

126. E. Noelting: Berichtigung über Bromxylenole.

(Eingegangen am 11. Februar 1903.)

In einer von mir gemeinschaftlich mit Braun und Thesmar veröffentlichten Arbeit über Nitro- und Brom-Derivate der Xylidine hat sich ein unliebsamer Irrthum eingeschlichen. In diesen Berichten 34, S. 2254, ist das Brommetaxylenol-1.3.4.6 als ein bei 72° schmelzender Körper richtig beschrieben, aber auf S. 2256 findet sich ein Bromxylenol-1.3.4.5 erwähnt, welchem dieselben Eigenschaften zugeschrieben werden. Der Irrthum rührt daher, dass die Verbindung 1.3.4.6 sowohl von Braun wie von Thesmar dargestellt und analysirt wurde — wie ich aus den Notizen der betreffenden Herren ersehe —, und dass ich bei der Zusammenstellung eine Verwechslung beging. Das 1.3.4.5-Derivat wurde von uns nicht untersucht. Dasselbe ist nach einer Privatmittheilung des Hrn. Fr. Göhl eine Flüssigkeit mit deren Untersuchung er beschäftigt ist. Hrn. Göhl, der mir durch diese Mittheilung Gelegenheit gegeben hat, meinen Fehler zu berichtigen, bin ich zu grossem Danke verpflichtet.

Mülhausen, 7. Februar 1903.

127. C. Harries und Ugo Ferrari: Ueber die Ketonnatur des Diacetonhydroxylamins und seine Oxydation zu tertiärem Nitroisopropylaceton.

[Aus dem I. chem. Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 29. Januar 1903.)

Das Diacetonhydroxylamin, $(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, ist nach der
 NH.OH

Darstellungsmethode von Harries und Gley¹⁾ ein leicht zugänglicher Körper geworden. Bislang ist seine Constitution als Hydroxylaminoketon nicht hinlänglich bewiesen, z. B. entsteht daraus mit Hydroxylamin kein Oxim wie aus dem Diacetonamin²⁾. Es hat sich aber gezeigt, dass es leicht ein Phenylhydrazon, $(\text{CH}_3)_2\text{C} \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{CH}_3$,
 NH.OH N.NH.C₆H₅

liefert.

Zur Bereitung dieser Verbindung versetzt man eine wässrige Lösung des Diacetonhydroxylamins mit der äquimolekularen Menge Phenylhydrazin in Essigsäure. Nach 12 Stunden kann man aus dem Re-

1) Diese Berichte 31, 1808 [1898].

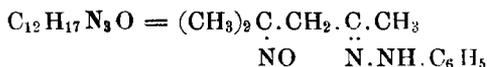
2) Harries, Adamiantz, diese Berichte 34, 301 [1901].

actionsgemisch durch Sodalösung ein dickes, gelbes Oel abscheiden, welches beim Reiben erstarrt. Dasselbe wird mit wenig Alkohol gewaschen und aus siedendem Benzol umkrystallisirt. Der Schmelzpunkt der farblosen Blätter liegt bei 120°, der Siedepunkt unter 10 mm Druck bei 140—150° unter Zersetzung. Der Körper ist in Wasser und kalten organischen Solventien etwas löslich und wird von kalter Natronlauge kaum aufgenommen. Beim Erwärmen mit Salzsäure wird er in die Componenten gespalten.

0.2084 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.4979 g CO₂, 0.1652 g H₂O. — 0.1474 g Sbst.: 24.7 ccm N (22°, 754 mm).

C₁₂H₁₉N₃O. Ber. C 65.16, H 8.60, N 19.00.
Gef. » 65.17, » 8.81, » 18.84.

Die Hydroxylaminogruppe ist in dem Phenylhydrazon intact enthalten, da die Substanz stark Fehling'sche Flüssigkeit reducirt und ihre Lösung, in Chloroform mit gelbem Quecksilberoxyd gekocht, eine blaue Färbung annimmt. Es entsteht hierbei vielleicht der Körper:



Das Phenylhydrazon bildet ein bei 135° schmelzendes Oxalat.

Triaceton-dihydroxylamin-phenylhydrazon.

Auf demselben Wege erhält man auch aus Triacetonhydroxylamin¹⁾ ein Phenylhydrazon (CH₃)₂C—CH₂·C—CH₂—C(CH₃)₂.NH.OH N.NH.C₆H₅.NH.OH welches bei 152° schmilzt und ein mikrokristallinisches Krystallpulver bildet. Es besitzt sehr ähnliche Eigenschaften wie das Diacetonhydroxylaminphenylhydrazon.

0.2059 g Sbst.: 0.4587 g CO₂, 0.1625 g H₂O. — 0.1347 g Sbst.: 22.6 ccm N (24°, 757 mm).

C₁₅H₂₆N₄O₂. Ber. C 61.22, H 8.84, N 19.05.
Gef. » 60.77, » 8.77, » 18.73.

¹⁾ Bei dieser Gelegenheit möchte ich bemerken, dass ich früher in Gemeinschaft mit F. Lehmann, diese Berichte, 30, 2732 [1897], das Triacetonhydroxylamin als dicken, farblosen, in Aether leicht löslichen Syrup, der weder im Kältegemisch noch bei mehrtägigem Stehen im Vacuumexsiccator erstarrt, beschrieben habe. Später hat sich gezeigt, dass dieser Syrup allmählich in dicken, glashellen Prismen erstarrt, die merkwürdiger Weise dann recht schwer von Aether aufgenommen werden und sich aus Aether oder Petroläther umkrystallisiren lassen. Der Schmelzpunkt dieser Substanz liegt bei 112—114° (uncorr.). (Vergl. Chem. Centralblatt 1898 II, 526.)

Oxydation des Diacetonhydroxylamins mit Salpetersäure.
Tertiäres Nitroisopropylaceton.

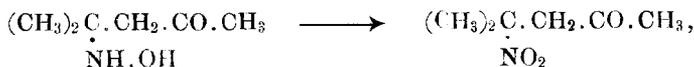
Nach der Vorschrift, welche Harries und Roeder¹⁾ beim Pulegonhydroxylamin bezw. Nitromenthan ausgearbeitet haben, wird Diacetonhydroxylamin (je 2 g) in verdünnter Salpetersäure (4 ccm) aufgelöst und dazu tropfenweise concentrirte Salpetersäure (1.4 spec. Gew.) hinzugefügt. Zunächst wird die Lösung tief blau gefärbt, da sich auch das Nitrosoisopropylaceton²⁾ bildet. Ein weiteres Hinzufügen von conc. Salpetersäure (im Ganzen 3—4 ccm) verursacht allmählich Entfärbung, wobei sich das Reaktionsgemisch stark erwärmt und heftig braune Dämpfe entwickelt. Anwendung eines Kältegemisches zur Kühlung mässigt die Reaction. Nachdem man das abgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung mit Soda und verd. Natronlauge tüchtig durchgeschüttelt hat, wird der Aether selbst verdunstet und der Rückstand nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat im Vacuum fractionirt. Der bei 118—119° unter 17 mm Druck siedende Antheil (ca. 10 g bei Oxydation von 30 g Diacetonhydroxylamin) ist ein hellgelbes, in Wasser schwer lösliches Oel von bittermandelartigem Geruch, welches beim Einstellen in das Kältegemisch zu einer schönen blättrigen Krystallmasse erstarrt, die bei Zimmertemperatur schmilzt.

0.2506 g Subst.: 0.4537 g CO₂, 0.1682 g H₂O.

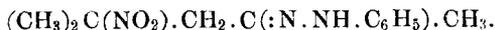
C₈H₁₁NO₃. Ber. C 49.66, H 7.58, N 9.65.

Gef. » 49.39, » 7.46, » 9.44.

Die Oxydation des Diacetonhydroxylamins zu Nitroisopropylaceton verläuft wie folgt:



ob sich hierbei als Zwischenproduct Nitrosoisopropylaceton bildet, ist noch nicht festgestellt, die Prüfung des Verhaltens dieser letzteren Substanz direct gegen Salpetersäure würde diese Frage aufklären. Die bei dieser Oxydation sich bildenden Nebenproducte sind noch nicht untersucht worden. Das Nitroisopropylaceton enthält die Nitrogruppe jedenfalls in tertiärer Stellung, da es in Natronlauge unlöslich ist. Die Ketongruppe ist unverändert darin enthalten, denn es liefert mit essigsäurem Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung beim Erwärmen ein schönes, in goldgelben Nadeln anschliessendes Phenylhydrazon,



¹⁾ Diese Berichte 32, 3365 [1899].

²⁾ Harries, Jablonski, diese Berichte 31, 1379 [1898].

Aus verdünnten Alkohol umkrystallisirt, schmilzt dasselbe bei 97°; es zersetzt sich bald beim Stehen an der Luft.

0.1718 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.3851 g CO₂, 0.1142 g H₂O. —
0.1488 g Sbst.: 24.2 ccm N (29°, 762 mm).

C₁₂H₁₇N₃O₂. Ber. C 61.28, H 7.23, N 17.87.
Gef. » 61.14, » 7.33, » 18.08.

Reduction des Nitroisopropylacetons.

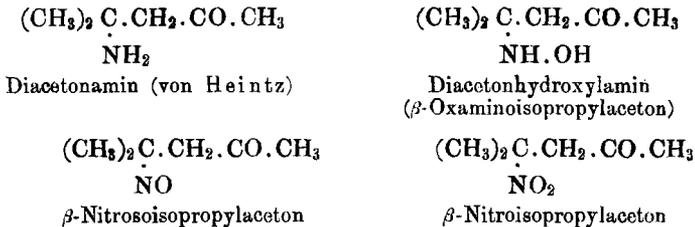
Wenn der Nitrokörper mit Aluminiumamalgam in ätherischer Lösung reducirt wird, entsteht in einer Ausbeute von ca. 70 pCt. Diacetonhydroxylamin zurück, dasselbe kann leicht als Oxalat isolirt werden.



Dieser Uebergang ist ein sicherer Beweis für die Constitution des Nitroisopropylacetons.

Es mag hier noch erwähnt werden, dass auch das 8-Nitromenthon¹⁾ unter denselben Bedingungen in das Pulegonhydroxylamin zurückverwandelt werden kann, wie der Eine von uns gemeinschaftlich mit Schauwecker²⁾ festgestellt hat.

Durch die vorliegende Mittheilung wird folgende Reihe von interessanten, stickstoffhaltigen, aliphatischen Ketonen, die in naher Beziehung zu einander stehen, bekannt:



Die Untersuchung wird fortgesetzt.

¹⁾ loc. cit.

²⁾ O. Schauwecker, Inaug.-Diss. Berlin 1901, vergl. Lehrbuch von Victor Meyer-Jacobson, Bd. II, Th. I, S. 899.