

413. Heinrich Goldschmidt und Ludwig Röder:
Zur Kenntniss der Aldoximsalze.

(Eingegangen am 13. August.)

Vorliegende Arbeit ist schon vor vier Jahren im chemisch-analytischen Laboratorium des Polytechnicums in Zürich ausgeführt worden. Wir haben sie damals nicht veröffentlicht, da sie uns nicht genug abgeschlossen erschien. Indessen hat gerade in neuester Zeit durch die von Hantzsch gezogene Parallele zwischen den isomeren Diazoverbindungen und den isomeren Aldoximen der von uns behandelte Gegenstand, das Verhalten der Salze der Anti- und Synaldoxime gegen Wasser, ein gewisses Interesse gewonnen, so dass wir mit der Veröffentlichung unserer Resultate nicht mehr zurückhalten wollen.

Wir versuchten es, auf kryoskopischem Wege Aufschluss über die Natur der wässrigen Lösungen von Aldoximsalzen zu erhalten und zwar gingen wir hierbei in zweierlei Weise vor. Wir stellten einerseits die Salze dar, lösten sie dann in Wasser und bestimmten die hierdurch hervorgerufene Gefrierpunktserniedrigung, andererseits stellten wir den Gefrierpunkt verdünnter Natronlauge von bekanntem Gehalt fest und beobachteten die Aenderungen des Gefrierpunktes, die durch Eintragen gewogener Mengen von Aldoximen bewirkt wurden. Sämmtliche Versuche wurden mit dem Beckmann'schen Apparat ausgeführt.

I. Versuche mit Aldoximsalzen.



Das Salz wurde in folgender Weise dargestellt: Möglichst gereinigtes Benzaldoxim wurde in concentrirter Lösung in absolutem Alkohol mit etwas weniger als der theoretischen Menge Natriumalkoholat vereinigt, worauf das entstandene Salz durch Zusatz von trockenem Aether ausgefällt wurde. Der aus weissen verfilzten Nadelchen bestehende Niederschlag wurde abfiltrirt und durch Aufstreichen auf Thonplatten und sodann im Vacuum getrocknet. Trotz der Anwendung von möglichst wasserfreiem Material zeigte es sich, dass das Salz wasserhaltig war, eine Beobachtung, die auch bei der Darstellung der anderen Aldoximsalze und auch bei diversen Phenolsalzen gemacht wurde. Es scheint, dass beim Filtriren und dem Aufstreichen auf die Trockenplatten die Luftfeuchtigkeit die Hydratisirung bewirkt.

Dem Benzantialdoximnatrium kommt nach den Analysen die Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{NO} \text{Na} + \text{H}_2\text{O}$ zu.

Analyse: Ber. für C_7HNO_2Na, H_2O .

Procente: C 52.17, H 4.97, Na 14.28.

Gef. » » 51.92, » 5.37, » 13.98, 13.98, 14.02, 13.82.

Das Salz ist in Wasser sehr leicht löslich.

Bei der Berechnung der kryoskopischen Versuche wurde hier, wie bei den anderen wasserhaltigen Salzen so verfahren, dass die Concentration auf wasserfreie Substanz bezogen wurde. Das Krystallwasser wurde zum Gewicht des Lösungsmittels zugerechnet.

1. Versuchsreihe.

Gewicht des Wassers 21 g.

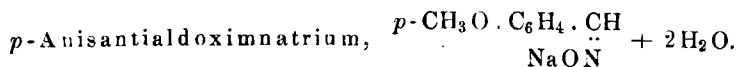
Wasserhaltiges Salz	Anhydrid	Concentration	Depression	Molekulargewicht	i
0.4041	0.3587	1.701	0.441	73.2	1.95
0.7430	0.6613	3.149	0.766	78.1	1.83
0.8630	0.7664	3.442	0.819	79.8	1.79

2. Versuchsreihe.

Gewicht des Wassers 21.7 g.

Wasserhaltiges Salz	Anhydrid	Concentration	Depression	Molekulargewicht	i
0.5735	0.5099	2.350	0.574	77.7	1.84
1.0800	0.9602	4.425	1.046	80.4	1.74

Wie aus den Werthen von i , dem Quotienten aus dem berechneten Molekulargewicht 143 und dem gefundenen, hervorgeht, ist das Benzantialdoximnatrium in verdünnter wässriger Lösung grossentheils elektrolytisch dissociirt. Eine hydrolytische Spaltung in Oxim und Natron wird in geringem Maasse auch anzunehmen sein, was schon aus der alkalischen Reaction der Lösung hervorgeht. Dieselbe ist aber so schwach, dass sie auf kryoskopischem Wege nicht nachweisbar ist. Dass sie sich in engen Grenzen hält, folgt auch daraus, dass eine Abscheidung des in Wasser wenig löslichen Oxims nicht wahrnehmbar ist. Die Lösungen waren stets vollkommen klar.



Das Salz wurde in gleicher Weise, wie das Benzaldoximnatrium als eine weisse, krystallinische, voluminöse Masse erhalten.

Analyse: Ber. für $C_8H_9NaNO_2 + 2H_2O$.

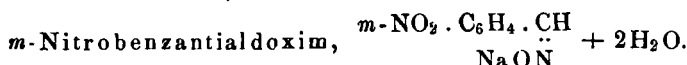
Procente: C 45.93, H 5.74, Na 11.00.

Gef. » » 45.88, » 5.93, » 11.13, 11.18.

Gewicht des Wassers 15 g.

Wasserhaltiges Salz	Anhydrid	Concentration	Depression	Molekulargewicht	i
0.1120	0.0927	0.618	0.142	82.7	2.09
0.2792	0.2311	1.541	0.333	87.9	1.97
0.8654	0.7164	4.776	0.969	93.6	1.55
1.2154	1.0060	6.707	1.308	97.4	1.78

Das Salz löste sich völlig klar auf. Aus den Versuchen ist derselbe Schluss zu ziehen, wie aus denen mit Benzantialdoxim.



Dieses Salz ist schon von Gabriel¹⁾ durch Lösen des Oxims in heisser Natronlauge erhalten worden. Wir bemühten uns, dasselbe durch Arbeiten mit Natriumalkoholat und Ausfällen mit Aether wasserfrei zu erhalten, doch gelang uns dies nicht. Der entstandene gelbe Niederschlag besass stets die der Formel



entsprechende Zusammensetzung.

Analyse: Ber. Procente: C 37.50, H 4.01, N 12.50, Na 10.27.

Gef. » » 37.36, » 4.02, » 12.28, » 10.50 2).

Das *m*-Nitrobenzantialdoximnatrium ist in Wasser ohne merkbare Zersetzung löslich. Zwar trübt sich die wässrige Lösung beim Stehen an der Luft sehr rasch unter Abscheidung von Aldoxim, doch ist dies nur eine Wirkung der Luftkohensäure. Als wir eine Probe des Salzes in einem zugeschmolzenen Rohr in ausgekochtem Wasser zur Lösung brachten, blieb die Lösung selbst nach Monaten noch völlig klar.

Die kryoskopische Untersuchung gab ein Resultat, das mit den bei den anderen Salzen der Antireihe erhaltenen übereinstimmte.

1. Versuchsreihe.

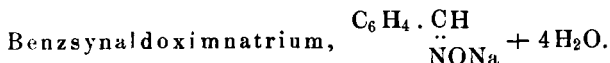
Gewicht des Wassers 20 g.

Wasserhaltiges Salz	Anhydrid	Concentration	Depression	Molekulargewicht	i
0.1138	0.0956	0.478	0.100	90.8	2.07
0.2401	0.2017	1.008	0.196	97.7	1.92
0.3391	0.2824	1.424	0.273	99.1	1.89

2. Versuchsreihe.

Gewicht des Wassers 20.5 g.

Wasserhaltiges Salz	Anhydrid	Concentration	Depression	Molekulargewicht	i
0.3246	0.2725	1.326	0.266	98.9	1.90
0.6966	0.5848	2.837	0.538	102.0	1.84
0.9937	0.8337	4.034	0.744	103.9	1.82



Das Salz wurde in gleicher Weise wie dasjenige des isomeren Oxims gewonnen. Es bildet eine weisse krystallinische Masse.

Analyse: Ber. für $\text{C}_7\text{H}_6\text{NO Na}$, $4\text{H}_2\text{O}$.

Procente: C 39.08, H 6.57, N 6.51, Na 10.69.

Gef. » » 39.61, » 6.70, » 6.67, » 10.69, 10.80.

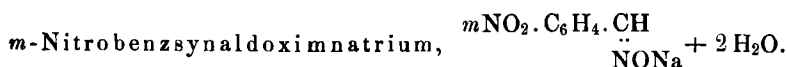
¹⁾ Diese Berichte 26, 522.

²⁾ Mittel aus 7 Bestimmungen.

Es ist in Wasser nicht ohne Zersetzung löslich, sondern erleidet bei Berührung mit demselben eine hydrolytische Spaltung, die sich durch Ausscheidung von Benzsynaldoxim zu erkennen giebt. Hierbei wird aber nur ein Theil des Salzes zersetzt. Filtrirt man von dem ausgeschiedenen Oxim ab und leitet in die klare Lösung Kohlensäure ein, so tritt eine reichliche Ausfällung von Isobenzaldoxim auf, ein Beweis, dass die Hauptmasse des Salzes noch unverändert in Lösung war.

Wasserhaltiges Salz	Gewicht des Wassers 20 g.			Molekulargewicht	i
	Anhydrid	Concentration	Depression		
0.1051	0.0699	0.3494	0.092	72.2	1.98
0.3151	0.2095	1.043	0.286	69.9	2.04

Wie hieraus zu ersehen, zeigt die unzersetztes Aldoximsalz und Natronlauge enthaltende Lösung normale Gefrierpunktserniedrigungen. Dass das Benzsynaldoximsalz durch Wasser in stärkerem Maasse hydrolytisch gespalten wird, unterscheidet es wesentlich von den Salzen der Antialdoxime. Ein gleiches Verhalten kommt allen löslichen Synaldoximsalzen zu. Das geht schon daraus hervor, dass, wie weiter unten noch gezeigt werden wird, die Synaldoxime stets eine grössere Menge Lauge, als sich aus dem Molekulargewicht berechnet, zur Auflösung brauchen.



Dieses Salz wurde durch Ausfällen einer alkoholischen Lösung von *m*-Nitrobenzsynaldoxim und Natriumalkoholat mittels Aether oder besser Ligroïn dargestellt. Der hellgelbe Niederschlag zeigte die oben angegebene Zusammensetzung.

Analyse: Ber. für $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_2\text{O}_3\text{Na}$, $2\text{H}_2\text{O}$.

Procente: Na 10.26.

Gef. » » 10.46, 10.30.

Das Salz löste sich in Wasser unter Abscheidung von *m*-Nitrobenzsynaldoxim. Als 0.5967 g in 21.6 g Wasser gelöst wurden, schieden sich 0.0335 g Oxim aus, demnach waren 7.5 pCt. des Salzes zersetzt.

Die kryoskopische Untersuchung gab ähnliche Resultate wie das Salz des Benzsynaldoxims.

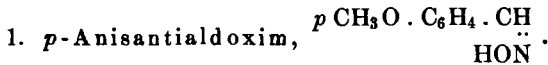
II. Kryoskopische Untersuchung alkalischer Aldoximlösungen.

Durch die oben beschriebenen Versuche ist dargethan, dass die Salze der Antialdoxime in wässriger Lösung im Wesentlichen elektrolytisch dissociirt sind, während die Salze der Synaldoxime neben der elektrolytischen auch eine ziemlich beträchtliche hydrolytische Dissociation erleiden. Dieses Verhalten musste sich auch in der Weise bestimmen lassen, dass man gewogene Mengen der Oxime in Natron-

lauge von bekanntem Gefrierpunkt eintrug und die Aenderungen des Gefrierpunkts, die dadurch hervorgebracht wurden, bestimmte. Da der Vorgang der Salzbildung sich nach der Gleichung



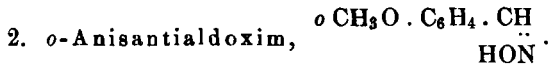
abspielt, so sollte, gleiche Dissociation des Natriumhydroxyds und des Aldoximnatriums vorausgesetzt, der Gefrierpunkt der Lösung sich nur insofern ändern, als die Concentration der Lösung durch das entstandene Wasser geändert wird. Da indessen die Menge desselben im Verhältniss zu dem von Anfang an vorhandenen Wasser sehr klein ist, so könnte die Gefrierpunktsänderung nur sehr unbedeutend sein. Bei den Synaldoximen war ferner zu erwarten, dass sie sich der Hydrolyse der Salze wegen in geringerer Menge in der Lauge lösen sollten, als dem Gehalt derselben an Alkali entspricht. Diese Erwartungen wurden indessen nicht vollständig erfüllt. Zwar lösten sich die Synaldoxime im Gegensatz zu den Antialdoximen in der berechneten Menge Natronlauge nicht vollständig auf, vorausgesetzt, dass sie nicht leicht löslich in Wasser waren, so dass eine scharfe Unterscheidung der beiden Reihen möglich war, hingegen war die erwartete Constanz des Gefrierpunktes nicht zu beobachten. Zur Untersuchung gelangten in der Antireihe *p*- und *o*-Anisantaldoxim, Cuminantaldoxim und *m*-Nitrobenzantaldoxim, in der Synreihe Benzsynaldoxim, *p*-Anissynaldoxim, *m*-Nitrobenzsynaldoxim und Propylaldoxim. Sämmtliche Aldoxime wurden in zwei kohlenstofffreien Natronlösungen verschiedener Concentration untersucht.



a) Versuche mit 20 ccm Natronlauge vom Titer 0.02165.

b) Versuch mit 20 ccm Natronlauge vom Titer 0.03603.

1. Versuchsreihe.		2. Versuchsreihe.		Gew. d. Sbtz.		Gefp.-Aenderung	
Gew. d. Sbtz.	Gefp.-Aenderung	Gew. d. Sbtz.	Gefp.-Aenderung	Gew. d. Sbtz.	Gefp.-Aenderung	Gew. d. Sbtz.	Gefp.-Aenderung
0.3907 g	- 0.035	0.1491 g	- 0.017	0.1572 g	- 0.020		
0.6744 »	- 0.033	0.2569 »	- 0.035	0.3486 »	- 0.060		
1.0478 »	+ 0.002	0.4951 »	- 0.038	0.7995 »	- 0.099		
1.2925 »	+ 0.027	0.8629 »	- 0.015	1.9223 »	+ 0.095		
		1.3952 »	+ 0.065				



a) Versuch mit 10 ccm Natronlauge vom Titer 0.02165.

Gew. d. Sbtz.	Gefp.-Aenderung
0.1822 g	- 0.079
0.2788 »	- 0.078
0.3890 »	- 0.060
0.5146 »	- 0.038
0.8241 »	± 0

Die letzte Eintragung überstieg bereits die dem Natron äquivalente Menge (0.8173 g), so dass nicht vollständige Lösung eintrat.

b) Versuch mit 20 ccm Natronlauge vom Titer 0.03603.

Gew. d. Sbtz.	Gefp. Aenderung
0.1053 g	— 0.027
0.2654 »	— 0.055
0.5175 »	— 0.069
1.3677 »	— 0.089

Weitere Eintragungen mussten aus Mangel an Oxim unterbleiben.

3. Cuminantialdoxim, p $C_3H_7 \cdot C_6H_4 \cdot \overset{\cdot\cdot}{C}H$
 $\overset{\cdot\cdot}{N}OH$

a) Versuch mit 20 ccm Natronlauge vom Titer 0.02165.

Gew. d. Sbtz.	Gefp.-Aenderung
0.2083 g	— 0.041
0.3747 »	— 0.069
0.6781 »	— 0.089
1.1946 »	+ 0.142
1.5219 »	+ 0.462

b) Versuch mit 20 ccm Natronlauge vom Titer 0.03603.

Gew. d. Sbtz.	Gefp.-Aenderung
0.1429 g	— 0.040
0.4007 »	— 0.098
0.8775 »	+ 0.074
1.2484 »	+ 0.352

4. *m*-Nitrobenzantialdoxim, m $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot \overset{\cdot\cdot}{C}H$
 $\overset{\cdot\cdot}{N}OH$

a) Versuch mit 20 ccm Natronlauge vom Titer 0.01914.

Gew. d. Sbtz.	Gefp.-Aenderung
0.1382 g	≈ 0
0.4244 »	+ 0.010
0.7895 »	+ 0.051
1.3477 »	+ 0.172

b) Versuch mit 20 ccm Natronlauge vom Titer 0.03603.

Gew. d. Sbtz.	Gefp.-Aenderung
0.1375 g	— 0.018
0.2965 »	— 0.017
0.7410 »	+ 0.040

5. Benzsynaldoxim, $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{C}H$
 $\overset{\cdot\cdot}{N}OH$

a) Versuch mit 20 ccm Natronlauge vom Titer 0.01914.

Gew. d. Sbtz.	Gefp.-Aenderung
0.2859 g	— 0.035
0.5820 »	— 0.075
0.9090 »	— 0.120

Die nächste Eintragung löste sich nicht mehr vollständig auf.

b) Versuch mit 20 ccm Natronlauge vom Titer 0.03603.

Gew. d. Sbtz.	Gefp.-Aenderung
0.1151 g	— 0.050
0.3041 »	— 0.141
0.5231 »	— 0.255

6. *p*-Anissynaldoxim, $p \text{ CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\text{CH}}{\underset{\text{NOH}}{\text{C}}}$

a) Versuch mit 20 ccm Natronlauge vom Titer 0.02165.		b) Versuch mit 20 ccm Natronlauge vom Titer 0.03603.	
Gew. d. Sbtz.	Gefp.-Aenderung	Gew. d. Sbtz.	Gefp.-Aenderung
0.1647 g	— 0.040	0.1302 g	— 0.027
0.3307 »	— 0.052	0.2021 »	— 0.040
0.4796 »	— 0.065	0.3764 »	— 0.078
		0.5286 »	— 0.100

7. *m*-Nitrobenzsynaldoxim, $m \text{ NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{\text{CH}}{\underset{\text{NOH}}{\text{C}}}$

a) Versuch mit 20 ccm Natronlauge vom Titer 0.01914.		b) Versuch mit 20 ccm Natronlauge vom Titer 0.03603.	
Gew. d. Sbtz.	Gefp.-Aenderung	Gew. d. Sbtz.	Gefp.-Aenderung
0.2276 g	— 0.020	0.1478 g	— 0.032
0.5132 »	— 0.035	0.2323 »	— 0.040
1.0601 »	— 0.018	0.3514 »	— 0.040
1.5116 »	≅ 0	0.5250 »	— 0.023
		1.0120 »	+ 0.093

8. Propylaldoxim, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \overset{\text{CH}^1}{\underset{\text{NOH}}{\text{C}}}$

Propylaldoxim, das auch zur Reihe der Synaldoxime gehört, wurde darum gewählt, weil es in Wasser leicht löslich ist und daher in beliebig grossen Mengen in die Natronlösung eingetragen werden kann. Dass das Aldoxim in wässriger Lösung die normale Depression hervorruft, wurde durch besondere Versuche festgestellt (Mol.-Gew. gef. 73.5 und 77.3 bei den Concentrationen 1.109 resp. 5.422, ber. 73).

a) Versuch mit 20 ccm Natronlauge vom Titer 0.01914.		b) Versuch mit 20 ccm Natronlauge vom Titer 0.03603.	
Gew. d. Sbtz.	Gefp.-Aenderung	Gew. d. Sbtz.	Gefp.-Aenderung
0.3234 g	— 0.099	0.1054 g	— 0.052
0.6506 »	— 0.201	0.2599 »	— 0.113
		0.4194 »	— 0.185
		0.5795 »	— 0.259
		0.8829 »	— 0.391

¹⁾ Das hier beschriebene Verhalten des Propylaldoxims zeigt von Neuem dass sich die Aldoxime der Fettreihe den Synaldoximen der aromatischen Reihe vollständig anschliessen, wie dies unter Anderem auch von mir und Zanoli (diese Berichte 25, 2594) am Oenanthaldoxim gezeigt wurde. Die Behauptung des Hrn. Brühl (Zeitschr. f. phys. Chem. XVI, 207), der von uns beschriebene Methyläther des Oenanthaldoxims sei seines optischen Verhaltens wegen kein Stickstoffäther, sondern ein Sauerstoffäther, halte ich so lange für unbewiesen, als Hr. Brühl nicht den Nachweis bringt, dass das von ihm untersuchte Präparat beim Behandeln mit Jodwasserstoff kein Methylamin liefert.

Fasst man die eben beschriebenen Versuche zusammen, so sieht man, dass das Verfahren, Aldoxime in Natronlauge einzutragen und die dadurch bewirkten Aenderungen des Gefrierpunktes zu bestimmen, gleichfalls Schlüsse auf die Configuration des betreffenden Oxims zu ziehen gestattet. Bei sämmtlichen untersuchten Antialdoximen ändert sich der Gefrierpunkt der Lauge in der Weise, dass er zunächst um einen grösseren oder kleineren Betrag sinkt, bei wachsender Aldoximenge später wieder steigt und den ursprünglichen Stand meistens nicht unerheblich überschreitet. Von den untersuchten Synaldoximen hingegen zeigt nur dasjenige, das die stärkste Säure repräsentirt, nämlich das *m*-Nitrobenzsynaldoxim ein ähnliches Verhalten, aber dieses auch unterscheidet sich sehr wesentlich von den Antialdoximen, dass es zu seiner Auflösung mehr als die äquivalente Menge Natronlauge gebraucht. Alle anderen Synaldoxime hingegen bewirken, so lange sie sich in der Lauge noch lösen, eine fortwährende Senkung des Gefrierpunktes.

Auffällig ist es, dass die Gefrierpunktserniedrigungen der Natronlauge durch successives Eintragen von Synaldoximen in allen untersuchten Fällen mit alleiniger Ausnahme des *m*-Nitrobenzsynaldoxims proportional der zugesetzten Oximmenge erfolgen. Trägt man die Oximmenge als Abscissen, die Gefrierpunktserniedrigungen als Ordinaten auf, so erhält man gerade Linien. Dieses Verhalten zeigen übrigens nicht die Synaldoxime allein. Nach noch nicht veröffentlichten Untersuchungen von Dr. O. Girard¹⁾ lässt sich bei einigen Phenolen, wie Thymol und *m*-Kresol, dieselbe Regelmässigkeit beobachten. Darüber sollen bei Gelegenheit weitere Versuche angestellt werden.

Jedenfalls zeigt die beträchtlich stärkere Erniedrigung der Gefrierpunktserniedrigung der Natronlauge durch Synaldoxime, die auf die Hydrolyse des Aldoximsalzes zurückzuführen ist, wieder, dass diese weit schwächere Säuren als die isomeren Antialdoxime sind.

414. Heinrich Goldschmidt: Ueber die isomeren Diazoverbindungen.

(Eingegangen am 13. August.)

Durch die in obiger Abhandlung beschriebenen Versuche von mir und Röder ist ein sehr bedeutender Unterschied in dem Verhalten der Salze der beiden Reihen Aldoxime gefunden worden. Es schien mir nun von Interesse, auch die Lösungen zweier isomerer Diazo-

¹⁾ Dissertation, Zürich 92.