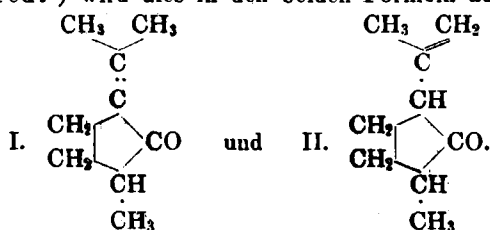
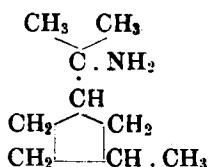


pentans mit einer Methyl- und Propenyl-Gruppe in der Seitenkette ist. Nach Bredt<sup>1)</sup> wird dies in den beiden Formeln ausgedrückt:



Nur die Stellung der doppelten Bindung blieb noch aufzuklären. Da nun Campherphoron mit Hydroxylamin ein wahres Hydroxylamin-derivat und kein Oxim liefert, so ist festgestellt, dass sich die doppelte Bindung in  $\alpha$ - $\beta$ -Stellung zum Carbonyl, und nicht, wie in Formel II, in  $\beta$ - $\gamma$ -Stellung befinden kann. Zum Schluss machen wir noch darauf aufmerksam, dass die Formeln der von Kerp seinerzeit hergestellten Derivate des Camphoronhydroxylamins einiger Revision bedürfen, so hat das durch Reduction erhaltene Amin nunmehr die Constitution

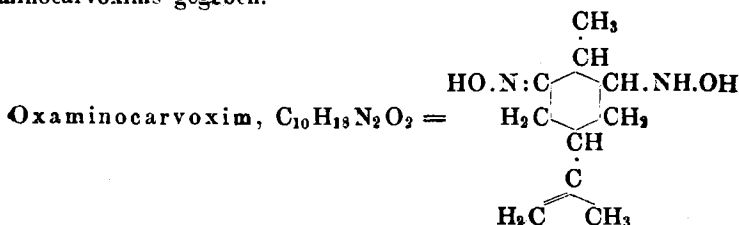


u. s. w.

## 206. C. Harries und F. Mayrhofer: Ueber das Oxaminocarvoxim und seine Ueberführung in Dihydrocarvyldiamin.

(Eingegangen am 1. Mai.)

In einer kurzen Abhandlung<sup>2)</sup>, »Oxydation des Oxaminocarvoxims« betitelt, ist bereits eine Beschreibung der Bereitungsweise des Oxaminocarvoxims gegeben.



Besser wird diese Verbindung nach folgendem Verfahren in reinem Zustand erhalten: 100 g Carvol werden mit einer aus 92.66 g

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 289, 9; s. a. Semmler, diese Berichte 25, 3520.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 31, 1810.

Hydroxylaminchlorhydrat und 30.6 g Natrium gewonnenen methylalkoholischen Lösung von freiem Hydroxylamin in zusammen 1300 ccm Methylalkohol 8 Tage bei gewöhnlicher Temperatur in verschlossenem Gefäss stehen gelassen. Darauf wird der Methylalkohol im Vacuum bei 40° Heizbadtemperatur möglichst vollständig abdestillirt. Der lichtgelbe, syrupöse Rückstand wird in 750 ccm absolutem Aether aufgenommen, filtrirt und hierzu eine Auflösung von 50.8 g wasserfreier Oxalsäure in 500 ccm absolutem Aether gegeben. Fast momentan erstarrt die ganze Masse zu einem weissen Krystallbrei. Die Ausbeute an diesem Oxalat beträgt ca. 170 g. Zur weiteren Verarbeitung empfiehlt es sich nicht, dasselbe zu trocknen, weil es dann schwer löslich wird. Man nimmt es vielmehr im feuchten Zustande in 1½ L Wasser von höchstens 40° auf und salzt die Base mit 1 kg Kaliumcarbonat aus. Dieselbe wird mit Aether ausgeschüttelt und hinterbleibt nach dem Verdunsten desselben als lichtgelber Syrup (Ausbeute ca. 100–110 g), der dann in kaltem Wasser schwer löslich wird; 1 g wird von 20 ccm bei Siedehitze aufgenommen. Bei der Darstellung des Oxaminoxims aus dem Oxalat hat man besonders darauf zu achten, dass das Oxalat in wässriger Lösung nicht zu stark erwärmt wird, da sich dasselbe sonst in Carvoxim und Hydroxylamin unter Bildung anderer unerfreulicher Syrupe zersetzt. Wird das unter den angegebenen Cautelen bereitete lichtgelbe Product im Vacuumexsiccator getrocknet, so erstarrt es allmählich im Verlauf von einigen Tagen ganz und gar zu einer weissen, aus undeutlich ausgebildeten, verfilzten Nadelchen oder Drusen bestehenden harten Krystallmasse. An der Luft wird dieselbe schnell schmierig. Der Schmelzpunkt liegt etwas undeutlich bei 60–65°, ein anderes Präparat gab den Schmp. 83–84°, wurde aber nur einmal erhalten. Es ist in Benzol, Alkohol, Aether leicht löslich und wird von verdünnten Säuren und Alkalien spielend aufgenommen. Fehling'sche Lösung wird schon in der Kälte stark reducirt. Die Analyse zeigt, dass ein reines Product vorliegt.

0.1915 g Sbst.: 0.4244 g CO<sub>2</sub> und 0.1562 g H<sub>2</sub>O.

0.2168 g Sbst.: 27.2 ccm N (21.5°, 759.5 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 60.66, H 9.02, N 14.14.

Gef. » 60.44, » 9.06, » 14.31.

In geringer Menge ist das Oxaminoxim unter vermindertem Druck unzersetzt destillirbar. In grösseren Quantitäten siedet es unter 6–7 mm Druck bei 190°, einige Tropfen gehen unzersetzt über und dann kocht die ganze Masse explosionsartig auf, indem sie ein schwarzes, colophoniumartiges Pech hinterlässt.

Pikrat und Oxalat sind bereits früher beschrieben worden. Das Chlorhydrat wird als weisse, hygroskopische Masse erhalten durch

Sättigen einer ätherischen Lösung der Base mit Salzsäuregas in der Kälte.

Dibenzoyloxaminocarvoxim,  $C_{10}H_{16}N_2O_2(CO \cdot C_6H_5)_2$ , gewinnt man nach der Schotten-Baumann'schen Methode als weisses, undeutlich krystallinisches Pulver, welches mit Petroläther gewaschen und aus absolutem Alkohol umkrystallisirt — 1 g löst sich in 20 ccm bei Siedehitze — bei  $171-172^\circ$  schmilzt.

0.2134 g Sbst. (im Vacuum getr.): 0.5572 g  $CO_2$ , 0.1174 g  $H_2O$ .

0.1604 g Sbst.: 9.9 ccm N ( $19^\circ$ , 766.7 mm).

$C_{24}H_{26}N_2O_4$ . Ber. C 70.93, H 6.40, N 6.89.

Gef. » 71.21, » 6.11, » 7.20.

Diphenylcyanatverbindung,  $C_{10}H_{16}N_2O_2(CO \cdot NH \cdot C_6H_5)_2$ . Durch Zusammenbringen äquimolekularer Mengen Base und Phenylcyanat in absolutem Aether nach Goldschmidt erhalten; krystallisirt in warzenförmigen Drusen, welche, aus Petroläther oder Ligoïn gereinigt, bei  $96-97^\circ$  schmelzen, indem sie schon bei  $80^\circ$  zu sintern anfangen.

0.1674 g Sbst. (im Vacuum getr.): 0.4064 g  $CO_2$  und 0.0989 g  $H_2O$ .

0.1343 g Sbst.: 15.5 ccm N ( $20^\circ$ , 755 mm).

$C_{24}H_{28}N_4O_4$ . Ber. C 66.05, H 6.42, N 12.84.

Gef. » 66.21, » 6.56, » 13.19.

Die Phenylsenföilverbindung krystallisirt aus Methylalkohol in langen, prächtigen Nadeln vom Schmp.  $142-143^\circ$ .

#### Oxydationsversuche mit dem Oxaminooxim.

Nachdem wir die Eigenschaften des wahren Oxaminocarvoxims kennen gelernt hatten, lag es nahe, das Dihydroxylaminderivat, welches O. Wallach und Schrader<sup>1)</sup> früher in den Händen gehabt haben, damit zu vergleichen. Die genannten Forscher berichten darüber, »wenn die ätheralkoholische Mutterlauge von der Darstellung des Carvoxims verdampft wird, hinterbleibt ein dicker Syrup, der beim Aufbewahren zäher wird und eventuell nach monatelangem Stehen erhärtet. In diesem Stadium mit kaltem Aether übergossen, wird die Masse von diesem Lösungsmittel nur noch theilweise leicht gelöst. Es bleibt ein weisser Rückstand, der, mit sehr viel heissem Aether aufgenommen, bei langsamem Verdunsten desselben krystallinisch herauskommt. Beim Umkrystallisiren wurde ein zwischen  $170-173^\circ$  schmelzendes Product erhalten; durch fortgesetztes Umkrystallisiren konnte der Schmelzpunkt auf  $174-175^\circ$  erhöht werden«.

Folgende Analysen werden dafür angegeben.

$C_{10}H_{18}N_2O_2$ . Ber. C 60.56, H 9.11.

Gef. I. » 61.87, II. 61.97, III. 60.39, I. » 8.94, II. 9.08, III. 8.74.  
N 14.17.

IV. » 14.04, V. 14.65.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 279, 368.

Analyse III und IV stammen von dem bei 174—175° schmelzenden Product.

Wie man sieht, stimmen diese Analysen mit Ausnahme derjenigen des Stickstoffs weder unter einander noch gut mit den für  $C_{10}H_{18}N_2O_2$  berechneten Werthen überein. Ausserdem steht die Angabe im Widerspruch mit unseren Erfahrungen, dass das Oxaminnoxim in Aether schwer löslich ist und sich dadurch isoliren lässt.

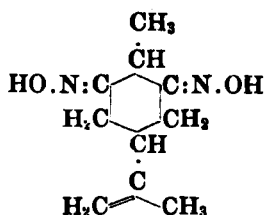
Wir glauben nun die Verbindungen, welche Wallach und Schrader in den Händen gehabt haben, für das Gemisch von Körpern erklären zu können, welches durch Oxydation des Oxaminocarvoxims durch den Sauerstoff der Luft entsteht und dessen schon früher (Diese Berichte 31, 1810) Erwähnung geschehen ist. Dasselbe kann durch Waschen mit Aether gereinigt werden, wie Wallach und Schrader angegeben haben. Während der gelbe Syrup beim Stehen an der Luft sich bräunt und langsam oxydirt, aber selbst nach längerer Zeit (vier bis sechs Wochen) noch Fehling'sche Lösung in der Kälte reducirt, wird die ätherische Lösung schon beim Stehen im nicht verschlossenen Gefäss in kurzer Zeit, nach 14 Tagen in beträchtlicher Menge, in das Oxydationsgemisch verwandelt. Beschleunigen kann man dies, wenn man durch die Lösung Luft hindurchsaugt.

10 g Oxaminnoxim wurden in 500 g Aether gelöst und in der beschriebenen Weise behandelt. Nach vier Tagen konnten 6.3 g Oxydationsproduct durch Waschen mit Aether isolirt werden, welches zwischen 150—170° schmilzt. Der Rückstand bestand aus einem dunkelgefärbten, fadenziehenden Oele, welches Fehling'sche Lösung nicht mehr reducirt.

Dies Verfahren haben wir auch im Grossen angewandt und bessere Ausbeuten erhalten, als wenn wir nach der früheren Methode, Erhitzen der wässrigen Lösung des Oxaminnoxims mit gelbem Quecksilberoxyd, arbeiteten.

Seinerzeit ist angegeben worden, dass das bei der Oxydation erhaltene Product ein Gemisch von mindestens zwei Körpern ist. Löst man die Rohsubstanz in absolutem Alkohol, so scheiden sich beim Erkalten schöne Krystalle ab, welche nach mehrfachem Umkrystallisiren aus dem gleichen Lösungsmittel constant unter Zersetzung bei 193—194° bei schnellem Erhitzen, bei langsamem Erwärmen bei 188° schmelzen. 1 g der schräg abgeschnittenen Prismen wird von ca. 15—16 ccm siedendem Alkohol aufgenommen. Sie lösen sich leicht in verdünnten Alkalien und Säuren und reduciren beim Erwärmen stark Fehling'sche Flüssigkeit. Beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure wird alles Hydroxylamin abgespalten und das Diketon, welches früher beschrieben wurde, vom Schmelzpunkt 194°, gebildet. In diesem Oxydationspro-

duct vom Schmp. 193—194°, liegt das wahre Dioxim der folgenden Formel vor:



0.1914 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.4305 g CO<sub>2</sub>, 0.1405 g H<sub>2</sub>O.

0.2028 g Sbst.: 25.4 g N (23.5°, 760 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 61.22, H 8.16, N 14.29.

Gef. » 61.34, » 8.15, » 14.26.

Dibenzoylkörper des Dioxims, C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>(N.O<sub>2</sub>C.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

Nach dem Schotten-Baumann'schen Verfahren dargestellt; schmilzt, aus Benzol und Petroläther umkrystallisirt, bei 118—120° unter Zersetzung.

0.1486 g Sbst. (im Vacuum getr.): 0.3871 g CO<sub>2</sub>, 0.0798 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 71.28, H 5.94.

Gef. » 71.05, » 5.96.

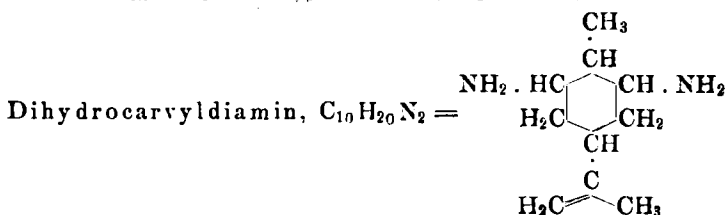
Aus der Mutterlauge des Dioxims vom Schmp. 194° erhält man einen anderen Körper, der undeutlich bei 153—155° schmilzt. Derselbe, früher als Hauptproduct der Oxydation beschrieben, besitzt nach der Stickstoffbestimmung ebenfalls die Zusammensetzung C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Die Stickstoffbestimmungen sind aber hier nicht allein entscheidend; die Kohlenwasserstoffanalysen ergaben etwas abweichende Resultate, welche anzeigen, dass dieser Körper nicht isomer mit dem anderen ist. Da die Verbindung nur in geringerer Quantität, wie nachträglich festgestellt wurde, auftritt, wurde sie nicht weiter untersucht. Hinzuzufügen ist noch, dass sie beim Erwärmen ebenfalls Fehling'sche Lösung reducirt.

Wir haben noch eine ganze Reihe von Oxydationsversuchen mit dem Oxaminooxim angestellt:

Alkalische Ferricyankalilösung, berechnete Mengen chromsaures Kalium und Schwefelsäure, geben ebenfalls das Dioximgemisch, aber bedeutend unreiner, als nach dem oben mitgetheilten Verfahren; Fehling'sche Lösung in der Kälte führt zu einer kupferhaltigen Substanz. Interessant ist das Verhalten von Permanganat. 5 g Oxaminooxim wurden in der gerade genügenden Menge Natronlauge gelöst und dazu 2.65 g Kaliumpermanganat in 100 ccm Wasser unter guter Kühlung gegeben. Nach dem Abfiltriren des Braunsteins wurde das weingelbe Filtrat mit 50-procentiger Essigsäure genau neutralisirt, wobei sich das Oxydationsproduct abschied. Dasselbe war Carvoxim vom Schmp.

71<sup>o</sup>. Durch Permanganat wird also die Hydroxylämingruppe einfach eliminiert. Die Oxydation mit Quecksilberoxyd ist früher beschrieben worden.

Reduction des Oxaminocarvoxims.



20 g Oxaminocarvoxim werden in 700 ccm Alkohol gelöst und hierin 56 g Natrium eingetragen. Die Base wird mit Wasserdampf abgetrieben, die alkoholisch-wässrigen Filtrate genau mit verdünnter Schwefelsäure neutralisirt und eingedampft. Aus dem Sulfat wird das Diamin mit starker Natronlauge in Freiheit gesetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterbleiben 11.5 g eines dicken Oeles, welches zur Entfernung einer geringen Quantität Dihydrocarvyldiamin im Vacuum fractionirt wird. Die Hauptfraction 115—125° bei 10 mm Druck enthält das Diamin. Zur weiteren Reinigung wird dasselbe in das saure Oxalat übergeführt. Eine absolut-ätherische Lösung der Base (11.5 g) wird mit einer ebensolchen von wasserfreier Oxalsäure (ca. 13 g) vermischt, es fällt sofort ein weisses Pulver aus, welches leicht von Wasser, schwer von Alkohol und Benzol aufgenommen wird. Der Schmelzpunkt liegt bei 135—140°.

0.1537 g Subst. (im Vacuum getr.): 0.2703 g  $\text{CO}_2$ , 0.092 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_8$ . Ber. C 48.27, H 6.89.

Gef. » 47.96, » 7.17.

Aus dem Oxalat wird die Base wiederum durch Natronlauge in Freiheit gesetzt und mit festem Kali entwässert. Das Dihydrocarvyldiamin siedet bei gewöhnlichem Druck von 258—260° (Thermometer ganz im Dampf) oder bei 10 mm Druck von 122—123° als eine wasserhelle, farblose, optisch inactive Flüssigkeit von basischem Geruch, welche aus der Luft begierig Kohlensäure unter Bildung eines ätherlöslichen, festen Carbaminates anzieht. Die Base ist in Wasser löslich und liefert nicht die Hofmann'sche Isonitrilreaction.

Das Dichlorhydrat wird erhalten als weisses, hygroskopisches Pulver durch Einleiten von wohlgetrocknetem Salzsäuregas in eine absolut-ätherische Lösung der Base (1 g in 50 ccm) bis zur Sättigung. Die Ausbeute ist quantitativ.

0.3282 g Subst. (im Vacuum getr.): 0.3895 g AgCl.

0.2373 g Subst.: 0.2850 g AgCl.

$\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl}$ . Ber. Cl 29.46.

Gef. » 29.34, 29.70.

Das Chloroplatinat ist sehr leicht löslich in Wasser und un-  
deutlich krystallinisch. Das Chloraurat krystallisirt in etwas  
weniger löslichen, langen Nadeln.

Das Pikrat wird durch Zusammengeben einer ätherischen Lösung  
der Base mit einer solchen von Pikrinsäure in Aether-Alkohol ge-  
wonnen. Das gelbe Pulver wird von Alkohol leicht aufgenommen  
und durch heisses Wasser zersetzt, es beginnt bei 229° zu verkohlen  
und schäumt auf bei 250°.

0.2069 g Sbst. (im Vacuum getr.): 0.3215 g CO<sub>2</sub>, 0.0817 g H<sub>2</sub>O.

0.1207 g Sbst.: 18.6 ccm N (18°, 752 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>26</sub>N<sub>8</sub>O<sub>14</sub>. Ber. C 42.17, H 4.15, N 17.89.  
Gef. » 42.37, » 4.38, » 17.71.

Die Dibenzoylverbindung, nach der Schotten-Baumann-  
schen Methode dargestellt, bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, ein weisses  
Pulver vom Schmp. 275—276°.

0.1532 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.4294 g CO<sub>2</sub>, 0.105 g H<sub>2</sub>O.

0.1902 g Sbst.: 12.6 ccm N (16°, 751 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 76.59, H 7.44, N 7.44.  
Gef. » 76.44, » 7.61, » 7.67.

Als Nebenproduct beobachteten wir einen bei 123° schmelzenden  
Körper.

**Diphenyldihydrocarvyldiamindiharnstoff,**  
C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>(NH.CO.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

Durch Zusammengeben berechneter Mengen Base und Phenylcyanat  
(3 Mol.-Gew.) in absolut-ätherischer Lösung gewonnen. Das aus ver-  
dünntem Alkohol umkrystallisirte Präparat schmilzt bei 214—216°.

0.1898 g Sbst. (im Vacuum getr.): 0.4921 g CO<sub>2</sub>, 0.1300 g H<sub>2</sub>O.

0.1433 g Sbst.: 16.9 ccm N (19°, 756 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 70.93, H 7.33, N 13.79.  
Gef. » 70.71, » 7.61, » 13.56.

**Diphenyldihydrocarvyldiamindithioharnstoff,**  
C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>(NH.CS.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>.

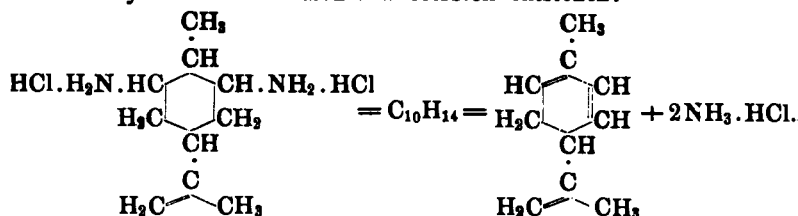
Durch Zusammengeben berechneter Mengen Base und Phenyl-  
senföf (2 Mol.-Gew.) in Methylalkohol erhalten und mit Aether ge-  
waschen, schmilzt der Thioharnstoff bei 179—180°; er ist schwer  
löslich in Alkohol und Benzol.

0.1628 g Sbst. (im Vacuum getr.): 0.3919 g CO<sub>2</sub>, 0.1039 g H<sub>2</sub>O.

0.1716 g Sbst.: 18.9 ccm N (19°, 755 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 65.75, H 6.84, N 12.76.  
Gef. » 65.66, » 7.62, » 12.65.

Bei der trocknen Destillation des Hydrochlorates sollte ein dem Cymol isomerer Kohlenwasserstoff entstehen:



Wir unterwarfen etwa 30 g Hydrochlorat in Portionen je 5 g der trocknen Destillation. Dieselbe verläuft anscheinend ganz glatt, indem weisser Salmiak als Rückstand verbleibt und ein gelbliches Oel übergeht. Dasselbe, ca. 8 g, mit verdünnten Säuren durchgeschüttelt und getrocknet, sott bei ca. 170—175°, entfärbte Brom und Permanganatlösung, bestand aber zum grösseren Theil aus Cymol. Wallach<sup>1)</sup> hat bei der gleichen Destillation des Dihydrocarvylaminchlorhydrates Terpinen, C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>, und ebenfalls Cymol erhalten. Wir haben vorläufig die Untersuchung dieses interessanten Kohlenwasserstoffes, weil das Ausgangsmaterial in grösseren Mengen schwer zu beschaffen ist, aufgeben müssen.

H. Goldschmidt<sup>2)</sup> hat gefunden, dass bei der Reduction des Carvoxims mit Zinkstaub und Essigsäure zwei isomere Carvylamine entstehen, welche er durch die verschiedene Löslichkeit der Nitrats trennen konnte. Auch bei der Reduction des Oxamincarvoxims mit Natrium und Alkohol entsteht ein isomeres Basengemisch, welches man mittels der Nitrats scheiden kann. Das Diamin, welches sich als Hauptproduct bildet, ist oben beschrieben worden; über das beigemengte Isomere werden wir in Kürze berichten.

## 207. A. Wohl und L. Neuberg: Ueber die Darstellung des Acroleins.

[Mittheilung aus dem I. Berliner chem. Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 28. April.)

Vor einiger Zeit hat A. Wohl die Synthese des *r*-Glycerinaldehydes vom Acrolein aus beschrieben. Die Fortführung dieser Untersuchung, insbesondere die Versuche zur Spaltung des Glycerinaldehydes in seine stereoisomeren Componenten, erforderten grosse Mengen des Ausgangsmaterials, und es erschien deshalb wünschenswerth, ein bequemerer und ergiebigerer Darstellungsverfahren für Acrolein aus-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 275, 125.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 2069.