

Schliesslich erlaube ich mir noch zu bemerken, dass die Glyoxalin-körper gewisse Aehnlichkeit mit Cholin zeigen, welches auch die Imidgruppe nicht enthält und dennoch Alkoholgruppen enthaltende Derivate liefert¹⁾; — die Oxalinbasen aber erinnern an Carbylamine.

Lemberg, Universitätslaboratorium, 20. Februar 1883.

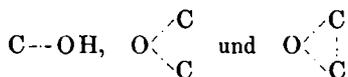
93. E. Nägeli: Zur Kenntniss der Hydroxylaminreaktionen.

(Eingegangen am 26. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Untersuchungen, welche in den letzten Monaten im hiesigen Laboratorium ausgeführt wurden, zeigten, dass Aldehyde und Ketone der verschiedensten Reihen durch Hydroxylamin glatt in Isonitrosokörper verwandelt werden, während viele andere organische Sauerstoffverbindungen auf Hydroxylamin nicht reagiren. Dies giebt Hoffnung, dass das Hydroxylamin sich als ein allgemeines und sehr bequemes Reaktiv wird verwenden lassen, um zu entscheiden, ob in Körpern, die Kohlenstoff, Wasserstoff und ein Atom Sauerstoff enthalten, die Gruppe $C::=O$ oder eine andere, wie



u. s. w., enthalten sei. Um nun aus dem Ausbleiben einer Reaktion bei Behandlung eines Körpers mit Hydroxylamin künftig sicher schliessen zu können, dass er keine Aldehyd- oder Ketongruppe enthalte, und umgekehrt die Bildung eines Isonitrosokörpers als Beweis der Anwesenheit von Aceton- oder Aldehydcarbonyl benutzen zu können, war es unumgänglich nöthig, zunächst eine grössere Anzahl Körper der verschiedensten Gruppen, deren Constitution bekannt ist, in dieser Weise zu prüfen. Dies habe ich gethan und dabei in der That die Regel immer bestätigt gefunden. Alle von mir geprüften Ketone gaben Acetoxime; die Körper aber mit den Gruppen



erweisen sich, gerade wie Alkohol, Aether, Aethylenoxyd, unwirksam gegenüber dem Hydroxylamin.

Die Ausführung der Versuche geschah stets so, dass zu der in Alkohol gelösten Substanz überschüssiges salzsaures Hydroxylamin und Soda in concentrirter wässriger Lösung gesetzt wurden; hierauf

¹⁾ Claus und Himmelmann, diese Berichte XIII, 2045.

ward, wenn nöthig, noch Alkohol zugegeben, bis eine klare Lösung entstand; diese wurde 8 Tage an einem nicht zu kühlen Orte stehen gelassen, was bei einfachen Fettkörpern zwar unnöthig, bei aromatischen Ketonen, Kampher u. s. w., aber zur Vervollständigung der Reaktion erforderlich ist. Dann wurde der Alkohol abgedampft, mit Wasser verdünnt und mit Aether extrahirt. Nach Verdunsten desselben auf dem Wasserbade erhielt ich die gesuchten Körper fast rein, so dass einmaliges Destilliren oder Umkrystallisiren genügte, dieselben gänzlich von Beimengungen zu befreien; diejenigen Produkte aber, die nicht destillirbare Oele darstellten, mussten nur im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet werden, um sogleich analytisch rein zu sein.

Janny hat gezeigt, dass die Acetone Dimethylketon, Aethylmethylketon, Methylpseudobutylketon, Acetophenon und Benzophenon mit Hydroxylamin Acetoxime liefern. Ich habe nun zunächst geprüft, wie sich die ungesättigten Ketone gegen dieses Reaktiv verhielten, ob in denselben auch nur der Sauerstoff angegriffen würde, oder ob vielleicht die doppelten Bindungen einen anderen Verlauf bedingten.

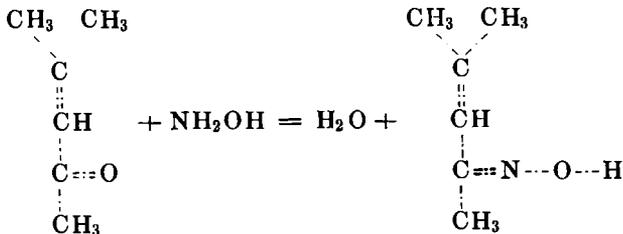
Wie sich aus den folgenden Versuchen ergibt, wird nur der Sauerstoff durch die Gruppe ::N---O---H ersetzt, die doppelten Bindungen aber bleiben unangegriffen.

I. Mesityloxyd; Mesityloxim, $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{::N---O---H}$.

Mesityloxyd vom Siedepunkte 135° , in der oben angegebenen Weise mit Hydroxylamin behandelt, lieferte ein Oel, das sich nicht destilliren lässt, aber doch, auf die unten beschriebene Weise gereinigt, sogleich der Theorie sehr nahe kommende Zahlen ergab:

	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{::N---O---H}$	Gefunden
N	12.38	12.06 pCt.
C	63.71	63.12 »
H	9.73	10.14 »

Das Mesityloxim, das nach der Gleichung:

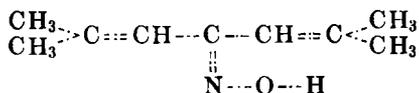


entsteht, bildet ein nicht ganz unzersetzt destillirbares Oel von schwachem Geruche; es ist mit Wasser nicht mischbar, löst sich aber,

wie die Acetoxime im Allgemeinen, in Kali und Natron, ebenfalls in viel Ammoniak und desgleichen in Mineralsäuren auf, ferner leicht in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroin. Mit verdünnten Säuren nur kurze Zeit erwärmt, spaltet es Hydroxylamin ab, das an der Reaktion mit Fehling'scher Lösung leicht erkannt wird. Beim Versuche es zu destilliren ging die grösste Menge zwischen 180—190° über; das Thermometer stieg dabei fortwährend und es traten Zersetzungsprodukte von brenzlichem Geruche auf. — Da deshalb die Reinigung durch Destillation ausgeschlossen war, wurde das Mesityloxim vor der Analyse in Aether gelöst und mit ganz wenig verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt, dann der Aether abdestillirt und das Produkt über Schwefelsäure getrocknet. Das so erhaltene Produkt gab die oben mitgetheilten Zahlen.

II. Phoron; Phoronoxim, $C_9H_{14}::N---O---H$.

Phoron vom Schmelzpunkte 28° wurde auf die angegebene Art auf sein Verhalten gegen Hydroxylamin geprüft. Es ist nothwendig, reine, gut abgepresste Krystalle von Phoron zu verwenden, wenn man ein reines Produkt erzielen will. Das letztere erhielt ich als grünliches Oel, das über Nacht zu grossen Tafeln erstarrte. Diese, gut abgepresst, schmolzen bei 48° und sind reines Phoronoxim.



Die Analyse ergab:

Berechnet für		Gefunden
$C_9H_{14}::N---O---H$		
N	9.15	8.95 pCt.

Der Körper bildet weisse Tafeln, die bei 48° schmelzen und bei 218° (corrigirt) destilliren; sie sind unlöslich in Wasser, dagegen leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroin, Schwefelkohlenstoff, sowie in Säuren und Alkalien. Mit Säuren gekocht, spalten sie Hydroxylamin ab.

III. Allylacetone; Allylacetoxim, $C_6H_{10}::N---OH$.

Allylacetone vom Siedepunkte 128—130° liefert beim Behandeln mit Hydroxylamin eine Flüssigkeit, die nach einmaliger Rektifikation bei der Analyse ergab:

Berechnet für		Gefunden
$C_6H_{10}::N---OH$		
N	12.38	12.40 pCt.

Das Allylacetoxim bildet eine ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit von unangenehmem, durchdringendem Geruche und dem Siedepunkte 187.5° (corrigirt). Mit Brom verbindet es sich leicht zu einem schwer beweglichen, zähen Oele, das nicht destillirbar ist und die erwartete Zusammensetzung eines Dibromids hat.

Eine Analyse ergab:

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_{11}NOBr_2$	
Br	58.60	58.14 pCt.

Da die Substanz nicht destillirbar ist und nicht krystallisirt, also nicht eigentlich gereinigt werden kann, ist diese Zahl wohl als genügend genau anzusehen.

Mit Säuren gekocht, spaltet das Allylacetoxim Hydroxylamin ab; gleichzeitig tritt der intensive Geruch des Allylacetons auf, was schliessen lässt, dass die Zersetzung in derselben Weise wie bei den übrigen Acetoximen verläuft.

Die Verbindung zeigt ebenfalls die den Acetoximen zukommende Eigenschaft, sich sowohl in Säuren als in Alkalien zu lösen; mit Wasser ist sie nicht mischbar, dagegen leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Ligroïn und Schwefelkohlenstoff.

IV. Suberon; Suberoxim, $C_7H_{12} = N - OH$.

In Rücksicht auf das in der Einleitung Gesagte, schien es von Wichtigkeit, auch Ketone mit geschlossener Kohlenstoffkette auf ihr Verhalten gegen Hydroxylamin zu prüfen. Bei der Untersuchung des Suberons zeigte sich nun, dass ein solches sich den andern Ketonen ganz analog verhält.

Ich verdanke der Güte des Herrn Prof. C. Schorlemer eine Probe dieses werthvollen Präparates.

0.5 g Suberon wurden mit der entsprechenden Menge Hydroxylamin behandelt und die Lösung 8 Tage stehen gelassen. Nach dem Extrahiren mit Aether und Verdunsten desselben hinterblieb eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von angenehmem, pfeffermünzartigem Geruche, die mit Wasser nicht mischbar ist und sich unzersetzt destilliren lässt.

Eine Stickstoffbestimmung derselben ergab:

	Berechnet für $C_7H_{12} = N - OH$	Gefunden
N	11.02 pCt.	11.43 pCt.

Das Suberoxim zeigt die allgemeinen Eigenschaften, Löslichkeitsverhältnisse etc. der Acetoxime.

V. Campher; Camphoroxim, $C_{10}H_{16} = N - OH$.

Zu in Alkohol gelöstem Campher wurde salzsaures Hydroxylamin in kleinem Ueberschusse in concentrirter wässriger Lösung gesetzt;

zu der alkoholischen Lösung hierauf Soda bis zur alkalischen Reaktion und dann Alkohol bis sich alles klar löste gegeben, und die Mischung während 8 Tagen sich selbst überlassen. Nun dampfte ich den Alkohol ab und extrahirte mit Aether. Auf diese Art erhielt ich schöne, weisse, nadelförmige Krystalle von intensiv campherartigem Geruche; dieselben wurden zwischen Papier gut abgepresst und im Vacuum getrocknet. Die Substanz kann auch, statt durch Extraktion mit Aether, durch Ausfällen mit Wasser aus der alkoholischen Lösung des Reaktionsgemisches gewonnen werden.

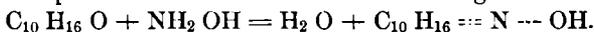
Eine Analyse ergab:

Berechnet für $C_{10}H_{16} = N - OH$		Gefunden
C	71.85 pCt.	71.43 pCt.
H	10.17 »	11.04 »
N	8.38 »	8.19 »

Da die Wasserstoffbestimmung etwas hoch ausgefallen, führte ich, um die Zusammensetzung des Körpers sicher fest zu stellen, noch eine Wasserstoffbestimmung nach dem von Treadwell¹⁾ angegebenen Verfahren aus, welche ergab:

Berechnet		Gefunden
H	10.17 pCt.	9.86 pCt.

Der Körper entsteht somit nach der Gleichung



Das Camphoroxim darf wohl zu den am schönsten krystallisirenden organischen Körpern gezählt werden. Beim 8tägigen Stehen einer wässerig alkoholischen Lösung von Hydroxylamin und Campher schied es sich einmal, als in etwas grösserem Maassstabe gearbeitet wurde, in breiten, decimeterlangen, schwertartig geformten Krystallen ab, die wasserhell und durchsichtig waren. Durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol lässt es sich leicht in Nadeln von bedeutender Länge erhalten.

Camphoroxim schmilzt bei 115° und destillirt unter ganz geringer Zersetzung bei $249-254^{\circ}$; dabei spaltet sich etwas Wasser ab. Leicht löslich ist das Camphoroxim in Alkohol und Aether, desgleichen in Säuren, aus welchen es durch vorsichtigen Zusatz von Alkalien, die es im Ueberschusse lösen, wieder abgeschieden wird.

Die Substanz zeichnet sich durch einen intensiven Camphergeruch aus und gleicht auch sonst — es rotirt, wenn auch weniger auffallend als Campher, auf Wasser, fühlt sich campherartig an u. s. w. — ihrer Muttersubstanz.

Während sonst die Oximidogruppe beim Kochen mit Säuren leicht abgespalten wird, ist sie im Camphoroxim sehr fest gebunden. Mit concentrirter Salzsäure in zugeschmolzener Röhre mehrere Stunden auf $100-120^{\circ}$ erhitzt, blieb das Camphoroxim unzersetzt; beim Er-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1465.

hitzen mit der Säure auf 150° verkohlte es zum Theil. In der Röhre hatten sich einige Krystalle abgeschieden, welche, durch Abpressen gereinigt, mit Natron Ammoniakgeruch gaben; auf Hydroxylamin reagirten sie nicht. In der salzsauren Lösung konnte ebenfalls kein Hydroxylamin nachgewiesen werden; dieselbe mit Aether extrahirt, gab wenige Tropfen eines dunkelbraunen Oeles von brenzlichem Geruche. — Ich beabsichtige das Camphoroxim und seine Derivate einer eingehenden Untersuchung zu unterziehen.

Die Thatsache, dass Campher ein Acetoxim giebt, ist wohl als Stütze für Kékulé's Ansicht anzusehen, dass Campher ein Keton und kein Alkylenoxyd sei. Es war nun interessant zu sehen, ob Borneol und Menthol, die doch sicher Alkohole sind, aber sich dem Campher äusserlich so ähnlich verhalten, mit Hydroxylamin nicht reagiren würden.

VI. Borneol und Menthol.

Diese beiden Körper zeigten, auf gleiche Weise wie Campher mit Hydroxylamin behandelt, keine Einwirkung auf die Base. Die Stickstoffprobe mit den wiedergewonnenen Körpern ergab ein negatives Resultat. Dieselben zeigten die Schmelzpunkte des Borneols (198°) und Menthols [gegen 40°], mit denen sie auch im Geruch und äusseren Ansehen völlig übereinstimmten.

VII. Benzylalkohol und Benzyläther.

Wie zu erwarten war, lieferten beide Körper mit Hydroxylamin keine Stickstoffverbindungen, obwohl die Versuche sorgfältig und genau wie die vorhergehenden ausgeführt wurden.

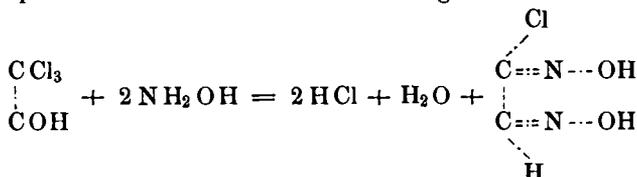
Zum Schlusse sei hier noch die Einwirkung von Hydroxylamin auf Chloral

angeführt. Wegen des Chlorreichthums der Substanz, der leicht zu Nebenreaktionen führt, geht hier die Einwirkung nicht so glatt vor sich, wie in den übrigen Versuchen, aber ich erhielt doch schöne Krystalle, wenn auch die Ausbeute meist gering war. Die Versuche wurden ebenso wie alle schon beschriebenen angestellt, nur dass zur Lösung des Chloralhydrats natürlich kein Alkohol nöthig war. Vor dem Ausziehen mit Aether wurde die Lösung unter gleichzeitiger guter Kühlung mit Eis stark alkalisch gemacht, um das überschüssige Chloral zu zerstören, da sonst dasselbe dem Produkt beigemischt ist. Hierauf ward, abermals unter Kühlung, mit Schwefelsäure neutralisirt und mit Aether extrahirt.

Die Analyse ergab:

Berechnet für $C_2H_3O_2N_2Cl$		Gefunden
C	19.60	19.53 pCt.
H	2.44	3.23 »
N	22.85	22.57 »
Cl	28.97	29.14 »

der Körper entsteht somit nach der Gleichung:



und ist somit das Monochlorsubstitutionsprodukt des in der folgenden Abhandlung beschriebenen »Glyoxims«.

Derselbe bildet schöne, glänzende, prismatische Nadeln, die in Büscheln krystallisiren; die anfangs durchsichtigen Krystalle werden nach einiger Zeit weiss und matt. Sie sind in Wasser und Alkohol leicht löslich und zeigen einen Schmelzpunkt von 151°.

Da die Substanz schwierig in grösserer Menge erhalten wird, habe ich dieselbe nicht näher untersucht.

Diese Versuche erlauben mit ziemlicher Bestimmtheit zu schliessen, dass die Hydroxylaminreaktion in der That in der oben angegebenen Weise verwerthet werden kann, um zu entscheiden, ob organische Verbindungen den Sauerstoff als Carbonyl enthalten oder nicht.

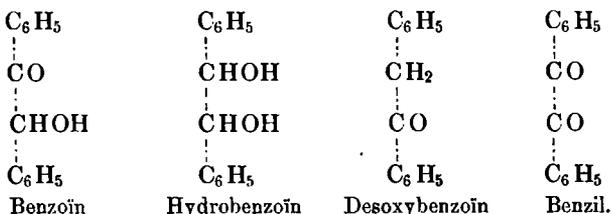
Ich setze die Versuche fort und denke zunächst noch andere campherartige Körper, wie z. B. Menthon, Oxycampher, Absinthol, Aniscampher, in den Bereich meiner Arbeit zu ziehen.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

94. Max Wittenberg und Victor Meyer: Ueber das Benzil.

(Eingegangen am 26. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Constitution des Benzoïns und seiner hauptsächlichsten Verwandten wird jetzt gewöhnlich folgendermaassen ausgedrückt:



Wenn nun auch diese Formeln grosse Vorzüge bieten, so darf man doch nicht vergessen, dass dieselben keineswegs alle Umsetzungen