

stoff durch Schwefel, wie er bei der Molybdän- und der Wolframsäure in alkalischer Lösung bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff stattfindet, gleichzeitig eine Reduction der Chromsäure sich vollzieht.

Ersetzt man das Ammoniak durch fixe Alkalien, so ist die Reduction der Chromsäure eine vollständige.

Es wurde auch versucht, durch Einwirkung von Ammoniumsulfhydrat auf Chromatlösungen zu den vermuteten Sulfochromaten zu gelangen.

Versetzt man eine ammoniakalische Lösung von Kaliumbichromat oder von Ammoniumchromat mit einem Tropfen frisch bereiteter Sulfhydratlösung, so scheidet sich ein gelber Körper ab, der sehr rasch graugrün wird; fügt man mehr Sulfhydrat hinzu, so erhält man gelbbraune oder dunkelbraune Niederschläge, die an Schwefelkohlenstoff Schwefel abgeben, sonst aber mit den durch Schwefelwasserstoff erhaltenen in der Zusammensetzung übereinstimmen.

156. Heinrich Goldschmidt: Ueber die Reduction der Aldoxime und Acetoxime.

[Zweite Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. März.)

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich gezeigt, dass Aldoxime und Acetoxime durch die Einwirkung von Natriumamalgam auf die alkoholisch-essigsäure Lösung in primäre Amine verwandelt werden. Im Anschluss an die schon publicirten Versuche, die die Reduction aromatischer Oxime behandelten, habe ich nun auch das Verhalten der Oxime der Fettreihe untersucht und gefunden, dass auch diese leicht in Amine übergehen.

Isopropylamin aus Acetoxim.

3 g Acetoxim, $(\text{CH}_3)_2\text{C} = \text{NOH}$, wurden in 30 ccm Alkohol gelöst und der Einwirkung von 160 g $2\frac{1}{2}$ prozentigem Natriumamalgam und 14 g Eisessig unterworfen. Der Zusatz des Amalgams und des Eisessigs erfolgte in der in der ersten Mittheilung angegebenen Weise. Die Temperatur von 40° erwies sich als die vortheilhafteste. Nach Beendigung der Reduction wurde die Reactionsmasse mit Wasser verdünnt, vom Quecksilber abgegossen und mit Natronlauge versetzt,

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3232.

worauf solange destillirt wurde, als noch basisch riechende Dämpfe übergingen. Die Dämpfe wurden in ein mit verdünnter Salzsäure gefülltes Gefäß geleitet. Die salzaure Flüssigkeit hinterliess beim Ein-dampfen eine weisse, zerfliessliche Krystallmasse, die salzaures Isopropylamin war. Zum Zweck der Analyse wurde ein Theil des Salzes durch Fällen der concentrirten wässrigen Lösung mit Platinchlorid in das Platindoppelsalz übergeführt. Dieses bildete orangegelbe Blättchen, die in Wasser ziemlich löslich waren. Die Zusammensetzung entspricht der Formel $(C_3H_9N, HCl)_2PtCl_4$.

0.1494 g gaben beim Glühen 0.055 g Platin.

	Gefunden	Berechnet
Pt	36.81	36.88 pCt.

Heptylamin aus Oenanthaldoxim.

Das schön krystallisirende Oenanthaldoxim lässt sich sehr glatt in Heptylamin überführen. Zum Versuch wurden 4 g des Oxims verwendet, die in alkoholischer Lösung bei 40° mit 150 g Amalgam und der entsprechenden Menge Eisessig reducirt wurden. Die mit Wasser verdünnte Reductionsmasse wurde mit Aether extrahirt, wobei nicht ganz ein Gramm unangegriffenes Oenanthaldoxim zurückgewonnen wurde. Dann versetzte ich mit Natronlauge, wobei sich die Base als farbloses Oel abschied. Dieses wurde in Salzsäure gelöst und die Lösung eingedampft. Es blieb salzaures Heptylamin als schneeweisse, in Wasser sehr leicht lösliche Krystallmasse zurück, die der Analyse unterworfen wurde.

0.1577 g gaben 13.1 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 721 mm Druck.

	Gefunden	Ber. f. $C_7H_{17}N, HCl$
N	9.25	9.24 pCt.

Ein Theil des Salzes wurde in das Chloroplatinat verwandelt. Dieses bildete hellgelbe, in kaltem Wasser ziemlich schwer lösliche Blättchen von der Zusammensetzung $(C_7H_{17}N, HCl)_2PtCl_4$.

0.137 g lieferten 0.0416 g Platin.

	Gefunden	Berechnet
Pt	30.37	30.42 pCt.

Von anderen Oximen der Fettreihe habe ich noch, wie schon früher erwähnt, das Isobutylaldoxim in Isobutylamin verwandelt, ferner auch Aethylaldoxim in Aethylamin. Weiter habe ich Versuche im Gange, das Glyoxim, CH_3COOH zu reduciren, sowie die Oxime des Acetessigesters und des Phorons. Von Oximen der aromatischen Reihe ist bereits das Salicylaldoxim in Salicylamin $(1, 2) C_6H_4<\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{CH}_2 \end{matrix} \cdot NH_2$ übergeführt. Es hat sich bei diesen Versuchen gezeigt, dass mitunter mit Vortheil statt Natriumamalgam Zinkstaub und Essigsäure als Reductionsmittel verwendet werden kann.

Von den verschiedenen Reductionsversuchen, die ich in der letzten Zeit unternommen habe, möchte ich hier noch die Bildung von Furfurylamin aus Furfuraldoxim

mittheilen. Odernheimer¹⁾ der zuerst das Furfuraldoxim dargestellt hat, giebt an, dass dieses durch Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf Furfurol bei mässiger Temperatur in Nadeln vom Schmelzpunkt 45—56° erhalten wird, welche beim Kochen der alkoholischen Lösung mit salzaurem Hydroxylamin in einem bei 89° schmelzenden Körper übergehen, der noch die übrigen Eigenschaften und die Zusammensetzung des Furfuraldoxims besitzt. Ich habe das Furfuraldoxim durch einstündiges Kochen einer alkoholischen Furfurollösung mit freiem Hydroxylamin bereitet und hierbei sofort das bei 89° schmelzende Product erhalten.

5 g Furfuraldoxim wurden in alkoholischer Lösung bei 30° mit 170 g 2½ prozentigem Natriumamalgam und 14 g Eisessig reducirt und sodann die vom Quecksilber getrennte, mit Wasser verdünnte braune Lösung mit Aether extrahirt. Der Aether entfernte eine geringe Menge einer dunkeln harzigen Substanz, die bei der Reduction als Nebenproduct entstanden war. Dann wurde die Lösung mit Natronlauge versetzt, wobei sich Furfurylamin abschied. Dieses wurde mit Aether aufgenommen, die ätherische Lösung mit Pottasche getrocknet und dann der Aether vertrieben. So wurde eine farblose, stark basisch riechende Flüssigkeit erhalten, die in Wasser löslich war und bei einem Druck von 730 mm bei 143° destillirte. Die Zusammensetzung wurde durch die Analyse des salzauren Salzes und des Chloroplatinats festgestellt.

Das salzaure Salz wurde beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung der Base als weisser, krystallinischer Niederschlag erhalten. Zur Reinigung wurde es in Wasser gelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen. So wurden farblose, dünne Nadeln gewonnen, die der Analyse unterworfen wurden.

0.1906 g gaben 17.9 ccm feuchten Stickstoff bei 13° und 731 mm Druck.

Gefunden	Ber. f. $C_4H_3O \cdot CH_2 \cdot NH_2, HCl$
N 10.66	10.49 pCt.

Das Platindoppelsalz bildete goldgelbe, glänzende Blättchen. Es war nach der Formel $(C_4H_3O \cdot CH_2 \cdot NH_2, HCl)_2PtCl_4$ zusammengesetzt.

0.0621 g gaben 0.02 g Platin.

Gefunden	Berechnet
Pt 32.21	32.22 pCt.

Durch diese Analysen ist festgestellt, dass wirklich Furfurylamin, $C_4N_3O \cdot CH_2 \cdot NH_2$, entstanden war.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2988.