

derselbe jedoch für dieselbe Verbindung die Zusammensetzung $\text{Sb Cl}_3 \cdot 6 \text{ Cs Cl}$, welche Formel auch in die Lehrbücher übergegangen ist.

Als ich versuchte, nach der Methode Godeffroy's mein Cäsiumchlorid zu reinigen, stellte sich heraus, dass die für die Formel $\text{Sb Cl}_3 \cdot 6 \text{ Cs Cl}$ berechnete Menge Antimonchlorür bei weitem nicht hinreichte, um das Chlorcäsium zu fällen; vielmehr musste ich ungefähr eine der ursprünglich angegebenen Formel entsprechende Quantität Antimonchlorür anwenden, und habe ich deshalb diese letztere in meiner Abhandlung angegeben.

Nun finde ich zufällig eine Publication von Setterberg über Cäsiumverbindungen¹⁾, die meiner Aufmerksamkeit entgangen war, da über dieselbe in den mir zugänglichen deutschen Zeitschriften nicht referirt worden ist; dieselbe enthält u. a. eine ausführliche Untersuchung des in Rede stehenden Salzes, welche für dasselbe die Formel $3 \text{ Cs Cl} \cdot 2 \text{ Sb Cl}_3$ ergab. Da dem Rubidiumsalse wahrscheinlich die gleiche Formel zukommt, so ist in meiner Mittheilung für Rb Sb Cl_4 und Cs Sb Cl_4 zu setzen $3 \text{ Rb Cl} \cdot 2 \text{ Sb Cl}_3$ und $3 \text{ Cs Cl} \cdot 2 \text{ Sb Cl}_3$.

München, Laboratorium des mineral. Instituts.

271. Ch. Trapeson z j a n z: Ueber einige neue Oxime und Oximäther.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]
(Eingegangen am 8. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Gelegentlich der in der folgenden Mittheilung enthaltenen Untersuchung über einige physikalische Constanten der Aldoxime, Ketoxime und Oximäther kam ich in die Lage, dieselben darstellen zu müssen. Dabei wurden einige Oxime neu erhalten, während bei andern Unterschiede in den Eigenschaften gegenüber den seither in der Literatur vorliegenden Angaben beobachtet wurden.

I. Methylnormalbutylketoxim, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$.

Das Keton wurde aus Normalpropylacetessigester dargestellt, das Oxim in der üblichen Weise gewonnen, indem 1 Mol. Keton, 1 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat in wässrig-alkoholischer Lösung nach Zusatz der äquivalenten Sodamenge längere Zeit auf dem Wasserbade gekocht wurde. Dann wurde der Alkohol abdestillirt, das ausgeschiedene Oel mit Aether aufgenommen, die Lösung mit entwässertem Glaubersalz getrocknet und der nach dem Abdunsten des Aethers

¹⁾ Oefvers af. K. Vetensk. Akad. Förhandl. Stockholm 1882, No. 6, 26.

bleibende Rückstand durch Destillation gereinigt. Das Oxim stellt eine farblose Flüssigkeit dar. Sdp. 185° ($b = 757$ mm) fast ohne Zersetzung; Sdp. 138° ($b = 112$ mm). Spec. Gew. bei 20° bezogen auf Wasser von 4° und auf den luftleeren Raum ($d_{4\text{ vac}}^{20}$) = 0.8971.

Analyse: Ber. Procente: N 12.31, C 62.61, H 11.30.
Gef. » » 12.18, » 62.93, 62.92, » 11.56, 11.46.

II. Methylisamylketoxim, $\text{CH}_3\text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$.

Das nach Purdie¹⁾ bereitete Keton liefert das unter theilweiser Zersetzung bei 195 — 196° ($b = 761$ mm) siedende Ketoxim. Dasselbe stellt eine angenehm riechende wasserhelle Flüssigkeit dar. $d_{4\text{ vac}}^{20}$ = 0.8881.

Analyse: Ber. Procente: C 65.12, H 11.63.
Gef. » » 64.97, » 11.62.

III. Methylphenylketoximäthyläther, $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ $\quad \quad \quad \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$.

2.3 g Natrium wurden in 50 ccm absoluten Alkohols gelöst, mit 15 g Acetophenonoxim und 16 g Jodäthyl versetzt und auf dem Wasserbade am Kühler bis zum Eintreten neutraler Reaction gekocht. Hierauf wurde der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser und Aether versetzt und die mit Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung im Vacuum destillirt. Der Körper siedet zwischen 200 — 202° ($b = 43$ mm); $d_{4\text{ vac}}^{20}$ = 0.9997. Farbloses Oel.

Analyse: Ber. Procente: N 8.6, C 73.62, H 7.97,
Gef. » » 8.6, 8.8, » 73.79, 73.52, » 7.76, 7.70.

IV. Aethylphenylketoxim, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ $\quad \quad \quad \text{N} \cdot \text{OH}$.

Pampel und Schmidt²⁾ haben obige Verbindung in saurer Lösung als Oel erhalten. In alkoholischer Lösung, wie sub I angegeben, lässt sich die Verbindung viel leichter erhalten. Die Substanz siedet unter theilweiser Zersetzung bei 245 — 246° an der Luft, ganz unzersetzt bei 165° ($b = 38$ mm). Anfangs ölig, erstarrt sie nach kurzer Frist zu einer krystallinischen Masse. Diese war in fast allen gebräuchlichen Mitteln sehr leicht löslich. Aus Petroleumäther, welcher in der Hitze den Körper sehr leicht löst, scheiden sich beim Erkalten grosse, sehr hübsch ausgebildete Rhomben aus. Die Krystalle sind optisch zweiaxige Tafeln, die dem mono- oder triklinen System angehören. Oft sind sie zu blättrigen Aggregaten verwachsen. Schmelzpunkt 52 — 53° .

¹⁾ Journ. of the chemical Soc. 39, 467.

²⁾ Diese Berichte 19, 2896.

Analyse: Ber. Procente: N 9.39,
 Gef. » » 9.27, 9.41.

Da man vermuthen konnte, hier eine neue Modification des Oxims zu haben, wiederholte ich die Darstellung nach Pampel und Schmidt, erhielt aber auch nach dieser Methode kein öliges, sondern das krystallinische Oxim.

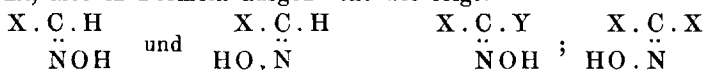
272. Ch. Trapesonzjanz: Ueber die Molecularrefraction Stickstoff enthaltender Substanzen (Aldoxime und Ketoxime).
 (Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga).
 (Eingegangen am 8. Juni; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Im 6. Hefte der diesjährigen Berichte¹⁾ befindet sich eine vorläufige Mittheilung des Hrn. Brühl über seine weiteren Arbeiten über die Spectrochemie des Stickstoffs, in welcher Hr. Brühl speciell betont, dass er mit der Bestimmung der Molecularrefraction der Oxime und Oximäther beschäftigt ist.

Da seit Loewenherz's Arbeit²⁾ keine weiteren Publicationen über denselben Gegenstand erschienen waren, und durch anderweitige Ueberlegungen dazu geführt, habe ich es unternommen, die Aldoxime, Ketoxime und Oximäther einer spectrochemischen Untersuchung zu unterziehen, um die in dieser Hinsicht noch vorhandene Lücke zu füllen.

Durch die oben erwähnte Publication des Hrn. Brühl, der ja auf diesem Gebiete seit Jahrzehnten arbeitet, sehe ich mich nun aber veranlasst, meine Arbeit zu unterbrechen und möchte meine bis heute erzielten Resultate hier kurz mittheilen.

Ueber die Constitution der Oxime ist man heutzutage noch nicht einig. Die oft beobachteten Isomeriefälle bei Oximen wurden auf verschiedenen Wegen erklärt. Die Hypothese von Hantzsch und Werner sucht bekanntlich diese Isomerie zu erklären, ausgehend von dem dreiwertigen Stickstoff, indem an dem doppelt mit Kohlenstoff gebundenen Stickstoff die Hydroxylgruppe in einem Falle näher zum Alkyl, in dem andern Falle dagegen dem Wasserstoffe (in Aldoximen) oder dem andern Alkyle (in asymmetrischen Ketoximen) näher zu liegen kommt, also in Formeln ausgedrückt wie folgt:



Nach V. Meyer ist die Ursache der Isomerie die Stellung des Wasserstoffs:

¹⁾ Diese Berichte 26. 806. ²⁾ Journ. f. prakt. Chem. 6, 552.