

losen mit reducirenden Gruppen ohne gleichzeitige Gegenwart von Carboxylgruppen ausgeschlossen sind. Bei unserer Hydralcellulose, die aus der Cellulose durch Einwirkung eines so schwachen Reagens, wie es ein z. B. 3-procentiges Wasserstoffsuperoxyd ist, entsteht, findet eben nur eine Hydrolyse ohne gleichzeitige Oxydation statt.

Schliesslich giebt Tollens eine Reihe von Analysenresultaten aus unserer ersten Mittheilung an, auf Grund derer wir entschieden haben sollten, dass die Hydralcellulose durch Wasserzutritt und nicht durch Sauerstoffanlagerung entstanden sein könnte; kurz er behauptet, dass wir zwischen den Formeln $C_{36}H_{62}O_{31}$ und $C_{36}H_{60}O_{31}$, den Entscheid durch die Analyse hätten erbringen wollen. Das ist aber eine irrthümliche Auffassung der Thatsachen, wie uns scheinen will. Wir haben in unserer Arbeit¹⁾ wiederholt und besonders hervorgehoben, dass »die Analysen nicht die massgebende Entscheidung bringen«, wir haben ferner besonders auf die unter sich nahe stimmenden Zahlen unserer Hydralcellulose mit der Tollens'schen Oxycellulose hingewiesen²⁾.

Der von Tollens hervorgehobene Punkt betreffs der analytischen Daten ist von uns also weder übersehen noch falsch gedeutet worden. Die Gründe vielmehr, die uns seinerzeit veranlassten, die Bildung der Hydralcellulose als einen hydrolytischen Vorgang anzunehmen, sind in unserer ersten Mittheilung ausführlich angegeben; und wir wollen hier nur noch hinzufügen, dass jetzt auch Vignon bei der Nitrirung der Cellulose eine vorgängige Hydrolyse dabei nach unserer Anschauung annimmt.

Organ. Laboratorium der Königl. Techn. Hochschule. Berlin.

371. R. Wolffenstein und F. Groll: Ueber jodwasserstoffsäures Hydroxylamin.

(Eingegangen am 9. Juli 1901.)

Gelegentlich der Untersuchung alkylirter Hydroxylamine interessirte und die Darstellung des normalen jodwasserstoffsäuren Hydroxylamins.

Ein basisch jodwasserstoffsäures Hydroxylaminsalz $(NH_3O)_3HJ$ wird in der Literatur von Piloty und Ruff³⁾ und von Dunstan und Goulding⁴⁾ beschrieben.

¹⁾ Diese Berichte 32, 2497 [1899] 6. Zeile von oben.

²⁾ Bumcke, Inaug.-Dissert.: »Ueber Cellulose« [1901], 38, dritte Zeile v. o.

³⁾ Piloty und Ruff, diese Berichte 30, 1656 [1897].

⁴⁾ Dunstan und Goulding, Journ. of the Chem. Soc., 1896, 839.

Piloty und Ruff erhielten es gelegentlich einer anderweitigen Untersuchung als Nebenproduct bei der Einwirkung von Alkyljodiden auf Hydroxylamin.

Dunstan und Goulding, die sich speciell mit den jodwasserstoffsäuren Hydroxylaminsalzen beschäftigten, gewannen ausser dem obigen basischen Salz durch Zusammenbringen von Hydroxylamin und Jodwasserstoffsäure noch ein zweites jodwasserstoffsäures Hydroxylaminsalz, von der Zusammensetzung $[\text{NH}_3\text{O}]_2\text{HJ}$.

Die Darstellung des normalen, jodwasserstoffsäuren Salzes $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HJ}$ wollte indess Dunstan und Goulding auf keine Weise gelingen, weder durch Einwirkung von Jodwasserstoffsäure auf Hydroxylamin in berechneten Verhältnissen, noch durch Umsetzung des schwefelsäuren Hydroxylamins mit Baryumjodid.

Die Existenzfähigkeit eines normalen jodwasserstoffsäuren Hydroxylaminsalzes schien uns trotzdem nothwendig, und wir konnten auch durch Innehaltung bestimmter Versuchsbedingungen zu demselben gelangen.

Das zu diesen Versuchen nöthige Hydroxylamin wurde nach der von Lobry de Brun angegebenen Methode durch Destillation rein dargestellt; oder es wurde auch seine wässrige Lösung benutzt, die sich durch Umsetzung einer schwefelsäuren Hydroxylaminlösung mit Barythydrat bildet.

Zu dem gewünschten normalen jodwasserstoffsäuren Hydroxylamin gelangten wir nun in folgender Weise:

2.8 g freies, destillirtes Hydroxylamin wurden in 100 g destillirtem Wasser gelöst, der Hydroxylamingehalt der Lösung durch titrirte Jodlösung noch besonders controllirt und mit der molekularen Menge einer 12.7-procentigen Jodwasserstoffsäure versetzt. Die so erhaltene farblose Lösung wurde im Vacuum auf dem Wasserbade, dessen Temperatur nicht über 26° stieg, bis auf ca. 10 ccm eingengt. Das Destillat enthielt weder Hydroxylamin noch Jodwasserstoffsäure, während bei Entstehung eines basischen, jodwasserstoffsäuren Salzes unverbrauchte Jodwasserstoffsäure hätte überdestilliren müssen. Die bei der Destillation zurückgebliebene Lösung wurde dann weiter auf einem flachen Uhrglase im Luftpumpenexsiccator über Phosphorsäureanhydrid zur völligen Trockne gebracht, wobei sie krystallinisch erstarrte. Dieser Krystallrückstand enthielt seinem Gewicht nach die ganze Menge der ursprünglich angewandten Reagentien, so dass auch hiernach die Bildung des normalen jodwasserstoffsäuren Hydroxylamins mit Sicherheit anzunehmen war. Die Analyse bestätigte das.

Der Hydroxylamingehalt wurde durch Titration mit $\frac{1}{10}$ N-Jodlösung bestimmt; die Jodwasserstoffsäure in gewöhnlicher Weise durch Ausfällen der salpetersäuren Lösung mit Silbernitrat.

Durch einen Controllversuch überzeugten wir uns noch besonders, dass bei dieser letzteren Bestimmung kein durch eventuelle Reducationseinwirkung des Hydroxylamins entstandenes Silber mit ausfiel. Dieser Controllversuch wurde in der Weise vorgenommen, dass das Hydroxylamin im jodwasserstoffsäuren Hydroxylaminsalz durch Erwärmen mit Fehling'scher Lösung erst zerstört wurde, und im Filtrat des hierbei ausgeschiedenen Kupferoxyduls die Jodwasserstoffsäure als Jodsilber bestimmt.

0.3575 g Sbst. wurden in 100 ccm Wasser gelöst und davon je 25 ccm = 0.08937 g Sbst. mit $\frac{1}{10}$ -N-Jod titriert und hierbei I. 11.25, II. 11.25 ccm verbraucht.

Zur Jodwasserstoffsäurebestimmung gaben:

0.08937 g Sbst.: I. 0.1295 g AgJ, II. 0.1300 g AgJ.

NH₃O.HJ. Ber. J 78.8, NH₃O 20.5.

Gef. » 78.3, 78.6, » 20.7, 20.7.

Das so erhaltene jodwasserstoffsäure Hydroxylamin krystallisiert in reinem Zustande in farblosen, flachen Nadeln; gewöhnlich erhält man es mit hellgelber Farbe. Beim Erwärmen färbt es sich unter Jodausscheidung dunkel und zersetzt sich bei 83–84° explosionsartig. Das Salz ist ganz ausserordentlich hygroskopisch und zerfließt sofort an der Luft.

Diese Eigenschaften des jodwasserstoffsäuren Hydroxylamins, seine Empfindlichkeit gegen Wärme und seine Hygroskopicität erklären es wohl, dass es bisher nicht isoliert werden konnte.

Aus Methylalkohol, in dem es sehr leicht löslich ist, lässt es sich umkrystallisieren; die verschiedenen hierbei erhaltenen Krystallisationsfractionen zeigten bei der Analyse gleiche Zusammensetzung, ein weiterer Beweis für die Einheitlichkeit des vorliegenden Salzes:

I. Fraction:

0.6404 g Sbst. gelöst in 100 ccm Wasser je 20 ccm davon: 0.12808 g Sbst. mit $\frac{1}{10}$ -N-Jod titriert, verbrauchten I. 15.7, II. 15.7 ccm und ergaben 0.1860 g AgJ.

NH₃O.HJ. Ber. J 78.8, NH₃O 20.5.

Gef. » 78.5, » 20.2, 20.2.

II. Fraction:

0.0596 g Sbst. verbrauchten 7.5 ccm $\frac{1}{10}$ -norm. Jod; 0.0498 g Sbst. ergaben 0.0730 g AgJ.

NH₃O.HJ. Ber. J 78.8, NH₃O 20.5.

Gef. » 78.9, » 20.7.

Zum Schluss wollen wir nicht versäumen, bei der Destillation des Hydroxylamins besondere Vorsicht anzuempfehlen, da uns einmal bei dieser Darstellung, nachdem schon alles Hydroxylamin überdestilliert schien, wir auch schon mit dem Erwärmen aufgehört hatten und sogar, der Vorsicht wegen, während des Abkühlens das Vacuum aufrechterhalten hatten, eine sehr starke Explosion erfolgte, welche die

ganze Apparatur, kupfernes Wasserbad, gusseiserne Ringe und Klammern glatt durchschlug, auch sämtliche Scheiben des Digestoriums, in dem die Arbeit vorgenommen wurde, zerstörte. Das Bemerkenswerthe an dieser Explosion war der Umstand, dass diese nur durch eine ganz geringe Menge des Hydroxylamins hervorgerufen wurde, höchstens durch einige Tropfen. Wir glauben, dass dieselbe dadurch veranlasst wurde, dass die im Fractionskolben noch vorhandenen Hydroxylamindämpfe sich beim Abkühlen condensirten und von der Thermometerkugel auf den noch warmen Boden des Fractionskolbens aufschlugen.

Jedenfalls sollte man bei Hydroxylamindestillationen nur kleinere Mengen der Base in Arbeit nehmen, da sonst bei einer etwaigen Explosion die üblichen Laboratoriumsschutzmassregeln in keiner Weise mehr sichern.

Organ. Laboratorium der Königl. techn. Hochschule, Berlin.

372. W. Hohenemser und R. Wolffenstein: Zur Stereochemie der Piperidinreihe.

[2. Mittheilung.]¹⁾

(Eingegangen am 9. Juli 1901.)

Die optisch activen Verbindungen der Piperidinreihe werden durch den Eintritt einer Alkylgruppe in den Piperidinkern je nach der Eintrittsstelle des Alkylrestes verschiedenartig in ihrem Drehungsvermögen beeinflusst. Wird nämlich die Alkylgruppe am Stickstoff eingefügt, so steigt das molekulare Drehungsvermögen desto mehr, je grösser der Alkylrest ist, — N-Methylconiin $[M]_D = 114.67$; N-Isoamylconiin $[M]_D = 148.02$. Tritt dagegen das Alkyl zum α -Kohlenstoffatom, so schwächt sich das Drehungsvermögen mit dem Grösserwerden der Alkylgruppe ab — α -Methylpiperidin $[M]_D = 36.5$; α -Propylpiperidin $[M]_D = 19.94$.

Nach der eben besprochenen Gesetzmässigkeit sollte also beim Vertauschen der beiden am α -Kohlenstoff- respective am Stickstoff-Atom sitzenden Alkylgruppen eine Veränderung im Drehungsvermögen eintreten; dies ist auch der Fall: α -Propyl-N-methylpiperidin $[M]_D = 114.67$; α -Methyl-N-propylpiperidin $[M]_D = 141.4$.

Am meisten macht sich naturgemäss der Einfluss des dem Stickstoffatom angefügten Alkyls auf das optische Drehungsvermögen geltend beim Uebergang von sekundären Piperidinbasen zu tertiären; bei ihnen vergrössert sich der Ablenkungswinkel immer in ganz

¹⁾ Diese Berichte 32, 2520 [1899].