

Process« hervorzuheben, dass viel weniger die Moleculargrösse, deren Einfluss übrigens damit nicht bestritten werden soll, sondern vielmehr die allerdings noch ganz unbekannte räumliche Configuration der Radicale das wesentliche ursächliche Moment für die Existenzfähigkeit der in Rede stehenden Isomerien ist. Denn, um nur ein Beispiel anzuführen, das Oxim des Benzaldehyds besteht in zwei, das des Acetophenons nur in einer Form, trotzdem letzteres an Stelle des Aldehydwasserstoffs das grössere Methyl enthält.

Die Darstellung Kehrman's auf S. 138 seiner Abhandlung, wonach Werner und ich nicht selbständig darauf gekommen zu sein scheinen, dass räumliche Lagerungsverhältnisse das Auftreten oder Fehlen stereochemischer Isomerie veranlassen können, ist zwar, wie die Fussnote auf S. 1248 unserer Abhandlung ¹⁾ zeigt, nicht ganz correct; allein ich lege auf eine Prioritätsfrage in vorliegendem Falle kaum einen Werth; es ist wohl gegenwärtig stillschweigend von allen Seiten allgemein angenommen, dass die räumliche Configuration der Moleküle ihr Verhalten in weitestem Sinne beeinflusst.

Zürich, im August 1890.

447. A. Hantzsch: Zur Kenntniss der Condensationsproducte aromatischer Aldehyde mit aromatischen Aminen.

(Eingegangen am 15. August.)

Diese Condensationsproducte, deren bekanntester Repräsentant das Benzylidenanilin $\text{C}_6\text{H}_5 \begin{matrix} \text{H}_5 \\ \text{H} \end{matrix} > \text{C} = \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ ist, sollten mit den analog aus aromatischen Aldehyden und Hydroxylamin gebildeten Producten, also mit den Aldoximen verglichen und daraufhin untersucht werden, ob sie gleich diesen vielleicht in einer isomeren Form auftreten oder sich in eine solche umlagern können. Diese Versuche waren allerdings bisher ganz vergeblich, haben aber doch einige mittheilenswerthe Ergebnisse geliefert.

1. Versuche zur Umlagerung des Benzylidenanilins in eine isomere Form wurden zunächst nach Analogie der bekannten Umwandlung des plansymmetrischen Tolandibromids in das axial-symmetrische Isomere, d. i. durch Vermittelung des Broms, unternommen: es konnte vielleicht zuerst ein Additionsproduct (dem Tolan-

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1243.

tetrabromid entsprechend) und aus diesem durch Entziehung von Brom ein von dem ursprünglichen verschiedenes Benzylidenanilin entstehen.

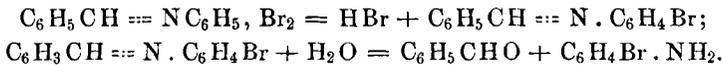
Dibromid des Benzylidenanilins $C_6H_5CH = N \cdot C_6H_5, Br_2$.

Brom wirkt auf Benzylidenanilin direct äusserst heftig ein. Lässt man eine Lösung von Brom in Schwefelkohlenstoff zu einer Lösung von Benzylidenanilin in Benzol zutropfen, so fällt unter augenblicklicher Entfärbung, aber ohne dass auch nur eine Spur Bromwasserstoff entweiche, sofort eine gelbe, scheinbar amorphe Substanz aus, welche das Additionsproduct darstellt. Dasselbe schmilzt, rasch abgesehen und über Chlorcalcium getrocknet, nicht ganz scharf und unter Zersetzung bei 142° , und zersetzt sich bereits beim Stehen, besonders an feuchter Luft allmählich unter Verbreitung des Geruches nach Benzaldehyd. Wendet man zu seiner Darstellung gleichmolekulare Mengen seiner Componenten an, so zeigt das in quantitativer Ausbeute entstandene Product bei der sofort ausgeführten Analyse annähernd die Zusammensetzung des Dibromids:

	Ber. für $C_{13}H_{11}NBr_2$	Gefunden
Br	48.3	48.9 pCt.

Allein bei Zusatz von mehr Brom steigt auch der Bromgehalt des Niederschlages, so dass wahrscheinlich auch ein — allerdings noch viel unbeständigeres — Tetrabromid existirt.

Das Benzylidendibromid löst sich in Aether, Benzol und Wasser gar nicht, sehr schwer in kaltem Eisessig und nur etwas leichter in kaltem Alkohol. Beim Erwärmen mit Alkohol zersetzt es sich sehr leicht, lässt sich aber daraus auch zum Theil unverändert und alsdann in Form kleiner Nadelchen krystallisirt erhalten. Ueberhaupt spaltet sich das Dibromid sehr leicht, regenerirt hierbei indess meist nicht Benzylidenanilin, sondern zerfällt vorwiegend in Benzaldehyd und Parabromanilin, wahrscheinlich unter vorheriger Bildung des Condensationsproductes dieser beiden Spaltungsproducte:



Diese Reaction erfolgt durch wässriges Ammoniak, Natriumcarbonat und Natriumacetat, am glattesten aber beim Zusammenbringen des Dibromids mit einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat und beim Erwärmen mit freiem Pyridin. Beim Verdunsten der Lösungen und nachherigem Zusatz von Wasser fällt eine Krystallmasse aus, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 63° schmilzt, bromhaltig ist und sich in verdünnten Säuren löst, also nur Parabromanilin sein kann.

Auch Reductionsmittel entzogen dem Dibromid immer nur Bromwasserstoff, und nie Brom. Trägt man es in Natriumbisulfit oder

auch in wässrige schweflige Säure ein, so verwandelt sich die gelbe Masse allmählich in ein weisses, krystallinisches Pulver; dasselbe enthält aber nicht nur Brom, sondern auch Schwefel, und ist jedenfalls das dem von Schiff¹⁾ zuerst beobachteten sonderbaren Additionsproduct von Benzylidenanilin mit schwefliger Säure: $2\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO} + 2\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{SO}_2$ analoge Derivat des Parabromanilins. Die Substanz zeigt auch vollständig das von Schiff beschriebene Verhalten: sie ist in heissem Wasser leicht löslich, krystallisirt in Nadeln vom Schmelzpunkt $124-125^\circ$, reagirt neutral und entwickelt erst beim anhaltenden Kochen mit verdünnten Säuren neben schwefliger Säure Benzaldehyd, mit verdünnten Alkalien auch Bromanilin.

Dem Benzylidenanilindibromid ist sicher ganz analog ein von Mazzara²⁾ auf dieselbe Weise aus Paratoluidin erhaltenes Bromderivat, obgleich dasselbe nicht als ein Additionsproduct, sondern als ein Substitutionsproduct von der Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH} = \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_2\text{CH}_3$ aufgeführt wird.

Auch ein Jodadditionsproduct des Benzylidenanilins wird mit Leichtigkeit, am besten durch Vermischen der Benzollösungen der Componenten, erhalten. Es krystallisirt in deutlich ausgebildeten, dunkelbraunen Nadeln, welche gegen 110° unter Zersetzung schmelzen, bei der Behandlung mit Pyridin kein jodirtes Anilin erzeugen und bei der Reduction das ursprüngliche Benzylidenanilin zurückbilden.

Das bereits bekannte Chlorhydrat des Benzylidenanilins, welches mit Wasser sofort in Benzaldehyd und salzsaures Anilin zerfällt, liefert beim Eintragen in eine Lösung von Kaliumcarbonat ebenfalls nur das unveränderte Ausgangsmaterial zurück.

Dass die Versuche zur Umlagerung des Benzylidenanilins in ein Isomeres von vornherein wenig Aussicht auf Erfolg haben mussten, dass hier die Verhältnisse doch wesentlich anders liegen, als bei dem oben angeführten Beispiel der Tolanbromide, lässt sich leicht zeigen, soll aber zur Vermeidung von Weitläufigkeiten unterbleiben.

2. Versuche, aus substituirten Benzaldehyden und substituirten Anilinen zwei verschiedene Producte zu erzeugen, welche den von Bischoff entdeckten stereo-isomeren Dinitrostilbenen³⁾ zu vergleichen gewesen wären, sind ebenso erfolglos geblieben und daher nur ganz kurz anzudeuten.

Metanitrobenzaldehyd und Metanitrilanilin vereinigen sich beim Erwärmen ihrer alkoholischen Lösungen zu einem Körper von der Formel $\text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2 \text{N} > \text{C} = \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{NO}_2$, welcher sich auch bei ver-

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. **210**, 128.

²⁾ Jahresber. f. Chem. 1880, 560.

³⁾ Diese Berichte **XXI**, 2070.

schiedenartig ausgeführter fractionirter Krystallisation als einheitlich erwies und bei 153° schmolz. Symmetrisches Tribromanilin und Trinitranilin (Pikramid) lassen sich überhaupt nicht mit Benzaldehyd condensiren. Auch alle ähnlichen Versuche mit dem leicht veränderlichen Imidchlorid $\text{C}_6\text{H}_5\text{Cl} > \text{C} = \text{N C}_6\text{H}_5$ sind fehlgeschlagen.

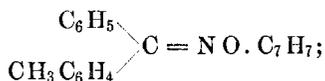
Die Ausführung dieser bereits im Wintersemester beendigten Versuche habe ich noch Hru. Dr. E. Hagenbach zu verdanken.

448. A. Hantzsch: Die stereochemisch - isomeren Oxime des *p*-Tolylphenylketons.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 15. August.)

Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf *p*-Tolylphenylketon entstehen, wie ich vor Kurzem mitgetheilt habe ¹⁾, zwei stereochemisch isomere Oxime, welche durch ihre verschiedene Löslichkeit in Essigsäure von einander getrennt werden können: ein schwerer lösliches = α -Oxim vom Schmelzpunkt 154° und ein leichter lösliches = β -Oxim vom Schmelzpunkt 115—116°. Beide Oxime liefern zwei verschiedene Benzyläther von derselben Constitution



dieselben sind also ebenfalls stereochemisch isomer.

Dass sich das höher schmelzende Oxim beim Erhitzen mit einer alkoholischen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin auf 140° in das niedriger schmelzende Isomere umwandelt, wurde ebenfalls bereits kurz angegeben. Diese Umlagerung des α -Oxims in das β -Oxim erfordert noch einige Bemerkungen. Zunächst ist festgestellt worden, dass diese Reaction auch ohne Anwesenheit von Hydroxylamin, also nur durch Erhitzen der alkoholischen Lösung des α -Oxims, allerdings unter erheblicher Zersetzung und Rückbildung von Keton, vor sich geht. Damit wird die Angabe von Auwers ²⁾ berichtigt, wonach »dieser Versuch, wie zu erwarten war, negativ verlaufen« sollte.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2325.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 403.