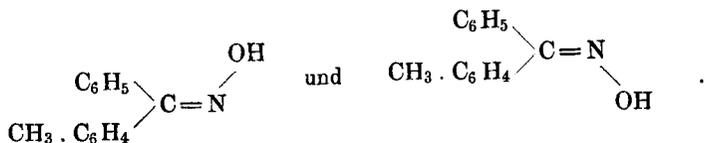


Sauerstoffäther ist nur möglich, ja ist nothwendig bei stereochemischer Isomerie der Oxime im Sinne der Formeln:



Welche Folgerungen sich bereits aus diesen Thatsachen, und vor Allem auch aus den gleichzeitig publicirten Untersuchungen Goldschmidt's für die Constitution der übrigen isomeren Oxime, mit Nothwendigkeit ergeben, braucht wohl nicht ausgeführt zu werden. Ich halte es damit für positiv bewiesen, dass alle isomeren Oxime stereochemisch isomere Stickstoffverbindungen sind.

Die Ausführung dieser Versuche verdanke ich vor allem der erfolgreichen und selbstständigen Mitwirkung des Hrn. Dr. C. Hoffmann, z. Th. auch der Unterstützung des Hrn. Wohmann.

Zürich, den 5. Juli 1890.

362. A. Hantzsch: Vorläufige Mittheilung über stereochemisch isomere Oxime des Phenylthienylketons und der Phenylglyoxylsäure.

(Eingegangen am 7. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nur um darzuthun, dass auch noch andere Oxime als das soeben behandelte mit Erfolg auf stereochemische Isomerie geprüft worden sind, theile ich hierdurch mit, dass das Phenylthienylketoxim, $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}(\text{NOH})-\text{C}_4\text{H}_3\text{S}$, auf dieselbe Weise wie das Phenyltolylketoxim erhalten, auch auf dieselbe Weise in zwei isomere Substanzen von verschiedenem Schmelzpunkte und verschiedener Löslichkeit gespalten werden kann. Der für dieses Oxim bisher angegebene Schmelzpunkt von $90-91^\circ$ kommt der leichter löslichen Form zu; (gefunden $91-92^\circ$); das zweite, schwerer lösliche Isomere schmilzt bei $113-114^\circ$.

Noch eingehender sind bereits die Oxime der Phenylglyoxylsäure, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{COOH}$, untersucht worden. Doch begnüge ich mich an dieser Stelle mit dem Hinweise, dass auch hier, je nach den Einwirkungsbedingungen, zwei Isomere gewonnen werden. Dieselben können auch als stabile und labile Form unterschieden werden, denn die eine ist direct in die andere überführbar. Das stabile Isomere

ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln zwar nicht gerade schwer, aber doch bedeutend schwerer löslich, als das labile. Ersteres schmilzt bei 145° , letzteres bei 125° unter Zersetzung. Das bisher beschriebene Oxim, für welches der Schmelzpunkt 135° angegeben ist, besteht im Wesentlichen aus der stabilen Form. Durch die Analyse ist es bereits bestätigt, dass beide Oxime einheitliche Individuen darstellen. Ueber ihre z. Th. sehr merkwürdigen Umwandlungen soll erst später berichtet werden. Auch die Amide der Phenylglyoxylsäure, über welche in der chemischen Literatur einige auffallende Beobachtungen niedergelegt sind, sollen in diese Untersuchung hineingezogen werden. Endlich wird auch an den nicht in der Parastellung substituirten Derivaten des Benzophenonoxims sowie an den Oximen der Benzoylbenzoesäuren $C_6H_5 \cdot (C(NO H) \cdot C_6H_4 COOH)$ untersucht, ob, beziehentlich in welcher Weise die Stellung der Substituenten im Benzolring die Existenz und das Verhalten von stereochemisch-isomeren Stickstoffverbindungen beeinflusst.

Zürich, den 5. Juli 1890.

363. Alfred Werner: Ueber ein zweites Benzoïnoxim.

(Eingegangen am 2. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Hypothese von Victor Meyer und K. Auwers macht zur Erklärung der isomeren Oxime des Benzils die Voraussetzung, dass die Radicale NOH , C_6H_5 , und O nahezu gleicher electro-chemischer Art seien; denn nur in diesem Falle könnten verschiedene stabile Gleichgewichtslagen d. h. wirkliche Isomere existiren. Man sollte hiernach annehmen, dass durch Aenderung des electrischen Charakters in einer der Gruppen die Ursache, also auch die Existenz derartiger Isomeren aufgehoben würde, während dies nach der Theorie der Stereochemie des Stickstoffs nicht der Fall zu sein braucht.

Derartige Körper, welche sich vom Benzil durch Veränderung einer der erwähnten Gruppen ableiten sind das Benzoïn und das Desoxybenzoïn.

Ich habe zunächst das Benzoïn auf seine Fähigkeit, isomere Oxime zu bilden, bereits vor mehreren Monaten mit Erfolg untersucht.

Bei den bis jetzt angewandten Methoden zur Darstellung des längst bekannten Benzoïnoxims wurde immer in der Wärme gearbeitet; man erhitzte entweder von vorn herein das Hydroxylamin mit dem