

verstärktem Maasse, als nunmehr ein und dieselbe Erscheinung bei zwei verschiedenen Körperklassen durch zwei verschiedene Elemente und nicht durch die beiden Substanzen gemeinsame Gruppe  $>C = N$  verursacht sein müsste, denn bei den stereoisomeren Oximen wäre danach der Sauerstoff und bei den stereoisomeren Hydrazonen der Stickstoff die eigentliche Ursache der Verschiedenheit.

Der Grund für die Isomerie der Hydrazone und Oxime kann vielmehr ungezwungen nur in der beiden gemeinsamen Gruppe  $C = N$ , oder richtiger in einer asymmetrischen Anordnung der an diese Gruppe gebundenen Radicale gesucht werden, entsprechend der bereits von Anfang an von Werner und mir hervorgehobenen Parallele der stereoisomeren Körper mit sogen. Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen und der stereoisomeren Körper mit sogen. Doppelbindung zwischen einem Kohlenstoffatom und einem Stickstoffatom. Berücksichtigt man schliesslich le Bel's höchst bedeutsame Entdeckung structuridentischer, aber optisch activer asymmetrischer Tetraalkylammoniumverbindungen von der Formel  $NR_1R_2R_3R_4X$ , so darf man behaupten, dass im Anschluss und in Anlehnung an die Stereochemie des Kohlenstoffs gegenwärtig auch, wenigstens im Princip, die Stereochemie des Stickstoffs begründet worden ist.

Zürich, im October 1891.

---

**567. Eduard Hoffmann und Victor Meyer: Ueber das erste Product der Reduction von Nitrokörpern durch Zinn und Salzsäure oder Zinnchlorür.**

(Eingegangen am 5. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vor 14 Jahren machte der Eine von uns<sup>1)</sup> eine Beobachtung, welche aufzuklären ihm damals nicht gelang: Er fand, dass das normale Butylamin, welches sein damaliger Assistent Julius Züblin durch Reduction des Normal-Nitrobutans mit Zinn und Salzsäure erhalten hatte, Fehling'sche Lösung in der Kälte kräftig, ganz wie Hydroxylamin, reducirte, während das bekannte, zuvor von Lieben erhaltene Normal-Butylamin (aus Butylcyanat) keinerlei reducirende Wirkungen auf Fehling'sche Lösung ausübt. Die naheliegende Vermuthung, dass die Reductionerscheinung der Anwesenheit von Hydroxylamin zuzuschreiben sei, wurde dadurch zu prüfen gesucht, dass man die Base über Kali destillirte. Die Reduktionskraft blieb indessen erhalten. In der That ist, wie wir heute bestimmt sagen

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 2083.

können, Hydroxylamin unter den Reductionsproducten nicht vorhanden, aber den damals für stichhaltig angesehenen Beweis seiner Abwesenheit können wir nicht mehr als zureichend ansehen. Wie der Eine von uns<sup>1)</sup> vor einiger Zeit nachgewiesen hat, lässt sich Hydroxylamin mit concentrirtem Kali kochen und destilliren, ohne dass es völlig zerstört wird, ja es bleiben selbst bei 6 Minuten langem Kochen mit äusserst concentrirter Kalilauge beträchtliche Mengen Hydroxylamin unverändert. Destillirt man die Flüssigkeit, so erhält man eine stark reducirende Lösung, in welcher das Hydroxylamin, bei Gegenwart einer natürlich sehr grossen Menge von Salmiak, leicht und sicher als

#### Benzophenonoxim

nachgewiesen werden kann. Diese Methode ist allgemein sehr zu empfehlen, wenn es sich darum handelt, kleine Mengen von Hydroxylamin bei Gegenwart grosser Quantitäten fremder Substanz (Salmiak, salzsaures Alkylamin, u. s. w.) sicher zu identificiren. Die trockene Salzmasse wird mit Benzophenon und wenig Alkohol im zugeschmolzenen Rohr einige Stunden im Wasserbade erhitzt, die Lösung mit Wasser gefällt und das Oxim durch Behandeln mit Kali von dem unangegriffenen Benzophenon getrennt. Das aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern gefällte Oxim lässt sich durch einmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol völlig rein erhalten und durch Krystallform und den Schmelzpunkt 140° identificiren. —

Wir haben die Untersuchung der reducirenden Substanz, welche das aus Nitrobutan erhaltene Butylamin begleitet, von Neuem aufgenommen. Wir stellten uns zunächst die Frage, ob nicht auch andere Nitrokörper ähnliche Producte geben.

#### Nitrobenzol und Nitrophenol

gaben keine, oder wenigstens nicht sicher nachweisbare Producte, die dem reducirenden Körper ähnlich sind, lieferten vielmehr, wie auch die Bedingungen variirt wurden, immer die bekannten Reductionsproducte, denen höchstens Spuren fremder Substanz beigemischt waren.

Dagegen lieferten

#### Nitromethan und Nitroäthan

bei der Reduction Basen, die sehr stark reducirend auf Fehling'sche Lösung wirkten, und ein gleiches Verhalten zeigte

#### Secundäres Nitropropan,

das wir wählten, um zu prüfen, ob die Eigenthümlichkeit etwa auf die primären Nitrokörper beschränkt sei. Ein tertiärer Nitrokörper der aliphatischen Reihe, dessen Verhalten bei der Reduction wir hätten

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 264, 126.

prüfen können, stand uns nicht zu Gebote; die Gewinnung eines solchen (das tertiäre Nitrobutan ist der einzig bekannte Vertreter dieser Körperklasse) ist mit grossen Schwierigkeiten verbunden und wir haben von derselben abgesehen, da die später mitzutheilenden Versuche es ohnehin höchst wahrscheinlich machen, dass er das gleiche Verhalten zeigen werde, wie die übrigen aliphatischen Nitroverbindungen.

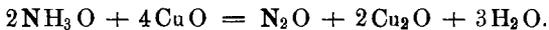
Die Isolirung der reducirenden Basen, welche den Salzen der alkylirten Basen beigemengt ist, bietet grosse Schwierigkeiten, da, wie sich bald zeigte, die Salze derselben ungemein zerfliesslich sind und zunächst kein Weg bekannt war, um dieselben von den in reichlicher Menge vorliegenden Alkylamin-Salzen zu trennen.

#### Prüfung auf Hydroxylamin.

Um zunächst nochmals zu prüfen, ob nicht Hydroxylamin vorliege, wurde das aus Nitromethan erhaltene, sehr stark reducirende Salzgemisch mit Benzophenon in der oben angegebenen Weise behandelt. Es wurde keine Spur von Benzophenonoxim erhalten. Es wurde nun weiter geprüft, ob es sich hier nur um Spuren einer reducirenden Substanz handle, oder ob dieselbe in erheblicher Menge vorhanden sei, d. h. wir suchten annähernde

quantitative Bestimmungen.

Bekanntlich hat Donath<sup>1)</sup> ein Verfahren ausgearbeitet, um das Hydroxylamin quantitativ zu bestimmen. Seine Methode besteht darin, in eine kochende Fehling'sche Lösung das zu untersuchende Salz einzutragen und die Menge des abgeschiedenen Kupferoxyduls zu wägen. 1 Molekül Hydroxylamin reducirt genau 2 Moleküle Kupferoxyd, gemäss der Gleichung:



Als wir in dieser Weise verschiedene Proben der Basen, welche durch Reduction des Nitromethans erhalten waren, untersuchten, fanden wir, dass dieselben zu einem sehr erheblichen Theile aus Hydroxylamin hätten bestehen müssen, wenn letzteres die reducirende Wirkung auf Kupferlösung bewirkt hätte; es war indessen, wie schon gesagt, mittelst Benzophenon keine Spur von Hydroxylamin in dem Salzgemische nachzuweisen.

Nunmehr war zu prüfen,

wie viel Atome Wasserstoff

erforderlich seien, um die reducirende Base zu erhalten. Eine Nitrogruppe erfordert, um zur Amidogruppe reducirt zu werden, 6 Atome Wasserstoff oder 3 Moleküle Zinnchlorür.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 766.

Wir versuchten die Reduction nacheinander mit

3, 2 und 1 Molekül Zinnchlorür

und es zeigte sich, dass 3 Moleküle Zinnchlorür relativ geringere, 2 und 1 Molekül aber sehr erhebliche Mengen der reducirenden Base erzeugen. Dies deutet darauf hin, dass die reducirende Base durch

Einwirkung von überschüssigem Zinnchlorür

ganz in salzsaures Alkylamin verwandelt werden würde. Das ist in der That der Fall.

Erhitzt man das reducirende Basengemenge aus Nitromethan mit einem grossen Ueberschuss von salzsaurem Zinnchlorür, entfernt das Zinn mit Schwefelwasserstoff und dampft ein, so erhält man reines Methylamin-Salz, dessen Platinsalz bei der Analyse ergab:

0.0503 g Substanz gaben 0.0207 g Platin.

Ber. für $C_2H_{12}N_2PtCl_6$	Gefunden
41.56	41.15 pCt.

Durch diese Versuche waren Fingerzeige gewonnen, wie die Darstellung der reducirenden Base am besten zu erwirken sei. Man durfte nur 1 Molekül Zinnchlorür zur Wirkung bringen und musste dafür sorgen, dass niemals das Zinnchlorür, sondern stets der Nitrokörper im Ueberschusse vorhanden sei. Folgendes ist die zweckmässigste

Bereitungsweise der reducirenden Base.

Nitromethan (1 Molekül) wird in concentrirter Salzsäure gelöst. Zinnchlorür (gleichfalls 1 Molekül) wird ebenfalls in concentrirter Salzsäure gelöst und die letztere Lösung aus einem Tropftrichter langsam unter fortdauerndem Umschütteln zu der Lösung des Nitrokörpers fliessen gelassen. Die Erwärmung ist eine sehr starke, man regulirt den Verlauf der Reaction zweckmässig so, dass die Flüssigkeit niemals in's Sieden kommt; noch stärkere Abkühlung ist nicht zu empfehlen. Arbeitet man mit rohem, gewöhnlich für Reductionen angewandten Zinnchlorür, so gelingt es nicht, die reducirende Base rein zu erhalten, da die Anwesenheit erheblicher Mengen von Eisensalzen ihre Isolirung unmöglich macht. Um zu einem reinen Producte zu gelangen, ist es daher erforderlich, mit reinem Zinnchlorür zu arbeiten, und die Durchführung aller Operationen so schnell als möglich erfolgen zu lassen. Erst nachdem wir dies erkannt, gelangten wir zum Ziel; Anfangs haben wir durch die Unkenntniss dieses Erfordernisses leider viel Zeit und Mühe verloren. Zu den unangenehmsten Operationen gehört namentlich die Ausfällung des Zinns mittelst Schwefelwasserstoff aus Lösungen, welche reichliche Mengen der reducirenden Base enthalten, da diese letztere die

Fähigkeit mancher organischer Körper, die Ausfällung des Zinns durch Schwefelwasserstoff zu verhindern, in ganz besonderem Maasse besitzt. Selbst nachdem durch Eindampfen alle freie Salzsäure verdrängt war, musste in der Regel 4 mal in getrennten Operationen, zwischen denen jedes Mal ein erneutes Filtriren, Auswaschen und Eindampfen lag, mit Schwefelwasserstoff behandelt werden, um absolut zinnfreie Lösungen zu erhalten.

Relativ gut gelingt die Isolirung in folgender Weise: Die in der angegebenen Art mit reinem Zinnchlorür reducirte Nitromethanlösung wird mit Wasser verdünnt, in einen Kolben mit doppelt durchbohrtem Stopfen gebracht und in diesem auf dem Wasserbade mit Schwefelwasserstoff unter schwachem Druck behandelt. Der Schwefelwasserstoff wird aus einem Kipp'schen Apparate durch die eine tief in den Kolben hinabführende Zuleitungsröhre eingeleitet, und, nachdem alle Luft verdrängt, wird das kurz unter dem Stopfen abgeschnittene Ableitungsrohr mittelst Schlauchstück und Klemmschraube verschlossen. In dieser Weise wird die Flüssigkeit zwölf Stunden lang auf dem Wasserbade der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs überlassen. Nach dem Filtriren und Eindampfen findet man dann nur noch wenig Zinn in Lösung, welches durch eine ein- höchstens zweimalige Wiederholung der beschriebenen Operation völlig entfernt werden muss. Die nunmehr eingedampfte Flüssigkeit hinterlässt ein fast völlig weisses Salz, das aus Salmiak, salzsaurem Methylamin und dem salzsauren Salz der reducirenden Base besteht. Da letztere weder schwer lösliche Salze oder Doppelsalze liefert und da andererseits ihr Chlorhydrat so zerfliesslich ist, dass man selbst salzsaures Methylamin dem gegenüber als schwer löslich bezeichnen kann, so bot die Reindarstellung anfangs grosse Schwierigkeiten. Auch die Wege zur Isolirung, welche die Unfähigkeit der Base, Doppelsalze zu bilden, nahe legten, führten nicht zum Ziele. Fällte man mittelst Platinchlorid den Salmiak und das Methylaminsalz aus, so wurde bei der weiteren Verarbeitung die Base zerstört, da sie gegen Platinchlorid ungemein empfindlich ist, und selbst ungenügende Mengen Platinchlorid konnten diesen Uebelstand nicht beseitigen, da die Platinsalze der Ammoniakbasen sich in dem Salze der reducirenden Base erheblich auflösen und daher Platin in Lösung gehalten wird, welches dann nicht einmal durch Chlorkalium ausfällbar ist. Auch die geringere Flüchtigkeit der Base gegenüber dem Ammoniak und Methylamin führte nicht zu einer Trennung.

Löste man das Salzgemisch in Wasser, fügte eine Base (Kali, Bleioxyd, Baryt) hinzu und trieb das Ammoniak und Methylamin durch einen heftigen Wasserstoffstrom fort, so war zwar anfangs die reducirende Substanz noch in der Lösung, aber nach dem Neutralisiren mit Salzsäure und Eindampfen fand sich fast nur noch Salmiak, der

aus inzwischen neu gebildetem Ammoniak entstanden sein musste, da das ursprünglich vorhandene Ammoniak mit Wasserstoff vertrieben worden war.

Unter vielen anderen Versuchen zur Reingewinnung der reducirenden Base, wurde auch derjenige der Isolirung eines Benzoylderivates unternommen. Die salzsauren Salze wurden in wässriger Lösung mit Natronlauge und Benzoylchlorid — nach dem Schotten'schen Verfahren — behandelt. Es wurde auch ein öliges Benzoylderivat erhalten, das sich mit Aether ausziehen liess, das aber, weil es nicht krystallisirbar und auch im Vacuum nicht unzersetzt destillirbar ist, eine Reinigung nicht zulies.

Nach vielen vergeblichen Versuchen gelang endlich die Reindarstellung durch fractionirte Fällung mit Aetherweingeist. Der Salzurückstand wird zunächst mit wenig absolutem Alkohol ausgezogen, wobei viel Salmiak zurück bleibt, aber die Lösung enthält ebenfalls reichlich diesen, sowie das Methylaminsalz, neben dem Salze der reducirenden Base. Zu dieser Lösung giebt man noch etwa die 3fache Menge völlig absoluten Alkohols, um die folgende fractionirte Fällung besser beobachten zu können, und fällt nun die erhaltene Flüssigkeit mit sorgfältig über Natrium getrocknetem Aether. Zuerst scheiden sich Salmiak und salzsaures Methylamin aus, welche in einzelnen Fractionen ausgefällt und abfiltrirt werden, so lange als die Fällungen in concentrirter, wässriger Lösung mit Platinchlorid krystallinische Niederschläge bilden. Man beobachtet bei dem Aetherzusatz, dass sich die alkoholische Lösung stark trübt und zugleich sich ein flockiger Niederschlag bildet. Diesen darf man nicht sofort abfiltriren, da er sonst bei der raschen Verdunstung des Aethers im Alkohol sich sogleich wieder löst, sondern man lässt ihn  $\frac{1}{2}$  Stunde stehen und entfernt die überstehende Flüssigkeit durch Decantation. Beim weiteren Fällen gelangt man an eine Fraction, welche, obwohl reducirend, mit Platinchlorid noch schwache Krystallausscheidungen bewirkt; man entfernt auch diese und fällt dann aus dem Filtrate mittelst absoluten Aethers das Salz der reducirenden Base im reinen Zustande. Die Operation ist äusserst subtiler Natur und gelingt erst sicher, wenn durch mehrfache Versuche die nöthige Uebung erlangt ist. Das Salz scheidet sich aus der alkoholisch-ätherischen Lösung, wenn für langsame Ausfällung gesorgt wird, in grossen, prächtigen Spiessen aus, welche trotz ihrer ausserordentlichen Hygroskopicität doch rasch filtrirt und mit absolutem Aether ausgewaschen werden können, ohne ihren Glanz zu verlieren. Man bringt die Krystalle rasch ins Vacuum über Schwefelsäure und trocknet sie für die Analyse:

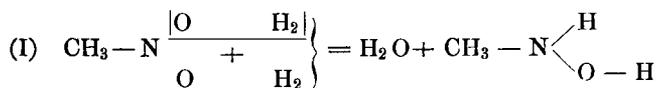
I. 0.1029 g Substanz ergaben 15.6 ccm feuchten Stickstoff bei 754 mm Druck in 24° C.

II. 0.1606 g Substanz ergaben 0.2756 g Chlorsilber.

	Berechnet	Gefunden	
	für CH <sub>6</sub> NOCl	I.	II.
N	16.76	16.86	— pCt.
Cl	42.51	—	42.44 „

Hiernach haben die Krystalle die Zusammensetzung des salzsauren Methyl-Hydroxylamins. Nach ihrer Bildungsweise mussten dieselben als das Salz der von Dittrich<sup>1)</sup> im hiesigen Laboratorium dargestellten  $\beta$ -Verbindung:  $\text{CH}_3-\text{N} \begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O} \end{matrix}$  angesprochen werden, mit welcher sie auch völlig übereinstimmen. Ein genaues vergleichendes Studium, das sich auch auf die Reduktionskraft und die Eigenschaften der Derivate erstreckt, ist soeben von Hrn. Cand. Kirpal vorgenommen worden und hat die völlige Identität ausser Zweifel gesetzt. Gänzlich verschieden ist die Substanz von  $\alpha$ -Methyl-Hydroxylamin,  $\text{H}-\text{N} \begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{O}-\text{CH}_3 \end{matrix}$ , welches Fehling'sche Lösung nicht reducirt.

Die Bildung des Methylamins aus Nitromethan verläuft sonach in der folgenden Weise:



Dass das fertig gebildete  $\beta$ -Methylhydroxylamin durch weitere Reduction in Methylamin übergeht, wurde bereits oben gesagt.

Das salzsaure Methylhydroxylamin, obwohl gegen Platinchlorid sehr empfindlich und in alkoholischen Flüssigkeiten, wenigstens unter Umständen, sehr unbeständig, zeigt gegen Säuren eine beträchtliche Stabilität. Mit concentrirter Salzsäure einige Zeit auf 150° erhitzt, bleibt es unzersetzt und erst bei 180° wird es durch das Reagens vollständig zerstört. Die Spaltungsproducte, welche es bei dieser und anderen Reactionen liefert, sollen gelegentlich näher untersucht werden.

Schliesslich sei nochmals der auffallenden Thatsache gedacht, dass die aromatischen Nitrokörper, wenigstens soweit die bisherigen Beobachtungen reichen, keine analogen intermediären Reduktionsproducte liefern.

Ein Phenylhydroxylamin, dessen Bildung aus Nitrobenzol wir erwarten durften, ist nach wie vor unbekannt. Sollte darin die

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 3597.

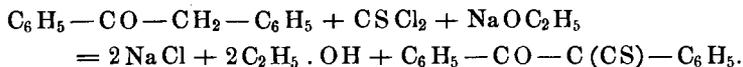
Andeutung einer verschiedenen Structur in den Nitrokörpern der aliphatischen und der Benzolreihe liegen? Bestimmt ausgeschlossen ist eine solche wohl nicht, allein es würde nicht gerechtfertigt sein, aus den vorliegenden Beobachtungen derartige Schlüsse zu ziehen. Zeigen doch auch das Anilin und das Methylamin gegenüber salpetriger Säure und anderen Reagentien ähnliche Verschiedenheiten, welche nicht durch eine andersartige Structur der stickstoffhaltigen Gruppe erklärt werden können.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

**568. Victor Meyer und Hermann Wege: Ueber eine neue Bildungsweise der Desaurine.**

(Eingegangen am 5. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Eine Hauptschwierigkeit, welche bisher der eingehenden Untersuchung der Desaurine im Wege stand, war die zu kleine Ausbeute, welche man bei der Gewinnung derselben erhielt. Bekanntlich wurden dieselben von V. Meyer und Bergreen durch Einwirkung von Thiophosgen,  $\text{CSCl}_2$ , auf die Desoxybenzoïne erhalten, gemäss der (nach den von Beckmann ausgeführten Moleculargewichtsbestimmungen zu verdoppelnden) Gleichung:



Die Reindarstellung bot keine Schwierigkeiten, da die Körper durch Auswaschen mit Aether, in welchem sie ausserordentlich schwer löslich sind, von allen Nebenproducten leicht getrennt werden können und da sie aus Chloroform oder Xylol gut krystallisiren; allein die nur wenige Procente betragende Ausbeute erschwerte die Gewinnung erheblicher Mengen. Die auffallenden Eigenschaften der Desaurine — sie bilden feurig goldgelbe Nadeln, die in conc. Schwefelsäure mit tief blauvioletter Farbe löslich sind — veranlassten in den letzten Jahren im hiesigen Laboratorium öftere Versuche, deren noch räthselhafte Constitution aufzuklären. Die folgenden Experimente bezweckten, diesen Arbeiten die nothwendige Grundlage, nämlich eine ergiebigere Darstellungsmethode der Substanz, zu verschaffen. Nach vielen vergeblichen Versuchen ist uns dies durch die