

Benzol bei 147° schmolz, somit wahrscheinlich unreines  $\alpha$ -Benzoïn-oxim (vom Schmp. 151°) darstellte. Etwas reichlicher entsteht dasselbe, wenn man das  $\beta$ -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  $\alpha$ -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  $\beta$ -Oxim in das  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bei der nahen Verwandtschaft zwischen Benzaldehyd und Furfural 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

Furfuraldoxim lässt sich also nicht wie das Benzaldoxim umwandeln. Ebenso wenig gelingt dies durch Erhitzen mit Alkohol, d. i. nach der Methode, die in der Benzilreihe zum Ziele führt. Furfuraldoxim blieb nach sechsständigem Erhitzen auf 100°, 160° und schliesslich sogar 180° völlig unverändert.

Versuche zur directen Darstellung eines isomeren Furfuraldoxims schienen mit Rücksicht auf eine Notiz von Odernheimer<sup>1)</sup> mehr Aussicht auf Erfolg zu haben. Darnach soll aus Furfurol durch Einwirkung alkalischer Hydroxylaminlösung bei gewöhnlicher Temperatur erst ein zwischen 45—56° schmelzendes Product erhalten werden, welches sodann durch öfteres Umkrystallisiren, Schmelzen u. s. w. in das gewöhnliche Oxim übergehe. Allein nach der Vorschrift von Odernheimer konnte ebenfalls niemals ein anderes als das gewöhnliche Furfuraldoxim beobachtet werden, und bei zehn verschiedenartig modificirten Versuchen fand sich keine Andeutung, welche auf die Existenz des isomeren Aldoxims hätte schliessen lassen.

#### Benzyläther des Furfuraldoxims.

Die Benzylirung wurde ausgeführt nach Japp und Klingemann. Nachdem der Alkohol verdampft war, wurde der Rückstand mit Wasser gewaschen, in Aether aufgenommen, getrocknet und zur Krystallisation gestellt. Man erhielt flache, stark glänzende Blättchen, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt 88° zeigten und einen Benzyläther des Aldoxims darstellen:

Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>11</sub> NO	Gefunden
N 7.2	7.5 7.6 pCt.

Um zu entscheiden, ob das Benzyl an Sauerstoff oder Stickstoff gebunden sei, wurde das Verhalten gegen Jodwasserstoff untersucht. Wenn man die Jodwasserstoffsäure auf den Benzyläther giesst, so verflüssigt sich derselbe zunächst, erstarrt aber nach kurzer Zeit zu einer krystallinischen Masse, wahrscheinlich des Jodides. Kocht man mit Jodwasserstoff, so ist kein Geruch nach Benzyljodid wahrzunehmen; also liegt kein Sauerstoffäther vor. Nunmehr wurde mit der Säure auf 180° erhitzt und dann auf bekannte Weise die entstandene Base durch Ueberführung in ihren Harnstoff mit Benzylamin identificirt. Immerhin wurde nur eine geringe Menge desselben gewonnen. Dass der fragliche Aether indess wirklich, analog seinem Verhalten, ein Stickstoffäther ist, wurde durch seine directe Synthese aus Furfurol und β-Benzylhydroxylamin sicher bewiesen. Diese Base wurde aus dem N-Isobenzaldoximbenzyläther gewonnen, und bei dieser Gelegenheit zugleich das noch nicht angegebene Moleculargewicht des letzteren

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2988.

Esters nach Raoult in Eisessiglösung bestimmt. Gefunden wurde es zu 206, 216 und 217; die der Formel  $C_6H_5C \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} N - C_7H_7$  entsprechende Zahl beträgt 211.

Das durch Spaltung dieses Aethers erhaltene  $\beta$ -Benzylhydroxylaminchlorhydrat vom Schmelzpunkt  $110^\circ$  wurde in wässriger Lösung mit Soda neutralisirt, mit der berechneten Menge Furfurol und dann mit Alkohol bis zur Klärung der Flüssigkeit versetzt. Nach mehrstündigem Stehen fiel durch Wasser ein rasch erstarrendes Oel nieder; dasselbe wurde aus Aether und dann aus Alkohol vom Schmelzpunkt  $87^\circ$  erhalten; seine flachen, prismenartigen Blätter verhielten sich auch im polarisirten Licht genau wie die Krystalle des durch Benzylirung des Furfuraldoxims erhaltenen Productes, d. i. beide stellen denselben Stickstoffäther von der Structurformel  $C_4H_3O - CH - NC_7H_7$  dar.

Derselbe zeigt nun eine merkwürdige Umlagerung in ein Isomeres, und zwar durch Salzsäure in ätherischer Lösung. Hierbei entsteht zunächst beim Einleiten des trockenen Chlorwasserstoffs ein halbfestes Chlorhydrat, und aus diesem nach Abgiessen des Aethers beim Zerlegen mit wässriger Sodalösung eine weisse, in Nadelchen krystallisirende Substanz. Dieselbe wird aus Aether in langen, glänzenden Nadeln vom scharfen Schmelzpunkt  $65^\circ$  erhalten.

Die Stickstoffbestimmung ergab denselben Werth, welcher dem ursprünglichen Benzyläther zukommt:

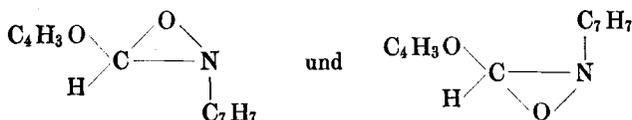
Ber. für $C_{12}H_{11}NO$	Gefunden
N 7.2	7.65 pCt.

Lässt man diese anfangs vollständig durchsichtigen Nadeln einige Zeit, etwa 24—48 Stunden, stehen, so sind sie trübe geworden und schmelzen alsdann ebenso scharf bei  $88^\circ$ , also genau wie der ursprüngliche Benzyläther und krystallisirt man nunmehr aus Aether um, so erhält man auch die flachen Blätter dieses ersten Aethers zurück. Diese Umwandlung des bei  $88^\circ$  schmelzenden Benzyläthers durch das salzsaure Salz hindurch in eine Substanz von gleicher Zusammensetzung, aber verschiedenem Schmelzpunkt ( $65^\circ$ ), sowie die Rückverwandlung der letzteren in den ursprünglichen Benzyläther kann an derselben Probe immer wieder ausgeführt werden. Dasselbe gilt ferner sowohl für den durch Benzylirung erhaltenen als auch für den aus  $\beta$ -Benzylhydroxylamin dargestellten Benzyläther.

Man könnte nun diese eigenthümliche Umwandlungsfähigkeit des Stickstoffbenzyläthers des Furfuraldoxims auf Dimorphie zurückführen, wie solche ja auch beim Benzophenon auftritt. Die nadelförmige, niedriger schmelzende Modification entsteht aber durch ein umkehrbaren Process, der bei analogen Körpern, d. i. den Aldoximen und

deren Sauerstoffäthern, Umlagerung in geometrische Isomere bewirkt. Auch erinnert die Unbeständigkeit der 2. Modification ausserordentlich an den leichten Uebergang der Isobenzaldoximderivate in Aldoximderivate.

Ich glaube deshalb annehmen zu dürfen, dass hier geometrisch isomere Stickstoffbenzyläther des Furfuraldoxims vorliegen, welche durch folgende Formelbilder dargestellt werden:



Von Wichtigkeit ist diese Beobachtung für die Theorie deshalb, weil damit zum ersten Male Verschiedenheit bei structuridentischen Stickstoffäthern von Oximen constatirt ist; es lässt sich erwarten, dass man auch in anderen Fällen auf ähnliche Weise zu gleichen Resultaten gelangen wird.

Zürich, im Juli 1890.

### 365. A. Hantzsch: Ueber den Eintritt der Halogene in das Molekül des Acetessigäthers.

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

Die Frage, ob zuerst die Methylengruppe oder die Methylgruppe des Acetessigäthers und seiner Monalkylderivate durch Chlor und durch Brom bei directer Einwirkung vertreten werde, ist trotz zahlreicher hierauf bezüglicher Versuche bisher immer noch nicht endgiltig erledigt. Nach den meisten älteren Angaben verhalten sich Chlor und Brom hierbei nicht gleichartig: ersteres substituirt zuerst die Wasserstoffatome des Methylens, letzteres zuerst diejenigen des Methyls. Diese Thatfachen sind bis vor kurzem auch im Allgemeinen für richtig gehalten worden. Neuerdings will indessen Schönbrodt<sup>1)</sup> aus Kupferacetessigäther nicht nur durch Chlor den gewöhnlichen Chloracetessigäther, sondern auch durch Brom den gewöhnlichen Bromacetessigäther erhalten haben; dem letzteren wird danach nicht die Formel  $\text{CH}_2\text{Br} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOR}$ , sondern die Formel  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{COOR}$  zuertheilt. Andererseits entsteht nach

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 253, 168.