

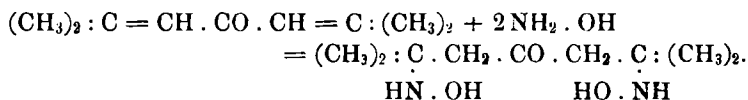
231. C. Harries und Ludwig Jablonski: Ueber das Diacetonhydroxylamin und stereoisomere aliphatische Ketoxime.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

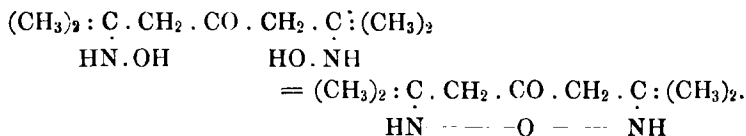
(Vorgetragen in der Sitzung am 9. Mai von Hrn. C. Harries.)

Während aus gesättigten Ketonen und Hydroxylamin in der aliphatischen Reihe für gewöhnlich nur die normalen zugehörigen Oxime entstehen und erst bei den aromatischen Verbindungen mit unsymmetrischem Bau des Moleküles zwei stereoisomere Formen auftreten, weichen hiervon manche $\alpha\beta$ -ungesättigte Ketone erheblich ab.

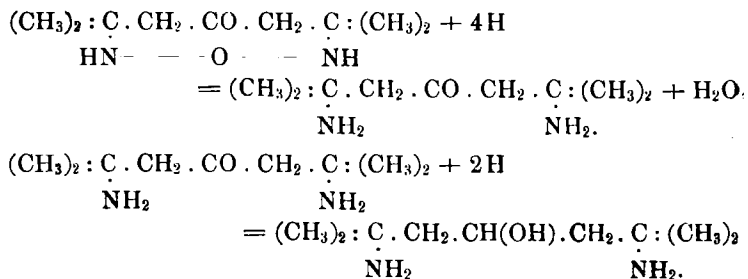
Der Eine von uns hat in Gemeinschaft mit Fritz Lehmann¹⁾ bereits früher gezeigt, dass Phoron und Hydroxylamin ganz verschieden mit einander reagieren, je nachdem man es mit freiem Hydroxylamin, für sich, bei Gegenwart von Natriummethylat oder, wie wir nur andeuteten, mit salzsaurem Hydroxylamin zur Einwirkung bringt. Phoron und freies alkoholisches Hydroxylamin liefern in der Kälte durch Anlagerung von zwei Molekülen Hydroxylamin an die doppelten Bindungen das Triacetondihydroxylamin:



Dasselbe geht beim Erwärmen in alkalischer oder saurer Lösung in sein Anhydrid über:



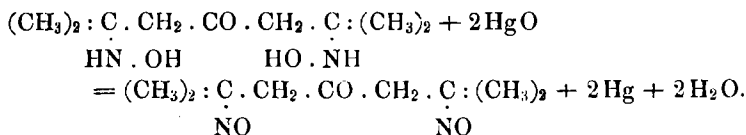
Aus ihrem Uebergang bei der Reduction zum Triacetondiamin von Heintz²⁾, bzw. dem Triacetonalkkadiamin geht die Constitution dieser beiden Verbindungen hervor:



¹⁾ Diese Berichte 30, 230 und 2726.

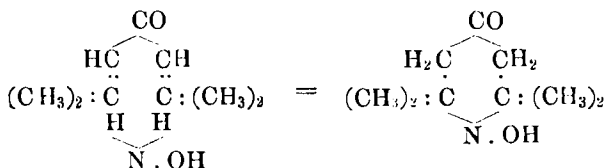
²⁾ Ann. d. Chem. 203, 336.

Wie wir vor Kurzem¹⁾ mitgetheilt haben, erhält man durch Oxydation des Triacetondihydroxylamins das Dinitrosodiisopropylacetone:



Bemerkenswerth ist, dass es bisher nicht gelang, aus Triacetondihydroxylamin, seinem Anhydrid und dem später beschriebenen Diacetondihydroxylamin, obgleich sie eine Ketogruppe enthalten, Oxime oder Hydrazone darzustellen. Diese Thatsache steht im Widerspruch mit der früher geäußerten Ansicht, dass die Carbonylgruppe bei ungesättigten Ketonen für die Bildung des Oxims erst reactionsfähig gemacht werde, wenn die doppelte Bindung durch Anlagerung von Hydroxylamin aufgehoben worden ist.

Bei Gegenwart von Natriummethylat reagirt das Phoron anders mit Hydroxylamin und zwar nur mit einem Molekül, unter Bildung des Triacetondihydroxylamins.



Das Triacetondihydroxylamin liefert wie das Triacetonamin leicht ein Oxim.

Wir haben nunmehr das Verhalten von Mesityloxyd gegen Hydroxylamin einer eingehenden Untersuchung unterworfen. Während beim Phoron die Anlagerung an die doppelten Bindungen unter Bildung des Triacetondihydroxylamins am leichtesten erfolgt und nur unter Einhaltung ganz bestimmter Bedingungen, wie wir später zeigen werden, ein Oxim gewonnen werden kann, giebt das Mesityloxyd umgekehrt in der Hauptsache das Mesityloxim und nur als Nebenproduct durch Anlagerung das Diacetondihydroxylamin. Für das interessanteste Ergebniss unserer jetzigen Untersuchung halten wir die Beobachtung, dass auch Oxime aliphatischer Ketone in zwei isomeren Formen auftreten können; denn es gelang uns, zwei Mesityloxime darzustellen, von denen das eine, labile (Naegeli's Mesityloxim)²⁾ in das andere, stabile Product umgelagert werden kann. Die Methode besteht darin, dass das Chlorhydrat des Naegeli'schen Oxims beim Schmelzen auf 60—80° in dasjenige des neuen Oxims übergeht. Das stabile Mesityloxim erhält man auch direct bei der Einwirkung von

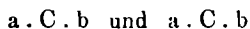
¹⁾ Diese Berichte 31, 549.

²⁾ Diese Berichte 16, 496.

salzsaurem Hydroxylamin auf Mesityloxyd in der Kälte oder durch mehrfaches Destilliren des α -Mesityloxims unter 20 mm Druck. Von Hantzsch und Werner, Victor Meyer, Auwers und ihren Schülern ist in umfassenden Arbeiten das Auftreten von stereoisomeren Oximen bei Ketonen festgestellt worden. In einer seiner letzten Abhandlungen über die stereoisomeren Ketoxime äussert sich Victor Meyer wie folgt ¹⁾: »Eine auffallende, bisher noch ganz unerklärliche Thatsache ist es, dass unsymmetrische Ketone der Formel



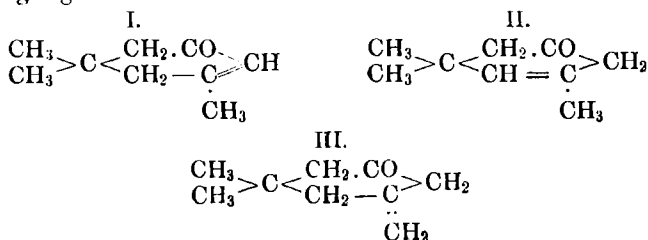
in welcher a und b Kohlenwasserstoffreste darstellen, nur dann zwei raumisomere Ketoxime der Formel



bilden, wenn a und b beide aromatische Kohlenwasserstoffreste sind; die Isomerie bleibt aus, wenn einer derselben oder beide Kohlenwasserstoffreste aliphatischer Natur sind. Diese Thatsache suchte man dadurch verständlicher zu machen, dass man sie auf die Kleinheit der Fettradicalen gegenüber den aromatischen zurückführte und annahm, dass die kleineren Radicale eine grössere Beweglichkeit haben, daher leichter ihre Plätze vertauschen und die Isomerie nicht zum Vorschein kommen lassen. Diese Annahme ist indessen nicht richtig, da, wie Claus ²⁾ gezeigt hat, auch bei sehr kohlenstoffreichen, also grossen Fettradicalen die Isomerie ausbleibt.«

Das Mesityloxyd, dessen Oxim in zwei isomeren Formen auftritt, bildet eine bemerkenswerthe Ausnahme von dieser Regel; es ist ein aliphatisches Keton von geringer Molekulargrösse und besitzt neben der Carbonylgruppe auf der einen Seite ein Methyl.

Man darf nun freilich nicht ausser Acht lassen, dass die Isomerie gar nicht sterisch zu sein braucht, sondern einfach auf einer verschiedenen Lage der doppelten Bindung beruhen kann. Bredt ³⁾ hat bei einer Besprechung der isomeren Oxime des Isophorons darauf hingewiesen, dass die doppelte Bindung beim Isophoron in folgender Weise gelagert sein könne:



¹⁾ V. Meyer und W. Scharvin, diese Berichte 30, 1940.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. N. F. 54, 391 ff.

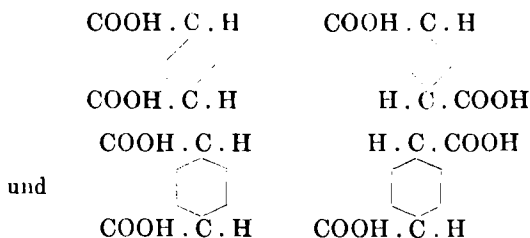
³⁾ Ann. d. Chem. 299, 190.

Analog würden für die Mesityloxime folgende Formeln in Rücksicht zu ziehen sein.

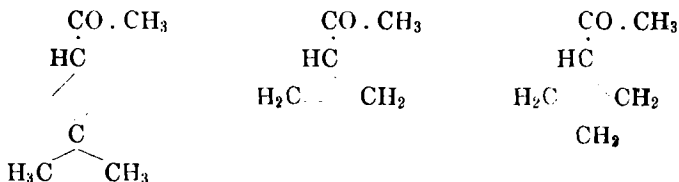


Eine Wanderung der doppelten Bindung von der $\alpha\beta$ - in die $\beta\gamma$ -Stellung zur Carbonylgruppe würde allen bisherigen Erfahrungen widersprechen. Wir glauben vielmehr, dass das Auftreten von zweierlei Mesityloximen in einer Stickstoffisomerie im Sinne der Hantzsch-Werner'schen oder Victor Meyer-Auwers'schen Theorie besteht, und dass die Veranlassung hierzu die eigenartige Natur der doppelten Bindung in $\alpha\beta$ -Stellung ist.

v. Baeyer hat bekanntlich die doppelte Bindung innerhalb zweier Kohlenstoffatome als einfachsten Repräsentanten eines hydrirten Ringes aufgefasst und setzt, von dieser Ansicht ausgehend, die Maleinsäure und Fumarsäure in Analogie mit der cis-cis- und cis-trans-Hexahydroterephtalsäure.



Wenn ein derartiger Vergleich zulässig ist, könnte man auch das Mesityloxyd als Acetyltrimethylen betrachten und dem Acetyltrimethylen, Acetyltetramethylen u. s. w. gegenüberstellen:



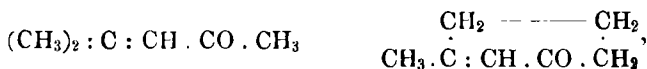
Die Oxime vom Acetyltrimethylen und Acetyltetramethylen sind von Perkin jr.¹⁾ untersucht und nur in je einer Form beschrieben worden.

Man sollte meinen, dass, wenn die doppelte Bindung wirklich der einfachste Fall eines hydrirten Ringes ist, auch die Oxime von den genannten Körpern analog in zwei Isomeren auftreten würden.

¹⁾ Marshal, Perkin, Soc. 59, 865. Perkin, Sinclair, Soc. 61, 50.

Bevor wir aber aus dem Ausbleiben der Isomerie bei diesen Körpern Rückschlüsse auf die Natur der doppelten Bindung ziehen dürfen, müssen wir eine Revision der diesen Punkt betreffenden Angaben bei den besprochenen Verbindungen vornehmen.

Schon früher sind bei Ketonen mit doppelter Bindung in $\alpha\beta$ -Stellung isomere Oxime erhalten worden; doch blieben ihre Beziehungen zu einander unaufgeklärt. So beschreibt Knoevenagel¹⁾ ein ganz anderes Methylcyclohexenonoxim als Hagemann²⁾. Da das Methylcyclohexenon als ein cyclisches Analogon des Mesityloxyds aufgefasst werden kann:



so war es wahrscheinlich, dass hier die Verhältnisse hinsichtlich der Stereoisomerie der Oxime gleich lagen. Wir stellten uns zunächst das Oxim nach Knoevenagel dar und fanden eine Verbindung, die vollständig die von ihm beschriebenen Eigenschaften besass, eine weisse Krystallmasse vom Schmp. 50–60°. Das Chlorhydrat dieses Körpers schmilzt bei 149°; wir bemerkten aber, dass es bereits bei 80° opak wird. Um eine Umlagerung zu bewirken, hielten wir die Substanz längere Zeit auf dieser Temperatur und fanden nun, wie wir erwartet hatten, dass der Schmelzpunkt des freien Oxims nach dem Uebersättigen des Chlorhydrats mit Soda und Umkrystallisiren aus Wasser richtig um ca. 30° gestiegen war, nämlich dem von Hagemann für das Methylcyclohexenonoxim angegebenen Schmp. 88–89° gleicht. Das Knoevenagel'sche Oxim entspricht also dem labilen Mesityloxim, das Hagemann'sche repräsentirt die stabile Form. Wir sind überzeugt, dass eine Anzahl von Differenzen in den Angaben über die Schmelzpunkte von Oximen ungesättigter Ketone, wie sie in der Terpenreihe vorkommen, auf diese Isomerie zurückzuführen ist.

Experimenteller Theil.

Naegeli³⁾ hat eine wässrige Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat mit einer alkoholischen von Mesityloxyd zusammengebracht und das Hydroxylamin zur Reaction mit Natriumcarbonat in Freiheit gesetzt. Er hat dann mit Wasser verdünnt, um das Mesityloxim abzuscheiden. Hierdurch wurde das wasserlösliche Diacetonhydroxylamin übersehen, welches bei dieser Methode ebenfalls entsteht. Er beobachtete ferner, dass das Mesityloxim bei gewöhnlichem Druck

¹⁾ Ann. d. Chem. 281, 25. Knoevenagel hat übrigens schon die Möglichkeit, dass die Oxime stereomer seien, ins Auge gefasst.

²⁾ Diese Berichte 26, 886.

³⁾ Diese Berichte 16, 496.

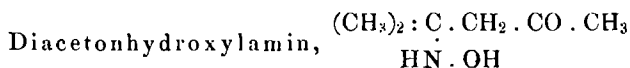
unter Zersetzung von 180—190° siedet. Destillirt man nun dieses Oel im Vacuum, so bemerkt man, dass es unzersetzt siedet, und zwar geht die Hauptmenge bei 15 mm Druck zwischen 92—96° über; bei wiederholtem Destilliren wird der Siedepunkt immer unregelmässiger, es tritt Umlagerung des α -Oxims in das später beschriebene β -Oxim ein. Wir haben nun nach drei verschiedenen Methoden die Einwirkung von Hydroxylamin auf Mesityloxyd untersucht.

- I. Mesityloxyd und Hydroxylamin bei Gegenwart von Natriummethylat.
- II. Mesityloxyd und freies Hydroxylamin.
- III. Mesityloxyd und salzsaures Hydroxylamin.

I. Mesityloxyd und Hydroxylamin bei Gegenwart von Natriummethylat.

Den Verlauf der Reaction denken wir uns so, dass die sauren Eigenschaften des Hydroxylamins durch das Natrium abgestumpft werden, d. h., dass das Hydroxylamin ammoniakähnlich gemacht wird.

Ammoniak reagirt auf Mesityloxyd unter Bildung des Diacetonamins. In der That ist ein Hauptproduct der Einwirkung von Hydroxylamin auf Mesityloxyd bei Gegenwart von Natriummethylat das



Diese Verbindung entsteht in kleineren oder grösseren Quantitäten bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Mesityloxyd unter jeder Bedingung.

Wir fanden, dass die beste Ausbeute nach folgendem Verfahren erhalten wird: 100 g Mesityloxyd werden mit einer Lösung von 33.7 g Hydroxylamin (1 Mol.) in Methylalkohol, die ein 1 Mol. freies Natriummethylat enthält, unter Kühlung versetzt. Die Hydroxylaminlösung wird bereitet, indem man 70.9 g Hydroxylaminchlorhydrat in ca. 1000 ccm Methylalkohol in der Wärme löst und zu dieser warmen Lösung 47 g Natrium (2 Mol.) in 500 ccm Methylalkohol, ebenfalls noch heiss, hinzufügt, dann abkühlt und das ausgeschiedene Kochsalz abfiltrirt. Nach achttägigem Stehen ist die Reaction beendet. Der Alkohol wird im Vacuum bei 40° Heizbad möglichst abdestillirt, die zurückbleibende dicke Flüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure genau neutralisirt und der dadurch noch in Freiheit gesetzte Methylalkohol wieder im Vacuum abdestillirt. Der Rückstand wird mit 2 Volumen Wasser verdünnt, wodurch die Oxime abgeschieden werden, während das Diacetonhydroxylamin und noch ein anderer Körper in Lösung bleiben. Die wässrige Lösung wird dann mit Kaliumcarbonat ausgesalzen, das ausgeschiedene Oel abgehoben, mit Kaliumcarbonat getrocknet und im Vacuum fractionirt. Man beobachtet zwei Fractionen

50—80° und 80—110°; letztere enthält das Diacetonhydroxylamin. Zur weiteren Reinigung wird die Fraction 80—110°, deren Ausbeute 40—50 g beträgt, in 1 Volumen absoluten Aethers aufgenommen und dazu die auf 1 Mol. für neutrales Oxalat berechnete Menge wasserfreier Oxalsäure in absolutem Aether gegeben. Es fällt sofort ein amorpher, weisser Niederschlag aus, der rasch abfiltrirt werden muss, da er des anhaftenden Aethers wegen sehr hygroskopisch ist. Aus der wässrigen Lösung dieses Oxalates wird durch Kaliumcarbonat ein farbloses Liquidum abgeschieden, das im Vacuum unter 9—10 mm Druck bei 94—95° constant siedet und nach dem Erkalten sofort in grossen, centimeterlangen, dicken Blättern erstarrt. (Ausbeute ca. 20 g rein.) Dieselben lassen sich aus Petroläther umkrystallisiren und besitzen dann den Schmelzpunkt 52°. Die Base ist in Wasser wie in den meisten organischen Solventien leicht löslich und wird von Alkalien und Säuren leicht aufgenommen. Sie reducirt in der Kälte erst nach einigem Stehen, bei schwachem Erwärmen aber sofort Fehling'sche Lösung. Die Verbindung ist sehr hygroskopisch.

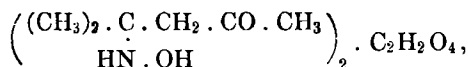
0.2388 g Sbst.: 0.4813 g CO₂, 0.2198 g H₂O.

0.1526 g Sbst.: 14 ccm N (768 mm, 20°).

C₈H₁₃NO₂. Ber. C 54.96, H 9.92, N 10.69.

Gef. » 54.97, » 10.18, » 10.66.

Das Diacetonhydroxylamin scheint verschiedene Oxalate zu liefern. Das neutrale Oxalat,



erhält man auf die oben beschriebene Weise. Es lässt sich aus Alkohol-Aether umkrystallisiren — 2 g werden von 3 ccm absolutem Alkohol aufgenommen — und schmilzt dann bei 145—147°.

I. 0.1852 g Sbst., im Vacuum getrocknet: 0.3222 g CO₂, 0.1374 g H₂O.

II. 0.1608 g Sbst.: 11.2 ccm N (758.2 mm, 20.8°).

(C₇H₁₄O₄N)₂. Ber. C 47.73, H 7.95, N 7.96.

Gef. » 47.44, » 8.24, » 7.95.

Das Pikrat krystallisirt in kanariengelben Knöpfchen beim Vermischen der absolut ätherischen Lösung der Base mit einer solchen von Pikrinsäure und besitzt den Schmp. 107—108°.

Das Chlorhydrat ist sehr hygroskopisch und wird erhalten durch Fällen einer ätherischen Lösung der Base mit wohlgetrocknetem Salzsäuregas.

Platinat und Chloraurat krystallisiren beim langsamen Verdunsten des Lösungsmittels in kleinen sechsseitigen Prismen.

Benzoyldiacetonhydroxylamin,



Das Diacetonhydroxylamin vermischt sich unter Erwärmen mit Benzoylchlorid. Schüttelt man nachher die Reaktionsmasse mit Natriumcarbonat, bis der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden ist, so erhält man einen weissen Körper, der in Petroläther und Wasser nicht, in Aceton leicht löslich ist.

Aus Aceton krystallisirt er beim Füllen mit Wasser oder Petroläther in glänzenden Blättchen vom Schmp. 165°. Dieselben werden von verdünnter Natronlauge leicht aufgenommen und reduciren Fehling'sche Lösung nicht.

I. 0.1735 g Sbst. bei 100° getrocknet: 0.424 g CO₂, 0.1171 g H₂O.

II. 0.141 g Sbst.: 7.2 ccm N (773 mm, 20°).

C₁₃H₁₇NO₃. Ber. C 66.38, H 7.23, N 5.96.

Gef. » 66.64, » 7.49, » 5.97.

Molekulargewichtsbestimmung in Eisessig.

0.1931 g Sbst. lieferten eine Depression von 0.175. Eisessig 18.78 g.

Ber. 235. Gef. 229.

Phenylthioharnstoff des Diacetonhydroxylamins,



Erwärmt man äquimolekulare Mengen Diacetonhydroxylamin und Phenylsenföhl auf dem Wasserbade, so erstarrt die Schmelze nach kurzer Zeit zu einem Brei von weissen Krystallen. Der Körper ist in allen organischen Solventien schwer löslich und lässt sich am besten durch Auskochen mit Petroläther reinigen; er besitzt dann den Schmp. 110–112°. Derselbe reducirt schon bei schwachem Erwärmen Fehling'sche Lösung und spaltet, mit Natronlauge gekocht, Mesityloxid ab; von Alkalien und Säuren wird er leicht aufgenommen.

I. 0.2 g Sbst., im Vacuum getrocknet: 17.7 N (751 mm, 13°).

II. 0.209 g Sbst., im Vacuum getrocknet: 0.1758 g BaSO₄.

III. 0.1786 g Sbst., im Vacuum getrocknet: 0.3827 g CO₂, 0.112 g H₂O.

C₁₃H₁₈N₂O₂S. Ber. N 10.53, S 12.03, C 58.64, H 6.76.

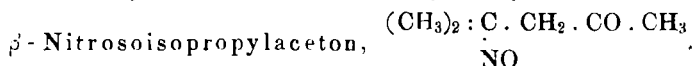
Gef. » 10.36, » 11.55, » 58.44, » 6.96.

Reduction des Diacetonhydroxylamins.

Wird das Diacetonhydroxylamin in schwach saurer Lösung mit der ca. 6-fachen Menge 2.5-procentigen Natriumamalgams behandelt, so verliert es seine reducirenden Eigenschaften. Durch Uebersättigen mit starkem Alkali erhält man aus der Reductionsflüssigkeit ein basisches Oel, welches sich in allen Eigenschaften als identisch mit dem

Heintz'schen Diacetonalkamin¹⁾ erwies. Es zeigt über Aetzkali getrocknet denselben Siedepunkt von 174—175°, zieht an der Luft sofort Kohlensäure an und erstarrt dabei zu einem Carbaminat.

Oxydation des Diacetonhydroxylamins.



O. Piloty und O. Ruff²⁾ haben gezeigt, dass man aus tertiären aliphatischen Hydroxylaminen durch Oxydation aliphatische Nitrosokörper erhalten kann, die sich dadurch charakterisirt erweisen, dass sie unter tiefblauer Färbung schmelzen. Sie benutzten als Oxydationsmittel Kaliumbichromat und Schwefelsäure. Bei gleicher Behandlung des Diacetonhydroxylamins erhält man nur sehr geringe Ausbeuten an dem Nitrosokörper. Wir fanden, dass die Oxydation glatter verläuft, wenn man das Hydroxylamin mit überschüssigem gelbem Quecksilberoxyd in Chloroformlösung am Rückflusskühler über freier Flamme kocht. Wenn das Quecksilberoxyd nicht mehr reducirt wird, nimmt die Chloroformlösung eine tiefblaue Farbe an.

Beim langsamen Verdunsten des Filtrates schiessen weisse dicke Prismen an, die, aus Petroläther umkrystallisirt, mit blauer Farbe bei 75—76° schmelzen. Die Ausbeute beträgt ca. 60 pCt. Die Substanz ist ausserordentlich flüchtig und besitzt einen stechenden, zu Thränen reizenden Geruch. Gegen concentrirte warme Natronlauge beständig und darin unlöslich, wird sie beim Erhitzen mit rauchender Salzsäure unter Gasentwicklung zerstört. Der Körper liefert die Liebermann'sche Nitrosoreaction.

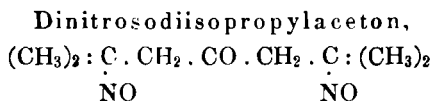
0.1945 g Subst., im Vacuum getrocknet: 0.3954 g CO₂, 0.1496 g H₂O.

0.2052 g Subst., im Vacuum getrocknet: 19.8 g N (746 mm, 18°).

C₆H₁₁NO₂. Ber. C 55.81, H 8.53, N 10.85.

Gef. » 55.43, » 8.54, » 11.08.

Unter denselben Bedingungen wird auch das Triacetondihydroxylamin oxydirt; es entsteht das



Diese Substanz ist in Petroläther schwer löslich, lässt sich am besten aus Benzol oder Toluol umkrystallisiren und wird dann in undeutlich ausgebildeten Knöpfchen erhalten, die bei 132—133° mit tiefblauer Farbe schmelzen. Sie besitzt dieselben Eigenschaften wie der vorher geschilderte Körper, nur zeigt sie die Liebermann'sche Nitrosoreaction schwächer.

¹⁾ Ann. d. Chem. 183, 290.

²⁾ Diese Berichte 31, 221.

0.2442 g Sbst., im Vacuum getrocknet: 28.8 ccm N (764 mm, 16.5°).
 0.1294 g Sbst., im Vacuum getrocknet: 0.2546 g CO₂, 0.0958 g H₂O.
 C₉H₁₆N₂O₃. Ber. C 54.00, H 8.00, N 14.00.
 Gef. » 53.66, » 8.22, » 13.94.

In Rücksicht auf die Untersuchungen von Hrn. O. Piloty haben wir diese Verbindungen nicht weiter verfolgt, behalten uns aber vor, später wieder darauf zurückzukommen.

Untersuchung des Vorlaufs vom Diacetonhydroxylamin. Trimethyldihydroisoxazol.

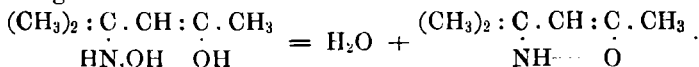
Leitet man in die absolut ätherische Lösung der Fraction 50—70° (9 mm Druck) trocknes Salzsäuregas ein, so erstarrt alsbald die ganze Masse zu prächtigen langen Krystallen. Dieselben sind äusserst hygroskopisch, deshalb müssen sie rasch abgesaugt und auf Thonrellern getrocknet werden. Diese Verbindung ist das salzsaure Salz einer neuen Base, die weder Oxim- noch Hydroxylamin-Eigenschaften besitzt. Das aus dem Chlorhydrat durch concentrirte Natronlauge in Freiheit gesetzte Liquidum siedet, über Baryumoxyd getrocknet, unter 9 mm Druck bei 52° constant, unter gewöhnlichem Druck bei 162—164° und bildet eine leicht bewegliche, süsslich riechende, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die Fehling'sche Lösung nicht reducirt. Die Resultate der Analyse deuten darauf hin, dass ein Körper der Formel C₆H₁₁NO, isomer den Oximen, vorliegt.

0.2312 g Sbst.: 23.8 N (759 mm, 14°).

0.2614 g Sbst.: 0.2285 g H₂O, 0.6048 g CO₂.

C₆H₁₁NO. Ber. C 63.71, H 9.73, N 12.39.
 Gef. » 63.10, » 9.71, » 12.14.

Die Base bildet ausser dem beschriebenen schönen Chlorhydrat weder mit Oxalsäure oder Pikrinsäure, noch mit anderen Säuren wohlcharakterisirte Salze. Mit Natriumnitrit und Salzsäure liefert sie ein hellgrünes Oel, anscheinend eine Nitrosoverbindung und beim Erwärmen mit Benzoylchlorid einen Benzoylkörper. Demnach muss in ihr eine Imidogruppe enthalten sein; wir glauben, dass sie durch Wasserabspaltung aus dem Diacetonhydroxylamin nach folgender Gleichung entstanden ist.



Die Base würde als ein 1-Methyl-3-dimethyldihydroisoxazol anzusprechen sein. Vielleicht bietet sich uns noch später Gelegenheit, eine genauere Untersuchung über diese Verbindung anzustellen.

II. und III. Die isomeren Mesityloxime. α-Mesityloxim (labile Form).

Leitet man in die gut gekühlte, absolut ätherische Lösung der Fraction 92—94° (15 mm Druck), welche nach der von Naegeli

angewandten Methode bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Mesityloxyd gewonnen wurde, trocknes Salzsäuregas ein, so erhält man ein schön krystallisirendes weisses Chlorhydrat, welches durch Umlösen aus absolutem Alkohol und Fällern mit absolutem Aether in regelmässigen vierseitigen Tafeln ausgeschieden wird. Dieselben besitzen keinen ganz genauen Schmelzpunkt. Sie sintern bereits unter 55° , schmelzen gegen 62° , behalten aber dabei meist einige Fragmente ungeschmolzen, die erst höher, gegen 70° vollständig zergehen.

0.2104 g Sbst., im Vacuum getrocknet: 0.2019 g AgCl.

0.1765 g Sbst.: 14 ccm N (766 mm, 16°).

$(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{C}.\text{CH}_3$ Ber. Cl 23.75, N 9.37.

$\text{N}(\text{OH}).\text{HCl}$ Gef. » 23.74, » 9.35.

Das salzsaure Salz wird durch Wasser leicht aufgenommen und liefert beim Uebersättigen mit Natriumcarbonat ein gelbes, stark lichtbrechendes Oel, dessen Hauptmenge nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat bei $83-84^{\circ}$ unter 9 mm, bei 85° unter 10 mm Druck siedet. Es besitzt die Eigenschaften eines Oxims, indem es durch verdünnte Säuren und Alkalien leicht gelöst wird, mit concentrirter Natronlauge aber ein festes, seifenartiges Natriumsalz bildet. Fehling'sche Lösung verändert es selbst bei längerem Kochen nicht. Mit Benzoylchlorid und verdünnter Natronlauge geschüttelt, liefert es einen Benzoylkörper. Naegeli hat bereits eine vollständige Analyse dieses Körpers ausgeführt, und wir erhielten dieselben Zahlen.

Analyse des bei $83-84^{\circ}$ bei 9 mm gesottenen Oeles.

0.1862 g Sbst.: 20.4 ccm N (742 mm, 20°).

0.2048 g Sbst.: 0.4732 g CO_2 , 0.1792 g H_2O .

$(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{C}.\text{CH}_3$ Ber. C 63.71, H 9.73, N 12.39.

$\text{N}.\text{OH}$ Gef. » 63.01, » 9.66, » 12.45.

Umlagerung des labilen in das stabile Oxim.

Schmilzt man das Chlorhydrat des Naegeli'schen Oxims, steigert die Temperatur auf ca. 80° und hält sie einige Zeit auf dieser Höhe, so bemerkt man, dass plötzlich die Masse fest wird. Nunmehr besitzt die Substanz einen viel höheren Schmelz- und Zersetzungs-Punkt, nämlich von 123° . Wiederholt man diese Manipulation mit grösseren Mengen und setzt nachher aus dem erhaltenen, höher schmelzenden Chlorhydrat das Oxim mit Natriumcarbonat in Freiheit, so gewinnt man eine neue Verbindung, die im Gegensatz zu dem ersten, stets ölig bleibenden Körper grosse Neigung zur Krystallisation zeigt und sofort in schönen, weissen, strahligen Blättern vom Schmp. 49° erstarrt. Auch der Siedepunkt liegt um etwa 10° höher, als derjenige des Ausgangskörpers, nämlich bei 92° unter 9 mm und 102° unter 13 mm Druck.

Dasselbe Chlorhydrat erhält man in tadelloser Reinheit, wenn man das Chlorhydrat des α -Oxims in absolutem Alkohol löst und zwei Tage stehen lässt, oder direct bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Mesityloxyd. Zu dem Ende werden 100 g Mesityloxyd in 100 ccm Methylalkohol aufgenommen und eine kalte Lösung von 70.9 g salzsaurem Hydroxylamin in ca. 1000 ccm Methylalkohol dazu gegeben. Alsdann lässt man die Mischung ca. acht Tage in der Kälte stehen und destillirt darauf im Vacuum bei 40° Heizbadtemperatur den Methylalkohol möglichst vollständig ab. Man erhält dann sofort das wohlcharakterisirte Chlorhydrat, welches im Gegensatz zu den vierseitigen Tafeln des α -Oxims in langen Nadeln krystallisirt. Man presst das Salz auf dem Saugfilter ab und kann durch Füllen mit absolutem Aether noch eine grössere Portion aus der Mutterlauge gewinnen. Ausbeute etwa 60 pCt. der Theorie. Schmp. 123° unter Zersetzung.

0.1733 g Sbst., im Vacuum getrocknet: 14 ccm N (772 mm, 15°).

0.243 g Sbst.: 0.2307 g AgCl.

$(\text{CH}_3)_2 : \text{C} : \text{CH} . \text{C} . \text{CH}_3$ Ber. N 9.37, Cl 23.75.

$\text{N}(\text{OH}) . \text{HCl}$ Gef. » 9.64, » 23.65.

Stabiles (β)-Mesityloxim.

Durch Uebersättigen des Chlorhydrates mit Natriumcarbonat erhält man sofort das krystallinische β -Oxim vom Schmp. 48—49°. Es zeigt in seinen Eigenschaften die allergrösste Aehnlichkeit mit dem Naegeli'schen Oxim, indem es von Säuren und Alkalien leicht aufgenommen wird, mit concentrirter Natronlauge ein seifenartiges Natriumsalz liefert und Fehling'sche Lösung selbst bei längerem Kochen nicht reducirt. Mit Benzoylchlorid und verd. Natronlauge geschüttelt, bildet es einen Benzoylkörper.

0.1707 g Sbst., im Vacuum getrocknet: 18.6 ccm N (743 mm, 16°).

0.1618 g Sbst.: 0.3754 g CO_2 , 0.1411 g H_2O .

$(\text{CH}_3)_2 : \text{C} : \text{CH} . \text{C} . \text{CH}_3$ Ber. C 63.71, H 9.73, N 12.39.

$\text{N} . \text{OH}$ Gef. » 63.28, » 9.89, » 12.56.

Molekulargewichtsbestimmung: Eisessig 20.85 g, angew. Sbst. 0.266 g,
 $d = 0.445$, $M = 112$, ber. 113.

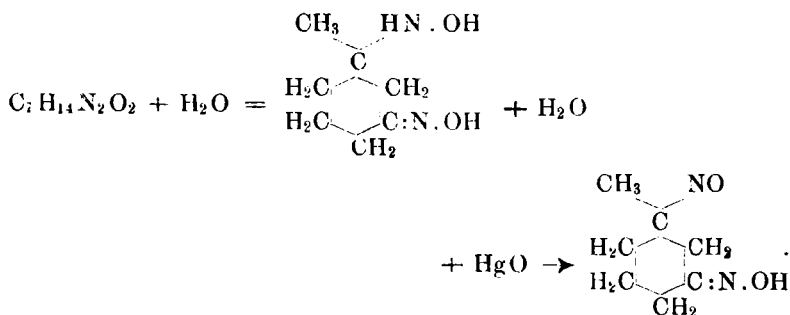
Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Mesityloxyd entstehen auch noch höher siedende Producte, die wir aber bisher nicht weiter untersucht haben.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Methylcyclohexenon.

Bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Methylcyclohexenon (1 Mol. zu 1 Mol.) entsteht das salzsaure Salz des

Oxims von Hagemann. 10 g Hexenon werden mit einer Auflösung von 6.3 g Hydroxylaminchlorhydrat in 100 ccm Methylalkohol zusammengegeben, und die Mischung ca. 8 Tage stehen gelassen. Nach dieser Zeit wird der Methylalkohol im Vacuum abdestillirt; der Rückstand erstarrt in langen Nadeln, welche sich bequem aus Alkohol oder Aceton und Aether umkrystallisiren lassen. Der Schmelzpunkt liegt, wie Hagemann angegeben hat, bei 159° . Um das reine Oxim vom Schmp. $88-89^{\circ}$ daraus zu gewinnen, hat man nur nöthig, die Krystallmasse in Wasser aufzunehmen, mit Natriumcarbonat zu versetzen und die Substanz aus heissem Wasser umzukrystallisiren.

Bei der Einwirkung von 2 Molekülen alkoholischen Hydroxylamins auf 1 Molekül Methylcyclohexenon entsteht ein Körper der Formel $C_7H_{14}N_2O_2 + H_2O$. 5 g Hexenon werden mit einer Auflösung von 3 g Hydroxylamin in Methylalkohol — bereitet aus 6.3 g Hydroxylaminchlorhydrat und 2.08 g Natrium in Methylalkohol — vermischt, und diese Mischung 8 Tage sich selbst überlassen. Man destillirt darauf den Methylalkohol ab, wobei der Rückstand ganz und gar zu einer weissen Krystallmasse erstarrt. Die Substanz krystallisirt aus heissem Wasser in schönen vierseitigen Prismen und besitzt den Schmp. $83-84^{\circ}$. Von Säuren und Alkalien wird sie leicht aufgenommen und reducirt bei mässigem Erwärmen Fehling'sche Flüssigkeit. Eine wässrige Lösung, mit gelbem Quecksilberoxyd gekocht, färbt sich unter Bildung eines Nitrosokörpers tiefblau. Dies ist eine empfindliche Reaction auf das Oxaminooxim und dient zugleich zum Nachweis, dass das eine Molekül Hydroxylamin sich an das tertiäre Kohlenstoffatom des Methylcyclohexenons angelagert hat. Demnach kommt dem Oxaminomethylcyclohexanonoxim folgende Constitution zu:



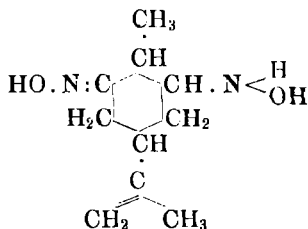
Denn nur ein tertiäres Hydroxylamin vermag, wie O. Piloty und O. Ruff gezeigt haben, eine Nitroverbindung zu liefern, die ihre Lösungen blau färbt.

0.2044 g Subst., im Vacuum getrocknet: 0.1724 g H₂O, 0.3567 g CO₂.

C₇H₁₄N₂O₂ + H₂O. Ber. C 47.72, H 9.09, N 15.90.

Gef. » 47.60, » 9.37, » 15.80.

Diese Oxaminooximreaction, welche alle von uns bis jetzt untersuchten cyclischen Ketone anzeigen, in denen die doppelte Bindung in der Δ^2 - oder $\alpha\beta$ -Stellung sich befindet, verspricht im Verein mit der soeben beschriebenen blauen Nitrosoreaction ein werthvolles Hilfsmittel zur Ortsbestimmung in der Terpen- und Campher-Reihe zu werden. So z. B. geben die verschiedenen Oxaminooxime des Carvons, von denen eines Wallach¹⁾ bereits früher beschrieben hat, bei der Oxydation mit Quecksilberoxyd keine blaue Farbenreaction. Das ist auch ganz natürlich, da die Oxaminogruppe an ein secundäres Kohlenstoffatom gebunden ist und somit nicht zu einem wahren Nitrosokörper oxydirt werden kann:



Erhält man also bei einem Keton noch ungewisser Constitution die blaue Nitrosoreaction bei der Oxydation des Oxaminooxims, so muss die Methylgruppe sich nicht in der α -, sondern in der β -Stellung zur Carbonylgruppe befinden.

Hr. Gley bearbeitet die Umlagerung der isomeren Mesityloxime, und Hr. Mattfus dehnt die Reaction des Hydroxylamins auf alle anderen, zugänglichen, $\alpha\beta$ ungesättigten Ketone aus.

¹⁾ Wallach, Schrader, Ann. d. Chem. 279, 367.