

Über einige hochmolekulare Acetoxime der Fettreihe.

Von Eduard Spiegler.

(Aus dem Laboratorium des Prof. V. Meyer in Zürich.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 23. Mai 1884.)

Gelegentlich des Studiums über die Einwirkung des Hydroxylamins auf das Euxanthon und Diphenylenketonoxyd entstand die Frage, ob und in welcher Weise das Molekulargewicht von Ketonen auf deren Reactionsfähigkeit dem Hydroxylamin gegenüber einen Einfluss ausübe.

Um diese Frage auch für die Fettreihe zu entscheiden, habe ich das Verhalten mehrerer Ketone gegen Hydroxylamin geprüft und gefunden, dass die Grösse der Kohlenwasserstoffkette auf die Reactionsfähigkeit des Ketonsauerstoffes keinerlei Einfluss hat, nur geht, wie sich erwarten lässt, bei den hochmolekularen Ketonen die Reaction etwas langsamer vor sich.

Ich habe das Methylonylketon $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{C}_9\text{H}_{19}$, das Myriston $\text{C}_{13}\text{H}_{27}-\text{CO}-\text{C}_{13}\text{H}_{27}$ und das Stearon $\text{C}_{17}\text{H}_{35}-\text{CO}-\text{C}_{17}\text{H}_{35}$ mit Hydroxylamin behandelt und so diese Verbindungen in die ihnen entsprechenden Isonitrokörper umgewandelt.

Von den letztgenannten beiden Ketonen erhielt ich durch die ausserordentliche Freundlichkeit des Herrn Prof. Krafft in Basel zwei schöne Präparate, wofür ich ihm zu aufrichtigem Danke verpflichtet bin.

Methylonylacetoxim $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{NO}$.

Das Methylonylketon wurde nach der Methode von Hallwachs¹ aus Rautenöl² gewonnen.

¹ Liebigs Annalen, Bd. 113, S. 109.

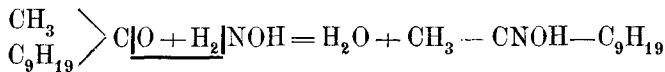
² Das Rautenöl, das ich verarbeitete, enthielt viele fremde Zusätze. Es begann schon unterhalb 70° C. mit starkem Vorlauf überzudestilliren und mehr als 90% desselben gingen unter 205° C. über.

Das Keton, welches bei gewöhnlicher Temperatur ein Öl darstellt, wurde in Alkohol gelöst und die Lösung mit einer überschüssigen Menge salzsauren Hydroxylamins, aus welcher vorher durch eine entsprechende Menge Soda die Base in Freiheit gesetzt wurde, versetzt.

Nach mehrtägiger Einwirkung auf dem Wasserbade wurde der Alkohol verjagt, der Rückstand mit Wasser versetzt und wiederholt mit Äther ausgezogen.

Nach dem Abduunsten des Äthers hinterblieb auf dem Uhr-gläse ein gelbes Öl, welches indess nach mehrtägigem Stehen im Vacuum zu 1—2 Cm. langen feinen Nadeln erstarrte, die sich als stickstoffhaltig erwiesen. Dieselben wurden auf einer Thonplatte von noch anhaftendem Öle befreit, hierauf einmal aus Alkohol umkrystallisirt und auf diese Weise als schneeweisse Kryställchen von lebhaftem Glanze gewonnen, die sich unter dem Mikroskop als Prismen erwiesen. Sie schmelzen bei 42° C.

Der Erwartung gemäss ist diese Verbindung Methylonyl-acetoxim und entsteht nach folgender Gleichung:



Die Analyse ergab:

0.225 Grm. Substanz lieferten 16.4 Cub. em. feuchten Stickstoff = 0.0176964 Grm. Barometerstand 718 Mm. Temperatur 20° C.

Berechnet	Gefunden
$\underbrace{7.56\%}_0$	$\underbrace{7.86\%}_0$

In analoger Weise wurde mit dem Myriston verfahren.

Myristoxim $\text{C}_{27}\text{H}_{55}\text{NO}$.

Bei diesem und dem Stearon ging die Einwirkung verhältnissmässig langsamer vor sich, denn wegen der geringen Löslichkeit dieser Körper war auch für eine geringe Menge derselben sehr viel Alkohol erforderlich, das Reactionsgemenge also sehr verdünnt.

Nach mehrtägiger Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf dem Wasserbade wurde durch Zusatz von Wasser das Myristoxim

gefällt und einmal aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. So gewonnen, erhielt ich dasselbe als weissen Körper von amorpher Structur, der bei 51° C. schmilzt.

Vermöge seines hohen Molekulargewichtes löst sich das Myristoxim nur schwierig in Alkalien auf.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

0·405 Grm. Substanz lieferten 13·6 Cub. cm. feuchten Stickstoff = 0·014738 Grm. Temperatur 20° C. Barometerstand 721.

Für $C_{13}H_{27}CNOH \cdot C_{13}H_{27}$

Berechnet	Gefunden
3·42%	3·63%

Stearoxim $C_{35}H_{71}NO$.

Diese Verbindung wurde unter denselben Bedingungen erhalten, wie das Myristoxim. Es stellt einen amorphen Körper von Stearin ähnlichem Aussehen dar und schmilzt bei 62—63° C.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

0·455 Grm. Substanz lieferten 10·2 Cub. cm. feuchten Stickstoff = 0·0109978 Grm. Barometerstand 714 Mm. Temperatur 19° C.

Für $C_{35}H_{71}NO$

Berechnet	Gefunden
2·68%	2·41%

In Bezug auf die physikalischen Eigenschaften der letztbesprochenen beiden Verbindungen sei noch darauf hingewiesen, dass sowohl im Myriston als im Stearon der Eintritt der Oximidgruppe den Schmelzpunkt dieser Verbindungen um je 25° C. herunterdrückt.