

bibliothek in Zürich (betr. Preisaufgabe der Stiftung von Schnyder von Wartensee für das Jahr 1897).

Zürich, den (31. December 1894).

Im Auftrage

des Convents der Stadtbibliothek Zürich:

Die Commission für die Stiftung von Schnyder v. Wartensee.

## Mittheilungen.

### 255. A. Werner und H. Buss: Beobachtungen über Benzyläther von Oximen.

(Eingegangen am 9. Mai.)

Bei Gelegenheit von Versuchen zur Darstellung von  $\alpha$ -Benzylhydroxylamin,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot O \cdot NH_2$ , wurden einige Beobachtungen über Benzyläther von Oximen gemacht, die hier kurz mitgetheilt werden mögen.

#### 1. Ueber einen festen Benzyl-*O*-äther des Benzaldoxims.

Trotzdem schon Beckmann<sup>1)</sup> bei seinen Versuchen zur Darstellung von  $\alpha$ -Benzylhydroxylamin aus Benzaldoxim-*O*-benzyläther nur geringe Ausbeuten an ersterer Verbindung erhalten hatte, wurde versucht, die Verbindung auf diesem Wege zu erhalten.

$\alpha$ -Benzyläther des Benzaldoxims wurde auf dem Wasserbade mit concentrirter Salzsäure erhitzt. Wir erhielten jedoch nur geringe Mengen der zwischen 230—260° sublimirenden weissen Schüppchen des salzsauren  $\alpha$ -Benzylhydroxylamins.

Es blieb stets in der Flüssigkeit eine grössere Menge eines braunen Oeles zurück, welches durch Ausäthern und Entfärben der alkoholischen Lösung mit Thierkohle, beim Verdunsten des Alkohols fest wurde.

Aus Alkohol krystallisirt die Verbindung in feinen Nadeln, die bei 29° schmelzen.

Zur Controlle wurde nun die Darstellung des  $\alpha$ -Benzylhydroxylamins unter den von Beckmann (loc. cit.) angegebenen Versuchsbedingungen durchgeführt. 10 g Anti-Benzaldoxim-Benzyläther wurden mit je der 5-fachen Menge concentrirter wässriger Salzsäure und einer

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 515.

gesättigten Lösung von Salzsäure in absolutem Alkohol versetzt. Nach einiger Zeit scheidet sich das Benzylhydroxylamin in feinen Krystallblättchen ab, aus 10 g Benzyläther wurde aber gewöhnlich nur 1 g salzsaures Benzylhydroxylamin gewonnen.

Wir untersuchten deshalb die alkoholische Lösung. Dieselbe wurde auf dem Wasserbade eingedampft, wobei ein halbfestes Oel zurückblieb, das bald ganz erstarrte. Der feste Körper wurde aus Alkohol umkrystallisirt.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{13}NO$ .

Procente: C 79.62, H 6.1, N 6.6.

Gef. » » 79.4, » 6.4, » 6.9.

Die Analyse zeigt somit, dass eine Verbindung von der Zusammensetzung des Benzyläthers des Benzaldoxims vorliegt.

Dass keine polymere Modification vorliegt, wurde durch eine Moleculargewichtsbestimmung in absolutem Aether bewiesen.

Abgewog.: Subst. 0.0635 g, Aether 9.7225 g. Siedepunkterhöhung 0.06°.

Berechnet 211.

Gefunden 229.

Es scheint nach alledem ein fester Benzyl-O-äther des Benzaldoxims,  $C_6H_5 \cdot CH : N \cdot O \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , vorzuliegen und zwar in einer Modification, die nur sehr schwer durch Salzsäure angegriffen wird. Ob dieselbe der Syn- oder der Antireihe angehört, ist vor der Hand nicht entschieden worden.

## 2. Ueber die Bildung von Acetoxim-*N*-Benzyläther.

Acetoxim ist schon zu verschiedenen Malen benzylirt<sup>1)</sup> worden; dass aber bei der gewöhnlichen Benzylirungsmethode neben dem Sauerstoffäther auch Stickstoffäther auftritt, scheint bis jetzt übersehen worden zu sein. Beckmann<sup>1)</sup> erwähnt, dass bei der Benzylirung nach der Methode von Japp und Klingemann sich neben dem bekannten öligen Benzyläther eine feste, aus Lignoïn in Nadeln krystallisirende, bei 120 — 123° schmelzende Verbindung bildet. Dieser isomere Benzyläther entsteht auch bei der directen Benzylirung wie folgender Versuch zeigt.

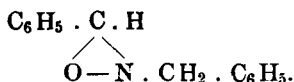
1 Mol. Acetoxim in absolutem Alkohol mit 1 Mol. Natriumalkoholat gelöst und mit 1 Mol. Benzylchlorid versetzt, wird 1—2 Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Verdunsten des Alkohols wird mit Wasser versetzt und mit Wasserdampf übergetrieben. Die im Kolben nach Abdestilliren des öligen Aethers zurückbleibende Flüssigkeit ist trübe und scheidet nach dem Erkalten einen festen Körper ab, der nach dem Umkrystallisiren aus Aether bei 120° schmilzt.

Analyse: Ber. Procente: N 8.5.

Gef. » » 8.4, 8.48.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 439.

Die Verbindung bildet das charakteristische, salzsaure Salz vom Schmelzpunkt 189°, und ist somit Benzaldoximstickstoffbenzyläther,



Zürich, April 1895.

## 256. Alfred Werner und H. Buss: Beobachtungen über Nitrolsäuren.

(Eingegangen am 9. Mai.)

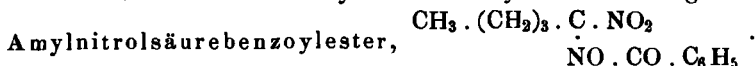
Vor einiger Zeit haben wir bei Gelegenheit einer Untersuchung über Nitrolsäuren einige Beobachtungen gemacht, die wir hier kurz mittheilen möchten.

### I. Ester von Nitrolsäuren.

Da von den fetten Nitrolsäuren bis jetzt anscheinend nur die sich vom Nitromethan und Nitroäthan ableitenden in fester Form erhalten worden sind, somit näher charakterisirt werden konnten, die andern jedoch stets nur, wenn überhaupt, in öligem und unreinem Zustande erhalten wurden, so suchten wir, um dieselben charakterisiren zu können, nach gut krystallisirenden Derivaten. Feste, oder überhaupt analysenreine Alkyläther zu erhalten, gelang weder durch directe Alkyllirung, noch durch Einwirkung von Alkylhydroxylamin (speciell  $\alpha$ -Benzylhydroxylamin) auf Dibromnitroäthan.

Dagegen konnten sehr leicht Acylverbindungen erhalten werden. Die von uns auch erhaltene Benzoylverbindung der Äthylnitrolsäure ist in der Zwischenzeit sowohl von V. Meyer als auch von Nef beschrieben worden.

Wir haben auch den Benzylester der Amylnitrolsäure dargestellt.



Die freie Amylnitrolsäure scheint bis jetzt nicht näher untersucht worden zu sein. Die einzige Angabe über diese Verbindung findet sich in der Abhandlung von V. Meyer über Nitrolsäuren<sup>1)</sup>. V. Meyer beschreibt die Darstellung folgendermaassen: Nitropentan wird bei mehrere Minuten anhaltendem Schütteln mit starker wässriger Kalilauge als Kaliumsalz gelöst. Die Kalilösung des Nitropentans giebt, wie die übrigen primären Nitrokörper, mit Kaliumnitrit und Schwefelsäure die Rothfärbung, die bei weiterem Säurezusatz ver-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 175, 136.