

Ausserdem sind noch schwefelhaltige Producte vorhanden, deren Anwesenheit im Anilin des Handels schon früher ¹⁾ beobachtet wurde und welche vermuthlich dem im Benzol enthaltenen Thiophen entstammen. Da sie bei der Oxydation in beständige Sulfone übergehen, ergibt sich hieraus ein sicherer Weg zu ihrer Isolirung, falls grössere Mengen des »Nachlaufes« zur Verfügung stehen sollten.

Welchem Umstande die hochsiedenden Kohlenwasserstoffe ihre Entstehung verdanken, ist dagegen schwieriger zu enträthseln, da sie sowohl als solche dem als Ausgangspunkt dienenden Benzol angehaftet haben, als auch während der weiteren Verarbeitung desselben durch einen Condensationsprocess aus den unzweifelhaft immer vorhandenen wasserstoffreicheren Begleitern desselben gebildet worden sein können. Bei dem hohen Grade von Vollkommenheit, welchen das Fractioniren der Theerdestillate heutzutage erreicht hat, ist jedoch die erstere Annahme im Hinblick auf den über 200° liegenden Siedepunkt des »Nachlaufes« trotz der minimalen Menge, in welcher er auftritt, wenig wahrscheinlich.

**106. Ernst Beckmann: Zur Isomerie der Oximido-
verbindungen.**

[Nachtrag zur vorigen Mittheilung²⁾.]

(Eingegangen am 27. Februar.)

Vor wenigen Tagen habe ich über Versuche berichtet, denen zufolge der Benzyläther des β -Benzaldoxims bei der hydrolytischen Spaltung mit Salzsäure neben Benzaldehyd ein als β -Verbindung bezeichnetes Benzylhydroxylamin-Chlorhydrat liefert, welches von dem bekannten in analoger Reaction aus Acetoxim-Benzyläther gewonnenen Isomeren, der nunmehrigen α -Verbindung, unzweifelhaft verschieden ist.

Man durfte vermuthen, dass α -Benzaldoxim, welches aus der betreffenden Carbonylverbindung durch Behandeln mit freiem Hydroxylamin unter denselben Bedingungen wie Acetoxim entsteht, bei der Benzylirung und folgenden Spaltung zu einem identischen Benzylhydroxylaminsalz führen würde. Nachdem die Richtigkeit dieser Annahme bereits durch die bekanntgegebenen Versuche sehr wahrscheinlich gemacht ist, bin ich nunmehr im Stande, dieselben vollkommen sicher zu stellen.

¹⁾ Dingl. polytechn. Journ. 228, 180.

²⁾ Vergl. diese Berichte XXII, 429.

Wie mitgeteilt, wird β -Benzaldoximbenzyläther durch concentrirte wässrige Salzsäure bei gelindem Erwärmen nur in das Chlorhydrat verwandelt, unter Anwendung höherer Temperatur aber ziemlich glatt in Benzaldehyd und salzsaures β -Benzylhydroxylamin zerlegt.

Wesentlich anders verhält sich der α -Benzaldoximbenzyläther. Auf denselben wirkt wässrige Salzsäure, worin sich die Verbindung nicht löst, nur träge ein. Alkoholisch wässrige Salzsäure giebt beim Erwärmen nur geringe Mengen Benzylhydroxylaminsalz, aus welchem schon durch Erhitzen auf dem Wasserbade leicht salzsaures Hydroxylamin und Salmiak entstehen.

Zum Beispiel führte mehrstündiges Erhitzen von 10 g Benzyläther mit der doppelten Menge concentrirter wässriger und der 8fachen Menge alkoholischer Salzsäure zu 0.4 g Salmiak und 0.13 g salzsaurem Hydroxylamin. Benzylhydroxylaminsalz war nicht mehr vorhanden.

Die weitere Veränderung des zunächst entstehenden Benzylhydroxylamins lässt sich bei genauer Einhaltung folgender Bedingungen vermeiden. 5—15 g α -Benzyläther werden mit je der fünffachen Menge concentrirter wässriger Salzsäure und einer gesättigten Lösung von Salzsäure in absolutem Alkohol versetzt. Beim Schütteln der sich erwärmenden Flüssigkeit geht der Benzyläther bald in Lösung. Nach einiger Zeit scheiden sich Krystallblätter aus, welche binnen wenigen Stunden die Flüssigkeit erfüllen. Dieselben werden durch Waschen mit Aether sofort rein erhalten und weisen sich bei der Analyse als reines salzsaures Benzylhydroxylamin aus.¹⁾

0.1318 g Substanz gaben 0.1189 g Chlorsilber.

Ber. für $C_7H_7NH_2O \cdot HCl$	Gefunden
Cl 22.26	22.32 pCt.

Aus je 10 g Benzyläther gewinnt man durchschnittlich 1.5 g des reinen Chlorhydrats.

Dasselbe besteht aus silberglänzenden weichen Krystallblättchen, welche sich im Wasser wegen geringer Benetzung nicht sofort lösen; Salzsäure verringert die Löslichkeit in Wasser sehr beträchtlich. Von Alkohol wird die Substanz in der Hitze leicht, in der Kälte schwerer aufgenommen. Im Capillarrohr erhitzt, sublimirt sie ohne vorheriges Schmelzen bei 230—260°.

Von salzsaurem Hydroxylamin völlig freie Präparate reduciren Fehling'sche Lösung unter den gewöhnlichen Bedingungen (abweichend von der β -Verbindung) nicht.

Unter gleichen Umständen wie die β -Verbindung condensirt sich auch das hier erhaltene Benzylhydroxylamin leicht wieder mit Benz-

¹⁾ Unter gleichen Bedingungen gab Acetoximbenzyläther keine krystallinische Ausscheidung; erst bei nachträglichem Eindunsten krystallisirte salzsaures α -Benzylhydroxylamin.

aldehyd. Zweckmässig wird überschüssiges Hydroxylaminsalz verwendet, welches sich durch verdünnte Salzsäure leicht wieder entfernen lässt. Man erhält einen öligen Benzaldoximbenzyläther, welcher alle Eigenschaften des aus Benzaldoxim durch Veresterung entstehenden Präparates aufweist. Insbesondere wird die ätherische Lösung (im Gegensatz zu β -Verbindung) durch Salzsäure nicht gefällt.

Analyse:

0.2488 g Substanz gaben 15.4 ccm feuchten Stickstoff bei 18.5° und 746 mm Druck.

Ber. für $C_6H_5CHNO C_7H_7$	Gefunden
N 6.64	7.00 pCt.

In allen beschriebenen Eigenthümlichkeiten zeigt das aus α -Benzaldoxim-Benzyläther abgespaltene salzsaure Benzylhydroxylamin volle Uebereinstimmung mit der aus Acetoxim-Benzyläther erhaltenen Verbindung und dürfte damit die Identität beider Substanzen ausser Frage gestellt sein. Die Isomerie von α - und β -Benzaldoxim beruht hiernach auf einer Verschiedenheit der darin angenommenen Oximido-*gruppen*. Die Umlagerung von gewöhnlichem flüssigem Benzaldoxim in das feste Isomere ist als ein Uebergang der normalen oder α -Gruppe in eine daraus unter Einwirkung von Säuren leicht entstehende (wahrscheinlich structurverschiedene) β -Gruppe anzusehen. Bei der Rückbildung von flüssigem Oxim findet natürlich der umgekehrte Vorgang statt.

Gleich dem α -Benzaldoxim und seinem Benzyläther ist auch das freie α -Benzylhydroxylamin ölig-flüssig, die entsprechenden β -Verbindungen sind dagegen sämmtlich fest. Freies β -Benzylhydroxylamin krystallisirt aus Petroleumäther in Nadeln, welche bei 56—58° schmelzen.

Nachschrift.

Einem während des Druckes dieser Mittheilung an mich ergangenen freundlichen Ersuchen des Herrn Geheimrath Victor Meyer »ihm und K. Auwers das Studium der Isomerieverhältnisse der Benziloxime, zumal der Benzyläther derselben überlassen zu wollen«, werde ich gern möglichst entsprechen. Mit Rücksicht auf die von V. Meyer und K. Auwers ¹⁾ beabsichtigte Untersuchung der Benzyläther der Benzildioxime habe ich in meinem Bericht jegliche Angaben über Gewinnung und Eigenschaften dieser von mir rein dargestellten Verbindungen vermieden. Indessen trug ich kein Bedenken, von ganz neuen Gesichtspunkten aus, eine hydrolytische Spaltung zu versuchen.

Unter Anderem theilt mir Herr Geheimrath Victor Meyer noch die Entdeckung eines zweiten Benzilmonoxims mit. — Vor einiger

¹⁾ Diese Berichte XXI, 3529.

Zeit fand ich, dass beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Benzil mit salzsaurem Hydroxylamin und Natriumbicarbonat ein Benzilmonoxim erhalten wird, welches von dem beschriebenen ¹⁾ durchaus verschieden ist. Aus Lösungen in Alkohol, Aether, Ligroin scheidet sich die Substanz zunächst ölig ab, erstarrt aber allmählich vollkommen zu Krystallnadeln. Lose, weisse Krystalle werden leicht aus Benzol erhalten. Dieselben schmelzen nicht ganz einheitlich bei 88°.

0.2297 g Substanz gaben 12.45 ccm feuchten Stickstoff bei 7.5° und 751.5 mm Druck.

Ber. für $C_{14}H_{11}NO_2$	Gefunden
N 6.22	6.49 pCt.

Beim Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung entsteht zunächst keine Fällung, erst nach einer Zeit bilden sich reichlich weisse Krystallnadeln. Bei der Behandlung mit kohlensaurem Natron wird daraus das Oxim anscheinend nicht wesentlich verändert zurück-erhalten. Der Schmelzpunkt ist um 5—10° erhöht aber auch jetzt nicht ganz einheitlich.

Das frühere aus Benzil und Desoxybenzoïn dargestellte Monoxim krystallisirt sehr leicht in farblosen Blättchen, welche bei 134—135° schmelzen. Von einer Weiteruntersuchung auch dieser Verhältnisse sehe ich einstweilen ab.

Leipzig, zweites chemisches Laboratorium.

107. H. Killiani und C. Scheibler: Studien über den Quercit.
(Vorgetragen von C. Scheibler in der Sitzung vom 25. Februar.)

Der Quercit, welchem die empirische Formel $C_6H_{12}O_5$ zukommt, ist nach Homann ²⁾ ein fünfsäuriger Alkohol; Prunier ³⁾ bestätigte dies, fand aber ausserdem, dass man bei der Reduction desselben durch concentrirte Jodwasserstoffsäure vorwiegend aromatische Verbindungen (insbesondere Benzol) erhält, und Kanonnikow ⁴⁾ giebt

¹⁾ M. Wittenberg und V. Meyer, diese Berichte XVI, 503.

V. Meyer und L. Oelkers, diese Berichte XXI, 1304.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 190, 282.

³⁾ Ann. chim. phys. V, 15, 1.

⁴⁾ Beilstein, Handbuch, II. Aufl., 1, 284.