornherein einen Überschuß von Alkali (etwa 1½ an Stelle von 1 Mol.-Gew.) zum Lösen des neutralen disulfonsauren Salzes und mäßigt die Einwirkung des Schwefelsäureesters durch Kühlung.

Schwer lösliche Salze der Methyl-hydroxylamin-disulfonsäure scheinen nicht zu existieren. Auch konzentrierte Lösungen des Kaliumsalzes werden weder durch Bariumchlorid noch durch Blei- oder Silbernitrat gefällt.

0.5249 g Sbst: 0.0706 g CO_2, 0.0520 g H_2O. — 0.5774 g Sbst.: 23.5 ccm N (18°, 756 mm). — 0.2648 g Sbst.: 0.4356 g $BaSO_4$ — 0.2090 g Sbst: 0.1266 g K_2SO_4.

$CH_3.O.N(SO_3K)_2$. Ber. C 4.24, H 1.07, N 4.95, S 22.64, K 27.60.
Gef. » 3.67, » 1.11, » 4.69, » 22.59, » 27.18.

α-Methyl-hydroxylamin-β-monosulfonsäure, $CH_3.O.NH.SO_3H$.

Zur Gewinnung von methyl-hydroxylamin-monosulfonsaurem Kalium verfährt man in der Weise, daß man eine schwach schwefelsaure Lösung des Kalium-methyl-hydroxylamin-disulfonats eben aufkocht. Zur Isolierung des dabei entstehenden methyl-hydroxylamin-monosulfonsauren Kaliums wird zunächst alle Schwefelsäure aus der Lösung durch überschüssigen Baryt und der Überschuß des letzteren darauf durch Kohlensäure entfernt. Das Filtrat von den schwer löslichen Bariumsalzen enthält dann neben dem Monosulfonat nur noch

disulfonates. Mit Hilfe dieser Probe kann man in allen hier behandelten Fällen das Fortschreiten bezw. das Ende der Reaktion zwischen dem basischen hydroxylamin-disulfonsauren Kalium und Halogenverbindungen feststellen.

Kaliumcarbonat. Beim Eindampfen scheidet sich das erstere Salz in gut ausgebildeten, perlmutterartig glänzenden Tafeln aus. Es ist sehr leicht löslich in Wasser, kaum löslich in organischen Lösungsmitteln. Seine Lösung wird weder durch Blei-, Barium- oder Silbersalze gefällt.

Zur Analyse wurde das Kaliumsalz einmal aus wenig Wasser umkrystallisiert.

0.1829 g Sbst.: 0.0470 g CO_2, 0.0440 g H_2O. — 0.1112 g Sbst.: 8.2 ccm N (22°, 760 mm). — 0.0780 g Sbst.: 0.1122 g $BaSO_4$. — 0.0996 g Sbst.: 0.0536 g K_2SO_4.

$CH_3.O.NH.SO_3K$. Ber. C 7.27, H 2.44, N 8.48, S 19.41, K 23.67.
Gef. » 7.01, » 2.69, » 8.40, » 19.76, » 24.15.

Fällt man aus einer Lösung des Salzes das Kalium zum größten Teil durch die berechnete Menge Perchlorsäure aus und dampft das Filtrat vom Kaliumperchlorat ein, so erhält man die freie Methyl-hydroxylamin-monosulfonsäure als einen stark hygroskopischen Sirup, der im Vakuum über Schwefelsäure allmählich krystallinisch erstarrt.

Durch Sättigen der Säure mit Bariumcarbonat oder auch durch Umsetzen des Kaliumsalzes mit der berechneten Menge Bariumperchlorat wurde das Bariumsalz dargestellt, das durch besondere Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet ist. Man erhält es aus wenig Wasser in langen, durchsichtigen, wohl ausgebildeten Prismen.

0.2268 g Sbst.: 0.0512 g CO_2, 0.0641 g H_2O. — 0.1908 g Sbst.: 11.0 ccm N (15°, 736 mm). — 0.2424 g Sbst.: 0.1350 g $BaSO_4$.

$(CH_3.O.NH.SO_3)_2Ba + H_2O$. Ber. C 5.64, H 2.84, N 6.58, S 32.28.
Gef. » 6.16, » 3.16, » 6.55, » 32.09.

α-Methyl-hydroxylamin.

Kalium-methyl-hydroxylamin-disulfonat wird in wäßriger, mit etwas Schwefelsäure angesäuerter Lösung bis zur völligen Abspaltung beider Sulfogruppen am Rückflußkühler gekocht. Man erkennt das erst nach mehreren Stunden eintretende Ende der Reaktion daran, daß eine Probe der Flüssigkeit nach dem Ausfällen aller in ihr enthaltenen Schwefelsäure durch Bariumchlorid, auf Zusatz von Nitrit und eventuell noch Bariumchlorid keine weitere Fällung von Bariumsulfat mehr gibt. Die durch Säuren nur sehr langsam sich zersetzende Hydroxylamin-monosulfonsäure spaltet sofort die theoretische Menge Schwefelsäure ab, sobald sie mit salpetriger Säure in Berührung kommt.

Wird die nach völliger Spaltung der Sulfosäuren erhaltene Flüssigkeit zur Trockne gebracht, so nimmt Alkohol aus dem Rückstande

ein Gemenge von saurem und neutralem Sulfat des α-Methylhydroxylamins auf, in welchem das saure überwiegt. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol kann man aus dem Gemisch das schwer lösliche neutrale von dem leichter löslichen sauren Sulfat trennen.

Für die möglichst rasche Gewinnung des α-Methyl-hydroxylamins und seiner Salze wurde folgendes Verfahren eingeschlagen: Man behandelte eine das basische Kalium-hydroxylamin-disulfonat enthaltende Lösung, wie oben angegeben, zur Alkylierung des Salzes mit Dimethylsulfat oder Methyljodid, und kochte die Flüssigkeit, ohne erst das Methylierungsprodukt zu isolieren, direkt bis zur völligen Spaltung des entstandenen Methyl-hydroxylamin-disulfonats mit Schwefelsäure oder Salzsäure. Die resultierende stark saure Lösung wurde dann unter guter Kühlung mit Alkali übersättigt und darauf zum Kochen erhitzt. Das Methyl-hydroxylamin ging mit den Wasserdämpfen über und wurde je nachdem in Wasser oder verdünnter Salzsäure aufgefangen. Beim Eindampfen der salzsauren Lösung erhält man das in der Literatur bereits beschriebene salzsaure α-Methyl-hydroxylamin in einer Ausbeute, die — berechnet auf angewandtes hydroxylamin-disulfonsaures Salz — etwa 80 % der Theorie beträgt.

Zur Darstellung der wasserfreien Base versetzt man ein Mol.-Gew. des Salzes mit etwa zwei Mol.-Gew. Ätzkali in konzentrierter wäßriger Lösung, leitet die beim Erwärmen sich entwickelnden Dämpfe durch ein auf 60° erhitztes, mit Kalistücken gefülltes Rohr und kondensiert sie in einer durch eine gewöhnliche Kältemischung gekühlten Vorlage.

α-Methyl-hydroxylamin ist eine leicht bewegliche, aminartig riechende Flüssigkeit, die bei 49—50° siedet und mit Wasser, Alkohol und Äther mischbar ist. Die Base reduziert ammoniakalische Silberlösung bereits in der Kälte, nicht dagegen Fehlingsche Lösung.

0.1225 g Sbst.: 30.2 ccm N (12°, 764 mm).

$CH_3.O.NH_2$. Ber. N 29.77. Gef. N 29.45.

Das neutrale Sulfat des α-Methyl-hydroxylamins krystallisiert aus verdünntem Alkohol in glänzenden, bei 144° schmelzenden Schuppen. Das zerfließliche, in absolutem Alkohol leicht lösliche Nitrat bildet große durchsichtige Prismen, die bei etwa 300° heftig detonieren.

0.1436 g Sbst.: 0.0580 g CO_2, 0.0718 g H_2O. — 0.0910 g Sbst.: 19.8 ccm N (18°, 759 mm).

$CH_3.O.NH_2, HNO_3$. Ber. C 10.90, H 5.49, N 25.45.
Gef. » 11.02, » 5.60, » 25.15.

Der Schmelzpunkt des α-Methyl-hydroxylamin-Pikrats liegt bei 175°.

Setzt man in einer wäßrigen Lösung des salzsauren α-Methyl-hydroxylamins die Base durch Zusatz der berechneten Menge Alkali in Freiheit und fügt die äquimolekulare Menge Benzaldehyd zur Flüssigkeit, so wird dieser im Verlauf einiger Stunden in den von Petraczek beschriebenen bei 191° siedenden *anti*-Benzaldoxim-*O*-methyläther übergeführt.

Fügt man zu einer wäßrigen α-Methyl-hydroxylamin-Lösung die berechnete Menge Alloxan, so erhält man die gelben Nadeln des von Guinchard dargestellten, bei 258—265° schmelzenden violursauren Methyls[1]).

Der bei 82—83° schmelzende Methoxy-harnstoff, $NH_2.CO.NH.OCH_3$, wird erhalten durch Umsetzung von Kaliumcyanat mit α-Methyl-hydroxylamin-Chlorhydrat in heißer wäßriger Lösung. Dampft man die Flüssigkeit zur Trockne, so kann der Harnstoff dem Rückstand durch Alkohol entzogen werden.

Die Verbindung ist löslich in Wasser, Alkohol, Benzol und Chloroform und krystallisiert aus heißem Alkohol in gut ausgebildeten langen Prismen.

Der durch Vereinigung von Phenylsenföl mit α-Methylhydroxylamin entstehende *N*-Phenyl-*N'*-methoxy-thioharnstoff, $C_6H_5.NH.CS.NH.OCH_3$, schmilzt bei 116°.

Methoxy-urethan, $CH_3O.NH.COOC_2H_5$, welches von Jones auf anderem Wege bereits dargestellt worden ist, erhält man vom α-Methyl-hydroxylamin aus auf folgende Weise. Man läßt zu der in der sechsfachen Menge Äther gelösten Base (2 Mol.-Gew.) allmählich Chlor-ameisensäure-ester (1 Mol.-Gew.) zutropfen, wobei das sich bildende Urethan im Äther verbleibt, während salzsaures Methyl-hydroxylamin sich ausscheidet. Das Urethan wird nach dem Verdampfen des Äthers als farbloses, bei 186—188° siedendes Öl erhalten.

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf α-Methyl-hydroxylamin.

Fügt man zu einer stark abgekühlten, ätherischen Lösung von zwei Mol.-Gew. α-Methyl-hydroxylamin ein Mol.-Gew. Schwefelkohlenstoff, so scheidet sich alsbald ein Öl ab, welches, wenn man den darüber stehenden Äther entfernt, in der Kälte bisweilen

[1]) Bezüglich der Analysen dieser Verbindung sowie derjenigen einiger anderer hier beschriebener Derivate des α-Methyl-hydroxylamins sei auf die demnächst in Berlin erscheinende Dissertation H. Ohlendorfs verwiesen.

krystallinisch erstarrt. Bei Zimmertemperatur zersetzt sich diese Substanz spontan unter starker Erhitzung; in alkoholischer Lösung ist sie haltbarer. Setzt man zu einer solchen, mit etwas Wasser verdünnten Lösung Silbernitrat, so fällt ein intensiv gelber, käsiger Niederschlag aus, der in kalter verd. Salpetersäure sich kaum löst und, ohne daß er sich zersetzt, abfiltriert und auf dem Filter nacheinander mit verdünnter Salpetersäure, Wasser, Alkohol und Äther gewaschen werden kann.

Die Analyse gab annähernd auf die Formel $C_2H_3ONS_2Ag_2$ (vgl. S. 1479) stimmende Werte. Das Salz zersetzt sich bereits bei etwa 40° unter Entwicklung stechend riechender Dämpfe.

0.1863 g Sbst.: 0.0448 g CO_2, 0.0167 g H_2O. — 0.1422 g Sbst.: 5.6 ccm N (13°, 765 mm). — 0.1296 g Sbst.: 0.0850 g Ag. — 0.0996 g Sbst.: 0.1244 g $BaSO_4$.

$C_2H_3ONS_2Ag_2$. Ber. C 7.13, H 0.90, N 4.16, Ag 64.04, S 19.03.
Gef. » 6.56, » 1.00, » 4.63, » 65.59, » 17.15.

Darstellung von α-Äthyl-hydroxylamin mit Hilfe des basischen Kalium-hydroxylamin-disulfonates.

Die Umsetzung des in wäßriger Lösung befindlichen basisch hydroxylamin-disulfonsauren Kaliums mit Diäthylsulfat vollzieht sich in der Kälte erheblich langsamer als diejenige mit der Dimethylverbindung, so daß man die Flüssigkeit zweckmäßig gelinde erwärmt. Im übrigen arbeitet man genau so, wie es oben für die Gewinnung des Methyl-hydroxylamin-disulfonates angegeben ist.

Das in guter Ausbeute entstehende äthyl-hydroxylamin-disulfonsaure Kalium wird durch Umkrystallisieren aus wenig Wasser in schönen, zu Büscheln vereinigten Nadeln erhalten.

0.2050 g Sbst.: 0.0605 g CO_2, 0.0370 g H_2O. — 0.2126 g Sbst.: 7.8 ccm N (17°, 762 mm). — 0.2186 g Sbst.: 0.3407 g $BaSO_4$. — 0.2078 g Sbst.: 0.1204 g K_2SO_4.

$C_2H_5.O.N(SO_3K)_2$. Ber. C 8.07, H 1.70, N 4.71, S 21.56, K 26.30.
Gef. » 8.05, » 2.02, » 4.27, » 21.41, » 26.00.

Das aus dem Salz durch Abspaltung einer Sulfogruppe entstehende äthyl-hydroxylamin-monosulfonsaure Kalium krystallisiert in glänzenden, in Wasser sehr leicht löslichen Nädelchen. Seine Darstellung erfolgt genau in der Weise, wie oben für die Methylverbindung beschrieben wurde.

0.1568 g Sbst.: 0.0752 g CO_2, 0.0194 g H_2O. — 0.1534 g Sbst.: 10.7 ccm N (20°, 767 mm). — 0.1552 g Sbst.: 0.1974 g $BaSO_4$. — 0.2289 g Sbst.: 0.1118 g K_2SO_4.

$C_2H_5.O.NH.SO_3K$. Ber. C 13.40, H 3.37, N 7.82, S 17.89, K 21.81.
Gef. » 13.08, » 3.53, » 8.08, » 17.47, » 21.92.

Die freie Äthyl-hydroxylamin-monosulfonsäure ist wie die entsprechende Methylverbindung eine stark hygroskopische Substanz.

Das durch völlige Spaltung der Äthyl-hydroxylamin-disulfonsäure entstehende α-Äthyl-hydroxylamin wurde in Gestalt seines Chlorhydrates isoliert. Die Arbeitsweise war die gleiche wie beim α-Methyl-hydroxylamin; die Ausbeuten waren ebenfalls befriedigend. Das Chlorhydrat zeigte den von Lossen angegebenen Schmp. 126°.

Epihydrin-hydroxylamin-disulfonsaures Kalium,

$$\overset{\diagup O \diagdown}{CH_2 - CH}.CH_2.O.N(SO_3K)_2.$$

Die Umsetzung des Epichlorhydrins mit einer wäßrigen Lösung des basischen Kalium-hydroxylamin-disulfonates vollzieht sich bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb einiger Tage. Durch Eindampfen der Lösung erhält man das ausgezeichnet in sechsseitigen, länglichen Täfelchen krystallisierende epihydrin-hydroxylamin-disulfonsaure Kalium.

Für die Analyse wurde es durch Umkrystallisieren aus wenig Wasser gereinigt.

0.2963 g Sbst.: 0.1162 g CO_2, 0.0387 g H_2O. — 0.2413 g Sbst.: 8.6 ccm N (10°, 749 mm). — 0.2562 g Sbst.: 0.3747 g $BaSO_4$. — 0.3615 g Sbst.: 0.1966 g K_2SO_4.

$C_3H_5O.O.N(SO_3K)_2$. Ber. C 11.09, H 1.55, N 4.30, S 19.71, K 24.03.
Gef. » 10.70, » 1.46, » 4.21, » 20.09, » 24.41.

α,α'-Äthylen-dihydroxylamin-tetrasulfonsaures Kalium, $C_2H_4[O.N(SO_3K)_2]_2$.

100 g hydroxylamin-disulfonsaures Kalium werden in 360 ccm Normal-Kalilauge gelöst und die Lösung mit 50 g Äthylenbromid, d. h. etwa 50 % mehr, als für die oben angegebene Gleichung berechnet ist, am Rückflußkühler etwa 1—1½ Stunden gekocht, nach Verlauf welcher Zeit etwa die Umsetzung beendet ist. Man läßt die Flüssigkeit nunmehr erkalten und ruft die Abscheidung des wohl schwer löslichen, aber leicht übersättigte Lösungen bildenden äthylen-dihydroxylamin-tetrasulfonsauren Kaliums durch Reiben der Gefäßwandungen mit dem Glasstab hervor. Die Ausbeute an dem bereits in fast reinem Zustande ausfallenden Salz beträgt etwa 70 % der Theorie, berechnet nach der Menge des angewandten Hydroxylamin-disulfonats.

Die Analyse des einmal aus ammoniakalischem Wasser umkrystallisierten Salzes ergab folgende Werte:

0.3045 g Sbst.: 0.0451 g CO_2, 0.0458 g H_2O. — 0.2871 g Sbst.: 11.4 ccm N (19°, 762 mm). — 0.1599 g Sbst.: 0.2465 g $BaSO_4$. — 0.2367 g Sbst.: 0.1382 g K_2SO_4.

$C_2H_4O_2N_2(SO_3K)_4 + 2H_2O$. Ber. C 4.00, H 1.34, N 4.66, S 21.35, K 26.03.
Gef. » 4.04, » 1.68, » 4.57, » 21.18, » 26.20.

Die heiße wäßrige Lösung des Salzes gibt weder mit Silbernitrat noch mit Bleiacetat Niederschläge; versetzt man sie mit Bariumchlorid, so scheidet sich beim Erkalten der Lösung allmählich ein gleichzeitig Kalium und Barium enthaltender Niederschlag aus.

α, α'-Äthylen-dihydroxylamin-disulfonsaures Kalium, $C_2H_4(O.NH.SO_3K)_2$.

Kocht man das eben beschriebene tetrasulfonsaure Salz mit einer ganz verdünnten Schwefelsäure kurze Zeit, so spaltet es sich in Kaliumbisulfat und das Kaliumsalz der Äthylen-dihydroxylamin-disulfonsäure, welch letztere unzweifelhaft die der obigen Formel entsprechende symmetrische Konstitution besitzt. Um das neue Salz zu isolieren, entfernt man zunächst alle Schwefelsäure aus der Lösung mit Bariumhydroxyd und einen Überschuß des letzteren durch Einleiten von Kohlendioxyd.

Da sich das äußerst leicht lösliche Kaliumsalz der Disulfonsäure von dem gleichzeitig in Lösung befindlichen Kaliumcarbonat durch Umkrystallisieren nur sehr schwer trennen läßt, so verwandelt man letzteres, indem man die berechnete Menge Perchlorsäure der Lösung zusetzt, in das zum Teil sogleich, zum Teil beim Einengen der Lösung auskrystallisierende Kaliumperchlorat. Aus dem Filtrat von letzterem erhält man dann beim weiteren Einengen ziemlich reines äthylen-dihydroxylamin-disulfonsaures Kalium.

Für die Analyse wurde es durch Fällen seiner wäßrigen Lösung mit Alkohol gereinigt.

0.1804 g Sbst.: 0.0440 g CO_2, 0.0452 g H_2O. — 0.1524 g Sbst.: 9.8 ccm N (14°, 763 mm). — 0.1107 g Sbst.: 0.1405 g $BaSO_4$. — 0.1096 g Sbst.: 0.0524 g K_2SO_4.

$C_2H_4O_2N_2H_2(SO_3K)_2 + 2H_2O$.
Ber. C 6.59, H 2.77, N 7.69, S 17.60, K 21.46.
Gef. » 6.65, » 2.80, » 7.59, » 17.43, » 21.65.

α, α'-Äthylen-dihydroxylamin, $NH_2.O.CH_2.CH_2.O.NH_2$.

Um aus dem äthylen-dihydroxylamin-tetrasulfonsauren Kalium das Sulfat des α, α'-Äthylen-dihydroxylamins darzustellen, verfährt man folgendermaßen: Man verwandelt eine abgewogene Menge des tetrasulfonsauren Salzes durch kurzes Kochen mit ganz verdünnter Schwefelsäure in das leicht lösliche disulfonsaure Salz und fügt zur

Lösung dann so viel Perchlorsäure, als erforderlich ist, um alles in Lösung befindliche Kalium in Perchlorat überzuführen. Das beim Eindampfen in fast quantitativer Menge sich ausscheidende Kaliumperchlorat wird von der Flüssigkeit getrennt, diese dann wieder etwas mit Wasser verdünnt und bis zur völligen Spaltung der Disulfonsäure im Sieden erhalten. Dampft man die Flüssigkeit nunmehr wiederum ein und versetzt sie dann mit Alkohol, so fällt das in Alkohol kaum lösliche Äthylen-dihydroxylamin-Sulfat in annähernd berechneter Menge krystallinisch aus. Es ist nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser rein.

0.1890 g Sbst.: 0.0853 g CO_2, 0.0878 g H_2O. — 0.1910 g Sbst.: 23.9 ccm N (13°, 751 mm). — 0.1509 g Sbst.: 0.1840 g $BaSO_4$.

$C_2H_8N_2O_2, H_2SO_4$. Ber. C 12.62, H 5.30, N 14.73, S 16.86.
Gef. » 12.31, » 5.20, » 14.64, » 16.75.

Der Schmelzpunkt des Salzes liegt bei 260°. Seine wäßrige Lösung reagiert sauer und braust beim Versetzen mit Soda stark auf.

Das durch Umsetzen des Sulfats mit der berechneten Menge Bariumchlorid erhaltene Chlorhydrat schmilzt bei 233°, das in analoger Weise gewonnene Nitrat schmilzt bei 124°. Über seinen Schmelzpunkt erhitzt, detoniert es.

0.1541 g Sbst.: 34.2 ccm N (17°, 766 mm).
$C_2H_8N_2O_2, 2HNO_3$. Ber. N 25.69. Gef. N 25.95.

Eine Stickstoff-Bestimmung des Chlorhydrates ergab folgendes Resultat:

0.1186 g Sbst.: 17.2 ccm N (15°, 764 mm).
$C_2H_8N_2O_2, 2HCl$. Ber. N 16.97. Gef. N 16.18.

Destilliert man die Salze des α,α'-Äthylen-dihydroxylamins unter gewöhnlichem oder auch unter vermindertem Luftdruck selbst mit starkem Alkali, so geht nur wenig der freien Base über. Diese wird indessen sehr leicht dadurch gewonnen, daß man die mit überschüssiger konzentrierter Alkalilauge versetzte Lösung der Salze (man nimmt auf 20 g des Sulfats etwa 10 g Natriumhydroxyd) mit Äther oder besser Chloroform schüttelt, welche beiden Lösungsmittel unter diesen Umständen die freie Base fast völlig aufnehmen.

Nach dem Abdampfen der über Natriumsulfat getrockneten Chloroform-Lösung hinterbleibt das α,α'-Äthylen-dihydroxylamin als farblose, nur schwach riechende Flüssigkeit. Unter gewöhnlichem Druck siedet die Base bei etwa 203°, doch tritt hierbei sehr leicht heftige Explosion ein. Unter einem Druck von 23 mm destillierte sie bei 105°.

0.0971 g Sbst.: 25.8 ccm N (17°, 762 mm).
$C_2H_8N_2O_2$. Ber. N 30.44. Gef. N 30.76.

Trotz seiner beiden Aminogruppen reagiert das Äthylen-dihydroxylamin in wäßriger Lösung nur schwach alkalisch. Es löst sich wie in Wasser auch in Alkohol und Chloroform in jedem Verhältnis, etwas schwerer löslich ist es in Äther.

Doppelharnstoff aus α,α'-Äthylen-dihydroxylamin, $H_2N.CO.NH.O.CH_2.CH_2.O.NH.CO.NH_2$.

1.9 g Äthylen-dihydroxylamin-Sulfat wurden in wenig Wasser gelöst und zur Lösung 1.6 g Kaliumcyanat gefügt. Die Flüssigkeit wurde darauf erhitzt und kurze Zeit im Sieden erhalten. Beim Abkühlen schieden sich reichliche Mengen farbloser Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei 190° schmolzen. Sie stellen, wie aus der Analyse sich ergibt, den durch Anlagerung von zwei Molekülen Cyansäure entstehenden Doppelharnstoff des Äthylen-dihydroxylamins dar.

0.1400 g Sbst.: 0.1358 g CO_2, 0.0693 g H_2O. — 0.1762 g Sbst.: 46.8 ccm N (14°, 761 mm).

$C_4H_{10}N_4O_4$. Ber. C 26.97, H 5.62, N 31.46.
Gef. » 26.54, » 5.50, » 31.34.

Doppel-Phenyl-thioharnstoff aus α,α'-Äthylen-dihydroxylamin, $C_6H_5.NH.CS.NH.O.CH_2.CH_2.O.NH.CS.NH.C_6H_5$.

Die Einwirkung von Phenylsenföl auf eine wäßrige Lösung des Äthylen-dihydroxylamins verläuft nur sehr langsam. Als dagegen 1 g der freien Base in Chloroform gelöst und dazu 3 g des Senföls gefügt wurden, trat alsbald Reaktion unter merklicher Erwärmung ein. Das Chloroform wurde darauf weggekocht und der Rückstand auf dem Wasserbade noch etwas weiter erhitzt. Es wurde schließlich eine farblose Krystallmasse erhalten, die in Wasser — auch in der Hitze — kaum löslich war. In heißem Alkohol ist die Substanz etwas löslich und kann aus diesem Lösungsmittel umkrystallisiert werden. Die Verbindung, die bei 119° schmilzt, ist entstanden durch Anlagerung von zwei Mol. Senföl an ein Mol. Äthylen-dihydroxylamin.

0.0591 g Sbst.: 0.1141 g CO_2, 0.0255 g H_2O. — 0.0686 g Sbst.: 8.9 ccm N (16°, 763 mm).

$C_{16}H_{18}N_4O_2S_2$. Ber. C 53.04, H 4.98, N 15.47.
Gef. » 52.65, » 4.82, » 15.26.

Benzsulfhydroxylamin-disulfonsaures Kalium.

Eine mit einem Äquivalent Kaliumhydroxyd dargestellte Lösung von Kalium-hydroxylamin-disulfonat reagiert mit Benzolsulfochlorid

beim andauernden Schütteln verhältnismäßig rasch. Das als dicker krystallinischer Niederschlag sich ausscheidende Reaktionsprodukt wird abgesaugt und von etwa noch anhaftendem Säurechlorid durch Waschen mit Alkohol befreit. Das ziemlich schwer lösliche Salz wird durch Umkrystallisieren aus heißem, schwach alkalischem Wasser in Nadeln erhalten.

0.3234 g Sbst.: 0.2050 g CO_2, 0.4030 g H_2O. — 0.1923 g Sbst.: 5.8 ccm N (21°, 755 mm). — 0.1050 g Sbst.: 0.0447 g K_2SO_4.

$(KSO_3)_2N.O.SO_2.C_6H_5$. Ber. C 17.61, H 1.24, N 3.40, K 19.07.
Gef. » 17.30, » 1.41, » 3.43, » 19.12.

Einwirkung von Cyanhalogenen auf basisches Kalium-hydroxylamin-disulfonat.

Bei der Einwirkung von Brom- oder Jodcyan auf basisch hydroxylamin-disulfonsaures Kalium entsteht immer das in der Einleitung bereits erwähnte Kaliumsalz der Imino-carbonyl-dihydroxylamin-tetrasulfonsäure, gleichgültig, ob man auf 1 Mol.-Gew. des Cyanhalogens 1 oder 2 Mol.-Gew. des Disulfonates verwendet. Die besseren Ausbeuten werden natürlich bei Anwendung der für 2 Mol.-Gew. berechneten Menge des Salzes erzielt. Noch ehe alles Cyanhalogen verbraucht ist, scheidet sich das Reaktionsprodukt als voluminöser, krystallinischer Niederschlag aus, in einer Ausbeute, die bis 80 % der Theorie betragen kann. Die Flüssigkeit behält im Sinne der oben für die Umsetzung gegebenen Gleichung stark alkalische Reaktion. Bei einer Titration ergab sich, daß ungefähr so viel freies Alkali entsteht, als der obigen Gleichung entspricht.

Das neue Salz ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heißem viel leichter löslich und krystallisiert beim Erkalten in kleinen Nädelchen aus, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten.

0.4062 g Sbst.: 0.0305 g CO_2, 0.0339 g H_2O. — 0.1880 g Sbst.: 11.3 ccm N (20°, 767 mm). — 0.1485 g Sbst.: 0.2357 g $BaSO_4$. — 0.1587 g Sbst.: 0.0914 g K_2SO_4.

$NH:C[O.N(SO_3K)_2]_2 + 2\,H_2O$.
Ber. C 2.00, H 0.83, N 7.00, S 21.33, K 26.10.
Gef. » 2.05, » 0.93, » 6.97, » 21.80, » 25.84.