

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

Benzoïn, oder beendigte den Process durch Verdampfen des Alkohols auf dem Wasserbade. Da in diesen beiden Fällen das Oxim vom Schmp. 151° erhalten wird, so war zu erwarten, dass ein isomeres Oxim, wenn ein solches überhaupt existirte, nur durch eine Reaction bei gewöhnlicher Temperatur und in alkalischer Lösung erhalten werden würde, wie dies ja auch beim Benzil der Fall ist. Der Versuch hat diese Voraussetzung vollständig bestätigt.

1 Molekül Benzoïn wird in heissem Alkohol gelöst und durch schnelles Abkühlen wieder ausgeschieden, um dasselbe möglichst fein zu vertheilen. Man verdünnt mit der 3fachen Menge Wassers, giebt eine Lösung von 1 Molekül salzsaurem Hydroxylamin, mit Natriumcarbonat neutralisirt und zu dieser Mischung noch eine Lösung von 1 Molekül Natronhydrat hinzu. Lässt man das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so löst sich das Benzoïn langsam auf und ist nach 2 bis 3tägigem Stehen völlig verschwunden. Man giesst nun in viel Wasser, säuert mit Essigsäure an und erhält eine milchige Ausscheidung, die nach 1—2tägigem Stehen an einem kühlen Ort zu Krystallaggregaten erstarrt; abfiltrirt und getrocknet schmilzt das Rohproduct unscharf zwischen 90—110°. Man überschichtet dasselbe mit wenig Aether, welches die Hauptmenge auflöst und wenig einer krystallisirten Substanz zurücklässt. Letztere schmilzt nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 151°, ist somit gewöhnliches Benzoïnoxim. Die ätherische Lösung lässt man verdunsten, nimmt den öligen Rückstand in Alkohol auf, fällt mit Wasser aus, und behandelt das langsam erstarrende Product noch 2 bis 3 mal in derselben Weise. So erhält man zum Schluss schöne weisse Nadelchen, die bei 95° erweichen und bei 98—99° vollständig geschmolzen sind.

Die Analyse dieses Körpers ergab die Zusammensetzung des Benzoïnoxims.

	Berechnet	Gefunden		
	für $C_{14}H_2O_{13}N$	I.	II.	III.
N	6.17	6.6	6.13	— pCt.
C	74.0	—	—	74.2 «
H	5.7	—	—	6.0 «

Dasselbe ist also dem gewöhnlichen Benzoïnoxim isomer und werde als β -Benzoïnoxim bezeichnet.

Zur Bestimmung der Meoleculargrösse wurden vergleichende Bestimmungen beider Oxime nach der Methode von Raoult ausgeführt.

Gewöhnliches oder α -Benzoïnoxim, Schmp. 151°.

Angewandtes Lösungsmittel 18.23 g Eisessig, Schmp. 14.5°. Erstarrungspunkt 4.04° (nach der willkürlichen Scala eines Beckmannschen in $\frac{1}{100}$ Grade getheilten Thermometer).

Angewandte Substanz	Erstarrungspunkt	Erniedrigung	Gefundenes Moleculargewicht
0.1925	3.85	0.19	219
0.273	3.775	0.265	219
0.3245	3.71	0.33	216

Neues oder β -Benzoïnoxim, Schmp. 98–99°.
 Angewandtes Lösungsmittel 17.57 g Eisessig, Schmp. 14.5°.
 Erstarrungspunkt 4.04.

Angewandte Substanz	Erstarrungspunkt	Erniedrigung	Gefundenes Moleculargewicht
0.1857	3.87	0.17	233
0.2412	3.81	0.23	231
0.295	3.755	0.285	229

Berechnetes Moleculargewicht 227.

Es ist somit auch die Moleculargrösse dieselbe wie die des gewöhnlichen Oxims. Waren noch Zweifel vorhanden über die Natur der Substanz, so wurden dieselben durch die weitere Untersuchung vollständig beseitigt.

Spaltung des β -Benzoïnoxims.

Dampft man das neue Oxim mit alkoholischer Salzsäure ein, so scheiden sich schöne Nadelchen ab. Dieselben schmelzen beim Umkrystallisiren aus Alkohol scharf bei 137°, sind somit regenerirtes Benzoïn.

Das Filtrat reducirt äusserst stark Fehling'sche Lösung, enthält somit Hydroxylamin. Durch diese Spaltung ist somit übereinstimmend mit der Analyse und der Moleculargewichtsbestimmung die Natur des neuen Körpers als Benzoïnoxim erwiesen.

Umlagerung des β -Benzoïnoxims vom Schmp. 99° in α -Benzoïnoxim vom Schmp. 151°.

Diese Umlagerung des labilen Isomeren in das stabile erfolgt bedeutend schwieriger als bei den analogen Benziloximen. Beim Erhitzen desselben mit Benzol auf 160° zersetzt es sich nahezu vollständig; das Reactionsprodukt riecht sehr stark nach Benzaldehyd.

Auch durch Erhitzen mit Alkohol auf 180° erhielt man zuerst nur ein süsslich riechendes Oel; beim längeren Stehen desselben schied sich ein wenig einer festen Substanz ab, welche nach Waschen mit

Benzol bei 147° schmolz, somit wahrscheinlich unreines α -Benzoïn-oxim (vom Schmp. 151°) darstellte. Etwas reichlicher entsteht dasselbe, wenn man das β -Oxim in wasserfreiem Aether auflöst und trockenes Salzsäuregas einleitet; man erhält einen Niederschlag, welcher mit Natriumcarbonatlösung gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt den Schmp. 151° des α -Oxims zeigt. Aber auch so ist die Umlagerung nicht glatt; im Aether bleibt eine Substanz gelöst, welche wahrscheinlich das Produkt einer weiteren Veränderung, wohl der Beckmann'schen Umlagerung ist.

Am besten lässt sich das β -Oxim in das α -Derivat umwandeln durch längeres Kochen mit wässrigem Alkohol, wobei ein geringer Zusatz von Alkali die Umlagerung zu begünstigen scheint. Nach 2 bis 3 stündigem Kochen lässt man erkalten, giesst in viel Wasser und säuert mit etwas Essigsäure an. Das ausgeschiedene Produkt erstarrt nach einiger Zeit und liefert aus Alkohol umkrystallisirt erhebliche Mengen des α -Oxims vom Schmp. 151°. Ueber die Derivate der beiden Benzoïnoxime wird später berichtet werden.

364. Alfred Werner: Ueber zwei stereochemisch isomere Derivate des Furfuraldoxims.

(Eingegangen am 9. Juli; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der nahen Verwandtschaft zwischen Benzaldehyd und Furfurol war es möglich, dass die stickstoffhaltigen Derivate mit Doppelbindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff ähnliche Isomerieverhältnisse in der Furfuranreihe zeigen könnten, wie solche in der aromatischen durch Beckmann entdeckt worden sind; es wären also speciell 2 isomere Furfuraldoxime an sich oder auch in gewissen Derivaten denkbar.

Nun hat der Versuch diese Erwartung allerdings insofern nicht voll bestätigt, als trotz vielfach abgeänderter Versuche unter den verschiedensten Bedingungen stets nur immer ein und dasselbe Furfuraldoxim gewonnen werden konnte; indessen ist dabei doch wenigstens eine Thatsache aufgefunden worden, welche auf die Existenz derartiger Isomerien unter gewissen Bedingungen hinweist.

Versuche zur Umlagerung von Furfuraldoxim in ätherischer Lösung durch Salzsäure liefern zunächst ein Chlorhydrat in Form glänzender Blättchen vom Schmelzpunkt 115°. Aus diesem erhält man durch Natriumcarbonat ein Product, welches nach einmaligem Umkrystallisiren aus Ligroin scharf bei 89° schmilzt. Das