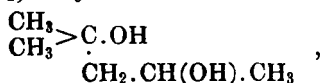
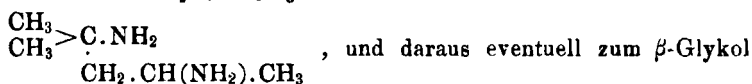
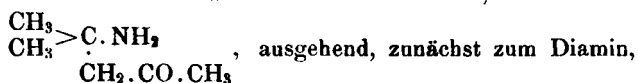


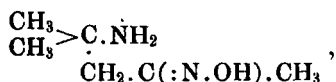
## 125. M. Kohn: Ueber das Oxim des Diacetonamins.

(Eingegangen am 8. März 1901.)

Die erst jüngst in diesen Blättern erschienene vorläufige Mittheilung von C. Harries<sup>1)</sup> »Ueber eine neue Darstellungsweise zweifach ungesättigter Kohlenwasserstoffe«, in der des Oxims des Diacetonamins Erwähnung gethan ist, veranlasst mich, da ich schon seit einiger Zeit mit dem Studium dieses Körpers beschäftigt bin, über die bisherigen Ergebnisse meiner, allerdings erst im Gange befindlichen Untersuchungen zu berichten, um mir dadurch das Recht der ungestörten Weiterarbeit zu wahren. In der Absicht, vom Diacetonamin,



zu gelangen, ist zunächst das Oxim des Diacetonamins,



dargestellt worden, das durch Reduction in das genannte Diamin übergeführt werden sollte.

Für die Darstellung des Oxims erwies sich die Einhaltung der folgenden Versuchsbedingungen als zweckmässig:

50 g Diacetonaminoxalat werden in 80 g Wasser durch Erwärmen im Wasserbad<sup>e</sup> gelöst, alsdann wird abgekühlt, wobei ein Theil des Salzes wieder ausfällt und eine völlig erkaltete Lösung von 46 g Aetzkali in der gleichen Gewichtsmenge Wasser allmählich hinzugegeben, wobei das freie Diacetonamin zur Abscheidung kommt. In das gesammte Gemisch lässt man nun 20 g Hydroxylaminchlorhydrat, gelöst in der gleichen Gewichtsmenge Wasser, unter häufigem Umschütteln einfließen, wobei das ölige Diacetonamin verschwindet. Dann wird zwölf Stunden stehen gelassen und mit Aether ausgezogen. Die vereinigten ätherischen Auszüge werden, nachdem sie mit Kaliumcarbonat getrocknet sind, vom Aether befreit und das zurückbleibende, dickflüssige Product im Vacuum destillirt. Unter einem Druck von 12 mm destillirt die gesammte Flüssigkeitsmenge von 120—122° (bei 17 mm von 133—135°) über und erstarrt fast momentan in der Vorlage und zum Theile auch im Kühlrohr zu einem compacten Krystallkuchen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 300 [1901].

Durch Umkrystallisiren aus reinem Ligoïn erhält man die Substanz in gut ausgebildeten, nadelförmigen Krystallen, die zu rosetten- und ährenförmigen Gebilden sich vereinigen. Die aus Ligoïn umkrystallisirte Substanz beginnt um 50°, etwas zu sintern, und ist bei 58° geschmolzen. Die Analysen des vacuumtrocknen Körpers ergaben:

0.1679 g Sbst.: 0.1635 g H<sub>2</sub>O, 0.3435 g CO<sub>2</sub>. — 0.1219 g Sbst.: 23.20 ccm N (17°, 750 mm). — 0.1913 g Sbst.: 36.75 ccm N (18°, 754 mm).

C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 55.38, H 10.77, N 21.54.

Gef. » 55.79, » 10.82, » 21.79, 22.01.

Die Molekulargewichtsbestimmungen, nach der Methode von Bleier-Kohn<sup>1)</sup> im Anilindampfe ausgeführt, ergaben:

0.0118 g Sbst. bewirkten eine Druckerhöhung von 139 mm Paraffinöl. (Constante für Anilin = 1490). — 0.0240 g Sbst. bewirkten eine Druckerhöhung von 277 mm Paraffinöl. (Constante für Anilin = 1490.)

Daraus berechnetes Molekulargewicht:

C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. 130. Gef. 126.5, 129.09.

Die in Wasser ziemlich lösliche Base zeigt schwachen Oximgeruch und liefert charakteristische Reactionen mit gewissen Metallsalzlösungen. Sie besitzt bei Siedehitze nur geringes Reductionsvermögen für Fehling'sche Lösung. Setzt man ihrer wässrigen Lösung Kupfersulfat zu, so resultirt eine tiefblaue Lösung. Beim Erwärmen ihrer wässrigen Lösung mit Silbernitratlösung erhält man einen Silber Spiegel. Setzt man zur überschüssigen wässrigen Lösung der Base Quecksilberchloridlösung, so erhält man eine weisse, käsige Fällung, die beim Umschütteln sich wieder löst. Setzt man hingegen zu überschüssiger Quecksilberchloridlösung eine wässrige Lösung der Base, so löst sich der ursprünglich entstandene Niederschlag in der Kälte nicht, wohl aber verschwindet er beim Erwärmen und fällt beim Erkalten wieder aus; doch lösen auch sehr geringe Mengen von verdünnter Salzsäure den Niederschlag in der Kälte.

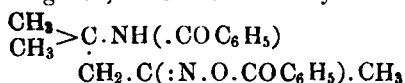
Das Pikrat des Aminoxims erhält man, wenn man eine heiss gesättigte Pikrinsäurelösung zu einer wässrigen Lösung von überschüssiger Base setzt, in citronengelben Täfelchen, die durch Auswaschen mit kaltem Wasser gereinigt werden können. Das Oxalat bildet sich, wann man die trockne, ätherische Lösung der Base mit einer gleichfalls trocknen ätherischen Lösung von wasserfreier Oxalsäure versetzt. Das mit Aether ausgewaschene Salz stellt, in dieser Weise bereitet, ein weisses Pulver dar, das an der Luft nicht zerfliesst.

Schliesslich sei noch das Verhalten des Diacetonaminoxims bei der Benzoylirung erwähnt, die nach der Methode von Schotten-Bau-

<sup>1)</sup> Monatshefte für Chemie, November 1899, zweite Mittheilung.

mann ausgeführt wurde. Zu diesem Zwecke wurde das Oxim in 10-procentiger Natronlauge gelöst und mit Benzoylchlorid geschüttelt, wobei unter Erwärmung ein Krystallkuchen zur Abscheidung kam, der, durch Auswaschen mit kaltem Wasser vom anhaftenden Alkali befreit, schliesslich aus verdünntem, heissem Alkohol umkrystallisirt wurde. Man erhält so feine Nadeln, die bei 121—123° schmelzen. Dieses Benzoylproduct eignet sich auch zum Nachweis geringer Mengen des Aminoxims, da selbst in verdünnten, wässrigen Lösungen der Base Natronlauge und Benzoylchlorid beim Schütteln eine krystallinische Fällung des Benzoylderivates liefern die nach dem Umkrystallisiren aus wässrigem Alkohol durch die Schmelzpunktsbestimmung identificirt werden kann.

Die Analysen ergaben, dass das Dibenzoylderivat



vorliegt.

0.1843 g Sbst.: 0.1101 g H<sub>2</sub>O, 0.4810 g CO<sub>2</sub>. — 0.1811 g Sbst.: 13.25 ccm N (17°, 762 mm).

C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 71.00, H 6.51, N 8.29.

Gef. » 71.17, » 6.63, » 8.51.

Gegenwärtig bin ich noch mit der genaueren Untersuchung des Diacetonaminoxims beschäftigt. Namentlich gedenke ich, sein Verhalten gegenüber salpetriger Säure, ferner die Einwirkung von Aldehyden, die Heintz<sup>1)</sup>, E. Fischer<sup>2)</sup> und Antrick<sup>3)</sup> beim Diacetonamin selbst erforscht haben, zu studiren. Ich möchte weiterhin die oben erwähnte Umsetzung des von Harries durch Reduction des Aminoxims dargestellten Diamins mit salpetriger Säure durchführen, da auch die Synthese dieses Diamins von mir beabsichtigt war.

Die vorstehende Mittheilung soll insbesondere bezwecken, dass Hr. C. Harries, in dessen eigentlichem Arbeitsplan die Darstellung ungesättigter Kohlenwasserstoffe liegt, die weitere Fortführung meiner Versuche mit dem von mir unabhängig von ihm bereits vor längerer Zeit und in einer anderen Absicht dargestellten Diacetonaminoxim nicht als einen unbefugten Eingriff in sein Arbeitsgebiet betrachten möge.

Wien, den 9. März 1901.

II. chemisches Universitätslaboratorium des Hofrathes Professor A. Lieben.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 178, 326; 189, 214; 191, 122; 193, 62.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 16, 2237 [1883]; 17, 1793 [1884].

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 227, 367.