

Kapitel über ungesättigte Kohlenwasserstoffverbindungen wird so allgemein und nachhaltig von den Fachgenossen bearbeitet, dass gewiss schon anderswo Beobachtungen gemacht worden sind, welche zur Aufklärung dieser eigenartigen Wasserstoffverschiebung bei ungesättigten Stoffen zu dienen vermögen. Es soll mich freuen, wenn das Vorstehende zur Mittheilung derselben oder zur weiteren Verfolgung dieser interessanten Vorgänge führen würde.

Berlin, im Februar 1903.

123. R. Scholl und J. Hilgers: Die Aldoximierung des Anisols durch Knallquecksilber und Aluminiumoxychlorid.

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

(Eingegangen am 5. Februar 1903.)

30 g Anisol werden in der für die Aldoximierung des Benzols¹⁾ und seiner Homologen²⁾ angegebenen Weise mit 20 g anisolflecht abgesaugtem Knallquecksilber und einer unter Luftabschluss fein gepulverten Mischung von 24 g sublimirtem mit 3 g krystallwasserhaltigem Aluminiumchlorid und 3 g Aluminiumhydrat bei 40—45° zur Einwirkung gebracht. Die dunkelrothe Reaktionsmasse wird nach mindestens 3-stündigem Stehen auf 140 g zerstoßenes, mit 10 ccm concentrirter Salzsäure versetztes Eis gegossen und die entstandene ölige Schicht, enthaltend Oxime, Aldehyde und Nitrile, mit Aether aufgenommen. Der grösste Theil des Aethers wird auf dem Wasserbade abgetrieben, der Rückstand zur Entfernung des gelösten Quecksilberchlorids mit gesättigter Kochsalzlösung ausgeschüttelt, bis in dieser mit Schwefelammonium kein Niederschlag mehr entsteht, dann das Oxim von Aldehyd und Nitril durch Ausschütteln mit 25-procentiger Kalilauge getrennt.

o- und *p*-Anisaldoxim, $C_6H_4(OCH_3).CH:NOH$.

Die alkalische Oximlösung wird durch Wasserdampf von einer kleinen Menge mitgelösten Aldehyds befreit und nach dem Erkalten und event. Filtriren mit Kohlendioxyd gesättigt. Die Oxime scheiden sich in öligiger Form aus und werden durch Aether isolirt. Die Ausbeute an Rohoxim beträgt 6 g.

p-Anisaldoxim. *o*- und *p*-Isomeres werden auf Grund der verschiedenen Löslichkeit ihrer Natriumsalze in Aether-Alkohol — die

¹⁾ Scholl, diese Berichte 32, 3492 [1899].

²⁾ Scholl und Kacer, diese Berichte 36, 322 [1903].

p-Verbindung ist viel schwerer löslich als die *o*-Verbindung — von einander getrennt. 23.7 g Rohoxim wurden mit 47 g absolutem Alkohol vermischt und schrittweise mit einer in 5 gleiche Theile getheilten Lösung von 3.13 g Natrium (d. i. die für die quantitative Bildung der Natriumsalze berechnete Menge) in 62 g absolutem Alkohol versetzt. Der durch das erste Fünftel langsam hervorgerufene Niederschlag, dessen Abscheidung durch Aether beschleunigt und vervollständigt wird, wurde abgesaugt, das Filtrat mit dem zweiten Fünftel des Alkoholates versetzt und so fort. Auf Zusatz des dritten Fünftels erfolgte nur noch eine geringe Fällung, beim vierten und letzten Fünftel trat überhaupt keine Ausscheidung mehr ein ¹⁾.

Die auf dem Filter gesammelten Natriumsalze wurden vereint in Wasser gelöst. Beim Einleiten von Kohlendioxyd schied sich ein Oxim in fester Form aus, welches aus einem Alkohol-Ligroin-Gemisch in glänzenden Blättchen vom Schmp. 61^o krystallisirte.

0.1220 g Sbst.: 10 ccm N (15^o, 752 mm). — 0.1130 g Sbst.: 9.2 ccm N (15^o, 754 mm).

$C_8H_9O_2N$. Ber. N 9.27. Gef. N 9.50, 9.46.

Die Verbindung ist demnach identisch mit dem bekannten *p*-Anisantaldoxim.

o-Anisaldoxim. Das alkoholisch-ätherische Filtrat vom Natriumsalze des *p*-Anisaldoxims wird mit 25-procentiger Kalilauge ausgeschüttelt und das in Lösung gegangene Oxim durch Kohlensäure ausgefällt. Es wird mit Aether aufgenommen und bleibt nach dem Abdunsten des Aethers in fester Form zurück. Auf Thon gepresst, dann aus verdünntem Alkohol krystallisirt, bildet es glänzende Nadeln vom Schmp. 92^o.

0.1510 g Sbst.: 12.4 ccm N (13^o, 754 mm).

$C_8H_9O_2N$. Ber. N 9.27. Gef. N 9.62.

Es war also identisch mit dem bekannten *o*-Anisantaldoxim.

Anisnitril und Anisaldehyd.

Das durch Kalilauge von Oximen befreite, Nitril, Aldehyd und unverändertes Anisol enthaltende Oel wurde mit Bisulfitlauge ausgeschüttelt und Letzere nach Zusatz überschüssigen Natriumcarbonats im Dampfstrom destillirt. Es ging eine kleine Menge eines öligen Aldehydes über, der bei der Oxydation Anissäure vom Schmp. 184^o lieferte (0.32 g), also aus Anisaldehyd bestand. Das aldehydfreie Oel

¹⁾ Die Vorsicht der fractionirten Fällung erscheint jetzt überflüssig, die grosse Löslichkeit des *o*-Anisaldoxim-Natriums war uns aber vorher nicht bekannt.

wurde der fractionirten Destillation unterworfen. Nach einem aus Aether und Anisol bestehenden Vorlauf ging der Rest zwischen 260—270° über und erstarrte in der Vorlage zu einer öldurchtränkten Krystallmasse. Die Krystalle wurden auf Thon gepresst und aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 56°.

0.1880 g Sbst.: 18 ccm N (18°, 750 mm).

C_8H_7ON . Ber. N 10.53. Gef. N 10.91.

Sie waren identisch mit dem bekannten *p*-Anisnitril.

Die Menge des in den Thon eingedrungenen und diesem durch siedenden Aether wieder entzogenen Oeles war zur Anstellung weiterer Versuche zu gering.

Rothes Chlorhydrat, $C_{15}H_{16}O_3 \cdot HCl$.

Wenn man den Rückstand der fractionirten Destillation des rohen Anisnitrils oder besser das rothbraune, harzige, nicht flüchtige Product, welches durch Uebertreiben des Rohnitrils mit Wasserdämpfen im Kolben zurückbleibt, mit mässig concentrirter Salzsäure (2 Th. concentrirter Salzsäure, 1 Th. Wasser) auskocht und heiss filtrirt, dann scheidet das Filtrat, wie Hr. Schnackenberg auf Veranlassung des Einen von uns festgestellt hat, beim Erkalten ein mit Wasser sich zersetzendes Chlorhydrat in kirschrothen Kryställchen aus. Ausbeute 0.09 g aus 23 g Anisol. Nach Analogie mit dem in der folgenden Mittheilung über die Aldoximierung des Phenetols beschriebenen Chlorhydrat dürfte es die Zusammensetzung $C_{15}H_{16}O_3 \cdot HCl$ haben. Bezüglich seiner Constitution sei auf die dort gemachten Angaben verwiesen.

124. R. Scholl und A. Kröpfer:

Die Aldoximierung des Phenetols durch Knallquecksilber und Aluminiumoxychlorid.

[Aus dem chemischen Laboratorium der techn. Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 5. Februar 1903.)

Während bei der Aldoximierung des Anisols¹⁾ neben dem *p*-Anisaldoxim auch das *o*-Oxim erhalten werden konnte, entsteht das *o*-Derivat des Phenetols, wenn überhaupt, in so geringer Menge, dass es uns nicht gelungen ist, desselben habhaft zu werden.

Angewandt wurden 30 g Phenetol, 20 g phenetolfeucht abgesaugtes Knallquecksilber und eine Mischung von 24 g frisch sublimirtem Alu-

¹⁾ Vorhergehende Mittheilung.