

sich beim Erhitzen, um beim Abkühlen wieder klar zu werden. Der Geruch des Trimethyldipiperidids erinnert ebenfalls an Coniin:

Analyse: Ber. Proc.: C 74.28, H 12.38, N 13.39.
Gef. » » 74.74, 74.63, » 12.93, 12.80, » 13.52.

Das Platindoppelsalz

scheidet sich durch Platinchlorid aus der salzsauren Lösung der Base krystallinisch aus. Es schmilzt unter Zersetzung (nicht scharf) über 240°.

Analyse: Ber. Proc.: Pt. 31.45.
Gef. » » 31.26.

Das salzsaure Salz des Trimethyldipiperidids ist wie das der obigen Base sehr hygroskopisch. Durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base dargestellt, zerfloss es an der Luft sehr schnell.

Durch Zusatz von Goldchlorid zu der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes der Base scheidet sich ein Golddoppelsalz ab, welches bei 188—190° schmilzt.

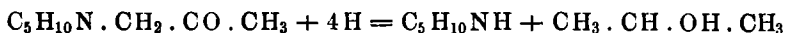
Rostock, den 14. August 1895.

443. R. Stoermer und O. Dzimski: Ueber einige disubstituirte Amidoacetone.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die von dem Einen von uns und O. Burkert¹⁾ angestellten Untersuchungen über das Piperidoaceton setzten wir nach verschiedenen Richtungen fort. Ein Versuch, das Piperidoaceton zu dem entsprechenden Alkohol, dem schon von Ladenburg beschriebenen Piperpropylalkin²⁾ zu reduciren, gelang leider nicht, weder in alkalischer noch in saurer Lösung. Bei kurzer Einwirkung von nascirendem Wasserstoff wurde es überhaupt nicht verändert, bei sehr langer und energischer Einwirkung aber gespalten, sodass Piperidin und Isopropylalkohol resultirte.



Es wurde dies dadurch bewiesen, dass das Reactionsproduct ausgeäthert, der Rückstand der ätherischen Auszüge mit verdünnter Salzsäure angesäuert und dann destillirt wurde. Das Destillat gab starke Jodoformreaction, was Piperidoaceton übrigens sonderbarerweise

¹⁾ Diese Berichte 28, 1250.

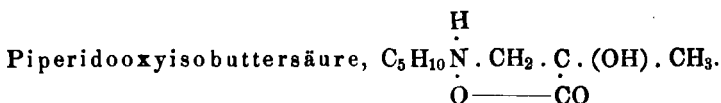
²⁾ Diese Berichte 14, 1880.

nicht thut, und der Rückstand gab ein Platinsalz, dessen Schmelzpunkt und Platingehalt mit dem des Piperidindoppelsalzes übereinstimmte.

Analyse: Ber. für $(C_5H_{11}NHCl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 33.5.

Gef. » • 33.3.



Sehr leicht und mit guter Ausbeute konnte die Piperidooxyisobuttersäure dargestellt werden. 20 g Piperidoaceton wurden unter Abkühlung mit der gleichen Menge wasserfreier Blausäure versetzt und die Mischung dann bei gewöhnlicher Temperatur 24 Stunden stehen gelassen. Jetzt wurde mit der etwa vierfachen Menge concentrirter Salzsäure versetzt und am Rückflusskühler gelinde erwärmt, worauf die Verseifung unter lebhafter Reaction vor sich ging. Dann wurde das durch ausgeschiedenes Chlorammonium breiig gewordene Reactionsproduct mit Wasser verdünnt und in einer offenen Schale unter Ersatz des verdampfenden Wassers einige Zeit gekocht, um die aus der überschüssigen Blausäure gebildete Ameisensäure möglichst zu entfernen, worauf mit Kalilauge stark alkalisch gemacht und wieder längere Zeit gekocht wurde, um auch das gebildete Ammoniak möglichst zu beseitigen. Nun wurde auf dem Wasserbade, nach vorheriger genauer Neutralisation mit Salzsäure, eingedampft und der Rückstand einige Male mit Alkohol ausgekocht. Die vereinigten Auszüge wurden wieder eingedampft und der krystallinische Rückstand aus absolutem Alkohol umkrystallisirt. Durch wiederholtes Umkrystallisiren konnte so die Säure rein weiss in kleinen glänzenden Krystallen erhalten werden.

In Wasser ist die Säure sehr leicht löslich, in kaltem Alkohol wenig, mehr in heissem, garnicht in Aether und in Chloroform. Schmp. 234°.

Jedenfalls stellt die Säure ein isomeres Salz dar, was sowohl aus ihrer neutralen Reaction, wie auch aus der Eigenthümlichkeit ihres Kupfersalzes hervorgeht.

Analyse: Ber. für $C_9H_{17}NO_3$.

Procente: C 57.75, H 9.09, N 7.49.

Gef. » » 57.63, » 9.26, » 7.76.

Das Kupfersalz wurde dargestellt, indem noch feuchtes, gut ausgewaschenes Kupferoxyd im Ueberschuss in die wässrige Lösung der Säure eingetragen, gut durchgeschüttelt und nach einigem Stehen bis zum Sieden erhitzt wurde. Aus dem tiefblau gefärbten Filtrat waren keine Krystalle zu erzielen, das Salz blieb nur beim Eindampfen als blaue spröde Masse zurück. Diese wurde zerrieben, einige Stunden bei 100° getrocknet und so zur Analyse verwendet.

Es war ausserordentlich leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht aber in Aether und Benzol, sehr hygroskopisch.

Die Analyse ergab ungefähr die doppelte Menge Kupfer, die man erwarten sollte. Nach diesem Ergebniss muss man annehmen, dass ein basisches Salz vorliegt und zwar ist es sehr wahrscheinlich, dass das Kupferatom mit einer Valenz am Stickstoff gebunden ist, während die andere die Hydroxylgruppe trägt. Dazu stimmen die Analysen gut.



Analyse: Ber. für $\text{C}_5\text{H}_{10}\overset{\cdot}{\text{N}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\cdot}{\text{C}}(\text{OH}) \cdot \text{CH}_3$.



Procente: Cu 23.68, N 5.26.

Gef. » » 23.64, « 4.99.

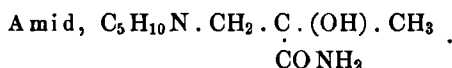
Ein weiterer Umstand, der für die Bindung des Kupfers an das Stickstoffatom spricht, ist der, dass es wie alle Cupriammoniumsalze eine so intensiv blaue Farbe zeigt und unter anderm auch die grösste Aehnlichkeit mit dem Glycocollkupfer besitzt, aus dessen Verhalten gegen Aetznatron mit Sicherheit hervorgeht, dass es das Kupferatom direct an Stickstoff gebunden enthält. Setzt man zu einer verdünnten, doch noch stark blauen Lösung einen Tropfen Salzsäure, so tritt, wie beim Glycocollkupfer sofort Entfärbung ein, indem das gebildete CuCl_2 in der grossen Verdünnung gar nicht mehr sichtbar ist.

Nur sehr starke Basen vermögen den Ring, den das innere Salz bildet, zu sprengen, von Carbonaten nur die der Alkalien und das Kupfercarbonat, weil hier eben die Möglichkeit gegeben ist, die so beständige Cupriammoniumverbindung zu bilden. Zink-, Nickel- und Kobaltcarbonat sind ohne Einwirkung.

Die Alkalisalze der Säure konnten leider nur als dicke Syrupe erhalten werden, ebensowenig gelang es, Salze, in denen sich die Säure als Base verhält, zu bekommen. Auch ein Platin oder Gold-doppelsalz wurde nicht erhalten.

Die Darstellung eines Methyl- und eines Aethylesters wurde ebenfalls ohne Erfolg versucht. Es resultirte wieder die reine Säure. Eine Erklärung dürfte vielleicht darin zu suchen sein, dass die Ringsprengung, die doch der Esterificirung vorangehen muss, nicht durch Säuren bewirkt wird.

Den Umweg über das Silbersalz konnten wir nicht einschlagen, da eine Silberlösung, besonders in der Wärme, stark reducirt wird.



Lässt man bei der Darstellung der Säure die Verseifung recht langsam vor sich gehen, indem man den Kolben während der Reaction in kaltes Wasser stellt und macht man darauf, ohne erst zu kochen,

mit Natronlauge alkalisch, so fällt das Amid der Säure in schönen Krystallen aus, welche in verdünnten Säuren gelöst und dann mit Natronlauge wieder ausgefällt oder auch durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser in schönen langen Nadeln rein weiss zu bekommen sind.

In Alkohol und Aether ist das Amid schwer löslich, etwas mehr in Wasser, leicht in heissem. Etwas auch in Chloroform. In verdünnten Säuren ist es sehr leicht löslich unter Bildung von Salzen, die aber nicht in Krystallen zu erhalten waren. Durch Alkalien wird es aus den sauren Lösungen wieder krystallinisch ausgefällt.

Durch Kochen mit Alkalien geht es unter Ammoniak-Entwicklung langsam in das betreffende Salz der Piperidooxyisobuttersäure über. Schmp. 153°.

Analyse: Ber. für $C_9H_{18}N_2O_2$.

Procente: C 58.06, H 9.68, N 15.05.

Gef. » » 57.80, » 10.03, » 14.86.

Prachtvoll krystallisirt das Platiudoppelsalz, das sich nach längerem Stehen in grossen, sehr regelmässig ausgebildeten Krystallen abscheidet, welche mit kaltem Wasser gewaschen analysenrein sind. Das Salz ist löslich in Wasser, wenig in Alkohol, nicht in Aether. Es schmilzt bei 198°.

Analyse: Ber. für $(C_9H_{18}N_2O_2.HCl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 24.84.

Gef. » » 24.44.

Das Golddoppelsalz wurde ebenso als zuerst ölig, bald aber fein krystallinisch werdender Niederschlag erhalten. Es ist in Wasser wenig löslich, in Alkohol leicht. Schmelzpunkt 145°.

Analyse: Ber. für $C_9H_{18}N_2O_2.HCl.AuCl_3$.

Procente: Au 37.47.

Gef. » » 37.20.

Dimethylamidoaceton $(CH_3)_2N.CH_2.CO.CH_3$.

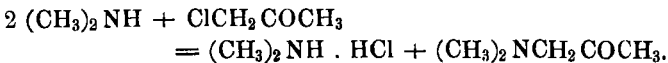
Eine ungefähr 30procentige wässrige Lösung von Dimethylamin wurde allmählich mit so viel Monochloraceton versetzt, bis dessen stechender Geruch auch nach längerem Stehen deutlich hervortrat.

Die Mischung erwärmte sich dabei stark und färbte sich bräunlich. Nun wurde mit Wasserdämpfen destillirt und das mit Salzsäure neutralisirte und auf dem Wasserbade eingeeugte Destillat im Scheidetrichter mehrmals mit Aether ausgeschüttelt, um harzartige Nebenproducte zu entfernen. Nach Beseitigung dieser wurde mit der gleichen Menge Aether und dann tropfenweise mit concentrirter Natronlauge im Ueberschuss versetzt und die Base mehrmals mit Aether ausgeschüttelt. Diese Auszüge wurden auf etwa die Hälfte eingedampft, dann 24 Stunden mit Kaliumcarbonat getrocknet und hierauf der Destillation unterworfen.

Nachdem aller Aether übergegangen ist, steigt das Thermometer sehr schnell und der Rest geht dann fast constant bei 123° über. Frisch destillirt ist die Base vollständig farblos, sie färbt sich jedoch, allerdings nicht so schnell, wie das Piperidoaceton, bald gelb bis braun. Mit Wasser, Alkohol und Aether ist sie in jedem Verhältnis mischbar, jedoch wird sie nicht, wie das Piperidoaceton, beim Erwärmen der wässrigen Lösung milchig abgeschieden.

Ihr Geruch ist nicht unangenehm ätherisch und basisch.

Die Base entsteht also nach der Gleichung:



Analyse: Ber. für $\text{C}_5 \text{H}_{11} \text{NO}$.

Procente: C 59.40, H 10.89, N 13.86.

Gef. » » 58.87, » 10.89, » 13.70.

Das salzsaure Salz wird erhalten, indem man in die absolut ätherische Lösung der Base trockne, gasförmige Salzsäure einleitet, wobei es zunächst in weissen krystallinischen Flocken ausfällt, die aber bald zusammenballen. Es ist so ausserordentlich hygroskopisch, dass auf eine stimmende Analyse gar nicht zu rechnen war.

Sehr schön krystallisirt hier wieder das Platin doppelsalz, welches aus der mit Platinchlorid versetzten salzsauren Lösung der Base nach kurzem Stehen in prächtigen Krystallen anschiesst. In Wasser ist es etwas, in Alkohol schwer löslich. Schmelzpunkt bei langsamem Erhitzen bei 176° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $(\text{C}_5 \text{H}_{11} \text{NOHCl})_2 \text{PtCl}_4$.

Procente: Pt 31.75.

Gef. » » 31.49.

Das Gold doppelsalz fällt sofort als gelber, fein krystallinischer Niederschlag aus, der in Wasser sehr wenig, auch in Alkohol nicht sehr löslich ist. Schmelzp. 145—146°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_5 \text{H}_{11} \text{NO} \cdot \text{HCl} \cdot \text{AuCl}_3$.

Procente: Au 44.37.

Gef. » » 44.66.

Das Jodmethylat des Dimethylamidoacetons bildet sich mit grosser Heftigkeit beim Zusammenbringen der Componenten. Es wird schnell fest und krystallisirt aus Alkohol in grossen Nadeln. Löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Schmelzp. 168°.

Analyse: Ber. für $\text{C}_5 \text{H}_{11} \text{NO} \cdot \text{JCH}_3$.

Procente: J 52.26.

Gef. » » 51.96.

Das Dimethylamidoacetoxim, $(\text{CH}_3)_2 \text{NCH}_2 \text{C}(\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_3$, wird leicht nach der gewöhnlichen Methode erhalten. Jedoch ist es nöthig, die Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und Natriumcarbonat möglichst concentrirt zu nehmen, da das Oxim in Wasser leicht

löslich ist. Es scheidet sich zuerst ölig ab, wird aber sehr schnell fest. Man saugt es dann, ohne mit Wasser nachzuwaschen, ab, trocknet und krystallisirt es aus Benzol um, woraus es sich in prächtigen Krystallnadeln abscheidet.

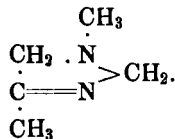
Es ist leicht löslich in Wasser, Aether und Alkohol, weniger leicht in Benzol und Petroläther. Bei 100° C. sublimirt es langsam ohne Zersetzung, im evacuirten Exsiccator sogar schon bei gewöhnlicher Temperatur, wobei sich die Wände desselben wie mit Eisblumen bedecken. Schmp. 99° C.

Analyse: Ber. für C₅H₁₃N₂O.

Procente: N 24.14.

Gef. » » 24.01.

Leitet man die Dämpfe des Oxims durch ein zum Glühen erhitztes Rohr, so destillirt ein stark basisches Oel über, über welches weitere Untersuchungen im Gange sind. Möglich ist, dass hier unter Wasserabspaltung Ringschluss eintritt und eine Base folgender Formel gebildet wird, also ein Derivat eines Dihydroglyoxalins.



Das Dimethylamidoacetonhydrazon, (CH₃)₂N · CH₂C : (N · NH · C₆H₅) · CH₃, entsteht beim Zusammenbringen der Componenten unter Erwärmung und Wasserabscheidung, jedoch konnte es auf keine Art und Weise fest erhalten werden. Die Analyse wurde mit dem längere Zeit über Schwefelsäure im luftverdünnten Raum getrockneten Oel ausgeführt.

Analyse: Ber. für C₁₁H₁₇N₃.

Procente: N 21.99.

Gef. » » 21.42.

Die der Piperidooxyisobuttersäure entsprechende Dimethylamido-oxyisobuttersäure konnte leider nicht in krystallinischem Zustande erhalten werden. Zu ihrer Darstellung wurde genau wie bei der der erstgenannten Säure verfahren, die Säure blieb aber nur als hellgelber, im Exsiccator zu einer harten Masse eintrocknender, sehr hygroskopischer Syrup zurück.

Dass in ihm wirklich die Säure vorlag, konnte dadurch ziemlich sicher bewiesen werden, dass seine wässrige Lösung Kupferhydroxyd, wie unter Kohlensäureentwicklung Kupfercarbonat, mit tiefblauer Farbe löst; das Kupfersalz ist aber auch nicht krystallisirbar.

Platin oder Golddoppelsalz bildet sie auch nicht.

Diäthylamidoaceton, $(C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$.

Zur Darstellung dieser Base wurde ähnlich, wie bei dem Piperidoaceton unter Anwendung von Diäthylamin verfahren, indem zu 2 Molekülen der mit Aether verdünnten Base ein Molekül Monochloraceton langsam hinzugefügt wird. Die Reaction verläuft nicht voll so heftig, wie beim Piperidin und man muss, um die Umsetzung vollständig zu machen, längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmen.

Dann wird der Krystallbrei mit absolutem Aether nachgewaschen und die Auszüge der Destillation im Vakuum unterworfen.

Nachdem der Aether abdestillirt war, ging die Base glatt bei $64^{\circ} C$. unter 16 mm Druck über.

Sie setzt nach einiger Zeit noch Krystalle von salzsaurem Diäthylamin ab, sodass man sie durch Ausfrieren und nochmalige Destillation davon befreien muss. In reinem Zustande siedet sie unter geringer Bräunung unter gewöhnlichem Druck bei $155-156^{\circ} C$. Frisch destillirt ist sie fast farblos, färbt sich jedoch sehr schnell braun, ohne indessen dadurch merklich an Reinheit einzubüssen. Ihr Geruch ist ähnlich dem des Dimethylamidoacetons. Mit Wasser, Alkohol, Aether ist sie mischbar, kann aber auch nicht aus der wässrigen Lösung durch Erwärmen abgeschieden werden.

Analyse: Ber. für $C_7H_{15}NO$.

Procente: C 65.11, H 11.63, N 10.85.

Gef. » » 65.30, » 11.85, » 11.20.

Das salzsaure Salz wurde wie das der Methylverbindung erhalten. Es ist nicht ganz so hygroskopisch, so dass eine stimmende Analyse zu bekommen war.

Analyse: Ber. für $C_7H_{15}NOHCl$.

Procente: Cl 21.45.

Gef. » » 21.21.

Prächtig krystallisirte auch hier wieder das Platindoppelsalz, wobingegen das Golddoppelsalz nur als Oel erhalten werden konnte, welches selbst in einer Kältemischung nicht fest wurde.

Analyse für das Platindoppelsalz: Ber. für $(C_7H_{15}NOHCl)_2PtCl_4$.

Procente: Pt 29.13.

Gef. » » 29.21.

Schmelzpunkt desselben bei $176^{\circ} C$. bei sehr langsamem Erhitzen. (Durch schnelles Erhitzen war kein constanter Schmelzpunkt zu erzielen.)

Das Jodmethylat, welches sich auch beim blossen Zusammenbringen der Componenten bildet, ist seiner stark hygroskopischen Eigenschaften halber schwer in Krystallen zu erhalten.

Das Diäthylamidoacetoxim, $(C_2H_5)_2N \cdot CH_2 \cdot C : (NOH) \cdot CH_3$ konnte auch wie die Methylverbindung mit Hülfe einer concentrirten Hydroxylaminlösung erhalten werden. Es scheidet sich dabei als Oel

ab, welches zuerst sehr schwer zum Erstarren zu bringen ist. Man reinigt es am besten, indem man es in wenig Alkohol löst, dazu etwas Wasser setzt und das Ganze der freiwilligen Verdunstung überlässt. Hierbei scheidet es sich in zolllangen, flachen Säulen ab. Es ist in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln: Wasser, Alkohol, Aceton, Benzol u. s. w. sehr leicht löslich, am wenigsten noch in Wasser. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig. Schmp. 49°.

Analyse: Ber. für $C_7H_{16}N_2O$.

Procente: N 19.44.
Gef. » » 19.65.

Ein sehr schön krystallisirendes Platinsalz des Oxims lässt sich auch erhalten, jedoch ist es nöthig, in möglichst wenig Salzsäure zu lösen und das Eindunsten der Lösung bei möglichst niedriger Temperatur vorzunehmen, da sonst sehr viel Platinsalmiak durch Zersetzung des Oxims gebildet wird.

Das Diäthylamidoacetonylhydrazon, $(C_2H_5)_2NCH_2C(N.NH.C_6H_5)CH_3$ bildet sich wie das der Methylverbindung und kann auch nicht zum Krystallisiren gebracht werden.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{20}N_3$.

Procente: N 19.26.
Gef. » » 18.89.

Die Diäthylamidoxyisobuttersäure in krystallisirtem Zustande zu erhalten gelang ebenfalls nicht. Es resultirte nur ein gelber Syrup, in welchem die Existenz der Säure dadurch nachgewiesen wurde, dass seine wässrige Lösung Kupfercarbonat mit tiefblauer Farbe löst.

Rostock, den 14. August 1895.

444. H. Krümmel: Ueber die Einwirkung von Halogenen und Thiophosgen auf Amidoxime ¹⁾.

(Aus dem I. Berliner Univ.-Laboratorium; eingegangen am 1. März 1892.)

Die nachstehenden Versuche habe ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Tiemann ausgeführt, welcher ²⁾ über die ersten Ergebnisse derselben bereits berichtet hat. Ich beschreibe im Folgenden die einzelnen von mir dargestellten Verbindungen.

I. Einwirkung von Brom auf Amidoxime.

Wenn man aus 2 Molekülen eines Amidoxims, z. B. durch Erhitzen mit organischen Säuren, 1 Mol. Hydroxylamin und 1 Mol. Ammoniak abspaltet, so entsteht nach der Gleichung

¹⁾ Der endgültige Abdruck der den Berichten schon einmal als Probe beigegebenen Mittheilung ist durch ein Versehen bis jetzt unterblieben.

Die Redaction.

²⁾ Diese Berichte 24, 4176.