

Diese Versuche ergeben also eindeutig, daß das Adsorptionsvermögen bei zunehmendem Abbau nicht geringer wird, sondern konstant bleibt, bzw. entsprechend der weitergehenden Aktivierung zunimmt, auch wenn $\frac{2}{3}$ des gesamten Kohlenstoffs langsam zerstört werden. Es ist somit kein Anhaltspunkt für die Annahme vorhanden, daß in den Kohlenstoffen neben dem kristallinen Kohlenstoff amorpher Kohlenstoff existiert. Vielmehr spricht das Verhalten der Kohlenstoffe bei langsamem Abbau durchaus dafür, daß sie einheitlich aus kristallinem Kohlenstoff von der durch die Röntgenanalyse ermittelten Kristallit-Größe bestehen.

341. Karl Fuchs und Egon Graaug: Über die Oxime des *N*-Methyl-2-benzthiazolons und des *N*-Methyl-2-chinolons.

[Aus d. I. Chem. Universitäts-Laborat. Wien.]

(Eingegangen am 8. September 1928.)

Die Darstellung der Oxime einer Reihe heterocyclischer Ketone gelang bisher auf dem üblichen Wege aus Keton und Hydroxylamin nicht. Es verhalten sich z. B. diesem Reagens gegenüber vollkommen passiv: Das Paracotoin, als Derivat des α -Pyrons¹⁾, das γ -Pyrone²⁾, das β, β' -Dimethyl- γ -pyrone³⁾, das α -Benzo-pyrone⁴⁾, das 3.7-Dimethyl-benzopyrone^{5) 6)}, das Xanthone⁷⁾, die *N*-Alkyl-pyridone und *N*-Alkyl-chinolone⁸⁾, sowie die *N*-Alkyl-benzthiazolone⁹⁾.

In einzelnen Fällen gelang es jedoch, aus den entsprechenden Thio-ketonen die normalen Oxime herzustellen^{4) 10)}. Doch versagt auch diese Methode bei den Pyridonen und Chinolonen⁸⁾. Man versuchte mehrfach, diese Erscheinung durch das Fehlen einer echten $>C:O$ -Gruppe in diesen Verbindungen zu erklären, wobei man zur Annahme einer Phenol-betain-Formel gelangte. Ähnlich passiv verhalten sich die obengenannten Körper gegen andere Keton-Reagenzien, wie z. B. Phenyl-hydrazin und Hydrazin.

Vor kurzem konnten wir zeigen¹¹⁾, daß man leicht zu Hydrazonen des *N*-Methyl-2-chinolons gelangen kann, wenn man 2-Jod-chinolin-Jodmethylat als Ausgangsmaterial verwendet. Letztere Verbindung gibt, mit Hydroxylamin zur Reaktion gebracht, leicht das Oxim des *N*-Methyl-2-chinolons. Zur Prüfung der Verwendbarkeit dieser Methode wurde auch aus 2-Jod-benzthiazol-Jodmethylat das entsprechende Oxim dargestellt. Das 2-Jod-benzthiazol-Jodmethylat läßt sich aus 2-Chlor-benzthiazol durch Erhitzen mit Jodmethyl im Rohr gewinnen.

1) G. Ciamician und P. Silber, B. **26**, 2341 [1893].

2) H. Ost, Journ. prakt. Chem. [2] **29**, 62; C. Wilde, A. **127**, 165; A. v. Lieben und L. Haitinger, Monatsh. Chem. **6**, 279.

3) F. Feist, A. **257**, 273 [1890]. 4) F. Thiemann, B. **19**, 1663 [1886].

5) W. Feuerstein und St. v. Kostanecki, B. **32**, 1024 [1899].

6) Wohl reagieren manche γ -Benzo-pyrone mit Hydroxylamin unter Bildung von Oximen; vergl. E. Petschek und H. Simonis, B. **46**, 2014 [1913].

7) E. Spiegler, B. **17**, 808 [1884].

8) A. Gutbier, B. **33**, 3358 [1900].

9) E. Besthorn, B. **43**, 1519 [1910].

10) C. Gräbe und P. Röder, B. **32**, 1690 [1899].

11) K. Fuchs und E. Graaug, B. **61**, 60 [1928].

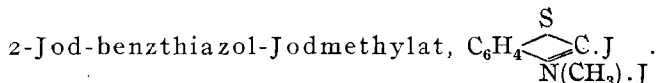
Das in leuchtend gelben Krystallen erhaltene Oxim des *N*-Methyl-2-chinolons löst sich in verd. Säuren farblos unter Bildung von *N*-Methyl-2-chinolyl-hydroxylamin-Salzen auf und wird aus diesen Lösungen durch Alkali wieder als Oxim ausgefällt. Mehrstündiges Erhitzen mit konz. Salzsäure verändert das Oxim kaum. Kalte konz. Schwefelsäure löst gleichfalls ohne Abspaltung von Hydroxylamin. Mehrstündiges Erwärmen der Lösung in konz. Schwefelsäure auf 90° scheint eine Sulfurierung des Benzolkerns zur Folge zu haben. Beim Verdünnen mit Wasser fallen nach einiger Zeit weiße Krystalle, offenbar die Sulfonsäure, aus. Diese sind in Alkalien wieder mit gelber Farbe leicht löslich, woraus man schließen kann, daß die >C:N.OH-Gruppe bei der Sulfurierung unversehrt blieb.

Das in Wasser unlösliche Oxim löst sich in heißer Lauge mit rötlich-gelber Farbe auf und fällt beim Erkalten der Lösung wieder größtenteils unverändert aus. Ein Natriumsalz des Oxims erhält man aus der alkohol. Lösung mit Natriumalkoholat und Ausfällen mit Äther als tief orange gefärbte Nadeln.

Die Reduktion zum 2-Amino-chinolin-Chlormethylat gelingt mit Hilfe von Stannochlorid in stark salzsaurer Lösung, wobei sich zuerst das schwerlösliche Zinntetrachlorid-Doppelsalz des 2-Amino-chinolin-Chlormethylats abscheidet.

Das Verhalten des Oxims gegen Oxydationsmittel soll in einer nachfolgenden Arbeit beschrieben werden. Die bisherigen Versuche mit Brom in Pyridin, mit Ferrichlorid, sowie mit Wasserstoffsuperoxyd in verd.-schwefelsaurer Lösung geben einander ähnliche Körper, die aber keinesfalls *N*-Alkyl-2-nitroso-chinoliniumsalze sind, sondern vielmehr zwei Chinolinkerne im Molekül enthalten dürften.

Beschreibung der Versuche.



10 g 2-Chlor-benzthiazol, welches leicht nach der Vorschrift von A. W. Hofmann¹²⁾ erhältlich ist, werden mit 30 g farblosem Methyljodid im Rohr mehrere Tage auf höchstens 80° erhitzt. Der anfangs flüssige Bomben-Inhalt verwandelt sich hierbei in eine kupferglänzende Krystallmasse, welche vorteilhaft auf einer Glasnutsche abgesaugt und auf dieser so lange mit absol. Äther und absol. Alkohol abwechselnd digeriert und gewaschen wird, bis das Filtrat fast farblos abläuft. Das so in ca. 85-proz. Ausbeute erhaltene 2-Jod-benzthiazol-Jodmethylat bildet hell kupferfarbene, nadelige Krystalle, welche in Alkohol, Eisessig und Wasser sehr schwer (unter teilweiser Zersetzung) löslich, in Benzol, Benzin, Äther, Schwefelkohlenstoff unlöslich sind. Sie enthalten noch geringe Mengen Perjodid, weshalb auch die Jod-Bestimmungen etwas zu hoch ausfallen.

Zur Analyse wurde die Substanz fein pulverisiert, mit absol. Äther nochmals digeriert und im Vakuum über Phosphorperoxyd bei 50° getrocknet.

¹²⁾ A. W. Hofmann, B. 12, 1127 [1879].

3.124 mg Sbst.: 2.674 mg CO₂, 0.539 mg H₂O. — 5.137 mg Sbst.: 4.437 mg CO₂, 0.854 mg H₂O. — 7.410 mg Sbst.: 0.240 ccm N (22°, 730 mm). — 14.241 mg Sbst.: 16.843 mg AgJ.

C₈H₇NSJ₂. Ber. C 23.76, H 1.75, N 3.47, J 62.83.
Gef. „ 23.34, 23.56, „ 1.93, 1.85, „ 3.60, „ 63.93.

Oxim des *N*-Methyl-2-benzthiazolons, C₆H₄ $\begin{matrix} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{CH}_3) \end{matrix}$ C:N.OH.

5 g (1 Mol.) fein gepulvertes 2-Jod-benzthiazol-Jodmethylat werden unter Rühren in gleichen Anteilen in eine absolut-methylalkoholische Lösung¹³⁾ von wenigstens 3 Molen Hydroxylamin (ca. 1.5 g Hydroxylamin in 100 ccm Methanol) eingetragen und bis zur völligen Lösung am Wasserbade gelinde erwärmt. Die schwach gelbe Lösung wird nun im Vakuum auf $\frac{1}{3}$ ihres Volumens eingengt und mit wenig Wasser versetzt. Das Oxim fällt in schwach gelb gefärbten, gedrungenen Nadeln langsam aus. Aus der Mutterlauge kann durch Verdünnen mit Wasser eine weitere Menge Oxim gewonnen werden. Aus Methylalkohol oder aus Aceton, in dem es noch leichter löslich ist, umkrystallisiert, schmilzt es bei 202–203° im Vakuum unter Gasentwicklung. Leicht löslich in Pyridin mit gelber Farbe, löslich in siedendem Benzol, schwer löslich in Schwefelkohlenstoff, Äther, unlöslich in Wasser. Ausbeute ca. 70% d. Th. In 10-proz. Salzsäure löst es sich in der Wärme unter Salzbildung farblos auf.

0.1536 g Sbst.: 0.2996 g CO₂, 0.0612 g H₂O. — 0.1366 g Sbst.: 18.9 ccm N (20°, 740 mm).

C₈H₈ON₂S. Ber. C 53.29, H 4.48, N 15.55. Gef. C 53.20, H 4.46, N 15.69.

Oxim des *N*-Methyl-2-chinolons, C₆H₄ $\begin{matrix} \text{CH}=\text{CH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N}(\text{CH}_3) \end{matrix}$ C:N.OH.

5 g (1 Mol.) 2-Jod-chinolin-Jodmethylat¹⁴⁾ werden, wie oben beschrieben, in eine absolut-methylalkoholische Lösung von ca. 1.5 g Hydroxylamin in 100 ccm Methanol (mehr als 3 Mole) eingetragen. Aus der eingengten Lösung fällt bei Zusatz von Wasser das Oxim in intensiv gelb gefärbten, dünnen Blättchen aus, die nach 1-maligem Umlösen aus Benzol rein sind. Die Substanz hat ein großes Krystallisationsvermögen und ist leicht löslich in Pyridin, Äther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, löslich in Alkohol und heißem Benzin, schwer löslich in siedendem Wasser. Schmelzpunkt im Vakuum bei 180.5–181.5° unter Gasentwicklung.

Mit verd. Mineralsäuren gibt das Oxim farblose Salze, welche aus ihren wäßrigen Lösungen beim Eindunsten auskrystallisieren. Das salzsaure Salz ist in kalter konz. Salzsäure schwer löslich und bildet farblose, verfilzte Nadeln, die im Vakuum bei 230–232° unt. Zers. schmelzen. Das Perchlorat ist in Wasser leicht löslich.

0.1372 g Sbst.: 0.3464 g CO₂, 0.0667 g H₂O. — 0.1467 g Sbst.: 21.0 ccm N (20°, 745 mm).

C₁₀H₁₀ON₂. Ber. C 68.92, H 5.79, N 16.10. Gef. C 68.80, H 5.44, N 16.35.

Natriumsalz des *N*-Methyl-2-chinolon-oxims: 0.5 g Oxim (1 $\frac{1}{4}$ Mol.) werden in einem ca. 300 ccm fassenden Schlenk-Rohr¹⁵⁾ in 10 ccm absol. Alkohol unter schwachem

¹³⁾ H. Lecher und J. Hoffmann, B. 55, 912 [1922].

¹⁴⁾ W. Roser, A. 282, 377 [1894]; F. M. Hamer, Journ. chem. Soc. London 128, 209 [1928]; K. Fuchs und E. Grauaug, B. 61, 60 [1928].

¹⁵⁾ Houben-Weyl, Methoden d. organ. Chemie, II. Aufl., Bd. IV, S. 959.

Erwärmen gelöst. Hierauf fügt man eine Lösung von 0.156 g Natriumalkoholat (1 Mol.) in ca. 5 ccm absol. Alkohol hinzu. Es tritt hierbei ein Farbenschlag von gelb in tief orange ein. Zur Isolierung des Salzes fällt man mit ca. 200 ccm absol. Äther, läßt den Niederschlag einige Stunden absitzen und filtriert unter Ausschluß von Feuchtigkeit auf einer Glasnutsche ab. Nach dem Waschen mit absol. Äther verbleibt das Natriumsalz als orangegelbes, krystallines Pulver, welches mit Wasser sofort quantitativ in Natronlauge und Oxim vom Schmp. 180—181° im Vakuum zerfällt.

Reduktion des *N*-Methyl-2-chinolon-oxims: 0.5 g Oxim werden in 10 ccm konz. Salzsäure unter schwachem Erwärmen gelöst und mit einer Lösung von 2 g Zinnchlorür in ca. 6 ccm konz. Salzsäure versetzt. Nach 12-stdg. Erwärmen des Reaktionsgemisches unter Rückfluß auf 80—90° ist die Reduktion vollständig. Es scheidet sich ein schwer lösliches, gut krystallisiertes Zinntetrachlorid-Doppelsalz des *N*-Methyl-2-aminochinolin-Chlormethylats ab. Dieses wird auf einer Glasnutsche abgesaugt und mit wenig konz. Salzsäure nachgewaschen. Hierauf wird pulverisiert, in 1-n. Salzsäure suspendiert und mit Schwefelwasserstoff das Zinn ausgefällt. Im eingeeengten Filtrat krystallisiert bei Zusatz einer konz. Kaliumjodid-Lösung das 2-Aminochinolin-Jodmethylat in hellgelben, haarförmigen Nadeln. Aus wenig Wasser umgelöst, schmolz es bei 245—246° und gab mit einem aus 2-Jodchinolin-Jodmethylat hergestellten 2-Aminochinolin-Jodmethylat vom Schmp. 246—247° keine Depression.

342. Walter Fuchs und Otto Horn: Zur Kenntnis des genuinen Lignins, II.: Einwirkung von Brom auf acetyliertes Fichtenholz.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Kohlen-Forschung in Mülheim-Ruhr.]

(Eingegangen am 13. September 1928.)

Fichtenholz läßt sich mit Hilfe von Essigsäure-anhydrid und Schwefelsäure als Katalysator acetylieren. Dieses in der voraufgegangenen Abhandlung zur Lignin-Chemie¹⁾ beschriebene acetylierte Holz bildet das Ausgangsmaterial der vorliegenden Untersuchung. Läßt man auf trocknes acetyliertes Holz eine Lösung von Brom in Tetrachlorkohlenstoff bei Gegenwart von Jod als Katalysator einwirken, so findet unter geeigneten Bedingungen eine recht konstante Brom-Aufnahme statt, und man erhält unter geringer Abspaltung von Acetylgruppen und geringer Entwicklung von Bromwasserstoff ein Produkt mit rund 6% Brom. Dieses Produkt wird im Folgenden als 1. Perbrom-acetylholz bezeichnet. $\frac{2}{3}$ vom Bromgehalte dieses Holzes können durch Behandeln mit einer Lösung von Alkaliacetat in Form von Bromwasserstoff wieder abgespalten werden. Hierbei verbleibt ein Präparat von unveränderter Holzstruktur, welches nach Ergänzung der abgespaltenen Essigsäure 2% Brom, 38—39% Acetyl und 17% Lignin enthält. Dieses Präparat wird im Folgenden als 1. Brom-acetylholz bezeichnet.

Beim Aufschluß durch saure Hydrolyse liefert sowohl das 1. Perbrom-acetylholz als auch das 1. Brom-acetylholz ein Lignin-Präparat mit etwa

¹⁾ B. 61, 948 [1928].