

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

Da man vermuten 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 kry-stallinische Oxim.

272. Ch. Trapezanzjanz: 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 vor-läufige Mittheilung des Hrn. Brühl über seine weiteren Arbeiten über die Spectrochemie des Stickstoffs, in welcher Hr. Brühl speciell be-tont, 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.

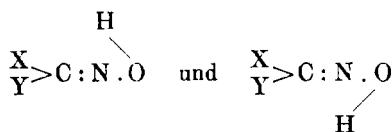
Durch die oben erwähnte Publication des Hrn. Brühl, der ja auf diesem Gebiete seit Jahrzehnten arbeitet, sehe ich mich nun aber veranlasst, meine Arbeit zu unterbrechen und möchte meine bis heute erzielten Resultate hier kurz mittheilen.

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 dreiwerthigen 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:

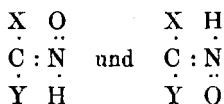


Nach V. Meyer ist die Ursache der Isomerie die Stellung des Wasserstoffs:

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



Die Bestimmung der Molecularrefraction würde für diese verschiedenen Ansichten kaum eine Entscheidung herbeiführen können, dagegen für die Frage, ob etwa in den Oximen überhaupt oder in einzelnen Derivaten derselben der Stickstoff fünfwerthig auftritt, wie dies z. B. Prof. C. A. Bischoff in den Formeln (Jahrbuch der Chemie I)



als möglich diskutirt eine entscheidende Antwort bringen.

Auf Vorschlag des Hrn. C. A. Bischoff habe ich es unternommen, die Oxime einer diesbezüglichen Untersuchung zu unterziehen.

Ueber die Spectrochemie des Stickstoffs sind bis heute recht wenige Arbeiten zu verzeichnen. Die Atomrefraction des Stickstoffs ist nach Gladstone $R = 4.1$ (aus Nitril) und 5.1 (aus Aminen); nach Brühl¹⁾ ist dieselbe gleich 2.900 (für D-Linie und Lorenz-sche Formel) und 5.75 (für das rothe Wasserstofflicht und $(n - 1)$ -Formel). Aus seinen recht zahlreichen Beobachtungen fand Loewenherz²⁾ für die Atomrefraction des Stickstoffs 2.870 (D-Linie) und 5.38 resp. 5.43 (für C-Linie und $(n - 1)$ -Formel).

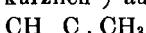
Weiterhin gelangt Loewenherz zu folgendem Resultate:

1) Dem doppelt an Stickstoff gebundenen Sauerstoff kommt der selbe Werth zu wie dem doppelt an Kohlenstoff gebundenen, und

2) Der an Sauerstoff einfach oder doppelt gebundene dreiwerthige oder fünfwerthige Stickstoff besitzt dieselbe Atomrefraction wie bei den Aminen.

Dagegen liegt noch gar kein Beobachtungsmaterial über die Atomrefraction des doppelt an Kohlenstoff gebundenen Stickstoffs, eventuell des Increments für $\text{C} : \text{N}$ vor.

Brühl fand kürzlich³⁾ aus der Untersuchung des Phenylmethyl-



pyrazolons, $\text{CH}_3 \text{C} \begin{array}{c} \text{||} \\ \text{N} \end{array} \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, folgende Zahlen:

$M_\alpha 53.23$ und $M_\gamma 53.67$,

¹⁾ Ann. d. Chem. 200, 185. ²⁾ loc. cit.

³⁾ Diese Berichte 26, 808.

$M_z = 52.12$ und $M_z = 52.75$.

Die Differenz ist gleich 1.11 und 0.92, welche nach Brühl das Vorhandensein der Gruppe C:N bewirkt.

Die von mir in Folgendem angewandten Atomrefractionen sind:

	für $\frac{M}{d} (n - 1)$, $n = n_c$ nach Landolt ¹⁾	für $\frac{M n^2 + 1}{d n^2 + 2}$, $n = n_D$ nach Conrady ²⁾
C	5.0	2.501
Doppelte Bindung . . .	2.4	1.707
H	1.3	1.051
O'	2.8	1.521
O''	3.4	2.287
	nach Loewenherz	nach Loewenherz ³⁾
N	5.4	2.287

Die Brechungscoefficienten wurden mittels Abbe'schen Refractometers bestimmt; dasselbe giebt bekanntlich direct den Brechungsindex für die D-Linie und gestattet aus der Trommelablesung und der Dispersionstabelle die Berechnung von $n_F - n_C$. Aus diesen Zahlen wurden die Constanten A und B der Cauchy'schen Formel berechnet:

$$B = \frac{n_F - n_C}{\frac{1}{\lambda_E^2} - \frac{1}{\lambda_C^2}} = n_F - n_C \left\{ \frac{\lambda_C^2 \cdot \lambda_E^2}{\lambda_C^2 - \lambda_E^2} \right\}$$

und

$$A = n_D - \frac{B}{l_{\infty}^2};$$

aus diesen wurden n_C und n_E selbst berechnet:

$$n_C = A + \frac{B}{j_{c^2}}; \quad n_F = A + \frac{B}{j_{n^2}}.$$

Der auf diese Weise ermittelte Werth für n_0 gestattet die Berechnung der Molecularrefraction nach der Formel

$$\frac{M}{d} (n - 1); (n = n_c).$$

Die Beobachtungen der Brechungsindices wurden immer bei derselben Temperatur (20° C.) ausgeführt. Zu dem Zwecke wurde in einem Zimmer gearbeitet, dessen Temperatur mittels eines Gasofens constant auf 20° gehalten wurde. Die angegebenen Werthe sind Mittel aus mehreren Beobachtungen. Die specifischen Gewichte wurden mittels eines von Ostwald modifizirten Sprengel'schen Pyknometers⁴⁾ bei 20° bestimmt, auf Wasser von 4° C. bezogen und auf den luftleeren Raum reducirt, wozu sehr bequem ist die Kohl-

¹⁾ Diese Berichte 15, 1040. ²⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. 3, 210.

³⁾ loc. cit. ⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 16, 396.

rausch'sche Formel $d_4^{20} = \frac{m}{w}(Q - \lambda) + \lambda$ in der von Landolt¹⁾ angegebenen Form:

$$d_4^{20} = m \cdot C + 0.0012.$$

C ist hier gleich $\left(\frac{Q - \lambda}{w}\right)$, also $\frac{0.99707}{w}$ (worin w das Wassergewicht des Pyknometers bedeutet).

Die untersuchten Körper habe ich alle selbst dargestellt und durch mehrmaliges Fractioniren gereinigt; die Siedepunkte sind in der ersten Column angegeben. Einige unter diesen waren bisher unbekannt; Näheres über ihre Darstellungweise, Eigenschaften und Analyse findet sich in der vorangehenden Mittheilung.

Aus der Tabelle I und II folgt nun, wenn man von den zweien der aromatischen Reihe angehörenden Repräsentanten absieht, welche ja auch bei anderweitigen Verbindungsformen sich abnorm verhalten, wie es Loewenherz bei Aminen und Nitroverbindungen u. s. w. findet (siehe die schon citirte Abhandlung) — ganz constante Werthe für die Molecularrefraction der Oximgruppe:

Aus der Tabelle I (Aldoxime) ersieht man mit ziemlicher Ueber-einstimmung, dass für die Oximgruppe :N.OH die Molecularrefraction gleich ist im Mittel 6.575, und aus der Tabelle II (Ketoxime) für dieselbe 6.518; der Durchschnittswerth aus allen 11 Körpern ist gleich 6.538 für das Natriumlicht und die Lorenz'sche Formel.

Für die alte Formel $\frac{M}{d}(n - 1)$ und C-Linie sind die Werthe für :N.O.H gleich 10.919 (aus Aldoximen) und 11.151 (aus Ketoximen); der Durchschnittswerth aus allen 11 Verbindungen ist 11.067.

Setzen wir nun

für den Stickstoff	2.870
» » Sauerstoff	1.521
» » Wasserstoff	<u>1.051</u>
Sa. 5.442	

so beträgt die Differenz zwischen der Beobachtung (6.538) und der Berechnung (5.442) 1.096 und muss entweder als Increment für die Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff gelten; oder wenn man ausgeht von dem fünfwerthigen Stickstoff und setzt dann

für den Sauerstoff (doppelt gebunden mit Stickstoff)	2.287
für den Stickstoff	2.870
» » Wasserstoff	<u>1.051</u>
Sa. 6.208	

so ist der Unterschied zwischen dem Beobachteten und Berechneten wohl nicht mehr so gross: 6.538 — 6.208 = 0.330.

¹⁾ Landolt, optisches Drehungsvermögen, S. 137.

Tabelle I. Aldoxime.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
	Dispersion							$\frac{M}{d} \cdot \frac{n^3 - 1}{n^2 + 2}, n = n_D$						
Siedepunkt	M	$d_{4\text{ vac.}}^{20}$	n_D	n_U	n_F	$n_F - n_C$	n_U	n_F	Beobachtet	Be-rechnet	Δ	Beobachtet	Be-rechnet	Δ
									9—10	9—10		NOH	NOH	12—13
1. Acetaldoxim, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{NOH}$	114°	59	0.9645	1.4270	35.45	0.0100	1.4240	1.4340	15.706	9.206	6.500	25.931	15.200	10.731
2. Propionaldoxim, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{NOH}$	132° (765 mm)	73	0.9258	1.4287	35.5	0.0099	1.4258	1.4357	20.319	13.809	6.510	38.575	22.800	10.775
3. Isobutyraldoxim, $(\text{CH}_3)_3 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} : \text{NOH}$	139—140°	87	0.8943	1.4297	35.5	0.0099	1.4268	1.4367	25.117	18.412	6.705	41.520	30.400	11.120
4. Isovaleraldoxim, $(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHNOH}$	162—163°	101	0.8934	1.4367	35.7	0.0095	1.4359	1.4434	29.600	23.015	6.585	49.052	38.000	11.052
Durchschnittswert für NOH	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	6.575	—	—
5. α -Benzaldoxim, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} : \text{NOH}$	118° (5 mm)	121	1.1111	1.5908	28.1	0.0277	1.5827	1.6104	36.791	28.934	7.857	63.459	50.000	13.459

Tabelle II. Ketoxime.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Siedepunkt	M	$d_{4 \text{ Vac.}}^{20}$	n_D	Dispersion			n_G	n_F	n	n_D	$\frac{M}{d} \left(\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \right), n = n_D$	$\frac{M}{d} (n - 1), n = n_G$		
				z^0	$n_F - n_G$									
1. Methyläthylketoxim, $\text{CH}_3 \cdot \text{C: NOH}$ C_2H_5	152° (763 mm)	87	0.9232	1.4428	35.6	0.0098	1.4399	1.4497	24.974	18.412	6.562	41.455	30.400	11.055
2. Methyl-n-propylketoxim, $\text{CH}_3 \cdot \text{C: NOH}$ C_3H_7	167° (763 mm)	101	0.9095	1.4450	35.8	0.0094	1.4426	1.4520	29.557	23.015	6.542	49.151	38.000	11.151
3. Methyl-n-butylketoxim, $\text{CH}_3 \cdot \text{C: NOH}$ C_4H_9	185° (775 mm)	115	0.8971	1.4464	35.8	0.0094	1.4436	1.4530	34.211	27.618	6.593	56.866	45.600	11.266
4. Methylisoamylketoxim, $\text{CH}_3 \cdot \text{C: NOH}$ C_5H_{11}	196° (761 mm)	129	0.8881	1.4448	35.85	0.0094	1.4420	1.4514	38.645	32.221	6.424	64.201	53.200	11.001
5. Methyl-n-hexylketoxim, $\text{CH}_3 \cdot \text{C: NOH}$ C_6H_{13}	123° (40 mm)	143	0.8858	1.4511	36.05	0.0089	1.4485	1.4574	43.476	36.824	6.652	72.403	60.800	11.603
6. Di-äthylketoxim, $\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{C: NOH}$ C_2H_5	165° (763 mm)	101	0.9141	1.4454	35.8	0.0094	1.4426	1.4520	29.430	23.015	6.415	48.903	38.000	10.903
7. Di-n-propylketoxim, $\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{C: NOH}$ C_3H_7	196° (772 mm)	129	0.8924	1.4475	35.8	0.0094	1.4447	1.4541	38.660	32.221	6.439	64.283	53.200	11.083
Durchschnittswert für NOH	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
8. Methylphenylketoximäther, $\text{CH}_3 \cdot \text{C: NOC}_2\text{H}_5$ C_6H_5	200° (43 mm)	163	0.9997	1.5298	31.85	0.0281	1.5216	1.5497	50.350	33.537	16.813	85.048	57.600	27.448