

staub und Alkohol erhitzt, in eine neue Base vom Schmp. 146° verwandelt werde, in der ich ein Hydrirungsproduct vermuthete. Dieser Versuch war mit einer sehr geringen Substanzmenge angestellt worden, und zwar in der Absicht, aus unreinem Material durch das Platinsalz hindurch reine Base zu gewinnen. Ich habe ihn seitdem wiederholt, in grösserem Maassstabe und mit solcher Substanz, über deren Natur und Reinheit kein Zweifel bestand, dargestellt theils nach meinem früheren Verfahren, theils aus Cyanurchlorid und Anilin. Immer habe ich aber dabei die ursprüngliche Substanz ganz unverändert wieder erhalten (Schmp. 228°). Und selbst als die Base, in absolutem Alkohol gelöst, kochend mit Natrium behandelt wurde, war das Resultat das gleiche. Es scheint also dieses Melamin, und vermuthlich sämmtliche Melamine, der Hydrirung nicht fähig zu sein.

Ebenso wenig gelang es, in das normale Triphenylmelamin Aethyl einzuführen, mochte nun mit Bromäthyl allein oder mit Bromäthyl und Alkohol, mit oder ohne Zusatz von Natron, auf 130° erhitzt werden. Nach fractionirter Krystallisation aus Alkohol zeigten die ersten wie die letzten Fractionen fast unveränderten Schmelzpunkt und ihre Platinsalze sehr nahezu den dem Triphenylmelamin zukommenden Platingehalt.

---

## 280. Ernst Beckmann: Zur Isomerie der Aldoxime. V.<sup>1)</sup>

(Eingegangen am 12. Juni.)

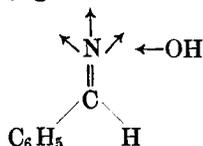
Im Eingang zu einer früheren Mittheilung<sup>2)</sup> habe ich darauf hingewiesen, dass die von Victor Meyer und K. Auwers für die Erklärung der isomeren Benzildioxime gemachten theoretischen Annahmen zu einer Deutung der Benzaldoxime nicht genügen würden, wenn in beiden Fällen structuridentische Verbindungen vorlägen. Gleichzeitig machte ich darauf aufmerksam, dass die Isomerie structuridentischer Benzaldoxime erklärlich wird, wenn man die stereochemischen Betrachtungen von van't Hoff und J. Wislicenus über doppelt gebundene Kohlenstoffatome auf die Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff in folgender Weise ausdehnt.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 1588.

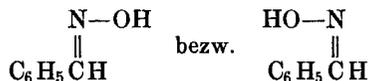
<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 430.

»Das in der räumlich <sup>1)</sup> gedachten Formel:



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 Isomerien 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.«

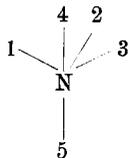
Den aus solchen Annahmen für die Benzaldoxime sich ergebenden Formeln:



stellte sich aber die gewichtige Thatsache entgegen, dass bei der Einführung eines Alkyles (Benzyl)  $\alpha$ -Benzaldoxim normale Aether bildet, während bei  $\beta$ -Benzaldoxim das Alkyl in directe Bindung mit dem Stickstoff tritt. Bei Bildung der Benzyläther entstehen Nebenproducte nur in geringer Menge. Den Aethern wurden folgende Formeln gegeben:



<sup>1)</sup> Bereits 1881 giebt van't Hoff in seinen »Ansichten über die organische Chemie« S. 79 für das Stickstoffatom die geometrisch perspectivische Figur:



worin 1, 2, 3 die gleichen, 4 und 5 die supplementären Valenzen bedeuten. Letztere sind noch unter sich ungleich: eine von beiden bindet vorzüglich negative, die zweite positive Atome oder Gruppen. Die Zeichnung ist leichter verständlich gemacht durch einen Kubus, in dessen Mitte man sich den Stickstoff denkt.

Auf die Betrachtungen van't Hoff's, welche ganz in Vergessenheit gerathen zu sein scheinen, hat mein Freund, Hr. Dr. J. Wagner, im chemischen Centralblatt 1890, I, 660 u. 662 bei Gelegenheit von Referaten über Arbeiten von Behrend bzw. Willgerodt zuerst wieder aufmerksam gemacht.

und es liegt sehr nahe, die Oxime selbst in gleichem Sinne als constitutionsverschieden zu betrachten.

Allerdings muss zugegeben werden, dass die glatte Regenerirung von  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Benzaldoxim aus den Aethern zur Sicherung der Annahme sehr wünschenswerth erscheint, bis jetzt sich aber nur unvollkommen hat ermöglichen lassen.

Aus diesem Grunde habe ich versucht, die leichter wieder zu eliminirende Benzoylgruppe einzuführen, bin aber dabei bisher nicht zu isomeren, sondern zu identischen Körpern gelangt, und zwar entspricht der gewonnene Benzoylester der  $\alpha$ -Verbindung<sup>1)</sup>. Bereits früher ist erwähnt worden, dass beim Versuch der Aethylirung des  $\beta$ -Benzaldoxims bisweilen in reichlicher Menge normaler Aether erhalten wird<sup>1)</sup>. Auch die Oxydation der beiden Oxime mit Ferricyankalium sowie salpetriger Säure hat mir das gleiche Product, Azobenzeylhyperoxyd, geliefert.

In den letzterwähnten Beobachtungen spricht sich eine Structurverschiedenheit der isomeren Oxime nicht aus, es ist aber andererseits fraglich, ob man in denselben ein Indicium für Structuridentität erblicken darf. Die Thatsache, dass aus jedem der isomeren Körper in gleicher Weise ein besonderer Aether erhalten werden kann, erscheint wohl schwerwiegender, als der Umstand, dass bisweilen Umwandlungen in das gleiche Product vorkommen.

Inzwischen haben Auwers und Dittrich<sup>2)</sup> durch den Nachweis, dass  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Benzilmonoxim normale Aether bilden, für die Benziloxime die stets gemachte Annahme der Structuridentität aufrecht erhalten können.

Ende vorigen Jahres hat nun Goldschmidt<sup>3)</sup> behauptet, dass auch für die beiden Benzaldoxime die Annahme der oben mitgetheilten Constitution der Berechtigung entbehrt. Nach seinen Versuchen mit Phenylcyanat besteht kein Unterschied zwischen der Isomerie der Benzaldoxime und Benzildioxime. Die Bildung verschiedener Aether ist ihm nur ein Beweis dafür, »dass Reactionen, welche nicht bei Abschluss von Wasser verlaufen, nicht zu derartigen Constitutionsbetrachtungen verwendbar sind.«

Dazu will ich vorerst nur bemerken, dass bei Ausschluss von Wasser in absolut alkoholischer Lösung operirt wurde und bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Benzaldoxim-Natrium sich neben dem Aether nur Chlornatrium bildet. Dass übrigens unter Umständen

<sup>1)</sup> Die bei der Einführung von Alkohol- und Säureradikalen in Aldoxime und Ketoxime sich zeigenden Erscheinungen habe ich begonnen, in Gemeinschaft mit Hrn. Köster eingehender zu studiren.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXII, 3101.

auch Alkohol umlagernd wirken kann, ergeben meine folgenden Versuche.

Bald darauf erklären Hantzsch und Werner<sup>1)</sup> die Benzaldoxime gleich den Benzildioximen für stereochemische Verbindungen und kommen im Verfolg neuer räumlicher Vorstellungen über das Stickstoffatom zu Formeln, welche geschrieben mit den eingangs von mir erwähnten übereinstimmen. Uebrigens haben Hantzsch und Werner selbst in ihrer letzten Abhandlung auf meine früheren Betrachtungen, in denen absichtlich räumliche Vorstellungen über das Stickstoffatom nicht discutirt sind, hingewiesen.

Es fragt sich nun, ob die von Goldschmidt ausgeführten Versuche die Structuridentität so sicher darthun, dass ihnen gegenüber die auf Grund der Bildung verschiedener Aether gewonnenen Ansichten bedeutungslos erscheinen.

Unter Anderem wird die folgende Experimentaluntersuchung zeigen, dass auch die Anisaldoxime, von denen die neue  $\beta$ -Verbindung in alkoholischer Lösung weit weniger labil ist als  $\beta$ -Benzaldoxim, glatt je einen besonderen Benzyläther mit den Charakteren von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Verbindung liefern.

Bezüglich der Goldschmidt'schen Phenylcyanat-Versuche ist aber der Nachweis geliefert, dass die Anwendung dieses Reagens selbst bei äusserster Vorsicht und bei niedrigen Temperaturen hier leicht zu Umlagerungen führt. Indem sich normales Benzaldoxim mit Phenylcyanat verbindet, entsteht zunächst ein Derivat des Isobenzaldoxims, aus welchem erst durch weitere Umlagerung das von Goldschmidt beschriebene Derivat des normalen Benzaldoxims hervorgeht; auch das aus  $\beta$ -Oxim gewonnene Product bildet sich nicht direct. — Der  $\beta$ -Benzyläther ist noch fähig, eine Molekel Phenylcyanat aufzunehmen.

Die von Hantzsch und Werner<sup>2)</sup> für die Entscheidung über ihre Formeln herangezogene, bei der weiteren Umlagerung beobachtete Wasserabspaltung aus den Benzaldoximen, welche nach ihrer Ansicht bei  $\beta$ -Verbindung leichter als bei  $\alpha$ -Verbindung erfolgt, ist ein sekundärer Vorgang, da der Nitrilbildung die Bildung von Amid vorangeht.

Arbeitet man nicht bei höherer Temperatur und beschränkt man die Menge des Essigsäureanhydrids oder lässt dasselbe ganz fort, so entsteht kein Benzonitril, sondern nur Benzamid.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 1.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIII, 1243.

## I. Zur Darstellung der Benzaldoxime.

1.  $\alpha$ -Benzaldoxim.

Das gewöhnliche flüssige Benzaldoxim ist zuerst im Laboratorium von Victor Meyer durch Petraczek<sup>1)</sup> dargestellt worden. Eine wässrige Lösung von salzsaurem Hydroxylamin wird mit überschüssiger Soda, Benzaldehyd und soviel Alkohol versetzt, dass eine klare Lösung entsteht. Die Füllung der Gefässe durch Kohlensäure soll Oxydation durch die Luft ausschliessen. Nach 24 Stunden schüttelt man das Oxim mit Aether aus.

Neuerlich behauptet Lachowicz<sup>2)</sup>, dass Benzaldoxim bequemer als nach dieser Vorschrift gewonnen werde, wenn man Benzaldehyd zunächst in Hydrobenzamid überführt und dieses mit salzsaurem Hydroxylamin behandelt. Dass dieser Umweg aber irgend welche Vortheile biete, ist nicht einzusehen. Die von Petraczek für die Dauer der Reaction angegebenen 24 Stunden können durch Erwärmen bis auf wenige Minuten verkürzt werden, und von dem Ausschluss der Luft kann man um so eher absehen, als die vorhandene überschüssige Soda etwa aus dem Aldehyd entstandene Benzoësäure nicht in das Präparat gelangen lässt. Benzaldoxim selbst wird durch Luftsauerstoff nicht verändert.

Um direct Benzaldoxim völlig löslich in Natronlauge zu erhalten, müsste man von reinem aus Bisulfitverbindung abgeschiedenen Benzaldehyd ausgehen. Da aber eine Reinigung des Oxims weit bequemer ist als diejenige des Aldehyds, empfiehlt es sich, nur käufliches Material zu verwenden.

Man giebt zum Aldehyd concentrirte (20—25 procentige) Natronlauge in reichlichem Ueberschuss und fügt unter Umschütteln portionsweise salzsaures Hydroxylamin hinzu. Unter freiwilligem Erwärmen erfolgt sofort Umsetzung. Sobald die Oelschicht und der Benzaldehydgeruch verschwunden sind, lässt man abkühlen, löst etwa auskrystallisirende Natriumverbindung durch Zusatz von etwas Wasser, schüttelt einigemal mit wenig Aether aus und fällt das Oxim aus der wässrigen Lösung mit Kohlensäure. Die Anwendung von concentrirter Natronlauge ist deshalb angezeigt, weil mit steigender Verdünnung der Aether mehr und mehr Oxim extrahirt.

Der Rückstand, welchen der zur Reinigung benutzte Aether hinterlässt, enthält immer auch Oxim und Aldehyd und kann bei folgender Darstellung wieder Verwendung finden, aber auch für sich nochmals wie angegeben, behandelt werden.

---

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2783.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 2887.

Nachdem zwei isomere Benzaldoxime bekannt sind, welche sehr leicht in einander übergehen, erscheint die Frage berechtigt, ob das unter obigen Bedingungen aus Benzaldehyd entstehende Oxim einheitliche  $\alpha$ -Verbindung ist. Zu Gunsten dieser Annahme spricht der Umstand, dass Anisaldehyd unter den gleichen Verhältnissen nur  $\alpha$ -Verbindung liefert, welche hier fest ist und durch ihren Schmelzpunkt bestimmt charakterisirt wird.

Wo es sich darum handelt, mit einheitlicher reiner Substanz zu arbeiten, pflege ich das Oxim noch durch Ueberführung in die Natriumverbindung zu reinigen. Beim Eintragen der Benzaldoxime in eine ziemlich gesättigte alkoholische Lösung von Natriumäthylat wird nur das Natriumsalz der  $\alpha$ -Verbindung und zwar sofort voluminös gefällt und kann durch Absaugen und Auswaschen mit einer Lösung von Natriumalkoholat von der etwa gelöst bleibenden  $\beta$ -Verbindung getrennt werden. Behandlung mit Wasser und Kohlensäure macht aus der Natriumverbindung das Oxim wieder frei. Dasselbe stellt also behandelt ein völlig farbloses dickliches Oel dar. Das ganz verschiedene Verhalten der Natriumverbindungen erweist, dass die beiden Oxime durch die Behandlung mit Natriumalkoholat nicht zu grösseren Antheilen in einander übergehen.

## 2. $\beta$ -Benzaldoxim.

Die Entstehung der  $\beta$ -Verbindung habe ich zunächst beobachtet, als  $\alpha$ -Benzaldoxim mit einem gefrorenen Gemisch von Schwefelsäure und wenig Wasser behandelt und die entstehende Mischung auf Eis ausgegossen wurde. Bei Einwirkung verdünnter Säuren wird die Substanz aber so bald in  $\alpha$ -Verbindung zurückverwandelt, dass in der angegebenen Weise die Darstellung nicht leicht gelingt, zumal, wenn das Ausgangsmaterial nicht völlig rein ist.

Erst die Beobachtung, dass auch bei Ueberführung des  $\alpha$ -Benzaldoxims in Chlorhydrat eine Umlagerung in  $\beta$ -Verbindung erfolgt, ermöglicht die Darstellung grösserer Mengen. Man fällt aus einer ätherischen Lösung von  $\alpha$ -Benzaldoxim das Chlorhydrat, indem man trockene Salzsäure unter Umschütteln einleitet oder eine frisch bereitete Lösung derselben in Aether hinzufügt, saugt den Krystallbrei ab, wäscht mit Aether nach, trägt darauf in Aether ein, welcher im Scheidetrichter über concentrirte Sodalösung geschichtet ist und bewirkt sofort die Zersetzung durch Umschütteln. Alle diese Operationen sind ohne Unterbrechung hintereinander auszuführen. Bei nicht zu langsamem Abdunsten des Aethers in der Kälte hinterbleibt das  $\beta$ -Oxim in nahezu theoretischer Ausbeute.

Nachdem bisweilen, vornehmlich beim Arbeiten in grösserem Maassstabe, stark ölige Producte erhalten worden waren, habe ich versucht, ob unter Umständen die Umlagerung nur theilweise vor sich

gehe und dem Chlorhydrat ein entsprechendes Salz der  $\alpha$ -Verbindung beigemischt sei. Indessen hat sich ergeben, dass ätherische Lösungen bei Temperaturen von 0—34° fast reine  $\beta$ -Verbindung liefern und ebenso bei der Anwendung von Benzollösungen in der Kälte und Hitze fast ausschliesslich  $\beta$ -Verbindung erhalten wird. Ein Oeligwerden der Producte scheint insbesondere durch die umlagernde Wirkung von gebildeter wässriger Salzsäure veranlasst zu werden.

Hr. Privatdocent Dr. A. Fock in Berlin hatte die Güte, mir die folgenden krystallographischen Mittheilungen über ein grosskrystallisiertes Präparat zu machen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle danke.

Krystallsystem: rhombisch.

$$a : b : c = 0.5612 : 1 : 0.404.$$

Beobachtete Formen:

$$b = \{010\} \infty \check{P} \infty, m = \{110\} \infty P \text{ und } q = \{011\} \check{P} \infty$$

Die farblosen an der Luft leicht zerfliesslichen Krystalle sind tafelförmig nach dem Brachypinakoid und bis 4 mm lang bzw. breit und 1 mm dick.

Von den Randflächen war das Brachydoma so unvollkommen ausgebildet, dass die Messung des Winkels nur angenähert erfolgen konnte.

Beobachtet

$$b : m = (010) : (110) = 60^\circ 42'$$

$$b : q = (010) : (011) = \text{circ. } 68^\circ.$$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

Ebene der optischen Axen = Makropinakoid.

Feste Mittellinie = Axe b.

2 E ca. 100° in Luft (nach Schätzung).

Dispersion  $v > \rho$ .

Freies festes  $\beta$ -Benzaldoxim wurde bisher manchmal von einem Tage zum andern in öliges Oxim zurückverwandelt. Diese Unbeständigkeit beruht auf dem Anhaften letzter Spuren fremder Substanzen, welche sich durch Verreiben und Waschen mit Benzol, worin  $\beta$ -Oxim im Gegensatz zur  $\alpha$ -Verbindung schwer löslich ist, entfernen lassen. Durch Behandlung mit Benzol gleichsam fixirte Präparate, sind während eines halben Jahres, d. h. so weit meine Erfahrungen reichen, vollkommen fest geblieben. Benzol selbst wirkt bei Siedhitze kaum verändernd, so dass es zum Umkrystallisiren verwendet werden kann.

Wie früher erwähnt, wird  $\beta$ -Benzaldoxim bei Berührung mit Alkohol selbst in der Kälte bald ölig. Beim Sieden einer ätherischen Lösung findet die Umlagerung ebenfalls statt; Anwesenheit geringer Mengen Wasser und Alkohol beschleunigt dieselbe.

## II. Darstellung und Verhalten isomerer Anisaldoxime.

Die Resultate, welche bei der Untersuchung der Anisaldoxime gewonnen worden sind, entsprechen vollkommen den bei den Benzaldoximen erhaltenen. Für die Charakterisirung erscheint es vorthailhaft, dass in diesem Falle auch die  $\alpha$ -Verbindung krystallisirt.

### 1. $\alpha$ -Anisaldoxim.

Gleichviel, ob man Anisaldehyd in wässrig-alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin und Soda behandelt oder in starker Natronlauge mit Hydroxylaminsalz zusammenbringt, immer entsteht dasselbe in glasglänzenden, rautenförmigen, meist verwachsenen Krystallen sich abscheidende  $\alpha$ -Oxim vom Schmelzpunkt 61—62°. Dasselbe ist in Alkohol, Aether besonders auch in Benzol leicht, in Petroläther und Wasser wenig löslich. Von färbenden Verunreinigungen wird dasselbe zweckmässig durch Waschen mit Benzol befreit.

Westenberger<sup>1)</sup> welcher das Präparat zuerst darstellte, giebt den Schmelzpunkt zu 45° an.

Analyse des  $\alpha$ -Anisaldoxims:

0.2790 g Substanz gaben 23 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 761 mm Druck.

Ber. für $C_8H_9O_2N$	Gefunden
N 9.27	9.44 pCt.

### Moleculargewicht des $\alpha$ -Anisaldoxims

in Eisessig vom Schmelzpunkt 16.4°. Gefriermethode.

Gramm Substanz in 100 g Eisessig	Erniedrigung	Moleculargewicht	
		Gefunden	Ber. für $C_8H_9O_2N$
1.59	0.390	159	151
3.51	0.875	156	151

Von wässriger Alkalilauge wird die Substanz leicht gelöst und auch nach Erwärmen damit durch Kohlensäure wieder unverändert abgeschieden. Bei Einwirkung von Natriumalkoholat in Alkohol während 12 Stunden findet keine Umlagerung statt.

### $\alpha$ -Benzyläther.

#### a) Durch Benzylirung des $\alpha$ -Anisaldoxims.

Fügt man zu einer absolut alkoholischen ziemlich gesättigten Lösung von Natriumalkoholat die berechnete Menge  $\alpha$ -Anisaldoxim, so fällt (ganz wie bei Benzaldoxim) die Natriumverbindung des Oxims sofort aus; das berechnete Gewicht Benzylchlorid bewirkt schon beim Stehen in der Kälte Verflüssigung unter Abscheidung von Chlor-natrium.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2993.

Der gewonnene Aether erscheint einheitlich, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in isolirten, rautenförmigen, glasglänzenden, farblosen Blättchen und schmilzt bei 46.5°.

In Aether und Alkohol ist die Verbindung leicht löslich.

Beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure spaltet sich sofort das durch seinen stechenden Geruch ausgezeichnete Benzyljodid ab.

Moleculargewicht des  $\alpha$ -Anisaldoximbenzyläthers  
in Benzol nach der Siedemethode. Moleculare Erhöhung = 26.7°.

Gramm Substanz in 100 g Benzol	Erhöhung	Moleculargewicht	
		Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{15}O_2N$
1.42	0.150	253	241
2.81	0.290	259	241

b) Aus Anisaldehyd und  $\alpha$ -Benzylhydroxylamin.

Zu genau demselben Benzyläther gelangt man durch Einwirkung von Anisaldehyd auf  $\alpha$ -Benzylhydroxylamin in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumbicarbonat. Die Umsetzung erfolgt schon in der Kälte binnen kurzer Zeit.

Behandlung des  $\alpha$ -Benzyläthers mit Salzsäure.

Entsprechend dem Aether des  $\alpha$ -Benzaldoxims lagert der  $\alpha$ -Anisaldoxim-Benzyläther beim Einleiten von Salzsäure in Aether dieselbe nicht an. Es entsteht keine Fällung und nach dem Eindunsten bleibt der freie Aether zurück.

## 2. $\beta$ -Anisaldoxim.

Gasförmige Salzsäure fällt aus einer ätherischen oder Benzol-lösung des  $\alpha$ -Oxims unter den gleichen Bedingungen wie bei Benzaldoxim ein krystallinisches Chlorhydrat,  $C_6H_4(OCH_3)NOH \cdot HCl$ . Dasselbe schmilzt unter Gasentwicklung bei 131°.

Analyse:

0.7817 g Substanz erforderten 41.06 ccm  $\frac{1}{10}$  N.-Natronlauge.

Ber. für $C_8H_{10}O_2NCl$		Gefunden
Cl	18.93	18.65 pCt.

Insbesondere bei raschem Arbeiten mit kleineren Mengen wird Chlorhydrat erhalten, welches bei der Behandlung mit Sodalösung reine  $\beta$ -Verbindung liefert. Aus dieser entsteht durch Salzsäure das Chlorhydrat zurück.

Auch bei  $\alpha$ -Anisaldoxim findet, soweit ersichtlich, zunächst eine so gut wie vollständige Umlagerung in die  $\beta$ -Verbindung durch Salzsäure statt. Wenn nicht immer sogleich reine Präparate von  $\beta$ -Oxim erhalten werden, so ist dies auf secundäre Einwirkungen zurückzuführen.

Das  $\beta$ -Anisaldoxim ist wenig löslich in Benzol und kann durch Umkrystallisiren daraus von der leichtlöslichen  $\alpha$ -Verbindung getrennt werden.

Die reine Verbindung krystallisirt in zarten Nadelchen vom Schmelzpunkt 130—130.5°.

Analysen des  $\beta$ -Aldoxims:

0.2628 g Substanz gaben 21.7 ccm feuchten Stickstoff bei 20° und 756 mm Druck.

Ber. für $C_8H_9O_2N$	Gefunden
N 9.27	9.39 pCt.

Moleculargewicht des  $\beta$ -Anisaldoxims

in Eisessig vom Schmelzpunkt 16.4°. Gefriermethode.

Gramm Substanz in 100 g Eisessig	Erniedrigung	Moleculargewicht	
		Gefunden	Ber. für $C_8H_9O_2N$
1.50	0.366	159	151
2.87	0.723	155	151

Auch von den Benzaldoximen zeichnet sich die  $\beta$ -Verbindung durch geringere Löslichkeit und einen höheren Schmelzpunkt aus.

Bemerkenswerth ist die grössere Beständigkeit des  $\beta$ -Anisaldoxims in höherer Temperatur und gegenüber Alkohol.

$\beta$ -Benzaldoxim wird schon vor dem Schmelzen, 120—130°, rasch zum Theil in  $\alpha$ -Verbindung zurückverwandelt, während  $\beta$ -Anisaldoxim auch bei langsamem Erhitzen einen constanten Schmelzpunkt zeigt.

Mit Alkohol kann  $\beta$ -Anisaldoxim wochenlang zusammen stehen, ohne dass Veränderung eintritt. Selbst einstündiges Erhitzen damit auf 100° hatte keine Rückbildung von  $\alpha$ -Oxim zur Folge; eine solche trat dagegen bei 150° ein.

Gegen Aether zeigt sich die  $\beta$ -Anisverbindung auffallender Weise vielleicht noch weniger beständig als  $\beta$ -Benzaldoxim. Selbst reiner Aether bewirkt beim Sieden in wenigen Stunden eine völlige Umlagerung in das Isomere.

#### $\beta$ -Benzyläther.

##### a) Durch Benzylierung des $\beta$ -Anisaldoxims.

Zum Unterschied von der  $\alpha$ -Verbindung und übereinstimmend mit den Beobachtungen bei  $\beta$ -Benzaldoxim löst sich  $\beta$ -Anisaldoxim in alkoholischem Natriumalkoholat klar auf. Die Umsetzung mit Benzylchlorid erfolgt auch hier schon in der Kälte. Man erhält einen einheitlichen Benzyläther, welcher aus Aether, der ihn nicht reichlich aufnimmt, in farblosen, viereckigen, glänzenden Täfelchen krystallisirt. Von Alkohol wird die Verbindung besonders in der Hitze leichter gelöst. Der Schmelzpunkt liegt bei 106—107°.

Beim Kochen mit concentrirter Jodwasserstoffsäure giebt der  $\beta$ -Aether kein Benzyljodid. Die Destillation mit Kalilauge liefert

Benzylamin, welches mit Platinchlorid die dafür charakteristischen, goldgelben, stark glänzenden Blättchen liefert.

Jeder Zweifel an der Zusammensetzung ist durch die Bestimmung des Moleculargewichtes ausgeschlossen.

Moleculargewicht des $\beta$ -Anisaldoximbenzyläthers in Eisessig vom Schmelzpunkt 16.4°. Gefriermethode.		Moleculargewicht	
Gramm Substanz in 100 g Eisessig	Erniedrigung	Gefunden	Ber. für $C_{15}H_{15}O_2N$
0.62	0.097	249	241
2.59	0.395	256	241

b) Aus Anisaldehyd und  $\beta$ -Benzylhydroxylamin.

Ebenso leicht wie der  $\alpha$ -Benzyläther, wird auch der  $\beta$ -Aether bei der Einwirkung von Anisaldehyd auf freies Benzylhydroxylamin gebildet. Die Uebereinstimmung mit der oben beschriebenen Substanz ist eine vollkommene.

Chlorhydrat.

Gleich dem Aether des  $\beta$ -Benzaldoxims bildet der soeben beschriebene Benzyläther ein Chlorhydrat, welches aus der ätherischen Lösung durch Salzsäure als krystallinisches Pulver gefällt wird. Dasselbe schmilzt bei 167—168° unter Gasentwicklung. — Analyse:

I. 0.2933 g Substanz erforderten 10.36 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Natronlauge.

II. 0.2537 g Substanz erforderten 9.10 ccm  $\frac{1}{10}$  n-Natronlauge.

Ber. für $C_{15}H_{16}O_2NCl$		Gefunden	
		I.	II.
Cl	12.75	12.54	12.73 pCt.

Durch Abspaltung der Salzsäure wird der  $\beta$ -Aether unverändert wiedergewonnen. Aus der Lösung in Eisessig hinterbleibt beim Abdunsten zunächst ein dicker Syrup, welcher bei weiterem Stehen an der Luft zu freiem Benzyläther erstarrt.

III. Weitergehende Umlagerung der beschriebenen Aldoxime.

1. Benzaldoxime.

Aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Benzaldoxim erhält man beim Erwärmen mit einer Lösung von wasserfreier Salzsäure in 20 pCt. Anhydrid enthaltender Essigsäure nach meinen früheren Versuchen<sup>1)</sup> hauptsächlich Benzamid und Benzonitril. Die bereits seiner Zeit ausgesprochene Ansicht, dass aus dem alsbald entstehenden  $\beta$ -Oxim durch normale weitere Umlagerung zunächst Benzamid, sodann aus diesem durch die wasserentziehende Wirkung des Essigsäureanhydrids das Benzonitril gebildet werde, hat sich bei neueren Versuchen vollauf bestätigt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 433.

Wird eine Auflösung von 1 Theil  $\alpha$ -Benzaldoxim in fünf Theilen einer 7 pCt. Anhydrid enthaltenden Essigsäure mit Salzsäuregas gesättigt, so findet, ohne dass eine Abscheidung auftritt, sofort Umwandlung in  $\beta$ -Verbindung statt. Beim Eintragen in Sodalösung fällt dieselbe in zarten Nadelchen aus. Schon nach zweitägigem Stehen bei Zimmertemperatur besteht die aus einer neuen Probe der noch klaren Lösung erhaltene feste Abscheidung fast völlig aus rechtwinklig begrenzten Täfelchen, welche in Aether nicht leicht löslich sind und sich durch den bei 128—130° liegenden, nicht, wie bei  $\beta$ -Oxim, herabgehenden Schmelzpunkt als Benzamid ausweisen.

Eine Verringerung des Anhydrids verlangsamt die Umlagerung etwas, sonst bleiben die Erscheinungen dieselben.

Bei Anwendung von reinem Eisessig (Schmp. 16.4°) ohne Anhydrid konnte erst nach etwa 4 Tagen sicher Benzamid nachgewiesen werden, dessen Menge sich auf Kosten des  $\beta$ -Oxims nun anscheinend rascher vermehrte. Das Auftreten vom Nitril wurde in diesem Falle nicht bemerkt.

## 2. Anisaldoxime.

$\alpha$ -Anisaldoxim giebt in analoger Weise mit der obigen 7 pCt. Anhydrid enthaltenden Essigsäure und Salzsäure behandelt bei einstündigem Erhitzen, aber auch schon bei mehrtägigem Stehen ausschliesslich Anisnitril, welches aus Wasser krystallisirt, bei 57—58° schmilzt. Dasselbe löst sich leicht in Aether, krystallisirt daraus in zarten Nadeln und giebt beim Kochen mit wässriger Natronlauge das Natronsalz der bei 182—184° schmelzenden Anissäure. Beim Erhitzen des Nitrils mit concentrirter Salzsäure auf 150° entstand unter Abspaltung von Methyl die erwartete Paraoxybenzoisäure.

Als aber der Versuch ohne Anhydrid mit reinem Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur wiederholt wurde, gelang auch hier die glatte Umwandlung in Amid.

Salzsäuregas fällt aus der Essigsäurelösung (1 + 5) des  $\alpha$ -Aldoxims zunächst etwas krystallinisches Chlorhydrat der  $\beta$ -Verbindung, in welche sich alles Oxim sofort umwandelt. Nach etwa 8—10 Tagen wird diese Abscheidung gelöst, an deren Stelle tritt aber bald (manchmal erst nach einigem Reiben der Gefässwände) eine neue Krystallisation, welche wesentlich aus derben Nadelchen von salzsaurem Anisamid besteht. Beim Zersetzen erhält man ausser etwas  $\beta$ -Oxim Anisamid, welches in Nadeln krystallisirt, in Aether sehr schwer löslich ist und bei 163—164° schmilzt. Henry<sup>1)</sup> giebt den Schmelzpunkt zu 137—138° an; ein aus reiner Anissäure durch folgeweise Behandlung mit Phosphorpentachlorid und Ammoniak zum

<sup>1)</sup> Diese Berichte II, 666.

Vergleich dargestelltes Präparat erwies sich mit dem obigen Product als völlig identisch. Beide Präparate lieferten bei der Verseifung mit wässriger Natronlauge Anissäure vom Schmelzpunkt 182—184°.

Alle Versuche wurden gleichzeitig auch mit  $\beta$ -Benzaldoxim und  $\beta$ -Anisaldoxim ausgeführt — natürlich mit ganz dem gleichen Erfolg. Diese Ergebnisse lassen nach wie vor das  $\beta$ -Aldoxim als Zwischenstufe der Umlagerung von dem normalen Oxim zum Amid erscheinen,

eine Thatsache, welche in der früheren Formel  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{l} \text{H} \quad \text{NH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \quad \quad \text{O} \end{array}$  veranschaulicht wird.

Leipzig. Laboratorium von Prof. W. Ostwald.

(Fortsetzung folgt.)

**261. A. von Planta und E. Schulze: Ueber ein neues krystallisirbares Kohlenhydrat.**

(Eingegangen am 11. Juni.)

Das Kohlenhydrat, welches den Gegenstand der nachfolgenden Mittheilung bildet, findet sich in den Wurzelknollen von *Stachys tubrifera*<sup>1)</sup>. Zur Darstellung desselben wurde der aus den zerkleinerten Knollen durch Auspressen und Nachwaschen mit Wasser gewonnene Saft durch auf einander folgende Ausfällung mit Bleiessig und Mercurinitrat gereinigt, sodann durch Einleiten von Schwefelwasserstoff vom gelösten Blei und Quecksilber befreit, hierauf mit Ammoniak neutralisirt, im Wasserbade zum dünnen Syrup eingedunstet und nun in Weingeist gegossen. Es entstand eine starke Fällung, welche sich am Boden des Gefässes als dunkel gefärbter Syrup ansammelte. Letzterer wurde nach dem Abgiessen des Weingeistes in Wasser gelöst, die Lösung mit Phosphorwolframsäure versetzt,

<sup>1)</sup> Die bei Analyse dieser Knollen erhaltenen Resultate hat der Eine von uns (v. P.) schon vor zwei Jahren in den Landw. Versuchsstationen, Bd. 35, S. 473, veröffentlicht. Dasselbst sind auch schon einige vorläufige Angaben über das im Obigen näher beschriebene Kohlenhydrat gemacht worden. Bekanntlich verwendet man jene Knollen seit einigen Jahren als Nahrungsmittel.