

3. Acetaldoximunterchlorigsäureester.

Die Darstellungsweise dieses Esters entspricht nahezu vollständig derjenigen der eben beschriebenen Verbindung.

Fügt man zu einer Mischung von Acetaldoxim mit dem dreifachen Volumen Wasser unter Eiskühlung eine Lösung von unterchloriger Säure, so beobachtet man zunächst das Auftreten einer bald wieder verschwindenden purpurrothen Färbung. In einem gewissen Stadium trübt sich dann die Flüssigkeit und es scheiden sich aus ihr hellgrüne Oeltröpfchen ab, die nach heftigem Schütteln mit einem Ueberschuss der Unterchlorigsäurelösung farblos werden. Die weitere Reinigung wird wie bei dem Acetoximester vorgenommen.

Der Acetaldoximunterchlorigsäureester ist in trockenem Zustande eine farblose, heftig riechende Flüssigkeit, welche sich sehr leicht zersetzt.

Sie giebt fortwährend Salzsäure ab; aus diesem Grunde musste von einer Analyse Abstand genommen werden.

Gleichwohl ist kaum zu bezweifeln, dass diese Verbindung nach der Formel, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} = \text{NOCl}$, zusammengesetzt ist. Nicht nur ihre Bildung, auch ihr Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure, aus welcher sie sofort Jod abscheidet, und die explosionsartige Zersetzung beim Erhitzen sprechen für diese Annahme. In einer zweiten Mittheilung gedenken wir über weitere Körper dieser Klasse zu berichten.

Dresden, den 12. Mai 1887.

Organisches Laboratorium der technischen Hochschule.

318. Ernst Beckmann: Zur Kenntniss der Isonitrosoverbindungen.

[Zweite Mittheilung¹⁾].

(Eingegangen am 13. Mai.)

In einer früheren Mittheilung habe ich über eine eigenthümliche Umlagerung berichtet, zufolge deren Diphenylketoxim bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid Benzanilidimidchlorid liefert:



aus dem durch folgende Einwirkung von Wasser das dem Ausgangsmaterial isomere Benzanilid entsteht. Leider bin ich erst jetzt in der

¹⁾ Diese Berichte XIX, 988.

Lage, den über diese Reaction in Aussicht gestellten Versuchen näher zu treten.

Inzwischen sind bereits von Hrn. stud. Mehrländer zwei von mir dargestellte Oximidoverbindungen des Menthons mit Phosphorpentachlorid behandelt und in Chloride übergeführt worden, welche mit Wasser nicht weniger als vier Isomere des Menthoxims liefern. Gelegentlich dieser Untersuchung wurde die nahe liegende Vermuthung bestätigt, dass nicht allein Chlor, sondern auch andere Substanzen von ausgeprägt negativem Charakter eine Umlagerung der Isonitrosoverbindungen zu bewirken vermögen. Erwärmst man nämlich Menthoxim mit concentrirter Schwefelsäure — verdünnte Säuren spalten dasselbe alsbald in Keton und Hydroxylaminsalz — kurze Zeit auf 100° und giesst darauf die Lösung in Wasser, so wird ein Gemenge von krystallinischen Isomeren des Menthoxims erhalten, welche im ganzen Charakter mit den durch successive Anwendung von Phosphorpentachlorid und Wasser erhaltenen Umlagerungsproducten übereinstimmen. Binnen Kurzem soll über alles dieses an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

Nunmehr angestellte weitere Versuche haben gezeigt, dass die früher vermittelst Phosphorpentachlorid und Wasser bewerkstelligte Umlagerung des Diphenylketoxims ebenso gut durch concentrirte Schwefelsäure und Wasser vermittelt werden kann.

Diphenylketoxim.

Erwärmst man Diphenylketoxim mit dem mehrfachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure kurze Zeit auf 100° und giesst die resultirende bräunliche Lösung in Wasser, so entsteht eine Fällung, welche nach dem Behandeln mit Natriumcarbonat und Umkrystallisiren aus Alkohol reines Benzanilid vom Schmelzpunkte 160° darstellt. In Folge der Wirkung der Schwefelsäure auf das zunächst entstehende Benzanilid wird ein bei längerem Erwärmen sich vergrössernder Anteil desselben in Benzoösäure und Anilin gespalten. Die erstere fällt beim Ansäuern der obigen Natriumcarbonatlösung gleich rein — Schmelzpunkt 121—122° — aus, während das Anilin nach dem Eindampfen der schwefelsauren Lösung als Sulfanilsäure zurückbleibt, die durch ihre Löslichkeitsverhältnisse, das Verhalten beim Erhitzen und die Ueberführbarkeit in Helianthin charakterisiert ist. Mit Benutzung von Schwefelsäure gelingt es also, aus der vorliegenden Oximidoverbindung nach Belieben ihr Umlagerungsproduct oder dessen Verseifungsproducte zu gewinnen.

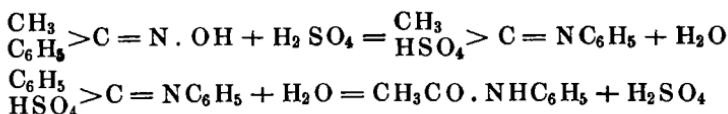
Da nach Wallach Imidchloride, welche Alkyle der Fettreihe enthalten, sich unter Salzsäureabspaltung äusserst leicht zersetzen, erscheint Phosphorpentachlorid von vornherein ungeeignet, die Umlagerung

eines Ketoxims mit Fettalkylen in das isomere Amin zu vermitteln. Bei Anwendung von Schwefelsäure lässt sich indess auch hier Umlagerung bewirken.

Methylphenylketoxim.

Löst man Methylphenylketoxim in der fünffachen Menge concentrirter Schwefelsäure, erwärmt kurze Zeit auf 100° und trägt die Lösung nach dem Erkalten in nicht zu viel Wasser ein, so resultirt eine Fällung, welche nach der Behandlung mit Alkali aus Acetanilid vom Schmelzpunkt 112—113° besteht. In der Lösung können auch die Verseifungsproducte desselben, Essigsäure und Anilin nachgewiesen werden.

Methylphenylketoxim lagert sich also in der Weise um, dass die Bindung zwischen der Methylgruppe und dem benachbarten Kohlenstoffatom erhalten bleibt, während das Phenyl an den Stickstoff tritt.



Hier nach erschien es möglich, mit Schwefelsäure auch Aldoxime, welche bekanntlich mit Phosphorpentachlorid unter Salzsäureabspaltung sofort Nitrile geben, in die isomeren Amine zu verwandeln. Bei analogem Verlauf der Reaction wie bei Methylphenylketoxim, hätte statt des dort erhaltenen Acetanilids, wenn mit Benzaldoxim operirt wurde, Formanilid neben dessen Verseifungsproducten erwartet werden dürfen.

Benzaldoxim.

Lässt man eine Mischung von 10 Theilen concentrirter Schwefelsäure und 1 Theil Wasser gefrieren, giesst 2.5 Theile Benzaldoxim hinzu und schüttelt bis eben alles zerflossen ist, so gewinnt man eine klare, schwach gelbliche Flüssigkeit, die beim Ausgiessen auf Eis ein weisses Pulver abscheidet.

Sofort abfiltrirt hält sich dasselbe unverändert; belässt man es aber in der schwefelsauren Flüssigkeit, nachdem das Eis geschmolzen ist, so zerfliesst es bald zu Oel.

Das gewonnene Product ist nicht das erwartete Formanilid vom Schmelzpunkt 48°, sondern vermutlich das isomere Benzamid vom Schmelzpunkt 128° — gefunden 124°. — Da es denkbar war, dass dieses unter den eingehaltenen Bedingungen aus Formanilid secundär entstanden sei, wurde Formanilid unter den gleichen Verhältnissen mit Schwefelsäure behandelt, aber immer, selbst bei tagelanger Einwirkung unverändert zurückgewonnen.

Auch die Oxime von Diketonen lassen sich mit Schwefelsäure wie mit Phosphorpentachlorid umlagern. Wird das Dioxim des Benzils mit concentrirter Schwefelsäure einige Zeit auf 100° erwärmt, so entsteht nach den Versuchen des Hrn. Günther eine bei 110° schmelzende, in kaltem Alkohol lösliche und daraus in schönen Nadeln kry stallisirende Substanz, welche mit der durch Phosphorpentachlorid gewonnenen bei 121 — 122° schmelzenden, in Alkohol schwerer löslichen, anscheinend nicht identisch ist.

Möglicherweise werden auch Chlor-, Brom- und Jodwasserstoff säure sowie Essigsäure resp. deren Anhydrid unter geeigneten Bedingungen Umlagerungen der Oximidoverbindungen bewirken können.

Gelegentlich der Behandlung von Diisopropylacetoxim mit Acetylchlorid haben Victor Meyer und A. Warrington¹⁾ bereits in einem Falle ein Oxim in das isomere Amin übergehen sehen.

Durch diese Mittheilung möchte ich Hrn. stud. Günther, welcher mit gütiger Zustimmung des Hrn. Professor Wislicenus einen Theil der Versuche übernommen hat, sowie mir selbst noch für einige Zeit ein ungestörtes Arbeiten sichern.

Leipzig, Laboratorium des Hrn. Prof. J. Wislicenus.

314. Th. Zincke und C. Gerland: Ueber die Einwirkung von Brom auf Diamido- α -Naphtol. I.

(Aus dem chemischen Institut zu Marburg.)

(Eingegangen am 12. Mai.)

Vor einiger Zeit hat auf Veranlassung des Einen von uns E. Kronfeld im hiesigen chemischen Institute einige Versuche über die Einwirkung von Brom auf eine wässrige Lösung von salzaurem Amido- α -Naphtochinonimid (Diimidonaphtol) angestellt²⁾. Die Untersuchung, welche bemerkenswerthe Resultate zu geben versprach, wurde indessen nicht zu Ende geführt und mussten mehrere wichtige Fragen unerledigt bleiben.

Als Hauptproduct entsteht bei jener Reaction eine Verbindung $C_{10}H_6Br_3NO_3$, deren Constitution vorläufig als festgestellt angesehen werden darf; dieselbe muss durch die Formel $C_6H_4 < \begin{matrix} CO \\ C(NH) \end{matrix} . COOH$

¹⁾ Diese Berichte XX, 500.

²⁾ Diese Berichte XVII, 720.