

### 313. Ernst Bornemann: Einwirkung von Hydroxylamin auf Zimmtaldehydcyanhydrin.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCXXXV; vorgetragen in der Sitzung vom 8. März von Hrn. Tiemann.)

Das Benzaldehydcyanhydrin (Mandelsäurenitril) lässt sich ohne Schwierigkeit in ein Amidoxim umwandeln<sup>1)</sup>. Ich habe es übernommen, zu prüfen, ob das Zimmtaldehydcyanhydrin das gleiche Verhalten zeigt.

Diese Verbindung ist leicht nach der von G. Peine<sup>2)</sup> gegebenen Vorschrift zu erhalten.

Zu einer alkoholischen Auflösung derselben fügte ich die äquivalente Menge salzsauren Hydroxylamins und die zur Bindung der Salzsäure erforderliche Menge einer Lösung von Natriumcarbonat. Diese Mischung wurde in Verschlussflaschen ungefähr 12 Stunden bei verschiedenen Temperaturen, zwischen 7—50° C. digerirt. In den bei 30—50° C. digerirten Flaschen wurde beim Oeffnen starker Blausäuregeruch wahrgenommen. Nachdem der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt war, wurde das ausgeschiedene Oel, welches in der Kälte alsbald erstarrte, in Alkalilauge aufgenommen, die Lösung mit Wasser verdünnt, filtrirt und mit Kohlensäure gesättigt. Durch mehrmaliges Umkrystallisiren der dabei sich ausscheidenden Krystallmasse aus heissem Benzol erhält man einen bei 134—136° schmelzenden Körper. Durch die Elementaranalyse erwies sich derselbe als

Zimmtaldoxim,  $C_6H_5CH:CH.CH:NOH$ ,  
(Phenylacrylaldoxim).

	Berechnet		Gefunden	
			I.	II.
C <sub>9</sub>	108	73.46	72.99	— pCt.
H <sub>9</sub>	9	6.12	6.29	— „
N	14	9.52	—	9.84 „
O	16	10.90	—	— „
	147	100.00		

Dasselbe krystallisirt aus heissem Benzol und heissem Wasser beim Erkalten in äusserst feinen, seideglänzenden Nadeln, welche in Aether, Chloroform, Alkohol, Alkalilauge und Säuren leicht löslich, in kaltem Wasser und Ligroin nahezu unlöslich sind, Beim Erwärmen mit Säuren tritt Zersetzung ein. In der Wärme wird Fehling'sche

<sup>1)</sup> F. Tiemann, Diese Berichte XVII, 126 und Fr. Gross, Diese Berichte XVIII, 1074 und XVIII, 2477.

<sup>2)</sup> G. Peine, Diese Berichte XVII, 2109.

Lösung von einer Auflösung des Zimmtaldoxims in Alkalilauge reducirt; beim Kochen der Mischung spaltet sich Zimmtaldehyd ab.

Benzoylzimmtaldoxim,  $C_6H_5CH:CH.CH(NO.CO C_6H_5)$ ,  
(Benzoylphenylacrylaldoxim).

Dasselbe bildet sich durch Auflösen von Zimmtaldoxim in der äquivalenten Menge von Benzoylchlorid, ein Ueberschuss des letzteren ist jedoch nicht nachtheilig. Das sich stark erwärmende Gemisch muss gekühlt werden, widrigenfalls das Aldoxim zerstört wird. Die nach dem Erkalten erhaltene glasige Masse wird fein zerrieben, mit Kalilauge gewaschen und in mässig verdünntem Alkohol aufgenommen. Beim Erkalten scheiden sich gut ausgebildete, weisse Nadeln aus, die bei 123—125° C. schmelzen, in kaltem Alkohol und Benzol schwer löslich, in Ligroin und Wasser, kaltem sowie heissem, unlöslich sind.

	Berechnet		Gefunden	
	I.	II.	I.	II.
C <sub>16</sub>	192	76.49	75.16	— pCt.
H <sub>13</sub>	13	5.17	5.21	— >
N	14	5.57	—	6.04 >
O <sub>2</sub>	32	12.77	—	— >
	251	100.00		

Von einer weiteren Untersuchung des Phenylacrylaldoxims wurde Abstand genommen.

Phenylvinylloxäthenylamidoxim,  
 $C_6H_5CH:CH.CH(OH).C(:NOH)(.NH_2)$ .

Das Zimmtaldehydcyanhydrin spaltet sich beim Erwärmen seiner alkoholischen Lösung äusserst leicht in Zimmtaldehyd und Blausäure; das ist der Grund, wesshalb bei dem soeben beschriebenen Versuche Zimmtaldoxim an Stelle des erwarteten Amidoxims erhalten wird. Die Bildung des letzteren ist demnach nur dann wahrscheinlich, wenn bereits bei niedriger Temperatur eine Einwirkung des Hydroxylamins auf Zimmtaldehydcyanhydrin stattfindet.

Beim Oeffnen der bei 7° digerirten Flaschen war ebenfalls Blausäuregeruch deutlich wahrnehmbar. Es zeigte sich jedoch bald, dass in diesem Falle neben Zimmtaldoxim auch das von dem Zimmtaldehydcyanhydrin sich ableitende Amidoxim entstanden war. Die Trennung beider Körper von einander ist unschwer zu bewerkstelligen. Zur Isolirung der entstandenen Producte liess ich den Alkohol an einem mässig warmen Ort verdunsten. Die ausgeschiedene Krystallmasse wurde abfiltrirt, getrocknet und mit Aether behandelt, wobei nur das entstandene Aldoxim, bei weitem über 50 pCt. des Reactionsproductes,

in Lösung ging, während der grössere Theil des Amidoxims ungelöst zurückblieb. Durch Verdunsten des Aethers aus der ätherischen Lösung und nochmaliges Behandeln des Rückstandes mit kleinen Mengen Aethers können weitere Mengen des Amidoxims isolirt werden. Um dasselbe krystallisirt zu erhalten, wird es in Alkohol gelöst und die kalte Lösung mit Wasser ersetzt. Nach einiger Zeit schießt das Phenylvinyläthylamidoxim in kleinen, weissen, schweren Blättchen resp. in dicken, harten Nadeln an, welche sich bei  $136^{\circ}$  zu zersetzen anfangen und bei  $141^{\circ}$  C. zu einer schwarzen, öligen Masse zerfliessen. Beim Eindampfen der wässerigen resp. der salzsauren Lösung des Amidoxims tritt Zersetzung ein. Im Uebrigen zeigt die neue Verbindung die bekannten Amidoximreactionen.

Elementaranalysen:

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	
C <sub>10</sub>	120	62.50	62.12	—	pCt.
H <sub>12</sub>	12	6.25	6.45	—	›
N <sub>2</sub>	28	14.58	—	14.75	›
O <sub>2</sub>	32	16.67	—	—	›
	192	100.00			

#### 314. Otto Jacoby: Ueber Abkömmlinge des Acetophenons, Zimmtsäuremethylketons und Benzils.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DCXXXVI; vorgetragen in der Sitzung vom 8. März von Hrn. Tiemann.]

Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzaldehydcyanhydrin (Mandelsäurenitril),  $C_6H_5CH.OH.CN$ , bildet sich Phenyl-oxäthylamidoxim<sup>1)</sup>,  $C_6H_5.CH.OH.C(:NOH)(.NH_2)$ . Herr Prof. Tiemann hat mich veranlasst, zu prüfen, ob die Cyanhydrine der Ketone und Diketone sich ebenso verhalten. Ich habe als Ausgangsmaterialien für diese Untersuchung Acetophenon, Zimmtsäuremethylketon (Benzylidenaceton) und Benzil gewählt. Es ist mir nicht gelungen von diesen Körpern aus zu Amidoximen zu gelangen; ich habe

<sup>1)</sup> F. Tiemann, Diese Berichte XVII, 126, und Fr. Gross, ibid. XVIII, 1074.