

Dihexamethylenaminmethylenjodid, $(C_6H_{12}N_4)_2CH_2J_2$.

Da nach kurzer Digestion der beiden Componenten in alkoholischer Lösung bei 100° eine Reaction kaum begonnen hatte, ein längeres Erhitzen mit Alkohol aber nach den bei der Methyljodidverbindung gemachten Erfahrungen nicht rathsam erschien, so wurde die Mischung beider Substanzen in Chloroform gelöst und 2 Stunden bei 100° unter Druck digerirt. Es hatten sich weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 165° ausgeschieden, die sich sehr leicht in Wasser, etwas schwerer in Alkohol, nicht in Aether, Chloroform und Schwefelkohlenstoff lösten und nach dem Trocknen bei 100° ergaben:

J 46.56; berechnet für $C_{13}H_{26}N_8J_2$ 46.35 pCt.

Es sind also trotz des angewandten Ueberschusses von Methylenjodid zwei Moleküle Hexamethylenamin mit einem Molekül Methylenjodid zusammengetreten. Auch aus diesem Körper wird der gesammte Jodgehalt schon in der Kälte durch Silbernitrat ausgefällt; die Verbindung ist also das jodwasserstoffsäure Salz einer zweisäurigen Base.

Entsprechende Versuche mit Aethylenbromid, Aethylenjodid und Jodoform, ferner das Studium der Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Phenylsenföl auf Hexamethylenamin sind in Angriff genommen.

386. F. Münchmeyer: Einwirkung von Hydroxylamin auf Bi-Ketone.

(Eingegangen am 2. Juli.)

Wie ich schon in meiner ersten kurzen Notiz über den in der Ueberschrift genannten Gegenstand hervorhob, bedarf die Frage, welche Doppelketone sich mit 2 und welche nur mit einem Molekül Hydroxylamin sich verbinden, einer erneuten Untersuchung, nachdem Paal durch Umwandlung des Acetylaceton in ein Dioxim zuerst gezeigt hat, dass die benachbarte Stellung der Carbonylgruppen jedenfalls nicht einzig die Bildung von Dioximen bedingt. Trotzdem blieb bis jetzt die Thatsache bestehen, dass alle untersuchten Ketone, welche die Gruppe $CO---CO$ enthalten, Dioxime bilden, während solche, die die beiden Carbonylgruppen getrennt enthalten, der grossen Mehrzahl nach nur mit einem Molekül Hydroxylamin reagiren.

Ich habe es daher unternommen, verschiedene Bi-Ketone auf ihr Verhalten gegen Hydroxylamin zu prüfen und bin zu ganz über-

raschenden Resultaten gelangt, welche nicht in Einklang mit der citirten Regel zu bringen sind.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Dibutyryl.

Wasserfreie Buttersäure wurde mittelst der berechneten Menge Phosphortrichlorid in das Chlorid verwandelt und aus diesem, analog der von Brühl für das Divaleryl angegebenen Vorschrift, das Dibutyryl dargestellt, dessen Eigenschaften mit den Angaben von Freund übereinstimmten. Zur Darstellung des Dibutyryls habe ich folgendes Verfahren erprobt und gut befunden: Butyrylchlorid wurde mit dem fünffachen Vol. Aether verdünnt und hierauf in feinen Scheiben allmählich Natrium eingetragen, wobei eine reichliche Ausscheidung von Kochsalz stattfand. Nach beendigter Reaction wurde der Rückstand mit Aether ausgezogen und mit dem ersten, von dem ausgeschiedenen Kochsalz abgegossenen, vereinigt; das zurückbleibende Oel wurde mit verdünnter Natronlauge gewaschen und fractionirt, das bei 240—260° C. Uebergehende bestand zum grössten Theile aus Dibutyryl. Das letztere wurde nun mit salzsaurem Hydroxylamin und der berechneten Menge Natronlauge in alkoholischer Lösung 12 Stunden am Rückflusskühler gekocht, der Alkohol grösstentheils verjagt und mit Wasser ein Oel ausgefällt, welches sich nicht destilliren liess. Zur Reinigung leitete man sehr vorsichtig und unter guter Abkühlung in die ätherische Lösung des Oels Salzsäuregas, löste das Product (Salz des muthmaasslich gebildeten Acetoximes) in Wasser, wobei etwas unverändertes unreines Dibutyryl im Aether gelöst zurückblieb. Nachdem dieses durch wiederholtes Schütteln mit Aether entfernt war, versetzte man die wässrige Lösung mit Natriumacetat und schüttelte dieselbe wiederum mit Aether aus. Durch wiederholtes Waschen der ätherischen Lösung mit Wasser konnten die letzten Spuren von Essigsäure entfernt werden; nach Vertreibung des Aethers wurde das erhaltene Oel längere Zeit im Vacuum über Schwefelsäure bis zum constanten Gewichte getrocknet und der Analyse unterworfen. Dieselbe ergab:

Stickstoffbestimmung:

0.2060 g Substanz gaben bei 18° C. und 742 mm Barometerstand 16.3 ccm Stickstoff, entsprechend 0.0183 g = 8.88 pCt. N.

Ber. für $C_3H_7 \dots CO \dots C(NO_2) \dots C_3H_7$	Gefunden
N 8.91	8.88 pCt.

Das auf diese Weise erhaltene Hydroxylamin-Derivat des Dibutyryls ist ein dickes Oel, dessen Geruch an Buttersäureäther und Chinolin gleichzeitig erinnert; in ganz kleinen Mengen ist der Körper fast unzersetzbar destillirbar und in concentrirter Salzsäure ist derselbe leicht löslich.

Das Dibutyryl vermag, obgleich es die beiden Carboxylgruppen benachbart enthält, kein zweites Stickstoffatom aufzunehmen. Ich habe es vergeblich andauernd mit freiem und salzsaurem Hydroxylamin behandelt, sein Stickstoffgehalt änderte sich nicht. Der Versuch auch mit salzsaurem Hydroxylamin direct eine Einwirkung auf das Dibutyryl in alkoholischer Lösung zu erzielen, zumal V. Meyer und H. Goldschmidt eine solche beim Dibenzoyl zu verzeichnen hatten, scheiterte. Obgleich ich im Rohr bei 150° C. operirte, konnte ich durch die nachherige Analyse nur die Bildung des Monoximes constatiren.

Stickstoffbestimmung:

0.0515 g Substanz gaben bei 15° C. und 754 mm Barometerstand 4.1 ccm Stickstoff, entsprechend 0.0047 g = 9.12 pCt. N.

Ber. für $C_3H_7 \cdots CO \cdots C(NO) \cdots C_3H_7$	Gefunden
N 8.91	9.12 pCt.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Terephtalophenon.

V. Meyer hat vor längerer Zeit versucht, Hydroxylamin auf Phtalophenon einwirken zu lassen, jedoch ohne eine Verbindung erzielt zu haben; es ist dieses durchaus begreiflich, da dasselbe ein Lacton und als solches gegen Hydroxylamin resistenzfähig ist. — Es war demnach interessant, zu erfahren, wie sich Terephtalophenon gegen obige Reaction verhalten würde.

Das Terephtalophenon war aus Terephtalsäure noch nicht dargestellt; Zincke, der es zuerst erhielt, hat es aus dem *p*-Dibenzylbenzol durch Oxydation gewonnen. Ich habe folgende bequemere Darstellungsweise gefunden: 5 g Terephtalylchlorid wurden in 20 g reinem Benzol gelöst und aus einem Tropftrichter langsam zu 7 g Aluminiumchlorid, in dem dreifachen Gewichte Petroleumäther suspendirt, zutropfen gelassen. Das Gemisch wurde auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis Salzsäure nicht mehr entwich. Man giesst den grössten Theil des Ligroins alsdann ab, setzt Wasser resp. Eis vorsichtig zu dem Rückstande und zieht diesen dann mit Aether aus. Hiernach vereinigt man diesen Aetherextract mit dem abgegossenen Ligroin und wäscht die Lösung wiederholt mit verdünnter Natronlauge. Nach theilweiser Verdunstung des Aethers erhält man das Terephtalophenon vom Schmelzpunkt 159—160°, der mit dem von Zincke auf andere Weise dargestellten Terephtalophenon übereinstimmte. — 1 Mol. des Terephtalophenons wurde mit 3 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und 3 Mol. Natriumhydroxyd in concentrirter alkoholischer Lösung einen Tag lang am Rückflusskühler gekocht, hierauf verjagte man den grössten Theil des Alkohols, versetzte den Rückstand mit Wasser und krystallisirte den erhaltenen Niederschlag

aus Alkohol um. So wurden weisse Krystalle gewonnen, deren Schmelzpunkt bei 235° C. lag. Die Analyse ergab:

Stickstoffbestimmung:

0.1838 g Substanz gaben bei 12° C. und 732 mm Barometerstand 14 ccm N entsprechend 0.0159 g = 8.70 pCt. N.

Berechnet für		
	N---OH	
C ₆ H ₄ ←	C---C ₆ H ₅	Gefunden
	C---C ₆ H ₅	
	N---OH	
N	8.86	8.70 pCt.

Dieses Resultat überraschte mich in hohem Maasse; einerseits beseitigt es die früher geltende Regel über die Bildung von Dioximen gänzlich, andererseits steht es im bestimmten Widerspruch mit der Beobachtung von Nölting und Kohn, welche denselben Versuch mit Terephtalophenon vorgenommen haben und die allgemeine Gesetzmässigkeit bestätigt fanden, indem bei ihren Versuchen ein Monoxim resultirte. Ich habe meinerseits, nach dem Erscheinen von Nölting's und Kohn's Mittheilung, einen zweiten Versuch zur Controle des ersten vorgenommen und habe meine erste Beobachtung durchaus bestätigt gefunden, indem ich auch zum zweiten Male die Bildung eines Dioxims constatirte. Das neue dargestellte Präparat ergab bei der Analyse:

Stickstoffbestimmung:

0.2560 g Substanz gaben bei 17° C. und 732 mm Barometerstand 19.8 ccm Stickstoff, entsprechend 0.0221 g = 8.63 pCt. Stickstoff.

Berechnet für		
	N---OH	
C ₆ H ₄ ←	C---C ₆ H ₅	Gefunden
	C---C ₆ H ₅	
	N---OH	
N	8.86	8.63 pCt.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Isophtalophenon.

Die Darstellung des Isophtalophenons, welches von Ador schon erhalten war, verlief nicht so glatt, wie die des Terephtalophenons. Schon die Darstellung des Isophtalylchlorids bietet Erscheinungen dar, über die in der Literatur nichts verzeichnet ist. Bei eintägigem Erhitzen mit Phosphorpentachlorid am Rückflusskühler wird die Isophtalsäure nur zum Theil in ihr Chlorid verwandelt. Leicht und glatt

gelingt die Umwandlung bei hoher Temperatur: 5 g Isophtalsäure wurden mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid im zugegeschmolzenen Rohr einen Tag hindurch auf 200° erhitzt; das erhaltene Product wurde dann fractionirt. Man erhielt so reichliche Mengen des Chlorids, welches nach einiger Zeit krystallinisch erstarrte. 5 g desselben wurden dann ebenfalls analog den beim Terephtalophenon gemachten Angaben behandelt; nach Verdunstung des Aethers blieb aber in diesem Falle eine unansehnliche, harzige Masse zurück, der nur durch wiederholtes Kochen mit Ligroïn das Isophtalophenon entzogen werden konnte, welches sich bei der Krystallisation zu schönen, strahlenförmigen Gebilden vereinigte, deren Schmelzpunkt bei 95° lag. 1 Molekül Isophtalophenon wurde dann in genau derselben Weise, wie beim Terephtalophenon angegeben, mit Hydroxylamin behandelt. Nach eintägigem Erwärmen verjagte man den grössten Theil des Alkohols und füllte mit Wasser einen voluminösen Niederschlag, der sich schlecht filtriren liess und deshalb durch Ausschütteln der wässrigen Lösung mittelst Aether entzogen wurde. Nachdem die ätherische Lösung längere Zeit mit Thierkohle gekocht worden war, erhielt man weisse Kryställchen vom Schmelzpunkte 70—75°. Die Analyse ergab:

Stickstoffbestimmung:

0.0550 g Substanz gaben bei 11° C. und 735 mm Barometerstand 4.2 ccm Stickstoff, entsprechend 0.0048 g = 8.72 pCt. Stickstoff.

Berechnet für	
N---OH	
C ₆ H ₄ ---C---C ₆ H ₅	Gefunden
C---C ₆ H ₅	
N---OH	
N 8.86	8.72 pCt.

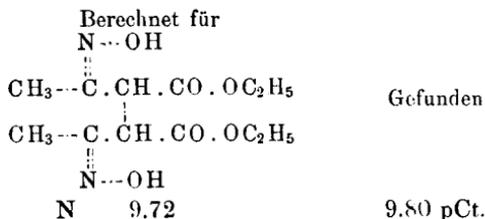
Das erhaltene Resultat ist demnach wiederum eine Ausnahme von der am Anfange citirten Gesetzmässigkeit und widerspricht nicht minder der Beobachtung von Nölting und Kohn, welche auch beim Isophtalophenon durch Einwirkung von Hydroxylamin ein Monoxim erhalten haben.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Diacetbernsteinsäureester.

1 Molekül des Esters, in wenig Natronlauge gelöst, wurde mit einem grossen Ueberschuss alkalischer Hydroxylaminlösung behandelt. Aus der alkalischen Lösung fällte man mit Salzsäure einen krystallinischen Niederschlag, der, aus Alkohol umkrystallisirt, sich als rein

erwies; derselbe bildet weisse Nadeln, besitzt stark saure Eigenschaften und zersetzt sich bei 190° unter Verpuffung. Die Analyse ergab:

0.1010 g Substanz gaben bei 14° C. und 750 mm Barometerstand 8.6 ccm Stickstoff, entsprechend 0.0099 g = 9.80 pCt. Stickstoff.

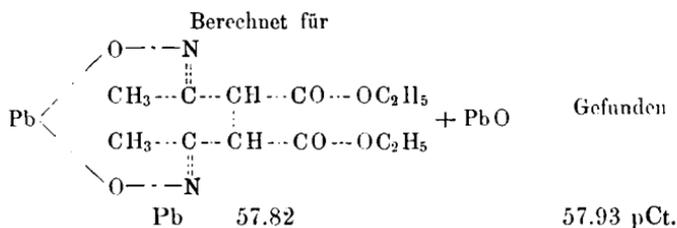


Durch Abspaltung von 1 Molekül Hydroxylamin wird der Körper vermuthlich das von Knorr erhaltene Monoxim (24. Bericht der Chem. Gesellschaft in Würzburg 1886, S. 13) geben.

Das Bleisalz des Hydroxylaminderivates wurde durch Auflösen der Säure in wenig Ammoniak und Ausfällen mit Bleiacetat erhalten; es ist ein weisser, unlöslicher Niederschlag.

Bleibestimmung:

0.3190 g Salz gaben, mit concentrirter Schwefelsäure abgeraucht. 0.2705 g Bleisulfat, entsprechend 0.1848 g Blei.



Das Studium der Reductionsproducte des Hydroxylaminderivates bleibt weiteren Versuchen vorbehalten.

Einwirkung von Zinkäthyl auf Terephtalylchlorid.

Von Interesse war es, nach diesen Ergebnissen das Verhalten von Ketonen der Formel $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \text{---} C_2H_5 \\ \text{CO} \text{---} C_2H_5 \end{smallmatrix}$ gegen Hydroxylamin zu prüfen. Das Aethylphtalyl Wischin's — das aber wahrscheinlich ein Lacton, kein Keton ist — haben bereits V. Meyer und F. P. Treadwell als indifferent gegen Hydroxylamin befunden. Ich versuchte nun das Terephtalyläthyl zu erhalten, und zwar auf folgende Weise: 5 g Terephtalylchlorid liess ich in wasserfreier, ätherischer Lösung auf die berechnete Menge Zinkäthyl, ebenfalls in ätherischer Lösung, einwirken, so dass das letztere langsam zu dem ersteren gesetzt wurde. Nach

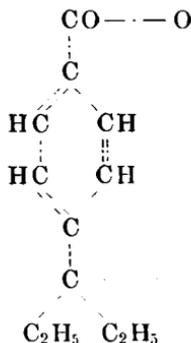
Beendigung der heftigen Reaction wurde der Aether theilweise verjagt und zu dem Rückstande, um etwa noch vorhandenes Zinkäthyl zu entfernen, vorsichtig Wasser gesetzt. Der wässerigen Flüssigkeit wurde mittelst Aether das Keton entzogen, welches durch wiederholtes Waschen mit verdünnter Natronlauge gereinigt wurde. Nach fast vollständiger Verdunstung des Aethers erhielt man einen in prachttoll glänzenden, weissen Nadeln krystallisirenden Körper vom Schmelzpunkte 220° .

Kohlenwasserstoffbestimmung:

0.1155 g Substanz gaben, mit Kupferoxyd verbrannt, 0.0800 g Wasser, entsprechend $0.0089 \text{ g} = 7.70 \text{ pCt.}$ Wasserstoff, und 0.3255 g Kohlendioxyd, entsprechend $0.0888 \text{ g} = 76.02 \text{ pCt.}$ Kohlenstoff.

Berechnet für		Gefunden
C_6H_4	$\begin{array}{l} \text{CO} \cdots \text{C}_2\text{H}_5 \\ \text{CO} \cdots \text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$	
C	75.79	76.02 pCt.
H	7.37	7.70 »

Diesen Körper habe ich bis jetzt in keiner Weise mit Hydroxylamin zur Reaction bringen können, weder durch Erhitzen mit freiem noch mit salzsaurem Hydroxylamin, in letzterem Falle im Rohre bei 150° . Es liegt demnach die Vermuthung nahe, dass ich möglicher Weise überhaupt kein Keton, sondern ein Lacton vor mir habe. Diese *a priori* höchst unwahrscheinliche Annahme würde dazu nöthigen, die Substanz als ein ϵ -Lacton der Formel



aufzufassen, welche aber um so mehr sich aufdrängt, als die Para- und Metaphtalophenone, wie oben gezeigt, so sehr reactionsfähig gegen Hydroxylamin sind. — Das Aethylterephthalyl verbindet sich übrigens sehr leicht mit Phenylhydrazin und erinnert darin an das Phtalid, dessen Verhalten gegen Phenylhydrazin V. Meyer und ich im gleichen Hefte

dieser Berichte beschreiben. Diese überraschenden Befunde bedürfen natürlich eingehender Untersuchung.

Man ersieht aus den von mir angestellten Versuchen, dass sich ein Gesetz in Beziehung auf die Einwirkung von Hydroxylamin auf Biketone vor der Hand noch nicht aufstellen lässt; jedenfalls ist die früher aufgestellte Regel als gänzlich beseitigt anzusehen.

Während z. B. die folgenden Diketone nur mit 1 Molekül Hydroxylamin reagieren: Dibutyryl, Anthrachinon, Acetophenonaceton, Benzoylaceton u. s. w., verbinden sich andere, wie Acetylaceton, Terephtalophenon, Isophtalophenon, Diacetbernsteinsäureester, Benzil, Phenanthrenchinon u. s. w. mit 2 Molekülen Base.

A n h a n g.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Tetramethyldiamidobenzophenon.

Die Einwirkung des Hydroxylamins auf amidirte Ketone ist noch nicht studirt worden. Ich habe das Verhalten des von Michler entdeckten, jetzt technisch im grossen Maassstabe fabricirten Ketons $\text{CO} \left\langle \begin{array}{l} \text{C}_6\text{H}_4 \cdots \text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \text{C}_6\text{H}_4 \cdots \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array} \right.$ gegen Hydroxylamin untersucht. Ich fand, dass die Verbindung von freiem Hydroxylamin nicht angegriffen wird; leicht aber reagirt sie mit salzsaurem Hydroxylamin. 1 Molekül des Ketons wurde mit $1\frac{1}{2}$ Molekülen salzsauren Hydroxylamins unter Zusatz von einem Tropfen concentrirter Salzsäure in wenig Alkohol gelöst und einen Tag lang am Rückflusskühler gekocht. Nachdem der grösste Theil des Alkohols verjagt war, fällte man mit Wasser einen weissen Niederschlag, der aus der wässrigen Lösung mittelst Aether aufgenommen und nach Verreibung des letzteren aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Schmelzpunkt $98-99^\circ$.

Stickstoffbestimmung:

0.1030 g Substanz gaben bei 8° und 749 mm Barometerstand 12.7 ccm Stickstoff, entsprechend 0.0151 g = 14.66 pCt. Stickstoff.

	Berechnet für	
	$\text{C}_6\text{H}_4 \cdots \text{N}(\text{CH}_3)_2$	
C.	$\text{N} \cdots \text{OH}$	Gefunden
	$\text{C}_6\text{H}_4 \cdots \text{N}(\text{CH}_3)_2$	
N	14.84	14.66 pCt.

Göttingen. Upiversitätslaboratorium.