

**90. Ernst Beckmann: Zur Isomerie der Oximido-
verbindungen. — Isomere monosubstituierte Hydroxylamine.**

(Eingegangen am 14. Februar.)

Nach einer unlängst gemachten Mittheilung¹⁾ wird aus dem gewöhnlichen ölig-flüssigen Benzaldoxim — in der Folge auch als α -Oxim bezeichnet — vermittelt Pyroschwefelsäure eine isomere feste Substanz, Isobenzaldoxim — weiterhin auch β -Oxim genannt — erhalten, deren Eigenschaften die Frage anregten, ob nicht ein Polymeres des Benzaldoxims vorliege. Gelegentlich einer Notiz über die Moleculargewichts-Bestimmungen nach der Raoult'schen Gefriermethode habe ich bereits vorläufig angegeben²⁾, dass dies Verfahren bei Anwendung von Eisessig für Benzaldoxim und Isobenzaldoxim dieselben zum einfachen Molekül $C_6H_5C:NOH$ führenden Werthe liefert. Vielleicht erscheint die Anwendung von Eisessig in diesem Falle nicht unbedenklich, da nach den früheren Angaben wasserhaltige Säuren das Isobenzaldoxim äusserst leicht in die ölige Verbindung zurückverwandeln. Besondere Versuche haben aber dargethan, dass aus reinem Eisessig die feste Substanz ohne Veränderung umkrystallisirt werden kann.

β -Benzaldoxim; Moleculargewichts-Bestimmung.

Procentgehalt auf 100	Erniedrigung	Molecular- gewicht	Normalwerth
I. Eisessig, Gefrierpunkt = 16.4°.			
0.773	0.243	124	121
1.685	0.526	125	—
II. Eisessig, Gefrierpunkt = 15.7°.			
1.787	0.580	120	—
3.145	1.000	123	—

Bestimmungen des Moleculargewichts in Benzol gestattet nur das ölige Oxim³⁾, das feste ist darin in der Kälte nur sehr schwer löslich. Von Wasser wird α -Benzaldoxim kaum, β -Benzaldoxim nur in der Hitze reichlicher aufgenommen.

¹⁾ Diese Berichte XX, 2766.

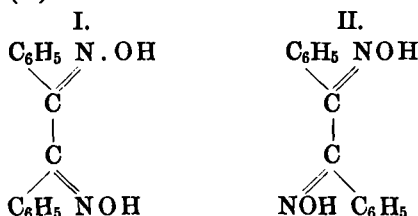
²⁾ Diese Berichte XXI, 1163, Anm.

³⁾ Vergl. Zeitschr. für phys. Chem. II, 716.

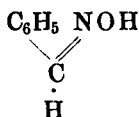
Durch den Ausschluss einer Polymerie gewinnen diese isomeren Verbindungen bedeutend an Interesse.

Man wird durch diese Körper an die Isomerie von α - und β -Benzildioxim erinnert, an welche bekanntlich Victor Meyer mit K. Auwers und E. Riecke sehr wichtige theoretische Folgerungen knüpft¹⁾. Auch hier lässt sich die sogen. α -Verbindung mit Hilfe von Säuren, wenn auch nicht ganz so leicht in eine β -Verbindung verwandeln. Eine Umkehrbarkeit des Vorganges, wie bei den Benzaldoximen ist allerdings nicht beobachtet worden.

Victor Meyer und K. Auwers²⁾ fassen die beiden Benzildioxime als geometrische Isomere auf. Zwei einwerthig mit einander verbundene, tetraëdrisch gedachte Kohlenstoffsysteme sind fähig, durch Drehung um die gemeinschaftliche Bindeaxe — bis jeweils die Ecken der beiden Systeme vertical über einander stehen — sich in drei verschiedene bestimmte Gleichgewichtslagen einzustellen, von denen eine die sogen. maleinoide oder plansymmetrische Configuration (I) aufweist, während zwei andere, deren Verschiedenheit nur im Modell deutlich hervortritt und für die Eigenschaften wohl nicht von Belang ist, mehr als fumaroide oder axialsymmetrische Formen angesehen werden können (II).



Auf analoge Art lassen sich offenbar die Isomerien bei den Benzaldoximen nicht erklären. Hier ist das eine der beiden Kohlenstoffsysteme durch Wasserstoff ersetzt und damit der Grund zu derartigen geometrischer Isomerie beseitigt.



Diese Betrachtungen erscheinen aber zunächst noch ohne Belang, da es möglich ist, die Isomerie der Benzaldoxime auf Strukturverschiedenheiten zu beziehen.

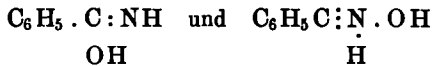
¹⁾ K. Auwers und V. Meyer, diese Berichte XXI, 784 und 3510. — V. Meyer und E. Riecke, diese Berichte XXI, 946.

²⁾ Diese Berichte XXI, 815.

Dem Benzaldoxim wird man nach den Untersuchungen Victor Meyer's und seiner Schüler die Formel $C_6H_5 \cdot \overset{\cdot}{C} : N \cdot OH$ geben müssen.

Nach Analogie einer früher von mir beschriebenen Reaction ¹⁾
 $C_6 \cdot H_5$
 wäre durch Säuren eine Umlagerung in $CO \cdot N \cdot H =$ Formanilid
 H

oder $C_6H_5 \cdot CO \cdot N \cdot H_2 =$ Benzamid zu erwarten gewesen, wie aber schon erörtert ²⁾ liegt in dem β -Benzaldoxim keine dieser Verbindungen vor. Die Weiterführung der Untersuchung hat auf das Bestimmteste erwiesen, dass bei der Umlagerung in β -Oxim die Atomgruppierung $C_6H_5 \cdot C \cdot N$ erhalten bleibt. Ein Platzwechsel der übrigen Atome könnte ausser zu Benzamid noch zu den Verbindungen

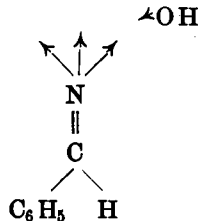


führen. Die Eigenschaften des β -Benzaldoxims rechtfertigen aber die Annahme solcher Constitutionen nicht.

Nachdem weiterhin der Beweis erbracht war, dass beide Oxime alle Eigenschaften besitzen, welche man nach den herrschenden Ansichten von normalen Monoximen mit einer Hydroxylgruppe erwarten darf, so liegt kein Grund vor, die beiden Verbindungen mit weniger Recht für structuridentisch zu halten, als die Benzildioxime.

Angesichts dieser Umstände legt man sich wohl die Frage vor, ob der von Victor Meyer ³⁾ geführte Nachweis der Gruppe $=N \cdot OH$ in den Oximen allgemein bindend ist? Aber selbst bei Annahme der Hydroxylgruppe würde nach den van't Hoff-Wislicenus'schen geometrischen Anschauungen das Auftreten von Isomeren leicht erklärlich sein.

Das in der räumlich gedachten Formel



¹⁾ Diese Berichte XIX, 988; XX, 1507, 2580.

²⁾ loc. cit.

³⁾ Diese Berichte XVI, 167.

durch Doppelbindung festgehaltene Stickstoffatom kann unter Umständen fünfwerthig auftreten und hat dann noch drei Valenzrichtungen für Anlagerungen zur Verfügung. Je nachdem die Hydroxylgruppe in der einen oder anderen Richtung gebunden wird, dürften sich Isomeren zeigen. Auch bei nur drei möglichen Valenzrichtungen würde die Formel nur in dem Falle eindeutig sein, wenn in Bezug zur Hydroxylgruppe der Phenylrest und das Wasserstoffatom symmetrisch gelagert wären.

An der Hand der Benzaldoxime ist es nun möglich, den sichern experimentellen Nachweis zu führen, dass eine Isomerie von Oximen darauf beruhen kann, dass sie sich von verschiedenen Hydroxylaminen ableiten.

Darstellung von β -Benzaldoxim vermittelt Salzsäure.

Das früher mitgetheilte Verfahren, nach welchem zur Ueberführung des normalen Benzaldoxims in das feste Isomere Pyroschwefelsäure verwendet wird, ist für die Verarbeitung etwas grösserer Mengen wegen der schnellen Rückbildung des Ausgangsmaterials wenig geeignet.

Ausserst leicht gelingt die Ueberführung in β -Oxim durch Salzsäure. Man braucht nur in die ätherische Lösung des gewöhnlichen Oxims Salzsäure einzuleiten, um β -Oxim als Chlorhydrat abzuscheiden. Beim Zersetzen des Niederschlags mit Sodalösung wird reines festes β -Oxim gewonnen. Bereits von Petraczek¹⁾ ist obiges Salz dargestellt und als die Verbindung $C_6H_5CH:NOH \cdot HCl$ erkannt worden. Die stattgehabte Umlagerung blieb indessen unbemerkt, wohl in Folge der leichten Rückbildung von α -Benzaldoxim durch wässrige Säure. Bei richtigem Arbeiten kommt die Ausbeute der theoretischen gleich.

Die Einwirkung von Salzsäure auf β -Benzaldoxim in ätherischer Lösung führt natürlich zu dem gleichen Chlorhydrat. Der zunächst ausfallende Niederschlag löst sich in Folge freiwilliger Erwärmung in der Flüssigkeit zum Theil wieder auf, um bei fortdauerndem Einleiten in Form stark glänzender Krystallblätter auf's Neue zu erscheinen. An der Luft condensirt die Substanz Wasserdämpfe und giebt Salzsäure ab.

0.2015 g Substanz gaben 0.1832 g Chlorsilber.

Ber. für $C_6H_5CH:NOH \cdot HCl$	Gefunden
Cl 22.54	22.49 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 823.

Energischere Behandlung der Oxime mit umlagernden Agentien.

I. α -Benzaldoxim.

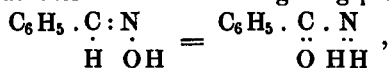
Nach einem früher angegebenen Verfahren¹⁾ wurde eine Lösung von 6 g Substanz in einer Mischung von 24 g Eisessig und 6 g Essigsäureanhydrid mit Salzsäure gesättigt. Die Flüssigkeit blieb dabei klar und färbte sich nur schwach gelblich. Dreistündiges Erhitzen im Wasserbade führte zu folgenden Producten:

a) Benzamid, reichlich, b) Benzonitril, reichlich, daneben Benzaldehyd in geringer Menge²⁾.

Diese Verbindungen gehen aus der mit Natriumbicarbonat neutralisirten Flüssigkeit in Aether über. Benzamid ist darin schwerlöslich und krystallisirt beim Abdunsten der Lösung sofort in quadratischen Täfelchen vom Schmelzpunkt 128—130°. Benzonitril und Benzaldehyd können dem Rückstand mit wenig Aether entzogen werden. Bei einer folgenden Behandlung mit freiem Hydroxylamin büssen Benzonitril wie auch Benzaldehyd den Geruch ein. Aus der ätherischen Lösung der Reactionsproducte fällt durch Salzsäure zunächst Benzenylamidoxim, später etwas β -Benzaldoxim in Form von Chlorhydrat. Das für Benzonitril charakteristische Benzenylamidoxim,

$\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \diagup \text{NH}_2 \\ \diagdown \text{NOH} \end{array}$, erstarrt eisblumenartig meist erst nach dem Einbringen eines Kryställchens, (F.-P. 80°); β -Benzaldoxim scheidet sich sofort in zarten Nadelchen aus (F.-P. 120—128°).

Bei solcher energischeren Behandlung liefert hiernach α -Benzaldoxim wirklich das zuerst erwartete Umlagerungsproduct: Benzamid,



welches dann durch Wasserabspaltung zum Theil in Benzonitril übergeht.

So sehr nun aber auch die gewonnenen Producte den gehegten Erwartungen entsprechen, so erscheint es doch ausser allem Zweifel, dass dieselben nur indirect dem α -Benzaldoxim entstammen. Die Anwesenheit von Salzsäure in dem Umlagerungsgemisch veranlasst, wie auch durch besondere Versuche bestätigt wurde, zunächst eine Ueberführung der α - in die β -Verbindung und erst aus dieser gehen

¹⁾ Diese Berichte XX, 2581.

²⁾ Die Entstehung von etwas Benzaldehyd ist aus dem Auftreten von β -Benzaldoxim bei der folgenden Trennung der Körper abgeleitet worden. Bei der Umlagerung der Oxime pflegen stets geringe Mengen der Carbonylverbindungen zu entstehen. Dass ein Theil der angewandten Substanz unverändert geblieben sei, erscheint weniger annehmbar.

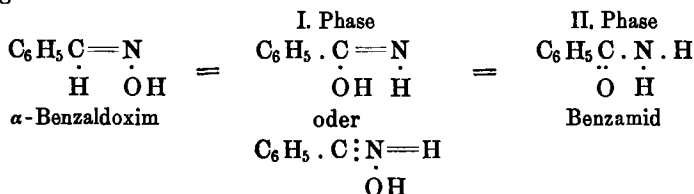
die weiteren Producte hervor. β -Benzaldoxim liefert also die auch von α -Oxim erwarteten Verbindungen und enthält jedenfalls wie dieses die Atomgruppierung $C_6H_5 \cdot C \cdot N$.

II. β -Benzaldoxim.

Dass der Versuch mit β -Benzaldoxim nur eine Wiederholung der obigen Resultate darbot, erscheint nach dem Gesagten als selbstverständlich.

Natriumverbindungen und Alkylierung.

Nach den zuletzt mitgetheilten Versuchen erscheint das β -Benzaldoxim als Mittelglied zwischen α -Benzaldoxim und Benzamid. Man könnte die β -Verbindung wie folgt als die erste Phase der Umlagerung betrachten:



Nach den sich ergebenden Formeln, in welchen das Vorhandensein je einer Hydroxyl- und Imidgruppe angenommen ist, erschien eine Einführung von zwei Atomen Natrium oder doch eine zweifache Alkylierung möglich.

Zunächst liessen es die Erfahrungen bei dem Chlorhydrat noch fraglich erscheinen, ob mit der Entstehung von Natriumverbindungen nicht Umlagerungen verbunden seien. Dies ist aber nicht der Fall. Von jedem der Oxime leitet sich je eine, mit besonderen Eigenschaften ausgestattete Natriumverbindung ab; auch nach längerer Berührung mit überschüssiger alkoholischer Lösung von Natriumalkoholat können hieraus durch Behandlung mit Kohlensäure und Wasser die Oxime unverändert wieder abgeschieden werden.

A. Natriumverbindungen.

1. α -Oxim. Beim Eintragen von flüssigem Benzaldoxim in eine gesättigte Auflösung von Natrium in Alkohol scheidet sich sofort ein ziemlich voluminöses, schwerlösliches Natriumsalz aus. Dasselbe ist bereits von Petraczek ¹⁾ untersucht worden und enthält auf das Molekül Benzaldoxim je ein Atom Natrium.

2. β -Oxim. Unter denselben Bedingungen löst sich das feste Oxim leicht und vollkommen auf. Ein aus Nadelchen bestehender

¹⁾ l. c.

Niederschlag wird erst durch Zusatz des vielfachen Volumens Aether gebildet. Zur Analyse wurde derselbe unter Anwendung molecularer Mengen der Agentien hergestellt und durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Fällen mit Aether so viel als möglich gereinigt. Auch hier entsteht eine Mono-Natriumverbindung.

Analyse:

0.5641 g Substanz gaben 0.2710 g Na_2SO_4 .

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHNO}\text{Na}$	Gefunden
Na 16.08	15.56 pCt.

B. Alkylierung.

Aethyläther.

Molecularre Mengen von α - bzw. β -Oxim, Natriumalkoholat und Jodäthyl setzen sich in alkoholischer Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur um. Die gewonnenen Aether sind ölig und zeigen keine auffälligen Unterschiede. Anders die:

Benzyläther.

I. α -Oxim. Benzylchlorid wirkt auf Benzaldoximnatrium in Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur nur langsam ein. Binnen einigen Tagen verflüssigt sich aber die Mischung unter Ausfallen von Chlor-natrium. Wasser scheidet die entstandene Verbindung ölig ab. Aus ätherischer Lösung hinterbleibt dieselbe als ein eigenthümlich riechendes Oel, welches keine Neigung zum Erstarren zeigt. Die gewöhnlichen nicht wässerigen Lösungsmittel nehmen die Substanz leicht auf.

Analyse:

0.2420 g Substanz gaben 13.5 ccm feuchten Stickstoff bei 19°C . und 758.5 mm Druck.

Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHNO}\text{C}_7\text{H}_7$	Gefunden
N 6.64	6.40 pCt.

β -Oxim.

Die mit der molecularen Menge Natriumalkoholat in Alkohol gelöste β -Verbindung setzt sich mit Benzylchlorid rasch unter freiwilliger Erwärmung und Abscheidung von Kochsalz um. Der durch Wasser gefällte Benzyläther erstarrt alsbald krystallinisch. Zur Reinigung wird am bequemsten aus Aether umkrystallisirt, worin die Substanz nicht allzu leicht löslich ist. Dieselbe scheidet sich in zarten Nadelchen und Aggregaten ab, welche ganz das Aussehen von Watte haben. Die reine Verbindung schmilzt bei 81 — 82° .

Analyse:

I. 0.2362 g Substanz gaben 14.38 ccm feuchten Stickstoff bei 19.5°C . und 746 mm Druck.

II. 0.2289 g Substanz gaben 14.00 ccm feuchten Stickstoff bei 19°C . und 745 mm Druck.

Ber. für $C_6H_5CHNOC_7H_7$	Gefunden	
	I.	II.
N	6.64	6.85
		6.89 pCt.

Um zu erfahren, ob nicht obigen Formeln entsprechend eine weitere Alkylierung der β -Verbindung möglich sei, wurde ihr Monobenzyläther nochmals mit Natriumalkoholat und Benzylchlorid behandelt. Indessen fand eine weitere Aufnahme von Benzyl nicht statt.

Gegen die erwähnte Formel $C_6H_5 \cdot C : NH$, d. i. Imidobenzoë-
 OH

säure für das β -Oxim kann unter Anderem noch angeführt werden, dass Hydroxylamin auf dieselbe nicht einwirkt. Pinner hat in den von ihm beschriebenen Benzimidoäther ¹⁾ die Gruppe = NOH für = NH einzuführen vermocht. Die Formel wird übrigens auch durch spätere Versuche (vergl. weiter unten) unhaltbar. Von einer nach der Formel $C_6H_5 \cdot C : N \cdot OH =$ Benzenylammoniumhydroxyd zusammen-

H

gesetzten Substanz hätte man — ihre Existenzfähigkeit zugegeben — wohl eine sehr grosse Neigung zur Abspaltung von Wasser und Bildung von Benzonitril erwarten dürfen. Allerdings muss bemerkt werden, dass es zur Zeit noch an vollkommenen Analogien fehlt.

Verhalten der Aether gegen Salzsäure. Hydrolytische Spaltung. — Synthese des β -Benzyläthers aus den Spaltungsproducten.

Nachdem durch die mitgetheilten Versuche Constitutionsunterschiede des α - und β -Oxims sich nicht ergeben hatten, wurde zur hydrolytischen Spaltung geschritten.

Aethyläther²⁾.

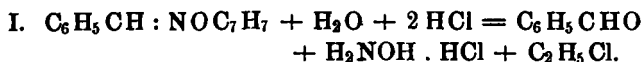
Die α - und β -Aethylverbindung lösten sich in der fünffachen Menge concentrirter Salzsäure auf. Durch fünfstündiges Erhitzen auf 100° zerfielen beide fast ausschliesslich in Benzoësäure, Salmiak und Chloräthyl, welche in bekannter Weise nachgewiesen wurden. Ein Theil des Aethers war unverändert. Bei der α -Verbindung hatten sich die reichlicher gebildeten Spaltungsproducte in der Salzsäure krystallinisch abgeschieden, während die Lösung der β -Verbindung eine Abscheidung nicht aufwies.

Von den erhaltenen Producten spricht das Chloräthyl dafür, dass Aethyl an Kohlenstoff oder Stickstoff nicht direct, sondern durch Vermittlung von Sauerstoff gebunden ist.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1654.

²⁾ Petraczek, diese Berichte I. c.

Für die beiden anderen Substanzen Benzoësäure und Salmiak lag aber der Verdacht nahe, dass sie erst secundär aus primär gebildetem Benzaldehyd und Hydroxylaminchlorhydrat entstanden seien.



Durch einen besonderen Versuch mit reinem Benzaldehyd wurde constatirt, dass sich dasselbe mit Hydroxylaminsalz im Sinne der Gleichung II umsetzt.

Von einer eingehenderen Untersuchung der Aethyläther habe ich abgesehen, da die besser charakterisirten Benzyläther sichere Resultate versprochen.

Benzyläther.

Die α -Verbindung wird aus ätherischer Lösung durch Salzsäure nicht gefällt und löst sich nicht in concentrirter wässriger Salzsäure. Als sie mit der letzteren längere Zeit auf 100° erhitzt wurde, erfolgte — von einer Dunkelfärbung abgesehen — anscheinend keine Veränderung. Erst bei 140° fand eine solche unter Bildung einer krystallinischen Abscheidung statt. Die Spaltungsproducte waren entsprechend den oben erhaltenen: Benzylchlorid, Benzoësäure und Salmiak.

Unter gewissen, noch genauer zu ermittelnden Bedingungen gelingt es aber, mit Hülfe von Salzsäure einen Antheil des Aethers in Benzaldehyd und Hydroxylaminsalz zu zerlegen. Erwärmt man eine Lösung des Benzyläthers in alkoholisch-wässriger Salzsäure kurze Zeit, so lässt sich auf Zusatz von Wasser Benzaldehyd mit Aether ausschütteln und weiterhin vermittelt Natriumsulfitverbindung zum bestimmten Nachweise bringen.

Beim Concentriren der salzsauren Flüssigkeit scheiden sich silberglänzende Krystallblättchen aus, welche in ihren Eigenschaften sofort an das von Janny aus Benzylacetoxim gewonnene Benzylhydroxylamin $\text{C}_7\text{H}_7\text{NH}_2\text{O}$ erinnern¹⁾. Während aber aus dem Derivat des Acetoxims das Benzylhydroxylamin leicht schon in der Kälte durch wässrige oder wässrig-ätherische Salzsäure abgespalten wird, ist es bis jetzt noch nicht möglich gewesen, aus α -Benzylaldoxim eine zur näheren Untersuchung ausreichende Menge reinen Hydroxylaminsalzes zu gewinnen.

Die β -Verbindung besitzt die Fähigkeit, ein einfach salzsaures Salz zu bilden. Dasselbe fällt beim Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung krystallinisch aus. F.-P. $146 - 48^\circ$.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 175.

Analyse:

0.1621 g Substanz gaben 0.0953 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{14}H_{13}NO \cdot HCl$	Gefunden
Cl 14.34	14.54 pCt.

Im Gegensatz zur α -Verbindung löst sich der β -Benzyläther in concentrirter wässriger Salzsäure in der Wärme auf, ohne dass dabei sofort Spaltung stattfindet. Beim Eindunsten erhält man schöne, kurze nach Salzsäure riechende Prismen, welche nichts anderes sind, als das etwas überschüssige Salzsäure leicht zurückhaltende obige Chlorhydrat. F.-P. 126 — 129.

Analyse:

0.1546 g Substanz gaben 0.1115 g Chlorsilber.

Berechnet	Gefunden
Cl 14.34	17.84 pCt.

Durch etwas kräftigeres Erwärmen und eine grössere Menge wässrige Salzsäure gelingt aber hier viel leichter und glatter wie bei der α -Verbindung eine Zerlegung in Benzaldehyd und salzsaures Benzylhydroxylamin.

Benzaldehyd kann wie oben abgeschieden und nachgewiesen werden. Das gebildete Benzylhydroxylaminsalz ist von der aus Benzylacetoxim erhaltenen α -Verbindung durchaus verschieden und mag als β -Form bezeichnet werden. Aus der salzsauren Flüssigkeit krystallisirt es erst nach fast völligem Eindunsten und zwar nicht in Blättchen, wie die α -Verbindung, sondern in breiten Nadeln.

Der Körper löst sich bereits leicht in kaltem Alkohol (die α -Form schwer) und kann nur aus wasserfreien, concentrirten alkoholischen Lösungen durch Aether wieder krystallinisch ausgefällt werden. Im reinen Zustande schmilzt die Substanz bereits bei 109—111° (die α -Form sublimirt ohne zu schmelzen). Fehling'sche Lösung wird dadurch schon in der Kälte reducirt.

Analyse:

0.1137 g Substanz gaben 0.1036 g Chlorsilber.

Ber. für $C_7H_7NH_2O \cdot HCl$	Gefunden
Cl 22.26	22.54 pCt.

Wird das gewonnene salzsaure Benzylhydroxylamin in alkoholischer Lösung mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Natriumbicarbonat digerirt, so bildet sich β -Benzaldoxim-Benzyläther mit allen ihm zukommenden Eigenschaften: z. B. seinen charakteristischen watteartigen Krystallaggregaten und dem Schmelzpunkt von 81—82°.

Hiernach kann kein Zweifel mehr bestehen, dass die Verschiedenheit von Oximidverbindungen auf Isomerien in der Oximidogruppe beruhen kann. Zudem wird durch die Abspaltbarkeit von Benzyl-

hydroxylamin bestätigt, dass dem β -Benzaldoxim die oben erwähnte Formel einer Imidbenzoësäure nicht zukommt.

Zur Constitution der isomeren monosubstituirten Hydroxylamine will ich hier nur bemerken, dass man auf die weiter oben erörterten geometrischen Anschauungen nur dann allein angewiesen ist, wenn man die Abspaltbarkeit des Kohlenwasserstoffrestes durch Halogenwasserstoff als untrüglichen Nachweis des Hydroxyls¹⁾ gelten lässt. Im anderen Falle würde auch eine Constitutionisomerie der folgenden Art in Betracht kommen:



Es steht zu hoffen, dass die Auffindung und das Studium isomerer monosubstituirter Hydroxylamine auch zur weiteren Aufklärung der von Lossen aufgefundenen räthselhaften Isomerien mehrfach substituirt Hydroxylamine etwas beitragen wird.

Die beschriebenen isomeren Benzyläther haben vielleicht Analoga in den von Victor Meyer und K. Auwers jüngst dargestellten je zwei isomeren Methyläthern des α - bzw. β -Benzildioxims²⁾. Auch von diesen geht je einer mit Salzsäure eine Verbindung ein, der andere nicht.

Möglicherweise beruht die Bildung der isomeren Methyläther zum Theil auf der angewandten Methode der Veresterung. Auch aus Acetoxim erhält man bei der Benzylirung nach der Methode von Japp und Klingemann³⁾ neben dem bekannten öligen, einen festen, aus Ligroïn in Nadeln krystallisirenden, bei 120—123° schmelzenden Körper. Die salzsaure Verbindung desselben ist ebenfalls fest und schmilzt bei 186—194° unter Zersetzung. α -Benzaldoxim giebt unter denselben Bedingungen neben der α -Verbindung etwas β -Benzyläther.

Versuche, welche bezweckten, aus den Benzyläthern der Benzildioxime substituirt Hydroxylamine zu gewinnen, haben bis jetzt nicht zum Ziel geführt.

Ueber die im Gange befindlichen weiteren Versuche isomere Aldoxime und Ketoxime bzw. deren Derivate durch Umlagerung oder vermittelt isomerer Hydroxylamine durch Synthese darzustellen, werde ich später berichten. Schon jetzt mag aber angedeutet werden, dass die Umlagerungen in der sogenannten Oximidogruppe in hohem Masse von der Natur des damit verbundenen zweierwerthigen Restes abhängen. So werden zwar bei Benzaldoxim u. a., nicht aber bei Acetoxim, Acetophenonoxim u. a. durch Salzsäure Umlagerungen bewirkt. Auch

¹⁾ V. Meyer, l. c.

²⁾ Diese Berichte, l. c.

³⁾ Annalen d. Chemie 247, 201.

will ich erwähnen, dass die substituirten Hydroxylamine nicht immer unter denselben Bedingungen auf Carboxyle reagiren, wie das Hydroxylamin selbst. So scheint z. B. β -Benzylhydroxylamin auf Benzil nur in alkalischer Lösung einzuwirken.

Für die werthvolle Unterstützung, welche mir Hr. Dr. Hugo Winzer bei dieser Untersuchung hat zu Theil werden lassen, spreche ich ihm auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank aus.

Leipzig, Zweites chemisches Laboratorium.

**91. R. Nietzki und Eduard Müller: Zur Kenntniss
des symmetrischen Tetraamidobenzols.**

(Eingegangen am 11. Februar.)

Das symmetrische Tetraamidobenzol wurde vor einiger Zeit von Nietzki und Hagenbach ¹⁾ durch Reduction des Dinitrometaphenylen-diamins dargestellt.

Die vorliegende Arbeit verfolgte das Ziel, die noch mangelhafte Kenntniss dieser Base durch Darstellung einiger Derivate derselben zu erweitern. Das symmetrische Tetraamidobenzol enthält je zwei Amidgruppenpaare zu einander in Ortho- und ebenso je zwei in Parastellung. Es muss demnach sowohl die Reactionen der Para-, als auch der Orthodiamine zeigen.

Es kann ebenso als Metadiamin aufgefasst werden, doch kommen die Reactionen des Letzteren nur dann in Betracht, wenn eine Parastelle zu einem Amid unbesetzt ist, ein Fall, der hier nicht zutrifft.

Es war hier zu erwarten, dass Essigsäureanhydrid unter Bildung einer doppelten Anhydrobase reagiren würde, welche mit dem von Nietzki und Hagenbach durch Reduction des Diacetyldinitrometaphenylen-diamins erhaltenen Diäthnyltetraamidobenzol identisch sein sollte.

Wider Erwarten traf diese Voraussetzung nicht zu.

Mischt man das salzsaure Tetraamidobenzol mit trockenem essigsaurem Natron und erwärmt mit Essigsäureanhydrid, so scheidet sich beim Versetzen mit Wasser ein farbloser Körper ab. Derselbe ist schwer löslich in Alkohol, löst sich jedoch leicht in heissem Eisessig

¹⁾ Diese Berichte XX, 328.