

Zusammenfassung.

Werden die neutralen Phosphorsäureester der Phenole mit Blutlaugensalz oder Cyankalium erhitzt und destillirt, so entstehen die ihnen entsprechenden Nitrile.

Derart ergaben das Triphenyl-, *o*- und *p*-Trikesylphosphat, ferner α - und β -Trinaphtylphosphat: Benzonitril, *o*- und *p*-Tolunitril, sowie α - und β -Naphtonitril.

Die Ausbeute war allerdings nicht sehr bedeutend und variierte bei den verschiedenen Nitrilen von 20—30 pCt. des theoretischen Betrags.

Neben den Nitrilen entstehen in sehr geringer Menge oder nur in Spuren offenbar höhere Cyanide, wahrscheinlich Dicyanide.

Ein Theil der Phosphorsäureester wird in unregelmässiger Weise, unter Rückbildung der Phenole, zersetzt.

Aus den oben erwähnten Nitrilen sind, nach üblichen Methoden, die zustehenden Carbonsäuren, also Benzoëssäure, *o*- und *p*-Toluylsäure, sowie α - und β -Naphtoëssäure dargestellt worden.

In theoretischer Hinsicht ist wohl auch jetzt noch nicht ohne Interesse, dass die vier letzten Metamorphosen unsere Vorstellungen über die Zusammengehörigkeit, wie der einzelnen Kresole und Toluylsäuren, so auch Naphtole und Naphtoëssäuren, durchaus bestätigen.

Universität Zürich, Laboratorium des Prof. Merz.

340. B. Lach: Zur Kenntniss der Aldoxime.

(Eingegangen am 10. Juli.)

Nachdem festgestellt worden war, dass die Ketone und Aldehyde der verschiedenen Reihen auf Hydroxylamin unter Bildung von Aldoximen und Acetoximen reagiren, ist im hiesigen Laboratorium von verschiedenen Seiten die Untersuchung der Frage in Angriff genommen worden, ob Verbindungen mit andersartig gebundenen Sauerstoff nicht in ähnlicher Weise diese Base angreifen würden. Wie bereits gezeigt, sind Alkohole, Aether und äthylenoxydartig constituirte Verbindungen der Reaktion nicht zugänglich. Ich habe noch die folgenden Klassen von Verbindungen geprüft:

- I. Säureanhydride;
- II. Lactone;
- III. Ungesättigte Säuren; endlich habe ich festgestellt, dass
- IV. die hydroxyilirten Aldehyde und dass
- V. die Thioaldehyde in derselben Weise wie die gewöhnlichen Aldehyde sich mit Hydroxylamin verbinden.

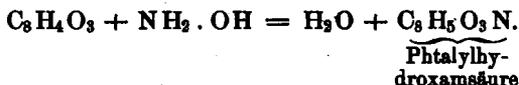
Einwirkung von Hydroxylamin auf Phtalsäureanhydrid.

Phtalsäureanhydrid wurde in Alkohol gelöst und hierauf salzsaures Hydroxylamin einwirken gelassen, derart, dass ich letzteres durch kohlen-saures Natron frei machte.

Ich erhielt bei gewöhnlicher Temperatur, nach 24 stündiger Einwirkung, Ansäuern mit Salzsäure, Ausschütteln mit Aether und Verjagen desselben ein Oel, das allmählich erstarrte und nur Spuren von Stickstoff enthielt. Wenn man aber mit möglichst concentrirten Lösungen und in gelinder Wärme arbeitet, so erhält man nach dem Ansäuern, Verjagen des Alkohols und Ausziehen mit Aether ein krystallisirendes Produkt in sehr ausgiebiger Menge, dessen seidenartig glänzende Krystallnadeln bei der Behandlung mit Alkalilaugen sich mit intensiv orangeroth-er Farbe lösten.

Der so erhaltene Körper zeigt den Schmelzpunkt 230° und alle Eigenschaften der von Cohn mittelst Phtalylchlorid dargestellten Phtalylhydroxamsäure.

Seine Bildung erfolgt nach der Gleichung:



Bei der Behandlung des

Camphersäureanhydrides

mit Hydroxylamin in ganz analoger Weise erhielt ich ein harzartiges, stickstoffhaltiges Produkt, das nach tagelangem Stehen krystallinisch erstarrte. Der Körper wurde nicht näher untersucht.

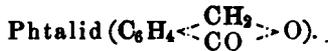
Hydroxylamin und Lactone.

Die Versuche wurden mit Repräsentanten der fetten und aromatischen Reihe vorgenommen. In erster Linie prüfte ich das

Isocapro-lacton,

welches mir durch die grosse Freundlichkeit des Hrn. Dr. Julius Bredt zur Verfügung gestellt worden war. Ich stellte die Versuche mit salzsaurem und freiem Hydroxylamin an, je in der Wärme und in der Kälte.

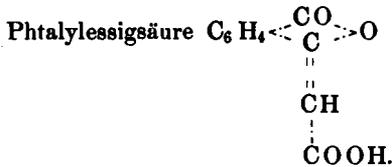
Es ergab sich, dass unter keinen Umständen ein stickstoffhaltiges Produkt entsteht. Aus der mit dem salzsauren Salz behandelten Lösung wurde das Lacton unverändert wiedergewonnen; in der alkalischen Lösung verwandelte es sich in das Salz seiner Oxysäure; ein Isonitrosokörper aber entstand nicht. Um auch ein Lacton der aromatischen Reihe zu untersuchen, bereitete ich mir nach der Methode von Hesse das



Diese zimmtartig riechende krystallisirte Verbindung untersuchte ich auf ihr Verhalten zu Hydroxylamin, indem ich sie unter den mannigfachsten Bedingungen von Wärme und Mengenverhältniss mit der freien Base oder dem salzsauren Salze behandelte. Aber bei allen Versuchen erhielt ich die Substanz stickstofffrei zurück.

Phtalylessigsäure.

Als einen Vertreter aus der Klasse der Lactonsäuren untersuchte ich die von Gabriel und Michael entdeckte



Dieselbe ist ebenfalls gegen Hydroxylamin völlig indifferent. Es kann somit der Schluss gezogen werden:

Lactone werden durch Hydroxylamin nicht in stickstoffhaltige Verbindungen übergeführt.

Einwirkung von Hydroxylamin auf ungesättigte Säuren.

Oelsäure und Stearolsäure verbinden sich, wie ich fand, nicht mit Hydroxylamin. Es bestätigt dies die von Nägeli gefundene Thatsache, dass Doppelbindungen des Kohlenstoffes die Körper nicht befähigen, mit dieser Base zu reagiren.

Positive Resultate erhielt ich bei den Versuchen über die Einwirkung von Hydroxylamin auf Oxyaldehyde.

Wie Hr. Prof. V. Meyer und Hr. Petraczek gezeigt haben, verbinden sich die Aldehyde verschiedener Reihen glatt mit Hydroxylamin zu Aldoximen.

Es schien nun von Interesse, zu untersuchen, ob auch die substituirten Aldehyde diese Reaction zeigen, und ich versuchte dies an den Oxyaldehyden, wodurch ich eine Reihe neuer Verbindungen erhielt, die zugleich Aldoxime und Phenole sind.

Ich ging zunächst aus von dem

Orthooxybenzaldehyd (Salicylaldehyd).

Diesen liess ich auf freies Hydroxylamin einwirken und erhielt alsbald ein stickstoffreiches Produkt. In der Folge verfuhr ich derart, dass ich 20 g salicylige Säure in 30 ccm Alkohol löste, hierauf mit 15 g Hydroxylaminsalz in concentrirter Lösung mischte und mit

Sodalösung alkalisch machte. Man thut gut den Kolben, worin die Mischung vorgenommen wird, etwas zu kühlen, da die Reaktion sonst zu energisch vor sich geht. Hierauf liess ich die Mischung 24 Stunden an einem mässig warmen Ort stehen. Zu bemerken ist noch, dass sich alles in dem Alkohol gelöst haben soll und nicht etwa ein Oel oben auf schwimme.

Man säuert dann schwach an — ein Ueberschuss von Salzsäure ist zu vermeiden, — verjagt einen Theil des Alkohols, schüttelt mit Aether, dampft denselben ab, und erhält so eine Masse, die rasch krystallisirt. Man presst dann zwischen Filterpapier scharf ab und erhält so eine weisse Masse, die sich leicht in Aether, Alkohol und Benzol, nicht aber in Ligroïn und wenig in kaltem Wasser löst.

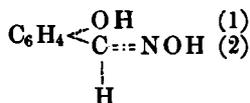
Durch Umkrystallisiren aus einer Lösung von Benzol und Ligroïn erhielt ich den Körper in schön weissen Krystallen ganz rein.

Das Salicyl-Aldoxim schmilzt bei 57° C. (uncorr.) und ist nicht unzersetzt destillirbar.

Seine Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
Kohlenstoff	61.30	61.43 pCt.
Wasserstoff	5.10	5.06 »
Stickstoff	10.21	10.01 »

Sonach hat der Körper die Formel:



In verdünnter Salzsäure löst sich das Salicylaldoxim leicht, erwärmt man, so tritt rasch eine Zersetzung ein, indem sich wieder Hydroxylamin und salicylige Säure bilden.

Salzsaures Salicylaldoxim.

Leitet man in eine ätherische Lösung des Orthooxybenzaldoxims trockenes Chlorwasserstoffgas, so findet sofort eine Abscheidung eines festen, weissen Körpers statt, der Feuchtigkeit an der Luft rasch absorbirt.

Er löst sich zwar in Wasser, wird aber alsbald zersetzt, indem sich ein Oel abscheidet. Dieses wurde in Aether aufgenommen und hinterliess nach dem Verflüchten desselben weisse Krystalle, welche bei 57° C. schmolzen. Es ist also das reine Aldoxim.

Der aus dem Aether durch Chlorwasserstoffsäure gefallene Niederschlag wurde auf dem Filter rasch mit trockenem Aether gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Eine Chlorbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
Chlor	20.48	20.95 pCt.

Sonach hat der Körper die Formel $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{OH} \\ \vdots \\ \text{C} \vdots \text{NOH} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array}, \text{HCl}$

Natriumsalz des Salicylaldoxims.

0.33 g Natrium wurden in 7ccm absoluten Alkohols gelöst und mit 2g Orthooxybenzaloxim am Rückflusskühler gekocht. Es scheidet sich bald ein gelber, fester Körper aus, welcher mit Aether gewaschen, über Schwefelsäure getrocknet, kleine perlmutterglänzende Schüppchen zeigte, die sich an der Luft rasch zersetzen und in Wasser leicht lösen.

Die Natriumbestimmungen des vorsichtig bereiteten Präparates, welches ich über Schwefelsäure getrocknet hatte, ergaben bei Salzen 2 verschiedener Darstellungen:

	Berechnet .	Gefunden	
		I.	II.
Natrium	19.5	18.95	19.27 pCt.

Das Salz hat somit die Formel: $C_6H_4 \begin{array}{l} \text{ONa} \\ \vdots \\ \text{C} \vdots \text{NO Na} \\ \vdots \\ \text{H} \end{array} + 3H_2O$

Eine direkte Bestimmung des Krystallwassers ist nicht ausführbar, da das Salz sich beim Erhitzen zersetzt. In wenig Wasser gelöst, zeigt es folgende Reaktionen:

- mit Bleizucker: weisse Fällung;
- mit Cobaltnitrat: braune Fällung;
- mit Eisenchlorid: braunviolette Fällung;
- mit Silbernitrat: weisse Fällung, beim Erwärmen rasch schwarz werdend.

Das Salz wird an der Luft rasch violett und zerfliesst zu einer dunklen Schmiere, die sich aber leicht in Wasser löst.

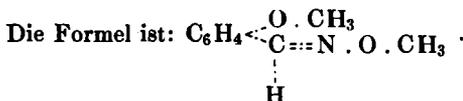
Aus der Natriumverbindung des Salicylaldoxims stellte ich den Methyl- und Aethyläther dar.

Der Methyläther.

Das Aldoxim wurde in bekannter Weise mit Natriumäthylat und Jodmethyl am Rückflusskühler behandelt, Wasser zugegeben, der erhaltene Aether mit Alkali gewaschen und im Wasserdampfstrom überdestillirt.

Eine Stickstoffbestimmung ergab an

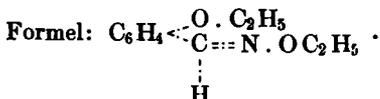
	Berechnet	Gefunden
Stickstoff	8.50	8.83 pCt.



Der Aethyläther.

Ganz analog stellte ich diesen Aether dar. Auch er ist ein gelbliches, aromatisch riechendes Oel, seine Stickstoffbestimmung ergab:

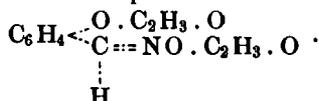
	Berechnet	Gefunden
Stickstoff	7.25	7.54 pCt.



Essigsäureanhydrid und Salicylaldoxim.

Nachdem das Gemenge 4 Stunden bei offener Flamme am Rückflusskühler gekocht hatte, destillirte ich das Produkt über. Zu Beginn besteht das Destillat aus Essigsäureanhydrid, dann aber bei 252° C. destillirt ein aromatisch riechendes, wasserhelles Oel über.

Wahrscheinlich hat der Körper die Formel:



Ich werde dieselbe noch controliren.

Paraoxybenzaloxim.

Aus dem Paraoxybenzaldehyd stellte ich mir obigen Körper nach dem bekannten Verfahren dar. Ich erhielt weisse Nadelchen, denen ein harzartiger Körper beigemengt war. Durch Umkrystallisiren aus Benzol und Ligroin erhielt ich die ersteren rein. Die Substanz ist fast geruchlos, während ihr Isomeres der Orthoreihe angenehm aromatisch riecht.

Schmelzpunkt 65° C. Eine Verbrennung ergab für

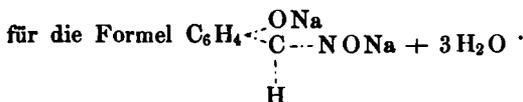
	Berechnet	Gefunden
Stickstoff	10.21	10.70 pCt.

Desgleichen analog wie früher stellte ich dar das

Natriumsalz des Parasalicylaldoxims.

Dieses Salz ist bedeutend luftbeständiger, seine Natriumbestimmung ergab in zwei verschiedenen Präparaten

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
Natrium	19.5	19.01	19.31 pCt.



Die Reaktionen sind folgende:

mit Bleizucker: weisse Fällung;

mit Eisenchlorid: dunkle Fällung;

mit Silbernitrat: weisse Fällung, beim Erwärmen schwarz werdend.

Das Aldoxim des Vanillins.

Durch Einwirken von Hydroxylamin auf Vanillin nach der bekannten Weise, erhielt ich ein angenehm riechendes Aldoxim, mit dem Schmelzpunkt 117°.

Die Elementaranalyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
Stickstoff	8.38	8.48

für die Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{C} \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3 \\ | \\ \text{C} \equiv \text{NOH} \\ | \\ \text{H} \end{array}$.

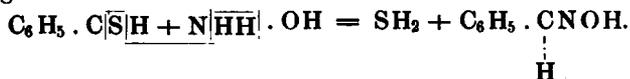
Ich untersuchte noch qualitativ die Einwirkung von Hydroxylamin auf

Resorcyaldehyd und Resorcyldialdehyd.

Ich erhielt in beiden Fällen Einwirkungsprodukte mit bedeutenden Mengen von Stickstoff. Es scheinen also auch die Dioxyaldehyde und die Dioxydialdehyde reactionsfähig zu sein.

Thioaldehyde und Thioaceton.

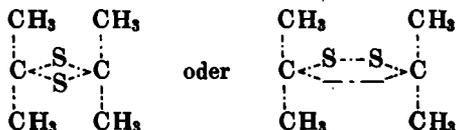
Ich habe endlich die Frage geprüft, ob auch diese Körper von Hydroxylamin angegriffen würden. Bei der Behandlung des Thio-benzaldehydes, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CSH}$, den ich nach Klinger's Vorschrift bereitete, mit der freien Base erhielt ich bei mässiger Wärme und 24 stündiger Einwirkungs-dauer ein Oel, welches stickstoffhaltig war und beim Kochen mit Salzsäure in Bittermandelöl und salzsaures Hydroxylamin zerfiel. Dasselbe war in jeder Hinsicht identisch mit dem Benzaloxim Petraczek's und war entstanden nach der Gleichung:



Somit reagirt Hydroxylamin auch auf Thiobenzaldehyd in derselben Weise wie auf sauerstoffhaltige Aldehyde.

Der Gedanke lag nahe, dass auch die Thioacetone durch diese Base angegriffen würden. Solche sind nun freilich bisher nicht bekannt, da sie sich, wenn gebildet, sogleich zu Molekülen von verdoppelter Formel umwandeln.

Ich stellte mir nach Wislicenus das Duplothioacetone ($C_3H_6S_2$) aus Aceton und Schwefelphosphor dar, überzeugte mich aber, dass diese Verbindung keine Reaktion mit Hydroxylamin giebt. Dieser Umstand ist begreiflich, wenn man dem Körper die Formel



zuschreibt. Denn dieselben lassen ihn gar nicht als ketonartig constituirt erscheinen.

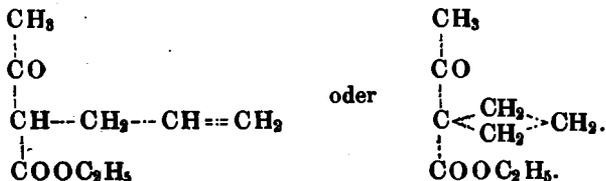
Es sei mir an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Hrn. Prof. V. Meyer meinen innigsten Dank für seinen mir jederzeit in Rath und That geleisteten ausgezeichneten Beistand zu sagen.

Zürich, Juli 1883.

341. W. H. Perkin (jun.): Ueber die Einwirkung von Trimethylenbromid auf Acetessigäther, Benzoylessigäther und Malonsäureäther.

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie d. Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 12. Juli.)

In einer vorläufigen Mittheilung (diese Berichte XVI, 208) über die Einwirkung von Trimethylenbromid auf Natracetessigäther habe ich einen bei dieser Reaction entstehenden Aether kurz beschrieben, welcher durch Alkalien verseift werden kann. Nach dem Resultate der Analyse tritt hierbei ein Molekül Acetessigäther mit nur einem Molekül Trimethylenbromid zusammen, es kann daher die Substanz nur zwei Formeln besitzen, entweder



Die erstere entspricht einem Allylacetessigäther, die zweite enthält einen aus 4 Atomen Kohlenstoff gebildeten Ring. Das Verhalten hat nun gezeigt, dass der vorliegende Aether durchaus verschieden von dem Allylacetessigäther ist, so dass die zweite Formel als richtig