

2. Substanzen, welche bei Atmosphärendruck nicht unzersetzt flüchtig sind oder eine Erhitzung über den Siedepunkt nicht ertragen, werden, falls sie nicht höher sieden, als 310° , und auf Quecksilber nicht einwirken, nach der ausgezeichneten Methode von Hofmann untersucht.

3. Für schwer flüchtige, auf Metalle nicht einwirkende Substanzen, die zwischen 260° und 420° sieden, wird das von mir beschriebene, auf der Verdrängung von Wood'scher Legierung beruhende Verfahren benutzt.

4. Zur Bestimmung der Dampfdichte noch höher siedender Körper, sowie aller Substanzen, die auf Metalle einwirken, dient das Luftverdrängungsverfahren.

5. In dem (äusserst seltenen) Falle, dass ein sehr schwer flüchtiger Körper nur bei vermindertem Drucke unzersetzt verdampft, wäre das von Habermann modificirte Dumas'sche Verfahren anzuwenden (Liebig's Annalen 187, 341).

Ich gestehe freilich, dass ich in Bezug auf die Durchführung dieser Regeln bei meinen Schülern zuweilen auf Schwierigkeiten stosse; die grössere Bequemlichkeit des Luftverdrängungsverfahrens macht sie häufig geneigt, dasselbe auch bei leicht flüchtigen, organischen Substanzen zu bevorzugen. Allein ich arbeite dem möglichst entgegen, und glaube, dass durch ein allgemeines Befolgen dieses Prinzips die Genauigkeit unserer Molekulargewichtszahlen nur gefördert werden könnte.

Zürich, November 1882.

508. Alois Janny: Ueber die Acetoxime.

(Eingegangen am 15. November.)

Anschliessend an die Mittheilungen, die Hr. Prof. V. Meyer und ich kürzlich über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Aceton¹⁾ machten, lasse ich hiernit einige Notizen über den Verlauf dieser Reaktion in anderen Reihen folgen. Es ist mir gelungen, noch andere Ketone in stickstoffhaltige Körper überzuführen, und bisher ist mir bei keinem erwiesenermaassen ketonartigen Körper die betreffende Reaktion ausgeblieben.

Die Einwirkung des Hydroxylamins erfolgt glatt und quantitativ in der Kälte und in wässriger Lösung. Die entstehenden Körper haben wir mit dem Namen Acetoxime bezeichnet, und zwar wollen wir unter einem Acetoxim im Allgemeinen einen Körper verstehen, der die Gruppe $=\text{CNOH}$ beiderseitig an Kohlenstoff gebunden ent-

¹⁾ Diese Berichte XV, 1324.

hält; die nähere Bezeichnung der verschiedenen Acetoxime ergibt sich von selbst aus den beiden Resten, die mit der Acetoximgruppe verbunden sind. (Ist nur eine Valenz des Kohlenstoffs mit Kohlenstoffvalenzen, die andere aber mit Wasserstoff gesättigt, so entstehen die Aldoxime, die Derivate der Aldehyde.) — Der einfachste Körper dieser Reihe, das schon beschriebene Acetoxim, müsste nach dieser Nomenclatur »Dimethylacetoxim« genannt werden, dagegen ziehe ich für dieses Glied die einfache Bezeichnung Acetoxim vor, wie ja auch seine Muttersubstanz, das Dimethylketon, schlechtweg Aceton genannt wird, das nächste Homologe wäre das Aethylmethylacetoxim, es folgen Methylpropyl-, Diäthylacetoxim u. s. w. Dass die Carboxylgruppe oder Derivate derselben nicht von Hydroxylamin angegriffen werden, ist bekannt und mit obiger Definition der Acetoxime in Uebereinstimmung.

1. Dimethylacetoxim, $\text{CH}_3\text{---C(NHO)---CH}_3$ (Acetoxim).

Die Darstellung und Beschreibung des Acetoxims siehe diese Berichte XV, 1324; ich erwähne recapitulirend, dass es ein in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslicher, bei 59—60° C. schmelzender und bei 134.8° C. (uncorr.) unzersetzt siedender Körper ist. Seine Bildung aus Aceton und Hydroxylamin erfolgt momentan, so dass das 24stündige Stehen der Mischung nicht erforderlich ist.

2. Aethylmethylacetoxim, $\text{C}_2\text{H}_5\text{---CH}_2\text{---CNHO---CH}_3$.

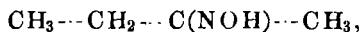
Aethylmethylketon wurde mit genau 1 Molekül Hydroxylamin in wässriger Lösung versetzt (die Hydroxylaminlösung durch Auflösen von salzsaurem Hydroxylamin und Vermischen mit Sodalösung im Ueberschuss bereitet) und 24 Stunden stehen gelassen. Durch Aether wird der Lösung eine neue, stickstoffhaltige Substanz entzogen, die beim Abdunsten des Aethers als farbloses Oel von eigenthümlichem Geruche zurückbleibt. Durch einmalige Destillation wird der Körper in chemisch reinem Zustande erhalten; sein Siedepunkt liegt bei 152—153° C. (corr.). In einer Kältemischung von Eis und Kochsalz erstarrt er nicht. Hier ist also das niedrigere Homologe, das Dimethylacetoxim, bei gewöhnlicher Temperatur fest, das substituirte dagegen flüssig, wie es nach der Anhäufung der Methylgruppen bei dem ersteren zu erwarten war.

Das spezifische Gewicht des Aethylmethylacetoxims ist 0.9195 bei 24° C. (bezogen auf Wasser von derselben Temperatur).

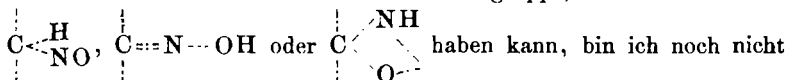
Die Analyse lieferte folgende Zahlen:

| | Gefunden | Berechnet für $\text{C}_4\text{H}_9\text{NO}$ |
|---|----------|---|
| C | 54.72 | 55.17 pCt. |
| H | 10.72 | 10.34 » |
| N | 16.76 | 16.09 » |

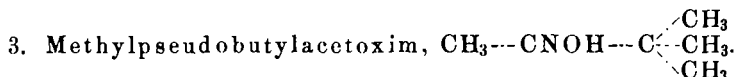
Die Substanz mischt sich in allen Verhältnissen mit Alkohol und Aether und löst sich in etwa dem zehnfachen Volum Wasser (das niedrigere Homologe ist in Wasser äusserst leicht löslich). — Beim Versetzen mit concentrirter Natronlauge scheidet sich ein Natriumsalz als krystallinischer Niederschlag ab; beim Stehen mit rauchender Salzsäure oder schon beim gelinden Erwärmen mit verdünnter Salzsäure liefert Aethylmethylacetoxim Hydroxylamin. Es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass wir es hier mit einem Körper von folgender Constitution zu thun haben:



nur über die nähere Struktur der Acetoximgruppe, welche die Formel



haben kann, bin ich noch nicht in der Lage, bestimmte Angaben zu machen. Da aber die Substanz leicht und unter Erwärmung mit Chloracetyl, Essigsäureanhydrid und Chlorbenzoyl reagirt, so verliert die Annahme einer Nitrosogruppe immerhin bedeutend an Wahrscheinlichkeit.



Dieses Glied der Reihe entsteht, ganz entsprechend den einfacheren, durch Behandeln von Pinakolin (Methylpseudobutylketon) mit Hydroxylaminlösung; nur muss etwas Alkohol hinzugefügt werden, um das Keton in Lösung zu bringen. Nach 48 Stunden war zwar der Geruch des Pinakolins noch nicht verschwunden; als aber der Alkohol zum grössten Theile auf dem Wasserbade abdestillirt wurde, schied sich aus der Lösung beim Erkalten eine reichliche Menge eines prachtvoll krystallisirenden, stickstoffhaltigen Körpers ab. Aus 1.6 g Pinakolin wurden so 1.4 g der neuen Substanz erhalten, während die Theorie 1.8 verlangt hätte. Weitere kleine Mengen konnten durch Ausschütteln der wässerigen Lösung mit Aether erhalten werden. Reinigen liessen sich die Krystalle, indem sie in kaltem Weingeist gelöst und filtrirt wurden; hierauf wurde mit Wasser versetzt und der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt; beim Erkalten krystallisirte die Verbindung in farblosen, feinen Nadeln, deren Schmelzpunkt nach dem Filtriren, Absaugen und Trocknen 74—75° C. war. In Alkohol und Aether ist sie sehr löslich, ebenso in warmem Wasser, Petroläther, Holzgeist, Aceton, Benzol und Chloroform; in kaltem Wasser löst sie sich nur wenig. Mit Wasserdämpfen ist sie äusserst leicht flüchtig und verbreitet dabei einen scharfen, kampherartigen Geruch; ihr Geschmack ist kampherartig. Sie ist auch für sich unzersetzt flüchtig und setzt sich beim Sublimiren an den kälteren Theilen des Gefässes als prachtvoll krystallisirter Anflug ab.

Die Analyse ergab:

| | Gefunden | Berechnet für $C_6H_{13}NO$ |
|---|----------|-----------------------------|
| N | 12.30 | 12.17 pCt. |

Die Substanz reducirt Fehling'sche Lösung nicht, dagegen entsteht beim Kochen mit Säuren reichlich Hydroxylamin.

4. Methylphenylacetoxim, $CH_3---CNOH---C_6H_5$.

Dieser aus einem Radikal der fetten und einem der aromatischen Reihe combinirte Repräsentant der neuen Körperklasse wird durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Acetophenon erhalten.

3 g Acetophenon wurden unter Zusatz von Alkohol (um das Acetophenon zu lösen) mit Hydroxylaminlösung behandelt. Nach 24 Stunden wurde der Alkohol abdestillirt; beim Erkalten schied sich aus der Flüssigkeit ein stickstoffhaltiges Oel ab. Nachdem dieses abgehoben war, wurde zum Ueberflusse die wässerige Flüssigkeit noch mit Aether ausgeschüttelt, welcher eine weitere Menge des Oels lieferte. Das Rohprodukt wog 3.25 g, die Theorie verlangt 3.38 g, offenbar eine quantitative Umsetzung; der Verlust rührt daher, dass unvermeidlich kleine Mengen des Körpers an den Gefäßen hängen bleiben. Bei längerem Stehen erstarrt das Oel in schönen, eisblumenähnlichen Bildungen. Zur Reinigung wird die Verbindung am besten aus heissem Wasser umkrystallisirt. Beim Erkalten trübt sich die Lösung anfangs milchig, nach Verlauf von ca. einer Stunde aber krystallisiren farblose, seidenglänzende Nadelchen, die nach dem Absaugen und Trocknen den Schmelzpunkt 59^0 zeigen. Aus Alkohol lässt sich die Substanz weniger gut umkrystallisiren, da sie darin zu leicht löslich ist. Uebrigens darf man auch mit Wasser nicht zu lange kochen, denn die Substanz ist mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig; dabei verbreitet sie einen sehr angenehmen Geruch nach Acetophenon, während die Dämpfe zugleich heftig die Augen reizen. In reinem Zustande ist die Verbindung geruchlos; dagegen tritt beim Aufbewahren bald wieder der Geruch nach Acetophenon auf, was vielleicht auf spurweise Zersetzung zurückzuführen ist; sie besitzt einen süßlichen, brennenden Geschmack und ist destillirbar, aber unter ziemlich bedeutender Zersetzung.

Eine Analyse lieferte folgende Zahlen:

| | Gefunden | Berechnet |
|---|----------|------------|
| C | 71.34 | 71.11 pCt. |
| H | 7.35 | 6.67 » |
| N | 10.48 | 10.37 » |

In Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Aceton und Ligroin äusserst leicht löslich, krystallisirt das Methylphenylacetoxim nicht schön aus diesen Lösungsmitteln.

Der Körper löst sich ausserdem leicht in Säuren und Alkalien, ist demnach Säure und Base zugleich, wie alle Acetoxime. Die wässrige Lösung reagirt neutral.

5. Diphenylacetoxim, $C_6H_5---C(NO H)---C_6H_5$.

Benzophenon reagirt weniger leicht auf Hydroxylamin, als die bisher besprochenen Ketone. Zum Eintritte der Reaktion bedarf es längerer Zeit. Die Gewinnung des Diphenylacetoxims gelang mir regelmässig nur unter folgenden Bedingungen: Salzsaurer Hydroxylamin wird in Wasser gelöst, mit überschüssiger Sodalösung versetzt, und eine alkoholische Lösung von Benzophenon nebst so viel Weingeist, dass eine klare Lösung entsteht, hinzugefügt. Die Flüssigkeit bleibt eine Woche sich selbst überlassen, dann wird im Wasserbade erhitzt, bis der Alkohol grösstentheils abdestillirt ist. Es hinterbleibt eine Flüssigkeit, die sich bald milchig trübt und beim vollständigen Erkalten grosse Krystalle oder auch ein Magma von feinen, seideglänzenden Nadelchen abscheidet. Umkrystallisirt wurde die Substanz aus heissem Wasser unter Zusatz von etwas Alkohol, der nach dem Filtriren durch Kochen wieder verjagt wurde. Die reine Verbindung schmilzt bei $139.5-140^{\circ} C.$, ist in Aether und Aceton sehr leicht löslich und krystallisirt daraus beim Verdunsten des Lösungsmittels, wie Acetoxim, in eisblumenähnlichen Bildungen. Weniger löslich ist das Diphenylacetoxim in Benzol, Chloroform und Petroläther; in kaltem Wasser ist es sehr schwer löslich.

Die Analyse ergab:

| | Gefunden | Berechnet |
|---|----------|-----------|
| N | 7.14 | 7.11 pCt. |

Das Diphenylacetoxim löst sich in Alkalien und wird durch Salzsäure wieder ausgefällt; in concentrirter Salzsäure löslich, wird es daraus durch Wasser oder wenig Alkali wieder gefällt. Es spaltet sich beim Kochen mit Salzsäure weniger leicht als seine Analoga in der Fettreihe; erst längeres Kochen mit Salzsäure bewirkt Zersetzung und Abspaltung von Hydroxylamin. Dagegen verändert sich die Verbindung, wenigstens wenn nicht ganz rein, von selbst bei langem Stehen in feuchtem sowie in trockenem Zustande; sowohl unter Wasser als über Chlorcalcium ist dann nach einigen Monaten vollkommene Zersetzung eingetreten.

Anschliessend an diese Versuche wurde noch Acetessigester mit Hydroxylamin behandelt. Der angesäuerten Lösung entzieht Aether eine stickstoffhaltige Substanz, die sauer reagirt und mit Salzsäure gekocht Hydroxylaminreaktion zeigt. Sie ist sehr beständig; ihre wässrige Lösung giebt mit Silbernitrat einen Niederschlag, der in

Ammoniak wie in Salpetersäure leicht löslich ist. — Dass Hydroxylamin auch auf Aldehyde, wie z. B. Aldehyd und Chloral, einwirkt, haben V. Meyer und ich schon erwähnt.

Es bleibt mir noch übrig, über einige Versuche zu berichten, die negative Resultate ergaben; es wurden nämlich Glycol und Aethylenoxyd mit Hydroxylamin behandelt. Es fand aber unter den gegebenen Verhältnissen keine Einwirkung statt. Damit also ein Sauerstoffatom durch Hydroxylamin angreifbar sei, scheint es nöthig zu sein, dass dasselbe mit beiden Valenzen an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gekettet sei. — Dass auch Carboxylsauerstoff intact bleibt, ist bekannt: Kohlensäure oder kohlensaure Salze werden von Hydroxylamin nicht in stickstoffhaltige Körper übergeführt, auf organische Säuren wirkt es nicht ein; auch modificirtes Carboxyl, worin z. B. Hydroxyl durch Amid vertreten ist, bleibt intact; bei achttägigem Stehen von Harnstofflösung mit Hydroxylamin hatte keine Einwirkung stattgefunden, trotz dem reichlichen Ueberschuss von Harnstoff, der angewandt wurde, reducirte die Lösung nach wie vorher ungeschwächt Fehling'sche Lösung.

Zu erwähnen sind noch einige Versuche, die ich mit Phenolen anstellte und wobei sich zeigte, dass weder Phenol noch Resorcin in wässriger Lösung irgendwie von Hydroxylamin angegriffen werden. Dagegen wird Chinon zu Hydrochinon (F. P. 164° C.) reducirt, ohne dass ein stickstoffhaltiger Körper entsteht.

Demnächst beabsichtige ich die höher molekularen Chinone: Naphtochinon, Anthrachinon und Phenanthrenchinon sowie Benzil mit Hydroxylamin zu behandeln; ich hoffe dadurch zur Entscheidung der Frage beizutragen, welche von diesen Körpern wirklich Chinone, und welche Doppelketone sind.

Zürich, Laborat. d. Prof. V. Meyer, Anfangs November 1882.

509. J. Petraczek: Ueber die Aldoxime.

(Eingegangen am 15. November.)

Wie Hr. Prof. V. Meyer gefunden hat, reagiren Aldehyde in verdünnter wässriger Lösung glatt mit Hydroxylamin unter Bildung flüchtiger stickstoffhaltiger Produkte. Ich habe die Untersuchung der entstehenden Körper übernommen, und möchte darüber heute die folgende vorläufige Mittheilung machen, welche lediglich den Umfang des Gebietes und die äussere Natur der entstehenden Produkte zu kennzeichnen bestimmt ist. Das eingehende Studium der neuen Substanzen möchte ich mir vorbehalten.