

404. G. Matthaiopoulos: Zur Kenntniss des Monochloracetoxims¹⁾, $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_3$.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. R. Stelzner.)

Vor 2 Jahren haben R. Scholl und ich berichtet, dass sich α -Halogenketone der Fettreihe, entgegen der bis dahin gültigen Annahme, leicht in die entsprechenden Halogenketoxime verwandeln lassen²⁾. In Ergänzung der damals über das Monochloracetoxim gemachten Angaben sei zu dessen besserer Charakterisirung heute Folgendes nachgetragen.

1. Verhalten des Monochloracetoxims gegen Alkalien.

Das Monochloracetoxim löst sich in verdünnten Alkalien unter starker Wärmeentwicklung auf, wobei das Chlor herausgenommen wird. Aus der alkalischen sowohl, als auch aus der mit Kohlendioxyd gesättigten Lösung wurden klebrige Massen gewonnen, aus denen sich keine reinen Körper isoliren liessen.

**2. Phenylcarbaminsäureester des Monochloracetoxims,
 $\text{CH}_2\text{Cl} \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_3$.**

Scheidet sich beim Vermischen einer Lösung von 5 g Oxim in wasserfreiem Benzol mit 5.54 g Phenylisocyanat nach Verlauf einiger Zeit in weissen Krystallen aus. Er wurde aus heissem Benzol umkristallisiert.



Der Ester ist in Aether, Alkohol und Benzol löslich, schmilzt bei 112° und zersetzt sich zwischen 150 — 160° unter Gasentwickelung.

3. Trioxim des Triacetylaminos, $\text{N}[\text{CH}_2 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_3]_3$.

Durch Einwirkung von trocknem Ammoniak auf Monochloracetoxim konnte sich möglicherweise der Körper



hilden. Indessen ist dies nicht der Fall. Dem Reactionsproduct kommt vielmehr die Formel $\text{N}[\text{CH}_2 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_3]_3$ zu. Wahrscheinlich bildet sich das Oxim des Monacetylaminos,



intermediär, ist aber nicht zu fassen, da es sofort mit einem zweiten und dann mit einem dritten Molekül Oxim weiter reagirt und das Trioxim des Triacetylaminos bildet. 5 g Oxim wurden in absolutem Aether aufgelöst und in die Lösung so lange ein mässiger Strom von trocknem Ammoniak eingeleitet, bis sich nichts mehr abschied. Schon im ersten Augenblick bildet sich ein krystallinischer, weißer

¹⁾ Vergl. meine Inaugural-Dissertation »Zur Kenntniss der α -Halogenketoxime«. Zürich 1896.

²⁾ Diese Berichte 29, 1550.

Niederschlag, der aus Ammoniumchlorid und dem eben genannten Körper besteht.

Man muss für genügende Menge Aether und gute Kühlung sorgen, da der Aether sonst wegen der sich bei dem Process entwickelnden Wärme verdampft und es vorkommen kann, dass das Reactionsproduct in dem Kolben völlig trocken zurückbleibt und dann sehr fest an den Wandungen haftet.

Nach Beendigung der Reaction wird die Masse abfiltrirt, zuerst mit Aether, um eventuell unverbrauchtes Oxim zu entfernen, nachher mit Wasser, zur Entfernung des Salmiaks, gewaschen und die zurückbleibende Substanz aus warmem Wasser oder Alkohol auskristallisiert.

$C_9H_{18}N_4O_3$. Ber. C 46.95, H 7.83, N 24.34,
Gef. » 46.77, 46.82, » 7.98, 8.01, » 24.52, 24.55, 24.57.

Das Trioxim ist ziemlich löslich in heissem Wasser, bedeutend weniger in kaltem, leichter in heissem Alkohol, fast unlöslich in Aether; es löst sich in Alkalien auf und wird aus der Lösung durch Kohlensäure wieder unverändert niedergeschlagen.

Es reducirt in wässriger Lösung Silbernitrat langsam in der Kälte, sofort in der Hitze unter Silberspiegelbildung, schmilzt bei 184.5° unter Bräunung und zersetzt sich bei 187° unter Gasentwicklung. Beim Verbrennen riecht es nach verbrannter Wolle.

Das Trioxim habe ich versucht mittels Natriumamalgam und Essigsäure in alkoholischer Lösung zu primären Aminen zu reduciren, aber ohne Erfolg; es wurde nur Ammoniak erhalten.

4. Trioxim des Triacetylaminomethylammoniumjodids, $N[CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3]_3 \cdot CH_3J$.

Jodmethyl wirkt auf das Trioxim des Triacetylaminums,
 $N[CH_2 \cdot C(:N \cdot OH) \cdot CH_3]_3$,

in der Kälte nicht ein, wohl aber in der Wärme, beim längeren Kochen, unter Bildung des Trioxims des Triacetylaminomethylammoniumjodids.

In einem Kölbchen mit Rückflusskühler werden 5 g des Amins in Alkohol gelöst und der Lösung ein Ueberschuss von Jodmethyl hinzugesetzt. Das Ganze wird etwa 2 Stunden erhitzt. Hierauf wird der grösste Theil des Alkohols verjagt. Beim Erkalten der Lösung scheiden sich schöne Krystalle aus, die aus heissem Alkohol umkristallisiert werden.

$C_{10}H_{21}N_4JQ_3$. Ber. J 34.01. Gef. J 33.97.

Das Trioxim des Triacetylaminomethylammoniumjodids schmilzt bei 231° unter Zersetzung. Es ist in Alkohol leichter löslich als das Amin.

Ich versuchte auch durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Hydroxylamin abzuspalten und eine Triacetylaminoverbindung zu ge-

winnen. Dabei blieb nach Entfernung des ausgeschiedenen Jods und Neutralisiren der Lösung mit Baryumcarbonat beim Eindampfen eine stark zerfließliche, in Wasser sehr leicht lösliche, abscheulich nach faulem Fleische riechende, braune Substanz zurück, aus der keine reine Verbindung erhalten werden konnte.

5. Trioxim des Triacetonylathylammoniumjodids, $\text{N}[\text{CH}_2 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_3]_3 \cdot \text{C}_2\text{H}_5\text{J}$.

Jodäthyl addirt sich noch schwieriger als Jodmethyl. Man muss einen Ueberschuss von Jodäthyl anwenden und längere Zeit, etwa 3—4 Stunden, am Rückflusskühler kochen. Hierauf wird ein Theil des Alkohols verjagt; beim Erkalten scheidet sich das unverändert gebliebene Amin aus. Dann wird die Lösung fast zur Trockne eingedampft und der Rückstand mit wenig Alkohol behandelt und abfiltrirt. Aus dem Filtrat scheiden sich nach dem Abdunsten des Alkohols schöne Krystalle des Salzes aus.

Dasselbe bräunt sich beim Erhitzen bei 235° und zersetzt sich gleich darauf bei 236° .

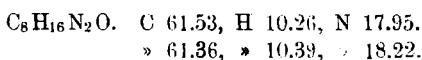
Es ist viel leichter löslich als das Amin selbst; die Krystalle werden nach einigen Tagen etwas gelblich, während die des Methyljodidproductes weiss bleiben.

6. Piperidylacetoxim, $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{N} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CH}_3$.

Bringt man Monochloracetoxim mit Piperidin zusammen, so tritt eine sehr heftige Reaction unter starker Wärmeentwicklung ein, aus welchem Grunde man die Substanzen in starker Verdünnung auf einander einwirken lassen muss.

2 g Monochloracetoxim werden in 100 g Aether aufgelöst und der Lösung die berechnete Menge Piperidin, 3.2 g, tropfenweise hinzugesetzt. Ein Ueberschuss von Piperidin schadet nicht. Augenblicklich scheidet sich ein weisser Niederschlag aus, während der Geruch des Monochloracetoxims nach und nach verschwindet.

Der Niederschlag wird abfiltrirt; das Filtrat, welches noch bedeutende Mengen von Piperidylacetoxim enthält, wird vorsichtig auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft und der Rückstand zu dem Niederschlage gebracht. Das Ganze wird mit Wasser auf dem Filter gewaschen, bis keine Salzsäure, aus dem entstandenen salzauren Piperidin stammend, mehr in dem Filtrat nachzuweisen ist. Die auf dem Filter zurückgebliebene Substanz wird aus warmem Alkohol umkrystallisiert, wobei man beim Erkalten des Alkohols prachtvolle, glänzend weisse Krystalle bekommt.



Die Substanz ist ziemlich löslich in Aether und Alkohol, bedeutend weniger in heissem Wasser, fast unlöslich in kaltem.

Sie reducirt in wässriger Lösung in der Hitze Silbernitrat unter Spiegelbildung, schmilzt bei 123° und zersetzt sich über 210° .

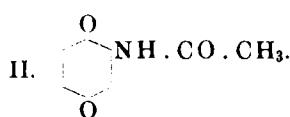
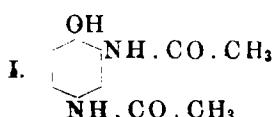
Universitätslaboratorium (Prof. A. Werner) in Zürich.

405. F. Kehrmann und Gabriel Bahatrian: Zur Kenntniss des Aminochinons¹⁾.

(Eingeg. am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Das Acetyl derivat des noch unbekannten Aminochinons haben wir in guter Ausbente auf dem folgenden Wege erhalten.

Gewöhlisches 1.2.4-Diaminophenol wurde in sein Triacetyl derivat und dieses durch partielle Verseifung in Diacetaminophenol (Formel I) verwandelt.



Letzteres geht unter der Wirkung schwefelsaurer Chromsäure-Lösung glatt in Acetaminochinon (Formel II) über. Dagegen scheiterten alle Versuche, daraus durch Abspaltung des Acetys das Aminochinon selbst zu erhalten, sodass wir uns begnügt haben, sein Acetyl derivat durch eine Reihe von Umwandlungen zu charakterisiren.

Triacetyl diaminophenol, $C_6H_3(O.CO.CH_3)(NH.CO.CH_3)_2$. Wurde aus dem Dichlorhydrat des Diaminophenols durch kurzes Erhitzen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid, Fällen mit kaltem Wasser und Umkrystallisiren aus siedendem, in bei $180-182^{\circ}$ schmelzenden farblosen Nadeln oder bisweilen in kurzen, dicken Prismen vom gleichen Schmelzpunkt erhalten, welche in kaltem Wasser wenig, leicht in siedendem und in Alkohol, Essigsäure und Benzol löslich sind.

$C_{12}H_{14}N_2O_4$. Ber. C 57.60, H 5.60, N 11.20.
Gef. » 57.42, » 5.38, » 10.98.

Diacetaminophenol, $C_6H_3(OH)(NH.CO.CH_3)_2$. Fein zerriebenes Triacetyl derivat wird mit verdünnter, kalter Natronlauge bis zur Auflösung digerirt und darauf mit verdünnter Schwefelsäure angeseuert. Der Krystallbrei wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und zur Analyse aus siedendem Wasser krystallisiert.

¹⁾ Gabriel Bahatrian, Thèse de doctorat. Genf 1898.