

schwankt. Auch hier liesse sich wahrscheinlich mit Hilfe der Einwirkung von Hydroxylamin die Entscheidung leicht herbeiführen.

Ist die erste Formel richtig, so sollte der Körper auf Hydroxylamin nicht reagiren; die zweite aber lässt die Bildung eines stickstoffhaltigen Körpers voraussehen.

Zürich, Januar 1883.

### 36. Alois Janny: Ueber die Acetoxime.

(Eingegangen am 25. Januar.)

Nachdem ich kürzlich eine Anzahl von Repräsentanten der Acetoxime beschrieben habe<sup>1)</sup>, bleibt noch übrig, mitzutheilen, was ich bei der Untersuchung der Reaktionen und der Struktur der Körperklasse zu finden Gelegenheit hatte. Alle hierher gehörigen Versuche wurden mit dem einfachsten Gliede der Reihe, dem Dimethylacetoxim durchgeführt, und ich lasse dieselben nachstehend in chronologischer Reihe folgen.

#### Spaltung des Acetoxims mit Säuren.

Schon mehrmals hob ich hervor, dass die Acetoxime beim Kochen mit Säuren Hydroxylamin geben; diese Reaktion wurde einer näheren Prüfung unterworfen. 0.5 gr. Acetoxim, das mit einigen Cubikcentimetern concentrirter Salzsäure übergossen war und sich darin zu einer farblosen Flüssigkeit gelöst hatte, wurde am Rückflusskühler circa 5 Minuten lang gekocht; nach dieser Zeit enthielt die Lösung reichliche Mengen von Hydroxylamin. Sie wurde nun mit viel Wasser verdünnt und einer Destillation unterworfen; die ersten Antheile des Destillates, die von mitgerissener Salzsäure sauer reagirten, wurden nochmals destillirt und das nun Uebergehende in kleineren Portionen aufgefangen.

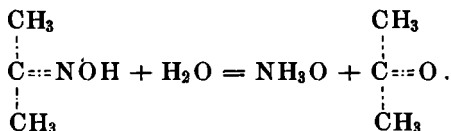
Die ersten Theile dieses zweiten Destillates schieden beim Ueber-sättigen mit Pottasche ein leichtes Oel ab, das abgehoben, getrocknet und rektificirt wurde. Es ging zwischen 58 und 59° C. über und besass den charakteristischen Geruch des Acetons; mit einer concentrirten Lösung von Natriumbisulfit erstarrte es vollkommen zu einer farblosen, durchsichtigen Krystallmasse; demnach war es Aceton.

Die wässrige salzsaure Lösung, die den Rückstand der ersten Destillation bildete, wurde auf dem Wasserbade zur Trockne eingedampft; es blieb kein organischer Körper übrig; alles löste sich in

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 1324, 2778.

warmem Alkohol auf und krystallisirte daraus in den für salzsaures Hydroxylamin bekannten Formen. Das Salz reducirte reichlich alkalische Kupferlösung und schmolz bei 151°; bei 155° zersetzte es sich vollkommen.

Beim Kochen von Acetoxim mit Salzsäure findet demnach eine Aufnahme von Wasser unter Bildung von Hydroxylamin und Aceton statt, im Sinne der Gleichung:



Die Zersetzung der Acetoxime gelingt bei den niedrigen Homologen sehr leicht, beim gewöhnlichen Acetoxim schon beim Stehen mit verdünnter Säure in der Kälte (Essigsäure und Weinsäure wirken ebenso wie Mineralsäuren), das Diphenylacetoxim dagegen erfordert zur Zersetzung anhaltendes Kochen mit concentrirter Salzsäure, ein Faktum, das auffallend erscheint, wenn man es mit der Schwierigkeit, mit der das letztere Acetoxim sich bildet, zusammenhält.

#### Acetoxim und Essigsäureanhydrid; Acetoxim und Acetylchlorid

reagiren sehr heftig und unter lebhafter Erwärmung; der entstehende Ester ist ein Oel, das sich bei der Destillation bei Atmosphärendruck und im Vacuum zersetzt und sehr leicht zu Essigsäure und Acetoxim verseift wird. Ich untersuchte daher statt seiner den Benzoyläther, der sich leicht rein erhalten lässt.

#### Acetoxim und Benzoylchlorür. Benzoylacetoxim.

Wie Chloracetyl wirkt auch Chlorbenzoyl leicht und unter Erwärmung auf Acetoxim ein. Werden gleiche Moleküle der Agentien zusammengebracht, so erstarrt bald das Ganze zu einer krystallinischen Masse; bei weiterem Erwärmen schmilzt sie und Salzsäuregas entweicht in Strömen. Nachdem die meiste Salzsäure durch Digestion im Wasserbade ausgetrieben ist, wird mit Wasser versetzt, gut durchgeschüttelt und einige Stunden der Ruhe überlassen. Es scheidet sich unten ein schweres Oel ab, dessen Oberfläche allmählich von kleinen Blättchen, die aus Benzoësäure bestehen, überzogen wird. Nach einigen Stunden wird diese durch Schütteln mit ganz verdünnter Natronlauge in Lösung gebracht und endlich der neugebildete Körper mit Aether ausgezogen. Unangegriffenes Benzoylchlorid wird durch die Lauge vollends in benzoësaures Salz übergeführt, das im Wasser gelöst bleibt, während der Aether nur die neue Verbindung aufnimmt

und dieselbe beim Verdunsten als weisse Krystallkruste zurücklässt. Einmal aus absolutem Aether umkrystallisirt, bildet die Substanz kleine, farblose durchsichtige Täfelchen, deren Schmelzpunkt 41—42° C. ist. Ihre Analyse ergab, dass es in der That die erwartete Benzoylverbindung des Acetoxims ist:

Ber. für $C_{10}H_{11}NO_2$	Gefunden
N 7.91	8.21 pCt.

In Aether und Alkohol sehr leicht löslich, wird die Verbindung von Wasser, besonders von kaltem, nur wenig aufgenommen; die alkoholische Lösung wird jedoch erst beim Zusatz des mehrfachen Volumens Wasser getrübt.

Beim Erwärmen der Substanz mit Säuren tritt Hydroxylaminabspaltung ein; beim Erwärmen mit Natronlauge schmilzt das Benzoylacetoxim zuerst und löst sich dann beim Kochen vollkommen auf, unter Bildung von Benzoësäure (Schmelzp. 120°) und Acetoxim (F. P. 59—60° C.).

Die Eigenschaft des Acetoxims, mit Säurechloriden und -anhydriden unter Bildung von ätherartigen Derivaten zu reagiren, stimmt mit der Annahme einer Hydroxylgruppe in Acetoxim.

Analog zu deuten ist auch die

Einwirkung von fünfach Chlorphosphor auf Acetoxim, die fast explosionsartig und unter enormer Wärmeentwicklung stattfindet. Das Reaktionsprodukt habe ich nicht rein erhalten.

#### Salzsaures Acetoxim.

Zur Darstellung dieses Salzes führen zwei Methoden; entweder muss man über reines Acetoxim trockenes Salzsäuregas leiten, wobei es unter Erwärmung absorbirt wird, oder aber es wird das Gas in eine absolut trockne Lösung von Acetoxim in Aether geleitet; jedenfalls ist der Zutritt von Wasser sorgfältig zu vermeiden. Einfacher ist die letztere Methode, das Salz fällt aus der ätherischen Lösung als weisses Pulver nieder und kann durch Auswaschen mit absolutem Aether am besten rein erhalten werden. Die Analyse ergab einen etwas zu geringen Chlorgehalt; es scheint das auf eine partielle Salzsäureabgabe bei gewöhnlicher Temperatur zu weisen.

Die Analysen ergaben:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_9H_7NO \cdot HCl$
HCl	32.66	32.48	33.33 pCt.

Das Salz schmilzt unzersetzt bei 98—101° und erstarrt beim Erkalten wieder. Bei weiterem Erhitzen zersetzt es sich glatt in seine Componenten, Salzsäure und Acetoxim. In Wasser und Alkohol löst es sich leicht auf, in Aether nicht; die wässrige Lösung reagirt stark

sauer; sie enthält anfänglich unzersetztes salzsaures Acetoxim, nach kurzer Zeit aber spaltet sich Hydroxylamin ab; beim Erwärmen findet diese Zersetzung augenblicklich statt. Salzsaures Acetoxim ist äusserst hygroskopisch; es muss also in verschlossenen Gefässen gewogen werden.

Ein Platindoppelsalz war nicht zu erhalten; ebensowenig gab Aethylmethylacetoxim ein solches; die Acetoxime sind eben keine eigentlichen Basen.

#### Ein Natriumderivat des Acetoxims

lässt sich erhalten, wenn man metallisches Natrium in absolutem Alkohol löst, dazu 1 Molekül oder mehr Acetoxim fügt und viel Aether zusetzt, wobei ein Salz in weissen Flocken ausfällt, die sich durch Schütteln zusammenballen und leicht absetzen; sie lassen sich dann mit Aether durch Decantiren auswaschen; der letzte Aetherrest muss im Vacuum verjagt werden, und es bleibt dann ein weisser Rückstand, der aus feinen Krystallschüppchen besteht und sehr fest am Gefässe haftet; derselbe ist sehr hygroskopisch; beim Stehen an der Luft wird er aber bald wieder fest.

Die Analysen des Salzes ergaben einen Natriumgehalt von 19.49 pCt., 19.61 pCt. Natrium, während eine Verbindung von der Formel  $C_3H_6 \cdot NONa$  24.21 pCt. verlangt. Daher hielt ich die Substanz für unrein und stellte sie nochmals dar, diesmal jedoch durch Lösen von metallischem Natrium in einer wasser- und alkoholfreien Lösung von Acetoxim in Aether. Das Metall reagirt unter stürmischer Gasentwicklung; allmählich überzieht es sich mit einer weissen, die Einwirkung hemmenden Kruste, die deshalb unter Aether abgeschabt werden muss. Nach Entfernung des überschüssigen Natriums erhielt ich durch Eindunsten des Aethers unter der Luftpumpe einen vollkommen weissen Rückstand, dessen Analyse das gleiche Resultat gab, wie die des ersten Präparates, nämlich 19,38 pCt. Natrium. Diese unerwarteten, aber übereinstimmenden Zahlen harmoniren am besten mit der Annahme eines Gehalts an Krystallalkohol. Für die Formel  $(C_3H_6NONa) + C_2H_5OH$  ist nämlich

Berechnet	Gefunden		
	I.	II.	III.
19.49	19.49.	19.61	19.38 pCt.

Diese Formel möchte ich aber darum nicht als definitiv festgestellt ansehen, weil das Salz nach dem Neutralisiren an Aether kein Acetoxim abgiebt.

Die besprochene Natriumverbindung löst sich leicht in Wasser und Alkohol, in Aether dagegen nicht. Beim Auflösen des Körpers wird ein eigenthümlicher, erfrischender Geruch beobachtet, der auch

beim Versetzen mit Schwefelsäure nicht verschwindet. Mit Säuren gekocht giebt das Natriumsalz Hydroxylamin.

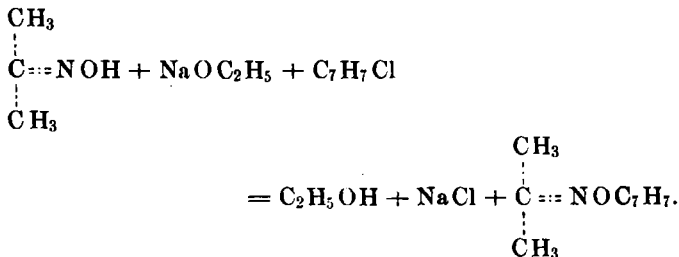
Nascirender Wasserstoff reducirt das Acetoxim nicht. In saurer Lösung (selbst essigsaurer) spaltet sich nämlich Hydroxylamin ab, und deshalb kann ein stickstoffhaltiges organisches Reduktionsprodukt nicht entstehen; alkalische Reduktionsmittel, wie Natriumamalgam oder Zinkstaub und Natronlauge lassen, abgesehen von einer spurweisen Ammoniakbildung, das Acetoxim intakt.

Ebensowenig gelang es, eine glatte Oxydation des Acetoxims durchzuführen; Kaliumpermanganatlösung wird zwar durch Erwärmen mit Acetoxim entfärbt, und Ferridcyankalium zu Ferrocyankalium reducirt, aber die Einwirkung hat totale Zerstörung des Acetoxims zur Folge.

#### Benzylverbindung des Acetoxims.

Wird Acetoxim mit gleichen Aequivalenten von Natriumäthylat und Chlorbenzyl in alkoholischer Lösung zusammengebracht, so wird ein Atom Wasserstoff im Acetoxim durch Benzyl,  $C_7H_7$ , ersetzt.

Zu 1 Molekül Acetoxim wurde 1 Atom Natrium, das vorher in absolutem Alkohol gelöst war, und dann etwas weniger als ein Molekül Benzylchlorid gesetzt. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade tritt bald Abscheidung von Chlornatrium ein und durch einige Stunden andauerndes Digeriren ist die Umsetzung, die im Sinne der folgenden Gleichung verläuft, vollendet:



Die Reaktion ist beendigt, wenn eine kleine Probe der alkoholischen Lösung mit Wasser versetzt, ein chlorfreies Oel abscheidet. — Dann wird durch Versetzen mit Wasser das abgeschiedene Salz in Lösung gebracht und zugleich ein bräunlich gefärbtes Oel abgeschieden, das mit Aether extrahirt und mit Wasserdämpfen übergetrieben wird. So erhält man eine trübe Flüssigkeit, in der die Oeltröpfchen ausserordentlich lange suspendirt bleiben; am besten wird also die neue Verbindung mit Aether ausgeschüttelt, die Lösung getrocknet und der Aether verdunstet. Der Rückstand bildet ein farbloses oder schwach gelblich gefärbtes Liquidum von angenehmem Geruch. Es siedet bei

etwa 190° unter sehr bedeutender Zersetzung; auch im Vacuum destillirt es nicht unzersetzt. Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_{13}NO$
N	8.57	8.59 pCt.

Das Oel löst sich in Alkohol und Aether, in Wasser dagegen nicht; beim Kochen mit Salzsäure wird es wie Acetoxim gespalten (s. unten).

Mit trockenem Salzsäuregas verbindet sich das Benzylacetoxim unter lebhafter Erwärmung; das Salz bleibt aber ölig und erstarrt auch in einer Kältemischung nicht; es hält leicht überschüssigen Chlorwasserstoff zurück und giebt auch den gebundenen beim Stehen über Natronkalk leicht wieder ab. — Das gleiche ölige Salz erhält man beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine wasserfreie, ätherische Lösung des Benzylacetoxims; sogleich tritt Trübung ein; es bilden sich Tröpfchen, die sich bei genügender Menge zu einer Schicht unter dem Aether vereinigen und sich nicht wieder auflösen. Setzt man zu den beiden Schichten eine Spur Wasser, so bildet sich nach einiger Zeit ein dünnes, farbenschillerndes Blatt auf der Grenze zwischen Salz und Aether; dasselbe ist ein Zersetzungsprodukt und entsteht auch beim Stehen des öligen Chlorhydrates an der Luft durch Anziehen von Wasser und beim Kochen oder längerem Stehen von Benzylacetoxim mit concentrirter Salzsäure. Es wird unten näher beschrieben werden.

Wie beim Acetoxim, so versuchte ich auch hier die Produkte, die beim Kochen mit Säuren auftreten, zu isoliren; das eine ist der eben erwähnte krystallinische Körper, das andere das freilich nur in eben nachweisbaren Mengen zu isolirende: Aceton. Es findet demnach eine Zersetzung in demselben Sinne statt wie bei dem Kochen von Acetoxim mit Säuren, nur entsteht hier ein durch Benzyl substituirtes Hydroxylamin.

#### Benzylhydroxylamin.

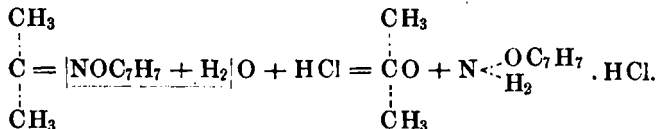
Wird Benzylacetoxim in einem Reagenzglas mit concentrirter Salzsäure aufgeköcht, so tritt Trübung ein; beim Erkalten krystallisiren reichliche Mengen der schon erwähnten Verbindung in Form von feinen Schüppchen aus; durch Eindampfen zur Trockne auf dem Wasserbade können sie von überschüssiger Salzsäure befreit werden; ganz rein erhält man dann den Körper durch Auswaschen mit Aether.

Die Analyse ergab die Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für $NH_2C_7H_7O \cdot HCl$
	I.	II.	
Cl	22.11	22.02	22.26 pCt.
C	52.89	—	52.66 »
H	6.97	—	6.27 »
N	8.74	—	8.78 »

Die neue Verbindung ist also salzsaures Benzylhydroxylamin; sie bildet kleine farblose, silberglänzende Schüppchen, die leicht in Wasser und Alkohol löslich sind, besonders in der Wärme; die wässrige Lösung reagirt sauer.

Die Bildung des Körpers verläuft nach dem Schema:

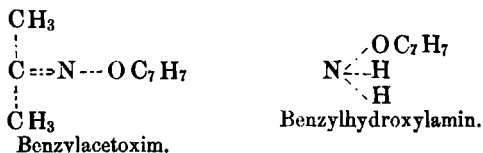


Beim Erhitzen im Röhrrchen sublimirt der Körper bei 200—250° C. vollständig.

Durch Reduktion des Benzylhydroxylamins konnte endlich ein entscheidender Beweis für die Constitution der Acetoxime geführt werden. Je nachdem nämlich in dem neuen Salze die Benzylgruppe am Sauerstoff oder am Stickstoff hängt, muss bei der Reduktion Benzylalkohol oder aber Benzylamin entstehen; durch Kochen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure gelingt es, die Reduktion leicht und vollständig durchzuführen. Es entsteht einerseits ein äusserst intensiv riechendes und die Augen reizendes Oel, das aus der alkalisch gemachten Lösung durch Aether ausgezogen wird; andererseits lassen sich in dem wässrigen Rückstande Ammoniak nachweisen. Die ätherische Lösung liefert nach dem Trocknen und Abtreiben des Aethers eine bräunlich gefärbte, äusserst zersetzliche Flüssigkeit von intensivem, die Augen reizendem Geruch. Der Körper besitzt die Eigenschaften des Jodbenzols und ergab bei der Analyse 57.59 statt 58.26 pCt. Jod. Der geringe Jodverlust ist durch die bekannte, äusserst leichte Zersetzbarkeit des Jodbenzyls bedingt, die ich, trotzdem ich ganz im Dunkeln arbeitete, nicht absolut vermeiden konnte.

Da nun das Jodbenzyl durch Jodwasserstoff nur aus Benzylalkohol, aber nicht aus Benzylamin entstehen kann (ein besonderer Versuch zeigte, dass reines salzsaures Benzylamin beim Kochen mit Jodwasserstoffsäure — Sdp. 127° — keinerlei Veränderung erleidet), so muss die Benzylgruppe sowohl im Benzylhydroxylamin wie im Benzylacetoxim an Sauerstoff gekettet sein.

Die Formeln für Benzylacetoxim und für das beschriebene Benzylhydroxylamin sind demnach:



Wenn nun Benzylacetoxim die oben beschriebene Formel hat, so kommt im Acetoxim und überhaupt der ganzen Klasse der Acetoxime

die zweiwerthige Oximidgruppe  $\text{::N}^{\cdot\cdot}\text{---O---H}$  vor, und es ist somit die Existenz der Oximidgruppe als hydroxylhaltiger Complex als bewiesen zu betrachten.

Weiter lässt sich aus diesem Beweise folgern, dass Acetoxim

die Constitution  $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C}::\text{N}^{\cdot\cdot}\text{---OH} \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$  hat, und ferner wird dadurch die An-

nahme einer Hydroxylgruppe im Hydroxylamin in hohem Maasse wahrscheinlich gemacht.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

### 37. C. Schramm: Zur Kenntniss der Isonitrosoketone.

(Eingegangen am 25. Januar.)

Beim Studium der Isonitrosoverbindungen der Acetone hat Hr. Professor V. Meyer die Beobachtung gemacht, dass dieselben beim Kochen mit concentrirter Salzsäure eine Flüssigkeit geben, welche alle Reaktionen des Hydroxylamins zeigt. Er hatte die Freundlichkeit, mir die Reaction zur näheren Untersuchung zu überlassen. Nachfolgend theile ich meine bisherigen Resultate mit.

Isonitrosomethylacetone,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHNO} \cdot \text{CH}_3$ , wurde mit concentrirter Salzsäure gekocht und die Lösung auf dem Wasserbade zur Vertreibung der überschüssigen Salzsäure erhitzt. Beim Erkalten erstarrte die Flüssigkeit zu einer Krystallmasse, bei weniger starkem Eindampfen schieden sich weisse Nadeln ab, welche die bekannten Hydroxylaminreaktionen zeigten. Eine Analyse bestätigte, dass salzsaures Hydroxylamin vorlag. Die Krystalle wurden in wenig heissem Alkohol gelöst, mit wasserfreiem Aether ausgefällt und gewaschen, dann über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

Berechnet für salzsaures Hydroxylamin	Gefunden
Cl 51.01	50.90 pCt.

Zugleich bildet sich bei der Reaction Essigsäure. Das Isonitrosoketon wurde mit Salzsäure am Rückflusskühler gekocht, dann die Lösung mit viel Wasser verdünnt und zur Hälfte abdestillirt, das Destillat ward mit Barytwasser alkalisch gemacht, eingedampft, der überschüssige Baryt mit Kohlensäure ausgefällt, abfiltrirt und das im Filtrat befindliche Baryumacetat mehrmals umkrystallisirt.

Berechnet für $\text{Ba}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + \text{H}_2\text{O}$	Gefunden
Ba 50.18	50.09 pCt.