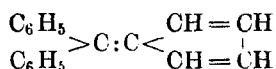


der bis dahin aufgelöste Benzolkern sich wieder herstellt, unter gleichzeitigem Zerfall des Moleküls in die beiden Hälften. Auch der auffallende Umstand, dass das Triphenylmethyl in Lösung intensiv gelb gefärbt ist, lässt sich auf diesen chinonartigen Bau des Kohlenwasserstoffs zurückführen. Der Grund der Färbung wäre hier ein ähnlicher, wie ihn Graebe<sup>1)</sup> für seine gefärbten Kohlenwasserstoffe und namentlich Thiele<sup>2)</sup> für seine farbigen Fulvene, z. B. das Diphenylfulven:



annimmt.

Organ. Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

### 68. R. Scholl und F. Kačer: Die Aldoximierung der Benzolhomologen durch Knallquecksilber und Aluminiumoxychlorid.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 17. Januar 1903.)

Während sublimirtes Aluminiumchlorid mit Benzol und Knallquecksilber fast ausschliesslich Benzonnitril bildet<sup>3)</sup>, entsteht bei Verwendung einer Pulvermischung von sublimirtem mit krystallwasserhaltigem Chlorid und Aluminiumhydrat vorwiegend Benzaldoxim<sup>4)</sup>, neben Benzonnitril, sowie kleinen Mengen Benzaldehyd und Benzamid. Die Entstehung des Benzaldoxims wird offenbar vermittelt durch aus dem sublimirten und wasserhaltigen Chlorid sich bildendes Aluminiumoxytetrachlorid,  $\text{Al}_2\text{OCl}_4$ . Das Aluminiumhydrat dient nur dazu, das Zusammenbacken der Pulvermischung zu verhindern.

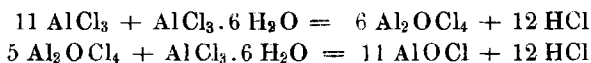
Es hat sich nun gezeigt, dass die Reaction bei den Benzolhomologen leichter eintritt und mit grösserer Geschwindigkeit verläuft als beim Benzol selbst — was bei der Reactionsträgheit des Letzteren bei Aluminiumchlorid-Synthesen im Vergleich mit seinen Homologen vorauszusehen war —, und dass wohl aus diesem Grunde bei Versuchen zur Synthese der homologen Benzaldoxime vorwiegend Nitrile entstehen, wenn man nicht die Wirkung der Pulvermischung dadurch abschwächt, dass man das wasserhaltige Aluminiumchlorid vermehrt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 3146 [1892].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 33, 666 [1900].

<sup>3)</sup> Scholl, diese Berichte 36, 10 [1903].

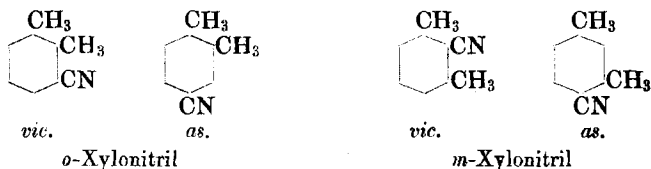
<sup>4)</sup> Scholl, diese Berichte 32, 3492 [1899].

Aluminiumchlorid bzw. Aluminiumoxytetrachlorid werden mit zunehmender Menge des eingeführten Wassers nach Maassgabe der Gleichungen:



wohl in Aluminiumoxychlorid,  $\text{AlOCl}$ , verwandelt werden, und wir nehmen an, dass Letzteres, oder eine Mischung desselben mit dem Oxytetrachlorid, die wesentliche Voraussetzung für eine ausbeutereiche Entstehung der homologen Benzaldoxime darstellt.

Wir haben die Reaction am Toluol, den 3 Xylole und am Mesitylen geprüft und hinsichtlich der Stellungen, in die sich Aldoxim- und Cyan-Gruppe zu den Alkylen begeben, Folgendes festgestellt. Beim Toluol treten Aldoxim- und Cyan-Gruppe in annähernd gleichem Betrage in *o*- und in *p*-Stellung ein, und analog wird die Reaction voraussichtlich bei den anderen Monoalkylbenzolen verlaufen. *o*- und *m*-Xylol liefern nur die Nitrile in den beiden zu erwartenden stellungsisomeren Formen:



— und zwar liefert *o*-Xylol das *vic.*-, *m*-Xylol das *as.*-Isomere in überwiegender Menge —, dagegen entsteht von den Aldoximen, wahrscheinlich aus räumlichen Gründen, in beiden Fällen nur das *as.*-Isomere:



Aus *p*-Xylol und Mesitylen können nur je 1 Aldoxim und Nitril entstehen.

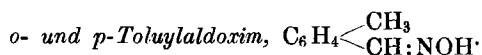
### Experimentelles.

Knallquecksilber, Aluminiumoxychlorid und Toluol.

Die günstigsten Bedingungen zur Aldoximierung des Toluols sind folgende: In einem Erlenmeyer-Kolben von 100 ccm werden 20 g toluolfucht abgesaugtes Knallquecksilber (entsprechend etwa 18 g trockenem Salz) mit 50 g Toluol überschichtet und, unter Beobachtung der für die Aldoximierung des Benzols angegebenen Vorsichtsmaassregeln, eine 10 Minuten bei Luftabschluss (Mörserkappe) fein zerriebene Mi-

sung von 24 g frischem, sublimirtem Aluminiumchlorid, 5 g krystallwasserhaltigem Chlorid und 3 g bei 130° getrocknetem Aluminiumhydrat bei 45—50° hinzugefügt. Bei jedem Zusatz der Mischung färbt sich das Toluol chokoladenbraun, um beim Schütteln gelbgrün zu werden. Der Kolbeninhalt wird 2 Stunden nach Beendigung der Reaction auf 150 g zerstoßenes Eis gegossen, dem 10 ccm concentrirte Salzsäure zugesetzt sind, das abgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen, die Lösung bis auf 50—100 ccm abdestillirt, der Rückstand filtrirt, zur Entfernung des Quecksilberchlorids mehrmals mit gesättigter Kochsalzlösung durchgeschüttelt, und ihm die Oxime durch zweimaliges Ausschütteln mit je 25 ccm 25-procentiger Kalilauge entzogen. Dabei bleiben die Nitrile in der öligen Schicht, neben unverändertem, durch Fractioniren leicht entfernbarem Toluol.

Die alkalische Lösung der Oxime wird, nach Zusatz von Thierkohle, zur Entfernung von etwas Aldehyd, mit Wasserdampf behandelt, dann filtrirt, und nach dem Erkalten die Oxime durch Einleiten von Kohlendioxyd ausgefällt. Das durch Aether gesammelte Roh-Oxim wiegt 9.2 g, das von Toluol durch Erhitzen befreite Roh-Nitril 3.5 g. Die Aufarbeitung des Letzteren erfolgte in derselben Weise und mit demselben Erfolge, wie in diesen Berichten 36, 14 [1903] mitgetheilt, ein nochmaliges Daraufeingehen darf daher unterlassen werden.



Bekanntlich<sup>1)</sup> entsteht bei der Synthese des Benzaldoxims aus Benzol, Knallquecksilber und Aluminiumoxytetrachlorid die Synverbindung, als die gegen Aluminiumchlorid beständigere Form<sup>2)</sup>. Dasselbe gilt auch für die Toluyldoxime. Wenn man diese dann, wie geschehen, in alkalischer Lösung mit Wasserdampf behandelt, so werden sie in die alkalibeständige  $\alpha$ - oder Antiform verwandelt. Die Trennung der daraus durch Kohlendioxyd gefällten  $o$ - und  $p$ -Isomeren haben wir auf folgendem Wege bewerkstelligt.

*p*-Toluyldoxim. Wir versetzten eine concentrirte, alkoholische Lösung von 13.5 g des durch Kohlendioxyd gefällten Oxim-Gemisches mit 50 ccm einer Auflösung von 2.3 g Natrium in Alkohol. Nach Hinzufügen von 200 ccm Aether schied sich in reichlicher Menge ein Natriumsalz aus, welches nach 1 Stunde abfiltrirt, in Wasser gelöst und durch Einleiten von Kohlendioxyd zersetzt wurde. Das sich ausscheidende Oxim (3.2 g) war fest und krystallisirte aus Benzol in

<sup>1)</sup> Scholl, diese Berichte 32, 3495 [1899].

<sup>2)</sup> Scholl, diese Berichte 36, 12 [1903].

derben, vierseitigen Tafeln vom Schmp.  $79^{\circ}$ , war also identisch mit dem von Hantzsch<sup>1)</sup> beschriebenen *p*-Toluyldaldoxim.

0.1550 g Sbst.: 14 ccm N ( $16^{\circ}$ , 762 mm).

$C_8H_9ON$ . Ber. N 10.37. Gef. N 10.56.

*o*-Toluyldaldoxim. Aus der ätherisch-alkoholischen Mutterlauge vom Natriumsalze des *p*-Toluyldaldoxims wurden durch Hinzufügen von 100 ccm Wasser, Einleiten von Kohlendioxyd, Abheben der ätherischen Schicht und Abtreiben des Aethers 9 g öliges Oxim zurückgewonnen.

Die Abscheidung des reinen *o*-Toluyldaldoxims aus diesem gelang uns durch fractionirtes Fällen seiner absolut-ätherischen Lösung mit Chlorwasserstoff. Die 9 g wurden in 30 g absolutem Aether gelöst und mit 10 ccm einer ätherischen Chlorwasserstofflösung versetzt, die durch Vermischen von 1 Volumen einer bei  $0^{\circ}$  gesättigten, absolut-ätherischen Chlorwasserstofflösung mit  $1\frac{1}{2}$  Volumen reinen, absoluten Aethers bereitet war und nach der Titration in 10 ccm 1.2 g Chlorwasserstoff enthielt. Der Niederschlag wurde abfiltrirt, das Filtrat von Neuem mit 10 ccm der ätherischen Chlorwasserstofflösung versetzt und so fort, bis kein Niederschlag eines Chlorhydrates mehr entstand, was bei der achten Wiederholung der Fall war.

Die 7 Fractionen des salzsauren Salzes wurden getrocknet und jede für sich mit kalter Sodalösung zersetzt. Nach einnächtigem Stehen unter reinem Wasser bei  $0^{\circ}$  waren, mit Ausnahme der ersten, offenbar *p*-haltigen, sämtliche Antheile krystallinisch erstarrt. Sie wurden auf eiskalten Thon gebracht, und die Krystalle, die nach zweitägigem Verweilen nahezu denselben Schmelzpunkt von  $44 - 46^{\circ}$  zeigten, vereinigt aus tiefsiedendem Ligroin umkrystallisirt. Die daraus anschliessenden, langen, flachen Nadeln hatten den Schmelzpunkt  $49^{\circ}$ , waren also identisch mit dem von Dollfus<sup>2)</sup> dargestellten, nur in der Antiform existirenden *o*-Toluyldaldoxim.

0.1435 g Sbst.: 13.2 ccm N ( $22^{\circ}$ , 760 mm).

$C_8H_9ON$ . Ber. N 10.37. Gef. N 10.42.

Die Ausbeute an reinem Oxim betrug 3 g.

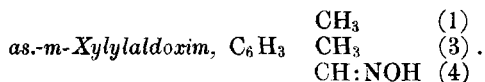
Knallquecksilber, Aluminiumoxychlorid und *m*-Xylol.

Zur Erzielung guter Ausbeuten an Xylyldaldoxim muss man hier noch mehr wasserhaltiges Aluminiumchlorid anwenden als beim Toluol, nämlich, bei einem Ansatz von 40 g *m*-Xylol und 20 g Knallquecksilber, auf 24 g sublimirtes Aluminiumchlorid und 5 g Aluminiumhydrat 10 g wasserhaltiges Chlorid (der Bildung von  $AlOCl$  ent-

<sup>1)</sup> Zeitschr. für physikal. Chem. 13, 523 [1894].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 1921 [1892].

sprächen 8.7 g). Der Versuch wird in derselben Weise durchgeführt wie bei Toluol, das rohe Oxim ist in diesem Falle fest; seine Menge betrug 5.4 g, die des rohen Nitrils etwa ebenso viel.

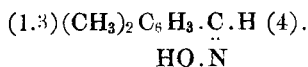


Antiform. Die Gesamtmenge des aus verschiedenen Operationen stammenden Roh-Oxims betrug 21 g. Zuerst wurde es zur Entfernung dunkelfärbender Nebenproducte aus absolut-ätherischer Lösung durch Chlorwasserstoffgas als salzsaures Salz ausgefällt, dieses mit kalter Sodalösung zersetzt, und das nun in der Synconfiguration vorliegende Product zur Umwandlung in die beständige Antiform 2 Stunden im Wasserbade flüssig erhalten. Dann wurde es aus verdünntem Alkohol krystallisirt. Die Krystall-Fractionen zeigten, mit Ausnahme der letzten von 0.4 g, die etwas tiefer und unscharf schmolz, alle den Schmp. 85—86°.

0.1700 g Subst.: 14 ccm N (19°, 760 mm).

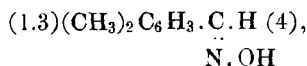
$C_9H_{11}ON$ . Ber. N 9.39. Gef. N 9.47.

Da ein solches Oxim nicht bekannt war, haben wir es zur Bestimmung seiner Constitution wie das nachher zu besprechende *o*-Xylylaldoxim durch Erhitzen mit 75-procentiger Schwefelsäure in die entsprechende Säure verwandelt. Diese zeigte, durch Umkrystallisiren gereinigt, den Schmp. 124—125°, war also identisch mit 1.3-Dimethylbenzoesäure-(4), das Oxim war also 1.3-Dimethylbenzantialdoxim-(4),

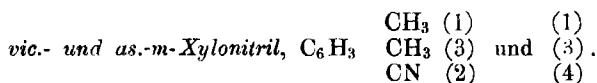


Ein Stellungsisomeres war nicht nachzuweisen, auch die erwähnte kleine, unscharf schmelzende Fraction von 0.4 g gab dieselbe bei 124—125° schmelzende Xylylsäure; wahrscheinlich war ihr Schmelzpunkt durch etwas beigemengte Synverbindung herabgedrückt.

Synform. Das reine 1.3-Dimethylbenzantialdoxim-(4) haben wir in bekannter Weise über das salzsaure Salz in das 1.3-Dimethylbenzsynaldoxim-(4),



verwandelt, das sich aus Alkohol, worin es bedeutend schwerer löslich ist als die Antiverbindung, in verfilzten Nadelchen ausscheidet und bei raschem Erhitzen bei 126° schmilzt.



*vic.*-*m*-Xylonitril. Das bei verschiedenen Versuchen gesammelte und durch Erhitzen auf 155° von unverändertem *m*-Xylol theilweise befreite Roh-Nitril wog 120 g. Beim Stehen über Nacht bei -12° Winterkälte hatten sich einige Gramm eines schwerlöslichen Antheils in derben, prismatischen Krystallen abgeschieden, die, durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bei 90—91° schmolzen.

0.1518 g Sbst.: 14 ccm N (21°, 760 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>N. Ber. N 10.69. Gef. N 10.50.

Sie waren also identisch mit 1.3.2- oder *vic.*-Dimethylbenzonitril<sup>1)</sup>, dessen Schmelzpunkt von Noyes zu 89° angegeben ist. Die durch Verseifen entstehende Säure hatte den Schmp. 116° der 1.3-Dimethylbenzoësäure-(2)<sup>1)</sup>.

*as.*-*m*-Xylonitril. Das Filtrat vom *vic.*-*m*-Xylonitril wurde durch concentrirte Bisulfitlösung von kleinen Mengen beigemengtem Aldehyds befreit und fractionirt. Bis 200° gingen 47 g über, grossentheils aus *m*-Xylol bestehend, von 200—220° 5 g, von 220—230° 52 g. Die letzte Fraction erstarrte über Nacht fast vollständig und wurde auf Thon von anhaftendem Oele befreit. Die Krystalle erwiesen sich durch den Schmp. 24° und die Analyse als das bekannte 1.3-Dimethylbenzonitril-(4).

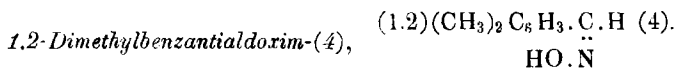
0.1692 g Sbst.: 16 ccm N (21°, 760 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>N. Ber. N 10.69. Gef. N 10.77.

Auch die durch Verseifung gewonnene Säure stimmte im Schmp. 124° mit der 1.3-Dimethylbenzoësäure-(4) überein.

Knallquecksilber, Aluminiumoxychlorid und *o*-Xylol.

Mit *o*-Xylol haben wir nur einen einzigen Versuch angestellt. 50 g *o*-Xylol und 30 g Knallquecksilber wurden mit einer Mischung von 35 g sublimirtem Aluminiumchlorid, 10 g krystallwasserhaltigem Chlorid und 7 g Aluminiumhydrat in bekannter Weise in Reaction gebracht.



Das sich beim Einleiten von Kohlendioxyd in die alkalische Lösung in fester Form abscheidende Roh-Oxim (10.6 g) wurde zur Entfernung dunkler Nebenproducte aus absolut-ätherischer Lösung durch

<sup>1)</sup> Noyes, Americ. Chem. Journ. 20, 789 [1898].

Chlorwasserstoff als salzsaures Salz ausgefällt und dieses durch kalte Sodalösung zersetzt. Das feste Product, welches wir für die Synform hielten, haben wir eine Zeit lang im Wasserbade zum Schmelzen erhitzt, in der Absicht, es in die beständige Antiform zu verwandeln, und es dann durch Erwärmen in 30 ccm 8-procentiger Natronlauge gelöst. Beim Erkalten schied sich ein Natriumsalz in glänzenden Schuppen ab (3 g), aus welchem, nach dem Sammeln auf dem Filter und Lösen in reinem Wasser, durch Kohlendioxyd ein reines Oxim vom Schmp.  $106^{\circ}$  erhalten wurde.

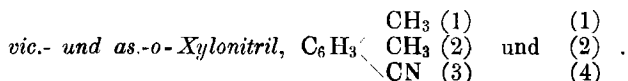
0.0790 g Sbst.: 6.6 ccm N ( $21^{\circ}$ , 760 mm).

$C_9H_{11}ON$ . Ber. N 9.39. Gef. N 9.52.

Zur Feststellung seiner Constitution haben wir es in die zugehörige Säure verwandelt. 0.4 g Aldoxim wurden mit 2 g Wasser und 6 g concentrirter Schwefelsäure 10 Minuten am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt und die Zersetzungsproducte mit Wasserdampf übergetrieben. Es gingen zuerst wenige Oeltropfen von Aldehyd, dann weisse Krystalle einer Carbonsäure<sup>1)</sup> über, deren Schmelzpunkt bei  $163^{\circ}$ , dem der 1.2-Dimethylbenzoësäure-(4), lag. Dieselbe Säure wurde erhalten durch Schütteln der Oeltropfen mit alkalischem Permanganat bis zur Lösung, Entfernen des Permanganatüberschusses durch Alkohol und Versetzen des Filtrates vom Braunstein mit Salzsäure. Das Oxim vom Schmp.  $106^{\circ}$  ist also 1.2-Dimethylbenzaloxim-(4) und zwar, da aus dem heiss bereiteten Natriumsalz erhalten, in der Anticonfiguration.

Bei dem Versuche, daraus in bekannter Weise über das salzsaure Salz die Synform zu gewinnen, erhielten wir es mit unverändertem Schmelzpunkt zurück. 1.2-Dimethylbenzaloxim-(4) scheint demnach wie das *o*-Toluylaloxim nur in der Antiform beständig zu sein.

Aus der alkalischen Mutterlauge des Natriumsalzes des 1.2-Dimethylbenzaloxims-(4) wurden durch Sättigen mit Kohlendioxyd 4.5 g Oxim zurückgewonnen. Versuche, darin ein stellungsisomeres Oxim nachzuweisen, sind erfolglos geblieben. Durch Wiederauflösen in wenig heissem Natron und Abkühlen erhielten wir neue Mengen des schwer löslichen Natriumsalzes, und in der aus dem Filtrate davon bereiteten Carbonsäure liess sich nur 1.2-Dimethylbenzoësäure-(4) nachweisen.



1.2-Dimethylbenzonitril-(4). Das dunkelgefärbte Roh-Nitril wurde zunächst durch Wasserdampfdestillation gereinigt. Es ging

<sup>1)</sup> Ob diese durch Luftoxydation des Aldehyds oder aus dem Oxim über das Nitril oder das Säureamid entstanden war, haben wir nicht festgestellt.

zuerst ein Oel, dann ein fester Körper (2 g) über. Dieser zeigte, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmp.  $66^{\circ}$ .

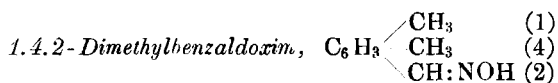
0.1600 g Sbst.: 14.6 ccm N ( $17^{\circ}$ , 761 mm).

$C_9H_9N$ . Ber. N 10.68. Gef. N 10.60.

Da ein Xylonitril mit diesem Schmelzpunkt nicht bekannt ist, haben wir es durch viertelstündiges Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure (0.5 g Sbst., 1 g Wasser, 3 g concentrirte Schwefelsäure) in die Carbonsäure verwandelt. Sie schmolz bei  $163^{\circ}$ , war also die schon aus dem Oxim erhaltene 1.2-Dimethylbenzoësäure-(4). Das Nitril vom Schmp.  $66^{\circ}$  ist also 1.2-Dimethylbenzonitril-(4). Die Angaben von Kreysler<sup>1)</sup>, der dieses Nitril als Oel beschreibt, sind dementsprechend zu berichtigen.

1.2-Dimethylbenzonitril-(3). Das ölige Dampfdestillat wurde getrocknet und fractionirt. Aus der Fraction 230—240<sup>o</sup> schieden sich noch 0.1 g des bei  $66^{\circ}$  schmelzenden Nitriles aus. Die oberhalb 200<sup>o</sup> übergangenen Antheile wurden vereinigt (1.5 g) und, da bei der kleinen Menge an die Isolirung eines zweiten Nitrils nicht zu denken war, mit mässig concentrirter Schwefelsäure verseift. Wir erhielten 0.75 g Säure vom Schmp. 115—130<sup>o</sup>. Sie wurde in Calciumsalz übergeführt und dieses in 4 Fractionen aus Wasser krystallisirt, die 4. Fraction war durch Eindampfen der Mutterlauge zur Trockne erhalten. Die Schmelzpunkte der entsprechenden Säuren lagen bei 162, 115—120, 139—142, 140—143<sup>o</sup>. Die erste Fraction enthielt also die Säure der 1.2.4-Stellung, die Schmelzpunkte der Säuren aus der 3. und 4. Fraction näherten sich der 1.2.3-Dimethylbenzolcarbonsäure vom Schmp. 142—143<sup>o</sup>. Es wurden beide aus heissem Wasser umkrystallisirt und schmolzen nun scharf bei 142—143<sup>o</sup>. Ihre Menge betrug 0.02 g. In dem Rohnitril war also neben 1.2.4- auch 1.2.3- oder *vic.*-Dimethylbenzonitril, freilich in sehr geringer Menge enthalten.

Knallquecksilber, Aluminiumoxychlorid und *p*-Xylol.

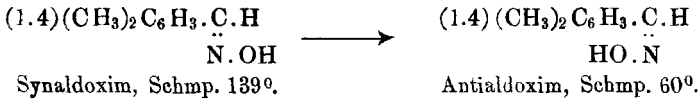


Auch mit *p*-Xylol wurde nur ein Versuch ausgeführt, und zwar wurden 35 g *p*-Xylol, 20 g Knallquecksilber, 24 g sublimirtes, 7 g wasserhaltiges Aluminiumchlorid und 5 g Aluminiumhydrat zur Reaction gebracht. Beim Eindampfen und Erkalten der ätherischen Lösung des Oxim-Nitril-Gemisches entstand ein Krystallbrei von feinen Nadeln, die sich als Aldoxim erwiesen. Sie wurden auf dem Filter gesammelt

<sup>1)</sup> Diese Berichte 18, 1712 [1885].



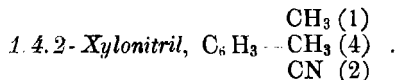
(6 g) und waren nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol vollkommen rein. Bei raschem Erhitzen schmolzen sie bei 139°, nach dem Erstarren unscharf bei 60—65°. Das bei 139° schmelzende Isomere stellt demnach ein Synaldoxim dar, das beim Schmelzpunkte in das tieferschmelzende beständigere Antialdoxim verwandelt wird.



Zur Reindarstellung des Antialdoxims wurde die Synverbindung einige Zeit auf 140° erhitzt. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol, in welchem es bedeutend schwerer löslich ist als die Synverbindung, zeigte das Antialdoxim den Schmp. 60°. Das Synaldoxim wurde analysirt.

0.1675 g Sbst.: 13.8 ccm N (20°, 760 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON}$ . Ber. N 9.39. Gef. N 9.43.



In dem Filtrate vom 1.4.2-Dimethylbenzaldoxim war, wie sich beim Durchschütteln mit Kalilauge zeigte, kein Oxim mehr enthalten. Es wurde fractionirt und das von 220—240° Uebergende für sich gesammelt (4 g). Dieser Theil erstarrte in einer Eiskochsalzmischung, schmolz aber sofort wieder bei gewöhnlicher Temperatur, und wurde deshalb aus der Kältemischung auf einer auf 0° abgekühlten Thonplatte abgepresst. Die vom Oel befreiten Krystalle schmolzen bei 5.5°.

0.1903 g Sbst.: 17.8 ccm N (18°, 757 mm).

$\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$ . Ber. N 10.69. Gef. N 10.76.

Die neue Verbindung kann nichts anderes sein als 1.4.2-Dimethylbenzonitril. Die daraus durch Verseifen gewonnene Säure schmolz in der That bei 132°, dem Schmelzpunkt der 1.4.2-Dimethylbenzolcarbonsäure.

Knallquecksilber, Aluminiumoxychlorid und Mesitylen.

*Mesitylaldoxim*, 1.3.5  $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2.\text{CH}:\text{NOH}$ .

Der Versuch wurde mit 40 g Mesitylen, 20 g Knallquecksilber, und einer Mischung von 24 g sublimirtem mit 7 g wasserhaltigem Aluminiumchlorid und 5 g Aluminiumhydrat ausgeführt. Auch hier schied sich nach dem Eindampfen der Aetherlösung des Aldoxim und Nitril enthaltenden Rohproductes das Aldoxim krystallinisch aus und wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt (3.5 g).

0.1420 g Sbst.: 10.6 ccm N (19°, 745 mm).

$C_{10}H_{13}ON$ . Ber. N 8.59. Gef. N 8.42.

Der Schmelzpunkt wurde bei raschem Erhitzen bei 180–181° gefunden, während ihn Hantzsch und Lucas<sup>1)</sup> für Mesitylsynaldoxim zu 179° angeben. Die Antiverbindung haben wir daraus in der beim *p*-Xylylaldoxim angegebenen Weise dargestellt und ihren Schmelzpunkt in Uebereinstimmung mit Hantzsch und Lucas bei 124° gefunden.

*Mesitylnitril*, 1.3.5-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>.CN.

Das Filtrat vom Mesitylaldoxim wurde zur Entfernung des Mesitylens bis auf 200° abdestillirt und der Rückstand auf 0° abgekühlt. Es schieden sich in grosser Menge derbe Krystalle ab, die, durch Umkrystallisiren aus 80-procentigem Alkohol gereinigt (5.3 g), den Schmp. 53° zeigten, also mit dem bekannten Mesitylnitril identisch waren.

0.1195 g Sbst.: 10.2 ccm N (17°, 742 mm).

$C_{10}H_{11}N$ . Ber. N 9.65. Gef. N 9.66.

## 69. Edmund O. von Lippmann: Zur Nomenclatur der Enzyme.

(Eingegangen am 16. Januar 1903.)

Die Nomenclatur der Enzyme ist, wie jeder Einblick auch in die neueste Litteratur zeigt, immer noch eine recht verworrene, und giebt nicht selten zu argen Missverständnissen Anlass, die ihren Grund hauptsächlich darin haben, dass man den Namen jedes Enzymes durch ein einfaches Wort auszudrücken sucht. Der Eine versteht dann z. B. unter »Maltase« ein Enzym, das Maltose (etwa aus Stärke) erzeugt, der Andere ein solches, das Maltose zerlegt, u. dgl. mehr. Verwirrungen sind auf diese Art unvermeidlich.

Um ihnen abzuhelfen, empfiehlt es sich, das Uebel an der Wurzel anzufassen und zu diesem Zwecke die Namen der Enzyme (soweit nicht, wie z. B. bei Invertin, Emulsin, Myrosin, Zymase u. dgl., eine Veränderung vorerst erübrigt), aus zwei Worten zusammen zu setzen, deren Erstes das vom Enzyme angegriffene Substrat benennt, während das Zweite auf die vom Enzym als ausschliessliches, oder doch als wesentliches Product abgeschiedene Substanz hinweist.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 747 [1895].