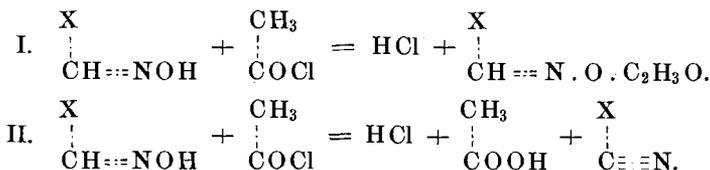


374. B. Lach: Zur Kenntniss der Aldoxime. II.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Anschliessend an meine erste Mittheilung über die Aldoxime¹⁾ erlaube ich mir, heute über Versuche zu berichten, die durch folgende Erwägung veranlasst wurden: Während nach Gabriel²⁾ das Nitrobenzaldoxim mit Essigsäureanhydrid keinen Ester giebt, sondern in Nitrobenzonnitril übergeht, lässt sich nach Westenberger³⁾ das Terephtalaldoxim glatt acetyliren. — Offenbar können also die Aldoxime durch Säurechloride oder Anhydride in 2 Arten angegriffen werden, welche den Gleichungen entsprechen:



Um nun zu erfahren, welche Aldoxime nach der einen, welche aber nach der anderen Art reagiren, habe ich eine Reihe verschiedenartiger Aldoxime der Einwirkung von Säurechloriden, resp. Anhydriden, ausgesetzt. — Meist wurde die Einwirkung sowohl mit Chloracetyl, als auch Essigsäureanhydrid vorgenommen, genauer aber die Reaction des Anhydrides untersucht, da das Chloracetyl zu heftig wirkt und dadurch die Untersuchung erschwert wird.

Zuerst habe ich das

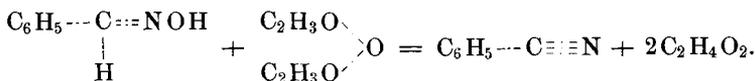
Benzaldoxim

untersucht. — Ich erhielt bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und nachheriger Destillation eine bei 190° C. constant siedende, wasserhelle, angenehm nach Bittermandelöl riechende Flüssigkeit.

Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Ber. für C ₆ H ₅ ---C::N	Gefunden
N 13.59	13.60 pCt.

Es lag also, wie erwartet, Benzonnitril vor, entstanden nach der Gleichung:



¹⁾ Diese Berichte XVI, 1780b.

²⁾ Diese Berichte XIV, 2338.

³⁾ Diese Berichte XVI, 2991b.

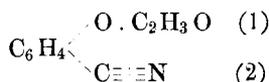
Acetäther des Orthooxybenzonitriles.

Wie ich schon (l. c.) mitgetheilt, giebt Salicylaldoxim mit Essigsäureanhydrid oder Chloracetyl behandelt, ein bei 252—254° C. siedendes Oel. Ich habe dasselbe der Analyse unterzogen, welche ergab:

Ber. für C ₉ H ₇ O ₂ N		Gefunden	
		I.	II.
N	8.69	8.22	8.76 pCt.

Somit lag der erwartete Acetäther des Salicylnitriles vor, denn ein Diacetäther des Aldoximes erfordert nur 6.34 pCt. Stickstoff.

Der Körper hat die Formel:



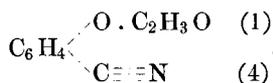
Acetäther des Paraoxybenzonitriles.

Paraoxybenzaldoxim wurde analog wie oben behandelt. Ich erhielt eine bei 265—266° C. destillirende, wasserhelle Flüssigkeit, die alsbald zu weissen Nadeln völlig erstarrte, welche bei 57° C. schmolzen. Der Geruch ist schwach aromatisch.

Die Krystalle wurden abgepresst, über Schwefelsäure getrocknet und auf Stickstoff untersucht.

Ber. für C ₉ H ₇ O ₂ N		Gefunden
N	8.69	8.35 pCt.

Der Körper hat die Formel:



Um auch einen Körper der fetten Reihe zu untersuchen, stellte ich mir nach Westenberger¹⁾ das

Oenanthaldoxim

dar. Ich erhielt es in schönen Tafeln und behandelte diese genau so, wie früher beschrieben mit Essigsäureanhydrid.

Ich erhielt bei der folgenden fractionirten Destillation eine bei 175—177° C. constant übergehende, klare, angenehm riechende Flüssigkeit. Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Ber. für C ₆ H ₁₃ · C≡N		Gefunden
N	12.61	13.01 pCt.

Es ist also auch hier ein Nitril und zwar das Oenanthnitril entstanden, welches die Formel C₆H₁₃ · C≡N hat und nach Mehlis²⁾ den Siedepunkt 175—178° C. zeigt.

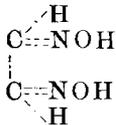
¹⁾ Diese Berichte XVI, 2991b.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 185, 368.

Da sonach sämtliche bisher untersuchten Monoalddoxime in Nitrile, nicht aber in Acetester übergangen, Westenberger aber aus einem Dialdoxim, dem Terephtalalddoxim, auf analogem Wege einen Diacetyläther erhalten hatte, so untersuchte auch ich das Alddoxim eines Dialdehydes und zwar das des

Glyoxales,

welches ich nach Victor Meyer und Wittenberg¹⁾ in das Glyoxim



überführte; dieses behandelte ich mit Essigsäureanhydrid.

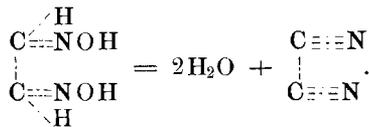
Wenn auch hier ein Nitril sich bildete, so musste es Cyanogas sein.

Demzufolge erwärmte ich die Mischung von 1 Molekül Glyoxim und etwas mehr als 2 Molekülen Essigsäureanhydrid in einem Kölbchen. Es trat alsbald eine Gasentwicklung ein, das entweichende Gas wurde durch ein System von Anlagen geführt, in welchen sich concentrirte Kalilauge befand.

In der 1. und 2. Vorlage konnten bedeutende Mengen von Cyan nachgewiesen und in Form von Berliner Blau isolirt werden.

Die Kalilauge der 1. Vorlage bräunte sich und beim Erwärmen der Lauge entwickelte sich Ammoniak.

Die Reaction verläuft also nach dem Schema:



In dem Kölbchen hatten sich nach dem Erkalten Krystalle abgesetzt. Dieselben wurden zwischen Filtrirpapier abgepresst, über Schwefelsäure und Natronkalk im Vacuum getrocknet und aus Aether umkrystallisirt. Sie schmolzen bei 120° C.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

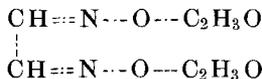
Ber. für C ₆ H ₈ O ₄ N ₂	Gefunden
N 16.2	15.9 pCt.

Es lag also das diacetylirte Glyoxim vor. Glyoxim erfordert 31.81 pCt. Stickstoff.

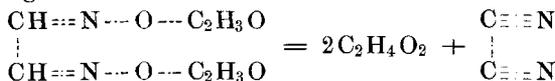
Beim längerem Kochen mit Essigsäureanhydrid zersetzen sich diese Krystalle völlig und eine Probe davon liess dann im Vacuum über Natronkalk keine Spur Substanz zurück.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 500 a.

Sonach wird das Glyoxim durch Essigsäureanhydrid zunächst in einen Ester:



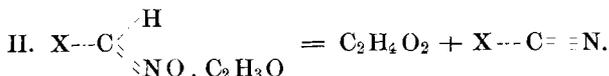
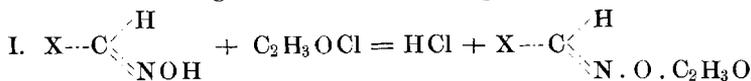
übergeführt, der beim längeren Erhitzen mit dem Säureanhydrid nach der Gleichung:



völlig in Essigsäure und Cyangas gespalten wird.

Gestützt auf diese Versuche lässt sich wohl behaupten, dass in der überwiegenden Anzahl der Fälle Aldoxime durch Essigsäureanhydrid in Nitrile übergeführt werden.

Das Auftreten von Acetäther in gewissen Fällen könnte so zu erklären sein, dass derselbe als Uebergangsstufe bei der Bildung der Nitrile entsteht, als leicht zersetzlich aber unter Abspaltung von Essigsäure in Nitril übergeht nach den Gleichungen:



Zugleich erlaube ich mir die Bemerkung, dass ich die Untersuchung von Isophtalaldoxim in dieser Richtung beabsichtige. — Mein hochverehrter Lehrer Hr. Prof. V. Meyer möge mir gestatten, an dieser Stelle meinen wärmsten Dank als schwachen Beweis meiner Verehrung auszusprechen.

Zürich, den 31. Mai 1884. Laboratorium des Prof. V. Meyer.

375. E. Spiegler: Ueber einige hochmolekulare Acetoxime der Fettreihe.

(Eingegangen am 30. Juni.)

Gelegentlich meiner kürzlich beschriebenen Versuche¹⁾ über die Einwirkung von Hydroxylamin auf das Euxanthon und Diphenylketonoxyd war die Frage entstanden, ob und in welcher Weise das Molekulargewicht von Ketonen auf deren Reaktionsfähigkeit dem Hydroxylamin gegenüber einen Einfluss habe.

¹⁾ Diese Berichte XVII, 807.