

### 678. Heinrich Goldschmidt: Ueber die Reduction der Aldoxime und Acetoxime.

(Eingegangen am 21. December.)

Bei Gelegenheit einer Untersuchung über das Carvol; die ich in Gemeinschaft mit Hrn. E. Kisser durchführe, wurde unter Anderem versucht, das Condensationsproduct von Carvol mit Phenylhydrazin,  $C_{10}H_{14}N_2H \cdot C_6H_5$  nach der Methode von Tafel<sup>1)</sup> in eine Base von der Formel  $C_{10}H_{15} \cdot NH_2$  überzuführen. Obgleich die Reduction der Phenylhydrazinverbindung neben Anilin eine neue Base ergab, war es doch der schwierigen Trennung von ersterem Körper wegen nicht möglich, genügende Mengen derselben zu isoliren, und so haben wir es versucht, Carvoxim,  $C_{10}H_{14}NOH$ , in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam bei Gegenwart von Essigsäure zu reduciren. In der That erhielten wir so erhebliche Quantitäten einer primären Base  $C_{10}H_{17}N$ , die wir als Carvylamin bezeichnen, und, über die wir demnächst berichten werden.

Dieser Erfolg veranlasste mich, andere Oximidverbindungen der gleichen Behandlung zu unterwerfen. Im Gegensatz zu den Angaben von Janny<sup>2)</sup>, der aus den Acetoximen in keiner Weise Amine erhalten konnte, fand ich, dass sowohl diese als auch die Aldoxime mit grosser Leichtigkeit und in guter Ausbeute in primäre Amine verwandelt werden können.

#### Benzylamin aus Benzaldoxim.

5 g Benzaldoxim,  $C_6H_5 \cdot CHNOH$ , wurden in 20 ccm Weingeist gelöst, worauf in die auf 50–60° erwärmte Lösung, die durch successiven Zusatz von Eisessig stets sauer erhalten wurde, nach und nach 160 g  $2\frac{1}{2}$  proc. Natriumamalgam eingetragen wurden. Dann wurde die Flüssigkeit in Wasser gegossen, durch Ausschütteln mit Aether von einer kleinen Menge ausgeschiedenen Oels, unangegriffenem Aldoxim und Benzaldehyd, befreit, alkalisch gemacht und neuerdings mit Aether extrahirt. In den ätherischen Auszug wurde nach dem Trocknen mit Aetzkali Salzsäuregas eingeleitet. Es fiel ein reichlicher, schneeweisser Niederschlag aus, salzsaures Benzylamin. Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser wurde das Salz in farblosen flachen Nadeln erhalten.

0.126 g der Substanz brauchten zur Ausfällung des Chlors 8.9 ccm  $\frac{1}{10}$  Normalsilberlösung.

|    | Gefunden | Ber. für $C_7H_{10}NCl$ |
|----|----------|-------------------------|
| Cl | 25.00    | 24.74 pCt.              |

<sup>1)</sup> Diese Berichte 1886, 1924.

<sup>2)</sup> Inauguraldissertation, Zürich 1883.

Aus der Lösung des salzsauren Salzes wurde das Platindoppelsalz in blaugelben Blättchen erhalten.

0.1343 g gaben 0.0417 g Platin.

|    |          |                                   |
|----|----------|-----------------------------------|
|    | Gefunden | Ber. für $(C_7H_{10}NCl)_2PtCl_4$ |
| Pt | 31.05    | 31.19 pCt.                        |

Die aus dem Chlorhydrat isolirte Base, sowie der daraus gewonnene Alkohol stimmten in ihren Eigenschaften mit Benzylamin und Benzylalkohol vollständig überein. Diese Methode zur Darstellung des Benzylamins dürfte, sowohl was die Einfachheit als auch die Ausbeute anbelangt, vor den meisten übrigen zu empfehlen sein.

#### Benzhydrylamin aus Benzophenoxim.

5 g Benzophenoxim,  $(C_6H_5)_2CNOH$ , wurde in gleicher Weise wie Benzaldoxim behandelt, nur wurde die Menge des Natriumamalgams entsprechend dem höheren Moleculargewicht des Benzophenoxims reducirt. Die Reactionsflüssigkeit wurde in viel Wasser gegossen und etwas ausgeschiedenes Oxim durch Filtration entfernt. Die wässrige Flüssigkeit schied beim Stehen farblose feine Nadelchen aus, die sich als das Acetat des Benzhydrylamins erwiesen. Ohne von diesen zu trennen, wurde ein Theil der Lösung alkalisch gemacht, wobei sich ein farbloses Oel abschied. Dieses wurde mit Aether aufgenommen, worauf die ätherische Lösung der Einwirkung von Salzsäuregas unterworfen wurde. Es fiel ein reichlicher Niederschlag von feinen, weissen, in kaltem Wasser ziemlich schwer löslichen Nadelchen aus, die sich als salzsaures Benzhydrylamin,  $(C_6H_5)_2CH.NH_2.HCl$ , erwiesen.

0.2109 g brauchten 9.7 concentrirter  $\frac{1}{10}$ -Normalsilberlösung zum Ausfällen des Chlors.

|    |          |            |
|----|----------|------------|
|    | Gefunden | Berechnet  |
| Cl | 16.32    | 16.17 pCt. |

Ein anderer Theil der Lösung wurde unter Zusatz von Salzsäure etwas concentrirt und sodann noch warm mit Platinchlorid gefällt. Es schied sich ein in lanzettförmigen, goldgelben Nadeln krystallisirendes Salz aus, das der Analyse zufolge nach der Formel  $(C_{13}H_{14}NCl)_2PtCl_4$  zusammengesetzt war.

0.2671 g verloren beim Trocknen bei  $110^\circ$  0.013 g Wasser.

|                  |          |           |
|------------------|----------|-----------|
|                  | Gefunden | Berechnet |
| H <sub>2</sub> O | 4.85     | 4.44 pCt. |

0.2541 g des entwässerten Salzes lieferten 0.0625 g Platin.

|    |          |            |
|----|----------|------------|
|    | Gefunden | Berechnet  |
| Pt | 24.59    | 25.07 pCt. |

Auch ein Aldoxim der Fettreihe, das Isobutylalldoxim, habe ich bereits auf seine Reducirbarkeit untersucht und hierbei die Ent-

stehung von Isobutylamin nachgewiesen. Ferner hat es sich ergeben, dass Camphoroxim auf gleiche Weise in eine Base übergeführt werden kann. Auch lasse ich gegenwärtig die vom Benzoïn und Benzil dirivirenden Oxime in dieser Richtung untersuchen. Ich hoffe bald über diese und ähnliche Versuche eingehend berichten zu können.

Zürich, chem. analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

**679. F. Bender und G. Schultz: Ueber Diamidostilben und Diamidostilbendisulfosäure.**

(Eingegangen am 15. December.)

A. T. Neale<sup>1)</sup> beschrieb zwei Azotoluoldisulfosäuren, welche durch Reduction von *o*-Nitrotoluol-*p*-sulfosäure und *p*-Nitrotoluol-*o*-sulfosäure mit Zinkstaub und Kalilauge entstehen, und gab ferner an, dass nur die aus der erst genannten Nitroverbindung hervorgehende Azosulfosäure bei der Behandlung mit Zinnchlorür in eine Hydrazotoluoldisulfosäure sich verwandeln lässt.

Offenbar kommt aber der letzteren die von Neale gegebene Constitution nicht zu. In ganz analoger Weise nämlich, wie die aus Nitrobenzol-*m*-sulfosäure entstehende Azobenzoldisulfosäure sich durch Zinnchlorür nicht in eine Hydrazobenzoldisulfosäure<sup>2)</sup>, sondern sogleich in eine Benzidindisulfosäure umwandelt, wie dieses der Eine<sup>3)</sup> von uns bereits vor längerer Zeit angegeben hat, entsteht aus der *o*-Nitro-*p*-toluol-sulfosäure eine Tolidindisulfosäure. Hierauf wurde schon früher durch Witt in dem Patent 29957 des Vereins chemischer Fabriken in Mannheim aufmerksam gemacht. Wir haben es aber jetzt noch dadurch beweisen können, dass wir durch Destillation der sogenannten Hydrazotoluoldisulfosäure Neale's mit Kalk das aus *o*-Nitrotoluol sich bildende Tolidin erhalten konnten. Uebrigens liefert die oben erwähnte Benzidindisulfosäure nach unseren Beobachtungen unter denselben Umständen Benzidin.

Aus der *p*-Nitrotoluol-*o*-sulfosäure konnte nun Neale zwar auch eine Azotoluoldisulfosäure, aber keine Hydrazotoluoldisulfosäure, resp. Tolidindisulfosäure gewinnen, sondern er erhielt bei lange andauernder

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. (1880) **203**, 73.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. (1880) **202**, 337, 344.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. (1881) **207**, 314.