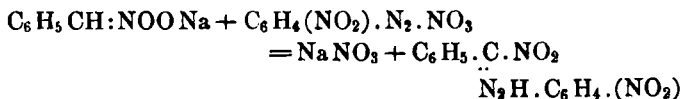


zeigen, einmal aus heissem Alkohol umkrystallisirt, alle oben für den Körper  $C_{13}H_{10}N_4O_4$  angegebenen Eigenschaften. Die Ausbeute entspricht ziemlich genau der Gleichung:



Zürich. Analyt. chem. Laboratorium des eidgenöss. Polytechnicums.

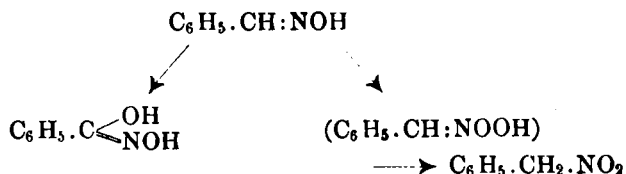
### 310. Eugen Bamberger und Thor Scheutz:

#### Ueber Oxydation aromatischer und aliphatischer Aldoxime

[II. Mittheilung über Oxydation von Oximen von E. Bamberger.]

(Eingegangen am 19. Juni 1901.)

Wie der Eine von uns vor etwa Jahresfrist<sup>1)</sup> mitgetheilt hat, kann Benzaldoxim mittels Sulfomonopersäure (Caro's Reagens) sowohl zu Benzhydroxamsäure wie zu Phenylnitromethan oxydirt werden.



Wir haben inzwischen festgestellt, dass dieser Oxydationsverlauf — zum mindesten, was die Umwandlung der Aldoxime in Hydroxamsäuren betrifft — eine der ganzen Klasse der Aldoxime eigenthümliche und daher zu ihrem Nachweis verwendbare Reaction ist.

### I. Aromatische Aldoxime.

Zur

#### Oxydation des Benzaldoxims

ist nachzutragen, dass bei bestimmter Versuchsanordnung ausser den früher<sup>1)</sup> erwähnten Oxydationsproducten auch Benzonitril entsteht. Es fand sich zusammen mit Dibenzenylazoxim, Benzaldehyd u. s. w. unter den neutralen Stoffen vor und wurde durch (fractionirte) Dampfdistillation und durch Behandlung mit Natriumbisulfit (Beseitigung des Benzaldehyds) gereinigt. Die Verseifbarkeit zu Benzoësäure und Ammoniak durch kochende, doppelt normale Natronlauge bewies,

<sup>1)</sup> Diese Berichte 33, 1781 [1900].

dass das vorliegende, äusserst leicht mit Dampf flüchtige Oel Benzonitril war.

Aus 23 g Benzaldoxim liessen sich, nachdem sie 87 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur mit 1050 ccm mittels Pottasche neutralisirter Sulfomonopersäurelösung (7.2 g activem Sauerstoff) unter Zusatz von 70 g gepulvertem Kaliumbicarbonat geschüttelt waren, nicht mehr als etwa 0.2 g Benzonitril abscheiden. 21 g Benzaldoxim blieben unverändert.

Um die früher ausgesprochene Vermuthung, dass bei der Oxydation des letzteren auch Phenylnitrolsäure,  $C_6H_5.C \begin{smallmatrix} \nearrow NOH \\ \searrow NO_2 \end{smallmatrix}$ , entsteht, auf ihre Richtigkeit zu prüfen, haben wir nochmals 28 g Benzaldoxim  $2\frac{1}{2}$  Stunden lang bei  $50^\circ$  mit 1000 ccm neutralisirter Sulfomonopersäurelösung (= 7.5 g activem Sauerstoff) turbinirt und ohne Rücksicht auf die sonstigen Reactionsproducte auf jene Substanz hingearbeitet, in welcher wir die Nitrolsäure vermutheten. Sie fand sich zusammen mit der Benzoësäure vor und zwar in den Mutterlaugen, die beim Umkrystallisiren der letzteren aus heissem Wasser erhalten werden. Dieselben wurden durch einen Dampfstrom von der noch darin befindlichen Benzoësäure befreit, eingeeengt und erschöpfend ausgeäthert. Der Aetherrückstand (0.2 g) erstarrte erst im Verlauf mehrerer Wochen zu gelblich-weissen Krystallen, welche — gründlich auf Thon verrieben — fast ganz weiss wurden und sich nun aus ganz wenig Wasser umkrystallisiren liessen. Man erhielt weisse, spielend in warmem und leicht in kaltem Wasser lösliche Nadelchen, welche von Aetzlaugen mit dunkelrother, auf Säurezusatz wieder verschwindender Farbe aufgenommen werden — leider in so winziger Menge, dass von der Analyse Abstand genommen werden musste. Ob Phenylnitrolsäure vorlag, können wir daher nicht mit Bestimmtheit sagen.

#### Oxydation des Anisaldoxims<sup>1)</sup>.

(Nach Versuchen von Hrn R. Seligmann.)

20 g Anisaldoxim wurden in Portionen zu je 5 g mit je 115 ccm Sulfomonopersäurelösung (mit Pottasche neutralisirt und 1 g activen

<sup>1)</sup> Zur Darstellung des Anisaldoxims bringe man 10 g Anisaldehyd und 39–40 g 30-procent. Natron in einen Scheidetrichter und gebe dazu innerhalb einer Stunde 7.9 g Hydroxylamin unter fortwährendem Schütteln; nach Zusatz von etwa 1 g scheiden sich allmählich weisse Krystalle ab, die man durch wenig Wasser in Lösung bringt. Zum Schluss verdünnt man etwas und leitet, nachdem die nun fast klare Lösung zuvor durch mehrmaliges Ausäthern gereinigt ist, Kohlensäure ein; das Oxim scheidet sich, direct bei  $62-64^\circ$  schmelzend, in einer Menge von 9.1 g ab; weiteres (wenig) kann dem Filtrat durch Aether entzogen werden. Diese Vorschrift dürfte empfehlenswerther sein als die bisherigen.

Sauerstoff enthaltend) unter Rückflusskühlung und beständigem Schütteln auf dem Drahtnetz zum Kochen erhitzt; da ein Vorversuch ergeben hatte, dass nach 25 Minuten die Anishydroxamsäurereaction ihr Maximum erreicht hatte, kühlte man die Lösung nach dieser Zeit ab und trennte sie von dem schwarzen, auf dem Boden des Kolbens lagernden Oel (O. s. später) durch ein angefeuchtetes Hartfilter. Das mit dem Waschwasser vereinigte Filtrat enthielt ausser unverändertem Anisaldoxim

*Anissäure, Anishydroxamsäure, Anisaldehyd.*

Es wurde zehn Mal mit Benzol ausgeschüttelt, welches Anishydroxamsäure nur spurenweise, die beiden andern Substanzen aber fast vollständig aufnimmt. Wässrige Schicht =  $L_1$ .

Der Rückstand des Benzolextracts — 4.4 g eines braunen Oeles — liess sich durch Behandlung mit stark verdünnter Natronlauge (N) und Aether in Anissäure einerseits, Anisaldoxim und Anisaldehyd andererseits zerlegen. Letztere beiden (3.25 g) fanden sich im Aetherauszug vor und wurden mittels 40-procentiger Natriumbisulfatlösung getrennt. Der aus dieser regenerirte Anisaldehyd (1.03 g) kam als Phenylhydrazon zur Abscheidung: weisse, glänzende, bei 122.5° (corr.) schmelzende Blättchen, mit einem Vergleichspräparat in allen Stücken identisch. Die nicht vom Bisulfat angegriffene Parthie (1.4 g gelbes Oel) wurde mit Natronlauge gewaschen (welche nur ganz wenig aufnahm) und mit Dampf destillirt; im Rückstand blieb 0.3 g Anisaldoxim<sup>1)</sup>, während 0.2 g desselben Körpers und 0.15 g Anisaldehyd in das Destillat übergingen; diese 0.15 g konnten durch abermalige Behandlung mit saurem, schwefligsaurem Natrium abgetrennt werden.

Die Natronlauge N schied beim Ansäuern (Gasentwicklung und Geruch nach salpetriger Säure) eine gelbliche Fällung ab; sie bestand zur Hauptsache aus Anissäure und wurde mit dem noch zu besprechenden Hauptantheil dieser Säure vereinigt.

$L_1$  enthält Anishydroxamsäure und wenig Anissäure. Es wurde im Hagemann'schen Apparat mit Aether extrahirt. Nachdem der ätherische Auszug auf dem Wasserbade von einem erheblichen Theil des Lösungsmittels befreit war, schieden sich schon in der Wärme schwach röthliche Krystalle ab, durch die typische Eisenreaction als Hydroxamsäure charakterisirt. Sie schmolzen constant bei 157°, krystallisirten aus erkaltendem Wasser oder Xylol in glänzenden, weissen Blättchen und erwiesen sich auch im Uebrigen als reine Anishydroxamsäure. Das ätherische Filtrat hinterliess einen halbfesten Rückstand, welcher aus kochendem Wasser umkrystallisirt,

<sup>1)</sup> Dasselbe verflüchtigt sich, wie ein besonderer Versuch lehrte, nur sehr langsam mit Wasserdampf.

weisse seidenglänzende Nadeln von Anissäure (Schmp.  $183^{\circ}$  corr.) lieferte; in der Mutterlauge derselben befand sich noch eine weitere Parthie Anishydroxamsäure; sie kam als Kupfersalz zur Abscheidung.

*Anisnitril und Anisylnitromethan.*

Das eingangs erwähnte Oel O, durch Waschen mit heissem Wasser von aller Anishydroxamsäure befreit, enthielt Anissäure, Anisaldoxim, Anisylnitromethan, Anisnitril und Körper unbekannter Natur. Man digerirte es mit 100 ccm doppelt normaler Natronlauge eine viertel Stunde lang bei mässiger Wärme, um es dann durch ein genässtes Hartfilter zu filtriren. (Filtrat = W). Das Ungelöste wurde von Aether nur theilweise aufgenommen (Aetherlösung = Sa); dem darin nicht löslichen schwarzen Theer liessen sich durch Ligoïn zwei in weissen Nadeln krystallisirende Substanzen entziehen, welche indess wegen Substanzmangel nicht völlig rein erhalten wurden.

Der Destillationsrückstand von Sa — 3 g rothes Oel — gab an Wasserdampf ein Gemenge von Anisaldehyd und Anisnitril ab. Beide wurden mit Aether gesammelt und durch Natriumbisulfit getrennt. Der Anisaldehyd (1 g) kam wieder als Phenylhydrazon (Schmp.  $122.5^{\circ}$  corr.) zur Abscheidung. Das Anisnitril (0.55 g) — lange, weisse, haarfeine, constant bei  $59^{\circ}$  schmelzende Nadeln — erwies sich in jeder Beziehung mit einem Sammlungspräparat identisch; es wurde überdies durch die Verseifungsproducte (Ammoniak und Anissäure vom Schmp.  $183^{\circ}$ ) charakterisirt. Der Rückstand der Dampfdestillation enthielt ein rothes, beim Abkühlen erstarrendes Oel, das sich bei wiederholter Krystallisation aus heissem Ligoïn, dann aus Alkohol und aus verdünnter Essigsäure in dünne, glasglänzende, schwach rosa gefärbte (gegen  $133^{\circ}$  schmelzende) Nadeln verwandelte; ihre geringe Menge liess keine genauere Untersuchung zu.

Das »Filtrat W« gab beim Durchschütteln mit Aether an diesen 0.45 g eines mit einigen Krystallen durchsetzten Oeles ab, dem sich die letzteren — vermuthlich durch Luftoxydation erzeugte Anissäure — durch wenig alkalisirtes Wasser entziehen liessen. Das Zurückbleibende erwies sich bei der Behandlung mit Natriumbisulfit und mit Phenylhydrazin als Anisaldehyd; Schmelzpunkt des Hydrazons  $122.5^{\circ}$  (corr.).

Die aldehydfreie alkalische Lösung wurde mit Kohlensäure gesättigt und das dabei ausfallende, dunkle, zähflüssige Oel durch erschöpfendes Ausäthern beseitigt. (Wässrige Schicht  $W_1$ ). Den nach Entfernung des Aethers hinterbleibenden Destillationsrückstand (4.3 g) behandelte man einige Zeit mit Wasserdampf, wobei 0.3 g Anisaldoxim zurückblieben, während sich der übrige Theil dieser Substanz sowie Anisylnitromethan verflüchtigten. Beide wurden dem Condensat durch Aether entzogen (3 g), einige Zeit mit stark verdünnter Natron-

lauge geschüttelt und nun durch Aether getrennt; derselbe nahm das sehr schwach saure Anisaldoxim (1.4 g) auf (als solches und in Form seiner Spaltungsproducte — Anisaldehyd und Hydroxylamin — erkannt), während das Anisylnitromethan  $\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{NO}_2$  in der Lauge verblieb und erst nach der Uebersättigung mit Kohlensäure in den Aether übergang. Man erhielt 0.93 g des Nitrokörpers als schwach gelbliches, leicht mit Dampf flüchtiges und bei kurzem Schütteln rückstandslos in Aetzlaugen lösliches Oel.

0.1213 g 9 ccm N (16.5°, 711 mm).

$\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_3\text{N}$ . Ber. N 8.38. Gef. 8.05.

Anisylnitromethan zeigt die Konowalow'sche Reaction<sup>1)</sup>: seine alkalische Lösung scheidet auf Zusatz von Ferrichlorid ein intensiv violettbraunes Eisensalz ab, welches übrigens schwierig in Aether löslich ist, da derselbe beim Schütteln eine nur schwache Färbung annimmt.

Zur besseren Charakterisirung des (bisher unbekannten) Nitrokörpers verwandelten wir ihn in das prächtig krystallisirende

*Anisylnitroformaldehydazon*,  
 $\text{CH}_3\text{O}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{C}(\text{NO}_2):\text{N}_2\text{H}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ ,

das sich als anfänglich hellgelbes, bald orangeroth und halbfest werdendes Oel ausschied, als eine frisch bereitete, alkalische Lösung des Anisylnitromethans (0.6 g) langsam in eine eisgekühlte Lösung von Diazoniumacetat eintropfte, welche soviel Essigsäure enthielt, dass sie nach Schluss des Versuchs noch Lackmus röthete. Das halbfeste Oel wurde abfiltrirt, mit Eiswasser gründlich ausgewaschen und mit wenig Alkohol angerührt, wobei es zu einem harten Krystallbrei erstarrt.

Anisylnitroformaldehydazon scheidet sich aus erkaltendem Alkohol in diamantglänzenden, ziegelrothen oder auch rubinrothen Nadeln aus, welche bei 113.5–114° (corr.) unter Gasentwicklung schmelzen (Bad auf 105° vorgeheizt). Verdünnte Aetzlaugen nehmen sie mit orangerother Farbe auf; beim Erwärmen zersetzt sich die Lösung unter Trübung, Entfärbung und Bildung von Nitrit. Etwas stärkere Natronlauge scheidet das Natriumsalz in bronzeglänzenden Nadeln ab. Löslichkeit:

Alkohol kalt schwierig, heiss leicht. — Benzol sehr leicht. — Chloroform oder Aceton spielend. — Aether ziemlich leicht. — Ligroin heiss leicht, kalt recht schwer. — Petroläther heiss wenig, kalt kaum.

Wenn man die Krystalle auf dem Uhrglas mit concentrirter Schwefelsäure verreibt, entsteht eine rothviolette Lösung; beim Stehen

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 1851 [1895].

an der Luft bildet sich allmählich durch Wasseranziehung eine blaugrüne Randzone.

0.1500 g — 0.3426 g CO<sub>2</sub>, 0.0656 g H<sub>2</sub>O — 0.1218 g 17.3 ccm N (16°, 728 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>3</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 61.99, H 4.79, N 15.49.

Gef. » 62.29, » 4.85, » 15.74.

Die nach Abtrennung des Anisaldoxims und des Anisylnitromethans zurückbleibende carbalkalische Lösung »W<sub>1</sub>« enthält die Hauptmenge der Anissäure<sup>1)</sup>; sie wurde in bekannter Weise isolirt und durch Krystallisation aus kochendem Wasser (Thierkohle) gereinigt: lange, diamantglänzende, stark lichtbrechende Nadeln vom Schmp. 183° (corr.), identisch mit einem Controllpräparat.

Aus 20 g Anisaldoxim erhält man:

Anisaldoxim (unverändert) . . . . .	2.2 g	Anisnitril . . . . .	0.55 g
Anisaldehyd . . . . .	2.6 »	Anisylnitromethan . . . . .	0.93 »
Anissäure . . . . .	2.9 »	Verschiedene Körper unbe-	
Anishydroxamsäure (roh) . . . . .	4.2 »	kannter Natur . . . . .	0.5 »

#### Oxydation des Metanitrobenzaldoxims.

4.4 g Metanitrobenzaldoxim wurden mit 100 ccm (neutralisierter) Sulfonmonopersäurelösung (0.77 g activem Sauerstoff) unter Rückflusskühlung und beständigem Schütteln zum Kochen erbitzt. Da die Hydroxamsäurereaction nach 15 Minuten an Stärke nicht mehr zunehmen schien, kühlte man die Lösung nach dieser Zeit ab und beseitigte das schwere, am Boden abgeschiedene Oel (R) durch Filtriren; es wurde mit verdünnter Natronlauge, dann mit Wasser gewaschen und die Waschflüssigkeiten mit dem Filtrat vereinigt. Letzteres extrahirte man, nachdem es angesäuert war, zuerst einige Male mit Benzol, dann erschöpfend mit Aether. Benzolextract = B. Aetherextract = A.

A hinterliess einen Rückstand, welcher, aus kochendem Xylol unter Thierkohlezusatz umkrystallisirt, in weissen, constant bei 151° schmelzenden Nadelchen (0.2 g) erschien. Dieselben erwiesen sich als mit *Metanitrobenzhydroxamsäure*<sup>2)</sup>, von der uns Hr. Prof. Werner eine Probe zur Verfügung stellte, in jeder Beziehung identisch. Auch unser Präparat gab die typische Eisenreaction der Hydroxamsäuren und das für diese Körperklasse charakteristische, schwer lösliche Kupfersalz.

Der Rückstand von B bildete ein weisses, durch Krystallisation aus siedendem Wasser leicht zu reinigendes Krystallpulver (2.4 g) —

<sup>1)</sup> und vielleicht ganz geringe Mengen Anisylnitromethan. Als die rohe Anissäure aus kochendem Wasser umkrystallisirt wurde, trat geringe Zersetzung und Geruch nach salpetriger Säure auf, was auf eine Beimengung schliessen lässt.

<sup>2)</sup> Werner und Skiba, diese Berichte 32, 1663 [1899].

durch den Schmelzpunkt von  $141^{\circ}$  und alle übrigen Eigenschaften als *Metanitrobenzoesäure* charakterisirt.

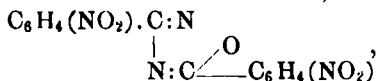
Das Oel R erstarrte bereits beim Auswaschen zu gelblich weissen Brocken (1.8 g); man krystallisirte sie erst aus siedendem Ligroin, dann aus heissem Alkohol um und erhielt schliesslich schwach gelbliche, in den genannten Lösungsmitteln schwer, in Petroläther und Benzol fast garnicht, in Aceton leicht lösliche Nadelchen vom Schmp.  $147.5-149.5^{\circ}$  (uncorr.).

0.1500 g Sbst.: 0.294 g  $\text{CO}_2$ , 0.0369 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.0789 g Sbst.: 12.2 ccm N ( $14^{\circ}$ , 720 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_5\text{N}_4$ . Ber. C 53.85, H 2.57, N 17.94.

Gef. » 53.47, » 2.73, » 17.2.

Da die Zusammensetzung dieses Körpers der Formel  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_4\text{O}_5$  entspricht und da er unter analogen Umständen aus Metanitrobenzaldoxim entsteht wie das Dibenzenylazoxim aus Benzaldoxim, so dürfte er als das Dinitroderivat des Letzteren,



anzusprechen sein.

Es ist wohl möglich, dass in den Mutterlaugen desselben *m*-Nitrobenzamid oder *m*-Nitrobenzonitril vorhanden waren; wir haben leider versäumt, diesen beiden aus Analogiegründen zu erwartenden Substanzen die nöthige Aufmerksamkeit zu schenken.

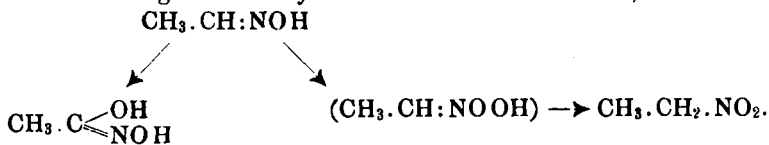
Metanitrophenylnitromethan liess sich unter den Oxydationsproducten des Nitrobenzaldoxims nicht nachweisen; vermuthlich wird es bei entsprechender Abänderung des Versuchsbedingungen zu erhalten sein.

Die Oxydation des Paranitrobenzaldoxims ist nur oberflächlich studirt worden; wir begnügten uns mit dem Nachweis der Bildung von *Paranitrobenzhydroxamsäure*, indem wir 0.1 g des Oxims mit 5 ccm Caro'scher Lösung (neutralisirt, 0.7-procentig in Bezug auf activen Sauerstoff) etwa 4 Minuten kochten und in der erhaltenen Flüssigkeit die charakteristische Eisenreaction der Hydroxamsäuren mit aller Schärfe constatirten.

## II. Aliphatische Aldoxime.

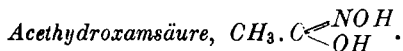
### Oxydation des Acetaldoxims.

Die Bildung von Acethydroxamsäure und Nitroäthan,



findet nur in untergeordnetem Maasse statt; zur Hauptsache oxydirt

sich das Oxim zu Essigsäure. Bei Anwendung grösseren Versuchsmaassstabes würde es vermuthlich gelingen, auch Acetonitril nachzuweisen.

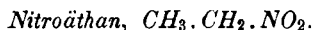


Nachdem die Lösung von 3.2 g Acetaldoxim in 275 ccm neutralisirter und dann mit 5 g gepulvertem Natriumbicarbonat versetzten Caro'scher Lösung (entsprechend 1.78 g activem Sauerstoff), 5 Tage bei gewöhnlicher Temperatur gestanden hatte, wurde sie von unorganischen Salzen abfiltrirt, schwach mit Essigsäure angesäuert und mit Kupferacetat versetzt; es fielen 1.1 g acethydroxamsaures Kupfer aus, das in alkoholischer Suspension mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde. Das im Vacuumexsiccator über Schwefelsäure hinreichend eingeeengte Filtrat des Kupfersulfids schied die Acethydroxamsäure auf Zusatz von Aether in bouquetartig gruppirt, seideglänzenden Nadeln ab, welche genau wie ein zum Vergleich hergestelltes Präparat — bei 58–59° schmolzen und den von Hoffmann angegebenen, der Formel  $\text{CH}_3.\text{C}(\text{OH})\text{:NOH} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  entsprechenden Stickstoffgehalt zeigten<sup>1)</sup>.

0.1163 g — 18 ccm N (19.5°, 712 mm).

Ber. N 16.66. Gef. N 16.56.

Zum Umkrystallisiren der Acethydroxamsäure eignet sich — beiläufig bemerkt — siedendes Benzol oder siedender Essigäther. Die auf Zusatz von Eisenchlorid zur wässrigen Lösung auftretende violett-rothe Farbe schlägt durch concentrirte Salzsäure in Gelbbraun um, kehrt aber beim Verdünnen mit Wasser (natürlich geschwächt) wieder zurück.

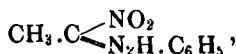


Zum Zwecke des Nachweises und der Abscheidung dieses immer nur in sehr geringer Menge auftretenden Körpers müssen besondere Oxydationsbedingungen eingehalten werden. Eine Mischung von 14 g Acetaldoxim und 900 ccm neutralisirter Sulfomonopersäurelösung (8.33 g activen Sauerstoff enthaltend) wurde, etwa 20 Minuten lang zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten 5–6 Mal ausgeäthert. Der mit Hilfe einer Bredt'schen Colonne abdestillirte Aether hinterliess 6.9 g eines grösstentheils aus Essigsäure bestehenden Oeles, welches die V. Meyer'sche Reaction des Nitroparaffine deutlich zeigte. Zur Abscheidung des darin enthaltenen Nitroäthans nahm man einen Theil des Aetherrückstandes in verdünnter Natronlauge auf, um ihn dann langsam in eine mit überschüssigem Eisessig ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 22, 2854 [1889], s. auch Miolati, diese Berichte 25, 699 [1892].



setzte Diazoniumacetatlösung bei 0° eintropfen zu lassen<sup>1)</sup>. Das als hell orangefarbiges, bald erstarrendes Oel ausfallende »Phenylazonitroäthan«,



wurde mit Eiswasser gewaschen und bis zur Schmelzpunktsconstanz aus siedendem Alkohol (Thierkohle) umkrystallisirt. Die auf diese Weise erhaltenen goldgelben Blättchen stimmten mit einem Vergleichspräparat in Bezug auf Schmelzpunkt und sonstige Eigenschaften so genau überein, dass sie nicht analysirt zu werden brauchten.

Die Hauptmenge des Acetaldoxims verfällt der Oxydation zu Essigsäure und salpetriger Säure, bezw. Salpetersäure. Sowohl die durch Ausäthern von Nitroäthan befreite Lösung, wie der nicht zur Combination mit Diazobenzol verwendete Theil des Aetherrückstandes wurden so lange mit Dampf destillirt, bis das Condensat Lackmus nicht mehr röthete.

Zur Neutralisation des Uebergegangenen waren 1607 ccm  $\frac{2}{10}$ -Kali<sup>2)</sup> erforderlich, welchen annähernd 10 g Essigsäure entsprechen würden; ein Theil der Base wird natürlich zur Sättigung der Salpetersäure verbraucht.

Nicht unerwähnt soll bleiben, dass beim Vermischen des Caro'schen Reagens mit Acetaldoxim ein stechender Geruch und eine himmelblaue, beim Schütteln in Aether übergehende, und beim Erwärmen rasch verschwindende Farbe auftritt; der Träger dieser, auf eine C-Nitrosoverbindung<sup>3)</sup> hindeutenden Erscheinung tritt in so winziger

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 2629 [1898].

<sup>2)</sup> Dabei ist der für die Combination mit Diazobenzol benutzte Antheil des Aetherrückstands mitgerechnet.

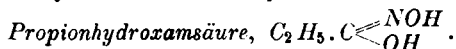
<sup>3)</sup> Vielleicht Nitrosoäthylalkohol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NO} \\ \searrow \text{H} \\ \text{OH} \end{array}$ , durch Umlagerung von

$\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NOOH} \\ \searrow \text{H} \end{array}$  entstehend. Auf der Bildung solcher Nitrosoalkohole beruht möglicher Weise auch die himmelblaue Färbung, welche nach Hantzsch (diese Berichte 29, 2252) die ätherische Lösung der Isonitrokörper auf Zusatz von Acetylchlorid oder Salzsäuregas annimmt, und die gleiche Ursache mag die grüne (nach meinen Beobachtungen grünstichig himmelblaue, sehr rasch verschwindende) Farbe haben, welche nach Neff's Angabe (Ann. d. Chem. 280, 267) beim Zusatz alkalischer Nitroäthanlösung zu Mineralsäuren auftritt.

Bei der Oxydation von Acetoxim mit Caro'scher Lösung, die ich noch genauer zu studiren beabsichtige, bemerkt man ebenfalls stechenden Geruch und eine himmelblaue, ziemlich vergängliche Färbung, vielleicht durch Nitrosoisopropylalkohol,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NO} \\ \searrow \text{OH} \end{array}$  (Umlagerungsproduct von  $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NOOH} \\ \searrow \text{H} \end{array}$ ) bedingt. Bamberger.

Menge auf, dass unsere Bemühungen zu seiner Isolirung erfolglos blieben.

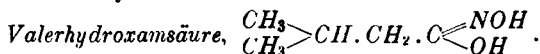
#### Oxydation des Propionaldoxims.



1 g Propionaldoxim blieb 15 Stunden lang der Einwirkung von 55 ccm des neutral reagirenden, Caro'schen Reagens (0.42 g activem O) bei Zimmertemperatur überlassen. Die alsdann abermals neutralisirte Lösung schied auf Zusatz von Kupferacetat propionhydroxamsaures Kupfer ab, welches, in üblicher Weise zerlegt, die freie Säure lieferte: weisse, büschelartig gruppirte Nadeln (aus Alkohol-Aether) vom constanten Schmelzpunkt 85°, in allen Stücken mit einem nach Miolati<sup>1)</sup> hergestellten Vergleichspräparat identisch. Typische Eisenreaction.

Zum Zweck des Nachweises, dass Propionaldoxim auch zu Nitropropan oxydabel ist, schüttelten wir einige Tropfen des ersteren mit einer wenig überschüssiges Bicarbonat enthaltenden Lösung von Sulfo-  
monopersäure; nach 10 Minuten trat die V. Meyer'sche Nitropropan-  
reaction nicht intensiv, aber sehr deutlich auf.

#### Oxydation des Valeraldoxims.



Nachdem 1 g Valeraldoxim 15 Stunden lang mit 40 ccm neutralisirter Caro'scher Lösung (0.32 g Sauerstoff) bei Zimmertemperatur durchgeschüttelt war, fiel auf Zusatz von Kupferacetat zur abermals neutralisirten Flüssigkeit ein grünes Kupfersalz aus, welches - der Eisenreaction nach zu schliessen - dasjenige der bisher unbekannten Valerhydroxamsäure sein musste. Das Salz wurde in alkoholischer Suspension mit Schwefelwasserstoff entkupfert; beim Einengen des Schwefelkupferfiltrats im Vacuum über Schwefelsäure krystallisirten flache, schneublumenähnliche, weisse Nadeln aus, welche durch Krystallisation aus kochendem Benzol oder Ligroin oder durch Zusatz von Petroläther zur ätherischen Lösung leicht zu reinigen sind. Schmelzpunkt 73.5–76°. Sie lösen sich leicht in Alkohol, Aceton, Aether<sup>2)</sup> und Wasser - schwer in Benzol und Ligroin in der Kälte, ziemlich leicht bei Siedetemperatur, und fast garnicht in Petroläther; beim Erkalten der Lösungen krystallisirt die Säure in der Regel (ganz wie Rhodanguanidin) in perlmutterglänzenden, sich fettig anfühlenden Blättern oder breiten Nadeln. Sie zeigt die typische Eisenreaction, welche auch hier bei Zusatz von concentrirter Salzsäure verschwindet, um beim Verdünnen mit Wasser wieder zu erscheinen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 25, 700 [1892].

<sup>2)</sup> Die anderen aliphatischen Hydroxamsäuren (ebenso Benzhydroxamsäure) sind sehr wenig in Aether löslich.

Da die Valerianhydroxamsäure bisher nicht dargestellt war, bereiteten wir sie nach bekannter<sup>1)</sup> Methode, indem wir 2.5 g salzsaures Hydroxylamin (1 Mol.), in wenig Wasser gelöst, zuerst mit einer concentrirten Lösung von 3 g Natriumhydroxyd (2 Mol.), dann mit fast 15 g Valeriansäureäthylester (1 Mol.) versetzten. Nach etwa zehnstündigem Schütteln auf der Maschine war die Flüssigkeit homogen geworden, und nach der Neutralisation mit Salzsäure schied sich auf Zusatz von Kupferacetat eine grüne Fällung ab, durch deren in obiger Weise durchgeführte Zerlegung eine Säure erhalten wurde, welche mit der aus Valeraldoxim erhaltenen in jeder Beziehung identisch war.

0.1187 g Sbst., 12.9 ccm N (14°, 712 mm).

$C_5H_{11}NO_3$ . Ber. N 11.96. Gef. N 11.94.

Dass bei der Oxydation des Valeraldoxims auch *Nitropentan* entsteht, wiesen wir durch einen Reagensglasversuch in der beim Propionaldoxim angegebenen Weise nach.

#### Oxydation von Isobutyraldoxim.

1 g des Oxims und 50 ccm neutralisirter Sulfomonopersäurelösung (0.37 g activer Sauerstoff), bei deren Mischung eine an Pseudonitrole erinnernde, grünblaue, beim Stehen allmählich verschwindende Farbe auftritt, blieben sich drei Tage lang bei Zimmertemperatur überlassen; die Hydroxamsäurereaction stellte sich bereits nach 10 Minuten sehr deutlich ein. Man fällt die *Isobutyrylhydroxamsäure* aus schwach essigsaurer Lösung in Form des grasgrünen Kupfersalzes aus.

Der Nachweis des *Nitrobutans* erfolgte wie oben bei den anderen Aldoximen.

Zürich. Analyt.-chem. Laborat. des eidgenöss. Polytechnicums.

#### 311. A. Gutbier: Ueber die Reduction des Phenylsenföls.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chemischen Laborat. der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 20. Juni 1901.)

Bei einigen Reductionsversuchen, die ich in neutraler Lösung mittels des Aluminiumamalgams anstellte, machte ich vor ca. 1 $\frac{1}{2}$  Jahren die Beobachtung, dass auch Phenylsenföl glatt mit diesem Reductionsmittel reagirt.

Da ich jetzt durch äussere Verhältnisse davon abgehalten bin, mich augenblicklich weiter mit dieser Reaction zu befassen, theile ich meine Ergebnisse hier kurz mit, indem ich mir aber vorbehalte, nach

<sup>1)</sup> Hantzsch, diese Berichte 27, 799 [1894].