

Eine Entscheidung zwischen diesen Formeln wurde nicht getroffen. Gegen einen Hydroxylaminrest als Ringglied ist nichts einzuwenden, da ein solcher von Reissert<sup>1)</sup> in der *N*-Oxyindol- $\alpha$ -carbonsäure gefunden wurde. Die saure Reaction der Verbindung macht aber die zweite Formel wahrscheinlicher.

Beständigkeit gegen starke Salzsäure ist eine allgemeine Eigenschaft der Benzimidazole. Die Verbindung reagirt wie ein primäres Monamin, sie ist leicht diazotirbar. Die Diazoverbindung bildet mit  $\beta$ -Naphthol und mit Naphthionsäure rothe Farbstoffe.

Das Benzimidazol bildet hellbraungelbe feine Nadelchen, die im Vacuum filzig werden. Es ist löslich in Wasser und verdünntem Alkohol. Bei 161° beginnt es, dunkel zu werden; es schmilzt bei 164°.

0.1846 g Sbst.: 0.4734 g CO<sub>2</sub>, 0.0816 g H<sub>2</sub>O. — 0.1058 g Sbst.: 17.2 ccm N (15°, 765.5 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. C 69.33, H 4.89, N 18.67.

Gef. « 69.94, « 5.09, « 19.18.

Das *p*-Nitroso-*m*-amino-phenol lässt sich in gleicher Weise mit Benzaldehyd condensiren; das Condensationsproduct krystallisirt mit einem Molekül Wasser. Substituirte Benzaldehyde reagiren mit Base und Phenol meist noch leichter als der gewöhnliche Benzaldehyd.

Das Merkwürdige bei diesen Condensationen ist das Verhalten der Nitrosogruppe des Nitroso-phenylendiamins oder des Nitroso-amino-phenols.

### 343. F. W. Semmler:

#### Ueber $\alpha$ -Anhydro-Pulegonhydroxylamin<sup>2)</sup>.

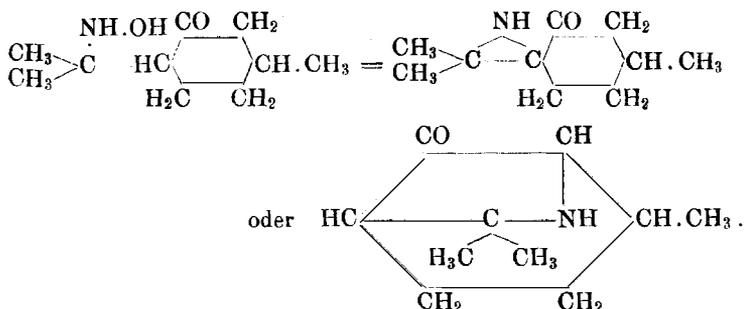
(Eingegangen am 19. Mai 1904.)

In meiner letzten Publication über Wasserabspaltung aus den Hydroxylaminderivaten ungesättigter Ketone theilte ich mit, dass es mir gelungen sei, im Gegensatz zu den anderen Forschern, Wasser abzuspalten unter eventuellem Ringschluss zwischen Stickstoff- und Kohlenstoff-Atom; ich befinde mich mit diesem Ergebniss im Gegensatz zur bisherigen Erfahrung, welche stets betont, dass wahre Oxime

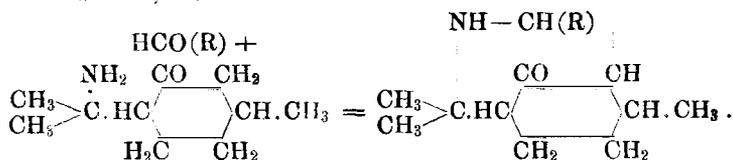
<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 642 [1896].

<sup>2)</sup> Vergl. die erste Mittheilung hierüber (diese Berichte 37, 950 [1904]): nach meiner Publication theilen Harries und Roy (diese Berichte 37, 1341 [1904]) mit, dass es ihnen ebenfalls gelungen sei, aus dem Pulegonhydroxylamin und Salzsäure eine Base C<sub>10</sub>H<sub>17</sub>NO zu erhalten, und dass sie über diesen Körper weitere Publicationen folgen lassen werden. Im Interesse der

bei der Behandlung mit Säuren die Ketone regeneriren, dass dagegen Oxamine beständig sind resp. wiederum Hydroxylamin abspalten. Um so mehr war ich erstaunt, dass z. B. Salzsäure mehr oder weniger glatt je nach Temperatur und Concentration Wasser aus den Oxaminen abspaltet, wahrscheinlich unter Ringschluss; folgende Formeln mögen die Reaction verdeutlichen:



Dass man natürlich schon längst daran gedacht hat, einen Ringschluss auszuführen, ist verschiedentlich angedeutet worden; auch haben Harries und Roeder (diese Berichte 32, 3366 [1899]) versucht, nach Emil Fischer aus dem Pulegonamin-Oxalat mit Aldehyden bicyclische Derivate, aber vorläufig ohne Erfolg, zu erhalten; bei dieser Reaction wäre beim Gelingen ein Kohlenstoffatom eingeschoben worden, also:



Wissenschaft kann ich mich nur freuen, wenn sich Hr. Harries die Untersuchung dieser Verbindung angelegen sein lässt. Im Uebrigen möchte ich nur zu meiner Rechtfertigung bemerken, dass ich persönlich auf dem Standpunkt stehe, dass ich Jedermann gestatte, zu arbeiten, über welchen Zweig der Chemie er will, dass ich mir kein Gebiet reservire, ferner, dass ich über Pulegon seit ca. 15 Jahren arbeite, auch über seine stickstoffhaltigen Derivate, schliesslich dass ich die Constitution des Pulegons aufgeklärt habe. Ich muss es daher den Herren Fachgenossen überlassen, darüber zu entscheiden, ob ich danach nicht ebenfalls im Recht war, auch über ein von den HHrn. Beckmann und Pleissner entdecktes Hydroxylaminproduct zu arbeiten, womit die Herren selbst seiner Zeit ganz einverstanden waren. Selbstverständlich werde ich nach nunmehriger Klärung der Sachlage, nachdem ich Kenntniss erhalten habe von obiger Notiz, die Untersuchung nach verschiedener Richtung abbrechen, jedoch obige Wasserabspaltung weiter verfolgen.

Aus sämtlichen Publicationen geht somit unzweifelhaft hervor, dass es bisher nicht gelungen war, in obiger Weise Wasser abzuspalten, dass man vielmehr der Ansicht war, dass die Oxamine, wie auch in alle Lehrbücher übergegangen ist, beständig sind und erst bei starkem Erhitzen Hydroxylamin abspalten.

Es ist nun Gegenstand weiterer Untersuchungen meinerseits gewesen, festzustellen, ob in vorliegendem Falle ein bicyclisches System, und welches von den vielen möglichen vorliegt, oder ob nach primärer Bildung eines bicyclischen Systems wieder an einer Stelle Ringsprengung eingetreten ist unter Schaffung einer doppelten Bindung. Das eigenthümliche Verhalten der Base bei der Reduction, dass sie nämlich glatt 4 Atome Wasserstoff anlagert, könnte zur Annahme zwingen, dass 2 Wasserstoffatome an die Ketogruppe gehen, dass sich die beiden anderen an eine doppelte Bindung, welche der Ketogruppe benachbart steht, anlagern. Jedoch haben wir auch andererseits Beispiele, welche zeigen, dass Ringsysteme bei der Reduction, namentlich wenn das Stickstoffatom in  $\beta$ -Stellung zur Carbonylgruppe steht, aufgesprengt werden.

Nachzutragen ist noch, dass die freie  $\alpha$ -Base  $C_{10}H_{17}NO$  bei 100 mm Säulenlänge  $37^{\circ} 30'$  nach rechts dreht.

Benzyliden- $\alpha$ -Anhydro-Pulegonhydroxylamin,  
 $C_6H_5.CH:C_{10}H_{15}NO$ .

Um eventuell zu entscheiden, ob die neben der Carbonylgruppe stehende Methylen-Gruppe das Wasserstoffatom bei der Wasserabspaltung hergegeben hat, liess ich Benzaldehyd auf die Base einwirken.

$\alpha$ -Base  $C_{10}H_{17}NO$  wird in absolutem Aether gelöst, dazu Benzaldehyd in äquimolekularer Menge; diese Lösung giesst man unter guter Kühlung in eine Natriumalkoholatlösung (auf 1 Mol. Base 1 Atom Natrium); nach 24-stündigem Stehen ist das Ganze mit Nadeln durchsetzt; man giesst in Wasser, wobei sich die Benzylidenverbindung fast vollständig abscheidet. Alsdann wird dieselbe abgesaugt, auf Thontellern getrocknet, aus Aether umkrystallisirt. Schmp.  $105-106^{\circ}$ .

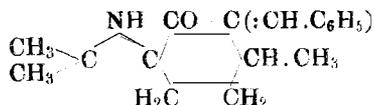
0.0977 g Sbst.: 0.2869 g  $CO_2$ , 0.0733 g  $H_2O$ .

$C_{17}H_{21}NO$ . Ber. C 80.00, H 8.24.

Gef. » 80.09, » 8.33.

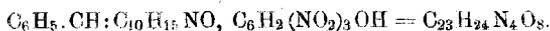
Danach muss Benzaldehyd,  $C_6H_5.CHO$ , mit  $C_{10}H_{17}NO$  in der Weise reagirt haben, dass ein Molekül Wasser ausgetreten ist und sich eine Monobenzylidenverbindung gebildet hat. Das Wahrscheinlichste wäre nun, dass die Methylen-Gruppe im Pulegonmolekül, welche neben dem Carbonyl steht, das eine Wasserstoffatom zur

Wasserbildung bergegeben hat. So wahrscheinlich dies nun auch ist, besonders wenn man an die Tropinonformel und den Constitutionsbeweis gerade dieser Base denkt, so darf doch nicht übersehen werden, dass nicht ausgeschlossen ist, dass die beiden Wasserstoffatome von verschiedenen Kohlenstoffatomen, eventuell sogar vom Stickstoffatom, genommen sein können. Durch diese Reaction würde eventuell folgende Formel für die Benzylidenverbindung, um eine von den Möglichkeiten herauszugreifen, in Betracht kommen:



Pikrat des Benzyliden- $\alpha$ -Anhydro-Pulegonhydroxylamins.

Die Benzylidenverbindung, welche in ihren Eigenschaften noch durchaus basischen Charakter trägt, wird in Aether gelöst, dazu eine ätherische Lösung von Pikrinsäure gesetzt; alsbald fällt das Pikrat der Benzylidenbase aus. Schmp. 125—126°.



Ber. C 57.03, H 4.96, N 11.57.

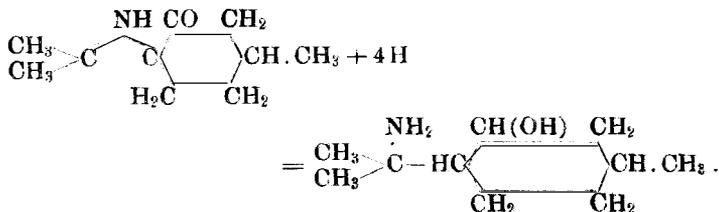
Gef. » 57.01, » 5.21, » 12.01.

Benzaldehyd reagirt demnach sehr glatt mit der Base  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}$  unter Bildung einer Monobenzylidenverbindung; mehr als ein Molekül Benzaldehyd konnte bisher nicht in Reaction gebracht werden.

Versucht man nach Willstätter (diese Berichte 30, 734 [1897]), in saurer Lösung zu condensiren, so erhält man keine Benzylidenverbindung, oder man gewinnt wenigstens den grössten Theil der  $\alpha$ -Base unverändert zurück.

#### Tetrahydro-Base $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NO}$ .

In meinem letzten Bericht war diese Base aus der  $\alpha$ -Base  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}$  durch Reduction mit Natrium und Alkohol erhalten worden; indem wir der Einfachheit halber in dieser Arbeit den Dreiring wie oben annehmen, haben wir folgenden Uebergang:



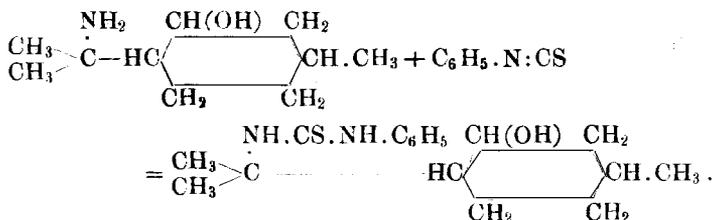
Gerade diese Reaction würde eventuell darauf hinweisen, dass man eine doppelte Bindung benachbart der Carbonylgruppe hat, wogegen aber die Molekularrefraction der  $\alpha$ -Base und ihr Siedepunkt sprechen. Dieses Alkamin  $C_{10}H_{21}NO$  giebt nun nicht ein so schwer lösliches Pikrat als die  $\alpha$ -Base, ein Verhalten, durch welches beide Basen quantitativ von einander getrennt werden können.

Da wir diesem Alkamin, wie wir sogleich sehen werden, bei den Reductionsproducten der verschiedensten Basen begegnen, so habe ich, um sie alsbald sicher identificiren zu können, nach einem charakteristischen Derivat gesucht; dasselbe bot sich in dem Thioharnstoff dar.

Man löst das Alkamin in etwas Benzol und setzt dazu, ebenfalls in benzolischer Lösung in äquimolekularer Menge, Phenylsenföl; allmählich erstarrt das Ganze im Eisschrank zu einer Krystallmasse; vom Benzol abgesaugt und aus Benzol umkrystallisirt, erhält man Krystalle vom Schmp.  $132^{\circ}$ .

0.0691 g Sbst.: 0.1701 g  $CO_2$ , 0.0554 g  $H_2O$ . — 0.1893 g Sbst.: 0.1444 g  $BaSO_4$ . — 0.1238 g Sbst.: 9.6 ccm N ( $10^{\circ}$ , 760 mm).

$C_{10}H_{21}ON$ ,  $C_6H_5.N:CS = C_{17}H_{26}ON_2S$ . Ber. C 66.66, H 8.54, N 9.15, S 10.45. Gef. » 67.14, » 8.87, » 9.35, » 10.47.



Erhitzt man etwas über  $132^{\circ}$ , so findet Gasentwicklung statt; der Körper schmilzt nunmehr bedeutend höher, bei ca.  $170^{\circ}$ ; ein doppelter Schmelzpunkt bei Thioharnstoffen ist auch von anderer Seite bereits beobachtet worden (cf. Hugershoff, diese Berichte 36, 1138 [1903]).

Diese specielle Reaction wird weiter verfolgt, um sie erst ganz aufzuklären.

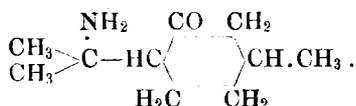
Der Thioharnstoff und der daraus entstehende Körper einer demnach äusserst charakteristisch für das Alkamin  $C_{10}H_{21}NO$ , um so mehr, als ähnlich schmelzende Thioharnstoffe hierher gehöriger Basen diese Erscheinung nicht zeigen.

Sdp.<sub>10</sub> des Alkamins =  $123^{\circ}$ .

Sdp.<sub>18</sub> » » =  $134-135^{\circ}$ ;  $d_{20}^{20} = 0.9625$ ;  $n_D = 1.483$ .



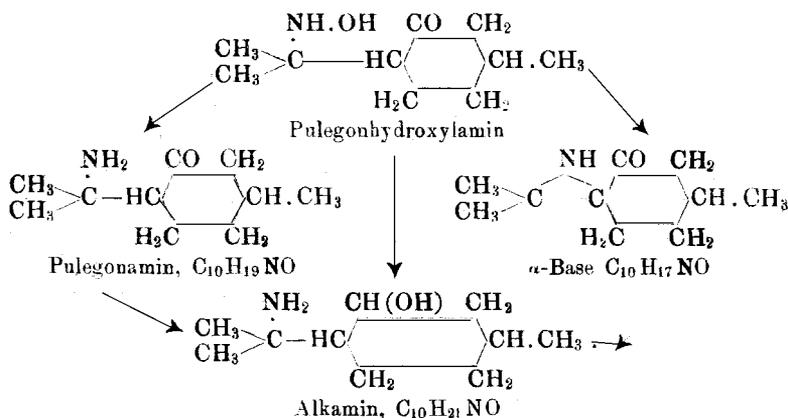
sie ein krystallisirendes Oxim liefert, dass ihr demnach folgende Constitution zukommt:



Dieses Ketoamin Beckmann's habe ich ebenfalls dargestellt, nur um eventuell obiges Alkamin  $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{NO}$  zu erhalten; das Ketoamin zeigte zunächst folgende Eigenschaften: bei niedrigem Luftdruck (ca. 10 mm) lässt es sich im Gegensatz zu früheren Angaben sehr gut destilliren.  $\text{Sdp.}_{10} = 99 - 100^{\circ}$ ; polarisirt bei 100 mm Säulenlänge ca.  $18^{\circ} 45'$  nach rechts;  $d_{20} = 0.962$ ;  $n_D = 1.4757$ ; Mol.-Refr. = 49.5; berechnet für ein Ketoamin  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NO} = 49.80$ . Auffallend ist, dass bei obiger Constitution der Siedepunkt verhältnismässig so niedrig liegt; da aber die HH. Harries und Roy (l. c.) über diese Base arbeiten, habe ich die weitere Untersuchung nach dieser Richtung unterbrochen.

Reducirt giebt dieses qu. Ketoamin dasselbe Alkamin wie die  $\alpha$ -Base  $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{NO}$  und das Pulegonhydroxylamin,  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NO}_2$ .  $\text{Sdp.}_{10} 121 - 124^{\circ}$ ; Schmelzpunkt des Thioharnstoffs bei  $132^{\circ}$  unter denselben Erscheinungen der Gasentwicklung wie bei den obigen Alkaminen.

Die Bildung dieses Alkamins, dessen Constitution ich als zweifellos ansehe, beobachten wir daher bei folgenden Reactionen:



Aus vorstehenden Versuchen ergibt sich, dass die  $\alpha$ -Base sehr leicht 4 Wasserstoffatome anlagert, dass das entstehende Alkamin dasselbe ist, welches man auch aus dem Pulegonamin und dem Pulegonhydroxylamin selbst erhält, dass ferner bei der Bildung der  $\alpha$ -Base

$C_{10}H_{17}NO$  keine Atomverschiebung stattgefunden hat, welche bei der Art der Reaction sehr gut eintreten konnte.

Weitere Untersuchungen werden entscheiden, wie weit sich diese Reactionen mit unseren bisherigen Kenntnissen in dieser Gruppe von Verbindungen vereinigen.

Greifswald, Ende April 1904.

#### 344. J. von Zawidzki: Ueber die basischen Eigenschaften der Kakodylsäure und des Harnstoffs.

(Eingegangen am 24. Mai 1904.)

A. Hantzsch hat kürzlich in seiner »Notiz über amphotere Elektrolyte und speciell über Kakodylsäure«<sup>1)</sup> meine diesbezüglichen Mittheilungen über die Kakodylsäure<sup>2)</sup> einer eingehenden Kritik unterworfen, die mir, trotz ihres sachlichen Charakters, in einigen wesentlichen Punkten nicht ganz einwandfrei zu sein scheint und mich somit zu folgender Erwiderung veranlasst.

Die principielle Frage nach der Beziehung der Pseudosäuren zu amphoteren Elektrolyten will ich aber vorläufig unberührt lassen, da ich dieselbe bei anderer Gelegenheit eingehender discutiren möchte; ich wende mich somit ganz ausschliesslich der Kakodylsäure selbst zu.

Hantzsch' kritische Ausführungen und Einwände beziehen sich hauptsächlich auf folgende vier Fragen: 1. die Hydrolyse des Natriumkakodylats, 2. die einbasische Natur der Kakodylsäure, 3. ihr Vermögen, Hydroxylionen abzuspalten und 4. die Veränderlichkeit ihres Zustandes in wässrigen Lösungen.

Was zunächst die erste dieser Fragen anbetrifft, so lässt sich gegen die sachlichen Berichtigungen des Hrn. Hantzsch, wie z. B. gegen die Darlegung der Unzulänglichkeit eines Vergleiches der Kakodylsäure mit dem Phenol, gegen den experimentellen Nachweis der hydrolytischen Spaltung des Natriumkakodylats und die rechnerische Begründung der Thatsache, dass der Betrag dieser Spaltung der Dissoziationsconstante der Säure vollkommen entspreche, nichts einwenden. Diese Thatsachen beweisen, dass das Natriumsalz der Kakodylsäure, entsprechend ihrer Affinitätsconstante, hydrolysiert ist, und damit wird auch der von mir aufgestellte Satz, »dass das für Pseudosäuren charakteristische Fehlen der Hydrolyse ihrer Alkalisalze auch für manche amphotere Elektrolyte zutreffen kann«, hinfällig.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 37, 1076 [1904].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 3325 [1903]; 37, 153 [1904].