

gebracht. Davon isoliert werden 2 Teststreifen feucht an die innere Glaswand geheftet und das auf Sauerstoff zu prüfende Gasgemenge in einer zugeschmolzenen Glaskugel eingebracht. Nun wird das Gefäß durch einen 3-fach durchbohrten Kautschukstopfen verschlossen, der Zu- und Ableitungshahnrohr sowie einen verschiebbaren, unten abgeplatteten Glasstab trägt. Je nach der Gefäßgröße wird 1—3 Stdn. sauerstoff-freier Stickstoff durch die Apparatur geleitet. Dann werden die Zu- und Ableitungshähne geschlossen und die Teststreifen mit der 1-[3.4-Dioxy-phenyl]-alanin-Lösung benetzt. Jetzt wird der Glasstab noch einmal probeweise verschoben und 1—2 Stdn. gewartet. Während dieser Zeit müssen die Teststreifen ungefärbt bleiben. Wird nur eine sehr geringe Sauerstoffmenge vermutet, so ist die Wartezeit bis zu 24 Stdn. zu verlängern. Nunmehr wird die Kugel mit Hilfe des Glasstabes zertrümmert. Je nach der vorhandenen Sauerstoff-Konzentration wird im Verlauf von 3 Min. bis zu 24 Stdn. die Schwärzung der Teststreifen einsetzen. Bei 0.9 Vol.-% Sauerstoff-Konzentration begann z. B. die Schwärzung nach 3 Min. Selbstverständlich kann statt durch Zertrümmerung der Glaskugel auch durch Einleiten das zu prüfende Gasgemisch in das Pulverglas gebracht werden.

Ich bin im Verein mit Hrn. cand. chem. H. Werner mit der Untersuchung des Wesens dieser Reaktion beschäftigt.

300. **Wilhelm Traube und Alfred P. Schulz: Über die Darstellung des β -Methyl-hydroxylamins mit Hilfe des hydroxylamin-iso-disulfonsauren Kaliums.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 19. Juni 1923.)

Wie vor einiger Zeit mitgeteilt wurde¹⁾, setzt sich das basische Kaliumsalz der Hydroxylamin-disulfonsäure, $\text{KO.N}(\text{SO}_3\text{K})_2$, mit Dialkylsulfaten und zahlreichen Halogenverbindungen in der Weise um, daß Salze substituierter Hydroxylamin-disulfonsäuren entstehen, aus denen bei der Spaltung α -Derivate des Hydroxylamins gewonnen werden können. In analoger Weise können aus dem basischen Kaliumsalz der Imido-disulfonsäure $\text{KN}(\text{SO}_3\text{K})_2$ substituierte Imido-disulfonsäuren und weiterhin Amine dargestellt werden²⁾.

Es war nun bekannt, daß das von Raschig³⁾ entdeckte hydroxylamin-iso-disulfonsaure Kalium, $(\text{KO}_3\text{S.O.})\text{NH.SO}_2\text{K}$, ebenfalls in ein drei Atome Kalium im Molekül enthaltendes basisches Salz, $(\text{KO}_3\text{S.O.})\text{NK.SO}_3\text{K}$ überführbar ist⁴⁾, und es war zu erwarten, daß auch dieses Salz mit Alkylsulfaten und Halogenverbindungen reagieren würde. Die dabei entstehenden Verbindungen mußten dann bei der Spaltung β -substituierte Hydroxylamine liefern. Das Kalium-hydroxylamin-iso-disulfonat war aber bis vor kurzem eine nur auf sehr umständlichem Wege darzustellende Verbindung, so daß seine Verwendung für die Gewinnung β -substituierter Hydroxylamine keinen Vorzug vor den bekannten Darstellungsweisen dieser Körper bedeutet hätte. Neuerdings hat jedoch F. Raschig

¹⁾ W. Traube, H. Ohlendorf und H. Zander, B. 53, 1477 [1920].

²⁾ W. Traube und M. Wolff, B. 53, 1493 [1920].

³⁾ B. 39, 245 [1906]. ⁴⁾ F. Raschig, loc. cit.

die Darstellung des Salzes in ingeniöser Weise so vereinfacht, daß es mit leichter Mühe auch in großen Mengen darstellbar ist. Hr. F. Raschig hat uns diese neue Darstellungsweise, von der er erst kürzlich in den »Berichten« Mitteilung gemacht hat⁵⁾, bereits vor längerer Zeit in zuvorkommendster Weise zur Verfügung gestellt und uns so die Durchführung der im Folgenden beschriebenen Versuche ganz außerordentlich erleichtert. Wir sagen Hrn. F. Raschig auch an dieser Stelle unseren besten Dank.

Für die Umsetzung mit Alkylsulfaten und organischen Halogenverbindungen erwies es sich als unnötig, das basische Kaliumsalz der Hydroxylamin-iso-disulfonsäure aus dem neutralen Salz erst rein darzustellen; vielmehr genügte es, das neutrale Salz in etwas mehr als einem Äquivalent wäßriger Kalilauge zu lösen. Eine derartige Lösung ist direkt für die Umsetzungen verwendbar, doch zeigte es sich, daß ein gewisser Überschuß an Alkali über die theoretisch berechnete Menge für das Gelingen der Versuche unerlässlich ist. Es wurde zunächst die Umsetzung der so gewonnenen Lösungen mit Dimethylsulfat und Methyljodid untersucht. Beide Alkylierungsmittel setzen sich rasch um, und das entstehende β -methyl-hydroxylamin-iso-disulfonsäure Kalium, $(\text{KO}_3\text{S.O.})\text{N}(\text{CH}_3)\cdot\text{SO}_3\text{K}$, ist leicht zu isolieren. Beim Kochen mit angesäuertem Wasser spaltet es sich gemäß der Gleichung:



in β -Methyl-hydroxylamin und Kaliumbisulfat. Die dabei als Zwischenprodukt entstehende Methyl-hydroxylamin-mono-sulfonsäure konnte noch nicht rein erhalten werden, so daß noch nicht festgestellt wurde, welche der beiden im Molekül verschieden gebundenen Sulfogruppen sich zuerst absplaltet.

Die Isolierung des β -Methyl-hydroxylamins aus der sauren Flüssigkeit verursachte zunächst Schwierigkeiten. Man verfuhr im Anfang so, daß man aus der Lösung durch Zusatz von Bariumchlorid die Schwefelsäure entfernte, das sehr stark saure Filtrat zur Trockne brachte und dem Rückstand das Methyl-hydroxylamin-Chlorhydrat durch Alkohol, in dem es leicht löslich ist, zu entziehen versuchte. Man erhielt nach dem Verdampfen des Alkohols auch einen dicken Sirup, der viel von dem gesuchten Chlorhydrat enthielt. Durch Verarbeitung des Rohproduktes konnten aber in keinem Falle mehr an reinem Salz erhalten werden, als 20% der theoretischen Ausbeute entsprach. Ähnlich unbefriedigend verliefen alle anderen Versuche, die darauf abzielten, das β -Methyl-hydroxylamin aus dem Reaktionsprodukt direkt in Form irgend eines seiner Salze herauszuarbeiten. Es scheint, als ob sich die Base beim langen Verweilen in einer sehr stark sauren Lösung allmählich zersetzt. Wir sehen davon ab, die Versuche hier im einzelnen zu beschreiben. Sehr viel besseren Erfolg hatten wir, als wir das bei der Spaltung des alkylierten Salzes entstehende β -Methyl-hydroxylamin durch Benzaldehyd zunächst in das in Wasser lösliche, der wäßrigen Lösung aber durch Äther oder Chloroform leicht entziehbare *N*-Methyl-benzaldoxim überführten und dieses, nachdem es gereinigt worden war, mit Hilfe einer geeigneten Säure — verwendet wurden Salzsäure, Schwefelsäure und Oxalsäure — wieder spalteten. Auf diesem weiter unten näher beschriebenen Wege gelingt

⁵⁾ B. 56, 206 [1923].

es, das β -Methyl-hydroxylamin in Gestalt seines Chlorhydrates in einer Ausbeute von 60—70% der Theorie — berechnet auf angewandtes hydroxylamin-iso-disulfonsaures Salz — zu gewinnen. Wir glauben, daß das so ausgearbeitete Verfahren nicht nur das bequemste und ergiebigste für die Darstellung des bisher schwer zugänglichen β -Methyl-hydroxylamins ist, sondern auch dasjenige, das mit den wohlfeilsten Ausgangsmaterialien arbeitet. Wir haben die uns zur Verfügung stehenden Mengen β -Methyl-hydroxylamin zunächst zur Darstellung einiger bisher noch nicht rein erhaltener Salze der Base wie des Sulfates, Oxalates und Pikrates benutzt. Über die mannigfachen Umsetzungen des β -Methyl-hydroxylamins, deren Studium wir begonnen haben, soll später berichtet werden.

Beschreibung der Versuche.

β -Methyl-hydroxylamin-iso-disulfonsaures Kalium.

a) Darstellung mit Hilfe von Methyljodid: 27 g (1 Mol.) Kaliumhydroxylamin-iso-disulfonat, dargestellt nach dem neuen Verfahren F. R. A. Schiffs, wurden mit 60 ccm 2-n. Kalilauge (1.2 Mol.) und etwa 80 ccm Wasser versetzt, wobei alsbald Auflösung des in Wasser allein schwer löslichen Salzes erfolgte. Einen Überschuß an Alkali zu nehmen, erwies sich als unbedingt erforderlich, da bei Zusatz der lediglich für die Entstehung des basischen Trikaliumsalzes berechneten Menge Alkali, d. h. von 1 Mol., im Verlaufe der Umsetzung mit dem Alkylierungsmittel die Flüssigkeit leicht saure Reaktion annimmt. Eintritt saurer Reaktion bedeutet aber unter allen Umständen ein Mißlingen des Versuches.

Zu der obigen stark alkalischen Lösung fügte man nun Methyljodid, in der für 1 Mol. berechneten Menge, das sich beim andauernden Schütteln innerhalb von 30 Min. in der Flüssigkeit löste. Man dampfte dann die Lösung im Vakuum ein und trocknete den Rückstand auf Ton. Er wurde schließlich in der 3-fachen Menge Wasser gelöst und die Lösung mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt. Das Kaliumsalz der Methyl-hydroxylamin-iso-disulfonsäure schied sich darauf in Gestalt winziger Rhomboeder ab. Die Ausbeute an reinem Salz entsprach etwa 50% der theoretisch möglichen.

b) Darstellung mit Hilfe von Dimethylsulfat: 54 g Kaliumhydroxylamin-iso-disulfonat werden mit 250 ccm — also wieder einem Überschuß — n-Kalilauge übergossen, wobei zunächst noch keine völlige Lösung erfolgt. Diese tritt erst ein, wenn sich die Flüssigkeit bei der darauffolgenden Reaktion spontan erwärmt. Zu dem stark alkalischen Gemisch fügt man nunmehr 25 g Dimethylsulfat, die beim Schütteln sehr rasch von der Flüssigkeit aufgenommen werden. Die nun entstandene homogene Flüssigkeit wird auf etwa 100 ccm eingedampft, wobei man darauf achten muß, daß nicht infolge lokaler Überhitzung die Lösung saure Reaktion annimmt, und ihr dann 100 ccm Alkohol zugesetzt. Das methylierte Salz scheidet sich darauf ab, und zwar frei von methylschwefelsauren Salzen.

0.5956 g Sbst.: 0.0957 g CO_2 , 0.0641 g H_2O . — 0.4652 g Sbst.: 19.4 ccm N (19°, 777 mm). — 0.3249 g Sbst.: 0.1975 g K_2SO_4 . — 0.3638 g Sbst.: 0.5947 g BaSO_4 .

$(\text{KO}_3\text{S.O.})\text{N}(\text{CH}_3).\text{SO}_3\text{K}$. Ber. C 4.27, H 1.07, N 4.94, K 27.60, S 22.63.

Gef. » 4.38, » 1.21, » 4.90, » 27.28, » 22.45.

Die Lösung des Salzes wird weder durch Silber-, noch Blei- oder Bariumsalze gefällt. Erwärmt man sie mit Säuren, so werden allmählich

beide Sulfogruppen als Schwefelsäure aus dem Molekül abgespalten. Zusatz von etwas Nitrit zu der sauren Lösung beschleunigt außerordentlich diese Schwefelsäure-Abspaltung.

Darstellung des *N*-Methyl-benzaldoxims
aus Methyl-hydroxylamin-iso-disulfonsaurem Kalium.

Für die Darstellung des *N*-Methyl-benzaldoxims und weiterhin auch des β -Methyl-hydroxylamins aus methyl-hydroxylamin-iso-disulfonsaurem Kalium kann man die Reindarstellung dieses letzten Salzes umgehen. Man verarbeitet vielmehr direkt die Lösung, die man nach der eben gegebenen Vorschrift bei der Einwirkung von Methylsulfat auf die mit der nötigen Menge Kalilauge versetzte Lösung des Kalium-hydroxylamin-iso-disulfonates erhält. Die in Lösung befindliche methylierte Disulfonsäure muß zunächst quantitativ gespalten werden, was man am raschesten in folgender Weise erreicht: Man dampft die bei der Verarbeitung von z. B. 54 g Hydroxylamin-iso-disulfonat nach den obigen Angaben erhaltene Lösung auf etwa 100 ccm ein, neutralisiert sie dann mit verd. Schwefelsäure und gibt von letzterer noch einen Überschuß von 2—3 ccm hinzu. Die Flüssigkeit wird jetzt im Ölbad erhitzt, indem man dessen Temperatur bis etwa 135° steigert. Unter diesen Umständen erfolgt die Spaltung der methylierten Disulfonsäure im Sinne der obigen Gleichung innerhalb von 20—30 Minuten. Man erkennt die Vollständigkeit der Spaltung daran, daß man eine Probe der Flüssigkeit mit überschüssigem Bariumchlorid versetzt und nach dem Abfiltrieren des Bariumsulfates das Filtrat prüft, ob es bei weiterem Kochen mit Säure, eventuell unter Zusatz von etwas Nitrit, weiteres Bariumsulfat abscheidet. Nach beendeter Spaltung neutralisiert man die abgekühlte Lösung mit Kalilauge und entfernt etwa hierbei ausfallendes Kaliumsulfat. In der Lösung ist jetzt im wesentlichen neben Kaliumsulfat nur das schwefelsaure Salz des β -Methyl-hydroxylamins enthalten. Man setzt nunmehr durch Zufügen einer kleinen Menge Alkali einen Teil der organischen Base aus ihrem Salz in Freiheit und läßt darauf in kleinen Anteilen zu der Flüssigkeit die nach der Menge des angewandten Isodisulfonates berechnete äquimolekulare Menge Benzaldehyd zufließen, indem man, unter Verwendung von Phenol-phthalein als Indicator, durch Zugabe von Kalilauge die infolge der Überführung des Hydroxylamins in das Oxim bald verschwindende alkalische Reaktion der Flüssigkeit immer wieder herstellt. Nach Zusatz allen Benzaldehyds filtriert man die Flüssigkeit, um etwa unverbrauchte Anteile des letzteren zurückzuhalten, durch ein nasses Filter und entzieht ihr durch 2-maliges Ausschütteln mit je 100 ccm Chloroform das *N*-Methyl-benzaldoxim. Das nach Verdampfen des Chloroforms verbleibende gelbliche Öl erstarrt beim starken Abkühlen sogleich krystallinisch. Man trocknet das Rohprodukt auf Ton im Exsiccator und reinigt es durch Umkrystallisieren aus Ligroin (Sdp. 90—95°). Das Oxim wird hierbei in einer Ausbeute erhalten, die 70—75% der theoretischen entspricht. Die Verbindung, die zuerst von H. Goldschmidt und E. Kjellin aus den Methylierungsprodukten des Iso-benzaldoxims rein dargestellt wurde, reduziert Fehlingsche Lösung nicht. Von wäßrigen Säuren wird sie, zumal beim Kochen, sehr rasch in Benzaldehyd und das die alkalische Kupferlösung bereits in der Kälte reduzierende β -Methyl-hydroxylamin zerlegt.

Darstellung der Salze des β -Methyl-hydroxylamins.

Zur Darstellung des β -Methyl-hydroxylamin-Chlorhydrates erhält man das Oxim mit verd. Salzsäure, indem man von dieser etwa nur 95% der für 1 Mol. berechneten Menge nimmt, so lange im Sieden, bis kein Benzaldehyd mit den Wasserdämpfen mehr weggeht, entzieht der Flüssigkeit das in ihr noch vorhandene Oxim durch Äther und dampft darauf die wäßrige Flüssigkeit auf dem Wasserbade ein. Das zunächst als Sirup zurückbleibende Chlorhydrat erstarrt beim Abkühlen zu eisblumenartigen Krystallen. Das sehr hygroskopische, zunächst auf Ton über Schwefelsäure getrocknete Salz kann durch Lösen in wenig Alkohol und Versetzen der Lösung mit Äther rein gewonnen werden. Den Schmelzpunkt des Salzes fanden wir bei 87°.

0.2298 g Sbst.: 0.1222 g CO₂, 0.1477 g H₂O. — 0.2749 g Sbst.: 39.1 ccm N (17°, 776 mm). — 0.3174 g Sbst.: 0.5424 g AgCl.

CH₅ON, HCl. Ber. C 14.37, H 7.29, N 16.77, Cl 42.46.

Gef. » 14.51, » 7.19, » 16.85, » 42.27.

Das neutrale Oxalat wurde in analoger Weise dargestellt, indem man das *N*-Methyl-benzaldoxim in wäßriger Lösung durch Kochen mit etwas weniger als der berechneten Menge Oxalsäure spaltete. Das Salz scheidet sich aus der konz. wäßrigen Lösung in langen Nadeln ab, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus wenig heißem Wasser bei 159° schmelzen. Das Salz ist auch in heißem Alkohol leicht löslich, löst sich aber kaum in Äther. Es zieht beim Liegen an der Luft nur langsam Feuchtigkeit an.

0.2096 g Sbst.: 0.2015 g CO₂, 0.1258 g H₂O. — 0.2008 g Sbst.: 25.8 ccm N (19°, 774 mm).

2 CH₅ON, H₂C₂O₄. Ber. C 26.08, H 6.57, N 15.27. Gef. C 26.23, H 6.72, N 15.09.

Das neutrale Sulfat des β -Methyl-hydroxylamins, durch Zersetzen des *N*-Methyl-benzaldoxims mit etwas weniger als der für $\frac{1}{2}$ Mol. berechneten Menge verd. Schwefelsäure in analoger Weise wie die eben beschriebenen Salze erhalten, schmilzt bei 130°. Es ist wie in Wasser, auch in heißem Methylalkohol leicht löslich und wie die meisten Salze der Base an der Luft zerfließlich.

0.1381 g Sbst.: 0.0625 g CO₂, 0.0799 g H₂O. — 0.2257 g Sbst.: 28.4 ccm N (21°, 764 mm). — 0.1487 g Sbst.: 0.1789 g BaSO₄.

2 CH₅ON, H₂SO₄. Ber. C 12.49, H 6.30, N 14.58, S 16.68.

Gef. » 12.35, » 6.47, » 14.45, » 16.52.

Zur Darstellung des Pikrats wurde eine alkohol. Lösung des freien *N*-Methyl-hydroxylamins verwendet, die man durch Zusatz der berechneten Menge Natrium-äthylat zu einer alkohol. Lösung des Chlorhydrats erhielt. Das Pikrat ist nicht hygroskopisch. Es löst sich leicht in heißem Wasser und Alkohol und wird zweckmäßig durch Umkrystallisieren aus letztem Lösungsmittel gereinigt, Schmp. 268°.

0.1222 g Sbst.: 0.1346 g CO₂, 0.0296 g H₂O. — 0.1174 g Sbst.: 20.7 ccm N (19°, 762 mm).

CH₅ON, C₆H₅O₇N₃. Ber. C 30.43, H 2.92, N 20.29. Gef. C 30.05, H 2.71, N 20.39.