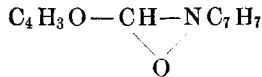


441. Robert Behrend und Ernst König:
 Ueber zwei verschiedene Modificationen des Paranitrobenzyl-
 isobenzaldoxims.

[Mittheilung aus dem I. chemischen Laboratorium der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 8. August.)

Vor Kurzem¹⁾ veröffentlichte A. Werner die Beobachtung, dass der bei 88° schmelzende Benzyläther des Furfuraldoxims



durch Behandlung mit ätherischer Salzsäure in einen isomeren Aether vom Schmelzpunkt 65° übergeht, welcher sich seinerseits leicht in den bei 88° schmelzenden Aether zurückverwandelt. Werner vermuthet, dass es sich hier um das Vorliegen stereochemisch-isomerer Verbindungen handelt. Seine Mittheilung veranlasst uns, kurz über eine ganz ähnliche Beobachtung zu berichten, die wir vor einiger Zeit gelegentlich der Oxydation alkylsubstituierter Hydroxylamine gemacht haben.

Bei der Oxydation des β -Benzylparanitrobenzylhydroxylamins²⁾ $\text{N}(\text{C}_7\text{H}_7)(\text{C}_7\text{H}_5\text{NO}_2)\text{OH}$ mit Ferridcyankalium entstehen zwei verschiedene Verbindungen. Krystallisirt man das Product aus Alkohol um, so gewinnt man zunächst breite glänzende, gelblich gefärbte Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 117—118° liegt. Dieselben stellen den Benzyläther des Isoparanitrobenzaldoxims^{*)} dar.

Berechnet		Gefunden
für $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 - \text{CH} - \text{NC}_7\text{H}_7$	$\begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$	
C	65.60	65.47 pCt.
H	4.69	4.73 »
N	10.97	11.22 »

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2336.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 257, 245.

^{*)} Anmerkung. Wir möchten den Vorschlag machen, für die beiden Benzaldoxime, bis die Constitution des β -Benzaldoxims endgültig festgestellt sein wird, die von Beckmann gebrauchte Bezeichnung α - und β -Benzaldoxim beizubehalten, für die structurisomere Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH} - \text{NH}$,



die ja den an Stickstoff alkylirten Aethern unzweifelhaft zu Grunde liegt, und möglicherweise mit β -Benzaldoxim identisch ist, den Namen Isobenzaldoxim zu benutzen.

Beim Erwärmen mit Salzsäure wird der Aether glatt in *p*-Nitrobenzaldehyd und β -Benzylhydroxylamin gespalten. Umgekehrt lässt er sich aus den Spaltungsproducten wiederherstellen, wenn man dieselben in alkoholischer Lösung zusammenbringt.

Als zweites Product der Oxydation des Benzylnitrobenzylhydroxylamins scheiden sich aus den alkoholischen Mutterlaugen vom Benzylisonitrobenzaldoxim warzenförmige Aggregate undeutlich begrenzter Blättchen ab, deren Schmelzpunkt bei 92.5—93.5° liegt. Erhitzt man dieselben mit Salzsäure, so erhält man Benzaldehyd, *p*-Nitrobenzaldehyd, β -Benzylhydroxylamin und β -Nitrobenzylhydroxylamin. Durch dieses Verhalten wird es wahrscheinlich gemacht, dass der bei 93° schmelzende Körper eine Doppelverbindung von Benzylisonitrobenzaldoxim und Nitrobenzylisobenzaldoxim darstellt. In der That erhält man, wenn man gleiche Theile der synthetisch dargestellten Verbindungen in alkoholischer Lösung zusammenbringt, ausschliesslich die Warzen vom Schmelzpunkt 93°, welcher sich beim Umkrystallisiren aus verschiedenen Lösungsmitteln nicht ändert. In Eisessiglösung ist die Doppelverbindung vollständig dissociirt; das Moleculargewicht wurde mit Hülfe des Beckmann'schen Apparates gleich 269 und 282 gefunden, während sich für $C_{14}H_{12}N_2O_3$ 256 berechnet. Wenn man die Eisessiglösung mit Wasser oder Aether fällt, erhält man die weitaus grösste Menge der Verbindung vom Schmelzpunkt 93° wieder. Ein kleiner Theil geht allerdings in Folge secundärer Umsetzung in Nitrobenzylisonitrobenzaldoxim (Schmelzpunkt 226—228° unter Zersetzung) und Benzylisobenzaldoxim über.

Das für die synthetischen Versuche nöthige *p*-Nitrobenzylisobenzaldoxim wurde durch Zusammenbringen von salzsaurem β -Nitrobenzylhydroxylamin¹⁾ mit Benzaldehyd in alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Natriumbicarbonat leicht in der berechneten Menge erhalten.

Die Analyse eines bei 106—112° schmelzenden, in Blättchen krystallisirten Productes ergab folgende Zahlen:

Berechnet		Gefunden
für $C_6H_5CH-N-C_7H_5NO_2$		
	O	
C	65.60	65.45 pCt.
H	4.69	4.71 »
N	10.97	10.99 »

Das rohe aus der alkoholischen Lösung durch Wasser gefällte Product erweicht bei 100° und schmilzt bei 104—106°. Nach dem

¹⁾ Es sei hier erwähnt, dass das reine β -Paranitrobenzylhydroxylamin bei 122—125° schmilzt, und nicht, wie in den Annalen der Chemie 257, 243 angegeben bei 112°.

Erstarren liegt der Schmelzpunkt unscharf bei 107—112°. Löst man den Körper in kaltem Chloroform und überschichtet mit Aether oder Petroläther, so scheiden sich Blättchen ab, die bei 105—106° schmelzen. Nach dem Erstarren schmilzt die Substanz auch hier wieder zwischen 107—112°.

Löst man dagegen in warmem Alkohol, so krystallisiren beim Erkalten zunächst spröde Nadeln, denen sich allmählich Blättchen zugesellen, welche allmählich die Nadeln völlig aufzehren. Rein erhält man die Nadeln, wenn man in möglichst wenig heissem Alkohol löst und dann rasch abkühlt. Die so gewonnenen Nadeln schmelzen bei 113.5—114.5°, nach dem Erstarren wieder unscharf zwischen 107° bis 112°. Es scheint sich somit beim Erstarren des Schmelzflusses immer dasselbe Gemisch der beiden Modificationen zu bilden. In trockenem Zustande aufbewahrt, behalten die Nadeln Form und Schmelzpunkt unverändert bei, lässt man sie dagegen in der alkoholischen Lösung stehen, so verwandeln sie sich allmählich vollständig in Blättchen, deren Schmelzpunkt unscharf zwischen 106—112° liegt.

Aus den reinen Nadeln kann man durch Lösen in kaltem Chloroform und Ueberschichten mit Aether wieder die bei 105—106° schmelzenden Blättchen erhalten und aus diesen durch schnelles Abkühlen einer concentrirten alkoholischen Lösung die bei 114° schmelzenden Nadeln.

Der Vorgang stellt sich dem von Werner am Benzylisofarfaraldoxim beobachteten als völliges Analogon an die Seite. Die Art der Isomerie würde man mit einem gebräuchlichen Ausdruck als »physikalische« bezeichnen. Dass physikalische Isomerie wenigstens in vielen Fällen in letzter Linie auf eine verschiedenartige Anordnung der Atome im Molekül zurückzuführen ist, kann wohl nicht bezweifelt werden. Auch wir möchten Werner darin beipflichten, dass es in den von uns beobachteten Fällen wahrscheinlich die verschiedene räumliche Configuration der Gruppe

$$\begin{array}{c} \diagup \text{C} - \text{N} - \diagright \\ | \\ \text{O} \end{array}$$
 ist, welche das Auftreten

der verschiedenen, so leicht in einander überführbaren Modificationen die betreffenden Verbindungen bedingt. Eines strengen Beweises ermangelt diese Ansicht allerdings zur Zeit noch.

Leipzig, den 7. August 1890.