Da die Valerianhydroxamsäure bisher nicht dargestellt war, bereiteten wir sie nach bekannter[1]) 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).

$C_5H_{11}NO_2$. 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 fällte die *Isobutyrhydroxamsäure* 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. $1^1/_2$ 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

[1]) Hantzsch, diese Berichte 27, 799 [1894].

Beendigung meiner jetzigen Arbeiten auf diese Reduction zurückzukommen und dieselbe auch auf die aliphatischen Senföle auszudehnen.

Bekanntlich werden die Senföle durch nascirenden Wasserstoff in saurer Lösung, aus Zink und Salzsäure bereitet, zu dem zugehörigen primären Amin und Thioformaldehyd nach der Gleichung:

$$R.N:CS + 2\,H_2 = R.NH_2 + CSH_2$$

reducirt.

Ich fand aber, dass Phenylsenföl durch nascirenden Wasserstoff in neutraler Lösung glatt in Diphenylsulfoharnstoff übergeführt wird, während nebenbei ein übelriechendes Gas entweicht, welches als Methylmercaptan angesprochen werden muss.

Diese Reduction vollzieht sich also in 2 Phasen, indem zuerst nach der Gleichung:

$$2\,C_6H_5.N:CS + 2\,H_2 = (C_6H_5.NH)_2CS + CSH_2$$

Sulfocarbanilid und Thioformaldehyd entstehen, welch' Letzterer aber noch während des Entstehens durch die enorme Reductionsfähigkeit des activirten Aluminiums zu Methylmercaptan weiter reducirt wird.

Zur Ausführung meiner Versuche verfuhr ich folgendermaassen:

Das nach den Vorschriften von H. Wislicenus[1]) dargestellte Aluminiumamalgam wurde in einem mit Rückflusskühler versehenen Kölbchen mit absolutem Aether überschüttet und hierzu eine ebenfalls ätherische Lösung von Phenylsenföl gegeben. Das Kölbchen wurde nun in ein mit kaltem Wasser angefülltes Gefäss gestellt, damit die überaus heftige Reaction ein wenig vermindert wird. Hierauf wurde durch das Kühlrohr etwas mehr als die berechnete Menge reinen destillirten Wassers in kleinen Portionen nach und nach hinzugefügt. Es tritt hierbei ein lebhaftes Sieden des Aethers ein, wobei das als Methylmercaptan angesprochene Gas entweicht, und nach kurzer Zeit ist die Reduction beendet.

Man destillirt jetzt den Aether auf dem Wasserbade vollständig ab und kocht den aus Aluminiumhydroxyd und Sulfocarbanilid bestehenden Niederschlag mehrmals mit absolutem Alkohol aus.

Diese alkoholischen Auszüge werden vereinigt und das nach dem Abdestilliren des überschüssigen Alkohols erhaltene Product mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so farblose Tafeln, die bei 154° schmelzen. Ausserdem ergab eine Schwefelbestimmung, die ich der Liebenswürdigkeit des Hrn. M. Rigaud verdanke, folgenden Werth, der mit dem für Sulfocarbanilid berechneten recht gut übereinstimmt.

0.3021 g Sbst.: 0.3074 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_{12}N_2S$. Ber. S 14.06. Gef. S 13.94.

München, Juni 1901.

[1]) Diese Berichte 28, 1323; 29, 494. Journ. f. pr. Chem. (2) 54, 54.