Mittheilungen aus dem Laboratorium für angewandte Chemie
der Universität Leipzig

1. Zur Kenntniss der Oximidoverbindungen;

von *Ernst Beckmann*.¹⁾

(Eingelaufen am 9. Januar 1909.)

Unter den Mitteln, welche gestatten, die Modificationen der Oxime ineinander umzulagern, ist das bekannteste und am meisten angewandte, die Behandlung mit Salzsäure bezw. Bromwasserstoffsäure. Z. B. giebt α -Benzaldoxim beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische oder benzolische Lösung eine Fällung des Chlorhydrates, welches zwar im ersten Anfang wohl noch das unveränderte Oxim enthält, jedoch sehr bald bei dem Wiederabspalten des Chlorwasserstoffs mit Sodalösung das isomere β -Aldoxim liefert. Aber nicht in allen Fällen führen solche Umlagerungsversuche zum Ziel; häufig werden nach solcher Behandlung mit Säuren die unveränderten Oximidoverbindungen zurück erhalten.

Herr Dr. Majert in Berlin hatte die Freundlichkeit, mir privatim mitzutheilen, dass die umgelagerten Oxime direct erhalten werden, wenn man die Aldehyde bezw. Ketone mit Hydroxylaminchlorhydrat behandelt. In einzelnen Fällen war auch schon früher unter ähnlichen

¹⁾ Der experimentelle Theil ist gemeinschaftlich mit H. Netscher bearbeitet.

Bedingungen gearbeitet worden; z. B. hatte Victor Meyer das Benzophenon mit Hydroxylaminchlorhydrat, sogar unter Zusatz von etwas Salzsäure, in alkoholischer Lösung erhitzt, dabei aber freies Benzophenonoxim erhalten.

Will man zum Chlorhydrat gelangen, so ist es immer von Vorthail, die Reaction bei nicht zu hoher Temperatur vor sich gehen zu lassen, weil sonst leicht Salzsäure abgespalten und verflüchtigt wird.

Nach dem abgeänderten Verfahren die Herstellung von umgelagerten Oximen zu versuchen, erschien besonders deshalb wünschenswerth, um zu sehen, ob auch in solchen Fällen, bei denen das bisherige Verfahren versagte, Umlagerungen erzielt werden könnten. Bis jetzt ist dies allerdings nicht der Fall gewesen.

I. Directe Darstellung der β -Oxime des Benzaldehyds, Anisaldehyds und Cuminaldehyds.

Erwärmt man molekulare Mengen der Aldehyde und Hydroxylaminchlorhydrat unter Zusatz von wenig absolutem Alkohol auf dem Wasserbade am Rückflusskühler einige Stunden, jedoch nur so weit, dass die Lösung nicht zum Sieden kommt, so scheiden sich allmählich Krystalle des β -Aldoximchlorhydrates ab. War die Menge des Alkohols gering, so erstarrt beim Abkühlen die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallkuchen: bei Anwendung von etwas mehr Alkohol lässt sich die Fällung durch Zusatz von Aether vervollständigen. Die Abscheidung des Chlorhydrats tritt auch schon ein, wenn man die alkoholische Mischung einige Tage ohne Erwärmen stehen lässt. Nach Auswaschen des Chlorhydrats wird das Oxim in gewöhnlicher Weise frei gemacht: man überschichtet Sodalösung mit Aether und trägt unter Umschütteln das Chlorhydrat ein. Schnelles Verdunsten des Aethers liefert bis zu 90% des β -Aldoxims.

II. Versuche mit Salicylaldehyd und Acetophenon.

Als Salicylaldehyd bezw. Acetophenon, bei denen die Umlagerung der Oxime bisher noch nicht gelungen ist, mit salzsaurem Hydroxylamin in der Wärme und Kälte wie oben behandelt wurden, schieden sich ebenfalls die Chlorhydrate in krystallinischer Form ab. Dieselben lieferten aber bei Abspaltung der Salzsäure lediglich die bekannten Oxime.

III. Directe Darstellung von N-Alkylalldoxim.

In ganz analoger Weise wie die β -Aldoxime lassen sich deren Stickstoffäther erhalten, wenn man statt des Hydroxylaminchlorhydrates N-Alkylhydroxylaminchlorhydrat verwendet.

a) Darstellung von N-Phenylbenzalldoxim.

Als salzsaures Phenylhydroxylamin mit etwas mehr als der molekularen Menge Benzaldehyd in wenig Alkohol gelöst sich selbst überlassen wurde, bis der Alkohol verdunstet war, so hinterblieb eine braune harzige Masse. Beim Digeriren mit Aether lieferte dieselbe das Chlorhydrat des Stickstoffäthers in blassgelben Krystallen, aus welchen mit Sodalösung und Aether die freie Verbindung gewonnen wurde. Dieselbe zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Benzol den normalen Schmelzpunkt von 111—112°.

b) Darstellung von N-Phenylanisalldoxim.

Aus der alkoholischen Lösung von salzsaurem Phenylhydroxylamin und Anisaldehyd schied sich bei längerem Stehen das Chlorhydrat des Stickstoffäthers direct aus. Die freie Verbindung schmolz in Uebereinstimmung mit früheren Angaben von E. Beckmann und Schöttler²⁾ bei 117°. Annähernd denselben Schmelzpunkt (118—119°) geben Plancher und Piccinini³⁾ an.

²⁾ Dissertation Erlangen 1896.

³⁾ Chem. Centralbl. 1905 II, 764.

Weiter unten wird gezeigt werden, dass auch N-Methylhydroxylaminchlorhydrat mit Benzaldehyd, Anisaldehyd, Salicylaldehyd, p-Oxybenzaldehyd und Cuminaldehyd unter Bildung von Stickstoffäthern zu reagiren vermag und somit die Reaction wohl ziemlicher Verallgemeinerung fähig ist. Es erscheint immerhin erwähnenswerth, dass die Chlorhydrate der β -Aldoxime unter ganz analogen Bedingungen wie diejenigen der Stickstoffäther entstehen.

Ebenso wenig wie mit freiem Phenylhydroxylamin konnten auch mit dessen Chlorhydrat Stickstoffäther aus Ketonen, wie Acetophenon und Benzophenon, gewonnen werden. Aus den resultirenden braunen harzigen Massen liess sich durch Behandlung mit Lösungsmitteln kein reiner Körper isoliren.

IV. Derivate des N-Methylhydroxylamins.

Für die Beurtheilung der Producte, welche durch Veresterung aus β -Aldoximen entstehen, schien mir die genauere Kenntniss der Methylstickstoffäther von Interesse zu sein. Bei dem Ersatz von Wasserstoff durch den kleinen, ebenfalls elektropositiven Atomkomplex Methyl war am ehesten die Erhaltung der ursprünglichen Configuration zu erwarten. Sodann zeigten sich Unstimmigkeiten in den Schmelzpunkten, welche Luxmoore zu der Behauptung veranlassten, dass er ein Isomeres des N-Methylbenzaloxims erhalten habe, von dem in der folgenden Abhandlung J. Scheiber's noch weiter die Rede sein wird.

Zu diesen Arbeiten lud noch besonders die Mittheilung des Herrn Dr. Majert ein, dass er eine gute Vorschrift zur Darstellung des N-Methylhydroxylamins zur Verfügung stellen könnte.

Darstellung des N-Methylhydroxylamins.

Das Methylhydroxylamin wird danach, ähnlich wie Phenylhydroxylamin nach Bamberger bezw. Wohl,

durch Reduction von Nitromethan vermittelt Zinkstaubs gewonnen. (Vergl. hierzu auch die folgende Abhandlung J. Scheiber's.)

Zu einer Mischung von 100 g Nitromethan, 60 g Ammoniumchlorid und 800 g Wasser werden unter beständigem Rühren mit der Turbine nach und nach 275 g Zinkstaub gefügt. Man braucht dazu 2—3 Stunden und hat besonders darauf zu achten, dass die Temperatur zwischen 0° und 15° bleibt. Sodann wird vom Zinkschlamm abfiltrirt, das Filtrat mit Salzsäure neutralisirt und auf dem Wasserbade verdampft, bis der Rückstand beim Abkühlen erstarrt. Zur Reinigung löst man in Alkohol, wobei Chlorammonium zurückbleibt, und fällt mit Aether. Die krystallinische Abscheidung hält sich nach dem Trocknen im Exsiccator unverändert.

A. N-Methylbenzaldoxim mit Derivaten.

1. Darstellung des Stickstoffäthers.

Ganz analog wie bei der Darstellung des β -Benzaldoxims werden molekulare Mengen Benzaldehyd und salzsaures N-Methylhydroxylamin in möglichst wenig absolutem Alkohol unter Erwärmen gelöst und 3—4 Stunden am Rückflusskühler nur so weit erwärmt, dass kein Sieden eintritt. Abkühlen, Zusatz von Aether und eventuelles Reiben liefert einen Krystallbrei von salzsaurem N-Aether, der durch Abfiltriren und Waschen mit Aether leicht rein erhalten wird. Da der freie Stickstoffäther in Wasser leicht, in Aether dagegen relativ schwer löslich ist, wird das Chlorhydrat zur Abspaltung der Salzsäure mit Natriumbicarbonat verrieben. Nach kurzer Zeit verwandelt sich die Mischung unter Kohlensäureentwicklung und Wasseraustritt in einen Brei, aus dem der freie N-Aether unter Zusatz von etwas absolutem Alkohol mit Aether herausgelöst und von dem unlöslichen Chlornatrium abgetrennt werden kann. Beim Abdunsten des Aethers hinterbleibt der Stickstoffäther

krystallinisch oder ölig; in letzterem Falle genügt Reiben mit dem Glasstabe zur Einleitung der Krystallisation. Zum Umkrystallisiren eignet sich besonders heisses Lignoïn, aus dem er sich beim Erkalten in silberglänzenden Blättchen vom Schmelzp. $83-83,5^{\circ}$ abscheidet.

Wie erwähnt, löst sich die Verbindung sehr leicht in Wasser, sodann auch in Alkohol und Benzol, schwerer in Aether und Lignoïn; Eisenchlorid giebt in alkoholischer Lösung eine hell blutrothe Färbung, während die Färbung des Kupferacetates nicht verändert wird.⁴⁾

Salzsäure fällt aus der ätherischen Lösung Chlorhydrat; dasselbe ist sehr hygroskopisch und zerfliesst an der Luft sehr bald zu einem gelben Oel. Im Exsiccator verändert sich die Substanz äusserlich nicht, während der Schmelzpunkt von anfangs etwa 50° in 3—4 Tagen auf 125° steigt. Die Ursache besteht wohl nur in einem Verlust von Feuchtigkeit; beim Freimachen des Aethers mit Natriumbicarbonat wird wieder Stickstoffäther vom unveränderten Schmelzp. $83-83,5^{\circ}$ zurückerhalten. Einwirkung trocknen Chlorwasserstoffs auf trocknen Stickstoffäther führte zu Chlorhydrat, dessen Schmelzpunkt im Exsiccator auf 125° anstieg; durch Ammoniak konnte dann wieder normaler Stickstoffäther zurückerhalten werden. Bei wiederholtem Schmelzen des freien Stickstoffäthers wurde die Beobachtung gemacht, dass stellenweise das Schmelzen schon bei 45° begann.

Da Luxmoore⁵⁾ eine zweite Modification vom Schmelzp. $45-49^{\circ}$ erhalten hat, lag es nahe, an einen Uebergang in diese Modification zu denken. Eine einigermaassen beträchtliche Verflüssigung des Präparates unterhalb des normalen Schmelzpunktes wurde aber nicht beobachtet. Wie die nachfolgende Abhandlung von J. Scheiber zeigt, ist die Entstehung einer niedriger schmelzenden Modification unwahrscheinlich.

⁴⁾ Vergl. Beck und Hase, diese Annalen **355**, 30 (1907).

⁵⁾ Journ. Chem. Soc. **69**, 177—192 (1896).

N-Methylbenzaldoxim ist zuerst von H. Goldschmidt und Kjellin⁶⁾ durch Behandlung von β -Benzaldoxim mit Natriummethylat und Jodmethyl dargestellt worden; die zunächst erhaltene Jodnatriumverbindung lieferte durch Versetzen mit wässriger Kochsalzlösung und Extrahiren mit Aether ebenfalls Blättchen vom Schmelzpt. 82°. Hier-nach darf wohl angenommen werden, dass die Stickstoff-äther, welche

- a) aus Benzaldehyd und N-Methylhydroxylamin,
 - b) aus Natriumisobenzaldoxim mit Jodmethyl
- entstehen, identisch sind.

2. Verhalten des Stickstoffäthers gegen Phenylisocyanat.

Bei der Einwirkung von Phenylisocyanat auf die molekulare Menge Stickstoffäther in Benzollösung findet eine glatte Vereinigung schon in der Kälte statt. Das beim Abdunsten des Benzols hinterbleibende Carbanilid-product zeigte den gleichen Schmelzpunkt von 119° wie das analoge Präparat, welches H. Goldschmidt und Kjellin aus ihrem Stickstoffäther erhielten.

Dass trotz der auffallenden Löslichkeit in Wasser ein normaler Stickstoffäther vorliegt, geht auch aus der Spaltung des Carbanilidkörpers mit Natriumalkoholat in absolut alkoholischer Lösung hervor.⁷⁾ Nach zwei-stündigem Erwärmen war die Reaction unter Abscheidung von Natriumcarbonat beendet. Durch Behandlung mit Wasser und Aether konnte Methylphenylbenzenylamidin isolirt werden, welches bei 134° schmolz und mit dem von v. Pechmann auf andere Weise dargestellten Prä-parat identificirt werden konnte.

Die Reactionen verlaufen nach folgendem Schema:

⁶⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **24**, 2812 (1891).

⁷⁾ Vergl. E. Beckmann, Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 3340 (1890); Diese Annalen **273**, 27 (1892).

3. Umlagerung in Amid.

Auch die Umlagerung in Amid zeigte der Stickstoffäther in normaler Weise. Am besten gelang dieselbe durch Behandeln der ätherischen Lösung mit Phosphor-pentachlorid. Nach Entfernung der Phosphorverbindungen durch Schütteln mit Wasser, Abdunsten des Aethers und Krystallisiren des Rückstandes aus Alkohol wurde Monomethylbenzamid vom Schmelzp. 78° erhalten. Die Angaben über den Schmelzpunkt in der Litteratur⁸⁾ schwanken zwischen 75° und 82° .

Durch Benzoylirung von Methylamin in alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid nach Schotten-Baumann wurde aber gleichfalls ein bei 78° schmelzendes Präparat erhalten, welches seinen Schmelzpunkt beim Zusammenmischen mit obigem Präparat nicht veränderte und auch sonst vollkommene Identität aufwies.

Die Umlagerung vollzieht sich im Sinne folgender Gleichung:

B. N-Methylanisaldoxim.

Bei der Darstellung des N-Methylanisaldoxims kann man das bei dem Benzaldoximäther angegebene Verfahren befolgen. Hat man nicht zu viel absoluten Alkohol verwendet, so erstarrt beim Abkühlen das ganze Reaktionsgemisch zu weissen Krystallen des salzsauren Salzes; eventuell ist auch hier Aether zur Vervollständigung der Ausfällung anzuwenden. Das Chlorhydrat schmilzt nach völligem Trocknen im Exsiccator bei 183° . Die Abspaltung der Salzsäure geschieht wieder durch Verreiben mit Bicarbonat und Extrahiren mit Aether. Dieser

⁸⁾ Romburgh, Rec. Trav. chim. des Pays-Bas **4**, 388 (1885), Schmelzp. 78° ; Wheeler, Amer. Chem. Journ. **23**, 139 (1900), Schmelzp. 82° ; Titherley, Journ. Chem. Soc., Trans. **79**, 403 (1901), Schmelzp. $80-81^{\circ}$; J. v. Braun, Ber. d. d. chem. Ges. **37**, 2815 (1904), Schmelzp. 75° .

hinterlässt gewöhnlich ein syrupartiges Oel, das erst beim längeren Stehen im Exsiccator und Reiben mit dem Glasstab fest wird. Nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin liegt der Schmelzpunkt bei 76°. In Bezug auf Löslichkeit sowie das Verhalten zu Eisenchlorid und Kupferacetat stimmt der Anisäther mit der Benzaldehydverbindung überein.

H. Goldschmidt⁹⁾ hat bereits früher versucht, das N-Methyl-anisaldoxim durch Methylierung des β -Anisaldoxims zu gewinnen; er erhielt aber dabei kein reines Product, sondern ein Oel, aus dem sich beim Stehen feine Nadeln vom Schmelzp. 45° abschieden. Da die ätherische Lösung derselben mit Salzsäuregas festes Chlorhydrat lieferte, wurde angenommen, dass der Stickstoffäther vorliege.

Jedoch die Unterschiede in den Eigenschaften und den Schmelzpunkten werden in der folgenden Abhandlung von J. Scheiber aufgeklärt. Auch findet sich in derselben die analytische Bestätigung, dass der Körper vom Schmelzp. 76° N-Methylanisaldoxim ist.

Carbanilidoverbindung.

Das in analoger Weise wie bei der Benzaldehydverbindung dargestellte Carbanilidoprodukt schmilzt bei 85°. Die Analyse stimmt auf die Addition gleicher Moleküle der Componenten.

0,2050 g lieferten 18,3 ccm feuchtes Stickgas bei 18° und 751 mm Druck.

	Ber. für $C_{16}H_{16}O_3N_2$	Gef.
N	9,88	10,17

Das aus der Verbindung mit Natriumalkoholat abgespaltene Amidin war ölig.

C. N-Methylsalicylaldoxim.

Der nach den obigen Vorschriften zu erhaltende Stickstoffäther bleibt beim Verdunsten der ätherischen

⁹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. **23**, 2168 (1890).

Lösung als weisser amorpher Körper zurück und zeigt nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn oder Alkohol den Schmelzp. 134—135°. Abweichend von den Verbindungen des Benz- und Anisaldoxims ist dieser Stickstoffäther in Wasser unlöslich. Er löst sich aber in wässriger Soda- oder Chlornatriumlösung; Alkohol, Benzol und Aether lösen ihn nicht ganz leicht, Ligroïn nur schwer und erst in der Wärme auf. Das Chlorhydrat schmilzt unscharf bei 140°.

0,1801 g lieferten 14,7 ccm feuchtes Stickgas bei 19° und 744 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_9O_2N$	Gef.
N	9,27	9,17

D. N-Methyl-p-oxybenzaldoxim.

Der wie angegeben darzustellende Stickstoffäther scheidet sich schon nach einer Stunde aus alkoholischer Lösung reichlich als gelb gefärbtes Chlorhydrat ab. Der durch Bicarbonat frei gemachte N-Aether wird durch Erwärmen mit Alkohol extrahirt und bleibt nach dem Verdunsten desselben in Form sich bald bräunender Krystalle zurück. Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle liefert ein weisses krystallinisches Pulver, das unter Braunfärbung bei 220° schmilzt. Die Substanz löst sich nicht in Wasser und Ligroïn, schwer in Aether, leichter in Benzol, Alkohol und in wässrigen Lösungen von Soda oder Kochsalz.

0,1243 g lieferten 10,4 ccm feuchtes Stickgas bei 19,5° und 750 mm Druck.

	Ber. für $C_8H_9O_2N$	Gef.
N	9,27	9,47

E. N-Methylcuminaldoxim.

Beim Zusammenbringen der Componenten schied sich unter den früheren Bedingungen kein festes Chlorhydrat ab. Die Mischung färbte sich beim Erwärmen am Rückflusskühler in einigen Stunden dunkelroth. Nachdem die dickflüssige Masse mehrmals mit Aether ge-

waschen war, wurde durch Sodalösung die Salzsäure abgespalten, die Verbindung mit Aether ausgeschüttelt und der Aether wieder verdunstet. Das hinterbleibende rothe Oel gab bei der Destillation unter 20 mm Druck ein bei 175—185° übergehendes gelbes Oel, welches im Exsiccator allmählich zu einer weissen Krystallmasse erstarrte. Beim Umkrystallisiren aus viel Ligroin wurden silberglänzende Blättchen vom Schmelzp. 65° erhalten.

0,2141 g lieferten 15,2 ccm feuchtes Stickgas bei 23° und 755 mm Druck.

	Ber. für $C_{11}H_{15}ON$	Gef.
N	7,95	7,95

Das aus ätherischer Lösung gefällte Chlorhydrat erwies sich als sehr hygroscopisch und zerfloss an der Luft alsbald zu einem farblosen Oel. Ein sicherer Schmelzpunkt kann deshalb nicht angegeben werden.

F. Versuche zur Condensation des N-Methylhydroxylamins mit Ketonen.

Die Vermuthung, dass N-Methylhydroxylamin, welches vom Hydroxylamin nur durch eine CH_3 -Gruppe unterschieden ist, sich der Reaction des Hydroxylamins gegenüber Ketonen noch besonders geneigt zeigen würde, hat sich nicht bestätigt. Aus Acetobenzophenon und Acetophenon wurden keinerlei krystallinische Producte erhalten, Aceton und Acetylaceton lieferten nur allmählich geringe krystallinische Abscheidungen.

Das Product aus Aceton schmolz bei 114°, dasjenige aus Acetylaceton bei 65°. Für nähere Untersuchungen reichten aber die Mengen nicht aus.

G. Verhalten des N-Methylhydroxylamins gegen Phenylisocyanat und Benzoylchlorid.

Im Anschluss an meine früheren Untersuchungen¹⁰⁾ verschiedener N-Alkylhydroxylamine ist das Verhalten

¹⁰⁾ E. Beckmann, Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2631 (1893); Journ. f. prakt. Chem. 56, 71 (1897).

des N-Methylhydroxylamins gegenüber Isocyanat und Benzoylchlorid studirt worden. Ein reines Reactionsproduct mit Phenylisocyanat konnte erst bei völligem Ausschluss des Wassers erhalten werden.

In eine Suspension von salzsaurem Methylhydroxylamin in absolutem Aether wurde trocknes Ammoniakgas eingeleitet. An dem Uebergang des krystallinischen Methylhydroxylaminchlorhydrates in das mehr pulverige Ammoniumchlorid liess sich die Umsetzung verfolgen. Der Ueberschuss des Ammoniaks wurde durch Einleiten von Kohlensäure gefällt. Beim Zusammenbringen der ätherischen Lösung mit Phenylisocyanat trat ziemlich heftige Reaction unter Erwärmung ein. Beim Abdunsten hinterblieb β -Carbanilido-N-methylhydroxylamin oder N-Oxymethylphenylharnstoff

welcher nach dem Umkrystallisiren aus Ligroïn bei 96° bis 98° schmolz. Der von Kjellin¹¹⁾ angegebene Schmelzpt. 93—84° ist wohl zu corrigiren in 93—94°.

Ausser in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln löst sich die Substanz in Laugen, Soda- und Chlornatriumlösungen, nicht dagegen in Wasser; Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung, wie auch Kjellin angiebt, tiefblau.

0,2967 g lieferten 43,7 ccm feuchtes Stickgas bei 19° und 756 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$	Gef.
N	16,86	16,85

Der Versuch, die Hydroxylgruppe nach Schotten-Baumann zu benzoyliren, lieferte keine reine Substanz, vermuthlich weil die Carbanilidogruppe dabei theilweise abgespalten wurde. Leicht gelang aber die Einführung von zwei Benzoylgruppen in das N-Methylhydroxylamin:

¹¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 26, 2384 (1893).

5 g N-Methylhydroxylaminchlorhydrat gaben in 10% iger Kalilauge beim Schütteln mit überschüssigem Benzoylchlorid ein Oel, welches nach längerem Stehen krystallinisch erstarrte. Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol lieferte Krystalle vom Schmelzp. 56°. Die Substanz ist unlöslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Ligroin, leicht in den meisten anderen organischen Lösungsmitteln. Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung nicht.

0,2822 g lieferten 13,6 ccm feuchtes Stickgas bei 20° und 752 mm Druck.

	Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}$	Gef.
N	5,49	5,45

Zusammenfassung.

Während bisher die aus Aldehyden und freiem Hydroxylamin erhaltenen Aldoxime erst durch nachträgliche Umlagerung mit Chlorwasserstoff in die isomeren β -Modificationen übergeführt wurden, gelingt es nunmehr, in einer Operation aus Aldehyden diese Isomeren zu erhalten. Behandlung der Aldehyde mit Hydroxylaminchlorhydrat unter geeigneten Bedingungen führt direct zu Abscheidungen der betreffenden β -Aldoximchlorhydrate (Benzaldoxim, Anisaldoxim, Cuminaldoxim). Wo aber bisher neue Isomere nicht auftraten, konnten sie auch auf diesem Wege weder aus den Aldehyden noch aus den analog reagirenden Ketonen dargestellt werden. (Salicylaldoxim, Acetophenonoxim).

Auch die N-Alkylaldoxime lassen sich aus Aldehyden durch Behandlung mit salzsaurem N-Alkylhydroxylamin direct in Form der krystallinischen Chlorhydrate darstellen (N-Phenylbenzaldoxim, N-Phenylanisaldoxim).

Besonderes Interesse bot das Studium der Aldehyderivate des Methylhydroxylamins. Die Wasserlöslichkeit

des Methylbenzaldoxims und die von Luxmoore angenommene Isomerie machten wünschenswerth, die Körper, welche durch Alkylierung von Benzaldoxim einerseits, durch Einwirkung von N-Methylhydroxylamin auf Benzaldehyd anderseits entstehen, mit einander zu vergleichen. Es ergab sich völlige Identität. Der Ersatz von Wasserstoff im β -Benzaldoxim durch Methyl führt zu einem normalen Stickstoffäther. Man darf annehmen, dass es bei dieser Veresterung, wo an Stelle von Wasserstoff das ebenfalls elektropositive und kleine Methyl tritt, am wenigsten zu einer Umlagerung kommen wird. Der von Luxmoore beobachtete scheinbar isomere Körper erklärt sich in anderer Weise.

Analoge Beobachtungen wurden auch bei den Derivaten des Anisaldehyds gemacht.

Weiterhin sind N-Methylsalicylaldoxim, N-Methyl-p-oxybenzaldoxim, N-Methylcuminaldoxim mittelst Methylhydroxylaminchlorhydrat dargestellt worden.

Bei den Stickstoffäthern wurde auch deren Reaction gegen Umlagerungsmittel und Phenylisocyanat geprüft. Das Methylhydroxylamin gab Anlass zur Darstellung von Carbanilido- und Benzoylderivaten.