

580. Otto Diels und Rudolf van der Leeden:
 Ueber die Condensation von Isonitrosoketonen mit Aldoximen:
 Bildung von Oxidiazinen. (I. Mittheilung.)

[Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Berlin.]

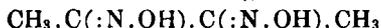
(Eingegangen am 5. October 1905.)

Vor mehreren Jahren erhielten O. Diels und H. Jost¹⁾ bei der Behandlung von Diacetyl mit starker Salzsäure eine Substanz, die sich als ein trimolekulares Polymerisationsproduct des einfachen Diketons erwies. Bei weiteren Versuchen wurde die zeitraubende Darstellung des reinen Diacetyls zu umgehen gesucht und deshalb das Verhalten von Diacetylmonoxim gegen Salzsäure studirt. Es erschien nicht unmöglich, dass die Entoximierung und Polymerisation in einer Operation durchgeführt werden könnten:



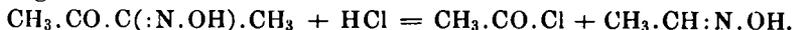
Ein näheres Studium dieser Reaction zeigte indessen, dass sie in ganz anderem Sinne verläuft: Gleichgültig, ob man wasserfreie oder gewöhnliche, wässrige Salzsäure mit Diacetylmonoxim reagiren lässt, stets laufen zwei Reactionen neben einander her.

Einmal beobachtet man die Bildung von Dimethylglyoxim:

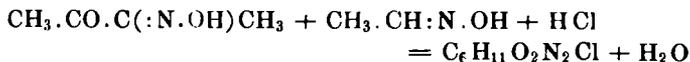


und zweitens die Entstehung eines Chlorhydrates von der Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$, aus dem sich unschwer die zugehörige Base $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ gewinnen lässt.

Die Bildung von Dimethylglyoxim hat nichts Befremdendes, dagegen erscheint die Deutung des zweiten Vorganges schwieriger. Da aus dem Moleküle des Diacetylmonoxims eine Substanz mit 6 Kohlenstoffatomen entstanden ist, so muss primär eine partielle Spaltung des Monoxims, dann eine abermalige Condensation stattgefunden haben. Die bei der Reaction in erheblicher Menge gebildete Essigsäure weist darauf hin, dass die Spaltung zwischen den beiden Ketongruppen des Diacetylmoleküls vor sich gegangen ist, und am plausibelsten erscheint folgender Reactionsverlauf:



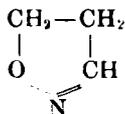
Die Vermuthung, dass intermediär auftretendes Acetaldoxim mit dem Diacetylmonoxim unter der Wirkung der Salzsäure nach der Gleichung:



¹⁾ Diese Berichte 35, 3290 [1902].

zu dem Chlorhydrat der neuen Base zusammentritt, hat ihre Bestätigung gefunden, denn es gelingt bereits bei längerem Stehen in der Kälte, schneller in der Wärme, die beiden Componenten: Diacetylmonoxim und Acetaldoxim mit einander zur Verbindung $C_6H_{10}O_2N_2$ zu condensiren. Es sei gleich hier bemerkt, dass diese eigenthümliche Reaction zwischen Isonitrosoketonen und Aldoximen eine allgemeine zu sein scheint. So gelingt sie z. B. — unter geeigneten Bedingungen — auch mit Benzaldoxim und führt zu der entsprechenden phenylirten Verbindung von der empirischen Formel $C_{11}H_{12}O_2N_2$.

Die so entstehenden, sehr charakteristischen Substanzen enthalten demnach alle 2 Sauerstoff- und 2 Stickstoff-Atome. Sie unterscheiden sich hierdurch von den Einwirkungsproducten saurer Hydroxylaminlösung auf solche Isonitrosoketone, die sich von α -Ketoaldehyden ableiten, und die früher von mehreren Forschern¹⁾ näher studirt worden sind. Diese enthalten alle die Gruppe O_3N_3 , und nach den Untersuchungen R. Scholl's²⁾ sollen in ihren Abkömmlingen des Isoxazolins



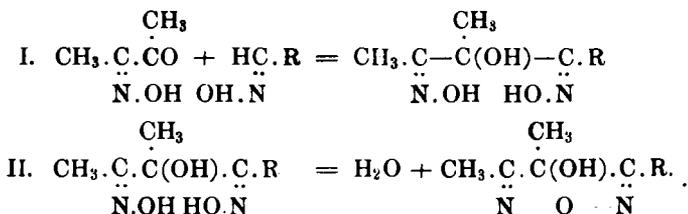
vorliegen.

Zur Interpretation der neuen, von uns dargestellten Verbindungen bedarf es einer kurzen Besprechung ihrer Eigenschaften: Die empirischen Formeln sind $C_6H_{10}O_2N_2$ resp. $C_{11}H_{12}O_2N_2$. Ihrer Natur nach sind es gleichzeitig Säuren und Basen, die indessen zur Salzbildung mit schwachen Säuren, wie Essig- oder Cyan-Säure nicht befähigt sind. Gegen starke Säuren und Basen beweisen die Substanzen auch bei höherer Temperatur eine auffällige Beständigkeit. Salpetersäure bewirkt die Rückbildung von Diacetyl. Stickstoffhaltige Gruppen sind mit Sicherheit nicht zu ermitteln, vor allem lässt sich die Abspaltung von Hydroxylamin auf keine Weise feststellen. Die Verbindung $C_{11}H_{12}O_2N_2$ liefert bei der Oxydation mit Salpetersäure Benzoësäure, dagegen lässt sich bei der Behandlung mit starker Salzsäure im Rohr die Abscheidung von Bittermandelöl beobachten.

Aus diesen experimentellen Daten lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

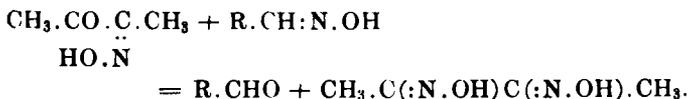
¹⁾ Vergl. z. B. R. Scholl, diese Berichte 23, 3580 [1890]; R. Scholl und M. Baumann, diese Berichte 30, 1292 [1897]; Miolati, diese Berichte 28, Ref. 620 [1895]. ²⁾ loc. cit.

Was die unter II angegebene Structur anbelangt, so kann diese wohl nur einer Verbindung zukommen, die in erster Phase durch Condensation, in zweiter durch Wasserabspaltung folgendermaassen entsteht:



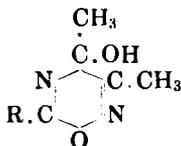
Nun haben v. Pechmann und Henry¹⁾ vor einer Reihe von Jahren Substanzen dargestellt, welche ein sehr ähnliches Ringsystem enthalten, wie es der Formel II zu Grunde liegt, doch weichen diese sogenannten Azoxazine in ihrem Verhalten wesentlich von dem der hier beschriebenen Verbindungen ab. Man darf daher auch Formel II aufgeben.

Structurformel III verlangt, dass das Isonitrosoketon mit dem Aldoxim zunächst einen Austausch in dem Sinne eingeht, dass Dimethylglyoxim entsteht:



Letzteres müsste dann mit dem freien Aldehyd reagieren. Wenn auch eine solche Condensation an sich nicht unmöglich wäre, so verliefen doch alle Versuche, sie praktisch durchzuführen, resultatlos, und so trägt diese Formel gerade der wichtigen Thatsache nicht Rechnung, dass Aldoxim so leicht mit dem Diacetylmonoxim eine neue Verbindung eingeht.

Formel IV endlich, die sich von III durch die Stellung der Hydroxylgruppe und die Lage einer Doppelbindung unterscheidet, ist die einzige, die sich mit allen experimentellen Beobachtungen in Einklang bringen lässt:

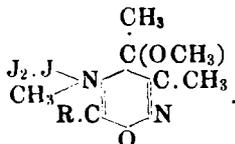


Vor allem findet das Auftreten der bei der Spaltung oder bei der Oxydation gewonnenen Producte wie Diacetyl, Benzoëssäure oder Benz-

¹⁾ Diese Berichte 26, 999 [1893].

aldehyd eine ungezwungene Deutung. Was das sonstige Verhalten der neuen Verbindungen anbelangt, so widerspricht es in keiner Beziehung der angenommenen Structur. Ihre basische Natur ist durch das pyridinartig gebundene, zwischen zwei Kohlenstoffatomen des Ringes befindliche Stickstoffatom, ihr saurer Charakter durch die Hydroxylgruppe gerechtfertigt. Das zweite Stickstoffatom, ähnlich gebunden wie in den sogenannten Isoxazolen, kann als indifferent bezeichnet werden. Zwar reagiren nach Hantzsch¹⁾ die Isoxazole gewöhnlich als schwache Basen, doch können die vorliegenden Verbindungen bereits nach Aufnahme von 1 Mol. Säure einen völlig neutralen Charakter angenommen haben.

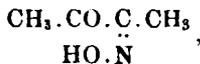
Auch die Reactionsproducte mit Jodmethyl finden durch die vierte Structurformel eine befriedigende, wenn auch nicht gerade zwingende Erklärung. Vorerst sei betont, dass man in diesen charakteristischen Körpern keineswegs normal zusammengesetzte Jodmethylate vor sich hat. Die empirischen Formeln $C_6H_{10}O_2N_2$ und $C_8H_{15}O_2J_3$ unterscheiden sich vielmehr statt um CH_3J um $C_2H_5J_3$ von einander. Es handelt sich also um eigenthümliche Jodadditionsproducte, wahrscheinlich von folgender Constitution:



Man wird diese Jodmethylate in Parallele setzen können mit dem Einwirkungsproduct von Jod und Jodmethyl auf Pyridin²⁾, das ebenfalls die Zusammensetzung $C_5H_5N \cdot CH_3J \cdot J_2$ besitzt.

Stösst man somit bei der Discussion der angenommenen Formel auf keine mit ihr unvereinbaren Thatsachen, so muss andererseits auch die Frage geprüft werden, ob sie für die Entstehung der neuen Verbindungen eine plausible Erklärung gestattet.

Hierzu muss auf die räumlichen Verhältnisse der beiden Componenten: Isonitrosoketon und Aldoxim mit wenigen Worten eingegangen werden. Das Diacetylmonoxim ist nur in einer Form stabil, und in dieser wird zweifellos die Hydroxylgruppe zum Acetyl in *cis*-Stellung stehen:

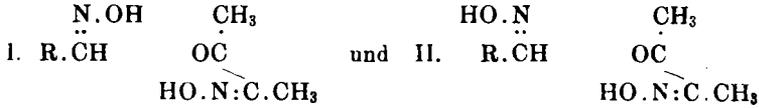


da sich Methyl- und Hydroxyl-Gruppe, wenn möglich, zu einander in die *trans*-Stellung begeben. Ferner ist a priori zu erwarten und steht

¹⁾ Diese Berichte 24, 498 [1891].

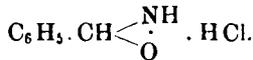
²⁾ Chem. Centralblatt 1896, 1, 42.

im Einklang mit der Auffassung von Hantzsch und Werner¹⁾, dass von den beiden Lagerungen der Moleküle:

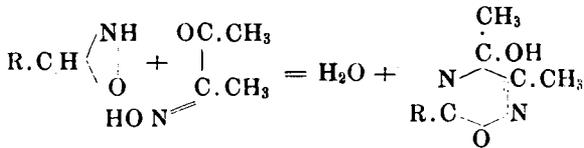


nur die Erstere eine Wasserabspaltung zwischen den Componenten begünstigen wird. Diese Annahme wird durch das Experiment in jeder Beziehung bestätigt. Das käufliche, flüssige Acetaldoxim ist nach den Untersuchungen von Dunstan und Dymond²⁾ als ein Gemenge isomerer Formen zu betrachten, von denen voraussichtlich nur eine zur Wasserabspaltung mit dem Diacetyloxim befähigt sein wird. Dementsprechend wurden bei der Condensation dieser beiden Componenten stets ziemlich genau 50 pCt. der Theorie erhalten.

Wird statt Acetaldoxim Benzaldoxim in die Reaction eingeführt, so hat man es ganz in der Hand, mit der reinen *anti*- oder *syn*-Form zu arbeiten. Es hat sich hierbei nun gezeigt, dass weder das eine noch das andere Isomere die Reaction eingeht, dass vielmehr in diesem Falle die Anwesenheit von Salzsäure unbedingt erforderlich ist. Ein Gemenge von Diacetyloxim, Bittermandelöl und salzsaurem Hydroxylamin giebt fast theoretische Ausbeuten an dem betreffenden Condensationsproduct. Da nun das *anti*-Benzaldoxim mit Salzsäure in ein Chlorhydrat übergeht, welches bei der Absättigung der Säure in *syn*-Benzaldoxim verwandelt wird, das Letztere aber mit Diacetyloxim nicht in Reaction tritt, so bleiben zwei Möglichkeiten: Entweder verdankt die Condensation ihren Eintritt einer für diesen Fall typischen Wirkung der Salzsäure, oder das sogenannte *syn*-Benzaldoximchlorhydrat besitzt eine andere Structur, als das zugehörige *syn*-Benzaldoxim. Vielleicht kommt ihm die mehrfach discutierte Formel mit ringförmiger Anordnung der Atome zu:



Geht man von dieser aus, so würde man, entsprechend der nachstehenden Formulirung:



¹⁾ Diese Berichte 23, 11 [1890].

²⁾ Journal of the chemical soc. 61, 473 [1892]; 65, 209 [1894].

$C_6H_{11}O_2N_2Cl$. Ber. C 40.33, H 6.16, N 15.68, Cl 19.88.
 Gef. » 40.15, » 6.20, » 15.63, 15.63, » 19.56.

Es schmilzt scharf bei 131° zu einer farblosen Flüssigkeit.

Auf dem Platinblech über freier Flamme erhitzt, verpufft die Substanz heftig.

Das Chlorhydrat löst sich schon in der Kälte leicht in Aethyl- und Methyl-Alkohol, desgleichen in Chloroform und vor allem in Wasser. Beim Erwärmen wird es reichlich von Eisessig und Aceton, ziemlich schwer von Benzol, sehr schwer von Petroläther, so gut wie garnicht von Aether aufgenommen.

Zur Darstellung der freien Base wird eine concentrirte, wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit einer gesättigten Lösung von Kaliumacetat in Wasser in äquivalenten Mengen (auf 10 g Chlorhydrat 5.5 g Acetat) gemischt. Dabei entsteht eine zuerst ölige Fällung, welche man mit viel Methylalkohol durchschüttelt, um so das gebildete Kaliumchlorid möglichst abzuscheiden. Die von demselben durch Filtration getrennte methylalkoholisch-wässrige Lösung engt man auf dem Wasserbade bis zur öligen Consistenz ein und behandelt das Oel mit viel Aether; von dem dabei ausfallenden Körper erhält man so 5 g aus 10 g Chlorhydrat, d. h. etwa 65 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Das Product wurde zur Analyse aus heissem Wasser umkrystallisirt und mehrere Stunden bei 100° getrocknet.

0.1585 g Sbst.: 0.2965 g CO_2 , 0.1018 g H_2O . — 0.1717 g Sbst.: 29.9 ccm N (24° , 758 mm).

$C_6H_{10}O_2N_2$. Ber. C 50.70, H 7.04, N 19.71.
 Gef. » 51.02, » 7.20, » 19.47.

Die neue Substanz schmilzt bei 203° . Bei dieser Temperatur findet gleichzeitig stürmische Zersetzung statt, deutlich erkennbar an der eintretenden Braunfärbung und heftigen Gasentwicklung.

Beim Erhitzen auf dem Platinblech über freier Flamme beobachtet man ein plötzliches, heftiges Verpuffen.

Die Substanz wird von kochendem Wasser reichlich gelöst, und zwar enthalten 10 ccm der heiss gesättigten Lösung etwa 1.7 g. Beim Erkalten fallen büschelförmig angeordnete, breite Nadeln aus. Chloroform und Eisessig lösen den neuen Körper bereits in der Kälte mit Leichtigkeit. In der Wärme sind Alkohol und Methylalkohol im Stande, weit mehr von demselben aufzunehmen als Wasser, indessen bilden sich beim Erkalten keine Krystalle; sie fallen erst dann aus, wenn man einen Ueberschuss an Aether zusetzt.

Die Substanz reducirt Fehling'sche Lösung weder in der Kälte noch beim Erwärmen.

Ihre wässrige Lösung besitzt neutrale Reaction; dieselbe färbt sich beim Zusatz eines Tropfens Eisenchloridlösung roth.

Mit Silbernitrat bleibt die wässrige Lösung in der Kälte klar. Bei vorsichtigem Anwärmen bildet sich ein Niederschlag, dessen Farbe sofort in Grau übergeht und der bei höherer Temperatur reichlich Silber abscheidet. Platinchloridlösung bewirkt das Ausfallen eines gelben Niederschlages, der sich nach eintägigem Stehen schwärzt und in kurzer Zeit gänzlich zersetzt ist.

Die Base löst sich in verdünnter Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure schon in der Kälte mit grosser Leichtigkeit. Etwas concentrirtere Salpetersäure bewirkt eine Abspaltung von Diacetyl, welche an der Gelbfärbung der Flüssigkeit und an dem eigenthümlichen Geruch des genannten Diketons deutlich erkennbar ist.

Von concentrirter Schwefelsäure wird die Substanz leicht unter starker Erwärmung aufgenommen. Sie wird von diesem Agens selbst bei 150° kaum angegriffen. Von verdünnten, sowie von concentrirten Alkalien wird der Körper farblos aufgelöst. Aus einer hinreichend concentrirten Lösung scheidet sich das Kaliumsalz in sehr feinen, gekrümmten Nadelchen aus.

Salzbildung.

Sulfat. Zur Darstellung verwendet man verdünnte Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1.180.

In 5.9 ccm einer solchen Säure löst man unter gelindem Erwärmen 5 g Substanz und dunstet die klare Flüssigkeit in einer offenen Schale allmählich im Vacuum über Schwefelsäure ein. Nach ein bis zwei Tagen entstehen derbe, wohl ausgebildete Krystalle, welche bisweilen eine Länge von 3 mm erreichen. Zur Reinigung kann man sie, wenn nöthig, aus heissem Alkohol umlösen; sie fallen daraus in Form von büschelförmig angeordneten Prismen nieder. Die Schwefelsäurebestimmung wurde durch Fällen mit Baryumchlorid vorgenommen.

0.1178 g Sbst.: 0.0709 g BaSO₄.

[C₆H₁₀O₂N₂]₂H₂SO₄. Ber. S 8.37. Gef. S 8.26.

Das Salz schmilzt im Capillarrohr bei 168° ohne Zersetzung und verpufft, über freier Flamme erhitzt, wie die freie Verbindung.

Natriumsalz: 0.81 g Natrium werden in 5—10 ccm Alkohol gelöst. Hierauf trägt man 5 g Substanz ein und erwärmt so lange, bis alles in Lösung gegangen ist. Man lässt dann den überschüssigen Methylalkohol abdunsten und erhält schliesslich einen gelblichen Rückstand, der aus heissem Aethylalkohol umgelöst wird, wobei er in farblosen, fächerförmig angeordneten, kleinen Nadeln wieder ausfällt.

Die so dargestellte Verbindung enthält noch Krystallwasser, welches erst nach etwa fünfstündigem Erhitzen auf 110° völlig ent-

weicht, wobei eine leichte Braunfärbung der ursprünglich reinweissen Verbindung eintritt (geringe Zersetzung).

Die Wasserbestimmung lieferte folgende Zahlen:

0.1595 g Sbst.: 0.0522 g H₂O. — 0.3040 g Sbst.: 0.0991 g H₂O.

Berechnet für C₆H₉O₂N₂Na + 4½ H₂O: 0.0527 resp. 0.1005.

Demnach enthält das Natriumsalz 4½ Moleküle Wasser.

Das wasserfreie Salz liefert mit Rücksicht auf die erwähnte Zersetzung im Toluolbade auch bei ursprünglich grosser Reinheit keine sonderlich genauen Analysenzahlen. Eine Kohlenwasserstoffbestimmung ist wegen der grossen Heftigkeit, mit der das Salz sich zersetzt trotz mehrerer Versuche nicht gelungen.

0.1985 g Sbst.: 0.0829 g Na₂SO₄. — 0.1063 g Sbst.: 15.1 ccm N (18°, 767 mm).

C₆H₉O₂N₂Na. Ber. N 17.07, Na 14.00.

Gef. » 16.55, » 13.55.

Man kann das Salz bis auf 300° erhitzen, ohne dass eine merkliche Veränderung eintritt. Oberhalb dieser Temperatur dagegen verpufft es mit explosionsartiger Heftigkeit.

II. Darstellung des Oxidiazins aus Acetaldoxim und Diacetyl-monoxim.

10 g käufliches Acetaldoxim werden mit 17.1 g reinem Diacetyl-monoxim so lange auf etwa 50—60° gelinde erwärmt, bis eine homogene Lösung entstanden ist, und dann etwa 24 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen. Das Gemisch wird hierauf eine Stunde lang am Rückflusskühler gekocht; dabei verflüchtigen sich Dämpfe von Acetaldehyd. Als zweites Nebenproduct entsteht Dimethylglyoxim (Schmp. 237').

Das auf diesem Wege entstandene Oel wird mit dem 10—20-fachen Volumen an absolutem Aether übergossen und liefert dabei 11.4 g, d. h. nahezu 50 pCt. der theoretisch berechneten Menge des Condensationsproductes.

Aufspaltung der Base durch Mineralsäuren.

a) 1 g der Verbindung wird 4 Stunden lang mit 10 ccm einer 30-procentigen Schwefelsäure auf 170—180° erhitzt. Nach dieser Zeit ist die Zersetzung kaum merklich. Hydroxylamin und Essigsäure sind nicht nachweisbar, dagegen ist Ammoniak in geringer Menge entstanden.

b) 1 g der Substanz wird mit 10 ccm einer 20-procentigen Chlorwasserstoffsäure 5 Stdn. lang auf 170—180° erhitzt. Der Röhreninhalt wird neutralisirt, wobei noch unverändert gebliebene Substanz in ziemlicher Menge ausfällt. Die alkalisch gemachte Flüssigkeit riecht deutlich nach Ammoniak; die neutrale, von unveränderter Substanz abfiltrirte Lösung dampft man zur Trockne ein und kann im Rückstand die Anwesenheit von Essigsäure mit Alkohol und Schwefelsäure feststellen.

**Einwirkung von Jodmethyl auf die Verbindung $C_6H_{10}O_2N_2$:
Bildung eines Jodmethylates, $C_8H_{15}O_2N_2J_3$.**

1 g Substanz wird mit etwa 2 ccm Jodmethyl im zugeschmolzenen Rohr 2 Stdn. lang auf 100° erhitzt. Nach dem Erhitzen findet man das Reaktionsgemisch in eine dunkelroth gefärbte Lösung verwandelt. Nach dem Oeffnen des Rohres lässt man den Ueberschuss an Jodmethyl im Vacuum verdunsten und erhält als Rückstand ein tiefroth gefärbtes, dickes Oel; unter Wasser verwandelt sich dieses in braungefärbte, zusammengeballte Klumpen. Man saugt den Niederschlag auf einer Nutsche scharf ab und löst das Präparat in siedendem Methylalkohol auf. (1 g Sbst. in 5–7 ccm Lösungsmittel.)

Beim Abkühlen der heissen Flüssigkeit scheiden sich schöne, glänzende, tief braunrothe Nadeln aus, deren Menge etwa 1.3–1.5 g beträgt. Zur Reinigung muss man sie aus einer verdünnteren methylalkoholischen Lösung noch ein bis zwei Mal umkrystallisiren, ohne unter Zimmertemperatur abzukühlen. So erreicht man schliesslich den richtigen Schmelzpunkt.

Derselbe liegt bei 112° ; die Substanz fängt bereits bei 108 – 110° an zu sintern und schmilzt dann zu einer zähen Flüssigkeit.

0.1974 g Sbst.: 0.1281 g CO_2 , 0.0422 g H_2O . — 0.1523 g Sbst.: 6.4 ccm N (13° , 761 mm). — 0.2323 g Sbst.: 0.2970 g AgJ.

$C_8H_{15}O_2N_2J_3$. Ber. C 17.41, H 2.72, N 5.08, J 69.00.

Gef. » 17.70, » 2.40, » 4.97, » 69.13.

Die Substanz verpufft beim Erhitzen auf dem Platinblech über freier Flamme unter Entwicklung von Joddämpfen.

3.4-Dimethyl-6-phenyl-4-oxy-oxdiazin-(1.2.5),

Man verreibt 17.6 g Diacetylmonoxim mit 12 g salzsaurem Hydroxylamin in völlig trockenem Zustande zu einem Gemenge. Dieses bringt man in einen 500 ccm fassenden Kolben und setzt 18.4 g Benzaldehyd hinzu. Nun erwärmt man vorsichtig am Rückflusskühler. Es bilden sich nach dem Schmelzen der festen Substanz zwei Flüssigkeitsschichten, von denen die untere fast farblos ist (der Benzaldehyd), die obere etwas bräunlich gefärbt erscheint. Die Temperatur wird so weit gesteigert, bis ein mässiges Sieden beginnt; dies entspricht ungefähr 180° .

Nach etwa 25 Minuten ist der Versuch zu unterbrechen, wenn auch das Oel noch den deutlichen Geruch des Benzaldehyds besitzt, weil sonst die bereits sehr dickflüssige Substanz verharzt.

Jetzt überlässt man das Gemisch 12 Stdn. sich selbst, wobei es sich in einen harten, braunen Kuchen verwandelt.

Das Reactionsproduct wird mit 45 ccm 33-procentiger Kalilauge, die mit dem vier- bis fünf-fachen Volumen Wasser verdünnt ist, versetzt und längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Wenn schliesslich alles bis auf wenige braune, verharzte Flocken in Lösung gegangen ist, wird die Flüssigkeit heiss auf Glaswolle filtrirt und das im Filtrat sich ausscheidende Kaliumsalz, wenn nöthig. durch Zusatz von heissem Wasser wieder in Lösung gebracht.

Zu der klaren Flüssigkeit fügt man in der Wärme verdünnte Essigsäure hinzu, welche durch Vermischen von 10.5 ccm Eisessig mit 1 L Wasser bereitet wurde, und rührt den dabei sich bildenden, weissen Niederschlag beständig um. Diese Fällung ist wegen ihrer sehr voluminösen Beschaffenheit nicht leicht auf der Nutsche zu filtriren, kann aber beliebig mit Wasser gewaschen werden, da sie darin fast ganz unlöslich ist. Bei 100° getrocknet, stellt sie ein körniges, weiss bis rosa gefärbtes Pulver dar.

Zur Reinigung löst man die fein zerriebene Substanz in 2—2.5 L siedendem Aethylalkohol, filtrirt und erhält beim Erkalten 10—15 g des reinen Körpers.

Durch Abdestilliren des Filtrates erhält man weitere 10—15 g reine Substanz, sodass die Gesamtausbeute sich der theoretisch berechneten, 35.4 g, nähert.

Zur Analyse wurde die Substanz aus viel siedendem Methylalkohol umgelöst und bei 100° getrocknet:

0.1262 g Sbst.: 0.2997 g CO₂, 0.0689 g H₂O. — 0.1551 g Sbst.: 17.9 ccm N (17°, 762 mm).

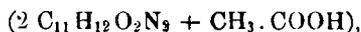
C₁₁H₁₂O₂N₂. Ber. C 64.70, H 5.88, N 13.72.

Gef. » 64.77, » 6.12, » 13.44.

Im Capillarrohr erhitzt, bräunt sich die Verbindung bei etwa 210° und schmilzt bei 220° unter lebhafter Gasentwicklung und Braunfärbung. Sie löst sich sehr schwer in den meisten organischen Lösungsmitteln, am besten in Eisessig und absolutem Alkohol.

In kaltem Wasser ist die Substanz so gut wie unlöslich, in der Wärme dagegen lösen sich nicht unbeträchtliche Mengen auf, fallen aber beim Erkalten sofort wieder aus.

Von siedendem Eisessig wird die Substanz ziemlich leicht aufgenommen. Beim Erkalten fallen grosse, glänzende Nadeln aus; diese werden mit Alkohol und Aether gewaschen, bei 100° längere Zeit getrocknet und zeigen alsdann die Zusammensetzung:



wie die folgenden Analysen beweisen:

0.1270 g Sbst.: 0.2859 g CO₂, 0.0695 g H₂O. — 0.1579 g Sbst.: 16.5 ccm N (17.5°, 752 mm).

2 C₁₁H₁₂O₂N₂ + CH₃.COOH. Ber. C 61.54, H 5.98, N 11.96.

Gef. » 61.40, » 6.13, » 11.97.

Erhitzt man die trockne Substanz im Reagenrohr, so entweicht der Krystalleisessig zwischen 100° und 200°, und der Schmelzpunkt stellt sich auf 218° ein unter gleichzeitiger Gasentwicklung und Braunfärbung.

Der neue Körper C₁₁H₁₂O₂N₂ besitzt, bis auf die Löslichkeitsverhältnisse, grosse Aehnlichkeit mit dem im ersten Abschnitt beschriebenen von der Formel C₈H₁₀O₂N₂.

Lässt man rothe, rauchende Salpetersäure auf die Verbindung einwirken, so verbrennt dieselbe plötzlich unter heller Lichterscheinung. Arbeitet man vorsichtiger, so lässt sich als Oxydationsproduct Benzoëssäure isoliren.

1 g Substanz wird mit einem Ueberschuss concentrirter Salpetersäure versetzt. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich spontan auf 80° , wobei eine immer stärker werdende Rothfärbung eintritt. In demselben Maasse steigert sich die Entwicklung von rothen Dämpfen, bis schliesslich nach massenhaftem Entweichen von Stickoxyden die Lösung wieder eine hellere Farbe annimmt und von selbst eine grosse Menge strahlenförmig angeordneter Krystalle ausscheidet. Der ganze Vorgang ist binnen wenigen Minuten beendet. Man trennt die Flüssigkeit von den Krystallen, löst letztere aus heissem Wasser um, wobei sie ihre braune Farbe verlieren, und erkennt sie am Schmelzpunkt (121°) als Benzoëssäure. Die Mutterlauge wird im Vacuum über Schwefelsäure eingeeengt, scheidet dabei noch etwas Benzoëssäure ab, ergiebt aber kein weiteres, leicht fassbares Spaltungsproduct, wie Essigsäure oder Diacetyl.

Chlorhydrat:

1 g der Substanz $C_{11}H_{12}O_2N_2$ wird in absolutem Aether suspendirt und trockner Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet. Das dabei entstehende Salz wird abgesaugt und in heissem Aceton (1 g in 50—75 ccm) gelöst. Beim Erkalten fällt es in glänzenden, farblosen Nadeln aus. Die so gewonnene Substanz wurde zur Analyse im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

0.1889 g Sbst.: 0.3804 g CO_2 , 0.0955 g H_2O . — 0.2150 g Sbst.: 21.2 ccm N (14° , 760 mm). — 0.3032 g Sbst.: 0.1764 g AgCl.

$C_{11}H_{12}O_2N_2 \cdot HCl$. Ber. C 54.88, H 5.41, N 11.64, Cl 14.76.

Gef. » 54.92, » 5.66, » 11.60, » 14.39.

Das Salz schmilzt in reinem Zustand bei 146° ohne Zersetzung und verpufft auf dem Platinblech über freier Flamme.

Aufspaltung der Verbindung $C_{11}H_{12}O_2N_2$ mit Salzsäure.

1 g der Verbindung wird mit 10 ccm einer 20-procentigen Chlorwasserstoffsäure sechs Stunden lang auf 180° erhitzt.

Beim Oeffnen des Rohres ist ein sehr deutlicher Geruch nach Benzaldehyd wahrnehmbar. Beim Neutralisiren des Röhreninhaltes fällt jedoch die Hauptmenge der Substanz, wie die Schmelzpunktsbestimmung ergiebt, unverändert aus.

Das neutrale Filtrat zeigt beim Erwärmen mit Alkali deutlichen Ammoniakgeruch.

Es reducirt weder Fehling'sche Lösung noch Silbernitratlösung.

Einwirkung von Jodmethyl auf die Verbindung $C_{11}H_{12}O_2N_2$.

Die Umsetzung mit Jodmethyl liefert mehrere Producte. Von den entstehenden Substanzen ist jedoch nur diejenige in grösserer Menge isolirt worden, welche der bereits besprochenen Jodmethylverbindung von $C_6H_{10}O_2N_2$ entspricht.

4 g der Verbindung $C_{11}H_{12}O_2N_2$ werden mit 8 ccm Jodmethyl im geschlossenen Rohr zwei Stunden lang auf 100° erhitzt.

Das dabei resultirende, dunkelrothe Oel wird mehrmals mit Aether gewaschen und durch Reiben mit einem Glasstabe die Krystallisation angeregt, die nach wenigen Stunden beendet ist.

Der Aether wird jetzt abgegossen und die dunkle Masse in 25 ccm siedendem Methylalkohol gelöst. Beim Erkalten scheidet sich ein reichlicher, rothbrauner, feinkrystallinischer Niederschlag aus, dessen Menge nahezu 4 g beträgt.

Um aus diesem Rohmaterial einheitliche Körper zu isoliren, verfährt man folgendermaassen:

Löst man 1 g davon in 22 ccm Methylalkohol in der Hitze, so ergiebt sich beim Erkalten auf Zimmertemperatur eine dunkel gefärbte Krystallisation. Die Mutterlauge von dieser liefert beim Kühlen mit Eis eine zweite Fällung von hellbraunroth gefärbten Nadeln; letztere schmelzen bei 151° ziemlich scharf.

Die dunkler gefärbte Hauptmenge wird nochmals in heissem Methylalkohol, und zwar je 1 g in 15 ccm, gelöst. Bei Zimmertemperatur fällt nun eine Menge schön ausgebildeter, ziemlich grosser, glänzend dunkelrothbrauner Nadeln aus; sie unterscheiden sich äusserlich nur durch ihre etwas hellere Färbung von der Jodmethylverbindung des Körpers $C_6H_{10}O_2N_2$, sind aber weit dunkler, als die fast ziegelrothe, bei 151° schmelzende Substanz. Mehr als die Hälfte des ersten Rohproducts scheint aus dieser schönen Verbindung zu bestehen, welche bei 126° zu einer zähen Flüssigkeit schmilzt. Die Mutterlauge der zuletzt erhaltenen, bei 126° schmelzenden Krystalle scheidet bei 0° eine neue Substanz ab. Diese schmilzt bei 116° . Sie scheint nicht mit der bei 126° schmelzenden identisch zu sein. Aus Substanzmangel ist die weitere Untersuchung unterblieben; nur der bei 126° schmelzende Körper wurde zum Gegenstand näheren Studiums gemacht. Er löst sich leicht in Aethyl-, Methyl-Alkohol, Chloroform, Aceton und Essigester, nur wenig in Benzol und Aether und garnicht in Wasser: durch letzteres wird er beim Kochen zersetzt.

Die Verbindung verpufft über freier Flamme und scheidet dabei reichlich Jod aus. Mit Alkalien spaltet sie Methylamin ab.

Zwei übereinstimmende Jodbestimmungen erwiesen, dass die Substanz ebenso constituirt ist wie die früher beschriebene.

0.1763 g Sbst.: 0.1585 g CO₂, 0.0474 g H₂O. — 0.2126 g Sbst.: 8.6 ccm N (14°, 760 mm). — 0.0662 g Sbst.: 0.0761 g AgJ. — 0.1569 g Sbst.: 0.1810 g AgJ.

C₁₃H₁₇O₂N₂J₃. Ber. C 25.43, H 2.77, N 4.57, J 62.03.

Gef. » 24.52, » 3.01, » 4.76, » 62.11, 62.33.

Darstellung von 3.4-Dimethyl-6-phenyl-4-oxo-diazin-(1.2.5) aus Diacetylmonoxim und Benzaldoximchlorhydrat.

5 g Diacetylmonoxim und 7.8 g Benzaldoximchlorhydrat, ersteres in 5, letzteres in 10 ccm Methylalkohol gelöst, werden mit einander vermischt. Hierbei tritt eine Erwärmung bis auf ungefähr 45° ein.

Zur Abscheidung des Reactionsproductes wird das Gemisch nach 2–3-stündigem Stehen mit soviel absolutem Aether versetzt, bis eine Trübung eintritt. Diese verwandelt sich alsbald in einen feinkristallinischen, farblosen Niederschlag, der sich beim energischen Reiben vermehrt und nach einigem Stehen unter Eiskühlung den Gefässinhalt zum Erstarren bringt.

Nach dem Abfiltriren und Trocknen schmilzt dieses Rohproduct zwischen 135–145°, und nach einmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Aceton ist der richtige Schmp. 146–147° erreicht. Die Ausbeute beträgt etwa 65 pCt. der Theorie.

581. O. Hahn: Ein neues radioactives Element, das Thorium-Emanation aussendet.

(Eingeg. am 1. October 1905; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Sackur.)

Unter obigem Titel wurde im März dieses Jahres eine vorläufige Mittheilung des Verfassers von Sir William Ramsay der Royal Society zu London vorgetragen¹⁾. Im Folgenden sollen kurz die Resultate der weiteren Arbeit über den gleichen Gegenstand angegeben werden; sie bilden eine Bestätigung und Fortsetzung der vorläufigen Mittheilung²⁾. Es wird dabei der Name Radiothorium für das constante, stark radioactive Element vorgeschlagen, das aller Wahrscheinlichkeit nach den activen Bestandtheil des an sich wohl inactiven

¹⁾ Proc. Roy. Soc. 76 A, 115. Ztschr. phys. Chem. 51, 717 [1905].

²⁾ Die ausführlichere Beschreibung von Darstellung und Eigenschaften des activen Körpers wird im Octoberheft des Jahrbuches für Radioaktivität und Elektronik erscheinen. Dort findet sich auch die Discussion des Namens Radiothorium.