

Substanz gebildet wird. In dieser Beziehung gleicht die Tetrabromverbindung genau dem Tribromdinitrobenzol.

Von den Producten dieser verschiedenen Reactionen haben wir bis jetzt nur eines gereinigt und analysirt, welches erhalten wurde bei der Einwirkung von Anilin auf dem Wasserbade und welches lebhaft roth gefärbte mikroskopische Prismen bildet, die bei 175—176° schmelzen. Nach dem Reinigen durch Umkrystallisiren aus einem Gemisch von Chloroform und Alkohol gaben dieselben bei der Analyse die folgenden Resultate:

Ber. für $C_6Br(C_6H_5NH)_3(NO_2)_2$	Gefunden
N 13.46	13.81 pCt.
Br 15.38	15.15 »

Es geht hieraus hervor, dass nur drei von den Bromatomen eliminirt worden sind, und zwar sind es aller Wahrscheinlichkeit nach die drei, welche den beiden Nitrogruppen benachbart sind. Wir beabsichtigen Versuche anzustellen, um zu sehen, ob es möglich ist, auch das vierte Bromatom zu eliminiren, werden jedoch zu diesem Zwecke ein anderes Reagens an Stelle des Anilins anwenden, da beim Erhitzen der Mischung von Anilin und Tetrabromdinitrobenzol auf eine höhere Temperatur dieselbe die Neigung zeigt, eine stumpf purpurfarbene Masse von sehr wenig einladenden Eigenschaften zu bilden, welche ihre Entstehung ohne Zweifel einer Reaction verdankt, an welcher die Nitrogruppen theilgenommen haben.

Harvard-Universität Cambridge, U. S. A., d. 25. Jan. 1889.

## 125. K. Auwers: Zur Darstellung der Oxime.

(Eingegangen am 6. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bekanntlich lassen sich die Ketone mit sehr ungleicher Leichtigkeit in die zugehörigen Oxime überführen: während manche sich bei gewöhnlicher Temperatur momentan mit Hydroxylamin verbinden, kann man die Oxime anderer Ketone nur gewinnen, indem man die letzteren Tage oder Wochen lang mit Hydroxylamin zusammenstehen lässt, oder Tage lang auf dem Wasserbade digerirt, oder auch die Ketone mit salzsaurem Hydroxylamin im Rohr auf hohe Temperatur erhitzt. Auch lassen in diesen Fällen die Ausbeuten häufig sehr viel zu wünschen übrig.

Gelegentlich der Untersuchungen von Hrn. Prof. V. Meyer und mir über die Oxime des Benzils hat es sich herausgestellt, dass es in vielen Fällen von wesentlichem Vortheil ist, das Hydroxylamin in stark alkalischer Lösung auf die betreffende Carbonylverbindung einwirken zu lassen, während man bisher entweder salzsaures Hydroxylamin allein, oder im molecularen Verhältniss mit Soda oder Aetznatron gemengt anzuwenden pflegte, also in saurer oder schwach alkalischer Lösung arbeitete. In einer Reihe von Versuchen mit verschiedenen Ketonen hat sich das Verhältniss von 3 Molekülen Aetznatron auf 1 Molekül salzsaures Hydroxylamin als zweckmässig erwiesen, um eine rasch und sehr glatt verlaufende Umwandlung von Ketonen in Oxime zu bewerkstelligen. Die günstige Wirkung des Ueberschusses von Alkali tritt naturgemäss bei den einzelnen Ketonen in ungleich stärkerem Maasse hervor; in manchen Fällen — zumal bei Ketonen, die sehr leicht Oxime liefern — ist dieselbe kaum nennenswerth, in anderen dagegen, wie z. B. bei der Darstellung des Campheroxims, leistet das überschüssige Alkali die werthvollsten Dienste. Besonders empfiehlt es sich, in stark alkalischer Lösung zu arbeiten, wenn sich die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur abspielen soll, da sich in diesem Falle die erzielte Beschleunigung der Umsetzung in der Regel am deutlichsten bemerkbar macht, denn ein Tag genügt hier, um Reactionen zu vollenden, welche sonst etwa eine Woche Zeit beanspruchen. Bei Wasserbadtemperatur pflegt die Umsetzung auch bei Verarbeitung grösserer Mengen von Keton in wenigen Stunden beendigt zu sein. Die Ausbeuten waren in den untersuchten Fällen fast stets die theoretischen, und die erhaltenen Oxime sofort rein. Zu vermeiden würde ein Ueberschuss von Alkali nur dann sein, wenn es sich um die Darstellung von Dioximen handelt, welche unter dem Einfluss von Alkali leicht in ihre Anhydride übergehen, wie z. B. das  $\beta$ -Naphtochinondioxim, oder wenn die Ketone, von denen man ausgeht, von Alkali angegriffen werden, wie das Diacetyl u. a.

Als Beispiel für die Wirkung des Hydroxylamins in alkalischer Lösung und für die allgemeine Ausführung der Reaction möge die

#### Darstellung des Campheroxims

dienen. Dieser Körper wurde bisher gewonnen, indem man eine alkoholische Lösung von Campher mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin und der berechneten Menge Soda 8 Tage stehen liess.<sup>1)</sup> In etwa einer Stunde lässt sich die Verbindung auf folgende Weise bereiten. Man löst 10 Theile Campher (1 Mol.) in der 10- bis 20fachen Menge gewöhnlichen Alkohols, fügt dazu eine concentrirte

<sup>1)</sup> Nägeli, diese Berichte XVI, 497.

wässrige Lösung von 7—10 Theilen salzsaurem Hydroxylamin ( $1\frac{1}{2}$ —2 Mol.) und 12—17 Theile Aetznatron ( $4\frac{1}{2}$ —6 Mol.), giebt nöthigenfalls, wenn eine Trübung entstanden ist, noch etwas Alkohol hinzu und digerirt das Gemisch auf dem Wasserbade, bis eine herausgenommene Probe auf Zusatz von Wasser klar bleibt, oder doch die entstandene Trübung durch ein paar Tropfen Natronlauge beseitigt wird, also kein unangegriffener Campher mehr vorhanden ist. Man verdünnt darauf das Reactionsproduct mit Wasser, filtrirt, wenn nöthig, und neutralisirt vorsichtig mit verdünnter Salzsäure. Hierbei scheidet sich das entstandene Campheroxim in feinen, weissen Nadeln ab, die ohne weitere Reinigung bei  $115^{\circ}$  schmelzen und sich glatt in Alkalien und Säuren lösen, also ein völlig reines Product darstellen. Die Ausbeute an diesem Product beträgt 75 pCt. der Theorie; dem Filtrat lassen sich durch Aether weitere Mengen von Oxim entziehen, die indessen etwas weniger rein sind. Die Umwandlung des Camphers in sein Oxim, die sich, wie erwähnt, auf dem Wasserbade in einer Stunde vollzieht, ist selbst bei gewöhnlicher Temperatur bei Befolgung der gegebenen Vorschrift in einem Tage vollendet.

Welch' grosse Rolle der Ueberschuss von Alkali hierbei spielt, geht aus folgenden Versuchen hervor. 1 g Campher wurde mit der theoretischen Menge (1 Mol.) salzsauren Hydroxylamins und 1 Mol. Aetznatron in alkoholischer Lösung 1 Stunde auf dem Wasserbade digerirt; es waren nur äusserst geringe Mengen Oxim entstanden. In einem zweiten, gleichen Versuche waren 3 Mol. salzsaures Hydroxylamin und 3 Mol. Aetznatron zugesetzt; trotz des grossen Ueberschusses von Hydroxylamin war auch in diesem Falle nur sehr wenig Oxim entstanden. In einem dritten Versuche wurde 1 g Campher mit der theoretischen Menge (1 Mol.) salzsauren Hydroxylamins, aber 3 Mol. Aetznatron 1 Stunde digerirt; diesmal war nahezu die gesammte Menge des Camphers in Oxim verwandelt, der Ueberschuss an Alkali war also bei weitem wirksamer gewesen, als der Ueberschuss an Hydroxylamin.

Erwähnt sei noch, dass auch für die Gewinnung des Benzophenoxims der eben beschriebene Weg den Vorzug vor dem bisher üblichen verdient. Während Benzophenon von salzsaurem Hydroxylamin nur langsam angegriffen wird, so dass man bei Verarbeitung grösserer Mengen das Gemisch einen ganzen Tag lang in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade digeriren muss, ist bei Anwendung des erwähnten Alkaliüberschusses die Reaction in sehr kurzer Zeit vollendet. Aus dem Reactionsproduct wird durch Salzsäure das Oxim sogleich in reinem Zustande und in der theoretischen Menge gefällt.

Es lag nahe zu versuchen, ob nicht auch aus solchen Körpern, welche sich bisher trotz der in ihnen wahrscheinlich vorhandenen

Carbonylgruppen unzugänglich erwiesen hatten <sup>1)</sup>, auf die angegebene Weise Oxime darzustellen wären. Nach Versuchen, die Hr. Dr. F. Quincke im hiesigen Laboratorium angestellt hat, ist dies jedoch nicht der Fall. Untersucht wurden das Diphenylketonoxyd, sein Dihydroxylderivat, das Euxanthon und die Chelidonsäure — für die freundliche Ueberlassung eines Präparates dieser Substanz sind wir Hrn. Prof. Lieben zu bestem Danke verpflichtet —, bezw. Xanthochelidonsäure, in welche überschüssiges Alkali die Chelidonsäure sofort verwandelt. Keiner der drei Körper lieferte, selbst bei andauernder Digestion auf dem Wasserbade mit Hydroxylamin und Natron, eine stickstoffhaltige Verbindung.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

**126. H. B. Hill: Ueber ein Methylfurfurol und die entsprechende Methylbrenzschleimsäure.**

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 7. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor etwa zwölf Jahren <sup>2)</sup> habe ich auf die Bildung einer verhältnissmässig grossen Menge Furfurols bei der trockenen Destillation des Holzes bei niedriger Temperatur aufmerksam gemacht. Die Reindarstellung der einzelnen gleichzeitig gebildeten höher siedenden Körper schien damals eine so zeitraubende Arbeit, dass die weitere Untersuchung derselben einstweilen bei Seite gelegt wurde. Durch andere Arbeiten verhindert, habe ich das Studium dieser hoch siedenden Producte erst in neuerer Zeit wieder aufnehmen können.

Aus gewöhnlichen Siedekolben kann man das Oel beliebig oft destilliren, ohne irgend welche auch nur entfernt constant siedende Fractionen zu erhalten, unter Anwendung eines Hempel'schen Perlenrohres kommt man jedoch ohne alle Schwierigkeit zum Ziele. Nach wiederholtem Fractioniren erhält man in den unterhalb 205° siedenden Antheilen ausser einer bei 160—165° siedenden, das Furfurol enthaltenden Fraction nur eine bedeutende bei 180—185° siedende und eine kleinere bei 185—190° siedende Fraction, während die zwischen 165 und 180°, sowie die zwischen 190 und 205° siedenden Fractionen beim Umdestilliren immer kleiner werden.

<sup>1)</sup> Spiegler, diese Berichte XVII, 807.

V. Meyer, diese Berichte XVII, 1061.

<sup>2)</sup> Diese Berichte X, 936.