

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.

1. Aethylaldoxim, C_2H_5NO .

Eine wässrige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin wurde mit der äquivalenten Menge Soda versetzt und der gekühlten Mischung mit Wasser verdünnter Aethylaldehyd (etwas mehr als die Theorie erfordert) zugesetzt. Das Gemenge blieb 12 Stunden sich selbst überlassen, hierauf wurde mit Aether extrahirt, die ätherische Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und schliesslich der Aether im Wasserbade verjagt. Nach dem Abtreiben des Aethers hinterblieb eine Flüssigkeit, die den constanten Siedepunkt $114-115^{\circ} C.$ zeigt. Die Analyse ergab, dass eine Verbindung C_2H_5NO vorlag.

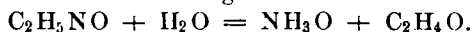
	Berechnet für C_2H_5NO		Gefunden
C	40.68	40.96	41.00 pCt.
H	8.48	8.02	9.06 »
N	23.73	24.01	— »

Das Aethylaldoxim ist eine wasserhelle, mit Wasser, Alkohol und Aether in allen Verhältnissen mischbare Flüssigkeit von schwach aldehydartigem Geruch. Es reagirt mit Chloracetyl unter heftiger Salzsäureentwicklung und lebhafter Erhitzung; mit Natronlauge verbindet es sich ebenfalls unter Erwärmung.

Seine Bildung erfolgt nach der Gleichung:



Beim Kochen mit Säuren spaltet es reichlich Hydroxylamin ab, wahrscheinlich nach der Gleichung:

2. Propylaldoxim, C_3H_7NO .

Der zur Darstellung dieses Körpers verwendete Propylaldehyd wurde nach der Methode von Przybytek (Beilstein, Org. Chemie, p. 232) dargestellt. Der erhaltene Aldehyd wurde genau in der im vorigen Abschnitte angegebenen Weise behandelt.

Propylaldoxim ist eine dem Aldoxim sehr ähnliche Flüssigkeit, welche sich von dem niedern Homologen durch den höhern Siedepunkt, welcher bei $130-132^{\circ} C.$ liegt, sowie durch den Umstand unterscheidet, dass es in Wasser zwar löslich, damit aber nicht in allen Verhältnissen mischbar ist. Seine Analyse ergab:

	Berechnet für C_3H_7NO		Gefunden
C	49.32	49.51	pCt.
H	9.59	9.87	»
N	19.18	19.55	»

3. Isobutylaldoxim, C_4H_9NO .

Der Isobutylaldehyd wurde nach der Methode von Fossek (Monatshefte für Chemie, II. Jahrg.) aus Isobutylalkohol und Chromsäuremischung dargestellt. Da der Isobutylaldehyd in Wasser schwer

löslich ist, so wurde er in verdünntem Weingeist gelöst, sonst wurde in der Versuchsanordnung nichts geändert. Die bei dem Versuch erhaltene Flüssigkeit wurde durch Analyse als Isobutylalldoxim agnoscirt.

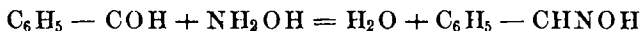
	Berechnet für C_4H_9NO	Gefunden
C	55.18	54.97 pCt.
H	10.34	10.90 »
N	16.09	16.61 »

Das Isobutylalldoxim ist eine farblose, mit Wasser nicht mischbare, aber darin ziemlich lösliche Flüssigkeit, deren Siedepunkt bei $139^{\circ} C.$ liegt.

4. Benzylalldoxim, C_7H_7NO .

Reines Bittermandelöl wurde in eine wässrige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und überschüssiger Soda eingetragen und soviel Alkohol zugefügt, dass eine klare Lösung entstand; um Oxydation des Bittermandelöls zu vermeiden, wurde das Gefäß mit Kohlensäure gefüllt. Um alles Bittermandelöl umzuwandeln, wurde das Hydroxylamin im Ueberschuss angewandt. Nach 24 Stunden wurde mit Aether ausgeschüttelt, dieser abgedampft und das rückständige Oel im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet.

Das so erhaltene Benzylalldoxim, welches nach der Gleichung:



entsteht, siedet unter theilweiser Zersetzung oberhalb $200^{\circ} C.$ Kleine Mengen lassen sich sogar ganz unzersetzt überdestilliren; unterwirft man dagegen mehrere Gramme der Destillation, so bemerkt man Bräunung, Entwicklung von Ammoniak und zugleich Abscheidung von Krystallen, die durch Abpressen leicht rein erhalten werden. Diese Krystalle sind entweder das absolut reine Benzylalldoxim oder eine isomere Modification desselben, die in der Hitze entsteht. Das nicht destillirte Produkt ist ein in Wasser untersinkendes Oel. Das Oel und die Krystalle gaben bei der Analyse

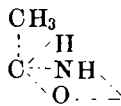
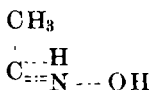
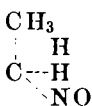
	Berechnet für C_7H_7NO	Gefunden
		Oel Krystalle
N	11.57	11.96 11.51

Auch sonst verhielten sie sich gleich, indem beide im Amylbenzoatdampf (255°) lebhaft kochen, dagegen im Anilindampf noch nicht sieden. In Kalilauge lösen sie sich leicht, um durch Säuren wieder gefällt zu werden.

Festes Benzylalldoxim bildet weisse, Benzoësäure-ähnliche Krystalle, welche in Wasser wenig, in Alkohol und Aether leicht löslich sind und bei $161.5^{\circ} C.$ schmelzen. Beim längeren Kochen mit Salzsäure wird es unter Bildung von Hydroxylamin zersetzt. Abweichend vom Verhalten der aromatischen Ketone, welche nach Janny sich viel

langsamer mit Hydroxylamin verbinden als die der Fettreihe, zeigt das Bittermandelöl in seinem Verhalten gegen Hydroxylamin keinerlei Verschiedenheit von den Aldehyden der Essigsäure-Reihe.

Was die Constitution der Aldoxime, speziell des Aethylaldoxims anbelangt, so sind die drei Formeln



möglich, doch kann im Augenblicke zwischen ihnen kein Entscheid getroffen werden; immerhin macht der Umstand, dass die Verbindung mit Chloracetyl lebhaft reagirt, die erste Formel weniger wahrscheinlich. Ich hoffe, eine Entscheidung durch das Studium dieser Verbindungen erreichen zu können; auch beabsichtige ich, das noch fehlende erste Glied der Reihe, das Methyladoxim CH_3NO , darzustellen.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

510. F. P. Treadwell und B. Westenberger: Zur Kenntniss der Nitrosoketone.

(Eingegangen am 15. November.)

In Fortsetzung der Versuche über die »Ketone«, mit welchen der Eine von uns sich beschäftigt, haben wir einige neue Beobachtungen über die Muttersubstanzen jener Basen, die Nitrosoacetone, gemacht, welche wir kurz mittheilen möchten.

I. Eine neue Bildungsweise der Acetoximsäure.

Beschäftigt mit der Darstellung von Nitrosoaceton, liessen wir eine kalische Lösung von Acetessigester und Natriumnitrit, nachdem sie mit Schwefelsäure angesäuert war, aus Versehen eine Woche lang stehen. Bei dem Extrahiren mit Aether erhielten wir unerwarteter Weise, statt des Nitrosoacetons, einen Körper, der sich in allen seinen Eigenschaften von diesem unterschied. Eine nähere Untersuchung zeigte, dass wir es mit der Verbindung $\text{CH}_3\text{---C(NHO)---CH(NHO)}$ zu thun hatten, welche V. Meyer und Janny¹⁾ aus Bichloraceton und Hydroxylamin erhalten und Acetoximsäure genannt haben, und welche nach den gleichen Autoren auch aus Nitrosoaceton und Hydroxylamin entsteht.

Der Körper hatte den Schmelzpunkt 153°C ., löste sich farblos in Alkalien auf, ziemlich schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser,

¹⁾ Diese Berichte XV, 1166, 1324.