

ganat oxydirt; hierbei aber, neben unangegriffenem Pyridin, ausschliesslich und in grosser Menge Picolinsäure, das Oxydationsprodukt des α -Picolins erhalten.

Ueber die weiteren Bestandtheile der Fraktion 130—140° hoffen wir bald berichten zu können.

Zürich, Laboratorium des Prof. Victor Meyer.

519. E. Nägeli: Zur Kenntniss der Hydroxylaminreaktionen.

(Eingegangen am 21. December.)

In einer ersten Mittheilung¹⁾ habe ich die Einwirkung von Hydroxylamin auf verschiedene Ketone beschrieben, u. a. auch diejenige auf Campher. Das dabei gebildete Camphoroxim von der Formel $C_{10}H_{16}N---OH$ besitzt die allgemeinen Eigenschaften der Acetoxime, ist aber, wie durch seine ausserordentliche Krystallisationsfähigkeit, so auch durch besondere Beständigkeit ausgezeichnet; denn selbst concentrirte Säuren vermögen es nicht zu zersetzen. Um diese interessante Verbindung besser zu charakterisiren, stellte ich einige ihrer Derivate in etwas grösserer Menge dar und untersuchte dieselben.

Derivate des Camphoroxims.

Salzsaures Salz, $C_{10}H_{16}N---OH.HCl$.

Camphoroxim wurde in wasserfreiem Aether gelöst und trockenes Salzsäuregas eingeleitet, worauf sogleich ein dicker, voluminöser Niederschlag entstand. Ich leitete nur so lange Gas ein, bis eben ein dicker Niederschlag entstanden war und filtrirte denselben an der Pumpe ab. Zu dem Filtrat leitete ich nochmals kurze Zeit Salzsäuregas und vereinigte den noch entstandenen Niederschlag mit dem beim ersten Einleiten erhaltenen. Derselbe wurde mit Aether gut ausgewaschen und nach eintägigem Stehen im Exsiccator über Schwefelsäure analysirt.

Berechnet für $C_{10}H_{16}N---OH.HCl$	Gefunden
Cl 17.44	17.22 pCt.

Das salzsaure Camphoroxim bildet ein weisses, voluminöses Pulver, welches in Wasser wenig löslich, dagegen leicht löslich in Weingeist und Säuren ist.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 494.

Natriumsalz, $C_{10}H_{16}N \cdots ONa$.

Natriumalkoholat wurde mit der doppelten Menge des zur Bildung des Salzes nöthigen Camphoroxims, gelöst in Aether, gemischt und einen Tag stehen gelassen, der gebildete Niederschlag wurde auf ein Filter gebracht und mit Aether gut ausgewaschen, um das überschüssige Camphoroxim zu entfernen. Nach eintägigem Stehen des Salzes im Exsiccator über Schwefelsäure unterwarf ich dasselbe der Analyse.

Ber. für $C_{10}H_{16}NONa$	Gefunden
Na 12.10	11.98 pCt.

Das Natriumsalz bildet ein in kaltem Wasser und kaltem Alkohol wenig lösliches Pulver, welches dagegen leicht löslich in warmem Wasser und warmem Weingeist ist.

Aethyläther, $C_{10}H_{16}N \cdots OC_2H_5$.

Camphoroxim wurde in Alkohol gelöst und mit der entsprechenden Menge Natriumalkoholat und Jodäthyl $\frac{1}{2}$ Tag auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt; hierauf der Alkohol abgedampft, mit Wasser verdünnt und mit Aether extrahirt; die nach dem Verdunsten desselben hinterbleibende Flüssigkeit unterwarf ich der fraktionirten Destillation; ich erhielt so ein leicht bewegliches, bei $208-210^{\circ}$ übergehendes Liquidum von angenehmem Geruch.

Eine Analyse ergab:

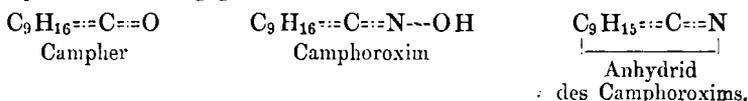
Ber. für $C_{10}H_{16}N \cdots OC_2H_5$	Gefunden
N 7.17	7.11 pCt.

Anhydrid des Camphoroxims, $C_{10}H_{15}N$.

Beim Eintragen von Camphoroxim in überschüssiges Acetylchlorid begann sogleich unter starkem Erwärmen eine lebhafte Einwirkung, wobei Ströme von Salzsäuregas auftraten. Zur Vervollständigung der Reaction erwärmte ich auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, bis sich keine Säure mehr entwickelte. Hierauf erhitzte ich einige Zeit ohne Kühler, um das unzersetzte Acetylchlorid zu verjagen; dann wurde Wasser zugefügt und mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung wurde zur Reinigung mit Kalilauge gut durchgeschüttelt, der Aether verdunstet und die hinterbleibende Flüssigkeit nach dem Trocknen mit Chlorcalcium fraktionirt. So erhielt ich eine bei $216-218^{\circ}$ siedende Flüssigkeit von schwachem Geruche. Eine Analyse gab folgende Zahlen:

Ber. für $C_{10}H_{15}N$	Gefunden
C 80.53	80.18 pCt.
H 10.06	10.20 »
N 9.39	9.07 »

Acetylchlorid bildet also mit Camphoroxim nicht, wie zu erwarten war, den Acetylester, sondern entzog demselben Wasser und gab einen Körper von der angegebenen Formel:



Der Körper, dem offenbar die einfache Molekularformel zukommt, scheint den Nitrilen verwandt und kann möglicherweise ein solches sein; denn die Umwandlung einer Substanz von obiger Formel in $\text{C}_9\text{H}_{15}::\text{C}::\text{N}$ scheint nicht ausgeschlossen. Der Körper löst sich in Säuren nicht und mit Alkali erhitzt entwickelt er nur langsam Ammoniak. Es bleibt zu untersuchen, welche Produkte er bei der Verseifung geben wird. Die Substanz hat die gleiche Zusammensetzung wie das von Rob. Schiff¹⁾ beschriebene »Camphimid«.

Ueber das sogenannte Amylenoxyd.

Wie die früheren Versuche von Hrn. Prof. V. Meyer und von mir ergeben hatten, wirkt Hydroxylamin auf Aethylenoxyd und auf

die Körper mit der Gruppe $\text{O} \begin{array}{c} \diagup \text{C} \\ | \\ \diagdown \text{C} \end{array}$ überhaupt nicht ein. Um diese

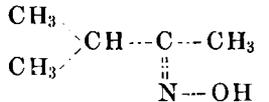
Regel weiter zu controliren, beabsichtigte ich, den von Niederist²⁾ durch andauerndes Kochen von Amylenbromid mit Wasser erhaltenen und von ihm als Amylenoxyd bezeichneten Körper auf sein Verhalten zu Hydroxylamin zu prüfen. Es war zu erwarten, dass derselbe nicht reagiren werde; dennoch erhielt ich einen stickstoffhaltigen Körper. Weil dies nun allen bekannten Thatsachen widerspricht, so vermuthete ich, der von Niederist als Amylenoxyd betrachtete Körper sei nichts anderes als das gleich zusammengesetzte Methylisopropylketon, besonders da Eltekow³⁾ angiebt, dass Amylenbromid beim Erhitzen mit Wasser und Bleioxyd auf 140—150° Methylisopropylketon liefere. Ich stellte daher dieses Keton aus Dimethylacetessigäther dar und es zeigte sich, dass dasselbe den gleichen Siedepunkt 94—96° und denselben Geruch wie Amylenoxyd hat; auch fand ich, dass beide sich mit Natriumdisulfit verbinden, wobei es jedoch nöthig ist, eine frisch bereitete höchst concentrirte Lösung des Sulfits anzuwenden und $\frac{1}{4}$ Stunde gut zu schütteln. Die Masse erstarrt dann zum weissen Krystallbrei. Dies Verhalten ist nach gefälliger Privatmittheilung von Hrn. Prof. Lieben für das Isopropylmethylketon charakteristisch.

¹⁾ Diese Berichte XIII, 1406; XIV, 1375.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 196, 360.

³⁾ Journ. d. russ. chem. Ges. 10, 215.

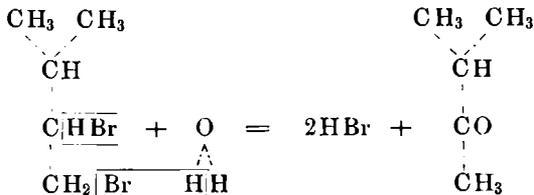
Der aus diesem Keton dargestellte Isonitrosokörper, das Isonitrosomethylisopropylketon, zeigte sich in allen Beziehungen identisch mit dem aus dem »Amylenoxyd« erhaltenen stickstoffhaltigen Körper; beide sieden unzersetzt bei 157—158° und haben denselben schwachen, angenehmen Geruch; sie zeigen auch beide die allen Acetoximen zukommenden Eigenschaften, sich sowohl in Säuren als Alkalien zu lösen und mit Säuren erwärmt Hydroxylamin abzuspalten. Die Analyse des Methylisopropylacetoxims bestätigte die Formel:



	Ber. für C ₅ H ₁₁ NO	Gefunden
C	59.4	58.93 pCt.
H	10.89	10.85 »

Bei den ersten Versuchen hatte ich gewöhnliches, käufliches Amylenbromid angewandt; da aber Niederist in seiner Vorschrift angiebt, nur die bei 67—70° (bei einem Druck von 30 mm) übergehende Fraktion benutzt zu haben, so stellte ich auch noch einen Versuch mit solchem Amylenbromid an; ich erhielt aber nach dem Kochen mit Wasser und Behandeln mit Hydroxylamin wieder denselben stickstoffhaltigen Körper.

Da nach meinen Beobachtungen das Amylenoxyd und das Methylisopropylketon die gleichen physikalischen Eigenschaften besitzen, beide sich mit sauren schwefligsauren Alkalien verbinden, und endlich beide mit Hydroxylamin denselben Isonitrosokörper geben, so folgt, dass der bisher als Amylenoxyd betrachtete Körper kein Oxyd, sondern ein Keton und zwar Methylisopropylketon ist. Die Entstehung desselben aus Amylenbromid erklärt sich leicht nach dem Schema¹⁾:



Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

¹⁾ Hr. Prof. Lieben, in dessen Laboratorium Hr. Niederist seine Untersuchung ausführte und welchem von obigem Kenntniss gegeben ward, theilt mir freundlichst mit, dass er und Hr. Niederist sich von der Richtigkeit der von Nägeli constatirten Identität des Isopropylmethylketons und »Amylenoxyds« überzeugt haben.

V. Meyer.