

Die verschiedensten Condensationsmittel, so Chlorzink in Eisessiglösung, Natriumäthylat etc., versagten aber vollständig, vielmehr verlief die Reaction immer in anderer Weise, nämlich so, dass der Aldehydest abgespalten und Piperidin regenerirt wurde.

Was den Aldehyd anlangt, den auf meine Veranlassung im hiesigen Institut Herr Dr. Schneider dargestellt hat, so lässt er sich aus dem von mir und Burkert¹⁾ gewonnenen Piperidoacetal durch Verseifung mit conc. Salzsäure erhalten. Man erwärmt das Acetal mit einem grossen Ueberschuss von Salzsäure $\frac{3}{4}$ Stunden am Rückflusskühler und saugt dann Wasser und überschüssige Säure im Exsiccator bei 50° ab. Die zunächst nach einer Woche syropös erstarrende Masse kann krystallinisch nur durch häufig wiederholtes Verreiben mit absolutem Aether erhalten werden. Einmal krystallinisch geworden, bildet der salzsaure Piperidoaldehyd vollständig luftbeständige, weisse Krystalle vom Schmp. 103°.

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{ONCl}$. Ber. Cl 21.71, N 8.56.

Gef. » 21.31, » 8.80.

Das Platindoppelsalz bildet prachtvoll krystallisirende, orangefarbene Nadeln vom Schmp. 121—122°, das Goldsalz kleine, gelbe Krystalle vom Schmp. 109—111°.

Bemerkenswerth ist, dass auch der freie Piperidoaldehyd aus dem salzsauren Salz als krystallisirende Substanz erhalten werden kann, wenn man dies mit Natronlauge versetzt und ausäthert. Die zuerst salbenartig erhaltene Masse erstarrt auf Thon bald krystallinisch und wird am besten aus wasserfreiem Aether umkrystallisirt. Leicht löslich in Alkohol und Aether, kaum in Wasser, in welchem die Krystalle beim Erwärmen schmelzen. Nach einiger Zeit zersetzt sich der freie Aldehyd.

Analyse (des Hrn. Dr. Schneider):

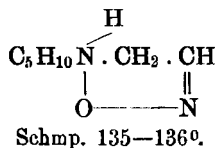
$\text{C}_7\text{H}_{13}\text{ON}$. Ber. C 66.14, H 10.23, N 11.02.

Gef. » 66.12, » 10.28, » 11.11.

Ein krystallisirendes Oxim des Aldehyds kann so erhalten werden, dass man eine essigsäure Lösung des salzsauren Salzes mit salzsaurem Hydroxylamin und allmählich mit so viel Natronlauge versetzt, dass in der Flüssigkeit eine kleine Menge freier Säure verbleibt. Dabei scheidet sich allmählich das Oxim in weissen Flocken aus, die man

¹⁾ Diese Berichte 27, 2016; 28, 1247.

zur Reinigung in Alkohol löst und mit wasserfreiem Aether fällt. Sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, nicht in Aether und Chloroform. Offenbar liegt eine Art inneres Salz vor:



Analyse (des Hrn. Dr. Schneider):

$\text{C}_7\text{H}_{14}\text{ON}_2$. Ber. N 19.71. Gef. N 19.82.

Sehr leicht liess sich auch ein gut krystallisirendes Semicarbazon gewinnen, das natürlich noch eine starke Base darstellt. Schmp. 76°.

Rostock, October 1898.

435. A. Wohl: Zur Geschichte des Phenylhydroxylamins.

(Eingegangen am 14. October.)

In dem letzterschienenen Heft dieser Berichte giebt Hr. H. Ley¹⁾ als Einleitung zu einer Arbeit: »Ueber Oxyamidoxime, eine neue Klasse von Hydroxylaminderivaten« eine kurze Uebersicht über die primären Hydroxylaminverbindungen und citirt dabei als typischen Vertreter derselben in der aromatischen Reihe das »Phenylhydroxylamin Bamberger's«. So sehr ich die Verdienste des letztgenannten Forschers um die weitere Bearbeitung des Gebietes der aromatischen Hydroxylaminderivate anerkenne, so muss ich doch Einspruch erheben gegen eine Bezeichnung, durch die Hrn. Bamberger zu Unrecht und sicherlich auch ohne sein Wissen und Willen die Priorität für die Entdeckung dieser Körperklasse zugeschrieben wird.

Die neutrale Reduction von aromatischen Nitroverbindungen zu Hydroxylaminderivaten im Allgemeinen und das Phenylhydroxylamin im Besonderen ist in der ersten Hälfte des Jahres 1893 von mir aufgefunden und am 6. bezw. 12. Juli desselben Jahres zum Patent angemeldet worden. (D. R.-P. 84138/1893.) Fast ein Jahr später hat Hr. Bamberger das Phenylhydroxylamin unabhängig von mir auch erhalten und darüber in den Berichten²⁾ Mittheilung gemacht.

¹⁾ Diese Berichte 31, 2126.

²⁾ Diese Berichte 27, 1347 (1894).