

76. Natalie Polonowska: Ueber die Oxime des Benzils.

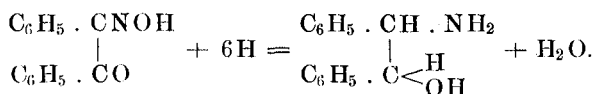
(Eingegangen am 3. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In einer früheren Abhandlung¹⁾ habe ich gemeinschaftlich mit Hrn. Prof. H. Goldschmidt das Reductionsproduct des Benzoïn-oxims, das Diphenyloxäthylamin, $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CH(NH_2) \cdot C_6H_5$, beschrieben. Ich habe des weiteren Oxime des Benzils der Reduction unterworfen, und erlaube mir über die erhaltenen Resultate Mittheilung zu machen, da ich meine Arbeit gegenwärtig nicht fortsetzen kann.

Reduction des Benzilmonoxims.

Das Benzilmonoxim, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CNOH \cdot C_6H_5$, wurde in der für die Reduction der Oxime angegebenen Weise in alkoholischer Lösung mit $2\frac{1}{2}$ pCt. Natriumamalgam bei Anwesenheit von Essigsäure reducirt. Aus der Reactionsmasse liess sich ein basischer Körper isoliren, der aus Alkohol umkrystallisirt, weisse Nadelchen vom Schmelzpunkt 161° bildete. Dies deutete darauf hin, dass hierbei Diphenyloxäthylamin entstanden war.

Die Bildung dieses Körpers erklärt sich sehr leicht, wenn man annimmt, dass der Wasserstoff nicht allein auf die Isonitrosogruppe, sondern auch auf den Carbonylsauerstoff des Benzilmonoxims eingewirkt hat.



Durch die Analyse und Vergleichung der Derivate wurde in der That nachgewiesen, dass sich Diphenyloxäthylamin gebildet hatte.

0.1108 g gaben 6.5 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 720 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet
N	6.48	6.57 pCt.

Das salzsaure Salz glich im Aussehen dem des Diphenyloxäthylamins und besass auch den Schmelzpunkt desselben, 210° .

Durch die Einwirkung von Jodmethyl entstand eine Dimethylverbindung, die alle Eigenschaften des analogen Derivates des Diphenyloxäthylamins besass.

Das Platindoppelsalz wurde analysirt.

0.1348 g der bei 110° getrockneter Substanz gaben 0.0296 g Platin.

	Gefunden	Ber. für $(C_{16}H_{19}NO, HCl)_2PtCl_4$
Pt	21.92	21.81 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XX, 492.

Damit ist das Vorliegen von Diphenyloxäthylamin bewiesen.

Neben dieser Verbindung wurden auch sehr geringe Mengen einer bei 128° schmelzenden Base erhalten, die sich durch ihre grössere Löslichkeit in Aether von Diphenyloxäthylamin unterschied, doch konnte sie der schlechten Ausbeuten wegen nicht näher untersucht werden.

Kürzlich haben Braun und V. Meyer¹⁾ angegeben, dass sie durch Reduction des Benzilmonoxims mit Zinn und Salzsäure das Tetraphenylaldin, $(C_6H_5)_4C_4N_2$, erhalten haben. Von diesem Körper konnte ich bei der oben angegebenen Weise des Reducirens nichts beobachten, hingegen habe ich schon vor einigen Monaten bei Reduction des Benzildioxims (β -Diphenylglyoxim) diese Verbindung erhalten.

Reduction des β -Diphenylglyoxims.

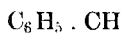
β -Diphenylglyoxim, nach der Vorschrift von H. Goldschmidt²⁾ bereitet, wurde in alkoholischer Lösung mit $2\frac{1}{2}$ pCt. Natriumamalgam und Essigsäure reducirt. Hierbei trat Erwärmung ein, weshalb es rathsam ist, unter Kühlung zu arbeiten. Die Flüssigkeit färbte sich zuerst grün, später hellgelb, und dabei schied sich eine grüngelbe, harzige Masse aus. Nach Beendigung der Reduction wurde in Wasser gegossen und von unangegriffenem Oxim und dem Harz abfiltrirt. Aus dem Filtrat fiel mit Natron ein weisser, flockiger Körper aus, der aber äusserst unbeständig war, da er rasch verharzte. Durch Extraction mit Aether liess er sich auch nicht gewinnen, da nach dem Verdunsten des Lösungsmittels nur ein Harz zurückblieb. Ein Salz dieser Verbindung liess sich auch nicht isoliren. Ich kann das Studium dieser Substanz, die wahrscheinlich das Diphenyläthylendiamin, $C_6H_5 \cdot CH(NH_2) \cdot CH(NH_2) \cdot C_6H_5$ ist, gegenwärtig nicht fortsetzen, doch soll dieselbe im hiesigen Laboratorium neuerdings in Angriff genommen werden.

Der Rückstand von der Filtration, aus Diphenylglyoxim und dem Harz bestehend, wurde mit Natronlauge behandelt, wobei ersterer Körper in Lösung ging. Dann wurde das zurückbleibende Harz in heissem Eisessig gelöst. Beim Erkalten schieden sich gelbliche, glänzende Nadelchen aus, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt wurden. Sie besaßen den Schmelzpunkt 240 bis 241° . In concentrirter Salzsäure lösten sie sich in der Wärme, in verdünnten Säuren und Alkalien sind sie unlöslich. Heisser Alkohol und Aether nehmen wenig davon auf.

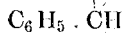
¹⁾ Diese Berichte XXI, 19.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2176.

Ich vermuthete zuerst, dass sich vielleicht ein Imid der Formel

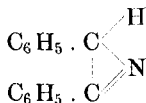


gebildet hatte. Dagegen sprach die Unfähigkeit des

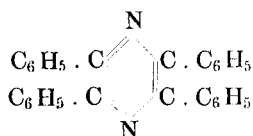


Körpers, mit Essigsäureanhydrid und salpetriger Säure zu reagiren. Demnach musste wohl der Stickstoff in nitrilartiger Bindung enthalten

sein. Ein Nitril der Formel



vielmehr liess sich eher vermuthen, dass ein ketinartiger Körper der Formel



entstanden war. Die Analyse sprach für das Vorliegen dieser Verbindung.

I. 0.1283 g gaben 0.4084 g Kohlensäure und 0.0637 g Wasser.

II. 0.117 g gaben 0.3688 g Kohlensäure und 0.0561 g Wasser.

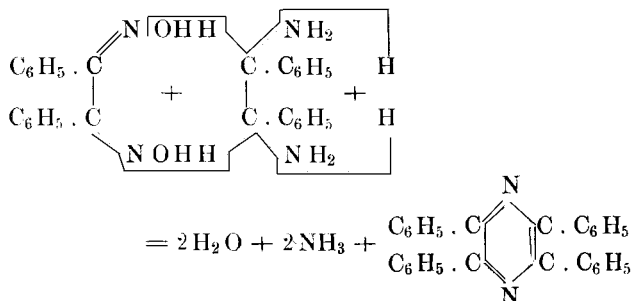
III. 0.1057 g gaben 7.1 cem feuchten Stickstoff bei 23° und 721.5 mm Druck.

	Gefunden			Ber. für $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_2$
	I.	II.	III.	
C	86.60	86.00	—	87.50 pCt.
H	5.51	5.32	—	5.21 »
N	—	—	7.17	7.28 »

Da die oben angegebene Formel mit derjenigen des Tetraphenylaldins von Braun und V. Meyer identisch ist, wandte sich Hr. Prof. Goldschmidt an Hrn. Prof. V. Meyer mit der Bitte um Angabe der näheren Eigenschaften des Tetraphenylaldins. Hr. Prof. V. Meyer hatte die Güte, diesem Wunsche zu willfahren und gab auch eine charakteristische Reaction des Aldins an. Dieses soll sich nämlich in concentrirter Schwefelsäure mit orangerother Farbe lösen. Ich untersuchte den von mir erhaltenen Körper in dieser Hinsicht und beobachtete dieselbe Farbenreaction. Da auch der Schmelzpunkt ziemlich übereinstimmt, so ist wohl das Reductionsproduct des β -Diphenylglyoxims mit dem Tetraphenylaldin als identisch zu betrachten.

Hinsichtlich seiner Entstehung ist vielleicht die folgende Hypothese zulässig: 1 Molekül Diphenylglyoxim reagirt mit 1 Molekül Diphenyläthylendiamin und 2 Atomen Wasserstoff unter Abspaltung von

2 Molekülen Wasser und 2 Molekülen Ammoniak, wie dies folgende Gleichung versinnbildlicht:



Die Abspaltung von Ammoniak tritt wirklich ein. Beim Versetzen der Reductionsflüssigkeit mit Natronlauge ist starker Ammoniakgeruch wahrzunehmen.

Die Ausbeute an Tetraphenylaldin ist nur gering.

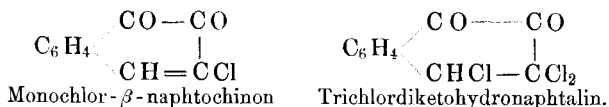
Zürich, chem.-analyt. Laboratorium des Polytechnikums.

77. Th. Zincke: Untersuchungen über β -Naphtochinon V.

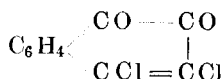
[Aus dem chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 4. Februar; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Aus dem β -Naphtochinon lässt sich, wie Fröhlich und ich gezeigt haben¹⁾, je nach den eingehaltenen Bedingungen ein Monochlor- oder ein Trichlorderivat gewinnen; letzteres entsteht aus dem ersteren durch Anlagerung von 2 Atomen Chlor:



In ganz ähnlicher Weise können aus dem β -Amidonaphtol durch Einwirkung von Chlor zwei verschiedene Verbindungen erhalten werden; die mit Chlor behandelte Flüssigkeit giebt bei sofortiger Fällung mit Wasser Dichlor- β -naphtochinon,



über welches wir bereits früher das Wesentlichste mitgeteilt haben;

¹⁾ Diese Berichte XIX, 2493 und XX, 2890.