

SONDERABDRUCK.

BERICHTE
DER
DEUTSCHEN
CHEMISCHEN GESELLSCHAFT.

JAHRGANG XXX. HEFT 12.

296. Oskar Piloty und Otto Ruff: Ueber die Reduction
des tertiären Nitroisobutylglycerins und das Oxim des Dioxycetons.

BERLIN 1897.

A. W. SCHADE'S BUCHDRUCKEREI (L. SCHADE)

STALLSCHREIBER-STRASSE 45/46

296. Oskar Piloty und Otto Ruff: Ueber die Reduction des tertiären Nitroisobutylglycerins und das Oxim des Dioxycetons.

[Aus dem I. chem. Laboratorium der Universität Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. O. Piloty.)

Vor einiger Zeit hat der Eine von uns¹⁾ Nitrosobenzol erhalten durch Einführung des Benzolsulfonsäurerestes in Phenylhydroxylamin und nachherige Abspaltung desselben mittels Alkali. Die analoge Reaction mit dem Benzylhydroxylamin durchgeführt, lieferte nicht Nitrosobenzyl oder Bisnitrosylbenzyl, wie erwartet wurde, sondern Benzaldoxim.

Aus diesen That-sachen wurde der Schluss gezogen, dass auf diesem Wege Nitrosoverbindungen nur aus solchen Hydroxylamin-derivaten gewonnen werden können, welche den Stickstoff an ein tertiäres Kohlenstoffatom gekuppelt enthalten.

Wir beabsichtigten, diese Reaction in der Fettreihe zu verfolgen. Hydroxylaminderivate mit Bindung zwischen Stickstoff und tertiärem Kohlenstoffatom aus der Fettreihe sind bis jetzt nicht bekannt gewesen. Unsere Versuche, auf dem von Beckmann²⁾, Berend und Leuchs³⁾, Kjellin⁴⁾ und anderen verfolgten Wege solche Hydroxylaminderivate darzustellen, führten wir mit tertiärem Butyljodid und -Chlorid, sowie mit Triphenylmethanbromid durch; sie scheiterten aber an der Unmöglichkeit, jene Halogenverbindungen mit dem β -Benzaldoxim in Reaction zu bringen. Das freie Hydroxylamin wirkte unter den verschiedensten Bedingungen auf die genannten Halogenverbindungen entweder gar nicht oder nur verseifend ein, indem die Carbinole oder in alkoholischer Lösung der Aethyläther des Triphenylmethancarbinols entstanden, neben einem basischen Hydroxylaminsalz⁵⁾. So blieb uns nur die Möglichkeit, durch Reduction tertiärer Nitroverbindungen zu den gewünschten Hydroxylaminderivaten zu gelangen, und dieser Weg erwies sich auch als erfolgreich.

Die für unsere Zwecke am nächsten liegende Verbindung, das tertiäre Nitrobutan, ist so schwer zugänglich, dass wir es vorzogen, von dem relativ leicht erhältlichen, von L. Henry⁶⁾ entdeckten Nitro-

1) Piloty, diese Berichte 29, 1559.

2) Beckmann, diese Berichte 22, 429 u. 1581.

3) Berend u. Leuchs, Ann. d. Chem. 257.

4) Kjellin, diese Berichte 26, 2377.

5) Dieses Salz hat die Zusammensetzung $(\text{NH}_2 \text{OH})_3 \cdot \text{HJ}$, schmilzt bei 103–104° und krystallisirt aus Alkohol in weissen glänzenden Blättchen mit abgestumpften Kanten.

6) L. Henry, Comptes rendus 121, 210.

isobutylglycerin anzugehen. Durch Einwirkung von Formaldehyd auf Nitromethan erhält man dasselbe nach der Vorschrift des Herrn Henry mit grösster Leichtigkeit. Die Reduction dieses Nitrokörpers mit sauren Reductionsmitteln führte zu dem Amin $(\text{CH}_2 \text{ OH})_3 \text{C} \cdot \text{NH}_2$; bei Anwendung von Natriumamalgam in neutraler Lösung dagegen liess sich die Reduction bei dem gesuchten Hydroxylamin $(\text{CH}_2 \cdot \text{OH})_3 \text{C} \cdot \text{NH}(\text{OH})$ aufhalten, wie dieses auch Wohl¹⁾, Bamberger²⁾, H. Wislicenus³⁾ u. A. unter ähnlichen Umständen gelungen ist.

Die Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf diesen Körper lieferte kein einheitliches fassbares Product, so dass wir vorläufig darauf verzichteten, auf diesem Wege zu einer aliphatischen Nitrosoverbindung zu kommen.

Mit salpetriger Säure wurde wohl ein Nitrosohydroxylamin erhalten, jedoch konnte bei der Zersetzung dieses Körpers das Auftreten einer Nitrosoverbindung nicht beobachtet werden. Auch andere Oxydationsmittel führten nicht zum Ziel.

Wir haben deshalb den anfänglichen Zweck unserer Untersuchung aufgeschoben, zumal die Einwirkung von Quecksilberoxyd auf das Hydroxylaminderivat derselben eine neue und überraschende Wirkung gab.

Bei dieser Oxydation wird eine Methylolgruppe abgespalten und es entsteht das Oxim des Dioxyacetons: $(\text{CH}_2 \cdot \text{OH})_2 \text{C} : \text{NOH}$.

Der Vorgang lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:
 $(\text{CH}_2 \cdot \text{OH})_3 \text{C} \cdot \text{NH}(\text{OH}) + 2 \text{O} = (\text{CH}_2 \cdot \text{OH})_2 \text{C} : \text{N} \cdot \text{OH} + \text{H} \cdot \text{COOH} + \text{H}_2 \text{O}$.

Dass die Substanz in der That diese Constitution besitzt, bewies eine andere von uns ausgeführte Synthese derselben aus der sogen. Glycerose, welche Fischer und Tafel durch Oxydation von Bleiglycerat mit Brom erhalten haben⁴⁾.

Der Vorgang, wie ihn obige Gleichung ausdrückt, ist um so eigenthümlicher, als man bei Kohlenwasserstoffverbindungen, die an tertiären Kohlenstoffatomen substituiert sind, häufig beobachtet hat, dass der Substituent mit Vorliebe entweder gemeinschaftlich mit dem Wasserstoff eines benachbarten Kohlenstoffatoms unter Bildung einer ungesättigten Verbindung austritt, oder durch Hydroxyl ersetzt wird (z. B. tertiäres Butyljodid). Nach diesen Erfahrungen hätte man auch in unserem Falle weit eher erwarten dürfen, dass sich die Stickstoffgruppe von ihrer früheren Bindungsstelle loslösen, als dass die Abspaltung einer Methylolgruppe erfolgen würde.

¹⁾ Wohl, diese Berichte 27, 1432, 1815.

²⁾ Bamberger, diese Berichte 27, 1347, 1548; 28, 245.

³⁾ H. Wislicenus, diese Berichte 28, 1323.

⁴⁾ Emil Fischer und Tafel, diese Berichte 21, 2636.

Wenn man von dem Osazon der Glycerose absieht, welches das Molekül des Dioxyacetons nicht mehr unverändert, sondern ein Oxydationsproduct derselben enthält, so ist das Oxim das erste einfache Derivat der Glycerose, welches bisher krystallisirt erhalten wurde.

Experimenteller Theil.

Tertiäres Isobutylglyceryl- β -hydroxylamin.
 (Methylol-2-hydroxylamino-2-propanediol-1.3.)
 $(\text{CH}_2 \cdot \text{OH})_3 \text{C} \cdot \text{NH}(\text{OH})$.

10 g tertiäres Nitroisobutylglycerin und 45 g krystallisirtes Aluminiumsulfat wurden in 300 ccm Wasser gelöst und allmählich unter tüchtigem anhaltenden Umschütteln bei 0° so lange mit 2.5-procentigem Natriumamalgam versetzt, bis 360 g des letzteren verbraucht waren. Die Flüssigkeit, welche während der ganzen Operation kein freies Natronhydrat enthalten darf, wegen des gebildeten Hydroxylaminderivates zum Schluss aber stark alkalisch reagirt, wurde vom Quecksilber abgegossen, von dem ausgeschiedenen Aluminiumhydroxyd durch Filtration befreit, auf $\frac{1}{4}$ des Volumens im Vacuum eingeeengt und dann mit dem dreifachen Volum Aether versetzt.

Von dem Natriumsulfat wurde abfiltrirt und darauf die Flüssigkeit im Vacuum völlig zur Trockne gebracht. Der Rückstand wurde viermal mit je 60 ccm absolutem Alkohol in der Hitze ausgezogen, wobei neben etwas Aluminiumsulfat das gesuchte Reactionsproduct nebst einer geringen Menge des schwefelsauren Salzes desselben in Lösung geht. Die Auszüge trüben sich beim Erkalten durch Abscheidung des letzteren; sie werden deshalb sofort mit der zur Fällung der Schwefelsäure eben hinreichenden Menge Baryumhydroxyd versetzt. Von dem ausgeschiedenen Baryumsulfat und Aluminiumhydroxyd abfiltrirt und im Vacuum eingedampft, hinterlässt nun die Flüssigkeit einen farblosen Syrup, welcher im Vacuum über Schwefelsäure innerhalb 1—2 Tagen farblose derbe Krystalle abscheidet. Zur völligen Reinigung wurden dieselben mit wenig kaltem absoluten Alkohol gewaschen und waren dann nach dem Trocknen über Schwefelsäure sofort rein. Die Ausbeute an reinem Product betrug bis zu 70 pCt. der Theorie.

Man kann diese Reduction auch mit Zinkamalgam und Aluminiumsulfat ausführen, doch hat die Ausbeute bei diesem Verfahren 40 pCt. der Theorie niemals überstiegen und überdies erforderte die Reduction das mehr, als Fünffache der Zeit.

Das Hydroxylaminderivat ist in Wasser sehr leicht, in Methylalkohol ziemlich leicht, in warmem absoluten Aethylalkohol, sowie Aceton ziemlich schwer, in Aether so gut wie unlöslich. Es wurde

aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und schießt aus diesem Lösungsmittel in gut ausgebildeten spitzen Prismen mit schrägen Endflächen an, die vielfach zwillingsartig durchwachsen sind und öfters rhombischen Habitus zeigen. Der Schmelzpunkt der reinen, über Schwefelsäure getrockneten Substanz ist 140° (corr.).

Die Verbindung bräunt Curcuma, bläut rothes Lakmuspapier, wirkt im Gegensatz zum freien Hydroxylamin auch auf Phenolphthaleïn, und fällt ebenso wie Hydroxylamin aus den Lösungen der meisten Metallsalze die Hydroxyde.

Sie schmeckt schwach süßlich und reducirt Fehling'sche Lösung schon in der Kälte sofort.

Krystallisirte Salze derselben mit Mineralsäuren konnten wir nicht erhalten, dagegen fanden wir ein charakteristisches Oxalat, welches weiter unten beschrieben werden soll.

Analyse: Ber. für $(\text{CH}_2 \cdot \text{OH})_3 \text{C} \cdot \text{NH}(\text{OH})$.

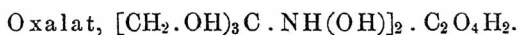
Procente: C 35.04, H 8.03, N 10.22.

Gef. » » 34.94, 35.09, » 7.84, 7.91, » 10.05, 10.22.

Die Molekulargewichtsbestimmung in Wasser ergab 133; berechnet 137.

Wie bemerkt, lieferte die Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf dieses Hydroxylaminderivat keine fassbaren Producte. Nur sei erwähnt, dass bei der Wechselwirkung dieser beiden Substanzen in warmer alkoholischer Lösung eine intensiv grünblaue Färbung auftritt, die darauf hindeuten scheint, dass vorübergehend in geringer Menge eine Nitroverbindung gebildet wurde. Eisenchlorid färbt die wässrige Lösung des Hydroxylaminderivates erst intensiv braun, später intensiv blau, welche Farbe sehr bald wieder verschwindet

Charakteristisch ist das



Bringt man die Base mit der berechneten Menge Oxalsäure in heisser alkoholischer Lösung zusammen, so scheidet sich beim Erkalten ein Syrup ab, der beim Digeriren mit Alkohol auf dem Wasserbade rasch krystallinisch wurde und sich dann aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisiren liess. Man erhält so das Oxalat in zarten, schillernden Blättchen, welche sehr regelmässig ausgebildete Rechtecke mit theilweise abgestumpften Kanten bilden.

Ueber Schwefelsäure getrocknet schmilzt das Salz gegen 141° unter lebhafter Zersetzung. Dasselbe ist in Wasser sehr leicht, in Aethyl- und Methyl-Alkohol ziemlich schwer löslich.

Die Analyse ergab auf das neutrale Oxalat stimmende Zahlen.

Analyse: Ber. für $[(\text{CH}_2 \cdot \text{OH})_3 \cdot \text{C} \cdot \text{NH}(\text{OH})] \cdot \text{C}_2 \text{O}_4 \text{H}_2$.

Procente: Oxalsäure 24.73.

Gef. » » 25.13, 25.18.

Bei den Versuchen, das saure Salz durch Anwendung überschüssiger Säure darzustellen, erhielten wir gleichwohl das neutrale Salz.

Das Pikrat, $(\text{CH}_2\text{.OH})_3\text{C.N(OH).C}_6\text{H}_5(\text{NO}_2)_2\text{.OH}$ erhält man aus den berechneten Mengen des Alkylhydroxylamins und Pikrinsäure durch Eindampfen der alkoholischen Lösung zunächst als Syrup, der aber nach einiger Zeit krystallinisch wird. Durch Umkrystallisiren aus Essigester erhält man es dann in kurzen, häufig zu Rosetten vereinten Prismen, die in Wasser und Alkohol sehr leicht, wenig in Aether und Benzol, leichter in Essigester und gar nicht in Ligroin löslich sind. Schmp. $113-114^\circ$ (corr.).

Analyse: Ber. für das Pikrat Procente: N 15.30.

Gef. » 15.32.

Nitrosoverbindung $(\text{CH}_2\text{.OH})_3\text{C.N(NO).OH}$.

1 g des β -Hydroxylaminderivates wurden in 7.3 ccm Normalsalzsäure gelöst und, gut gekühlt, mit 0.428 g Natriumnitrit, in 4 ccm Wasser gelöst, vermischt.

Nach dem Eindunsten im Vacuum über Schwefelsäure hinterblieb eine strahlig-krystallinische Masse, welche mit kaltem absolutem Alkohol ausgezogen wurde. Die vom Chlornatrium abfiltrirte Flüssigkeit wurde im Vacuum eingeengt, und aus der concentrirten Lösung schieden sich beim Erkalten ziemlich derbe, regelmässig ausgebildete, rhombische Tafeln aus. Auf dem Wasserbade lässt sich die Lösung ohne eine theilweise Zersetzung nicht eindampfen.

Die Substanz schmilzt, über Schwefelsäure getrocknet, gegen 147° unter lebhafter Zersetzung.

Analyse: Ber. für $(\text{CH}_2\text{.OH})_3\text{C.N(NO).OH}$.

Procente: C 28.91, H 6.03, N 16.86.

Gef. » 28.79, » 6.05, » 16.54.

Die Substanz ist in Wasser sehr leicht, in Methyl- und warmem Aethyl-Alkohol ziemlich leicht, in Aceton sehr schwer und in Aether fast gar nicht löslich. Fehling'sche Lösung reducirt sie auch beim Kochen nicht. Ihre Lösung reagirt und schmeckt sauer und setzt aus Carbonaten Kohlensäure, aus Acetaten Essigsäure in Freiheit. Die Liebermann'sche Reaction zeigt der Körper nicht. Bemerkenswerth ist seine relativ grosse Beständigkeit in freiem Zustand.

Wir haben diese Nitrosoverbindung dargestellt, um auf demselben Wege, auf welchem Wohl¹⁾ und Bamberger²⁾ vom Nitrosophenylhydroxylamin zum Nitrosobenzol gelangten, das Trimethylolnitrosomethan zu gewinnen. Leider ist es uns aber bis jetzt nicht gelungen, dieses Ziel zu erreichen.

¹⁾ Wohl, diese Berichte 27, 1432, 1815.

²⁾ Bamberger, diese Berichte 27, 1350, 1548; 28, 245.

Wird die Substanz mit verdünnten Säuren gekocht, so zersetzt sie sich unter lebhafter Stickoxydentwicklung, indem zu gleicher Zeit neben Stickoxyd auch Ameisensäure und Formaldehyd überdestilliren. Der Rückstand, von Säure befreit, liefert einen sich allmählich dunkler färbenden und Fehling'sche Lösung reducirenden Syrup, aus dem krystallisirte Producte nicht erhalten werden konnten.

Das Bleisalz, $[(\text{CH}_2.\text{OH})_3\text{C.N}(\text{NO}).\text{O}]_2.\text{Pb}$ erhält man durch Eindampfen äquivalenter Mengen der Nitrosoverbindung und Bleiacetat in wässriger Lösung zunächst als Syrup, welcher alsbald krystallinisch erstarrt. Aus wenig Wasser umkrystallisirt, bildet dasselbe rein weisse, wohl ausgebildete Nadeln, die in Wasser leicht, in Alkohol sehr schwer löslich sind. Dieselben zersetzen sich lebhaft gegen 195° .

Analyse: Ber. für $[(\text{CH}_2.\text{OH})_3\text{C.N}(\text{NO}).\text{O}]_2.\text{Pb}$.

Procente: Pb 38.43.

Gef. » » 38.39.

Alle andern Salze mit Schwermetallen sind in Wasser ebenfalls sehr leicht löslich.

W. Traube¹⁾ hat gefunden, dass für seine Isonitramincarbonsäuren die in der Stickstoffgruppe esterificirten Derivate charakteristisch sind. Wir stellten deshalb den Methyl ester $(\text{CH}_2.\text{OH})_3\text{C.N}(\text{NO}).\text{OCH}_3$ her.

Zwei Gramm der Nitrosoverbindung wurden in Wasser gelöst, mit der berechneten Menge Kaliumcarbonat neutralisirt und dann mit der ebenfalls berechneten Menge Silbernitrat und Jodmethyl versetzt und tüchtig umgeschüttelt. Nach einiger Zeit wurde von dem Jodsilber abfiltrirt; in das Filtrat leitete man etwas Schwefelwasserstoff, um die geringen Mengen noch gelösten Silbers zu entfernen, dann filtrirte man wieder, dampfte im Vacuum ein und zog den Rückstand mit warmem absoluten Alkohol aus. Beim Eindampfen des Alkohols erscheint der Ester in Säulchen oder Stäbchen mit beiderseits aufgesetzten Pyramiden, die sich aus absolutem Alkohol leicht umkrystallisiren lassen. Ausbeute: 1.4 g

Der Ester schmilzt bei $158-160'$ (corr.) und beginnt dann, sich langsam zu zersetzen. Er ist sehr leicht löslich in Wasser, nicht schwierig in Alkohol, etwas auch in Aether.

Analyse: Ber. für $(\text{CH}_2.\text{OH})_3\text{C.N}(\text{NO}).\text{OCH}_3$.

Procente: C 33.33, H 6.67, N 15.55.

Gef. » » 33.07, » 6.79, » 15.42.

Bei dem Versuche, das Nitrosohydroxylamin mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung zum entsprechenden Hydrazinderivat zu reduciren, erhielten wir zwar einen in der Hitze stark reducirenden Syrup, krystallisirte Producte aber konnten wir dabei nicht bekommen.

¹⁾ Diese Berichte 29, 2730.

Am interessantesten von allen Umsetzungen des Hydroxylamin-derivats i-t, wie schon erwähnt, diejenige mit Quecksilberoxyd.

Das Product dieser Reaction ist das

Oxim des Dioxyacetons. $(\text{CH}_2 \cdot \text{OH})_2 \text{C} : \text{NOH}$.

4 g Methylol-2-hydroxylamino-2-propandiol-1.3 wurden in 100 cem Alkohol gelöst und bei 50–60° unter beständigem Schütteln mit soviel aufgeschlämmtem Quecksilberoxyd versetzt, bis bei erneutem Zusatz das letztere nicht mehr reducirt wurde. Dabei tritt ein intensiver Geruch nach Formaldehyd auf. Von dem Quecksilberoxyd wurde abfiltrirt und das Filtrat im Vacuum verdampft. Es hinterblieb ein farbloser Syrup, welcher nach einigem Stehen über Schwefelsäure krystallinisch erstarrte. Die Krystalle wurden durch Aufstreichen auf Thon von der noch anhängenden Mutterlauge befreit und aus wenig Alkohol oder aus Essigester umkrystallisirt. Aus ersterem Lösungsmittel erscheint das Dioxyacetoxim in spitzen Pyramiden, die oft concentrisch zusammengelagert sind.

Die Ausbeute an reinem Product betrug 50–60 pCt der Theorie.

Der Schmelzpunkt des über Schwefelsäure getrockneten Oxims liegt bei 84° (corr.), während es sich erst bei erheblich höherer Temperatur zersetzt.

In Wasser und Methylalkohol ist die Verbindung sehr leicht, in Aethylalkohol, warmem Essigester und Aceton ziemlich leicht, und in Aether sehr schwer löslich. Der Geschmack ist süßlich.

Analyse: Ber. für $(\text{CH}_2 \cdot \text{OH})_2 \text{C} : \text{NOH}$.

Procente: C 34.29, H 6.66, N 13.33.

Gef. > > 34.56, 34.59, > 6.74, 6.75, > 13.22.

Fehling'sche Lösung wird in der Kälte von dem Oxim nicht reducirt, sondern die Farbe der Flüssigkeit schlägt nur in Violett um; hingegen wird sie in der Wärme reducirt und wenn sie zuvor mit Säuren gekocht war.

Durch überschüssiges Phenylhydrazin wurde aus dem Oxim ein Osazon erhalten, das sich beim Erkalten der Reactionsflüssigkeit als gelbbraunes Oel abschied und alsbald zu fein verfilzten, hellgelben Nadelchen erstarrte. Aus Benzol umkrystallisirt erhält man das Osazon in schönen, gelben, prismatischen, stark glänzenden Blättchen, wie sie E Fischer und Tafel¹⁾ beschrieben haben. Dieselben schmelzen bei raschem Erhitzen bei 131° und zersetzen sich zwischen 160–170°.

Demnach ist das Osazon identisch mit dem von Fischer und Tafel aus Glycerose erhaltenen.

¹⁾ E. Fischer und Tafel, diese Berichte 20, 3386.

Analyse. B. r. für $C_3H_4O(N_2HC_6H_5)_2$.

Procente: C 67.16, H 5.97, N 20.89.

Gef. » » 67.31, » 6.19, » 20.70

Dioxyacetoxim aus Glycerose.

Zur Darstellung des Oxims aus der Glycerose ist es nicht nöthig, letztere zu isoliren.

Zu der alkoholisch-ätherischen Lösung derselben, welche bei Anwendung von 1000 g Bleiglycerat ein 58 g Traubenzucker entsprechendes Reductionsvermögen besitzt, giebt man eine alkoholische Hydroxylaminlösung, welche nach der Vorschrift von Wohl ¹⁾ aus 72.5 g Hydroxylaminchlorhydrat dargestellt ist. Beim Zusammengiessen der gekühlten Hydroxylamin- und Glycerose-Lösungen trübt sich die Flüssigkeit unter schwacher Erwärmung milchig, und es scheidet sich etwas bleihaltige, weisse Substanz ab, von welcher man abfiltrirt. Das klare Filtrat wird im Vacuum zum dünnflüssigen Syrup eingedampft. Der letzte Rest von Flüssigkeit und etwas überschüssiges Hydroxylamin werden im Exsiccator über Schwefelsäure entfernt. So erhält man einen fast farblosen Syrup, der bitter-süss schmeckt und nach dem Eintragen einiger Kryställchen des auf dem andern Wege erhaltenen Oxims alsbald krystallisirt. Nach einigen Tagen wird der Krystallbrei auf Thon gestrichen. Erst wenn das Oxim auf dem Thon völlig getrocknet ist, kann es aus Essigester oder wenig Alkohol umkrystallisirt werden, andernfalls krystallisirt es nicht wieder aus. Aceton scheint nicht ohne Einwirkung auf das Oxim zu sein; denn beim Eindampfen färbt sich die Acetonlösung dunkel und scheidet kein Oxim mehr ab. Die Ausbeute ist eine relativ erhebliche. Aus 1000 g Bleiglycerat erhält man etwa 40 g Glycerosoxim. In Wirklichkeit ist die Ausbeute an Oxim noch etwas grösser; denn extrahirt man die Thonstücke, welche zum Aufsaugen des Syrup von den Oximkrystallen gedient hatten, mit absolutem Alkohol und dampft diese Lösung im Vacuum ein, so resultirt ein schwach gelber Syrup, der nach mehrwöchentlichem Stehen wiederum eine nicht unbeträchtliche Menge krystallisirten Oxims liefert. Aus dem schliesslich bleibenden Syrup kann durch sehr wenig alkoholhaltigen Aether eine weitere Quantität Oxim isolirt werden. Durch alle diese Extractionen konnte die Ausbeute auf ca. 45 g pro 1000 g Bleiglycerat gebracht werden.

Fischer und Tafel haben durch Anlagerung von Blausäure ²⁾ an die von ihnen aus Bleiglycerat gewonnene Glycerose und nachherige Verseifung des Nitrils eine so reichliche Menge Trioxysobuttersäure gewonnen, dass sie daraus den Schluss zogen, wenn in dem von ihnen erhaltenen Syrup überhaupt Glycerinaldehyd enthalten

¹⁾ Diese Berichte 21, 2636.

²⁾ E. Fischer und Tafel, diese Berichte 22, 106.

wäre, so könnte dies in nur untergeordneter Menge der Fall sein, und die Ausbeuten, welche wir an Oxim erhielten, bestätigen diese Annahme vollkommen.

Das aus der Glycerose erhaltene Oxim zeigt den Schmp. 84° corrig. (über Schwefelsäure getrocknet).

Analyse: Ber. für $(\text{CH}_2 \cdot \text{OH})_2\text{C} : \text{NOH}$.

Procente: N 13.33.

Gef. » 13.20.

Das äussere Aussehen des aus Alkohol umkrystallisirten Productes lässt endlich keinen Zweifel darüber, dass der Körper identisch ist mit dem von uns zuvor beschriebenen Product. Aus Alkohol oder Essigester krystallisirt es in zu Drusen oder harten Krusten vereinten spitzen Pyramiden.

Das Oxim spaltet, wie es scheint, mit Mineralsäuren Hydroxylamin ab, was man leicht daran erkennen kann, dass die in der Kälte Fehling'sche Lösung nicht reduirende wässrige Oximlösung diese Reductionsfähigkeit nach kurzer Behandlung mit verdünnter Schwefel- oder Salz-Säure in gelinder Wärme erlangt. Das Dioxyceton aus einer so behandelten Lösung zu isoliren, ist uns bis jetzt noch nicht gelungen.

Bei dem Versuch, das Oxim zu dem entsprechenden Amin zu reduciren, benutzten wir zunächst das Verfahren, welches Tafel¹⁾ zuerst bei der Reduction der Hydrazone anwandte und welches später Goldschmidt²⁾ auf die Reduction der Oxime übertrug, nämlich Natriumamalgam und Eisessig.

Statt des erwarteten Amins erhielten wir indessen hauptsächlich Isopropylamin neben einer geringen Menge Syrup, aus welchem krystallisirte Producte zu gewinnen uns nicht gelang. — Unseres Wissens ist dies der erste Fall, bei welchem in der Zuckergruppe durch Natriumamalgam die Alkoholgruppen durch Wasserstoff ersetzt wurden.

3 g Oxim wurden in 30 g Alkohol gelöst und allmählich 50 g 3 proc. Natriumamalgam eingetragen. Dabei wurde durch Eintropfen von 14 g Eisessig stets für schwach saure Reaction gesorgt. Die Flüssigkeit wurde dann mit der berechneten Menge Natronlauge alkalisch gemacht und im Vacuum eingedampft. Das alkoholische Destillat wurde mit Salzsäure zur Trockne gebracht. Es hinterblieb ein Chlorhydrat, das in Nadeln krystallisirte und hygroskopisch war. Das trockene Salz zeigte das Aussehen und den Schmelzpunkt des Isopropylaminchlorhydrats $153-155^{\circ}$. Das Platinchloriddoppelsalz krystallisirte aus Alkohol in goldglänzenden Schüppchen. Die Ana-

¹⁾ J. Tafel, diese Berichte 19, 1924.

²⁾ Goldschmidt, diese Berichte 19, 3232.

lyse bestätigte seine Identität mit dem platinchlorwasserstoffsäuren Isopropylamin.

Analyse: Ber. für $[(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}]_3 \cdot \text{PtCl}_4$.
 Procente: Pt 36.87,
 Gef. > > 36.65, 36.81.

Bei Anwendung von Natriumamalgam und Aluminiumsulfat ist es uns jedoch gelungen, das zum Dioxyacetoxim gehörige Amin, $(\text{CH}_2 \cdot \text{OH})_2\text{CH} \cdot \text{NH}_2$, neben etwas Isopropylamin und Ammoniak, als Sulfat zu isoliren. Da dieses jedoch ausserordentlich hygroskopisch und kaum krystallisirt zu erhalten ist, führten wir es in das Chlorhydrat über, welches, weniger hygroskopisch, beim Stehen über Schwefelsäure nach kurzer Zeit in langen Nadeln krystallisirt. Die Krystalle lassen sich aus absolutem Alkohol, worin sie ziemlich leicht löslich sind, umkrystallisiren und erscheinen daraus wieder in büschel- bis sternförmigen, meist concentrisch vereinigten, spitzen, lanzettlichen Blättchen, die ziemlich hygroskopisch sind, und nach sorgfältigem Trocknen über Schwefelsäure bei $95-97^\circ$ schmelzen.

Analyse: Ber. für $(\text{CH}_2 \cdot \text{OH})_2\text{CH} \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$.
 Procente: Cl 27.84, N 10.84, C 28.24, H 7.85.
 Gef. » » 27.90, » 10.82, » 28.22, » 8.16.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass man auf diesem Wege von den Oximen der Zuckergruppe überhaupt zu den entsprechenden Aminen gelangt und Versuche in dieser Richtung sind bereits im Gange.

Aus dem Nitroisobutylglycerin von Henry haben wir das Aminoisobutylglycerin erhalten. Die chlor- und jodwasserstoffsäuren Salze derselben zeichnen sich durch grosses Krystallisationsvermögen aus. Das jodwasserstoffsäure Salz z. B. krystallisirt aus Alkohol in farblosen, derben, sechsseitigen Tafeln, welche $\frac{1}{2}$ Molekül Krystallalkohol enthalten. Die über Schwefelsäure im Vacuum getrocknete Substanz schmilzt bei $188-189^\circ$ (uncorrig.).

Die freie Base krystallisirt aus Alkohol in derben Nadeln vom Schmp 167.5° (uncorr.).

Die genaue Beschreibung dieser Amidoalkohole soll in einer späteren Mittheilung gegeben werden.

