

349. A. Hantzsch und W. Hilland:  
Ueber die Alkylierung des Hydroxylamins.

(Eingegangen am 3. August.)

Die Einwirkung von Alkyljodiden auf Hydroxylamin ist von uns schon seit geraumer Zeit deshalb genau untersucht worden, weil wir vermittelst derselben auf bequeme Weise zum Monomethylhydroxylamin und sodann zu dessen Nitrosoderivat zu gelangen hofften. Dieses Methylnitrosohydroxylamin hätte als Methylisonitramin mit der von Frankland vor Jahren aus Zinkmethyl und Stickoxyd erhaltenen »Dinitromethylsäure« identificirt und mit dem isomeren Methylnitramin verglichen werden sollen. Allein trotz vieler Bemühungen blieb bei der Einwirkung von Jodmethyl auf Hydroxylamin die Methylierung niemals bei dem Monomethylderivat stehen, sondern führte, wenigstens scheinbar, sofort zu einem Trimethylderivat, wie dies inzwischen auch Dunstan und Goulding<sup>1)</sup> gegenüber Lobry de Bruyn<sup>2)</sup> constatirt hatten, als wir etwa gleichzeitig zu demselben Resultat gelangt waren. Es entsteht also als einzig fassbares Reactionsproduct Trimethyloxyammoniumjodid:



Ueber die Salze und überhaupt über das Verhalten dieses »Trimethylhydroxylamins« haben die Genannten keine genauen Angaben gemacht. Wir lassen deshalb unsere Versuche, die wir schon vor Erscheinen der citirten Abhandlungen fast vollendet hatten, und die zugleich die Constitution des Körpers eindeutig ergeben haben, hiermit folgen; dies geschieht auch mit Rücksicht auf die kürzlich erschienene Arbeit Wolfenstein's<sup>3)</sup> über das Aethylpiperidinoxid, da dieses Oxydationsproduct des Aethylpiperidins und unser Trimethylhydroxylamin einander viel näher stehen, als es in Anbetracht der ganz abweichenden Entstehungsart den Anschein haben könnte.

Aus dem primär erhaltenen Jodid lassen sich verschiedene andere, meist gut krystallisirende Salze dieses »Trimethylhydroxylamins« darstellen. Allein die freie Base ist sehr unbeständig; sie ist vor Allem sehr leicht reducirbar zu Trimethylamin. Daraus folgt, dass die obigen Salze in der That Trimethyloxyammoniumsalze,  $\begin{smallmatrix} (\text{CH}_3)_3 \\ \text{HO} \end{smallmatrix} > \text{N} \cdot \text{X}$ , und nicht Salze eines echten Trimethylhydroxylamins,  $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{N}(\text{OCH}_3)$ ,  $\text{HX}$ , sind. Die freie Base wäre also im Hydratzustande Trimethyloxyammoniumhydrat,  $\begin{smallmatrix} (\text{CH}_3)_3 \\ \text{HO} \end{smallmatrix} > \text{N} \cdot \text{OH}$ , und im Anhydridzustande Trimethylaminoxid,  $(\text{CH}_3)_3 \text{N} : \text{O}$ . Das Hydroxylamin reagirt also

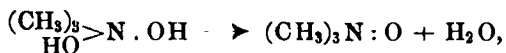
<sup>1)</sup> Journ. Chem. Soc. 69, 839.

<sup>2)</sup> Rec. trav. chim. 13, 46 und 15, 185.

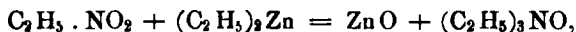
<sup>3)</sup> Diese Berichte 31, 1553.

bei der Alkylierung im Sinne seiner tautomeren Nebenform  $\text{H}_3\text{N}:\text{O}$ , was jedoch nur selbstverständlich erscheint, wenn man bedenkt, dass bei Einwirkung von Jodmethyl auf Hydroxylamin in dem Jodmethyladditionsproducte sofort der Typus des Oxyammoniumjodids auftreten muss, in welchem natürlich unter den Reaktionsbedingungen nur die an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome durch Methyl ersetzt werden.

Die freie Base konnte weder im Hydratzustande, noch im Anhydridzustande als Trimethylaminoxid:



isolirt werden. Als Letzteres würde sie das erste Glied der Trialkylaminoxide dargestellt haben, von denen bis vor Kurzem nur das von Bewad<sup>1)</sup> aus Nitroäthan und Zinkäthyl dargestellte Triäthylamin-oxid bekannt war:



und von denen das Aethylpiperidinoxid Wolfenstein's wohl als höheres Homologes erscheinen dürfte.

Die wässrige Lösung des Trimethyloxyammoniumoxyds, die stark alkalisch reagirt und Kohlensäure anzieht, ist vor allem in Folge ihres sehr starken Reduktionsvermögens unbeständig. Sie reducirt nicht nur ammoniakalische Silber- und Kupfer-Lösung, sondern beispielsweise sogar feste Silberhaloide, und scheidet aus Jodkalium-Essigsäure rasch Jod ab. Hierbei entsteht in allen Fällen Trimethylamin. Allein die Bildung dieser letzteren Base aus »Trimethylaminoxid« erfolgt nicht nur bei Anwesenheit eines oxydirbaren Körpers, also nicht nur gemäss der Gleichung:

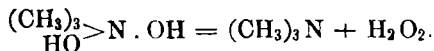


sondern auch schon bei Abwesenheit eines solchen, z. B. durch Alkalien bei höherer Temperatur; hier jedenfalls, weil durch die Hydroxylionen das Trimethyloxyammoniumhydrat aus dem Ionenzustande grossentheils in den undissociirten Zustand zurückgedrängt wird und sich alsdann nach Art aller Ammoniumhydrate leicht intramolekular verändert<sup>2)</sup>. Diese Veränderung lässt sich zwar in diesem Falle am einfachsten auf Abspaltung von Sauerstoff zurückführen, ähnlich wie dies Wolfenstein beim Uebergange von Aethylpiperidinoxid in Aethylpiperidin beobachtete. Allein da diese Reaction auch bei Berührung der Lösung der Base mit Silberoxyd erfolgt,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 21, Ref. 479.

<sup>2)</sup> Man vergleiche die von Davidson und mir kürzlich nachgewiesene Umwandlung von (undissociirtem) Diazoniumhydrat in Syndiazoverbindungen (diese Berichte 31, 1602).

und da ihr oben charakterisiertes Verhalten überhaupt an das des Wasserstoffsuperoxyds erinnert, könnte man auch annehmen, dass das Trimethyloxyammoniumhydrat in Trimethylamin und Wasserstoffperoxyd zerfallen könne:



Ob diese Reaction auch umkehrbar und damit die Base auch durch Oxydation des Trimethylamins mit Wasserstoffsuperoxyd zu gewinnen sei, haben wir mit Rücksicht auf Wolffenstein's analoge Arbeiten in der Piperidinreihe nicht untersucht.

Zur Identificirung der »Trialkylhydroxylamine« mit den »Trialkylaminoxiden« (aus Nitroäthanen und Zinkalkylen) haben wir zunächst das Bewad'sche Triäthylaminoxyd aus Nitroäthan und Zinkäthyl wenigstens in wässriger Lösung dargestellt und mit der Lösung des Trimethyloxyammoniumhydrats verglichen, wobei thatsächlich im Wesentlichen dieselben Reactionen auftraten. Jedoch ist die Triäthylbase entschieden beständiger, wie sie denn auch nach Bewad in reinem Zustande erhältlich sein soll. Zweifelhafter erscheint uns jedoch die Angabe, dass Triäthylaminoxyd unzersetzt destillire, schon mit Rücksicht auf Wolffenstein's Beobachtung, dass Aethylpiperidinoxyd hierbei in Sauerstoff und die tertiäre Base zerfällt.

Einen directen Identitätsbeweis hofften wir am einfachsten durch die Darstellung dieses Bewad'schen Triäthylaminoxids aus Hydroxylamin zu erbringen und haben deshalb auch die Reaction zwischen Jodäthyl und Hydroxylamin nochmals untersucht, die von den oben genannten Autoren ebenfalls bereits flüchtig studirt wurde. Merkwürdiger Weise fanden wir aber hier die Annahme von Lobry de Bruyn sowie von Dunstan und Goulding, dass hierbei, analog der Bildung von Trimethylhydroxylamin, Triäthylhydroxylamin entstehe, nicht bestätigt. Wir erhielten vielmehr trotz vielfacher Abänderungen der Versuchsbedingungen stets nur Aethylhydroxylamin,  $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{OH}$ , von welcher bisher äusserst dürftig bekannten Base<sup>1)</sup> wir wenigstens das jodwasserstoffsäure Salz im festen Zustande isoliren konnten.

Da somit aus Hydroxylamin und Jodäthyl nicht Triäthylammoniumjodid bezw. Triäthylaminoxyd zu gewinnen war, so wurde schliesslich noch versucht, aus Zinkmethyl und Nitromethan Trimethylaminoxyd herzustellen bezw. dessen Salze mit den Trimethyloxyammoniumsalzen zu identificiren. Allein bei diesem, allerdings nur zweimal unternommenem Versuche wurde unter den in der Aethylreihe erfolgreichen Bedingungen überhaupt keine reducirend wirkende Base gewonnen. Es ist freilich sehr wahrscheinlich, dass die viel unbe-

<sup>1)</sup> Behrend, Ann. d. Chem. 257, 239.

ständigere Trimethylbase unter den Versuchsbedingungen, namentlich bei ihrer oxydirenden Wirkung durch Abgabe von Sauerstoff an das Zinkalkyl, noch viel leichter in Trialkylamin übergeführt werden wird, als die Triäthylbase, die übrigens auch nur in sehr geringer Menge erhalten wurde.

Es ist somit noch nicht direct bewiesen, wenngleich höchst wahrscheinlich, dass die durch Alkylierung des Hydroxylamins erhältlichen Trialkyloxyammoniumhydrate und die aus Nitroäthanen und Zinkalkylen entstehenden Trialkylaminoxide nur verschiedene Repräsentanten ein und derselben Körperklasse sind.

Schliesslich mag darauf aufmerksam gemacht werden, dass das kürzlich von Harries und Haga <sup>1)</sup> aus Hydrazin und Jodmethyl erhaltene Trimethylazoniumhydrat,  $\begin{matrix} (\text{CH}_3)_3 \\ \text{NH}_2 \end{matrix} > \text{N} \cdot \text{OH}$ , das besser wohl als Trimethylamidoammoniumhydrat zu bezeichnen wäre, als echtes quaternäres Ammoniumhydrat weitaus beständiger ist, als das nicht isolirbare Trimethyloxyammoniumhydrat,  $\begin{matrix} (\text{CH}_3)_3 \\ \text{HO} \end{matrix} > \text{N} \cdot \text{OH}$ .

#### Experimentelles.

Trimethyloxyammoniumjodid,  $\begin{matrix} (\text{CH}_3)_3 \\ \text{HO} \end{matrix} > \text{N} \cdot \text{J} (+ \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O})$ ,

ist von Lobry de Bruyn durch Einwirkung von Jodmethyl auf eine wässrige Lösung von Hydroxylamin erhalten worden, jedoch in sehr schlechter Ausbeute. Letztere wird wesentlich besser durch Arbeiten in methylalkoholischer Lösung. Unabhängig von Dunstan und Goulding haben wir gleichzeitig fast genau dieselben Versuchsbedingungen als vortheilhaft gefunden:

10 g salzsaures Hydroxylamin werden in absolutem Alkohol gelöst, das durch Zusatz der berechneten Menge Natriummethylat grösstentheils gefällte Chlornatrium abfiltrirt und das Filtrat nach Zusatz von 20 g Jodmethyl (reichlich 3 Moleküle) am Rückflusskühler erhitzt, bis die ursprünglich farblose Lösung sich durch Jodabscheidung zu bräunen beginnt, was nach ungefähr einer halben Stunde der Fall ist. In der alkoholischen Lösung ist alsdann noch etwas Chlornatrium und ausser Trimethyloxyammoniumjodid noch jodwasserstoffsäures Hydroxylamin enthalten.

Beim fractionirten Krystallisiren scheidet sich zuerst Chlornatrium ab, dann statt des anscheinend in fester Form nicht existenzfähigen, oder wenigstens nicht bekannten, neutralen, jodwasserstoffsäuren Hydroxylamins, die in Blättchen krystallisirenden basischen Salze

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 56.

$(\text{NH}_2 \cdot \text{OH})_3\text{HJ}$  und  $(\text{NH}_2 \cdot \text{OH})_3\text{HJ}$ ; zuletzt krystallisirt das Trimethoxyammoniumjodid in farblosen Prismen, die von den Blättern der basischen Salze ohne weiteres unterschieden werden können und nöthigenfalls nochmals aus heissem Alkohol umkrystallisirt werden. Die Ausbeute an reinem Salz betrug durchschnittlich etwa 5 g., d. i. etwa 25 pCt. der Theorie.

Zu Folge der häufig wiederholten Analyse enthielt auch das exsiccatorrockne Salz stets  $\frac{1}{2}$  Mol. Wasser:

$(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{OH}) \cdot \text{HJ} \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$ . Ber. C 17.0, H 4.7, J 60.0.

Gef. » 17.0, » 4.6, » 60.0, 59.9, 59.9.

Ob Dunstan und Goulding auch  $\frac{1}{2}$  Molekül Wasser gefunden haben, steht dahin, weil dieselben überhaupt keine Analyse des Salzes mittheilen.

Trimethoxyammoniumjodid ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether; es zeigt saure Reaction auch nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Alkohol und schmilzt bei  $130^\circ$  unter Zersetzung. Aber auch schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzt es sich allmählich unter Jodabscheidung sowohl beim Stehen an der Luft, als auch bei Luftabschluss, sodass man es am besten in alkoholischer Lösung aufbewahrt, die im Gegensatz zur allmählich sich zersetzenden wässrigen völlig haltbar ist.

Wie schon im allgemeinen Theil bemerkt, wurde auch bei Anwendung von weniger, als 3 Molekülen Jodmethyl nie ein niedriger methylirtes Hydroxylaminsalz erhalten; es blieb in diesen Fällen, wie zahlreiche Versuche ergaben, einfach eine entsprechende Menge Hydroxylamin unverändert, aber das entstandene organische Salz war zu Folge sehr vieler Jodtitrationen, die hier nicht angeführt werden sollen, stets das der Trimethylbase. Immerhin wäre es nicht unmöglich, dass kleine Mengen niedriger methylirter Hydroxylamine in der Mutterlauge enthalten sein könnten.

Trimethoxyammoniumchlorid,  $\begin{matrix} (\text{CH}_3)_3 \\ \text{HO} \end{matrix} \text{N} \cdot \text{Cl}$ .

Die wässrige Lösung des Jodids wird so lange mit Chlorsilber digerirt, bis kein Jod in der Flüssigkeit mehr nachzuweisen ist; sodann wird das Filtrat auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft und der Rückstand aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Beim Erkalten scheidet sich das Trimethoxyammoniumchlorid in weissen Nadeln ab, die bei  $218^\circ$  schmelzen und sich bei etwas höherer Temperatur zersetzen.

$(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{OH}) \cdot \text{Cl}$ . Ber. Cl 31.8. Gef. Cl 31.7.

Das salzsaure Salz zeigt alle beim jodwasserstoffsauren Salz beschriebenen Eigenschaften, zeichnet sich aber vor jenem durch völlige Haltbarkeit aus.

### Trimethyloxyammonium-Chloroplatinat,



Versetzt man die wässrige Lösung des salzsauren Salzes mit überschüssigem Platinchlorid, so scheidet sich das Platindoppelsalz in rhomboëderähnlichen Krystallen ab, die bei  $215 - 216^\circ$  unter Zersetzung schmelzen. Es ist luftbeständig, verliert aber im Exsiccator leicht sein Krystallwasser.

Ber.  $\text{H}_2\text{O}$  6.1, Pt 34.8.

Gef. » 6.3, » 34.8.

Das Pikrat scheidet sich beim Versetzen der wässrigen Lösung von Trimethyloxyammoniumchlorid mit einer wässrigen concentrirten Lösung von Pikrinsäure in schön ausgebildeten, intensiv gelb gefärbten Nadeln vom Zersetzungspunkt  $197 - 198^\circ$  ab.

Das neutrale Sulfat konnte nicht fest erhalten werden. Wenigstens wurde nach Digeriren der wässrigen Lösung des Jodids mit Silbersulfat bis zum Verschwinden der Jodreaction und Abdampfen des Filtrats von Jodsilber auf dem Wasserbade und im Vacuum nur eine nicht krystallisirende, dickflüssige Masse erhalten. Dagegen eignet sich die direct erhaltene Lösung des Sulfates am besten zur Herstellung des gut krystallisirenden

### Carbonates.

Man digerirt die Sulfatlösung mit überschüssigem Baryumcarbonat und erhält nach Entfernen des Baryumsulfates durch Verdunsten im Vacuum aus der concentrirten Lösung sehr schöne, farblose, durchsichtige Tafeln, die zu Folge aller Eigenschaften Trimethyloxyammoniumcarbonat sind, alkalisch reagiren, an der Luft zuerst Wasser anziehen und dann zerfließen.

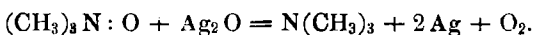
Dagegen missglückte ein Versuch, das Carbonat durch Digeriren der wässrigen Lösung von Trimethyloxyammoniumjodid mit Silbercarbonat darzustellen, da das entstandene Jodsilber fast augenblicklich reducirt und das Carbonat unter Auftreten von Trimethylamin zersetzt wurde.

Das freie Trimethylaminoxid konnte nur in wässriger Lösung, d. i. wohl als Trimethyloxyammoniumhydrat, und zwar durch vorsichtiges Digeriren von frisch gefälltem Silberoxyd mit Trimethyloxyammoniumjodid mindestens bei  $0^\circ$ , zweckmässiger im Kältegemisch, bis zum Verschwinden der Jodreaction und durch rasches Abfiltriren vom gebildeten Jodsilber erhalten werden. Arbeitet man langsamer und lässt namentlich das Jodsilber mit der Base einige Zeit in Berührung, so zersetzt sich letztere unter Auftreten des Geruches nach Trimethylamin, während das Jodsilber reducirt wird. In

Aether ist die freie Base nicht löslich, da sich aus dem ätherischen Extract durch Behandeln mit Salzsäure kein Chlorhydrat gewinnen liess.

Die Lösung des Trimethylaminoxides reagirt stark alkalisch, muss also wenigstens theilweise in die Ionen  $N < \begin{smallmatrix} (CH_3)_3 \\ OH \end{smallmatrix}$  und OH gespalten sein; sie zieht so energisch Kohlensäure aus der Luft an, dass beim Eindampfen selbst im Exsiccator bei gewöhnlicher Temperatur stets nur die prismatischen Krystalle des Carbonates erhalten wurden. Schickt man durch die Lösung der freien Base einen Dampfstrom, so zeigt das Destillat anfangs noch geringe, bald aber verschwindende Reduktionskraft, während gleichzeitig ein heftiger Geruch nach Trimethylamin sich bemerkbar macht. Die Base ist also nur in sehr kleinen Mengen unzersetzt mit Wasserdampf flüchtig. Immerhin dürfte aus dieser Thatsache gefolgert werden können, dass sie, bei der Nichtflüchtigkeit aller quaternären Basen, nicht in Form des Oxyammoniumhydrats, sondern als das anhydrische Aminoxyd mit Wasserdampf übergeht.

Die Lösung der Base wirkt weit energischer reducirend, als ihre Salze. Augenblicklich wird aus Silbersalzen Silber, aus Fehling'scher Lösung Kupferoxydul, fast augenblicklich aus Jodkaliumlösung Jod abgeschieden. Da hierbei zugleich Trimethylamingeruch auftritt, so scheint die Reaction auf einer gegenseitigen Reduction, ähnlich der Wirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Silberoxyd, zu beruhen; die Wirkung auf Silbersalze dürfte also darstellbar sein durch die Gleichung:



Aber auch durch Zusatz von Alkalien zur wässrigen Lösung tritt fast augenblicklich in der an sich geruchlosen Lösung Trimethylamingeruch auf. Hiernach scheint das Trimethyloxyammoniumhydrat nur in völlig ionisirtem Zustande, also in Form der Ionen  $N < \begin{smallmatrix} (CH_3)_3 \\ OH \end{smallmatrix}$  und OH beständig zu sein, aber in dem Maasse, als es, z. B. durch die Hydroxylionen der Alkalien, in den nicht ionisirten Zustand  $(N < \begin{smallmatrix} (CH_3)_3 \\ OH \end{smallmatrix})OH$  zurückgedrängt wird, in dieser Form entweder sich zu Trimethylaminoxid zu anhydrisiren, oder sich in Trimethylamin und Wasserstoffsuperoxyd (bezw. nascirenden Sauerstoff) zu zersetzen.

Trimethylamin als Reduktionsproduct des Trimethylhydroxylamins entsteht am besten durch Behandeln einer alkalisch gemachten Lösung des Trimethyloxyammoniumjodids mit Zinkstaub, wobei sofort unter lebhafter Erwärmung der bekannte Amingeruch

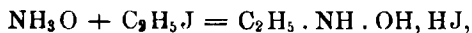
auftritt. Nach vollendeter Reaction wird mit Dampf behandelt; aus dem mit Salzsäure abgedampften Destillat erhält man durch überschüssiges Platinchlorid die bekannten, regulären, orangefarbenen Krystalle des Trimethylamin-Platindoppelsalzes.

Ber. N 37.0. Gef. N 36.9.

Versuche zur Darstellung des Trimethylaminoxids aus Nitromethan und Zinkmethyl wurden durch Stehenlassen äquimolekularer Lösungen der Componenten bei gewöhnlicher Temperatur begonnen und nach einigen Tagen gemäss Bewad's Vorschrift zur Darstellung von Triäthylaminoxid zu Ende geführt. Allein als in Eiswasser gegossen und die wässrige Schicht destillirt wurde, liess sich in der übergegangenen Flüssigkeit nur geringe, zudem bald verschwindende Reductions-kraft nachweisen, die ausserdem deshalb schwerlich von Trimethylaminoxid herrühren konnte, weil durch Abdampfen mit Salzsäure nicht das sehr beständige Trimethyloxyammoniumchlorid, sondern überhaupt nur eine Spur Rückstand erhalten wurde. Aber auch als in anderen Proben die wässrigen Ausschüttelungen nach Abfiltriren des Zinkhydrats mit Salzsäure abgedampft wurden, hinterblieb nur Chlorzink, aber nicht zugleich auch ein reducirend wirkendes Salz. Ueber die Einwirkung von Nitroäthan und Zinkäthyl braucht nur hinzugefügt zu werden, dass sich hier nach Bewad das reducirende Triäthylaminoxid stets, obgleich nur in geringer Menge, nachweisen liess.

Jodäthyl und Hydroxylamin:  $\beta$ -Aethylhydroxylamin,  
 $C_2H_5 \cdot NH \cdot OH$ .

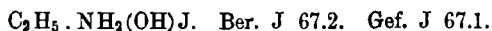
Wie schon oben bemerkt, ist uns die Darstellung von Triäthyl-oxyammoniumjodid nicht gelungen. Es entstand vielmehr stets, auch bei Anwesenheit von viel überschüssigem Jodäthyl, aus Hydroxylamin anscheinend nur Monoäthyl-oxyammoniumjodid gemäss der einfachsten Gleichung:



Man verfährt am besten nach der oben angegebenen Methode, nur mit dem Unterschiede, dass man das Jodäthyl zweckmässig nur in geringem Ueberschuss, und nicht in methylalkoholischer, sondern in äthylalkoholischer Verdünnung reagiren lässt. Aus der Reactionsflüssigkeit krystallisiren auch hier anfangs geringe Mengen der blättrig ausfallenden, basisch jodwasserstoffsäuren Salze des Hydroxylamins; alsdann krystallisirt aus der Mutterlauge, aber nur sehr langsam und in geringer Menge in schönen Prismen jodwasserstoffsäures Aethylhydroxylamin. Dasselbe kann von den etwa noch vor-



handenen Blättchen mechanisch getrennt werden. Das direct abgepresste und im Exsiccator getrocknete Salz ergab für:



Das Salz krystallisirt in Prismen vom Schmp.  $75^{\circ}$ , ist sehr hygroskopisch und zersetzt sich sogar bei Luftabschluss im trocknen Zustande so leicht unter Abscheidung von Jod, dass es am besten in alkoholischer Lösung aufbewahrt wird, in der es sich beliebig lange hält. Auch obige Mutterlauge wird rasch unter Jodabscheidung dunkel, verschmiert und gestattet stets nur, eine kleine Menge des festen Salzes zu isoliren, trotzdem sie noch sehr grosse Mengen von  $\beta$ -Aethylhydroxylamin enthält.

Digerirt man nämlich die mit Wasser verdünnte Mutterlauge des jodwasserstoffsäuren  $\beta$ -Aethylhydroxylamins mit Chlorsilber, filtrirt das entstandene Jodsilber ab und concentrirt das Filtrat auf dem Wasserbade, so erhält man, neben geringen Mengen von auskrystallisirendem salzsaurem Hydroxylamin, ein nicht erstarrendes, aber ganz beständiges Chlorhydrat. Dasselbe ist wenigstens im Wesentlichen salzsaures  $\beta$ -Aethylhydroxylamin, giebt aber auch in alkoholischer Lösung weder mit Platinchlorid, noch mit Goldchlorid, Quecksilberchlorid oder mit Pikrinsäure krystallinische, sondern höchstens ölige Niederschläge. Schon Behrend hat dasselbe als ebenfalls nicht krystallisirendes Oel durch Spaltung von  $\alpha$ -Benzyl- $\beta$ -äthylhydroxylamin mit Salzsäure erhalten und es bei dem Mangel anderer charakteristischer Eigenschaften, durch seine Ueberführung in *p*-Nitrobenzaldoxim-*N*-Methyläther,  $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH} - \text{N} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ , identificirt. Genau so giebt auch das



obige ölige Salz mit *p*-Nitrobenzaldehyd bei Gegenwart von Natriumcarbonat in reichlicher Menge dasselbe Condensationsproduct vom Schmp.  $123^{\circ}$ , das in hellgelben Nadeln krystallisirt, leicht in Alkohol, schwieriger in Aether und garnicht in Petroläther löslich ist.

Freies  $\beta$ -Aethylhydroxylamin ist ebenfalls leicht zersetzlich; denn die mit Alkali versetzte Lösung des salzsauren Salzes lässt bald einen Amingeruch hervortreten und verliert nach längerem Erhitzen die Fähigkeit zu reduciren. Die Ausbeute an  $\beta$ -Aethylhydroxylamin ist ziemlich gut; sie beträgt etwa 30–40 pCt. der Theorie, sodass diese Bereitungsweise derjenigen von Behrend wohl vorzuziehen ist. Die Schwierigkeit zur Reindarstellung der Salze und der freien Base selbst liegt nur darin, dass die Salze kaum krystallisiren und die freie Base leicht zersetzlich ist.

Wie wir hiermit gezeigt haben, besteht sicher ein erheblicher Unterschied zwischen der Einwirkung des Jodmethyls und der des Jodäthyls auf Hydroxylamin. Allein obgleich im ersteren Falle nur das Trimethylderivat, im letzteren Falle nur das Monoäthylderivat

nachgewiesen werden konnte, so kann doch die Abwesenheit anderer Alkylderivate bei der unangenehmen Beschaffenheit der Mutterlaugen nicht völlig sicher behauptet werden. So könnten namentlich durch Jodäthyl vielleicht doch auch geringe Mengen höher äthylirter Hydroxylamine gebildet werden, zumal hierbei auch, wie oben erwähnt, jodwasserstoffsäures Hydroxylamin nachgewiesen wurde.

### 350. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

[Zweiundzwanzigste, vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Academie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 3. August.)

Adolf Baeyer und Victor Villiger:

Zweite Mittheilung über die Ueberführung der monocyclischen Terpene in Benzolderivate<sup>1)</sup>.

#### I. *Sylvestren*.

In der ersten Mittheilung haben wir gezeigt, dass dem inactiven Carvestren das Metacymol zu Grunde liegt, konnten aber aus Mangel an Material die Untersuchung nicht auf das dem Carvestren äusserst ähnliche, aber active Sylvestren ausdehnen. Hr. Dr. Ossian Aschan hat uns nun durch Uebersendung von 50 g Sylvestrendihydrochlorid aus finnländischem Terpentinöl hierzu in den Stand gesetzt, wofür wir ihm unsern wärmsten Dank aussprechen. Das Resultat der Untersuchung war, dass das Sylvestren sich ganz ebenso verhält wie das Carvestren, sodass kein Zweifel vorhanden sein kann, dass wenn das Carvestren das Dipenten der Metacymolreihe ist, das Sylvestren das dazu gehörige Limonen repräsentirt. 15 g Dihydrochlorid, Schmp. 71—72°, wurden mit 75 g Chinolin vorsichtig erwärmt und der Kohlenwasserstoff nach Beendigung der ersten, ziemlich heftigen Reaction abdestillirt, vom Chinolin befreit und über Natrium destillirt. Es wurden so 8.5 g Sylvestren vom Sdp. 178—186° erhalten, welches sich bei der Verarbeitung nach der in der ersten Mittheilung beschriebenen Methode vollständig wie Carvestren verhielt.

Es resultirte nach der Bromirung des Dihydrobromids und Entbromung durch Salzsäure und Zinkstaub, sowie durch Natrium und Alkohol, ein Kohlenwasserstoff, der, nach Befreiung von ungesättigten Producten mittels Permanganat, den Sdp. 174—176° zeigte. Die Ausbeute betrug 2.1 g, und der Kohlenwasserstoff erwies sich als reines Metacymol. Die daraus dargestellte Oxyisopropylbenzoësäure schmolz

<sup>1)</sup> Fortsetzung der ersten Mittheilung: Diese Berichte 31, 1401.