

um zu prüfen, ob und welche substituierenden Gruppen die Fähigkeit der Carbonylverbindungen, sich mit Hydroxylamin zu verbinden, aufheben. Die angedeuteten Reaktionen führen meist zu gut krystallisirten Produkten und leicht zu deutenden Ergebnissen, deren Untersuchung zum Theil schon weit vorgeschritten ist.

Im Laufe dieser Arbeiten sind einige für die Ausführung der Hydroxylaminreaktion wichtige Beobachtungen gemacht worden.

Nach den Versuchen von Janny verbindet sich Aceton in der Kälte momentan mit Hydroxylamin, während Benzophenon eine 8tägige Einwirkung erforderte. Herr Dr. Goldschmidt hat beobachtet, dass sich dieser Zeitverlust durch Anwendung von Wärme ersparen lässt. Benzophenon, in wässriger-holzgeistiger Lösung mit Hydroxylamin 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht, geht glatt in Diphenylacetoxim über; ja diese Umsetzung geht mit der gleichen Leichtigkeit vor sich, wenn man, statt des freien Hydroxylamins, dessen salzsaures Salz anwendet. Kocht man eine Auflösung von Benzophenon und salzsaurem Hydroxylamin in wässrigem Holzgeist unter Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure einige Stunden, so ist auch hier, unter Freiwerden von Salzsäure, die Umwandlung in die Verbindung $(C_6H_5)_2C=N-OH$ vollendet. Auffallender Weise ist das Hydroxylamin zuweilen in saurer Lösung sogar reaktionsfähiger, als in alkalischer, und wir beschäftigen uns gegenwärtig mit der Aufgabe, Körper, welche mehrere Atome Sauerstoff enthalten und die durch freies Hydroxylamin in einfache Isonitrosoverbindungen verwandelt werden, durch salzsaures Hydroxylamin noch weiter zu nitrosiren. Gelingt es z. B. so, in das Benzil noch einen zweiten Hydroxylaminrest einzuführen, so wird dies vielleicht den Widerspruch beseitigen, der zwischen der üblichen Constitutionsformel dieses Körpers und unseren¹⁾ bisherigen Beobachtungen über sein Isonitrosoderivat noch besteht.

Zürich, März 1883.

161. J. Petraczek: Ueber die Aldoxime.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 29. März.)

In einer früheren Mittheilung²⁾ habe ich mehrere, als Aldoxime bezeichnete Körper beschrieben, welche durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Aldehyde erhalten wurden; — Bald darauf erschien eine Abhandlung von S. Gabriel³⁾ der die von ihm entdeckten Nitro-

¹⁾ Wittenberg und V. Meyer, diese Berichte XVI, 503.

²⁾ Diese Berichte XV, 2783.

³⁾ Diese Berichte XV, 3057.

somethylnitrobenzole als die Aldoxime der Nitrobenzaldehyde erkannte, und eine Anzahl von Umsetzungen und Derivaten dieser Körper beschrieb.

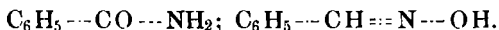
Ich habe die Untersuchung der Aldoxime, vornehmlich des leicht in grösserer Menge zu erhaltenden Benzaldoxims, weiter fortgesetzt und erlaube mir im folgenden über die gewonnenen Resultate zu berichten.

Benzaldoxim.

Das Benzaldoxim, C_7H_7NO , beschrieb ich als ein farbloses Oel, das unter theilweiser Zersetzung oberhalb $220^{\circ} C$. siedet. Ich theilte mit, dass bei der Destillation Ammoniak und ein krystallinischer Körper auftreten, der bei der Analyse den Stickstoffgehalt des Benzaldoxims zeigte, und ich liess daher die Frage offen, ob das Benzaldoxim auch im reinen Zustand flüssig, oder aber mit jener krystallinischen Substanz identisch sei.

Die weitere Untersuchung ergab, dass jene Flüssigkeit das reine Benzaldoxim ist, während die bei der Destillation sich bildenden Krystalle ein Zersetzungsprodukt derselben darstellen. Man erhält nämlich diese Krystalle von sehr verschiedenen Eigenschaften je nach den Bedingungen, unter denen man die Erhitzung des Oels vornimmt. Bei allmähligem, aber lange andauerndem Erhitzen am aufsteigenden Kühler entstand einmal fast reine Benzoësäure, häufig aber erhält man diese gemischt mit ihrem Ammoniaksalz, welches letztere natürlich durch weiteres Erhitzen in Benzamid verwandelt werden kann. Daher wechseln die Schmelzpunkte der so entstehenden Krystalle bei verschiedenen Versuchen innerhalb sehr weiter Grenzen.

Das Benzamid aber ist dem Benzaldoxim isomer:



Während nun das Oel reines Benzaldoxim ist, waren die analysirten Krystalle, wie ich glaube, im wesentlichen Benzamid, indess ich später, unter etwas anderen Bedingungen, bei Wiederholung des Versuches die genannten, dem Benzamid nahestehenden Produkte erhielt. Noch sei erwähnt, dass bei dem Erhitzen des Benzaldoxims häufig ein höher schmelzender Körper entsteht, dessen Bildung ich übrigens auch beim Destilliren von benzoësaurem Ammoniak, das aus reiner Benzoësäure dargestellt war, beobachtet habe und welches noch näher untersucht werden soll.

Einwirkung von Salzsäure auf Benzaldoxim.

Wie zu erwarten, spaltet sich das Benzaldoxim beim Kochen mit Salzsäure in Hydroxylamin und Benzaldehyd.

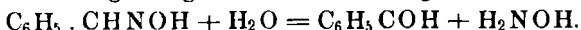
Das Hydroxylamin wurde durch die übliche Reaktion sicher identificirt.

Das Bittermandelöl wurde in die Bisulfitverbindung übergeführt; welche bei der Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
Na	10.95	11.13 pCt.

Mit Bezug auf die Angaben, dass diese Verbindung Krystallwasser enthalte, bemerke ich, dass ich dies, wenn es überhaupt vorhanden war, durch Liegenlassen der Krystalle im Exsiccator über Schwefelsäure entfernte.

Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung:



Ueber die entsprechende Zersetzung der nitrirten Benzaldoxime hat Gabriel ¹⁾ Mittheilungen gemacht, auf die ich hier verweise.

Natriumsalz des Benzaldoxims



2.5 g Benzaldoxim wurden mit einer concentrirten Lösung von 0.5 g Natrium in absolutem Alkohol versetzt, wobei das Ganze zu einer schwach gelbgefärbten Masse erstarrte. Diese wurde mit Aether gewaschen, um überschüssiges Benzaldoxim zu entfernen, und dann im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet und analysirt.

Das Salz verliert bei ca. 90° C. 1 Mol. Krystallwasser; es hat die Formel:



	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
H ₂ O	11.18	11.48	11.60 pCt.
Na	14.28	14.37	14.63 »

Das Natriumsalz bildet weisse glänzende Blättchen, ist in Wasser leicht löslich und krystallisirt daraus gut. Durch verdünnte Säuren wird es unter Rückbildung von Benzaldoxim zersetzt, welches von überschüssiger Säure dann gelöst wird.

Das Salz giebt mit den Lösungen der schweren Metalle charakteristische Niederschläge; und zwar:

mit Silbernitrat: weiss, käsig;

mit Kupfersulfat: olivengrün;

mit Bleizucker: weisser, käsiger, unter Wasser klebrig werdender Niederschlag;

mit Eisenchlorid: hellbraun und flockig;

mit Quecksilberchlorid: gelb, dann roth werdend;

mit Quecksilberoxydulnitrat: grau;

mit Zinkchlorid: weiss, voluminös;

mit Cobaltnitrat: himmelblau.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 420.

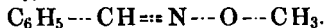
Salzsaures Benzaldoxim.

Benzaldoxim wurde in wasserfreiem Aether gelöst und trocknes Salzsäuregas eingeleitet. Die ausgeschiedenen Krystallblättchen wurden auf ein Filter gebracht und wiederholt mit Aether ausgewaschen. Die Analyse der so erhaltenen Substanz ergab:

Ber. f. C_7H_7NO, HCl	Gefunden
Chlor 22.53	22.73 pCt.

Es bildet weisse, fettglänzende Schüppchen, wird von Wasser wenig benetzt, und rotirt wie Kampfer lebhaft auf demselben. In kaltem Wasser löst es sich nur langsam, in kochendem dagegen leicht, aber unter Entwicklung von schwachem Benzaldoximgeruch.

Methyläther des Benzaldoxims,



8 g Benzaldoxim wurden mit einer Lösung von 1.5 g Natrium in Alkohol und 10 g Jodmethyl mehrere Stunden lang auf dem Wasserbade am aufsteigendem Kühler erhitzt. Hierauf wurde der Alkohol abdestillirt, durch Zusatz von Wasser der Methyläther des Benzaldoxims abgeschieden und nach Entfernung desselben die wässrige Lösung noch mit Aether ausgeschüttelt; die ätherische Lösung ward mit starker Lauge gewaschen, wobei Entfärbung und zugleich Entfernung des überschüssigen Benzaldoxims erreicht wurde. Der Aether, auf dem Wasserbade vertrieben, hinterliess ein Oel, das, mit der zuerst abgeschiedenen Substanz vereinigt, der Destillation unterworfen wurde. Nach mehrmaligem Fractioniren ward eine Flüssigkeit von constantem Siedepunkt erhalten. Die Analyse ergab, dass sie der gesuchte Methyläther des Benzaldoxims war.

Ber. f. C_8H_9NO	Gefunden
C 71.11	71.02 pCt.
H 6.66	6.56 »
N 10.37	10.41 »

Das Methylbenzaldoxim bildet ein farbloses Oel, das auf Wasser schwimmt und in demselben sehr wenig löslich ist. Es besitzt einen äusserst angenehmen, fruchtähnlichen Geruch und siedet constant bei 190—192° C. (uncorr.). Näher untersucht wurde die

Spaltung des Methylbenzaldoxims durch Säuren.

Ich habe zuvor angegeben, dass die Aldoxime beim Kochen mit Säuren in Aldehyd und Hydroxylamin zerfallen, und es war zu erwarten, dass der neue Körper in analoger Weise in Benzaldehyd und ein Methylhydroxylamin gespalten würde; diese Vermuthung hat sich in der That bestätigt und zwar gelang die Spaltung am besten, wenn man den Körper mit mässig concentrirter Salzsäure mehrere Tage

stehen liess. Nach dieser Zeit zeigte sich die Salzsäure tief gefärbt, während ein dunkles Oel auf derselben schwamm; das Oel wurde abgehoben und zur Entfernung nicht flüchtiger Schmierer mit Wasserdämpfen destillirt, auf diese Weise wurde eine vollständig farblose Substanz erhalten, die bei 170—200° destillirte. Die Fraktion 170 bis 185° wurde, um in ihr den Benzaldehyd nachzuweisen, mit Natriumbisulfit behandelt; sofort erstarrte sie zu einer weissen, krystallinischen Masse, die mit Alkohol gewaschen, abgepresst, getrocknet, und analysirt, als die Bisulfitverbindung des Benzaldehyds erkannt wurde.

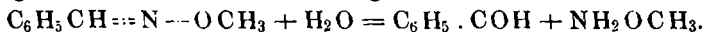
Ber. f. $C_7H_7SO_3Na$	Gefunden
Na 10.95	11.18 pCt.

Somit war die Abspaltung von Benzaldehyd nachgewiesen.

Um das zweite Spaltungsprodukt, das

Salzsaure Methylhydroxylamin,
 CH_3NH_2O, HCl ,

nachzuweisen, wurde die salzsaure Lösung mit Aether ausgeschüttelt, um gelöstes Oel zu entfernen, und sodann zur Trockne eingedampft; die trockne Masse wurde in kaltem Alkohol gelöst. Auf Zusatz von Aether fiel eine schneeweisse, krystallinische Substanz heraus, die durch die Analyse als salzsaures Methylhydroxylamin, $CH_3NH_2OH Cl$, erkannt wurde. Die Spaltung des Methylbenzaldoxims durch Salzsäure erfolgt somit im Sinne der Gleichung:



Die Analyse des Salzes ergab:

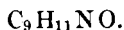
Ber. f. $NH_2OCH_3 \cdot HCl$	Gefunden
Cl 42.52	42.91 pCt.
N 16.77	16.79 »

Der Schmelzpunkt des Salzes lag bei 148° C. (uncorr.). Das salzsaure Methylhydroxylamin krystallisirt in perlmutterglänzenden Schuppen, die luftbeständig sind. Das Salz reducirt im Gegensatz zum Hydroxylamin alkalische Kupferlösung nicht. Wahrscheinlich ist der Körper identisch mit einem schon von Lossen dargestellten salzsauren Methylhydroxylamin, welches nach gütiger Privatmittheilung des Herrn Prof. Lossen bei 149° C. schmilzt. Eine Probe von Krystallen dieses Salzes, die Herr Prof. Lossen die Güte hatte, zu übersenden, liess keine nennenswerthen Unterschiede erkennen.

Aethyläther des Benzaldoxims,
 $C_6H_5 \text{---} CH::N \text{---} O \text{---} C_2H_5$.

Der Aethyläther wurde in ähnlicher Weise wie der Methyläther dargestellt und zwar durch mehrstündiges Erhitzen von 8 g Benzaldoxim, 11.5 g Jodäthyl und einer Lösung von 15 g Natrium in 18 Theilen

Alkohol. Nach mehrmaligem Fraktioniren resultirte ein ätherisch riechendes, mit Wasser nicht mischbares Oel vom Siedepunkt 207.5 bis 209° C. (uncorr.). Stickstoffbestimmung und Verbrennung stimmen auf die erwartete Formel



	Berechnet	Gefunden
C	72.48	72.09 pCt.
H	7.38	7.53 »
N	9.40	9.67 »

Der Aethyläther des Benzaldoxims zerfällt ebenfalls durch Behandeln mit Salzsäure in Benzaldehyd und ein äthylirtes Hydroxylamin. Die Zersetzung verläuft jedoch weniger glatt wie beim Methyläther, da neben dem substituirten Hydroxylamin reichlich Salmiak entsteht; das organische Salz ist, im Gegensatz zum Methylhydroxylaminsalz, sehr hygroskopisch, löst sich leicht in Alkohol. Von Salmiak, von welchem Antheile stets mit in die alkoholische Lösung gehen, ist es nur schwer ganz zu befreien.

Propyläther des Benzaldoxims,



wurde durch Kochen von 8 g Benzaldoxim mit 1.5 g Natrium in alkoholischer Lösung und 13.0 g Propyljodid erhalten. Der Siedepunkt liegt bei 225—226° C. (uncorr.). Die Eigenschaften sind denen der vorigen Verbindung ähnlich.

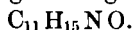
	Ber. f. $C_{10}H_{13}NO$	Gefunden
N	8.59	8.96 pCt.

Isobutyläther des Benzaldoxims,



Derselbe wurde in gleicher Weise wie der vorige erhalten, der Körper siedet bei 237—239° C. (uncorr.) unter geringer Zersetzung. Sein Geruch ist weniger angenehm als der der niederen Homologen.

Eine Stickstoffbestimmung bestätigte die Formel



	Berechnet	Gefunden
N	7.91	8.30 pCt.

Der Allyläther des Benzaldoxims,



lässt sich wie die beschriebenen Verbindungen bereiten und bildet ein farbloses Oel. Er destillirt unzersetzt, hat einen höchst unangenehmen, an Allylalkohol erinnernden Geruch, beim Aufbewahren färbt er sich allmählig gelb. Durch eine Stickstoffbestimmung wurde die Formel



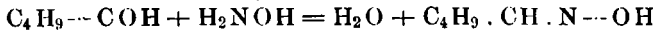
	Berechnet	Gefunden
N	8.70	8.71 pCt.

Ausser den in meiner ersten Mittheilung beschriebenen Aldoximen habe ich noch das

Isoamylalldoxim, $C_5H_{11}NO$,

dargestellt. Dasselbe wurde durch die Einwirkung einer, mit der äquivalenten Menge Soda versetzten Lösung von salzsaurem Hydroxylamin auf mit Alkohol verdünnten Isoamylaldehyd erhalten. Die Reaktion verlief rasch; durch Schütteln mit Aether wurde der Flüssigkeit der Alkohol und das entstandene Oel entzogen, der Aether auf dem Wasserbade verjagt und das Gemenge von Alkohol, Amylalldoxim und etwas Wasser in einem Hempel'schen Fractionirungsapparat destillirt. Nach dem Abtreiben von Alkohol und Wasser destillirte zwischen $158-163^{\circ} C.$ die ganze Flüssigkeit; durch nochmalige Destillation wurde sie vollkommen rein und von constantem Siedepunkt erhalten.

Das so erhaltene Isoamylalldoxim, welches nach der Gleichung



entsteht, gab bei der Analyse:

	Ber. f. $C_5H_{11}NO$	Gefunden
C	59.41	59.36 pCt.
H	10.89	11.10 »
N	13.86	13.67 »

Das Isoamylalldoxim bildet ein farbloses, auf Wasser schwimmendes Oel, welches constant bei $160-162^{\circ} C.$ siedet und einen scharfen, nicht unangenehmen Geruch besitzt. Wie alle Aldoxime, löst es sich in Säuren, wird durch wenig Alkali wieder ausgefällt, doch vom Ueberschuss leicht gelöst.

Ich habe auch

Paraldehyd und Metaldehyd

der Einwirkung von Hydroxylamin unterworfen, obgleich das Eintreten einer Reaktion kaum zu erwarten war; in der That gelang es, nachdem Paraldehyd mehrere Tage der Einwirkung von Hydroxylamin ausgesetzt war, aus dem Reaktionsgemisch eine stickstofffreie Flüssigkeit vom Siedepunkt $123-125^{\circ} C.$, also unveränderten Paraldehyd, wieder abzuschcheiden. Auch Metaldehyd wurde bei tagelangem Behandeln mit Hydroxylamin nicht angegriffen.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.