

Die unmittelbaren Schlüsse aus meinen Versuchen sind leicht zu ziehen. Als wichtigere Folgerung dürfte ich diese hervorheben: es ist nicht unwahrscheinlich, dass beim Keimungsprocess der Gerste und anderer Samen die Löslichkeit und Fermentkraft eines Theiles der Eiweisskörper durch ähnliche Reactionen bewirkt werde, wie beim Auflösen des Klebers in einer sehr verdünnten Säure.

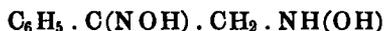
87. H. Strassmann: Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Bromacetophenon.

(Eingegangen am 12. Februar.)

Im Jahre 1883 untersuchte Schramm¹⁾ im Laboratorium V. Meyer's in Zürich die Einwirkung von Hydroxylamin auf Mono- und Dibromacetophenon. Aus dem zweiten erhielt er das zu erwartende Phenylglyoxim:



aus dem ersteren dagegen eine Substanz, welche in ihrem Verhalten dem Phenylglyoxim so ähnlich war, dass ein erheblicher Unterschied in ihren Eigenschaften nicht constatirt werden konnte. Obwohl nun Schramm gemäss der zunächst liegenden Annahme dem Körper die Formel:



ertheilt hatte, welche sich von der des Phenylglyoxims nur durch einen Mehrgehalt von 2 Atomen Wasserstoff unterscheidet, so hegte doch V. Meyer von Anfang an die Vermuthung, dass beide Substanzen identisch seien. Ich habe daher auf Veranlassung von Hrn. Geh.-Rath V. Meyer das Studium dieser Reactionen von Neuem aufgenommen und erlaube mir in folgendem kurz meine Resultate anzugeben.

Das als Ausgangsmaterial dienende Mono- und Dibromacetophenon wurde nach der bewährten Vorschrift Staedel's²⁾ leicht in einer Ausbeute von 60—70 pCt. in wohlausgebildeten Krystallen erhalten.

Aus dem Dibromid erhielt Schramm durch 10—12stündiges Erhitzen mit Hydroxylaminlösung nach bekannter Reaction das Phenylglyoxim als weisse Krystallmasse vom Schmelzpunkt 152° C., während

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2183.

²⁾ Diese Berichte XIII, 386 und XVI, 22.

der bei Einwirkung von Hydroxylamin auf das Monobromid von ihm erhaltene Körper den Schmelzpunkt $162-163^{\circ}$ C. zeigte.

Da aber eine analytische Unterscheidung bei der nahezu gleichen procentischen Zusammensetzung beider Verbindungen wohl nicht möglich ist, so wiederholte ich beide Versuche und fand durch Vergleichung der Eigenschaften, dass in der That bei beiden Reactionen das gleiche Product, nämlich das Phenylglyoxim entsteht.

Aus dem Dibromacetophenon entsteht das Glyoxim auch in der von Schramm angegebenen Weise als ein schliesslich in weissen Krusten erhaltenes Product. Doch fand ich den Schmelzpunkt anstatt bei 152° C. — wie Schramm angiebt — bei 162° C., mithin gleich demjenigen, welchen Schramm für das aus Monobromacetophenon erhaltene Product angegeben hat; ferner löst sich das Glyoxim leicht in Ammoniak und giebt ein auch nach dem Trocknen gelbes Silber-salz, während Schramm ein graues Pulver erhielt.

Ungleich schwieriger ist es, das Einwirkungsproduct von Hydroxylamin auf Monobromacetophenon zu fassen, indem bei dem nach Schramm's Angaben nöthigen Abdestilliren des Alkohols sehr leicht Zersetzung eintritt, und sich ein intensiver Geruch nach Blausäure zeigt. Es gelang auch im Destillat die Blausäure als Berlinerblau nachzuweisen. Eine derartige Zersetzung von Acetophenonderivaten stimmt mit Beobachtungen Staedel's¹⁾ und Claisen's²⁾ überein; ersterer fand nämlich, dass sich Verbindungen von Phenacylbromid mit tertiären Basen unter Auftreten von Bittermandelölgeruch zersetzen, während letzterer Blausäure beim Berühren von Nitrosoacetophenon-natrium mit einem heissen Glasstabe beobachtete. Es wurde schliesslich 1 Molekül Bromacetophenon in Alkohol gelöst mit 2 Molekülen in wenig Wasser gelösten Hydroxylaminchlorhydrats 10 Stunden am Rückflusskühler erhitzt, die Flüssigkeit in viel Wasser gegossen und mit Aether ausgezogen. Der Aetherextract wurde mit verdünnter Natronlauge durchgeschüttelt, die alkalische Flüssigkeit angesäuert und wieder mit Aether extrahirt. Es hinterblieb ein Syrup, der allmählich zum Brei erstarrte. Dieser ward auf Thon abgesaugt, wobei ein körniges Pulver hinterblieb, das nach mehrmaligem Waschen mit dem Glyoxim erwies. Der Körper ist in Ammoniak sehr leicht löslich, giebt ein nach dem Trocknen gelbes Silbersalz und zeigt auch die manchen Glyoximen zukommende Eigenschaft, unterhalb des Schmelzpunktes zu sublimiren. Dass in der That ein Körper von der Zusammensetzung des Glyoxims vorlag, bewies die Analyse.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2196.

²⁾ Diese Berichte XX, 2194.

0.2108 g Substanz gaben bei 746 mm Druck und 19° Temperatur, 32.2 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für $C_8H_8N_2O_2 = 164$
N 17.07

Gefunden
17.29 pCt.

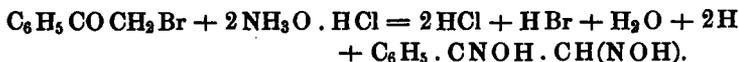
Um dem Einwand vorzubeugen, dass dem Monobromid etwa Dibromacetophenon beigemischt war und so die Entstehung des Glyoxims zu erklären wäre, wurde das in prachtvollen Tafeln erhaltene Monobromacetophenon vom Schmelzpunkt 52° C. analysirt.

Es lieferten 0.2367 g Substanz 0.2229 g Bromsilber.

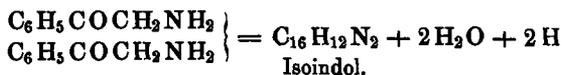
Ber. für $C_6H_5COCH_2Br$
Br 40.20

Gefunden
40.07 pCt.

Die Einwirkung von Hydroxylamin auf Bromacetophenon verläuft nach folgender Gleichung:

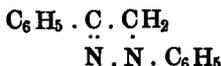


Wenn das Uebrigbleiben von 2 Atomen Wasserstoff bei dieser Reaction auf den ersten Blick auffallend erscheint, so möge man sich erinnern, dass z. B. aus Bromacetophenon und Ammoniak Isoindol ebenfalls unter Abspaltung von Wasserstoff entsteht, indem sich nach E. Braun und V. Meyer¹⁾ zunächst Esoamidoacetophenon bildet, und das Ammoniak auf 2 Moleküle des letzteren dann nach folgender Gleichung condensirend wirkt:



Ueber das Verbleiben dieser Wasserstoffe haben weder die Versuche von Wolff, noch die von Braun und Meyer Aufklärung verschafft; nur haben letztere nachgewiesen, dass der Sauerstoff der Luft bei der Abspaltung derselben keine Rolle spielt. Auch im vorliegenden Falle kann über das Verbleiben der abgespaltenen Wasserstoffatome Bestimmtes nicht angegeben werden.

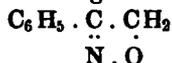
Sonach wirkt nach dem eben Mitgetheilten Hydroxylamin ausnahmsweise anders, als Phenylhydrazin, welches nach Hess²⁾ mit Bromacetophenon eine Verbindung $C_{14}H_{12}H_2$ — vielleicht



¹⁾ Diese Berichte XXI, 1269.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 232, 234.

oder ein Multiplum davon — erzeugt. Nach Analogie mit dieser Reaction wäre hier eine Verbindung



zu erwarten gewesen, welche aber nicht gefunden wurde. Nicht ausgeschlossen ist, dass dieselbe in den syrupösen, stickstoffhaltigen Nebenproducten der Reaction enthalten ist.

Göttingen, den 12. Februar 1889. Universitäts-Laboratorium.

88. Ludwig Gattermann: Ueber die Einwirkung von Schwefel auf die Toluidine.

(Eingegangen am 14. Februar.)

Die Einwirkung des Schwefels auf *p*-Toluidin wurde zuerst untersucht von Merz und Weith¹⁾, welche beim Erhitzen jener beiden Substanzen auf 140° unter Zusatz von Bleiglätte eine Base erhielten, die bei 103° schmilzt und sich bei der Analyse als Diamidotolylsulfid (Thiotoluidin) (C₆H₃CH₃NH₂)₂S erwies.

Darauf zeigten Dahl & Co. in Barmen in ihrem jetzt erloschenen Patent No. 35790, dass, wenn man 2 Moleküle Toluidin mit einem Molekül Schwefel auf 175—185° erhitzt, man eine schwefelhaltige Base erhält, welche von der von Merz und Weith beschriebenen verschieden ist. Nach den betreffenden Patentangaben löst sich dieselbe in heissem Alkohol ziemlich gut auf und krystallisirt daraus in goldglänzenden gelben Schüppchen, welche bei 175° (uncorrigirt) schmelzen; ihr »Schwefelgehalt« soll auf die Formel (C₆H₃<C^{CH₃}/_{NH₂})₂S stimmen.

Nach einer neueren Patentanmeldung derselben Firma vom 14. März 1888 entsteht diese Base mit noch besserer Ausbeute, wenn man die doppelte Quantität Schwefel anwendet.

Das nach dem Verfahren des D. R.-P. No. 35790 mitentstehende Merz und Weith'sche Thioparatoluidin, sowie andere Verunreinigungen sollen auf diese Weise vollkommen entfernt werden.

Dieses Thioparatoluidin lässt sich dann nach der Patentanmeldung durch Erhitzen mit rauchender Schwefelsäure leicht sulfuriren und die so erhaltene Sulfosäure zeigt die bemerkenswerthe Eigenschaft,

¹⁾ Diese Berichte IV, 393.