478. C. Harries und Fritz Lehmann:
Ueber Einwirkung von Hydroxylamin auf Phoron.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 1. November.)

Im letzten Heft der Gazz. chim.¹⁾ hat Hr. Gaetano Minunni eine Untersuchung über Einwirkung von Hydroxylamin auf Ketone vom Typus $RCH:CH.CO.CH:CHR$ veröffentlicht. Hr. Minunni hat augenscheinlich übersehen, dass wir bereits am Anfang dieses Jahres eine Abhandlung über ein Thema fast gleicher Art, nämlich die Einwirkung von Hydroxylamin auf Phoron²⁾, bekannt gemacht haben.

Wir glauben nun, dass die Verbindungen von Hydroxylamin mit Dibenzalaceton eine ähnliche Constitution besitzen, wie diejenigen von Hydroxylamin mit Phoron, und sehen uns deshalb genöthigt, die Ergebnisse unserer weiteren Untersuchungen, die sich mit der Constitution derselben beschäftigen, mitzutheilen, obwohl sie noch nicht ganz abgeschlossen sind.

In unserer früheren Abhandlung haben wir dargelegt, aus welchen theoretischen Gesichtspunkten wir dazu gekommen sind, die Reaction zwischen Hydroxylamin und ungesättigten Ketonen abweichend von der bisher üblichen Methode zu erklären. Wir gaben ihr in folgenden Gleichungen Ausdruck:

Eine Anzahl Forscher sind bei dem Versuche, Oxime ungesättigter Ketone darzustellen, auf Schwierigkeiten gestossen. So konnten Koenigs und Eppens³⁾ bei Einwirkung von Hydroxylamin auf Isophoron ein reines Oxim nicht isoliren. W. Kerp⁴⁾ fand in dem Product, welches er aus Hydroxylamin und Isophoron erhielt, über 3 pCt. Stickstoff zu viel, was darauf hindeutet, dass hier zwei Hydroxylamingruppen eingetreten sind.

In einer Reihe von Fällen entstanden bei der Reaction zwischen Hydroxylamin und ungesättigten Ketonen Körper, welche — in Alkalien unlöslich — keine Acetylverbindungen lieferten und sich beim Kochen mit Säuren nicht in die Componenten spalteten.

So erhielten Gattermann und Stockhausen⁵⁾ aus dem Keton $C_6H_5.CH:CH.CO.C_6H_4.O.C_2H_5$ und Hydroxylamin eine Ver-

¹⁾ Gazz. chim. **27** [II], 263—76; C. 97, Bd. II, 900.

²⁾ Diese Berichte **30**, 231.

³⁾ Diese Berichte **25**, 263.

⁴⁾ Ann. d. Chem. **290**, 123.

⁵⁾ Diese Berichte **25**, 3356.

bindung, der sie in Anbetracht ihrer Beständigkeit folgende Constitution zuertheilten:

Knoevenagel und Weissgerber¹⁾ wiesen darauf dem Hydroxylaminderivat des Benzylidendesoxybenzoins wegen gleicher Eigenschaften die analoge Formel zu:

Auch Garelli²⁾ erhielt aus 1.3-Dimethyl-4-benzylidencyclohexenon mittels Hydroxylamin einen ähnlichen Körper.

Knoevenagel hat dann später in Gemeinschaft mit Renner³⁾ diese Beobachtung verallgemeinert und an mehreren Beispielen gezeigt, dass Ketone von der allgemeinen Formel

mit Hydroxylamin unter Ringschliessung reagiren, sodass hierbei Verbindungen von der Constitution

entstehen⁴⁾.

Bestätigungen der vorhin von uns ausgesprochenen Ansicht über den Reactionsverlauf zwischen Hydroxylamin und $\alpha\beta$ -ungesättigten Ketonen sind von F. Tiemann⁵⁾ einerseits und D. Vorländer und Kalkow⁶⁾ andererseits erbracht worden. Ersterer zeigte, dass das Isocampherphoron mit zwei Molekülen Hydroxylaminen reagire; dem Körper, der dabei entsteht, legte er folgende Formel bei:

Wir glauben indessen, dass diese Verbindung, nach den Erfahrungen, welche wir beim Phoron gemacht haben, folgendermaassen formulirt werden muss:

¹⁾ Diese Berichte **26**, 440.

²⁾ Diese Berichte **26**, 603.

³⁾ Diese Berichte **28**, 2995.

⁴⁾ siehe auch Claus, Journ. f. prakt. Chem. **54**, 405—414.

⁵⁾ Diese Berichte **30**, 251.

⁶⁾ Diese Berichte **30**, 2270.

Bei der weiteren Untersuchung der Einwirkung von Hydroxylamin auf Phoron hat sich Folgendes herausgestellt:

konnte nicht isolirt werden.

Behandelt man Phoron in absolut alkoholischer Lösung mit Hydroxylamin, so bildet sich in der Kälte stets das Dihydroxylamin-derivat:

In der Wärme bei Gegenwart von Wasser und freiem Alkali gewinnt man dessen Anhydrid von folgender Constitution:

Wendet man auf 1 Mol. Phoron nur 1 Mol. Hydroxylamin an, so entsteht, je nachdem in der Kälte oder in der Wärme gearbeitet wird, immer eine dieser beiden Verbindungen überwiegend, und es bleibt die Hälfte des Phorons unangegriffen.

Die Constitution dieser beiden Körper und ihr Zusammenhang mit einander erhellt daraus, dass das Dihydroxylamin beim Kochen seiner alkalischen oder salzsauren Lösung in das Anhydrid übergeführt wird. Letzteres wird durch Reduction mit Zinkstaub und Salzsäure in der Kälte in das Triacetondiamin, welches schon W. Heintz¹⁾ untersucht hat, übergeführt:

Beim Kochen mit Wasser spaltet dasselbe leicht Ammoniak ab und verwandelt sich in Triacetonamin:

Reducirt man das Dihydroxylamin und sein Anhydrid mit Natriumamalgal in saurer Lösung, so gehen beide Verbindungen in das

¹⁾ Ann. d. Chem. 203, 336.

gleiche Triacetonalkdiamin über, welches auch durch Reduction des Triacetondiamins direct erhalten werden kann:

In unserer ersten Abhandlung haben wir das Triacetonhydroxylamin beschrieben; bei wiederholten Versuchen, dasselbe darzustellen, fanden wir, dass es bei der Einwirkung von einem Molekül Hydroxylamin auf Phoron nur in Gegenwart von freiem Natriumäthylat entsteht. Das schön krystallisirende Product ist in Alkalien unlöslich, spaltet beim Kochen mit Säuren kein Hydroxylamin ab und reducirt Fehling'sche Lösung beim Erwärmen. Da Guareschi durch Einwirkung von Ammoniak auf Phoron Triacetonamin erhalten hat, so ist die Reaction aller Wahrscheinlichkeit nach hier analog vor sich gegangen:

Hiermit stimmt auch die Fähigkeit dieses Körpers, Fehling'sche Lösung in der Wärme zu reduciren, überein, welche L. Knorr¹⁾ beim *N*-Oxydimethylpyrrol,

beobachtet hat. Die Ketogruppe lässt sich leicht durch Bildung eines Oxims nachweisen, welches ebenso leicht wie beim Triacetonamin

¹⁾ Ann. d. Chem. 236, 202.

entsteht. Da sich mit Benzoylchlorid in der Wärme ein schön kristallisirendes Benzoylderivat bildet, so enthält die Verbindung eine Hydroxylgruppe:

Das Triacetonhydroxylamin schmilzt bei 50° ; Naegeli¹⁾ hat für das Phoroxim den Schmelzpunkt 48° angegeben. Dass beide Körper identisch sind, ist deswegen nicht anzunehmen, weil der letztere in Alkalien löslich ist und von Säuren beim Kochen in die Componenten gespalten wird. Vielleicht entsteht dieses Oxim bei der Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf Phoron, mit deren Untersuchung wir noch beschäftigt sind.

Beim Mesityloxyd hat nämlich der Eine von uns in Gemeinschaft mit Hrn. Jablonski gefunden, dass drei verschiedene Monohydroxylamininderivate entstehen, je nachdem man Hydroxylamin in der gewöhnlichen Weise, als salzsaures Salz oder bei Gegenwart von freiem Natriumäthylat einwirken lässt.

Auch das Methylcyclohexanon von Hagemann und Knoevenagel reagirt mit salzsaurem Hydroxylamin und mit 2 Molekülen freiem Hydroxylamin. Bei letzterer Einwirkung erhielten wir einen Körper vom Schmp. 84° , den, wie es scheint, schon Hagemann²⁾ als Nebenproduct bei der Darstellung seines Monoxims beobachtet, aber nicht näher untersucht hat. Derselbe besitzt nach den Analysen die Zusammensetzung:

Die Schwierigkeiten, denen sowohl Hagemann als auch Knoevenagel bei der Reinigung der von ihnen bearbeiteten Monoxime begegneten, führen sich wohl auf die Gegenwart dieses Dioxims zurück. Wir sind im Begriff, unter diesem Gesichtspunkt noch andere ungesättigte Ketone zu untersuchen.

¹⁾ Diese Berichte **16**, 496.

²⁾ Diese Berichte **26**, 886.

Was nun die von Minunni bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Dibenzalaceton erhaltenen Producte anbelangt, so besitzt der Körper $C_{17}H_{15}NO$ vielleicht die Constitution

und die Verbindung $C_{17}H_{18}N_2O_2 + H_2O$ die folgende:

oder:

Es dürfte sich dies leicht nach der von uns beschriebenen Untersuchungsmethode erweisen lassen.

Experimenteller Theil.

Triacetondihydroxylaminooxalat, $C_9H_{20}N_2O_3(\text{COOH})_2$.

Eine Lösung von 50 g Phoron in 100 cem Methylalkohol wird unter guter Kühlung mit einer solchen von zwei Molekülen freiem Hydroxylamin in ca. 400 cem Methylalkohol vermischet. Letztere wird nach der Vorschrift von Lobry de Bruyn bereitet, indem man 53 g salzsaures Hydroxylamin in Methylalkohol aufnimmt, zu der noch warmen Mischung eine heisse Lösung von 16 g metallischem Natriums in Methylalkohol langsam zutropfen lässt und vom abgeschiedenen Kochsalz filtrirt. Das Reaktionsgemisch lässt man 3—4 Tage stehen. Die Einwirkung des Hydroxylamins ist beendet, wenn eine Probe der Flüssigkeit beim Verdünnen mit Wasser kein Phoron mehr abscheidet. Durch Zusatz von zwei Volumina absoluten Aethers entfernt man darauf die grösste Menge des noch in dem Methylalkohol gelösten Kochsalzes, und setzt zum Filtrat ca. 33 g wasserfreier Oxalsäure, welche in absolutem Aether aufgenommen ist, hinzu. Das Oxalat des Dihydroxylamins fällt sogleich in öligen Klumpen aus, die durch Reiben mit dem Glasstab alsbald fest werden. Dasselbe ist fast unlöslich in kaltem Alkohol und Wasser und wird nach dem Waschen mit diesen Lösungsmitteln in analysenreiner Form erhalten. Die Ausbeute beträgt 66—70 pCt.

Das Salz lässt sich aus verdünntem heissem Alkohol umkrystallisiren und scheidet sich daraus in kleinen Prismen, die bei 165° unter Aufschäumen schmelzen, ab.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz: $C_{11}H_{22}N_2O_7$.

Ber. für C 44.89, H 7.48, N 9.52.

Gef. » 44.91, » 7.55, » 9.40.

Zur Isolirung der freien Base wird das Oxalat mit wenig Wasser übergossen und bis zur Lösung verdünnte Salzsäure in der Kälte zugefügt. Dann wird die Base unter Kühlung mittels Kaliumcarbonat in Freiheit gesetzt und mit Aether aufgenommen. Nach dem Abdunsten des Aethers hinterbleibt ein farbloser Syrup, der weder im Kältegemisch noch bei mehrtägigem Stehen im Vacuumexsiccator erstarrt.

Das Dihydroxylamin ist in Wasser leicht, sehr leicht in Alkohol, Aether, Petroläther und Benzol löslich. Es reducirt Fehling'sche Flüssigkeit schon in der Kälte sehr stark und reagirt, mit etwas Wasser befeuchtet, schwach alkalisch auf Curcuma. Die Base siedet in kleinen Portionen unter gewöhnlichem Druck unzersetzt, unter 20 mm Druck bei 135°.

Das Dihydroxylamin bleibt selbst bei längerem Kochen mit Wasser am Rückflusskühler unverändert, während das analoge Triacetondiamin von Heintz hierbei unter Ammoniakabspaltung in Triacetonamin übergeht.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz: $C_9H_{20}N_2O_3$.

Ber. für C 52.94, H 9.80, N 13.72.

Gef. » 53.10, » 10.11, » 13.53.

Das Triacetondihydroxylaminchlorhydrat wird erhalten durch Einleiten von gut getrocknetem Salzsäuregas in eine absolut ätherische Lösung der Base. Der zunächst abgeschiedene Syrup erstarrt beim Verreiben mit einigen Tropfen absoluten Alkohols. Das Salz krystallisirt aus absolutem Alkohol-Aether in tafelförmigen Blättchen. Es wird von Aether nicht, von Alkohol und Wasser sehr leicht aufgenommen und ist hygroskopisch. Bei 116° fängt es unter Zersetzung zu schmelzen an und schäumt bei 130° auf.

Bei der trocknen Destillation im Vacuum verkohlt das salzsaure Salz zum grössten Theil und in die Vorlage gehen nur geringe Mengen brauner öligler Producte.

Kocht man seine wässrige Lösung einige Stunden am Rückflusskühler, so entsteht unter Wasserabspaltung das Chlorhydrat des Triacetondihydroxylaminanhydrids, welches wir schon in unserer ersten Mittheilung näher beschrieben haben.

Triacetondihydroxylamin und salpetrige Säure.

3 g des salzsauren Salzes wurden in 20 ccm Wasser gelöst, mit Aether überschichtet und dazu 1.23 g Natriumnitrit in wenig Wasser unter guter Kühlung tropfenweise zugefügt und jedesmal tüchtig durchgeschüttelt. Nach dem Abdunsten des Aethers hinterbleibt ein

grünes Oel, das im Vacuumexsiccator zu blättrigen Krystallen erstarrt. Dieselben zersetzen sich aber bei einigem Stehen wieder. Man muss daher sofort nach dem Krystallisiren die Masse auf Thontellern trocknen, dann ist sie beständiger. Die Liebermann'sche Nitrosoreaction konnte nicht beobachtet werden. Der Körper besitzt saure Reaction, und reducirt Fehling'sche Lösung nicht mehr. Durch concentrirte Natronlauge wird er unter Gasentwicklung zerlegt. Nach den Resultaten der Analyse enthält die Substanz vier Atome Stickstoff und ist demgemäss als Dinitrosoverbindung anzusprechen:

Die Untersuchung hierüber ist noch nicht abgeschlossen.

Kocht man das Triacetondihydroxylamin in wässriger Lösung bei Gegenwart von freiem Alkali, so geht es in das schon früher beschriebene Triacetondihydroxylaminanhydrid über, dessen Constitution jetzt folgendermassen auszudrücken ist:

Die zur Darstellung dieser Base seinerzeit gegebene Vorschrift ist insofern zu modificiren, als der alkoholischen Lösung von Phoron und 2 Molekülen freiem Hydroxylamin einige Cubikcentimeter starker Natronlauge zuzufügen sind. Nachher wird so lange auf dem Wasserbade am Rückflusskühler gekocht, bis eine Probe der Flüssigkeit nicht mehr Fehling'sche Lösung reducirt; hierzu sind ca. 10 Stunden erforderlich.

Das Chlorhydrat und die Diacetylverbindung wurden bereits beschrieben.

Das Bromhydrat krystallisirt in schönen, sternförmig gelagerten Blättchen.

Das Jodhydrat besitzt ähnliche Eigenschaften.

Das Oxalat wird erhalten durch Fällen einer ätherischen Lösung der Base mit einer solchen von wasserfreier Oxalsäure; es krystallisirt in langen seidenweichen Nadeln.

Das Aurochlorat scheidet sich in flimmernden Blättchen und das Chloroplatinat in strahlenförmigen Prismen ab.

Reduction des Dihydroxylamins und seines Anhydrids.

1. Reduction des Anhydrids mit Zink und Salzsäure.

Triacetondiamin.

10 g Base werden in 200 ccm rauchender Salzsäure gelöst und bei guter Kühlung 60 g Zinkstaub unter Schütteln zugefügt. Zum

Schluss wird mit Wasser verdünnt, filtrirt und mit Kaliumcarbonat übersättigt. Die abgeschiedene Base wird in Aether aufgenommen. Nach dem Verdunsten des Letzteren hinterbleibt ein öliges Product, welches stark alkalisch reagirt, bei gewöhnlichem Druck unter geringer Zersetzung und unter 12 mm Druck bei ca. 95° siedet. Bei genauerer Untersuchung erwies es sich als identisch mit dem von Heintz¹⁾ bereits beschriebenen Triacetondiamin, welches er durch Einwirkung von Ammoniak auf in Schwefelkohlenstoff gelöstes Aceton gewonnen hat. Zur Charakterisirung der Verbindung wurden einige Salze analysirt, die zum Theil schon Heintz untersucht hat. Zu bemerken ist, dass, wenn die Reduction nicht vorsichtig geleitet wird, grössere Mengen des nachher zu beschreibenden Alkadiamins sich bilden. Kocht man die wässrige Lösung des Triacetondiamins für sich oder mit Salzsäure, so entsteht unter Abspaltung von Ammoniak Triacetonamin.

Triacetondiaminchlorhydrat, $C_9H_{20}N_2O \cdot 2HCl$.

Dasselbe wird aus der ätherischen Lösung der Base durch getrocknetes Salzsäuregas gefällt. Es lässt sich aus absolutem Alkohol-Aether umkrystallisiren.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz: $C_9H_{20}N_2O \cdot 2HCl$.

Ber. für Cl 28.98, N 11.42.

Gef. » 28.80, » 11.60.

Zinkdoppelsalz des Triacetondiaminchlorhydrates.

Lässt man die Reductionsflüssigkeit des Dihydroxylaminanhydrids 24 Stunden stehen, so scheiden sich prächtige Krystalle in flächenreichen grossen Tafeln aus. Dieselben können aus heissem Wasser umkrystallisirt werden und sind in Alkohol und Aether unlöslich. Im Vacuum getrocknet enthalten sie Krystallwasser, bei 110° verlieren sie dasselbe und besitzen dann den Zersetzungspunkt von 208°.

Analyse der bei 110° getrockneten Substanz: $C_9H_{20}N_2O \cdot 2HCl \cdot ZnCl_2$.

Ber. für Cl 37.27.

Gef. » 36.89.

Triacetondiamindioxalat, $C_9H_{20}N_2O \cdot 2(COOH)_2$.

Dasselbe bildet sich beim Fällen einer ätherischen Auflösung der Base mit einem Ueberschuss von ätherischer wasserfreier Oxalsäure. Das Salz lässt sich aus heissem absolutem Alkohol unter Zusatz einiger Tropfen Wasser umkrystallisiren und scheidet sich dann beim Erkalten in weissen Nadelchen ab, die bei 189° unter Aufschäumen schmelzen.

Von kaltem Alkohol und Wasser wird es wenig, von Aether oder Petroläther garnicht aufgenommen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 203, 336.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz. Ber. für $C_9H_{20}N_2O \cdot 2(COOH)_2$.

Procente: C 44.31, H 6.81, N 7.95.

Gef. » » 43.98, » 7.07, » 7.80.

W. Heintz hat auch ein neutrales Oxalat beschrieben¹⁾.

2. Reduction des Dihydroxylamins und des Anhydrids mit Natriumamalgam in saurer Lösung.

Je 5 g der Basen werden in verdünnter Schwefelsäure gelöst und unter Schütteln nach und nach ca. 300 g 3 1/2-proc. Natriumamalgam eingetragen. Die Reduktionsflüssigkeit wird sauer gehalten. Nach dem Neutralisiren mit starker Natronlauge scheidet sich ein fester, in Aether schwer löslicher, basischer Körper ab, der am besten durch Filtration isolirt wird. Derselbe wird mittels heissem Aether umkristallisirt und scheidet sich daraus in schönen rhombischen Prismen ab. Die Substanz ist leicht in Alkohol, Wasser, schwerer in kaltem Aether und Petroläther löslich. Die Reaction ist stark alkalisch. Der Schmelzpunkt liegt bei 98–99°, der Siedepunkt liegt unter Atmosphären-Druck bei 205–210°.

Analyse der über Phosphorpentoxyd im Vacuum bei 60° getrockneten Substanz. Ber. für $C_9H_{22}N_2O$.

Procente: C 62.07, H 12.64, N 16.09.

Gef. » » 61.57, » 13.04, » 15.89.

Das Triacetonalkadiamin spaltet weder durch Kochen in saurer noch alkalischer Lösung Ammoniak ab und geht nicht in Triacetonalkamin über. Vom Triacetonalkadiamin leiten sich eine Reihe Derivate ab, die von anderer Seite eingehend untersucht worden sind.

In unserer ersten Beschreibung haben wir angegeben, dass diese Verbindung durch Erhitzen von 1 Mol. Phoron mit 1 Mol. alkoholischer Hydroxylaminlösung im Wasserbad erhalten wurde. Später angestellte Versuche, die Base auf diesem Wege wiederzugewinnen, missglückten; es entstand immer das Dihydroxylaminanhydrid, während die Hälfte des Phorons unangegriffen blieb. Nachträglich liess

¹⁾ loc. cit.

sich eine Darstellungsmethode auffinden, die bis jetzt allerdings nur eine 10-procentige, aber regelmässige Ausbeute liefert.

Man lässt 100 g Phoron mit einer aus 50 g salzsaurem Hydroxylamin und 33 g Natrium, nach der im Anfang gegebenen Vorschrift dargestellten methylalkoholischen Hydroxylaminlösung, die also genau ein Molekül überschüssiges freies Natriummethylat enthält, einige Tage stehen, bis eine Probe der Flüssigkeit Fehling'sche Flüssigkeit in der Kälte nur noch schwach reducirt. Es wird nun mit alkoholischer Oxalsäure neutralisirt und im Vacuum der Alkohol möglichst entfernt. Dann übersättigt man mit verdünnter Salzsäure, schüttelt das unveränderte Phoron mit Aether aus und scheidet die Base mit Kaliumcarbonat ab. Nach einigem Stehen im Vacuumexsiccator scheidet sich aus dem Oel das Triacetonhydroxylamin in Blättchen ab. Die Eigenschaften und Analyse sind schon das erste Mal genau angegeben worden.

Noch nicht beschrieben wurde das Jodhydrat, $C_9H_{17}NO_2, HJ$, welches man durch Uebergiessen der Base mit rauchender entfärbter Jodwasserstoffsäure erhält; durch Umlösen aus Alkoholäther wird es in schönen Prismen von gelblicher Farbe gewonnen, die von Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Benzol leicht, von Aether nicht aufgenommen werden.

Es bräunt sich bei 170° und schmilzt bei 180° .

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz: Ber. für $C_9H_{17}NO_2, HJ$.
 Procente: J 42.47, N 4.60.
 Gef. » » 42.32, » 4.68.

Chloroaurat und Platinat sind leicht löslich und wenig charakteristisch.

Das Oxalat krystallisirt beim Zusammenbringen der Base mit einer ätherischen Auflösung von wasserfreier Oxalsäure in schönen, harten Prismen, welche bei 85° schmelzen und in Alkohol, Wasser leicht, in Aether nicht löslich sind.

Benzoyltriacetonhydroxylamin. $C_{16}H_{21}NO_3 =$

Die Base wird mit Benzoylchlorid aufgeköcht, das überschüssige Benzoylchlorid durch Sodalösung in der Kälte zerstört und das Benzoylderivat ausgeäthert. Nach dem Abdunsten des Aethers hinterbleibt ein Oel, das im Exsiccator bald zu einer weissen Kry-

stallmasse erstarrt. Das Product krystallisirt aus Petroläther in büschelförmigen Nadeln, welche bei 117° schmelzen. Es ist löslich in Wasser, Alkohol, Aether, heissem Petroläther und Ligroin.

Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz: Ber für $C_{16}H_{21}NO_3$.

Procente: N 5.09.

Gef. » » 5.14.

Das Triacetonhydroxylamin wird durch Erhitzen mit Jodmethyl und alkoholischer Kalilauge im Einschlussrohr, wie beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid nicht verändert.

Darstellung und Eigenschaften des Oxims sind früher genau beschrieben worden.

Reduction des Triacetonhydroxylamins. Dieselbe sollte mit Natriumamalgam in saurer Lösung zum Triacetonalkamin führen. Bisher konnte aber nur ein anderer, stark basischer Körper, der bei $225-235^{\circ}$ bei gewöhnlichem Druck siedet und in blättrigen Krystallen vom Schmp. $56-57^{\circ}$ erstarrt, erhalten werden. Die empirische Zusammensetzung ergab sich annähernd zu $C_9H_{21}NO_2$. Das Golddoppelsalz krystallisirt in schönen goldglänzenden Prismen, welche von Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwerer aufgenommen werden. Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz ergab 39.37 pCt. Au, während die Formel $C_9H_{21}NO_2 \cdot HCl \cdot AuCl_3$ 39.63 pCt. Au verlangt.

Die Untersuchung über diesen Gegenstand ist noch nicht abgeschlossen.

Das Triacetonhydroxylamin erwies sich bei einer physiologischen Prüfung als Rückenmark-lähmendes Nervengift; 1 ccm einer 3-proc. wässrigen Lösung unter die Rückenhaut eines Frosches gespritzt, rief zunächst eine Steigerung der Reflexerregbarkeit hervor. Darnach folgte ein Stadium der Verminderung derselben, das bis zu seinem vollständigen Verschwinden zur completten Lähmung der Extremitäten führte, die von den Hinterfüssen begann. Herzschlag und Athmung wurden nicht wesentlich beeinflusst. Diese Einwirkung begann nach Verlauf von $\frac{3}{4}$ Stunden und hörte nach einigen Stunden wieder auf. Am nächsten Tage war die Vergiftungserscheinung ohne schädlichen Einfluss vorüber gegangen.