

Notiz über Crotonaldoxim und Allylcyanid

von

Titus Schindler.

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Ad. Lieben an der
k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. December 1891.)

In meiner früheren Publication über das Crotonaldoxim¹ habe ich nachgewiesen, dass diese Verbindung durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid in Crotonsäurenitril übergeht. Die Bestimmung der Configuration der Aldoxime soll jedoch nach Hantsch („Die Bestimmung der räumlichen Configuration stereoisomerer Oxime.“ B.B.1891, S.13) dadurch erbracht werden, dass man auf die wässerige Lösung des frisch und in der Kälte bereiteten Reactionsproductes von Essigsäureanhydrid und Aldoxim gleichfalls in der Kälte Natriumcarbonat einwirken lässt. Je nachdem hiebei Nitrilbildung beobachtet wird oder nicht, ist für das Oxim die β -, beziehungsweise α -Configuration anzusprechen.

Ich habe den diesbezüglichen Versuch nun am Crotonaldoxim ausgeführt und berichte hier kurz über dessen Ergebniss.

0.2 g krystallisirten Oximes wurden auf einem Uhrglas mit etwas mehr als der berechneten Menge Essigsäureanhydrid übergossen, wobei unter mässiger, freiwilliger Erwärmung Verflüssigung eintrat. Ein Theil des Reactionsproductes hinterblieb nach mehrtägigem Verweilen im Vacuum als ein braungefärbter, gummiartiger, im Wasser löslicher Rückstand; der andere Theil wurde sofort mit Wasser zusammengebracht, worin er sich klar löste, und mit überschüssigem Natriumcarbonat versetzt. Es

¹ M. 1891, S. 410.

schied sich eine relativ reichliche Menge eines farblosen Öls vom Geruche des Crotonsäurenitrils aus; nach Hantsch müsste demnach das krystallisirte Oxim die β -Configuration besitzen. Das Versuchsergebniss scheint jedoch durch folgende Beobachtung getrübt.

Das durch Natriumcarbonat abgeschiedene Öl ist allem Anschein nach nicht homogen, denn beim Ausschütteln mit kleinen Mengen Äthers merkt man, dass ein Theil des Öls in diesem Lösungsmittel schwer löslich ist und erst bei entsprechender Vermehrung der Äthermenge vollständig in Lösung geht. Wird die ätherische Lösung auf einem Uhrglas der freiwilligen Verdunstung überlassen, so hinterbleibt, nachdem erst der Äther und dann das unzweifelhaft gebildete Nitril verschwunden, ein dickes, farbloses, kaum riechendes Öl. Crotonaldoxim geht demnach in der von Hantsch a. a. O. vorgeschriebenen Weise behandelt, schon in der Kälte, aber doch nicht glatt in Crotonsäurenitril über. Vorläufig ist diese Beobachtung aus Mangel an Material nicht weiter verfolgt worden.

Ich nehme hier im Einverständniss mit Herrn Lippmann die Gelegenheit wahr, zu constatiren, dass die Bestimmung der Constitution des Allylcyanids¹ mit Hilfe seines Bromadditionsproductes schon von Chase Palmer² früher als von Lippmann mit demselben Erfolge durchgeführt worden ist, was Letzterer übersehen hatte. Die Arbeit von Herrn Lippmann kann demnach als eine Bestätigung der Palmer'schen Beobachtungen angesehen werden.

¹ M. 1891, S. 402.

² Americ. chem. Journ. 11, p. 89.
