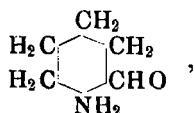


492. F. Haase und R. Wolffenstein: Zur Kenntniss der Hydroxylamine.

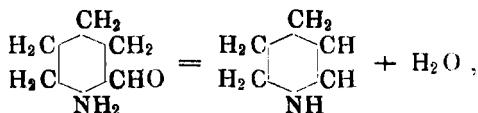
(Eingegangen am 21. Juli 1904.)

Vor längerer Zeit erhielt der Eine von uns¹⁾ durch Oxydation des Piperidins, C₅H₁₁N, mit Wasserstoffsuperoxyd einen basischen Körper von der Zusammensetzung C₆H₁₁NO.

Diese Base wurde nach ihrer Constitution als der normale Aminovaleraldehyd angesehen:



da sie beim Erhitzen unter Wasseraustritt das Piperidein bildete,



und überhaupt durch ihr ganzes Verhalten einen Aldehyd vorzustellen schien.

Diese Reaction mit Wasserstoffsuperoxyd wurde weiterhin auf eine Reihe von Piperidinbasen²⁾ übertragen, wobei sie gleichartig verlief, und dann auch auf die tertiären N-Alkylderivate des Piperidins ausgedehnt³⁾. Diese Letzteren nahmen ebenfalls glatt Sauerstoff auf; die entstandenen Verbindungen liessen sich aber zweifellos als Hydr-

oxylaminderivate:  charakterisiren, und zwar im Widerspruch mit anderweitigen Anschauungen⁴⁾.

Es war nun auffallend, dass bei tertiären Basen die Reaction ganz anders verlaufen sollte, als bei secundären. In einer weiteren Arbeit⁵⁾ über die Constitution des Aminovaleraldehyds traten dann auch Thatsachen zu Tage, die sich bei Annahme der Aminoaldehyd-Formel für den Körper nicht erklären liessen und Veranlassung zu der

¹⁾ Wolffenstein, diese Berichte 25, 2777 [1892]; 26, 2991 [1893].

²⁾ Diese Berichte 28, 1459, 2273 [1895].

³⁾ Wernick und Wolffenstein, diese Berichte 31, 1553 [1898]; Auerbach und Wolffenstein, diese Berichte 32, 2507 [1899].

⁴⁾ Merling, diese Berichte 25, 3123 [1892].

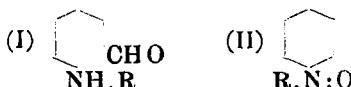
⁵⁾ Maass und Wolffenstein, diese Berichte 31, 2687 [1898].

Anschauung gaben, dass die Aminoaldehyde tautomer¹⁾ reagieren könnten, theils in dieser Form, theils als Piperidinoxide, also in der Form secundärer Hydroxylamine.

Als dann ferner Mamlock und Wolffenstein²⁾ zeigen konnten, dass durch Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf secundäre Amine der Fettreihe secundäre Hydroxylamine entstanden, die in jeder Beziehung den in der Piperidinreihe erhaltenen analog waren, stellte sich immer mehr die Notwendigkeit heraus, den Aminoaldehyd als Piperidinoxid anzusehen, und jetzt dürften durch die vorliegende Abhandlung die letzten Zweifel an der Richtigkeit dieser Anschauung verschwinden.

Nach diesen Untersuchungen ist das ganze Kapitel der Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf secundäre und tertiäre Basen in einheitlicher und übersichtlicher Weise aufgeklärt; aus secundären Aminen bilden sich secundäre Hydroxylamine, aus tertiären Aminen mit einfacher Stickstoffbindung tertiäre Hydroxylamine; gleichgültig, welcher speciellen Reihe die Ausgangsbasen angehören.

Der Entscheid über die vorliegende Frage wurde durch folgende Ueberlegungen erbracht: Wenn bei der Oxydation des Piperidins mit Wasserstoffsuperoxyd ein Aminoaleraldehyd entstünde, so muss dieser durch Einführung einer Alkylgruppe einen Alkylaminoaleraldehyd von der Constitution (I) liefern; ist dagegen das Piperidin in ein Piperi-



dinoxid übergeführt, so gelangt man durch Alkylierung zu Alkylpiperidinoxiden (II), deren Constitution zweifellos³⁾ feststeht.

In der That zeigten nun die durch Methylirung resp. Benzylirung des Piperidinoxids hergestellten Körper vollständige Ueber-einstimmung mit den schon früher durch Oxydation der *N*-Alkylpiperidine gewonnenen Alkylpiperidinoxiden. Bei der Alkylierung hat also das Piperidinoxid nach der Hydroxylaminformel und nicht nach der Formel eines Aminoaldehyds reagiert.

Eine weitere Thatsache, die zu der Feststellung der Piperidinoxid-formel führte, ergab die Untersuchung des auffälligen Verhaltens dieser Base gegen Schwefelkohlenstoff. Wie der Eine von uns nämlich gefunden

¹⁾ Wohl, diese Berichte 34, 1915 [1901].

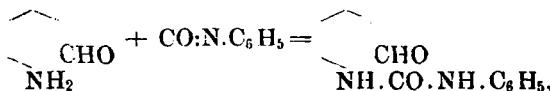
²⁾ Mamlock und Wolffenstein, diese Berichte 33, 159 [1900]; 34, 2499 [1901].

³⁾ Diese Berichte 31, 1553 [1898]; 32, 2517 [1899].

hatte¹⁾), bildet Schwefelkohlenstoff mit dem Piperidinoxid unter Abscheidung von Schwefel dasselbe Dithiocarbamat, wie mit dem Piperidin selbst. Um festzustellen, ob diese Reaction den Hydroxylaminen überhaupt typisch zukommt, haben wir sie auf Körper von unzweifelhaftem Hydroxylamincharakter übertragen und so am β -Diäthyl- und Dibenzyl-Hydroxylamin gezeigt, dass sie für die β -Dialkylhydroxylamine typisch ist. Also hat sich das Piperidinoxid auch bei dieser Reaction wie ein echtes Hydroxylaminderivat verhalten.

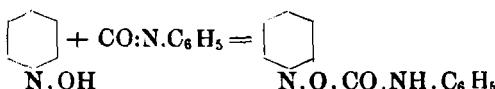
Um der Base weiterhin Gelegenheit zu geben, in ihrer Function als Aminoaldehyd in Wirksamkeit zu treten, falls sie dazu überhaupt fähig wäre, haben wir sie der Einwirkung von Gruppenreagentien auf die Amino- resp. die Aldehyd-Gruppe unterworfen. Doch trat weder mit Benzaldehyd noch mit *p*-Nitrophenylhydrazin eine Reaction ein.

Es lag nun noch folgende Möglichkeit vor: In einem Körper wie dem δ -Aminoaleraldehyd könnten sich eventuell die Amino- und die Aldehyd-Gruppe wechselseitig so beeinflussen, dass ihre Wirkung nach aussen hin gehindert würde. Daher wurde die eventuell vorhandene Aminogruppe festgelegt, damit der mögliche Einfluss der beiden Gruppen auf einander beseitigt und die Aldehydgruppe in ihren regelmässigen Reactionen nicht gestört würde. Zur Bindung der Aminogruppe wurde das Piperidinoxid mit Phenylisocyanat in eine Carbanilidoverbindung verwandelt. Reagiert das Piperidinoxid nun nach der Aminoaldehydsformel, so findet bei der Reaction mit Phenylisocyanat folgender Vorgang statt:



und es bildet sich ein Körper, der neben der Harnstoffgruppe noch ein freies Aldehydradical enthält.

Liegt dagegen in der Base ein Hydroxylaminkörper vor, so entsteht nach der Gleichung:

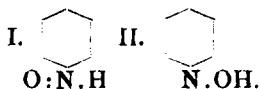


ein Carbanilidopiperidinoxid, wie auch in der That Beckmann²⁾ eine Carbanilidoverbindung der letzteren Form, das α -Carbanilido- β -dibenzylhydroxylamin, dargestellt hat. Diese Verbindung, $(\text{C}_7\text{H}_7)_2\text{N.O.CO:NH.C}_6\text{H}_5$, wurde auch zum Vergleich herangezogen und

¹⁾ Diese Berichte 31, 2687 [1898].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 56, 78.

erwies sich vollkommen analog dem von uns hergestellten Carbanilido-Piperidinoxid. Beide Verbindungen zeigen keine Reduktionskraft im Gegensatz zu ihren Stammkörpern¹⁾. Das ist wieder nur zu erklären, wenn das Piperidinoxid, und damit auch seine Carbanilidoverbindung, keine Aldehydgruppe enthält; die Letztere müsste mit ihren reducirenden Eigenschaften sonst auch in dem gebildeten Harnstoff wirksam bleiben. Auch das Verhalten gegen *p*-Nitrophenylhydrazin ist bei den beiden Verbindungen ein Gleiches, indem sie mit je einer Molekel dieses Körpers Hydrazone geben. In einen vom δ -Aminovaleraldehyd abgeleiteten Harnstoff, der also zugleich noch eine Aldehydgruppe hätte, wäre noch eine weitere Molekel *p*-Nitrophenylhydrazin eingetreten; das war aber nicht der Fall. Um unsere Auffassung über das Carbanilidoproduct, als das eines in der Hydroxylgruppe substituierten Piperidinoxids — mithin als einer dem α -Carbanilido- β -dibenzylhydroxylamin vollkommen analogen Verbindung —, weiter zu stützen, haben wir die Substanz reducirt. Hierbei zerfiel die Verbindung und zwar selbst bei Anwendung ganz gelinder Reduktionsmittel quantitativ in Anilin und Piperidin, ganz wie es der Constitutionsauffassung als Piperidinoxid entspricht. Demgegenüber muss noch einmal auf die *N*-Alkylpiperidinoxide hingewiesen werden, die durch Reduction glatt in *N*-Alkylpiperidine übergehen: ein strenger Beweis dafür, dass die Alkylgruppe hier mit dem *N*-Atom direct verbunden ist. Das Piperidinoxid hat demnach gegen Halogenalkyle in der Form I, gegen Phenylisocyanat in der Form II reagirt²⁾.



Experimenteller Theil.

Das Piperidinoxid wurde nach früheren Angaben des Einen von uns³⁾ dargestellt.

Benzylirung des Piperidinoxids.

Molekulare Mengen von Piperidinoxid (3.0 g) und Benzylchlorid (3.3 g) wurden in wasserfreiem Aether gelöst; nach mehrtagigem Stehen im Eisspind schied sich bei wiederholtem Zusatz kleinerer Mengen Aether ein sirupöses Product ab, das zur weiteren Reinigung in wenig Aceton gelöst und aus dieser

¹⁾ In der Literatur ist irrtümlich angegeben, dass β -Dibenzylhydroxylamin keine reducirenden Eigenschaften habe, s. weiter unten.

²⁾ Menschutkin, diese Berichte 28, 1398 [1895]; Wedekind, diese Berichte 32, 511 [1899].

³⁾ Diese Berichte 25, 2777 [1892].

Lösung sehr vorsichtig in der Kälte mit wasserfreiem Aether ausgefällt wurde. Es wurden so weisse Krystalle erhalten, die Fehling'sche Lösung nicht mehr reduciren: das sicherste Characteristicum für die Reinheit des entstandenen, salzauren **Benzylpiperidinoxys**.

0.2050 g Sbst.: 0.4778 g CO₂, 0.1562 g H₂O.

C₁₂H₁₈NOCl. Ber. C 63.3, H 7.9.

Gef. » 62.9, » 8.4.

Zum Vergleich wurde das Salz derselben Zusammensetzung herangezogen, das Auerbach¹⁾ aus seinem durch Oxydation des Benzylpiperidins hergestellten Benzylpiperidinoxyl erhalten hatte, es wird dort als ein Oel beschrieben. Aus dem nach den früheren Angaben hergestellten Benzylpiperidinoxyl gelang es aber jetzt, durch Eindampfen mit alkoholischer Salzsäure und Umkristallisiren aus Aceton und Aether (wie oben) das Salz im krystallisierten Zustande zu erhalten.

0.1915 g Sbst.: 0.4426 g CO₂, 0.1396 g H₂O.

C₁₂H₁₈NOCl. Ber. C 63.3, H 7.9.

Gef. » 63.0, » 8.1.

Um die Identität der auf beiden Wegen gewonnenen Körper noch sicherer zu stellen, haben wir ferner hergestellt: das Goldchloriddoppelsalz, das Pikrat (aus wässriger Lösung) und das Platindoppelsalz (aus alkoholischer Lösung). Die Schmelzpunkte der nach den beiden obigen Darstellungsweisen erhaltenen Producte waren identisch:

Base	148°	Golddoppelsalz . . .	79°
Salzaures Salz . .	135°	Pikrat.	128°

Reduction des Benzyl-piperidinoxys.

Die nach beiden Methoden erhaltenen Benzylpiperidinoxide (je 0.5 g) wurden auf dem siedenden Wasserbade mit Zink (je 3.5 g) und überschüssiger Salzsäure reducirt. Das Reactionsgemisch wurde mit Alkali übersättigt und mit Aether ausgeschüttelt. Die aus dem Aether durch Eindampfen mit Salzsäure gewonnenen salzauren Salze (je 0.4 g) wurden durch Lösen in absolutem Alkohol und Fällen mit Aether gereinigt.

I. Product der Beozylirung 0.1928 g Sbst.: 0.4804 g CO₂, 0.1562 g H₂O.
II. Product nach Auerbach 0.1834 g Sbst.: 0.4578 g CO₂, 0.1456 g H₂O.

C₁₂H₁₈NCl. Ber. C 68.1, H 8.5.

Gef. » 67.9, 68.0, » 8.7, 8.8.

Auch das so erhaltene salzaure Benzylpiperidin liess sich, entgegen früheren Angaben¹⁾, krystallisiert darstellen. Sein Schmelzpunkt liegt bei 178°. Aus der wässrigen Lösung des salzauren Salzes wurde das Platinchloriddoppelsalz hergestellt (Schmp. 191—193°).

¹⁾ Diese Berichte 32, 2517 [1899].

Methylierung des Piperidinoxys.

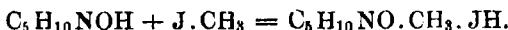
Die Darstellungsweise des *N*-Methylpiperidins musste zum Gegenstand einer längeren Untersuchung gemacht werden, da nach den früheren Angaben ein von Dimethylpiperidin freies Product nicht zu erhalten war¹⁾. Das *N*-Methylpiperidin wurde schliesslich nach dem folgenden Verfahren hergestellt:

Zu einer Lösung von Piperidin (34 g) in wasserfreiem Aether (200 ccm) wurde eine ätherische Jodmethylösung (28 g Jodmethyl in 200 ccm Aether) langsam und unter Kühlen hinzugefügt. Es schied sich dabei jodwasserstoffsaures Salz (42 g) ungefähr in der berechneten Menge aus. Die Hauptreaction sollte also nach folgender Formel verlaufen sein:



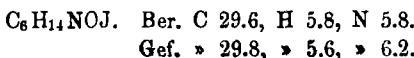
Von der ausgeschiedenen Krystallmasse wurde abgesaugt, und die freien Basen entzog man der ätherischen Lösung durch Schütteln mit verdünnter Salzsäure. Das unveränderte Piperidin konnte daraus als Benzoylverbindung entfernt werden. Das gebildete *N*-Methylpiperidin wurde dann mit Aether isolirt. Die Ausbeute betrug auch jetzt nur 20 pCt. der theoretischen, doch konnte der grösste Theil des unveränderten Piperidins zurückgewonnen werden.

In derselben Weise wie die Benzylirung des Piperidinoxys wurde auch die Methylierung vorgenommen:



Piperidinoxid (1.0 g) wird in wasserfreiem Aether (8 ccm) gelöst und zu der Lösung die molekulare Menge Jodmethyl (1.4 g) hinzugefügt. Nach ein-tägigem Stehen in der Kälte scheiden sich Krystalle des Jodmethylats ab, die, wie das Benzylproduct, durch Umkristallisiren aus Aceton und Aether so lange gereinigt werden, bis sie Fehling'sche Lösung nicht mehr reduciren.

0.1972 g Sbst.: 0.2160 g CO₂, 0.1069 g H₂O. — 0.1994 g Sbst.: 10.8 ccm N (160, 751 mm).



Auch das Jodmethylat muss aus der Acetonlösung äusserst vorsichtig mit wasserfreiem Aether gefällt werden, da es sonst ölig wird und verschmiert.

Platinchloriddoppelsalz: Schmp. 188°. Pikrat aus wässriger Lösung, Schmp. 176—178°.

0.1875 g Sbst.: 0.2861 g CO₂, 0.0825 g H₂O.

C₁₂H₁₈O₈N₄. Ber. C 41.9, H 4.6.

Gef. » 41.6, » 4.9.

¹⁾ Cahours, Ann. Chim. Phys. [3] 38, 76; Hofmann, diese Berichte 14, 666 [1881]; Ladenburg, Ann. d. Chem. 247, 254; 279, 344; diese Berichte 16, 2058 [1883]; Merling, Ann. d. Chem. 264, 310; Roser, diese Berichte 19, 1601 [1886].

Auch das durch Oxydation von *N*-Methylpiperidin erhaltene *N*-Methylpiperidinoxid liefert ein Pikrat vom Schmp. 176—178°, entgegen den früheren Untersuchungen¹⁾, bei denen offenbar kein ganz reines Material vorgelegen hatte.

0.1830 g Sbst.: 0.2795 g CO₂, 0.0823 g H₂O.
 $C_{13}H_{18}O_3N_4$. Ber. C 41.9, H 4.6.
 Gef. » 41.6, » 5.0.

Reduction der Jodmethylverbindung des Piperidinoxids.

Die Reduction der Jodmethylverbindung des Piperidinoxids kann zur Darstellung eines sehr reinen *N*-Methylpiperidins benutzt werden, und ist dies die *einwandfreieste* Darstellungsweise für ein reines Product.

Reines Jodmethylat (3 g) wurde mit Zink (15 g) und überschüssiger Salzsäure auf dem siedenden Wasserbade reducirt. Die reducirta Base wurde genau in derselben Weise wie das durch Reduction erhaltene Benzylpiperidin (vergl. oben) aus dem Reactionsgemisch gewonnen. Sie erwies sich durch die Eigenschaften ihrer Salze als *N*-Methylpiperidin.

Das salzsaure Salz ist sehr hygrokopisch; es schmilzt bei 185°. Das Pikrat ist in wässriger Lösung nicht ganz unlöslich. Das Goldsalz, aus wässriger Lösung gefällt, ist in Wasser ziemlich löslich. Das Platindoppelsalz wird aus absolut-alkoholischer Lösung erhalten.

0.1980 g Sbst.: 0.0643 g Pt.
 $(C_6H_{13}N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 32.1. Gef. Pt 32.1.

Die Schmelzpunkte der Salze stimmen mit den von Wernick²⁾ angegebenen überein, differiren aber von den von Merling³⁾ für die Salze des *N*-Methylpiperidins bestimmten und auch in Beilstein's Handbuch (IV, 5) übergegangenen Zahlen.

Schmelzpunkte der Salze des *N*-Methylpiperidins:

	Durch Reduct. erh.	Wernick	Merling
Pikrat	148°	145°	—
Goldsalz	201°, siutert bei 197°	197°	ca. 225°
Platinsalz	195—196°	193—194°	210—212°

Reaction des Schwefelkohlenstoffs mit secundären Hydroxylaminen.

Das Diäthylhydroxylamin⁴⁾, (C₂H₅)₂N.OH, wurde nach der von Mamlock und Wolfenstein⁵⁾ für das Dipropylhydroxylamin angegebenen Methode bereitet.

¹⁾ Wernick, loc. cit.

²⁾ loc. cit.

³⁾ Ann. d. Chem. 264, 322.

⁴⁾ Dunstan und Goulding, Journ. chem. Soc. 75, 11004.

⁵⁾ Diese Berichte 33, 159 [1900].

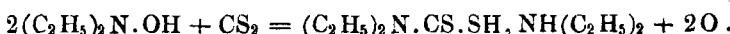
Diäthylamin (50 g) brachte man mit 3-prozentigem Wasserstoffsuperoxyd (920 ccm) bei gewöhnlicher Temperatur zusammen. Die Reaction war nach einem Tage beendet; unter 15 mm Druck liess sich die Base bei 51—54° überdestilliren. Die Ausbeute betrug 15 g.

Das Diäthylhydroxylamin (3 g) wurde dann mit überschüssigem Schwefelkohlenstoff $\frac{1}{2}$, Stunden lang gekocht. Nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs liess sich durch Extraction mit Aether eine Substanz vom Schmp. 83° in seideglänzenden, verfilzten Nadeln gewinnen.

0,2023 g Sbst.: 23,6 ccm N (19,5°, 745 mm).

$C_9H_{22}N_2S_2$. Ber. N 13,06. Gef. N 13,12.

Den gleichen Schmelzpunkt wie dieses diäthylidithiocarbaminsaure Diäthylamin hatte das aus Diäthylamin und Schwefelkohlenstoff direct hergestellte¹⁾ Product. Die Reaction war also nach der Formel verlaufen:



Der nach dem Extrahiren mit Aether ungelöst gebliebene Rest bestand aus reinem Schwefel (1,0 g) in einer Menge, die dem nach obiger Formel frei werdenden Sauerstoff äquivalent ist.

Das Dibenzylhydroxylamin wurde nach den Angaben von Schramm²⁾, Walder, Behrends und Leuchs aus salzaurem Hydroxylamin und Benzylchlorid hergestellt und durch Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser gereinigt.

0,1879 g Sbst.: 0,5409 g CO_3 , 0,1237 g H_2O . — 0,1830 g Sbst.: 0,5224 g CO_2 , 0,1187 g H_2O . — 0,2063 g Sbst.: 12,1 ccm N (23,8°, 751 mm).

$C_{14}H_{15}NO$. Ber. C 78,8, H 7,0, N 6,5.
Gef. » 78,5, 79,0, » 7,3, 7,3, » 6,5.

Die schön krystallisierte Base (Schmp. 124°) reducirt entgegen den früheren Angaben³⁾ Fehling'sche Lösung äusserst stark. Die irrigen Angaben sind wohl dadurch veranlasst, dass die Base in Wasser unlöslich ist und auf wässrige Fehling'sche Lösung nur bei anhaltendem Kochen einwirkt; ein Zusatz von wenigen Tropfen Alkohol oder Pyridin führt aber sofort die Reduction herbei. Um jeden Irrthum auszuschliessen, wurde die Substanz noch wiederholt aus heissem Alkohol umkrystallisiert; sämmtliche dabei erhaltenen Fractionen zeigten die gleiche Reduktionskraft.

¹⁾ Hofmann, diese Berichte 1, 171 [1868]; Grodski, diese Berichte 14, 2756 [1881].

²⁾ Schramm, diese Berichte 16, 2185 [1883]; Walder, diese Berichte 19, 1627 [1886]; Behrends und Leuchs, Ann. d. Chem. 257, 216.

³⁾ Ann. d. Chem. 257, 216.

Die Reaction mit Schwefelkohlenstoff erfolgte beim Dibenzylhydroxylamin schwerer als bei dem Diäthylhydroxylamin. Schwefelkohlenstoff wurde mit der dreifachen Menge Benzol vermischt in Anwendung gebracht. Nach zehnständigem Kochen wurde das Lösungsmittel verdunstet und der Rückstand mit absolutem Aether ausgezogen. Aus dem Aether krystallisierte dibenzylidithiocarbaminsaures Dibenzylamin vom Schmp. 82.5° aus.

0.1999 g Sbst.: 10.7 ccm N (18°, 749 mm).

$C_{23}H_{31}S_2N_2$. Ber. N 5.95. Gef. N 6.00.

Das direct aus Dibenzylamin und Schwefelkohlenstoff hergestellte Dithiocarbamat $(C_7H_7)_2N.CS.SH$, $NH(C_7H_7)_2$, sowie das Gemisch beider Producte zeigte den gleichen Schmelzpunkt. Nach der Extraktion mit Aether blieb wieder reiner Schwefel zurück.

Piperidinoxyl und Benzaldehyd.

Piperidinoxyl (0.3 g) liess man in alkoholischer Lösung auf die berechnete Menge Benzaldehyd (0.3 g) eine Stunde lang auf dem Wasserbade einwirken. Von der mit Salzsäure neutralisierten Lösung wurde der Alkohol abdestillirt und mit Aether unveränderter Benzaldehyd gewonnen. Das Piperidinoxyl blieb als salzaures Salz zurück und wurde durch Eindampfen quantitativ wieder erhalten.

Piperidinoxyl und *p*-Nitrophenylhydrazin.

Piperidinoxyl (0.3 g) wurde mit der berechneten Menge *p*-Nitrophenylhydrazin (0.46 g) zwei Stunden in alkoholischer Lösung erhitzt. Nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels wurde dem Rückstand das Piperidinoxyl mit wenig Wasser entzogen und als salzaures Salz zur Bestimmung gebracht. Das in Wasser schwer lösliche *p*-Nitrophenylhydrazin (Schmp. 156°) blieb quantitativ zurück.

Darstellung des Carbanilido-piperidinoxys, $C_5H_{10}N.O.CO.NH.C_6H_5$.

Molekulare Mengen von Piperidinoxyl (1.1 g) und Phenylisocyanat (1.32 g) wurden in Benzol (je 12 ccm) gelöst und nach Abkühlung der Lösungen zusammengegeben. Nach halbstündigem Stehen des Gemisches in der Kälte schieden sich weisse Krystalle aus. Schmp. 105—106°.

0.1983 g Sbst. 0.4773 g CO_2 , 0.1380 g H_2O . — 0.1993 g Sbst.: 21.8 ccm N (19°, 745 mm).

$C_{12}H_{16}O_2N_2$. Ber. C 65.45, H 7.27, N 12.71.

Gef. » 65.59, » 7.73, » 12.32.

Die Ausbeute war nahezu quantitativ, die Substanz reducirete weder Fehling'sches Reagens noch ammoniakalische Silberlösung.

Zum weiteren Vergleich wurde auch die Carbanilidoverbindung des Dibenzylhydroxylamins nach den Angaben von Beckmann¹⁾ aus Dibenzyl-

¹⁾ loc. cit.

hydroxylamin und Phenylisocyanat hergestellt (Schmp. 117°). Beide Verbindungen wurden mit *p*-Nitrophenylhydrazin zur Reaction gebracht. Als Lösungsmittel diente zweckmässig Alkohol, da die Carbanilidoverbindungen in Wasser unlöslich sind und bei einem Versuch, in essigsaurer Lösung¹⁾ zu arbeiten, nur Acetyl-*p*-nitrophenylhydrazin entstanden war. Diese letztere Verbindung bildet sich sogar schon, wie hier beiläufig bemerkt sein mag, bei zweistündigem Kochen von *p*-Nitrophenylhydrazin mit 10-procen-tiger Essigsäure.

0.1883 g Sbst.: 34.6 ccm N (19°, 774 mm).

$C_8H_9N_3O_3$. Ber. N 21.54. Gef. N 21.50.

Das Acetyl-*p*-nitrophenylhydrazin zeigt den von Hyde dafür gefundenen Schmelzpunkt (207°); es bildet gelblich-rothe Krystalle, die sich, wie angegeben, in Kalilauge mit blutrother Farbe lösen.

***p*-Nitrophenylhydrazinverbindung des Carbanilido-piperidinoxys, $C_5H_{10}N.O.C \begin{cases} \text{NH.} \\ \text{N.} \end{cases} C_6H_5 \begin{cases} \text{NH.} \\ \text{N.} \end{cases} C_6H_4.NO_2$.**

Carbanilidopiperidinoxyl (0.66 g) und die molekulare Menge *p*-Nitrophenylhydrazin (0.54 g) wurden in absolutem Alkohol (20 ccm) zwei Stunden gekocht. Durch Eingießen in Wasser schied sich das Hydrazon quantitativ als ein gelber, amorpher Körper ab, der nach dreimaligem Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser den Schmp. 211° hatte.

0.1843 g Sbst.: 31.4 ccm N (21°, 774 mm).

$C_{18}H_{21}O_3N_5$. Ber. N 19.72. Gef. N 19.73.

Auch wenn ein Ueberschuss des Hydrazins angewendet wurde, bildete sich dasselbe Hydrazon. Eine weitere Molekel trat nicht in die Verbindung ein.

***p*-Nitrophenylhydrazinverbindung des Carbanilido-dibenzylhydroxylamins, $(C_7H_7)_2N.O.C \begin{cases} \text{NH.} \\ \text{N.} \end{cases} C_6H_5 \begin{cases} \text{NH.} \\ \text{N.} \end{cases} C_6H_4.NO_2$.**

Die Hydrazonbildung ging in derselben Weise vor sich. Der Körper, der in der Wärme leicht verharzt, wird bei langsamem Ausfällen mit Wasser in der Winterkälte als Pulver erhalten, das nach mehrmaligem Lösen in Alkohol und Fällen mit Wasser den constanten Schmp. 209° hat und aus Aether in gelben Nadelchen krystallisiert.

0.1845 g Sbst.: 24.6 ccm N (18°, 749 mm).

$C_{27}H_{25}N_5O_3$. Ber. N 14.95. Gef. N 15.17.

Reduction des Carbanilidopiperidinoxys.

Die Verbindung (0.5 g) wurde mit Zink (4.0 g) und überschüssiger verdünnter Salzsäure reducirt. Die Reduction führte zu einer

¹⁾ Bamberger, diese Berichte 32, 1806, 1811 [1899].

Spaltung in Anilin und Piperidin. Aus der mit Kali genau neutralisierten Lösung liess sich das Anilin mit Aether isoliren. Der Aetherlösung wurde es mit Salzsäure entzogen und als salzaures Salz quantitativ gewonnen. Es wurde durch die charakteristischen Reactionen des Anilins erkannt. Aus stark alkalisch gemachter Lösung wurde dann das Piperidin ausgeäthert, das sich schon durch seinen Geruch zu erkennen gab. Es wurde als salzaures Salz isolirt und durch die Schmelzpunkte dieses Salzes (237°) und des Platindoppelsalzes (191°) identifizirt. Dieselbe quantitative Spaltung ging bei der Reduction mit schwefliger Säure und mit Natriumamalgam in salzsaurer Lösung vor sich.

Organisches Laboratorium der kgl. Techn. Hochschule Berlin.

493. R. Wackernagel und R. Wolffenstein: Ueber die Constitution des Sparteins.

[Vorläufige Mittheilung]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 27. Juni 1904 von R. Wolffenstein.)

Das Spartein, das Alkaloid des Besenginsters, ist noch recht lückenhaft untersucht. Man weiss nur aus den übereinstimmenden Angaben verschiedener Forscher¹⁾), dass es eine bitertiäre Base ist, und dass es einen Pyridinring enthält. Speciell hat F. B. Ahrens²⁾ in einer längeren Reihe von Untersuchungen für die Constitution des Sparteins noch Folgendes angegeben:

1. Das Spartein, $C_{15}H_{26}N_2$, ist eine ungesättigte Base, denn es liess sich zum Dihydrospartein, $C_{15}H_{28}N_2$, einer secundären Base, reduciren.

2. Das Spartein enthält am Stickstoff eine Methylgruppe, da es beim Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure Jodmethyl abspaltet unter gleichzeitiger Bildung von Norspartein.

3. Spartein bildet durch Einwirkung verschiedener Oxydationsmittel eine Reihe von Oxydationsproducten, von denen das durch Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd entstehende Dioxyspartein zwei Hydroxylgruppen enthält und sich in Dehydrospartein überführen lässt.

Von den übrigen Oxydationsproducten sei hier nur noch auf das von Ahrens genauer beschriebene Oxysspartein verwiesen, bezüglich

¹⁾ Pictet-Wolffenstein, Die Pflanzenalkaloide. 2. Auflage, S. 167.

²⁾ Diese Berichte 20, 2218 [1887]; 21, 825 [1888]; 24, 1095 [1891]; 25, 3607 [1892]; 26, 3035 [1893]; 30, 195 [1897].