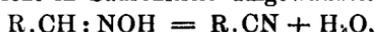


398. W. Borsche: Ueberführung der Aldoxime in Säurenitrile.

[Aus dem allgemeinen chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 10. Juli 1906.)

Aldoxime können bekanntlich durch die Einwirkung wasserentziehender Mittel leicht in Säurenitrile umgewandelt werden:



und zwar pflegte man sich zur präparativen Durchführung dieser Reaction bisher meist organischer Säurechloride oder Säureanhydride zu bedienen. Ich habe nun gelegentlich beobachtet, dass sich dasselbe Resultat in sehr bequemer und glatter Weise auch erreichen lässt, indem man als Dehydratationsmittel trocknes Bleioxyd verwendet.

Wenn man ein Aldoxim mit der berechneten Menge Bleioxyd im Reagensrohr erhitzt, lassen sich deutlich zwei Reactionsphasen unterscheiden. Zunächst bildet sich unter lebhafter Wasserdampfentwicklung die Bleiverbindung des Oxims



die bei weiterem Erwärmen in Nitril, Wasser und Bleioxyd zerfällt:



Erstere beiden destilliren ab, letzteres bleibt als rothes Pulver im Reagensrohr zurück.

Lässt man Oxim und Bleioxyd ohne Verdünnungsmittel mit einander reagieren, so verläuft die Umsetzung ausserordentlich energisch; bei Anwendung einigermassen erheblicher Mengen der Componenten tritt oft ziemlich heftige Verpuffung ein. Sie lässt sich jedoch reguliren und gefahrlos gestalten, wenn man dem Gemisch eine hinreichende Quantität trocknen Sandes hinzufügt. Ich verfuhr gewöhnlich so, dass ich 10 g Oxim mit dem erforderlichen Gewicht Bleioxyd verrieb, 20—30 g Sand darunter mengte und das Ganze der trocknen Destillation aus einer kleinen Glasretorte unterwarf, und habe auf diese Weise Benzaldoxim, Anisaldoxim, Cuminaldoxim, Oenanthaldoxim und Furaldoxim in die zugehörigen Nitrile übergeführt.

Es ist zu vermuthen, dass als Zwischenproducte bei der Nitrilbildung aus den Oximen Oximanhydride, $(R.CH:N)_2O$, auftreten; sie könnten möglicherweise in den Fällen, in denen das oximirte Carbonyl neben der Oximidogruppe keinen Wasserstoff mehr trägt, isolirbar sein. Ich habe deshalb auch einige Ketoxime der Destillation mit Bleioxyd unterworfen, aber ohne das erwartete Resultat. Sie wurden in complicirter Weise zersetzt; neben Wasser, Ammoniumcarbonat und undefinirbaren Producten fanden sich im Destillat nur reichliche Mengen regenerirten Ketons.