

Schon heute will ich erwähnen, dass der Dampf von Methyl- und Aethylalkohol, ebenso von Aethyläther mit der grössten Leichtigkeit dissociirt wird. 100 ccm der bei 100° vergasteten Verbindungen liefern in 5 Minuten etwa 50—60 ccm Gas, welches sich beim Abkühlen der Röhre nicht mehr verdichtet. Auch Benzolgas wird unter reichlicher Ausscheidung von Kohle in ein farblos durchsichtiges Gas verwandelt, welches bei gewöhnlicher Temperatur nicht flüssig wird. Diese Erscheinungen verdienen ein eingehenderes Studium, als ich ihnen bislang zu widmen im Stande gewesen bin.

Schliesslich ist es mir eine angenehme Pflicht, HHrn. Dr. G. Pulvermacher und Dr. A. Kuhlwein, Assistenten am hiesigen chemischen Laboratorium, für die mir bei dieser Arbeit geleistete treffliche Hilfe meinen besten Dank auszusprechen. Auch möchte ich nicht unerwähnt lassen, wie sehr ich Hrn. Dr. Walth. Wolff, für freundliche Betheiligung bei einigen der beschriebenen Versuche verbunden bin.

551. Ernst Beckmann: Zur Kenntniss der Aldoxime. VI.

[Fortsetzung von S. 1692, Bd. XXIII dieser Berichte.]

(Eingegangen am 13. November.)

Salicylaldoxim¹⁾.

Die bei α -Benzaldoxim und α -Anisaldoxim vorhandene Fähigkeit durch Säuren in eine neue Modification überzugehen, findet sich nicht bei allen Aldoximen. Zum Beispiel hat sich Salicylaldoxim gegen umlagernde Agentien selbst bei erhöhter Temperatur seither widerstandsfähig erwiesen. Gleichwohl ist es aber möglich, ausser einem α -Benzyläther, welcher wie bei Benzaldoxim und Anisaldoxim durch Benzylirung entsteht, einen β -Aether zu erhalten, wenn man Salicylaldehyd mit β -Benzylhydroxylamin behandelt. Es wäre wohl etwas gewagt, aus dem Umstande, dass ein Stickstoffäther existirt, während eine Umwandlung in β -Oxim bis jetzt nicht gelungen ist, folgern zu wollen, dass dieses eine andere Constitution als der Stickstoffäther besitzt.

¹⁾ Bei Ausführung der folgenden Versuche mit Salicylaldoxim, deren Ergebnisse ich bereits vor längerer Zeit (diese Berichte XXII, 1597) kurz erwähnt habe, bin ich von Hrn. Dr. P. Wegerhoff unterstützt worden.

Auch das Glyoxim zeigte sich im Gegensatz zu Diphenylglyoxim zu Umlagerungen nicht geneigt und vor Kurzem hat Werner ¹⁾ nachgewiesen, dass Furfuraldoxim ebenfalls eine sehr stabile Verbindung ist.

Hiernach erscheint es nicht mehr auffallend, wenn die Ketoxime, welchen der typische Aldehydwasserstoff fehlt, unter den gewöhnlichen Bedingungen eine Umlagerung in β -Verbindung nicht erfahren.

Salicylaldoxim.

Wird das nach Lach ²⁾ dargestellte Salicylaldoxim (Schmelzpunkt 57°) in ätherischer Lösung mit Salzsäure gefällt, und das erhaltene Chlorhydrat wie oben angegeben behandelt, so erhält man, wie auch schon Lach angiebt, das gewöhnliche Oxim mit allen seinen Eigenschaften zurück. Längeres Stehenlassen einer mit Salzsäure gesättigten Essigsäurelösung führt zum gleichen Resultat. Zusatz von Essigsäureanhydrid ändert das Ergebniss nur in soweit, als zunächst z. Th. acetylrte Körper entstehen, aus denen durch Natronlauge das gewöhnliche Oxim regenerirt wird.

1. α -Benzyläther.

a) Durch Benzylirung des α -Salicylaldoxims. — Obgleich auf 1 Molekül Oxim 2 Moleküle Natriumalkoholat und 2 Moleküle Benzylchlorid zur Verwendung kamen und eine Zeit lang auf dem Wasserbade erwärmt wurde, resultirte der normale α -Aether.

Auf Wasserzusatz geht bereits aus dem alkalischen Gemisch neben Benzylchlorid ein Theil des Benzyläthers in Aether über und erstarrt nach dem Eindunsten der Lösung allmählich in langen Nadeln. Die Hauptmenge erhält man durch erneutes Ausschütteln mit Aether nach dem Ansäuern als ein bald erstarrendes Oel. Der rohe Aether schmilzt bei 58—60°, wiederholtes Umkrystallisiren aus mässig erwärmtem Alkohol, worin er sich nicht allzu leicht löst, liefert ihn in farblosen feinen weichen verfilzten Nadelchen vom Schmelzpunkt 62—63°.

Analyse:

0.2360 g Substanz gaben 12 ccm feuchten Stickstoff bei 11° C. und 759 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für C ₁₄ H ₁₃ O ₂ N
N	6.06	6.16 pCt.

b) Aus Salicylaldehyd und α -Benzylhydroxylamin. — Genau derselbe Aether entsteht durch Erhitzen einer alkoholischen Lösung von Salicylaldehyd mit salzsaurem α -Benzylhydroxylamin und Natriumbicarbonat. Dabei bleibt die Flüssigkeit fast farblos.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2336.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1780.

2. β -Benzyläther.

Wiederholt man den vorigen Versuch unter Anwendung von β -Benzylhydroxylamin, so färbt sich die Flüssigkeit zunächst gelb und wird beim Erhitzen grüngelb. Nach dem Zusatz von Wasser extrahirt Aether ein braungelbes bald erstarrendes Oel. Durch UmkrySTALLISIREN aus wässrigem Alkohol werden rechteckige, glänzende schwach gelblich gefärbte Täfelchen vom Schmelzpunkt 99—100° erhalten. Analyse:

0.159 g Substanz gaben 8.5 ccm feuchten Stickstoff bei 18° C. und 759 mm Druck.

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{13}O_2N$
N	6.16	6.16 pCt.

Verhalten der Benzaldoxime gegen Phenylisocyanat.

Bereits in meiner letzten Mittheilung habe ich darauf hingedeutet, dass mir die Schlüsse, welche Goldschmidt aus seinen Phenylcyanatversuchen gezogen hat, auf Grund eigener neuer Beobachtungen nicht einwandfrei erscheinen.

Verwendetes Phenylcyanat.

Das zu meinen Versuchen verwendete, nach der Methode von Hentschel¹⁾ dargestellte Phenylcyanat war vollkommen rein, ging innerhalb eines Grades (zwischen 161 und 162° uncorr.) als wasserhelle Flüssigkeit über und enthielt keine Spur von Salzsäure. In seinem Verhalten gegenüber den Benzaldoximen stimmte es völlig überein mit einem nach Kühn und Liebert²⁾ aus Phenylsenföl und Quecksilberoxyd, also bei Ausschluss von Salzsäure erhaltenen Producte.

Die inzwischen von Goldschmidt³⁾ mit Bezugnahme auf eine private Mittheilung an Hrn. Prof. Hantzsch ausgesprochene Vermuthung, dass sich meine abweichenden Ergebnisse aus einem Salzsäuregehalt des Hentschel'schen Phenylcyanats erklären dürften, trifft somit nicht zu. In der erwähnten Mittheilung war mein Präparat als chlorfrei bezeichnet.

Versuche mit β -Benzaldoxim.

Carbanilidproduct I (neu, Schmelzpunkt 74°).

Wird zu einer Lösung von 1 Molekül β -Benzaldoxim in der 12—14fachen Gewichtsmenge absoluten Aethers etwas weniger als 1 Molekül Phenylcyanat, welches in wenig Aether gelöst ist, bei etwa

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1284.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 1536.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 2179.

+ 5° hinzugefügt, so entsteht augenblicklich ein reichlicher schneeweisser Niederschlag, welcher durchweg aus mikroskopischen, scharf-umgrenzten, quadratischen Täfelchen besteht. Das Phenylcyanat wird hier mit auffallender Schnelligkeit völlig gebunden.

Durch Aufgiessen auf Thon und Nachwaschen mit etwas kaltem Aether erhält man den neuen Körper sofort rein und geruchlos. Derselbe schmilzt bei 74—75° unter Gasentwicklung und ist mit der von Goldschmidt erhaltenen, bei 94° schmelzenden Substanz isomer.

Zusammensetzung.

Da Benzaldoxim C_7H_7NO und Phenylcyanat C_7H_5NO sich in der procentischen Zusammensetzung nur wenig unterscheiden, habe ich abweichend von Goldschmidt die Menge des angelagerten Phenylcyanates nicht nur durch die Elementaranalyse sondern auch durch Bestimmungen des Molekulargewichtes und der Spaltungsproducte ermittelt, welche der Körper mit Alkalien lieferte.

Analyse:

0.1600 g Substanz ergaben bei 10° und 760 mm Druck 16.3 ccm feuchten Stickstoff entsprechend 12.20 pCt. Die Theorie verlangt für $C_{14}H_{12}N_2O_2$: N = 11.67 pCt.

Molekulargewicht in Benzol. Constante 50.

Procente auf 100°	Erniedrigung	Molekulargewicht	Normalwerth
	a) Lösen in der Kälte.		
0.332	0.068	244	240
0.370	0.077	240	—
	b) Lösen in der Wärme.		
1.12	0.230	243	—
2.25	0.477	236	—

Spaltung mit verdünnter Kalilauge.

Beim Kochen mit verdünnter Kalilauge wird das vorhandene Phenylcyanat in Form von Anilin, Kohlensäure und Diphenylharnstoff wieder abgespalten und kann aus letzteren beiden Substanzen annähernd quantitativ bestimmt werden.

0.9936 g Substanz ergaben direct 0.1707 g Kohlensäure
und 0.0500 g Diphenylharnstoff = 0.0104 g »
0.1811 g Kohlensäure

Carbanilidobenzaldoxim nach molecularem Verhältniss der beiden Componenten zusammengesetzt verlangt auf 240 g 44 g Kohlensäure. Demnach waren für 0.9936 g Substanz 0.1822 g Kohlensäure zu erwarten.

Carbanilidoprodukt II

(von Goldschmidt¹⁾ beschrieben, Schmp. 94°).

Darstellung. Man übergiesst 1 Molekül β -Benzaldoxim mit dem mehrfachen Gewicht reinen Benzols, fügt etwas weniger als 1 Molekül Phenylcyanat hinzu und erwärmt mässig bis zur Lösung. Beim Erkalten und Eindunsten krystallisiren blendend weisse, seidenglänzende, zarte, verfilzte Nadeln aus, welche nach dem Waschen mit etwas Benzol sofort rein sind, und in Uebereinstimmung mit Goldschmidt's Angabe bei 94° unter Gasentwicklung schmelzen.

Die Moleculargewichtsbestimmung und die Spaltung mit Kalilauge führte zu denselben Ergebnissen wie beim Carbanilidoprodukt I.

In Uebereinstimmung mit Goldschmidt's Angabe sind also die Bestandtheile von je 1 Mol. Aldoxim und Phenylcyanat auch in dem Product II enthalten.

Moleculargewicht.

Procente auf 100 ⁰	Erniedrigung	Moleculargewicht	Normalwerth
	a) Benzol,		
0.85	0,167	254	240
	b) Eisessig. Constante 39.		
0.64	0.102	245	—
1.54	0.250	240	—

Spaltung mit verdünnter Kalilauge. 0.5549 g Substanz ergaben 0.0872 g Kohlensäure und eine geringe Menge Diphenylharnstoff (nicht wägbare). Die Theorie verlangt 0.1016 g Kohlensäure.

Umlagerung von Product I in Product II.

Dass Goldschmidt die erwähnte Substanz, Product I, nicht beobachtet hat, ist wohl auf ihre Fähigkeit zurückzuführen, sich leicht in den von ihm gefundenen Körper vom Schmelzpunkt 94° umzuwandeln.

In Aether, Petroläther, Benzol sind die bei 74° schmelzenden Blättchen in der Kälte nur schwer löslich. Ubergiesst man aber die feinpulvrige Substanz mit einer zur Lösung in der Kälte bei weitem nicht ausreichenden Menge Lösungsmittel z. B. von Benzol und erwärmt sodann allmählich, so tritt bei einem bestimmten Zeitpunkt fast plötzlich völlige Lösung ein.

Beim Eindunsten der Lösung wird aber nicht der ursprüngliche Körper zurückerhalten, statt seiner krystallisiren die Goldschmidt'schen seidenglänzenden, zarten, verfilzten Nadelchen vom Schmelzpunkt 94° aus.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 3112.

Man könnte versucht sein, beide Körper für physikalische Modificationen zu halten, welche nur im festen Zustand bestehen und gleich den Benzophenonen durch Lösung oder Verdampfung ihre Verschiedenheit einbüßen.

Indess lässt sich zeigen, dass der neue Körper zunächst unverändert in Lösung geht. Uebergiesst man denselben unter Abkühlen mit Aether oder leichtsiedendem Petroläther, filtrirt nach kurzem Schütteln vom Ungelösten ab und dunstet eine nicht zu grosse Menge der Lösung in der Kälte rasch ein, so krystallisiren wieder die Täfelchen aus Schmelzpunkt $74-80^{\circ}$.

Grössere Mengen der Lösung liefern zunächst die Blättchen, später die Nadelchen; dass sich das Carbanilidoprodukt II ausschliesslich bilden muss, wenn β -Oxim und Phenylcyanat entsprechend der Darstellungsvorschrift in der Wärme auf einander wirken, ist hier nach verständlich.

Um das Moleculargewicht des Carbanilidoproductes I nach Raoult zu ermitteln, habe ich die Substanz in Benzol bei dessen Gefrier-temperatur gelöst und ohne Verzug den Gefrierpunct der Lösung bestimmt (Versuch a) Seite 3322). Da unter diesen Umständen die Temperatur sofort völlig constant erhalten und das gefundene Moleculargewicht mit demjenigen des Carbanilidoproductes II übereinstimmend gefunden wurde, darf man wohl annehmen, dass beide Körper dieselbe Moleculargrösse besitzen.

In Folge der Schwerlöslichkeit des Productes I kann bei diesem nur mit geringen Concentrationen gearbeitet werden. Diese erscheinen aber in Anbetracht der jetzt erreichbaren Genauigkeit der Bestimmungen nach neuerdings verbessertem Verfahren genügend.

Bei den weiterhin mitgetheilten Bestimmungen (Versuch b, S. 3322), wo grössere Mengen Substanz durch Erwärmen gelöst wurden, war in der Lösung bereits das Product II gebildet. Dessen grössere Löslichkeit gestattet Concentrationen bis zu 2.5 pCt.

Aus dem Gleichbleiben der Moleculargewichte ist ersichtlich, dass sich diese Umwandlung ohne merkliches Auftreten von Spaltungsproducten vollzieht.

Eine Rückbildung des Carbanilidoproductes I aus seinem Um-lagerungsproduct ist niemals beobachtet worden.

Weiteres Verhalten der Carbanilidoproducte.

1. Gegen Phenylcyanat.

In Folge der von mir nicht bezweifelten Beobachtung Goldschmidt's¹⁾, dass die bei 94° schmelzende Substanz durch Phenylcyanat leicht in das Carbanilidoprodukt des α -Benzaldoxims um-

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2179.

gelagert werde, habe ich anfänglich einen Ueberschuss des betreffenden Agens immer vermieden.

Erst nachdem Goldschmidt diese Umlagerung auf einen Salzsäuregehalt seines Phenylcyanats zurückführte, brachte ich bei der Darstellung überschüssiges Phenylcyanat zur Verwendung.

Dasselbe veränderte keines der beiden Carbanilidoproducte. Aus dem bleibenden Geruch nach Phenylcyanat liess sich entnehmen, dass dieses nicht weiter in die Verbindung eingetreten war.

2. Gegen verdünnte Natronlauge.

Die beiden Carbanilidoproducte zeigen gegen verdünnte Natronlauge ein zwar ähnliches, aber nicht übereinstimmendes Verhalten.

α) Product I. Schmelzpunkt 74°.

Schüttelt man das frisch dargestellte Product I mit der 40fachen Menge fünfprocentiger Natronlauge (4fache theoretische Menge), so geht dasselbe binnen 5—10 Minuten in Lösung unter Hinterlassung einer geringen Menge Diphenylharnstoff vom Schmelzpunkt 232°. Die Flüssigkeit zeigt alsbald den Geruch nach Benzonitril, jedoch kommt es zu keiner sichtbaren Abscheidung desselben.

Filtrirt man durch ein nasses Filter und leitet Kohlensäure ein, so wird reichlich β -Benzaldoxim gefällt. Dasselbe schmolz bei 120—130°, löste sich völlig in heissem Wasser und krystallisirte daraus beim Erkalten in den charakteristischen feinen Nadeln. Aus seiner ätherischen Lösung fällte Phenylcyanat in der Kälte das Carbanilidoproduct I vom Schmelzpunkt 74° und dieses gab beim Umkrystallisiren aus warmem Aether den isomeren Körper vom Schmelzpunkt 94°.

Das Filtrat vom β -Benzaldoxim gab an Aether reichlich Anilin ab.

Bei längerer Einwirkung der Natronlauge wird das Benzonitril in Benzoëssäure und Ammon zersetzt, die Flüssigkeit entwickelt den Geruch nach Ammon, sowie nach einer Spur Carbylamin.

Für die folgende annähernde Bestimmung der Zersetzungsproducte wurde es für zweckmäfsig erachtet, den Uebergang des Benzonitrils in Benzoëssäure abzuwarten.

Versuch:

1.6950 g Substanz und 67.8 g Natronlauge gaben 0.08 g Diphenylharnstoff, 0.32 g β -Benzaldoxim (durch Kohlensäure gefällt), 0.39 g Anilin, 0.156 g Benzoëssäure.

β) Product II. Schmelzpunkt 94° C.

Wird das Product II als feines Pulver mit Natronlauge genau wie Product I behandelt, so tritt auch hier alsbald der Geruch nach Benzonitril auf, jedoch erfolgt die Lösung viel langsamer. Selbst nach mehreren Stunden ist noch ein beträchtlicher Antheil fester Sub-

stanz vorhanden. Nach 12 Stunden findet man statt derselben eine reichliche ölige Abscheidung von Benzonitril. Diphenylharnstoff tritt nur in Spuren auf. Das Benzonitril habe ich ebenso wie früher¹⁾ durch Ueberführung in Benzenylamidoxim identificirt. Zur Abtrennung von etwas Oxim bewährte sich wieder die angegebene fractionirte Fällung der ätherischen Lösung mit Salzsäure. Aus der alkalischen vom Benzonitril abfiltrirten Flüssigkeit fällt durch Kohlensäure ebenfalls β -Benzaldoxim aus, doch in weit geringerer Menge. Seine Identificirung geschah wie oben mit dem gleichen Erfolge. Aus dem Filtrat extrahirt Aether wiederum Anilin. Bei längerer Einwirkung der Natronlauge geht das Benzonitril unter denselben Erscheinungen wie oben in Lösung.

Versuch:

1.696 g Substanz und 67.84 g Natronlauge ergaben nach Lösung des Benzonnitrils eine Spur Diphenylharnstoff, 0.06 g β -Benzaldoxim (abfiltrirt), 0.44 g Anilin, 0.27 g Benzoëssäure.

Die mitgetheilten Zahlen sollen nur die sich schon aus dem blossen Augenschein ergebenden Thatsachen erhärten, dass aus dem Product I β -Benzaldoxim, aus dem Product II Benzonitril in grösserer Menge entsteht. Nach diesen Ergebnissen dürfte eine chemische Verschiedenheit der Carbanilidoprodacte wahrscheinlich sein. Von Goldschmidt wird das Auftreten von Benzonitril beim Zersetzen seines Productes mit Natronlauge nicht erwähnt.

3. Umlagerung durch Säuren.

Wenn man die beiden Carbanilidoprodacte mit Aether oder Benzol überschichtet und etwas Salzsäuregas hinzuleitet, so werden sie alsbald, wie Goldschmidt dies für den bei 94° schmelzenden Körper bereits nachgewiesen hat, in die bei 134° schmelzende Substanz umgewandelt, welche auch aus α -Benzaldoxim durch Phenylcyanat entsteht.

Bei der oben (Seite 3322, Versuch b) mitgetheilten Bestimmung des Moleculargewichts in Eisessig und dem folgenden freiwilligen Eindunsten der Lösung hatte sich die Substanz ebenfalls in das höher schmelzende Isomere umgelagert. Die normal gefundenen Zahlen deuten auch hier darauf hin, dass bei der Umlagerung Spaltungsproducte nicht auftreten.

Versuche mit α -Benzaldoxim.

Zu den auffallenden Unterschieden, welche das α -Benzaldoxim gegenüber der β -Verbindung zeigt, tritt in dem verschiedenen Verhalten gegenüber Phenylcyanat ein weiterer hinzu.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 433.

Während sich β -Benzaldoxim in ätherischer Lösung mit Phenylcyanat sofort zu einem schwerlöslichen Carbanilidoprodukt vereinigt, wirkt auf α -Benzaldoxim in Aether oder Benzol das Phenylcyanat auffallend langsam ein. Der Geruch des Reagens bleibt erhalten und bei etwa $+5^{\circ}$ beginnt erst nach 15—20 Minuten eine Abscheidung des in Nadeln krystallisirenden, bereits von Goldschmidt beschriebenen, bei 135° schmelzenden Products.

Die Bestimmung des Moleculargewichtes bestätigt die Goldschmidt'sche Annahme, dass wiederum moleculare Mengen der Agentien sich vereinigt haben.

Moleculargewichtsbestimmung.

Molekulargewicht in Eisessig. Constante = 39.

Procentgehalt auf 100 ^o	Erniedrigung	Moleculargewicht	Normalwerth
1.01	0.160	246	240
1.60	0.250	250	—
2.24	0.340	257	—

Durch Einwirkung kalter 5procentiger Natronlauge wird die Substanz nur sehr langsam angegriffen. Der Geruch nach Benzonitril tritt hier nicht auf. Sättigt man nach mehrtägigem Stehen die alkalische Flüssigkeit mit Kohlensäure, so scheidet sich öliges Oxim ab. Beim Ansäuern mit Schwefelsäure erhält man eine äusserst geringe Menge von Benzoësäure.

Lange Zeit hindurch habe ich mich durch ein eigenthümliches und nicht vermuthetes Verhalten des α -Benzaldoxims über den wahren Sachverhalt getäuscht.

Meine Präparate von α -Oxim haben mit Phenylcyanat in Benzol zunächst reichliche, undeutlich krystallinische Fällungen eines bei etwa 75° schmelzenden Körpers ergeben und erst nach einiger Zeit trat neben diesen unter Ansteigen des Schmelzpunktes der bei 135° schmelzende Körper auf.

Das Auftreten von β -Oxim bei der Zersetzung der niedrig schmelzenden Substanz mit Natronlauge legte den Verdacht der Verunreinigung des α -Oxims mit β -Oxim nahe.

Da α -Oxim mit Natriumalkoholat eine in Alkohol schwerlösliche Verbindung bildet, im Gegensatz zum β -Oxim, glaubte ich mich, wie früher schon angegeben¹⁾, durch Behandlung mit Natriumalkoholatlösung vor β -Oxim sichern zu können.

¹⁾ Diese B richte XXIII, 1685.

Trotz dieser vermuthlichen Reinigung wurde an den Erscheinungen nichts geändert.

Als aber Goldschmidt seine Angabe, dass der von ihm aus β -Oxim erhaltene Körper durch Phenylcyanat in das Carbanilidproduct des α -Oxims sich umlagere, nicht mehr aufrecht erhielt¹⁾, wurde auch dessen nachträgliche Bildung aus den erstentstehenden Fällungen zweifelhaft.

Es hat sich nun ergeben, dass die obigen, niedrig schmelzenden Producte der in solchem Maasse nicht vermutheten Unbeständigkeit des α -Oxims ihre Entstehung verdanken, und von β -Oxim herrührten.

Stellt man das α -Oxim nach dem von mir vor Kurzem angegebenen Verfahren²⁾ unter Vermeidung jeglicher Erwärmung dar, so resultirt ein Präparat, dessen ätherische Lösung mit Phenylcyanat erst nach einigen Minuten eine geringe Fällung liefert, welche mit dem Carbanilidproduct des β -Oxims identisch ist³⁾. Wird diese abfiltrirt, so bleibt die Lösung etwa 15 Minuten klar und nun beginnt die Krystallisation des Körpers vom Schmelzpunkt 135°. Schon beim blossen Aufbewahren steigert sich der Gehalt an β -Oxim und damit die Menge des erwähnten Niederschlags mehr und mehr; besonders beschleunigt wird die Umwandlung durch Erwärmen.

Da ich meine Präparate zur völligen Entfernung von Aether und Alkohol stets länger erwärmte, musste darin der Gehalt an β -Oxim ein relativ grosser sein und es ist klar, dass die in obiger Weise gereinigten Präparate durch die nachträgliche Erwärmung sich wieder theilweise in β -Oxim umwandelten.

Hiernach ist α -Benzaldoxim ebenso unbeständig wie die β -Verbindung. Eine Verunreinigung mit letzterer wird durch Zusatz von Phenylcyanat zur wasserfreien, ätherischen Lösung erkannt.

Bezüglich der Isomerieverhältnisse bei den in Rede stehenden Körpern wird man sich zur Zeit auf die Erörterung von Möglichkeiten beschränken müssen.

Goldschmidt sowie Hantzsch und Werner betonen so sehr die Strukturidentität der beiden bekannten Benzaldoxime, dass man glauben könnte, zwei strukturverschiedene Benzaldoxime wären mit stereochemischen Anschauungen⁴⁾ unvereinbar. Dass ist nun aber nicht der Fall und wenn ich für die beiden Benzaldoxime strukturverschiedene Formeln gegen meine ursprünglichen Hoffnungen und Wünsche habe bevorzugen müssen, so sind damit die am Beginn

¹⁾ Diese Berichte XXII, 2179.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 1684.

³⁾ Nach dem ursprünglichen Verfahren von Petraczek wurde ein weniger reines α -Benzaldoxim erhalten.

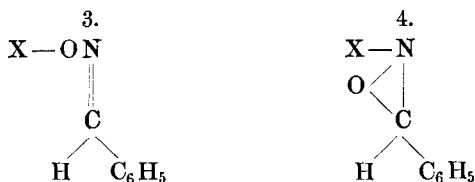
⁴⁾ Hantzsch und Werner, diese Berichte XXIII, 2764.

meiner Untersuchungen ausgesprochenen stereochemischen Ideen nicht¹⁾ für alle Zeiten aufgegeben worden.

Nach wie vor halte ich es nicht nur für denkbar, dass ausser den Aethern des α - und β -Oxims



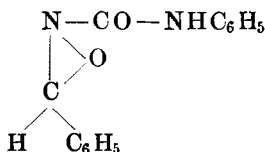
zwei die gleichen Strukturverschiedenheiten zeigende Benzaldoxime existiren, sondern sogar für denkbar, dass sowohl diese Aether wie die Oxime noch in je einer stereochemisch isomeren Form vorkommen:



Ob die Annahme, nach welcher die freien Oxime nur in den Formen 1 und 3 nicht aber in den Formen 2 und 4 vorkommen, immer zutrifft, lässt sich zunächst noch nicht übersehen.

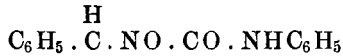
Wenn man nach dem Vorgang von Hantzsch und Werner sowie von Goldschmidt für die beiden bekannten Benzaldoxime die Typen 1 und 3 wählt, so ist die Zahl analog constituirter Carbanilidproducte auf zwei beschränkt, für ein drittes wären nur noch die von jenen strukturverschiedenen Typen 2 und 4 zur Verfügung. Will man aber in diese Typen das Carbanilidproduct I hinübernehmen, so würde auch wohl das nahe verwandte Product II dort unterzubringen sein. Dann müsste aber auch das β -Oxim selbst analoge Constitution besitzen oder es wäre zuzugeben, dass die Einführung von Phenylcyanat die gleichen Umlagerungen veranlassen könnte, welche bei der Alkyllirung möglich erscheinen.

Nun sind nach Goldschmidt Carbanilidproducte von der folgenden Constitution



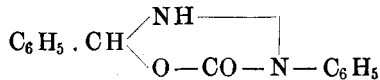
¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1253.

unvereinbar mit der leichten Abspaltbarkeit von Kohlensäure und Anilin durch verdünnte Natronlauge, auch hält er den Uebergang eines so constituirten Körpers in ein Carbanilidproduct des α -Benzaldoxims von der Constitution



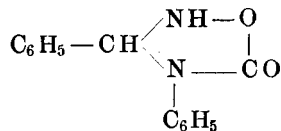
durch Einwirkung von Salzsäure nicht wohl für möglich.

Victor Meyer hat schon darauf hingedeutet, dass das Phenylcyanat sich möglicherweise in folgender oder ähnlicher Art anlagern könne

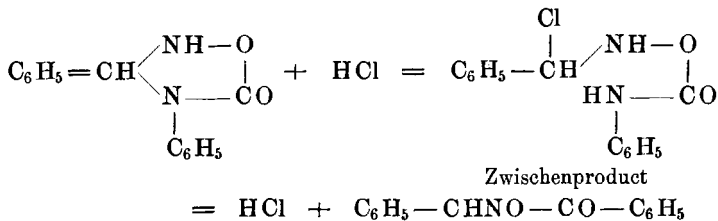


Später werde ich zeigen, dass Phenylcyanat auf β -Benzaldoximbenzyläther in der That in solchem Sinne zu reagiren vermag.

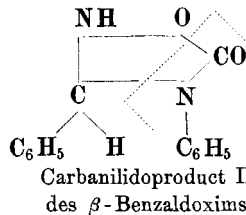
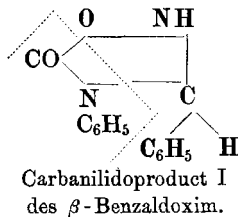
Wählt man statt der obigen die wenig abweichende Formel:



so erscheint sowohl die Umlagerung durch Salzsäure als auch die leichte Spaltbarkeit durch Alkalien erklärbar.



Der Umstand, dass Product I wenig, dagegen Product II viel Benzonitril liefert, wäre in bestem Einklang mit geometrischen Anschauungen, welche durch folgende Formeln wiedergegeben werden:



Auf die Labilität der hier angenommenen Ringe komme ich gelegentlich der Mittheilungen über β -Benzaldoximbenzyläther zurück. Dem Product I würde das gewöhnliche β -Benzaldoxim entsprechen.

Das dem Product II zu Grunde liegende Oxim zu isoliren dürfte infolge leichter Wasserabspaltung und Bildung von Benzonitril sehr schwierig sein.

Hiernach glaube ich, dass die Stereochemie des Stickstoffs in den isomeren Ketoximen von Hantzsch¹⁾ eine sicherere Grundlage gefunden hat als in den isomeren Aldoximen.

Hr. Dr. Voit, welcher mich bei diesen Versuchen mit Geschick und Umsicht unterstützt hat, spreche ich auch an dieser Stelle meinen Dank aus.

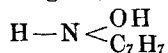
Leipzig. Univers.-Labor. von Hrn. Prof. W. Ostwald.

552. Ernst Beckmann: Zur Kenntniss der Aldoxime. VII.

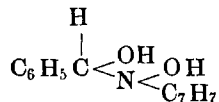
(Eingegangen am 13. November.)

β -Benzaldoximbenzyläther.

Durch meine früheren Untersuchungen ist nachgewiesen worden, dass im β -Benzaldoximbenzyläther das Benzyl direkt an Stickstoff gebunden ist. Bei der von mir ausgeführten Synthese aus Benzaldehyd und β -Benzylhydroxylamin²⁾, welchem letzteren nach Behrend's³⁾ Untersuchungen und den meinigen⁴⁾ die Constitution

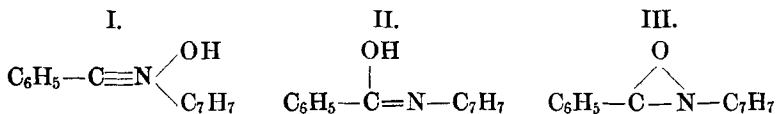


zukommt, dürfte durch eine einfache Zusammenlagerung intermediär folgende Verbindung entstehen:



aus welcher nun durch Wasserabspaltung der genannte Aether hervorgeht.

Je nach der Art, in welcher man sich den Wasseraustritt denkt, kommt man zu drei verschiedenen Formeln:



¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2325 und 2776.

²⁾ Diese Berichte XXII, 438.

³⁾ Diese Berichte XXII, 613.

⁴⁾ Diese Berichte XXII, 1531.