

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.

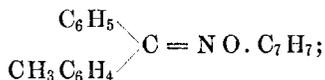
Die Ausführung dieser bereits im Wintersemester beendigten Versuche habe ich noch Hru. Dr. E. Hagenbach zu verdanken.

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.

Am besten vollzieht sich die betr. Umlagerung, wenn man die dem Oxim gleiche Gewichtsmenge von Hydroxylaminchlorhydrat anwendet. Keinesfalls ist sie aber vollständig; denn wenn man reines α -Oxim vom Schmelzpunkt 154° verwendet hat, so schmilzt das in der erwähnten Weise behandelte, direct auskrystallisirte Product allerdings unter 120° , indess nur unscharf und unter Bildung einer trüben Flüssigkeit; und in Uebereinstimmung mit dieser Beobachtung lässt es sich auch durch fractionirte Fällung seiner Eisessig-Lösung mit Wasser in α - und β -Oxim zerlegen, wobei freilich ersteres nur in geringer Menge vorhanden ist. Verschiedenartig abgeänderte Versuche, das α -Oxim vollständig glatt in das β -Derivat umzulagern, hatten keinen Erfolg. Trotzdem geht aus denselben natürlich hervor, dass das β -Oxim die bei höherer Temperatur begünstigtere Configuration darstellt, und dementsprechend wird auch bei der directen Behandlung des Tolyphenylketons mit Hydroxylamin in alkalischer Lösung um so mehr β -Oxim erhalten, je mehr man bei diesem Prozesse erwärmt.

Auch über die Benzyläther, wenigstens über denjenigen des β -Oxims, sind einige Nachträge zu machen. Wie damals bemerkt, ätherificirt sich das β -Oxim mit Benzylchlorid nur langsam und unvollständig; der so erhaltene Benzyläther erstarrte nur schwierig und schmolz nicht ganz scharf bei $45-47^{\circ}$. Viel glatter und nahezu vollständig verläuft der Process mit Benzylbromid, und liefert auch einen viel leichter krystallisirenden Aether; derselbe lässt sich am besten aus Amylalkohol umkrystallisiren und schmilzt alsdann scharf und constant bei 51° . Im Unterschiede von dem bei 85° schmelzenden α -Benzyläther, dem er im Uebrigen sehr ähnlich ist, löst er sich in kaltem Alkohol erheblich leichter und krystallisirt daraus nicht wie der α -Aether, in grossen durchsichtigen Nadeln, sondern in feinen, seideglänzenden Nadelchen. Während der noch unreine β -Benzyläther beim Aufkochen mit Wasser, zur Vertreibung des Benzylchlorids, einmal hierbei in den α -Aether übergegangen war, bleibt der reine β -Aether beim Erhitzen mit Wasser oder Alkohol, und auch beim Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung völlig unverändert.

Sehr merkwürdig und gerade entgegengesetzt wie die freien Oxime verhalten sich die Acetylderivate derselben. Das α -Acetylderivat ist bereits von Auwers beschrieben; es krystallisirt, und zwar sehr leicht aus der Lösung des α -Oxims in Essigsäureanhydrid in Form glänzender Prismen vom Schmelzpunkt $124-125^{\circ}$, ist völlig unzersetzt in Alkohol löslich und regenerirt mit Alkali schon in der Kälte das α -Oxim vom Schmelzpunkt 154° .

Löst man das β -Oxim unter gleichen Bedingungen in Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur, so scheidet sich zunächst gar

nichts ab, und erst beim starken Eindunsten — unter Vermeidung jeder Erwärmung — krystallisirt das

Acetylderivat des β -Oxims.

Die Krystalle desselben sind zwar denen des α -Isomeren recht ähnlich, unterscheiden sich indessen von den letzteren doch ganz deutlich dadurch, dass die pinakoidische Begrenzungsfläche der Prismen viel schiefer angesetzt ist, die Nadeln des β -Acetylkörpers also viel spitzer erscheinen. Die direct abgepresste und mit etwas Wasser gewaschene Substanz besass allerdings genau die Zusammensetzung des acetylrirten Oxims:

Ber. für $C_8H_5 \cdot CN(OCOCH_3) \cdot C_7H_7$	Gefunden
N 5.53	5.61 pCt.

Allein es ist nahezu unmöglich, dieselbe völlig zu reinigen und von constanten Eigenschaften zu erhalten: das β -Acetylderivat geht bei den Reinigungsversuchen allmählich, gewissermaassen unter den Händen des Untersuchenden, in das α -Acetylderivat über, und zwar je nach den Bedingungen mehr oder minder rasch.

Der Schmelzpunkt des analysirten Productes, wie überhaupt aller rein und einheitlich aussehenden Präparate liegt zwischen 118° und 122° , also nur wenig unter dem des α -Derivates vom Schmelzpunkt 124 — 125° . Er ist auch stets unscharf, was wahrscheinlich durch partielle Umwandlung in dieses Isomere bedingt ist. In Eisessig ist das β -Derivat viel leichter löslich als das der α -Reihe, und lässt sich daraus in den meisten Fällen unverändert wieder erhalten; aber auch hier wurde bisweilen, ohne dass indessen die genaueren Bedingungen angegeben werden konnten, beobachtet, dass statt der spitzen, leichter löslichen Nadelchen die stumpferen Krystalle des schwerer löslichen α -Acetylkörpers erschienen; ja, in zwei Fällen bildete sich bei Acetylrirung des β -Oxims direct das Acetylderivat des α -Oxims. Diese Umwandlung erfolgt viel leichter in alkoholischer Lösung; fast augenblicklich beim Erwärmen, allmählich aber auch sogar bei gewöhnlicher Temperatur. So z. B. wurde bei einer derartig umkrystallisirten Probe des β -Acetylkörpers zuerst ein sehr tiefer, unter 60° liegender Schmelzpunkt beobachtet, wie er dem Gemische der beiden Acetylivate zukommt und erst bei weiterer »Reinigung« erschien das reine α -Derivat vom Schmelzpunkt 124 — 125° .

Da sich dieser Uebergang indess an den Acetylkörpern direct, wegen ihrer grossen Aehnlichkeit und nahe bei einander liegenden Schmelzpunkte, nicht genügend scharf beobachten liess, so wurden aus denselben die Oxime zurückgebildet und verglichen. Auch hierbei entstand aus einem mit reinem β -Oxim vom Schmelzpunkt 115 bis 116° bereiteten Acetylkörper nach dem Umkrystallisiren aus

warmem Alkohol durch Fällung mit Natronlauge sogleich ein über 140° schmelzendes Product, also ein bereits ziemlich reines α -Oxim.

Diese hier mitgetheilten, allerdings sehr merkwürdigen, weil an den übrigen stereochemisch isomeren Oximen bisher noch nie beobachteten Erscheinungen erklären auch, warum Auwers das β -Oxim übersehen hat. Derselbe beobachtete bei dem direct dargestellten Oxim zwar auch keinen scharfen Schmelzpunkt, führte derartige Producte aber in die Acetylderivate über, krystallisirte dieselben aus Alkohol um, und musste daher auch aus dem β -Oxim das nach ihm ausschliesslich vorhandene α -Oxim erhalten.

Ganz ähnlich wie die Acetylkörper scheinen sich auch die Additionsproducte der beiden Oxime mit Phenylisocyanat zu verhalten. Durch Behandlung von α - und von β -Oxim mit diesem Reagens entstehen in absolut ätherischer oder benzolischer Lösung ursprünglich Fällungen, welche etwas verschiedenes Aussehen und Löslichkeit besitzen. Allein beide Producte geben beim Umkrystallisiren aus heissem Alkohol, der einzigen Flüssigkeit, in der sie einigermaassen löslich sind, ein und denselben gegen 180° schmelzenden Körper. Dass derselbe dem α -Oxim zugehört, dass also auch hier das β -Derivat in das α -Derivat umgewandelt worden ist, geht daraus hervor, dass das aus dem β -Oxim erzeugte Product beim Zerlegen mit Natron — was erst durch anhaltendes Kochen in wässrig-alkoholischer Lösung eintrat — und beim nachherigen Fällen mit Säure ein Oxim regenerirte, welches direct abgepresst über 140° , und nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol über 150° schmolz — also reines α -Oxim darstellte.

Nach diesen Untersuchungen lassen sich also die beiden stereochemisch isomeren Phenyltolylketoxime in einander umwandeln: Liegen die freien Oxime vor, so lässt sich das α - in das β -Derivat überführen, ein Process, der in dieser Form freilich weder vollständig noch umkehrbar ist; sind umgekehrt die Acetyl-Derivate oder die Additionsproducte mit Phenylecyanat vorhanden, so können die Derivate des β -Oxims in die des α -Oxims verwandelt werden; und zwar so vollständig und so leicht, dass man die ersteren kaum in reinem Zustande zu isoliren vermag.

Diese merkwürdige Reaction wird indess im Allgemeinen nur für solche Derivate des β -Tolylphenylketoxims gelten, bei welchen in der Formel $C_6H_5.CNOX.C_6H_4CH_3$ dieses X einen negativen Substituenten bedeutet; denn für $X = CH_2C_6H_5$, d. i. in Form der Benzyläther sind ja beide Isomere stabil, und der β -Aether nur sehr schwierig in den α -Aether überführbar.

Ferner beachte man, dass bei allen bisher bekannten raumisomeren Oximen, und gerade auch bei denen des Parabrombenzo-

phenons¹⁾, die Acetylderivate und auch die Additionsproducte mit Phenylisocyanat viel beständiger sind. Man wird daher das abweichende Verhalten der Oxime des in *p*-Stellung methylieren Benzophenons (des *p*-Tolylphenylketoxims) jedenfalls auf den bereits mehrfach hervor-gehobenen hemmenden Einfluss des Methyls zurückzuführen haben.

Endlich sind die Beziehungen zwischen diesen beiden Isomeren noch in einer Hinsicht von Interesse; sie zeigen, dass sich die isomeren Aldoxime und Ketoxime (speciell also auch die Benzaldoxime und die Benziloxime) hinsichtlich ihrer Umwandlungsfähigkeit nicht principiell, sondern nur graduell unterscheiden. Es lassen sich nicht nur stereoisomere Aldoxime, sondern auch stereoisomere Ketoxime gegenseitig in einander umwandeln, und damit wird wohl auch bei den anfänglichen Gegnern unserer Auffassung der letzte Zweifel an der Gleichheit der Isomerie der Benzaldoxime und der übrigen raum-isomeren Oxime schwinden.

Auch bei diesen Versuchen bin ich durch Hrn. Dr. C. Hoffmann sehr wesentlich unterstützt worden; ich spreche demselben hierfür meinen besten Dank aus.

Zürich, im August 1890.

449. Friedrich Kraft: Zur Frage des »asymmetrischen Stickstoffatoms«.

(Eingegangen am 15. August.)

Nach der Hypothese von Hantzsch und Werner erschien es als möglich, obgleich nicht als nothwendig, dass auch in gewissen Derivaten der Form

die drei an Stickstoff gebundenen Radicale mit

dem Stickstoffatom selbst nicht in einer Ebene liegen und dass daher solche Körper in zwei geometrisch isomeren, vielleicht nur durch entgegengesetzt gleiches Drehungsvermögen unterschiedenen Formen existiren könnten. Auf Anregung von Hrn. Prof. Hantzsch unternahm ich die experimentelle Prüfung dieser Frage nach der Existenz des »asymmetrischen Stickstoffatoms«, oder richtiger, eines in Bezug auf das Stickstoffatom asymmetrischen Atomcomplexes von der Form NXYZ. Meine Untersuchungen sollten sich erstrecken: erstens auf

¹⁾ Auwers und V. Meyer, diese Berichte XXIII, 2063.