

41. C. Harries und Fritz Lehmann: Ueber die Einwirkung von Hydroxylamin auf Phoron.

(Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.)

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 28. Januar.)

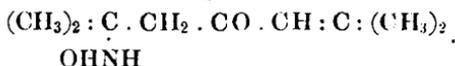
Schon mehrfach ist die Beobachtung gemacht worden, dass Ketone, welche eine ungesättigte Bindung besitzen, mit Hydroxylamin anormal reagiren.

Die Beobachtung des Einen¹⁾ von uns, welche er gemeinschaftlich mit G. Busse und G. Eschenbach bearbeitet hat, dass ungesättigte Ketone der allgemeinen Formel $R_2C:CH.COR$ bei der Reduction zunächst immer an der doppelten Bindung verändert werden, gab zu der Vorstellung Anlass, dass sich derartige Ketone auch anormal gegenüber Hydroxylamin verhalten würden, indem erst die labilere doppelte Bindung durch Anlagerung von Hydroxylamin verändert werde, und dann erst mit einem zweiten Molekül Hydroxylamin Oximbildung erfolge. Ein Keton bei dem diese Erscheinung besonders charakteristisch auftreten sollte, ist das Phoron, da in demselben die Carbonylgruppe von zwei doppelten Bindungen begrenzt ist:



Mit dieser Anschauungsweise stand aber die Angabe des Hrn. Naegeli²⁾ in Widerspruch, der die glatte Bildung eines normalen Oxims bei dem Phoron beobachtet hat. Das von Naegeli beschriebene Oxim konnten wir nun bisher nicht wiedererhalten, wohl aber je nach dem wir ein oder zwei Moleküle Hydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur, beim Erwärmen oder bei Druck auf Phoron einwirken liessen, eine Reihe schön krystallisirender Verbindungen. Die Entstehung derselben kann nur dadurch Erklärung finden, dass ein oder zwei Moleküle Hydroxylamin sich zunächst an die doppelten Bindungen des Phorons anlagern und Hydroxylaminderivate liefern.

So bildet Phoron mit einem Molekül Hydroxylamin in der Kälte ein Product, welches aus Petroläther in schönen Tafeln krystallisirt, wasserlöslich ist und Fehling'sche Lösung schon in der Kälte stark reducirt. Demselben kommt augenscheinlich die Formel zu:



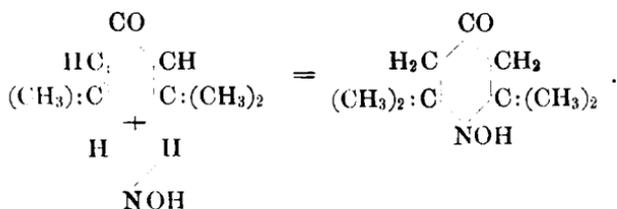
Erwärmt man dagegen Phoron am Rückflusskühler oder unter Druck mit einem Molekül Hydroxylamin in alkoholischer Lösung, so erhält man einen anderen Körper, der in schönen Blättchen kry-

¹⁾ Diese Berichte 28 150, 29 375 und 380.

²⁾ Diese Berichte 16, 496.

stallisirt, unzersetzt destillirt und erst beim Erwärmen Fehling'sche Lösung reducirt.

Guareschi¹⁾ hat beobachtet, dass Phoron beim Behandeln mit Ammoniak in Triacetonamin übergeht. Augenscheinlich liegt hier eine analoge Reaction vor, und wir interpretiren den Vorgang in folgender Weise:



Sehr an Wahrscheinlichkeit gewinnt diese Annahme dadurch, dass aus diesem Körper ebenso leicht wie aus Triacetonamin ein Oxim gebildet wird:



Bei der Einwirkung von zwei Molekülen alkoholischer Hydroxylaminlösung auf ein Molekül Phoron lagern sich zwei Moleküle Hydroxylamin an das Phoron an.

In der Wärme entsteht hierbei eine prachtvoll krystallisirende Base, welche isomer dem Oxim des Triacetonhydroxylamins ist, $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$, aber stark basischen Charakter besitzt und Fehling'sche Lösung nicht mehr reducirt. Augenscheinlich liegt ein Oxim-Hydroxylaminanhydrid vor. Der Körper besitzt keine Ketonnatur mehr, seine Constitution haben wir aber bisher noch nicht mit Sicherheit aufzuklären vermocht.

Es bleibt uns noch die Untersuchung des Verhaltens von 1 Mol. Phoron gegen 3 Mol. Hydroxylamin vorbehalten.

Experimentelles.

Verhalten von 1 Mol. Phoron gegen 1 Mol. Hydroxylamin in der Wärme.

Triacetonhydroxylamin, $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NO}_2$.

100 g Phoron werden mit einer Lösung von freiem Hydroxylamin, welche in 500 ccm Alkohol 25 g (1 Mol.) Hydroxylamin enthält, in einem Digestor 24 Stunden im Wasserbade erwärmt. Nach dem Abdampfen des Alkohols im Vacuum hinterbleibt ein braunes Oel, welches zur Entfernung von unangegriffenem Phoron mit verdünnter Salzsäure aufgenommen und mit Aether mehrmals ausgeschüttelt wird. Hernach wird die Base durch Kaliumcarbonat aus-

¹⁾ Diese Berichte 28, Ref. 160.

der sauren Lösung abgeschieden, und das ölige Product mit Wasserdampf destillirt. Hierbei geht ein grünliches Oel über, welches sich dem wässrigen Destillat durch Aether entziehen lässt und beim Verdunsten des Aethers zum grössten Theil erstarrt. Man presst die Krystalle von dem Oel ab und krystallisirt aus Petroläther um. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel entsteht ein reinweisses Product, welches bei 50—51° schmilzt und unzersetzt destillirt.

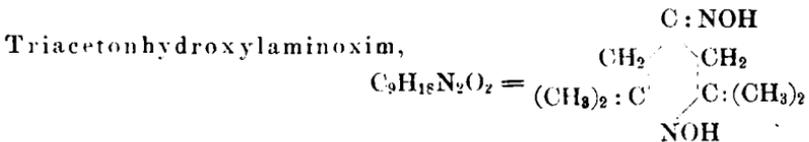
Das Triacetonhydroxylamin besitzt mehr basische als saure Eigenschaften und wird aus seiner Lösung in Säuren durch concentrirte Alkalien sofort krystallinisch abgeschieden. Es löst sich wenig in kaltem Wasser, beim Erwärmen in verdünnten Alkalien und Säuren; von concentrirten Säuren wird es leicht aufgenommen.

Ammoniakalisches Silbernitrat wird in der Kälte, Fehling'sche Lösung erst beim Kochen reducirt. Beim Zusammenbringen einer alkoholischen Lösung der Base mit einer ätherischen Lösung von Salzsäuregas scheidet sich ein krystallinisches Chlorhydrat ab. Mit anderen Säuren giebt es ebenfalls gut krystallisirte, aber leicht lösliche Salze.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz: Ber. für $C_9H_{17}NO_2$.

Procente: C 63.16, H 9.94, N 8.18.

Gef. » 63.12, 10.05, » 8.40.



Nach der Vorschrift für die Darstellung des Triacetonaminoxims werden 1 Mol. der Base in Wasser gelöst, mit einer wässrigen Lösung der für 1 Mol. berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat vermischt, und das Oxim mit der berechneten Menge titrirten Aetzkalis in Freiheit gesetzt. Hierbei entsteht ein dicker krystallinischer Niederschlag, welcher aus Petroläther umkrystallisirt bei 126—127° schmilzt. Ausbeute 90 pCt. Das Oxim wird von verdünnten Säuren und Alkalien leicht aufgenommen und ist in heissem Wasser löslich. Es reducirt Fehling'sche Lösung in der Wärme.

Analyse des bei 100° getrockneten Körpers: Ber. für $C_9H_{18}N_2O_2$.

Procente: C 58.06, H 9.68, N 15.05.

Gef. 57.94, » 9.68, » 15.12.

Wir haben bereits eine Reihe schön krystallisirter Derivate des Triacetonhydroxylamins dargestellt, deren Beschreibung wir uns ebenso wie eine genauere Bestimmung der Constitution für eine zusammenfassende Mittheilung vorbehalten.

Verhalten von 1 Mol. Phoron gegen 2 Mol. Hydroxylamin in der Wärme.

Base $C_9H_{18}N_2O_2$.

100 g Phoron werden mit einer alkoholischen Lösung von freiem Hydroxylamin, welche auf 1000 ccm Alkohol ca. 50 g Hydroxylamin enthält, 24 Stunden in einem Digestor im Wasserbade erhitzt. Nach dem Eindampfen der Reaktionsmasse im Vacuum wird der braune ölige Rückstand der Destillation im Wasserdampfstrom unterworfen, der Destillationsrückstand scheidet auf Zusatz von starkem Alkali eine feste Base aus, welche aus Aether in über centimeterlangen, prachtvollen glänzenden Säulen krystallisirt. Die krystallographische Bestimmung hat Herr Dr. Klautzsch gütigst übernommen. Aus Petroläther schießt die Substanz in langen Spiessen an, von dem 100 ccm bei Siedehitze ungefähr 12 g lösen. Sie reducirt Fehlingsche Lösung selbst beim Kochen nicht und bildet kein Oxim.

Der Schmelzpunkt liegt bei $101-102^\circ$, in kleinen Portionen ist der Körper unzersetzt destillirbar. Ausbeute ca. 60 g.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz. Ber. für $C_9H_{18}N_2O_2$.

Procente: C 58.06, H 9.69, N 15.05.

Gef. » » 57.93, » 9.77, » 15.19.

Eine Molekulargewichtsbestimmung im Beckmannschen Apparat durch Gefrierpunktserniedrigung ergab in Benzol die Zahl 187, während die Formel $C_9H_{18}N_2O_2$ 186 verlangt.

Das Chlorhydrat wird erhalten durch Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung der Base und kann aus absolutem Alkohol und Aether umkrystallisirt werden, aus dem es in schönen Nadelchen herauskommt. Schmelzpunkt 165° unter Zersetzung.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz. Ber. für $C_9H_{18}N_2O_2, 2HCl$.

Procente: Cl 27.41, N 10.81.

Gef. » » 27.53, » 10.74.

Die Diacetylverbindung wird durch Zusammenbringen der Base mit Essigsäureanhydrid erhalten.

Aus Petroläther krystallisirt die Verbindung in schönen Blättern und besitzt den Schmelzpunkt 141° .

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz. Ber. für $C_9H_{16}N_2O_2(COCH_3)_2$.

Procente: N 10.37.

Gef. » » 10.26.

Die Base geht bei der Behandlung mit Natriumamalgam in schwefelsaurer Lösung in ein noch stärker basisches Product über.

Zum Schluss soll erwähnt werden, dass wir die Einwirkung von alkoholischer Hydroxylaminlösung unter den gleichen Bedingungen auch

auf Mesityloxyd¹⁾ untersucht haben und dabei zu einem ähnlichen Resultat gekommen sind. In der Kälte scheint sich hauptsächlich das Diacetonhydroxylamin $(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COCH}_3$ zu bilden, während

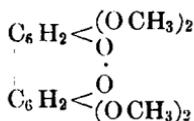


in der Wärme mehrere Körper entstehen.

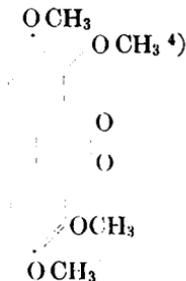
42. C. Liebermann und J. Flatau: Ueber Cörolignonfarbstoffe.

(Vorgetragen in der Sitzung von Herrn Liebermann.)

Das Cörolignon ist, seit der Feststellung seiner Constitution durch den Einen²⁾ von uns, der einzige Vertreter einer eigenartigen, zweikernigen Chinongruppirung geblieben, wenn man von der 6 Jahre später von A. W. Hofmann³⁾ synthetisch dargestellten analogen Aethylverbindung absieht. Seit jener Zeit haben die Anschauungen über die Constitution der Chinone beträchtlich gewechselt, sodass es gegenwärtig nicht ausgemacht erscheint, ob man dem Cörolignon noch die frühere Hyperoxydform



die man übrigens im Sinne der heutigen Ringhypothese wohl ringförmig als



¹⁾ Naegeli, diese Berichte 16, 495.

²⁾ Diese Berichte 5, 746; 6, 781; u. Lieb. Ann. 169, 221.

³⁾ Diese Berichte 11, 801.

⁴⁾ Die Stellung der 3 Substituenten jedes Kernes bleibt hier wie in den folgenden Formeln soweit willkürlich, dass lediglich ihre gegenseitige 1, 2, 3-Stellung festgelegt ist.