

572. Emil Feith und S. H. Davies: Ueber die Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Acetomesitylen.

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

In den Untersuchungen über das Acetomesitylen und dessen Abkömmlinge, die der Eine von uns auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Meyer unternommen hat, sollte auch ein Oxim des Acetomesitylens dargestellt werden, was jedoch durch Erhitzen dieses Ketons mit Natron und salzsaurem Hydroxylamin auf dem Wasserbade nicht gelang. Nun wurde 1 Molekül Keton ($\frac{1}{2}$ g in 2 ccm absolutem Alkohol) in einem Bombenrohr mit 3 Molekülen salzsaurem Hydroxylamin, das pulverisirt in Alkohol suspendirt war, zusammengebracht und 6 Stunden bei 160° C. erhitzt. Die dunkel gefärbte alkoholische Lösung wurde von dem überschüssigen salzsauren Hydroxylamin abfiltrirt, der Alkohol verdunstet. Die erhaltene krystallinische Masse wurde mit Wasser ausgewaschen, wieder in absolutem Alkohol gelöst, die Lösung mit wenig Thierkohle aufgeköcht und heiss filtrirt. Aus der fast farblosen Lösung schieden sich schöne lange farblose Nadeln aus, welche durch Absaugen der Mutterlauge und Nachwaschen völlig rein erhalten wurden und sich als atlasglänzende breite Nadeln zeigten.

Der Schmelzpunkt liegt bei $216-217^{\circ}$. Die hervorragendste Eigenschaft des Körpers ist seine ausserordentlich leichte Sublimirbarkeit; beim gelinden Erhitzen verflüchtigt er sich und setzt sich alsbald in dichten wolligen Nadeln wieder an.

Die Zusammensetzung des Körpers ist die des erwarteten Oximes, allein seine völlige Unlöslichkeit in Alkali bewies, dass er zur Klasse der Oxime nicht gehören kann.

Die Analysen ergaben:

Stickstoffanalyse:

Substanz 0.1616 g. Temperatur 24° C. Volum des mit Wasserdampf gesättigten Stickstoffs 11.4 ccm. Barometerstand 741 mm.

| | Gefunden | Berechnet |
|---|----------|-----------|
| N | 7.71 | 7.91 pC. |

Kohlenwasserstoffanalyse:

Substanz 0.212 g. Kohlensäure 0.578 g. Wasser 0.167 g.

| | Gefunden | Berechnet |
|---|----------|-----------|
| C | 74.36 | 74.6 pCt. |
| H | 8.75 | 8.5 » |

Obgleich diese Resultate der Formel $C_6H_2(CH_3)_3CNOH \cdot CH_3$ entsprechen war doch leicht zu beweisen, dass dem Körper eine durchaus andere Constitution zukommt.

Beim

Erhitzen mit Salzsäure im Rohre

zerfällt er nämlich keineswegs in Hydroxylamin und das zugehörige Keton, sondern er wird glatt in Mesidin umgewandelt, unter Abspaltung von Essigsäure. Das Mesidin wurde rein erhalten und durch Beobachtung seines Siedepunktes und seiner sonstigen Eigenschaften identificirt.

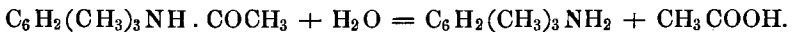
Die Analyse seines salzsauren Salzes ergab:

0.1139 g Substanz lieferten 0.0935 g Chlorsilber.

| | Berechnet | Gefunden |
|----|-----------|------------|
| Cl | 20.69 | 20.35 pCt. |

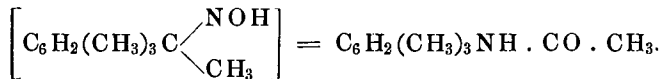
Die wässrige Lösung haben wir auch untersucht; sie gab die Reactionen auf Essigsäure: nämlich die Essigesterbildung und das aus heissem Wasser krystallisirbare Silbersalz.

Die Spaltungsproducte sind also Mesidin und Essigsäure, und hieraus müssen wir schliessen, dass der untersuchte Körper Acetomesidin ist:



In der That stimmen alle Eigenschaften des Körpers mit denen des bekannten Acetylmesidins überein.

Demnach hat sich hier direct die Beckmann'sche Umlagerung vollzogen; das, wie es scheint, gar nicht existenzfähige Oxim verwandelt sich sogleich bei seiner Bildung in das Isomere, nach der Gleichung:



Da man annehmen konnte, dass die Salzsäure des salzsauren Hydroxylamins die Umlagerung verursache, so wurde die Reaction bei Gegenwart von essigsauerm Natron wiederholt. Aber auch hier entstand dasselbe Product, während doch Salzsäure nicht vorhanden war. Diese, sowie ähnliche Beobachtungen, welche Auwers und Hantzsch gemacht haben, sprechen dafür, dass in der That gewisse aromatische methyilirte Ketone nicht im Stande sind, Oxime zu bilden, sondern dass diese sich sogleich isomerisiren.

Aehnliche Versuche wurden mit 1) Acetophenon; 2) Acetopseudocumol; 3) Propiomesitylen gemacht. Es hat sich herausgestellt, dass mit Acetophenon und salzsaurem Hydroxylamin auf die oben gegebene Weise keine Einwirkung erzielt wird; mit Acetopseudocumol gleichfalls; dagegen haben wir mit Propiomesitylen nach 30stündigem Erhitzen bei 180° eine äusserst minimale Menge von Krystallen erhalten, das übrige Keton blieb unverändert.

Die Krystalle lösen sich nicht in Kalilauge. Schmelzpunkt 154.5°.

Die geringe Ausbeute erlaubte keine weitere Untersuchung.

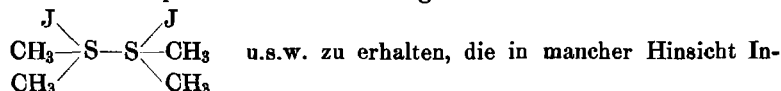
Nach Crismer¹⁾ versuchten wir mit Zinkchloridhydroxylamin (ZnCl₂ 2 NH₂OH) auf Propiomesitylen zu reagiren, doch wurde bei sechsstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade keine Einwirkung erzielt.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

573. S. H. Davies: Zur Kenntniss der Alkyl- und Acidyl-Sulfide.

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

Da die Alkylsulfide sich sehr leicht mit Alkyljodiden zu Sulfinen vereinigen, so habe ich untersucht, ob die Alkyldi- und Trisulfide einer ähnlichen Reaction fähig seien. Es erschien immerhin möglich, auf diese Art Körper, wie die Verbindung:



teresse bieten würden. In Bezug auf hierüber früher angestellte Versuche fand ich nur eine kurze, ohne Literaturnachweis gegebene Angabe in Beilstein's Handbuch der organischen Chemie²⁾ nach welcher aus Aethyldisulfid und Jodäthyl nur das gewöhnliche Sulfinjodür entsteht. Meine Versuche ergaben in der That, dass stets nur derartige Körper gebildet werden.

Methylsulfid wurde nach dem bequemen Verfahren von Klason (Ber. 20, 3408), aus methylschwefelsaurem Natrium und Natriumdisulfid dargestellt. Das zwischen 108.5 bis 109.5° siedende Product enthielt 67.68 pCt S. (68.09 berechnet).

Erhitzung mit Methyljodid.

Etwa 3 Mol. CH₃J erhitzte man im zugeschmolzenen Rohre 3 oder 4 Stunden mit 1 Mol. (CH₃)₂S₂ bei 100°.

Das dunkelgefärbte klebrige Product wurde mit Wasser behandelt, filtrirt und die Lösung unter Zusatz von Thierkohle gekocht, nochmals filtrirt und schliesslich im Vacuum über Schwefelsäure verdampft.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 223.

²⁾ Beilstein, I, 347.