

Waren nur 10 mg Wasserstoffhyperoxyd gelöst, so wurden die feuchten Papiere 1, 2, 3 erst nach  $\frac{1}{2}$ , bezw. 8 und 30 Minuten gefärbt.

Sehr befördert wurde die Verdampfung des Wasserstoffhyperoxyds durch Zusatz von Schwefelsäure. Eine Lösung von nur 10 mg Wasserstoffhyperoxyds in 70procentiger Schwefelsäure färbte die darüber befindlichen drei feuchten Papiere schon nach  $\frac{1}{2}$ , bezw. 8 und 12 Minuten.

War nur 1 mg Wasserstoffhyperoxyd in 10 ccm der 70procentigen Säure gelöst, so erfolgte noch, allerdings erst nach 6 Stunden, Reaction auf Papier 2 (Jodzinkstärke). Dasselbe wurde gelb durch ausgeschiedenes Jod und wurde erst nach Befeuchtung mit Wasser blau; das Papier war über der starken Säure ausgetrocknet und trockenes Jod wirkt bekanntlich auf Stärke nicht ein. Die anderen Papiere gaben keine Reaction<sup>1)</sup>.

Breslau, im Mai 1889.

## 299. Ernst Beckmann: Zur Isomerie der Benzaldoxime. III<sup>2)</sup>.

(Eingegangen am 14. Juni.)

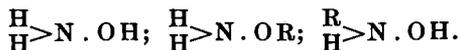
Vor Kurzem habe ich den Nachweis erbracht, dass die Isomerie von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Benzaldoxim, abweichend von den von Victor Meyer und K. Auwers für die Isomerie der Benzildioxime gemachten Annahmen, auf einer Verschiedenheit der Oximidogruppen beruht. Während nun inzwischen Victor Meyer und K. Auwers in glänzenden Experimentaluntersuchungen<sup>3)</sup> ihre Ansicht von der Structuridentität der Benzildioxime in jeder Hinsicht bestätigt gefunden haben, ist es mir andererseits möglich, für die Structurverschiedenheit der Benzaldioxime den entscheidenden Beweis beizubringen.

<sup>1)</sup> Es wird gewöhnlich aus der Bläuung des Jodzinkstärkepapiers an der Luft auf die Anwesenheit von Ozon geschlossen. Wie jedoch aus den angeführten Beobachtungen hervorgeht, kann eine solche Bläuung auch von Dämpfen von Wasserstoffhyperoxyd herrühren, die ebenfalls Jodzinkstärke bläuen, nicht nur in Anwesenheit von Ferrosulfat, sondern auch in dessen Abwesenheit, in letzterem Falle allerdings erheblich langsamer.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 2766; XXII, 429 und 514.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXII, 537 und 705.

Aus einem Hydroxylamin, welches die in seinem Namen ausgesprochene Constitution besitzt, leiten sich, wie schon vielfach erörtert, in der natürlichsten Weise monosubstituirte Isomere dadurch ab, dass die Substitution für das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe oder ein solches am Stickstoffatom stattfindet:



Einer bekannten Regel zufolge würde das einwerthige organische Radical vom Sauerstoff leichter abgespalten werden als vom Stickstoff.

Bereits früher (a. a. O.) habe ich besonders betont, dass das aus  $\alpha$ -Benzaldoximbenzyläther durch wässrige Salzsäure zunächst hervorgehende  $\alpha$ -Benzylhydroxylamin den Benzylrest äusserst leicht unter Entstehung von Hydroxylaminsalz und Salmiak abspaltet, während das in analoger Weise aus  $\beta$ -Oxim entstehende  $\beta$ -Benzylhydroxylamin selbst bei höherer Temperatur keine weitere Veränderung erfährt.

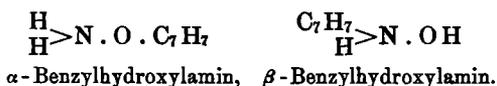
Die verschiedene Festigkeit, mit welcher Benzyl als Substituent im Hydroxylamin gebunden sein kann, zeigen auf's Anschaulichste neue interessante Mittheilungen von Behrend und Leuchs<sup>1)</sup>, denen zufolge durch Salzsäure bei 130° aus einem Dibenzylhydroxylamin nur eine Benzylgruppe unter Hinterlassung von  $\beta$ -Benzylhydroxylamin abgespalten wird.

Eigene Versuche ergaben, dass  $\beta$ -Benzylhydroxylamin selbst bei 150—160° durch concentrirte wässrige Salzsäure eine Veränderung nicht erfährt; bei 200—220° findet dadurch tiefergreifende Zersetzung unter reichlicher Kohleabscheidung statt. Bei der Darstellung von  $\beta$ -Benzylhydroxylamin aus dem  $\beta$ -Benzaldoximbenzyläther ist hiernach, wie beiläufig erwähnt sein mag, besondere Vorsicht nicht nothwendig. Der Aether wird mit wässriger Salzsäure im offenen Gefässe gekocht, bis das nach der Gleichung:

$$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHONC}_7\text{H}_7 + \text{H}_2\text{O} + \text{HCl} = \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + \text{C}_7\text{H}_7\text{NH}_2\text{O} \cdot \text{HCl}$$

freiwerdende Benzaldehyd sich verflüchtigt hat. Nach dem Eindampfen zur Trockne nimmt man das salzsaure Benzylhydroxylamin mit Wasser auf. Etwa unangegriffener Benzyläther bleibt ungelöst und kann auf's Neue mit Salzsäure behandelt werden.

Auf Grund ihrer erwähnten Versuche haben bereits Behrend und Leuchs sich für die folgende Formulirung der Hydroxylamine entschieden:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 613.

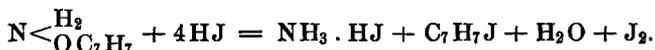
Die Beobachtung (S. 436), dass  $\alpha$ - und  $\beta$ -Benzaldoxim mit Jodäthyl Aether lieferten, aus denen sich durch Salzsäure anscheinend in gleichem Maasse leicht Halogenalkyl und Hydroxylaminsalz oder Salmiak abspalteten, liess es mir gerathen erscheinen, zur sicherern Entscheidung über die obigen Formeln nach dem Vorgange Victor Meyer's<sup>1)</sup> eine Reduction mit Jodwasserstoff zu versuchen.

Je nachdem die Eliminirung des Sauerstoffs eine Abspaltung des Benzylrestes zur Folge hat oder nicht, wird dieser in Verbindung mit Sauerstoff oder in directer Verbindung mit Stickstoff anzunehmen sein.

Behandlung mit Jodwasserstoffsäure (1.96 spec. Gewicht).

### 1. $\alpha$ -Benzylhydroxylamin.

Kocht man salzsaures  $\alpha$ -Benzylhydroxylamin — aus  $\alpha$ -Benzaldoximbenzyläther — etwa 15 Minuten mit Jodwasserstoffsäure, so findet eine glatte Spaltung in Ammoniak und Benzyljodid jedenfalls in folgender Weise statt:



Die alkalisch gemachte und mit Natriumthiosulfat entfärbte Flüssigkeit giebt an Aether das Benzyljodid als ein bräunlichgelbes, leicht zersetzliches, stark zu Thränen reizendes Oel ab. Im Handbuche von Beilstein (II. Aufl., 2, 55) ist der Schmelzpunkt irrthümlich zu 241 statt 24.1<sup>0</sup> angegeben.

Destillirt man die alkalische Flüssigkeit in vorgelegte Salzsäure, so werden beim Eindunsten mit Platinchlorid ausschliesslich Oktaëder von Platinsalmiak ausgeschieden.

Derselbe Reactionsverlauf ist bei dem identischen, aus Acetoximbenzyläther erhaltenen Benzylhydroxylamin bereits von Victor Meyer und Janny<sup>2)</sup> beobachtet worden.

### 2. $\beta$ -Benzylhydroxylamin.

Jodwasserstoffsäure führt salzsaures  $\beta$ -Benzylhydroxylamin sowohl bei 10 Minuten dauerndem Kochen, als auch bei zweistündigem Erhitzen auf 200<sup>0</sup> ausschliesslich im Benzylamin über im Sinne der Gleichung



Die aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit mit Aether entfernte Base hinterbleibt beim Eindunsten zunächst als farbloses Oel. An der Luft geht dasselbe sehr schnell in ein bei 94—95<sup>0</sup> schmelzendes Carbonat über. Das Chlorhydrat schmilzt bei 250—252<sup>0</sup>. Mit Platinchlorid erhält man daraus

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 167.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 170.

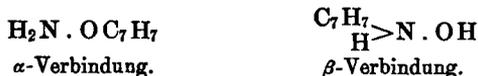
goldgelbe Blättchen, welche in kaltem absolutem Alkohol schwer löslich sind. Dieselben erweisen sich als durchaus frei von Platinsalmiak.

0.1043 g gaben 0.0327 g Platin.

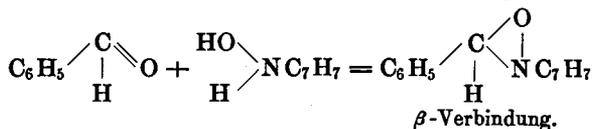
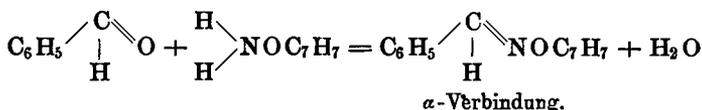
|                                     |            |
|-------------------------------------|------------|
| Ber. für $(C_7H_7N H_3Cl)_2 PtCl_4$ | Gefunden   |
| Pt 31.17                            | 31.35 pCt. |

Reines aus Benzonitril gewonnenes Benzylamin ging an der Luft ebenso rasch wie obiges Product in Carbonat (Schmelzpunkt 98—99°) über und lieferte ein Platinsalz von gleichem Aussehen und denselben Löslichkeitsverhältnissen.

Nach diesen Versuchen müssen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Benzylhydroxylamin in dem erwähnten Sinne als strukturverschieden betrachtet werden.



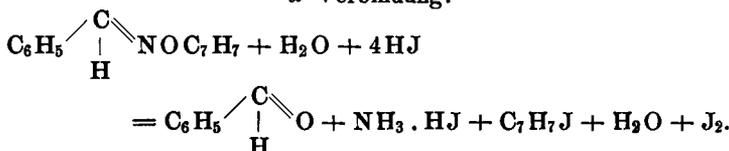
Die früher von mir beobachtete Rückbildung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Benzaldoximbenzyläther aus deren Spaltungsproducten geht einfach in der folgenden Weise vor sich:



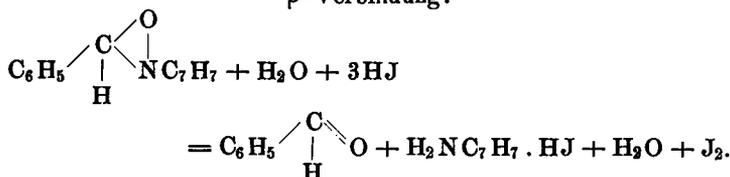
### 3. und 4. $\alpha$ - und $\beta$ -Benzaldoximbenzyläther.

Des Weiteren habe ich auch die Benzaldoximbenzyläther selbst mit Jodwasserstoff behandelt. Bei der  $\alpha$ -Verbindung wurde wiederum unter Bildung von Ammoniak das Benzyl als Jodid abgespalten, während die  $\beta$ -Verbindung als basischen Körper ausschliesslich Benzylamin lieferte.

$\alpha$ -Verbindung:



$\beta$ -Verbindung:



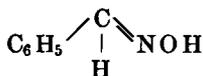
Die Möglichkeit, dass der (zweiwerthige) Benzaldehydrest mit dem Stickstoff vereinigt bleibe, wodurch im ersten Falle Benzylamin, im letzteren Dibenzylamin hätte entstehen können, traf nicht zu.

Bei der Reduction des  $\beta$ -Benzyläthers wurde das gebildete Benzylamin der Menge nach bestimmt. Auf 1 g Substanz wirkten 6 g Jodwasserstoffsäure drei Stunden bei 200°. Die Isolirung der Base geschah durch Destillation der durch Natron alkalischen Flüssigkeit. Eindampfen mit Salzsäure lieferte 0.70 g Chlorhydrat statt der berechneten 0.68 g.

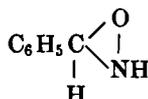
0.1460 g Platinsalz gaben 0.0460 g Platin.

|                                   |            |
|-----------------------------------|------------|
| Ber. für $(C_7H_7NH_3Cl)_2PtCl_4$ | Gefunden   |
| R 31.17                           | 31.51 pCt. |

Dem  $\alpha$ - und  $\beta$ -Benzaldoxim selbst kommen nach alledem in vollster Uebereinstimmung mit den Erwägungen Victor Meyer's (a. a. O.) folgende Formeln zu:

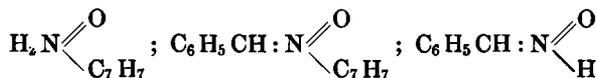


$\alpha$ -Benzaldoxim.



$\beta$ -Benzaldoxim.

Für  $\beta$ -Benzylhydroxylamin und die verwandten Verbindungen könnten nach bereits früher (a. a. O.) Gesagtem Formeln wie:



mit fünfwerthigem Stickstoff in Frage kommen. Da aber alle diese Substanzen mit Salzsäure wohlcharakterisirte Salze bilden, wird man von vornherein geneigt sein, der Annahme dreiwertigen Stickstoffs den Vorzug zu geben. Von den isomeren  $\alpha$ -Verbindungen vereinigen sich die Hydroxylamine und Aldoxime mit Salzsäure, die Oximäther anscheinend nicht.

Umlagerung der Benzaldoxime bei der Alkytirung.

Die früher (a. a. O.) mitgetheilte Beobachtung, dass nicht nur die aus  $\alpha$ -, sondern auch aus  $\beta$ -Benzaldoxim gewonnenen Aethyläther bei der Behandlung mit Salzsäure sich grossentheils in Benzoësäure, Salmiak und Chloräthyl zersetzen, kann, ausser auf einer geringen Beständigkeit des  $\beta$ -Aethylhydroxylamins gegenüber Salzsäure<sup>1)</sup>, auf Umlagerungen beruhen, welche nach neueren Versuchen bei der Alkytirung leicht stattfinden.

Schon früher ist angegeben worden, dass die Benzylirung von  $\alpha$ -Benzaldoxim nach dem Verfahren von Japp und Klingemann<sup>2)</sup> etwas  $\beta$ -Aether liefert. Auch wenn  $\alpha$ -Oxim wie gewöhnlich in

<sup>1)</sup> Vergleiche Gürcke, Ann. Chem. Pharm. 205, 277.

<sup>2)</sup> Allmähliches Eintragen von alkoholischer Natronlösung in eine siedende alkoholische Lösung des Hydroxylkörpers und des Alkylaloids.

alkoholischer Lauge gelöst wird und darauf die Umsetzung mit Benzylchlorid bezw. Aethyljodid erfolgt, entstehen die  $\alpha$ -Aether nicht rein, abgesehen von beigemischttem unverändertem Oxim, welches sich durch Schütteln mit Natronlauge leicht entfernen lässt. Leitet man in die trockne ätherische Lösung des Productes Salzsäure, so entstehen ölige oder feste Abscheidungen. Nach dem Eindunsten wird auf Zusatz von wenig Aether die  $\alpha$ -Verbindung gelöst. So gereinigter  $\alpha$ -Benzaldoximäthyläther stellt ein hellgelbes Oel dar und giebt bei der Behandlung mit Jodwasserstoff als basisches Spaltungsproduct ausschliesslich Ammoniak.

0,5441 g Platinsalz gaben 0,2391 g Platin.

|  |            |
|--|------------|
| Ber. für $(\text{NH}_4\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$ | Gefunden   |
| 43.83  | 43.94 pCt. |

Dagegen lässt der Aether salzsaure Verbindungen ungelöst, welche beim Erhitzen mit Jodwasserstoff, wie  $\beta$ -Verbindungen, Benzylamin bezw. Aethylamin liefern.

In gleicher Weise entstehen nun bei der Veresterung des  $\beta$ -Benzaldoxims neben den  $\beta$ -Aethern bisweilen grosse Mengen Producte, welche sich gegen Jodwasserstoffsäure wie  $\alpha$ -Aether verhalten.

Für die Darstellung der  $\beta$ -Aether empfiehlt es sich, nach dem Eintragen des Oxims und des Alkylhaloids alsbald  $\frac{1}{4}$  bis  $\frac{1}{2}$  Stunde auf  $50-60^\circ$  zu erwärmen und dann wie üblich weiter zu behandeln. Einmal gelang es mir auf diese Weise, einen  $\beta$ -Aethyläther zu erhalten, welcher, wie  $\alpha$ -Aether, ein hellgelbes Oel darstellte, aber beim Erhitzen mit dem sechsfachen Gewicht Jodwasserstoffsäure auf  $200^\circ$  ammonfreies Aethylamin lieferte. Das Platinsalz bestand ganz aus den charakteristischen hexagonal-rhombödrischen Blättchen.

0.2316 g  $\beta$ -Aethyläther gaben 19.2 ccm feuchten Stickstoff bei  $9.5^\circ$  und 745.5 mm Druck.

|   |           |
|---|-----------|
| Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5\text{CHONC}_2\text{H}_5$ | Gefunden  |
| N 9.40  | 9.75 pCt. |

0.1368 g Platinsalz gaben 0.0529 g Platin.

|  |            |
|--|------------|
| Ber. für $(\text{C}_2\text{H}_5\text{NH}_3\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$ | Gefunden   |
| Pt 38.91   | 38.67 pCt. |

Der reine  $\beta$ -Benzaldoximäthyläther verhält sich also gegen Jodwasserstoff ganz analog dem  $\beta$ -Benzyläther.

Im Interesse einer weiteren Untersuchung von  $\beta$ -Aldoximäthern erscheint es höchst erfreulich, dass nach einer gefälligen privaten Mittheilung mein College Hr. Dr. R. Behrend ein Verfahren aufgefunden hat, dieselben leicht zuverlässig rein darzustellen.

Für die werthvolle Unterstützung bei diesen Versuchen bin ich Hrn. Dr. P. Wegerhoff zu besonderem Dank verpflichtet.

Leipzig, Chemisches Universitäts-Laboratorium von W. Ostwald.