Wirkung von Wärme auf Ketoxime;

von

A. Kötz und O. Wunstorff.

Aus der vom April 1911 bis August 1912 ausgeführten Dissertation Wunstorfs¹⁾: „Beitrag zur Theorie der Beckmannschen Umlagerung“, an deren Ergebnisse sich weitere Untersuchungen anschlossen, geben wir — aus dem Abschnitte über die Selbstersetzung der Oxime — mit Rücksicht auf die Arbeit von A. Angeli²⁾ und Luigi Alessandri: „Über eine neue Zersetzung der Oxime“ folgende Beobachtungen wieder, die wir bei der Einwirkung von Wärme auf die Ketoxime Acetonoxim, Benzophenonoxim, Acetophenonoxim, Desoxybenzoinoxim, Cyklohexanoxim, das Oxyketoxim Benzoinoxim und die Ketoketoxime Methyl-1-isonitroso-4-cyklohexanon-3 und Isonitrosocampher festgestellt haben.

Die Wärme bewirkte bei Ausschluß von Sauerstoff im trocknen Kohlendioxidstrome:

1. Destillation oder Sublimation der Oxime ohne Zersetzung.

2. Spaltung in Keton, Stickstoff und Ammoniak (Ketonspaltung):

3. Spaltung in Nitrile und Alkohole (bzw. Aldehyde oder Säuren (Nitrilspaltung):

Bei der Nitrilspaltung geht bisweilen die Ketonspaltung in geringem Maße nebenher.

Unter gewöhnlichem Druck destillieren Acetoxim und Cyklohexanoxim, wie schon bekannt, unzersetzt; Acetophenonoxim zeigte ruhige, Benzophenonoxim explosionsartige Keton-

¹⁾ Göttingen 1913.

²⁾ Atti R. Accad. dei Lincei, Roma [5] 22, I, 735–744; Ch. Centr. 1913, II, S. 962.

spaltung bei 170°. Desoxybenzoinoxim zeigte bei 270° explosionsartige Nitrilspaltung (neben Ketonspaltung). α -Benzoinoxim bei 240° heftige Nitrilspaltung. Benzilmonoxim¹⁾ lebhaft Nitrilspaltung bei etwas über 200°. Methyl-1-isonitroso-4-cyklohexanon-3 wies beim Erhitzen auf Temperaturen etwas oberhalb des Schmelzpunktes heftige Reaktion unter völliger Verharzung auf. Isonitrosocampher zeigte bei 240° Nitrilspaltung (neben Ketonspaltung).

Unter vermindertem Druck (10 mm) gingen die Ketoxime mit Ausnahme des Benzophenonoxims unzersetzt über; dieses sowie die Oxyketoxime und Ketoketoxime destillierten im absoluten Vakuum unzersetzt.

Bemerkenswert ist bei der Nitrilspaltung, daß die aromatisch-aliphatischen Oxime nicht Phenol und die Nitrile der Phenylelessigsäure, Mandelsäure und Benzoylameisensäure, sondern stets das Nitril der Benzoesäure bilden: das Hydroxyl zeigt hierbei keine Verwandtschaft zum Phenyl, das Cyan keine zum Alkyl. Umlagerungen der Oxime zu substituierten Säureamiden unter dem Einfluß der Wärme konnten wir nicht beobachten.

Als Zwischenprodukte könnte man Säureamide bei der Spaltung der Ketoketoxime in Nitril und Säure annehmen, da die Diacidylamine dieselben Spaltungsprodukte geben:

Für die Oxyketoxime kämen als Zwischenprodukte N-alkylol Säureamide²⁾, wie z. B.

für Benzoinoxim in Betracht; gegen ihr Auftreten spricht, daß sie beim Erhitzen in Säurenitril + Aldehyde, anstatt in Nitrile + Aldehyde + Wasser zerfallen; gegen die Annahme von alkylierten Säureamiden als Zwischenglieder bei der Umsetzung der Ketoxime zu Nitril und Alkohol ist die Tatsache

¹⁾ Beckmann u. Köster, Ann. Chem. 274, 1 (1893).

²⁾ Richter-Anschütz, II, 1913, S. 275.

anzuführen, daß es auf keine Weise möglich ist, aus den substituierten Säureamiden¹⁾ Alkohol abzuspalten.

Daß wir bei der Wirkung von Wärme auf Oxime keine Beckmannschen Umlagerungsprodukte beobachteten, führen wir auf die Unmöglichkeit zurück, aus Nitrilen und Alkoholen, sowie aus Nitrilen und Aldehyden und Wasser ohne die Gegenwart von den bekannten Umlagerungsmitteln (Säuren, Säurechloride) alkylierte Säureamide und N-alkylol Säureamide zu bilden.

Über das Verhalten der salzsauren Salze von Oximen dem Einfluß von Wärme gegenüber, dessen Studium uns beim Acetoximchlorhydrat und Acetophenonoximchlorhydrat die Beckmannsche Umlagerung ergab, und über den Mechanismus der Oxim-Säureamidumlagerung — vor allem über das Für und Wider der Annahme von Iminoäthern als Zwischenprodukten — werden wir in einer späteren Abhandlung berichten.

Acetonoxim.

Aus den Angaben der Dissertation sei hervorgehoben, daß das Acetoxim (F. 59°), das bei 134,8° unzersetzt destilliert, im zugeschmolzenen Rohr bis 6 Stunden lang auf 140°, 160° und 180° erwärmt, zum großen Teil nicht zersetzt wird. Als 25 g 6 Stunden lang auf 200°—210° erhitzt wurden, entstand neben viel Ammoniak ein Gemisch verschiedener Basen, aus dem eine bestimmte Verbindung nicht isoliert werden konnte. Da außerdem ein mit leuchtender Flamme brennendes Gas (Methan) entsteht, ist anzunehmen, daß sich das Oxim zunächst in Aceton, Ammoniak und Stickstoff spaltet, und daß dann Aceton und Ammoniak in der von Riehm²⁾ beschriebenen Weise unter Abspaltung von Methan untereinander reagieren. Nebenbei erhielt Riehm Basen der Pyridinreihe. Auf einen ähnlichen Verlauf konnten wir aus dem pyridinartigen Geruch des Reaktionsproduktes schließen.

Cyklohexanonoxim.

Das nach Behncke³⁾ dargestellte Oxim (F. 88°) sublimierte unter 5 mm Druck unter sehr geringer Zersetzung.

¹⁾ Ann. Chem. 184, 1 (1877).

²⁾ Das. 238, 17 (1887).

³⁾ Diss. Göttingen 1910, S. 62.

Unter gewöhnlichem Druck siedet es bei 204° fast unzer-
setzt.

5 g wurden im Kolben mit Steigrohr eine Stunde lang zum Sieden erhitzt; die braun gewordene Flüssigkeit erstarrte zu einer wachsartigen Masse. Beim Destillieren ging eine weiße, im Kühlrohr erstarrende Masse über, die nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin durch den Schmelzpunkt sich als unverändertes Oxim erwies; den Rückstand bildeten braune, verharzte Massen.

Benzophenonoxim.

20 g Oxim (F. 143°) wurden im Kolben mit Steigrohr, das oben umgebogen war, und unter Kaliumcarbonatlösung endete, im CO_2 -Strom erhitzt. Bei 170° Außentemperatur (Ölbad) begann eine heftige Reaktion. Im Steigrohr setzten sich weiße Krystalle ab, die sich an der Luft verflüchtigten, mit Baryumchlorid weißen Niederschlag ergaben und mit Salzsäure aufbrausten. Also lag Ammoniumcarbonat vor. Die Flüssigkeit der Vorlage gab mit Diphenylamin und Schwefelsäure Blaufärbung, enthielt also in geringer Menge Salpetersäure.

Das im Kolben verbliebene gelbe Öl wurde mit Benzophenon geimpft. Nach längerem Stehen erstarrte ein Teil. Die Krystalle wurden abfiltriert, auf Ton abgepreßt und aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. F. 46° — 47° . Mit reinem Benzophenon gemischt bei 46° (F. des Benzophenons 48°). Die Krystalle waren also Benzophenon. — Ein Teil des Filtrats wurde zunächst mit Eisenchlorid auf Phenol geprüft. Ein anderer Teil wurde mit Kalilauge gekocht und mit Chlorkalk auf Anilin geprüft. Beide Reaktionen blieben aus. Eine Umlagerung konnte also nicht stattgefunden haben. Der Rest des Filtrats wurde wieder mit Benzophenon geimpft, wobei alles erstarrte bis auf geringe Reste eines Öls, das nicht näher untersucht werden konnte. Die Krystalle wurden in derselben Weise wie oben als Benzophenon identifiziert. Da die Masse vor dem Abfiltrieren stark nach Ammoniak roch, so wurde zur Prüfung, ob es sich um größere Mengen handele, mit Wasser gewaschen und dieses mit Eisenchlorid versetzt. Es fiel kein Niederschlag aus. Aus dem angewandten Oxim (20 g) konnten 15 g Benzophenon wieder erhalten werden, also mit Berück-

sichtigung der Verluste beim Umkrystallisieren, Abfiltrieren usw. fast die theoretische Menge (18 g). — Die Reaktion wurde mit absolut trockener Substanz (im Exsiccator getrocknet) in einer Atmosphäre von trockenem CO_2 ausgeführt. Da nun der im Molekül enthaltene Sauerstoff vollständig im Benzophenon wieder gewonnen war, mußte das entweichende Gas molekularen Stickstoff enthalten. Der Versuch wurde deshalb mit ca. 1 g des Oxims wiederholt und das entweichende Gas über Kalilauge aufgefangen. Es brachte einen glimmenden Span sofort zum Erlöschen und brannte nicht. Es war also tatsächlich Stickstoff. Die mit größeren Mengen des Oxims so stürmisch verlaufene Reaktion ging hier vollkommen ruhig vor sich. Es wurde deshalb zur quantitativen Bestimmung des Stickstoffs eine geringe Menge des Oxims im mit Bimssteinstücken gefüllten Verbrennungsrohr in CO_2 -Atmosphäre gelinde erhitzt und das entweichende Gas im Azotometer über Kalilauge aufgefangen und gemessen.

0,206 g Oxim lieferten bei 21° und 752 mm 8,6 ccm N.

Gefunden: 4,73 % N_2 .

7,15 „ im Benzophenonoxim enthalten.

Es waren also entwichen

$$\frac{473}{7,15} = 66,1 \%$$

des gesamten im Benzophenonoxim enthaltenen Stickstoffs als N_2 , womit der Gleichung:

genügt ist.

Das Benzophenonoxim konnte auch im festverschlossenen Gefäß nicht lange aufbewahrt werden, da es sich bald braun färbte. Um zu erproben, ob es sich dabei um eine Selbstzersetzung handelt, wie Komowalow und Müller¹⁾ meinen, oder ob der Sauerstoff der Luft oxydierend wirkt, wurden je 5 g des Oxims feucht und trocken in einer Sauerstoffatmosphäre aufbewahrt. Nach einigen Tagen war aller Sauerstoff absorbiert und wurde durch frischen ersetzt. Die trockene Probe war nach 4 Tagen, die feuchte nach 6 Tagen flüssig. Das trockene zersetzte Oxim wurde mit Wasser gewaschen und das Waschwasser auf Salpetersäure geprüft, mit Ferrosulfat und Schwefelsäure entstand ein intensiv brauner Ring. Das Reaktionsprodukt wurde mit Alkali versetzt und mit Wasserdampf übergetrieben, das Destillat ausgeäthert und getrocknet. Bei der Destillation ging alles bei 290° über und erstarrte in der Vorlage. F. 48° . Es war also Benzophenon. Der Rückstand von

¹⁾ Chem. Centr. 1906, I, S. 762.

der Wasserdampfdestillation wurde angesäuert. Es fielen weiße Flocken aus, vom F. 119°, also Benzoesäure; die in feuchtem Zustande mit Sauerstoff behandelte Probe verhielt sich genau so. Wie bei anderen Reaktionen scheint auch hier die Schnelligkeit der Zersetzung von der Reinheit des Oxims abhängig zu sein. Wurde das zu obigen Versuchen benutzte Oxim nochmals umkrystallisiert, so wurde es auch bei wochenlangem Stehen im Sonnenlicht und in Sauerstoffatmosphäre nicht flüssig. Es färbte sich nur braun.

Acetophenonoxim.

Das Oxim wurde hergestellt durch 1½ stündiges Kochen einer methylalkoholischen Lösung von 1 Mol Acetophenon und 1½ Mol Hydroxylamin. Der Methylalkohol wurde verdampft und das Oxim aus Wasser umkrystallisiert. F. 58°—59°.

Destillationsversuche.

Bei 20 mm und 119°: F. des Destillats 58°, also unzersetzt.

Bei 35—38 mm und 130°: F. des Destillats 56°.

20 g des Oxims wurden im Kolben mit Steigrohr einige Stunden lang im CO₂-Strom erhitzt. Es sublimierte ein weißer Körper, der in Alkohol wenig, in Wasser leicht löslich war und stark ammoniakalisch roch. Mit BaCl₂ gab er einen Niederschlag, der mit Salzsäure stark aufbraute. Da die Krystalle sich an der Luft verflüchtigten, bestanden sie also aus Ammoniumcarbonat.

Der Kolbenrückstand wurde alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Der Rückstand wurde angesäuert und ausgeäthert, der Äther verdunstet und die Krystalle mehrfach aus Wasser umkrystallisiert, F. 121°; mit Benzoesäure gemischt trat keine Erniedrigung des Schmelzpunktes ein. — Das Destillat wurde ausgeäthert und aus der ätherischen Lösung Acetophenon gewonnen (Kp. 190°—200°).

0,1465 g gaben 0,4288 g CO₂ und 0,0878 g H₂O.

Berechnet für C₈H₈O:

C 79,96

H 6,72

Gefunden:

79,83 %

6,81 „

Versuch, den bei der Erhitzung von Acetophenonoxim erhaltenen Stickstoff quantitativ zu bestimmen:

0,3—0,5 g Oxim wurden im Verbrennungsrohr, das mit Bimssteinstücken gefüllt war, im CO₂-Strom vorsichtig erhitzt;

die Gase wurden mit verdünnter Salzsäure gewaschen und dann im Azotometer über Kalilauge aufgefangen. Das entstandene Gas war kein reiner Stickstoff, da es mit leuchtender Flamme brannte. Vermutlich war bei der Kondensation von mehreren Molekülen Acetophenon Methan abgespalten.

Acetophenonoxim blieb im mit Korkstopfen lose verschlossenen Gefäß stehen, färbte sich nach einiger Zeit gelb und wurde schließlich zu einer gelben, stark nach Acetophenon riechenden Flüssigkeit. Es wurde mit Wasserdämpfen destilliert, wobei ein helles Öl überging. Zurück blieb ein dunkles Harz. Das Destillat wurde ausgeäthert, getrocknet und destilliert. Bis auf geringe Rückstände ging Acetophenon über bei 190° – 200° . Die Selbstzersetzung verläuft also analog der Zersetzung des Benzophenons.

Desoxybenzoinoxim (F. 98°).

Destillationsversuche.

Bei 10 mm 215° – 220° geringe Zersetzung. F. 98° (das Destillat war nicht rein weiß),

bei 10 mm bei 215° – 220° in CO_2 -Atmosphäre keine oder äußerst geringe Zersetzung. F. 98° . Das Destillat rein weiß,

bei 35 mm und 230° in CO_2 -Atmosphäre starke Zersetzung. F. 90° .

25 g des Oxims wurden im Kolben mit Steigrohr im CO_2 -Strom vorsichtig im Metallbad erwärmt. Bei 270° trat explosionsartige Reaktion ein, bei der in einem Falle der Kolben zertrümmert wurde. Der Kolben und das Steigrohr füllten sich mit schweren weißen Dämpfen, die sich im Steigrohr zu weißen Krystallen verdichteten. Während des Abkühlens strich fortwährend CO_2 durch den Kolben. Die Krystalle im Steigrohr waren Ammoniumcarbonat.

Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf destilliert; es ging zunächst ein Öl über, dann ein fester Körper. Eine Probe des Öles wurde mit Semicarbazid versetzt. Es entstand kein Niederschlag. Benzaldehyd war also nicht vorhanden. Das Öl wurde in Äther gelöst, getrocknet und destilliert. Nach mehrmaligem Destillieren ging das Öl konstant bei 188° über (Benzonitril zeigte unter denselben Bedingungen und in gleich geringer Menge destilliert denselben Kp.). Um das Nitril zu identifizieren, wurde es mit Jodwasserstoffsäure (spez. Gew.

1,96) behandelt; der gelbe Krystallbrei wurde auf Ton im Vakuum getrocknet und zeigte dann den F. 138° — 140° . — Eine Probe aus Benzonitril in derselben Weise hergestellten Benzamidjodids schmolz bei ca. 140° . Ein Gemisch beider bei 138° . Das Öl war also Benzonitril. Der bei der Destillation übergehende feste Körper war in geringer Menge vorhanden und konnte deshalb nicht näher untersucht werden, schien jedoch aus Desoxybenzoin zu bestehen.

Der in Äther unlösliche harzige Kolbenrückstand wurde in der Meinung, daß es sich um Kyaphenin handle, in heißem Toluol gelöst; beim Erkalten schied sich ein Pulver ab, das, nochmals aus Toluol umkrystallisiert, bei 268° — 269° schmolz (Kyaphenin 225° , Lophin 270°). Die Analyse ergab auf Lophin passende Werte.

0,1321 g gaben 0,4101 g CO_2 und 0,0688 g H_2O .

0,1254 g gaben 10,2 ccm N bei 17° und 735 mm.

Berechnet für Lophin $\text{C}_{21}\text{H}_{18}\text{N}_2$:		Gefunden:
C	84,62	84,67 %
H	6,08	5,83 „
N	9,40	9,26 „
		99,76 %.

Versuch zum Nachweis von Benzylalkohol.

Das wie beim vorhergehenden Versuch erhaltene Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf behandelt; das Destillat ausgeäthert und getrocknet. Nach Verdampfen des Äthers wurde das Öl mit Acetylchlorid (über Dimethylanilin destilliert) versetzt und am Rückflußkühler gekocht, bis die Salzsäureentwicklung aufhörte. Dann wurde mit Benzol verdünnt und mehrfach mit Sodalösung gewaschen. Nach Verdampfen des Benzols wurde mit alkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler erhitzt und schließlich mit Wasserdampf der Alkohol abgeblasen, mit Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdampf die Essigsäure abdestilliert. Das Destillat wurde alkalisch gemacht und eingedampft. Mit As_2O_3 gab das Produkt heftigen Kakodylgeruch. Es hatte also eine Acetylverbindung vorgelegen, wobei es sich hier nur um die des Benzylalkohols handeln kann.

Wie beim Benzophenonoxim beschrieben, wurde auch Desoxybenzoinoxim für sich im Verbrennungsrohr erhitzt.

0,3144 g gaben 6,4 ccm N bei 15° und 761 mm.

0,6746 g gaben 13 ccm N bei 18,5° und 753 mm.

Gefunden:

N 2,38 2,24 %.

6,64% sind im Oxim enthalten. Also entwich ungefähr $\frac{1}{3}$ des Gesamtstickstoffs als molekularer Stickstoff.

α -Benzoinoxim (F. 152°).

Das Oxim wurde hergestellt nach den Angaben von Werner und Detscheff.¹⁾

15 g des Oxims wurden im Kolben mit Steigrohr im CO₂-Strom erhitzt. Bei Beginn der Reaktion (240°) wurde das Metallbad sofort entfernt, wodurch ein ruhiger Verlauf der sonst sehr heftigen Reaktion erreicht wurde. Die entweichenden Gase rochen nach Isonitril und Benzaldehyd. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdampf behandelt, wobei ein Öl überging. Im Kolben blieben harzige Massen zurück, die in heißem Alkohol gelöst wurden und beim Erkalten in feinen Krystallen sich wieder abschieden. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol zeigten sie den F. 268° und erlitten durch Mischen mit Lophin (aus Desoxybenzoinoxim) keine Erniedrigung des Schmelzpunktes. Es lag also Lophin vor.

Das mit Wasserdämpfen flüchtige Öl wurde ausgeäthert und mit Chlorcalcium getrocknet. Bei der Destillation ging die Hauptmenge bei 175°—185° über und gab mit Semicarbazid sofort krystallinen Niederschlag, der aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert wurde. F. 215°—216° (F. des Benzalsemicarbazons 214°).

0,1007 g gaben 22,9 ccm N bei 17,5° und 742 mm.

Berechnet für C₈H₉N₃O:

Gefunden:

N 25,77

26,04 %.

Das von 185°—190° Übergehende konnte nicht weiter destilliert werden und wurde deshalb sofort mit konzentrierter Jodwasserstoffsäure versetzt. Der entstehende Krystallbrei wurde auf Ton im Vakuum getrocknet und schmolz dann bei 134°—137°, war also Benzamidjodid.

Es wurde also aus Benzoinoxim erhalten: Benzonitril, Benzaldehyd und Lophin.

¹⁾ Ber. 38, 69 (1905).

Methyl-1-isonitroso-4-cyklohexanon-3,

Das Ausgangsmaterial wurde nach den Angaben von Takens¹⁾ aus Methylcyklohexanoncarbonsäureester mit salpetriger Säure erhalten.

Bei schnellem Erhitzen schmolz das Isonitrosoketon bei 171°. Bei langsamem Erhitzen bei 158°—159°. Schon vor dem Schmelzen färbte es sich braun. Im absoluten Vakuum sublimierte das Oxim unter geringer Gelbfärbung. — 4 g des Isonitrosoketons wurden im Kolben mit Steigrohr im CO₂-Strom erhitzt. Sofort nach dem Schmelzen trat heftige Reaktion ein. Das Produkt war vollständig verharzt.

Isonitrosocampher,

Das von Kahlbaum bezogene Produkt vom F. 153° wurde, wie die übrigen Oxime, erhitzt. Bei 240° trat heftige Reaktion ein und es machte sich intensiver Geruch nach Ammoniak bemerkbar. In der Meinung, daß Camphernitrilsäure entstanden sei, die ungefähr denselben Schmelzpunkt wie Isonitrosocampher besitzt und mit diesem isomer ist, also schwer zu identifizieren war, wurde das Reaktionsprodukt mit Methylalkohol versetzt und trockenes Salzsäuregas eingeleitet, um so zum Methylester der Camphersäure zu gelangen. Das Reaktionsprodukt hieraus wurde mit Wasserdampf behandelt und das Destillat ausgeäthert. Bei der Destillation ging ein bei 200° siedendes, stickstoffhaltiges Öl über. Der Kolbenrückstand wurde in Äther gelöst und nach dem Verdampfen des Äthers

¹⁾ Diss. Göttingen 1910, S. 33.

destilliert. Bei 290° — 295° ging ein fester Körper über, der nochmals destilliert und aus sehr verdünntem Alkohol umkrystallisiert, den F. 220° — 221° zeigte und stickstofffrei war.

0,1237 g gaben 0,3001 g CO_2 und 0,0897 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_3$:

C 65,89

H 7,75

Gefunden:

65,61 %

7,93 „ .

Der Körper war also Camphersäureanhydrid.

Da das Camphersäureanhydrid bei der Behandlung mit methylalkoholischer Salzsäure aus Camphersäureimid entstanden sein konnte, wurde der Versuch wiederholt und nach dem Abkühlen des durch Hitze zersetzten Isonitrosoketons sofort im Vakuum destilliert. Es ging zunächst ein Öl über, später ein fester Körper.

Das Öl ist stickstoffhaltig und ungesättigt; unter 14 mm Druck siedet es bei 82° — 83° . Bei gewöhnlichem Druck bei 198° — 200° . Diese Daten ließen auf das von Tiemann beschriebene Dimethylheptylensäurenitril¹⁾ schließen. Die Stickstoffbestimmung ergab:

0,1513 g gaben 14,1 ccm N oder 10,53 % N bei 18° und 732 mm.

0,2053 g gaben 18,7 ccm N oder 10,28 % N bei 18° und 732 mm.

Berechnet wurde für $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}$ 10,23 % N.

Da drei übereinstimmende Kohlenstoffwasserstoffbestimmungen darauf schließen ließen, daß der Körper noch unrein sei, so wurde das Nitril zum Amid verseift, indem es 12 Stunden lang mit alkoholischem Kali gekocht wurde. Nach Abdestillieren des Alkohols und des unveränderten Nitrils wurde angesäuert. Nach einiger Zeit schied sich ein krystalliner Körper ab, der nach dem Umkrystallisieren bei 84° — 85° schmolz. (Das von Tiemann erhaltene Amid hatte den F. 84° .)

0,0850 g gaben 0,2170 g CO_2 und 0,0828 g H_2O .

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NO}$:

C 69,61

H 11,05

Gefunden:

69,72 %

10,90 „ .

Der bei der Destillation erhaltene feste Körper wurde aus absolutem Alkohol umkrystallisiert und zeigte jetzt den Kp. 290° ; F. 216° .

¹⁾ Ber. 33, 2956 (1900).

530 Kötze u. Wunstorff: Wirkung v. Wärme auf Ketoxime.

0,0765 g gaben 0,1846 g CO₂ und 0,0541 g H₂O.

Berechnet für C₁₀H₁₄O₃ (Camphersäureanhydrid): Gefunden:

C	65,89	65,81 %
H	7,75	7,91 „ .

Als Produkte der Zersetzung wurden also erhalten Dimethylheptylsäurenitril:

Camphersäureanhydrid und Ammoniak.

Göttingen, 13. September 1913.