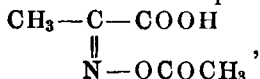


Das Acetylderivat der Oximidopropionsäure,



entsteht weit glatter durch Acetylchlorid, gegen welches es auch bedeutend beständiger ist. Man kann das Oxim durch Kochen, besser durch mehrstündiges Stehen mit Acetylchlorid, in Lösung bringen und erhält beim Verdunsten im Exsiccator einen farblosen, aber leicht sich röthenden Rückstand, welcher ähnlich wie das Oxim krystallisirt, indess, abgepresst und aus Aether umkrystallisirt, bereits bei 60° unter stürmischer Gasentwicklung vollkommen zerstört wird und mit Kaliumcarbonat schon bei 0° in Kohlensäure, Essigsäure und Acetonitril zerfällt, also beim Ausäthern der angesäuerten Lösung keinen festen Rückstand giebt.

|  |          |
|--|----------|
| Ber. für C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> NO <sub>4</sub> | Gefunden |
| N 9.7  | 9.8 pCt. |

Dadurch ist also für das Oxim der Brenztraubensäure, und damit wohl auch für die Oxime der übrigen  $\alpha$ -Ketonsäuren der Fettreihe, die  $\beta$ -Configuration erwiesen.

Ueber die Oxime von  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Ketonsäuren, sowie über die Oxime orthosubstituirt aromatischer Aldehyde wird demnächst berichtet werden.

Die hier mitgetheilten Versuche sind grösstentheils von Hrn. Dr. C. Hoffmann vollkommen selbstständig ausgeführt worden. Mit meinem besten Danke für seine werthvolle Unterstützung möchte ich nur noch die besondere Anerkennung der Umsicht und Gewandtheit verbinden, mit welcher Hr. Hoffmann die zum Theil nicht unerheblichen Schwierigkeiten bei der Untersuchung dieser bisweilen sehr empfindlichen Substanzen überwunden hat.

Zürich, im December 1890.

##### 5. A. Hantzsch: Ueber stereoisomere Ketoxime.

(Eingegangen am 29. Decbr. 1890; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

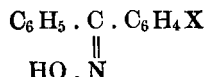
Gleich der vorhergehenden Mittheilung enthält auch die vorliegende nur experimentelle Belege zu der Abhandlung »über die Bestimmung der Configuration stereoisomerer Oxime«, und zwar als zweiter Theil, speciell die Versuche zur Stereochemie der Ketoxime. Sie behandelt verschiedene monosubstituirte Benzophenonoxime in ihren beiden stereoisomeren Formen, und vor Allem hinsichtlich ihres

Verhaltens bei der Beckmann'schen Umlagerung; sie liefert also das Material für die Thatsache, dass durch diese Reaction die Configuration der stereoisomeren Ketoxime bestimmt und zugleich die Entscheidung getroffen werden kann, welche Configuration dem stabilen und welche dem labilen Zustande entspricht.

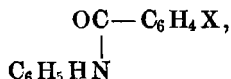
Von den früheren ausführlichen Entwicklungen werden nur die wichtigsten Ergebnisse zum besseren Verständniss des Folgenden nochmals kurz zusammengefasst:

Die stereoisomeren Ketoxime geben bei der Beckmann'schen Umlagerung structurisomere Säureanilide. Hierbei bleibt das vom Oximhydroxyl entfernte Radical an seinem Platze, während das ihm nähere an den Stickstoff wandert. Ferner liefern die stabilen Stereoisomeren stets glatt ein einziges Säureanilid, während die labilen Isomeren nur unter gewissen günstigen Bedingungen ausschliesslich das von dem vorigen verschiedene Säureanilid bilden, häufiger aber zugleich auch gewisse Mengen des aus stabilem Oxim gebildeten Anilids erzeugen. Schliesslich werde auch wiederholt, dass die Stereoisomeren mit Nachbarstellung des nicht substituirten Phenyls und des Hydroxyls als  $\alpha$ -Ketoxime und diejenigen mit Nachbarstellung des substituirten Phenyls und des Hydroxyls als  $\beta$ -Ketoxime bezeichnet werden sollen.

$\alpha$ -Ketoxime:



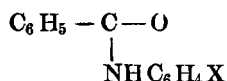
geben also, normal umgelagert, ein Säureanilid von der Form



und bei dessen Spaltung eine substituirte Benzoësäure und Anilin;



unter gleichen Bedingungen ein structurisomeres Säureanilid von der Form



und bei dessen Spaltung Benzoësäure und ein substituirtes Anilin.

Die Beckmann'sche Umlagerung wurde in allen Fällen durch Phosphorpentachlorid in absolut ätherischer Lösung vorgenommen: die starke verdünnte Lösung des betreffenden Oxims wurde mit dem Phosphorchlorid in kleinen Portionen unter Umschütteln ver-

setzt, bis schliesslich ein erheblicher Ueberschuss desselben am Boden blieb; die davon abgegossene Flüssigkeit wurde dann meist, zur Zersetzung des primär gebildeten Imidchlorids, mit Wasser durchgeschüttelt und hinterliess alsdann beim Verdampfen das Säureanilid. Bei diesem Verfahren wahrt man sich den für die Umwandlung der labilen stereoisomeren Ketoxime besonders werthvollen Vortheil, auch bei Temperaturen weit unter  $0^{\circ}$  die Reaction vollständig glatt ausführen zu können. Die hydrolytische Spaltung der entstandenen Säureanilide wurde stets durch Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf etwa  $160^{\circ}$  vollzogen. Aus dem directen Reactionsproducte wurde durch Ausäthern die aromatische Säure, und nach dem Uebersättigen mit Soda das aromatische Amin auf dieselbe Weise ausgezogen.

Begonnen werde mit denjenigen Ketoximen, welche sich bei der Beckmann'schen Umlagerung am einfachsten verhalten, d. i. unter Umständen in den beiden stereoisomeren Formen glatt in die beiden structurisomeren Säureanilide übergehen. Dieses Verhalten zeigen

### 1. Die Oxime des *p*-Methoxybenzophenons,

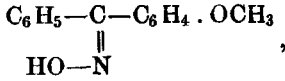


Das zur Darstellung des Oxims erforderliche Methoxybenzophenon,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3$ , entsteht sehr glatt nach dem Verfahren von Gattermann<sup>1)</sup> durch Condensation von Benzoylchlorid mit Anisol durch Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstofflösung. Es ist auch von Rennie<sup>2)</sup> durch Methylierung von *p*-Oxybenzophenon erhalten worden und zeigte, auch nach dem oben erwähnten, viel bequemeren Verfahren gewonnen, den Schmelzpunkt  $61^{\circ}$ .

Die Behandlung des Ketons mit Hydroxylamin wurde nach Auwers in wässrig-alkoholischer Lösung und bei Anwesenheit überschüssigen Natrons vorgenommen. Nach längerem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wurde mit Essigsäure ausgefällt und das Gemisch der beiden Oxime, genau nach meiner Angabe für die Oxime des Phenyltolylketons, durch fractionirte Fällung der Eisessiglösung mit Wasser getrennt. So wurde schliesslich wenig hochschmelzendes und viel niedrighschmelzendes, in der Regel zunächst ölig ausfallendes Oxim erhalten. Ersteres erwies sich als  $\alpha$ -Oxim, letzteres als  $\beta$ -Oxim; ersteres, abweichend von den meisten übrigen  $\alpha$ -Oximen, als die labile, letzteres als die stabile Modification. Die physikalischen und chemischen Unterschiede der beiden Stereoisomeren werden hier, wie in den anderen Fällen, tabellarisch gegenübergestellt:

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 1204.

<sup>2)</sup> Chem. Soc. 41, 227.

$\alpha$ -Methoxybenzophenonoxim,

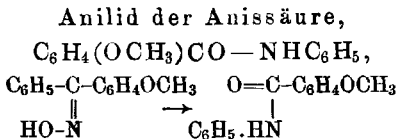
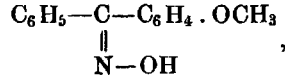
Labiles Isomere

Schmp. 137—138°.

In organischen Flüssigkeiten schwerer löslich. Krystallisirt aus Alkohol in vierseitigen, anscheinend rhombischen Tafeln. Liefert in absolut ätherischer Lösung durch trocknen Chlorwasserstoff rasch eine Fällung des salzsauren Salzes. Dasselbe bildet kleine Nadeln vom Schmp. 123—124° und regenerirt durch Sodalösung das ursprüngliche  $\alpha$ -Oxim vom Schmp. 137—138°.

Acetylierung. Nur durch Essiganhydrid bei gewöhnlicher Temperatur wird glatt das  $\alpha$ -Acetylderivat vom Schmp. 133—135° erzeugt. Acetylchlorid bildet bei gewöhnlicher Temperatur ein sehr unscharf, meist gegen 100° schmelzendes Product, ein Gemisch von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Acetylderivat, denn beim Kochen mit Acetylchlorid entsteht nur ein bei 52 bis 53° schmelzendes Product, welches aus  $\beta$ -Oxim stets erhalten wird, also das  $\beta$ -Acetylderivat.

Beckmann'sche Umlagerung liefert, in der oben beschriebenen Weise ausgeführt, indess nur unter —10° glatt, d. i. in einer Ausbeute von über 80 pCt. an völlig reiner Substanz das bereits bekannte

 $\beta$ -Methoxybenzophenonoxim,

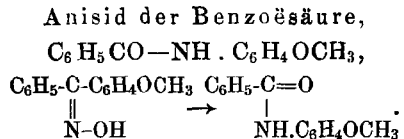
Stabiles Isomere

Schmp. 115—116°.

In organischen Flüssigkeiten leichter löslich. Krystallisirt aus Alkohol anscheinend in Rhomboëdern. Liefert unter gleichen Bedingungen durch Salzsäuregas keine Fällung; die klar gebliebene Flüssigkeit hinterlässt, im Exsiccator eingetrocknet, ein hygroskopisches salzsaures Salz vom Zersetzungspunkte 110°, welches mit Sodalösung ebenfalls das ursprüngliche  $\beta$ -Oxim zurückbildet.

Acetylierung. Sowohl Essiganhydrid als auch Acetylchlorid erzeugen bei gewöhnlicher Temperatur und in der Hitze ein und dasselbe, unveränderliche  $\beta$ -Acetylderivat vom Schmp. 52—53°.

Beckmann'sche Umlagerung liefert unter gleichen Bedingungen glatt, d. i. in einer Ausbeute von über 80 pCt. an völlig reiner Substanz das bereits bekannte



Das rohe Anilid schmilzt direct bereits über  $160^{\circ}$ , nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bei  $168-169^{\circ}$  und ist auch unter dem Mikroskope ganz homogen.

Die hydrolytische Spaltung durch conc. Salzsäure bei  $160^{\circ}$  ergab:

1. Anilin, als rein erwiesen durch die völlig glatte Ueberführung in Acetanilid.

2. Phenol, aus der zu erwartenden Anissäure durch Abspaltung von  $\text{CO}_2$  und  $\text{CH}_3\text{Cl}$ , welche beide auch nachgewiesen wurden, entstanden. Identificirt durch die glatte Ueberführung in Tribromphenol.

Dass Anissäure unter denselben Bedingungen sich in Chlormethyl, Kohlensäure und Phenol spaltet, wurde durch besonderen Versuch festgestellt.

Die Beckmann'sche Umlagerung erzeugt aus dem  $\beta$ -Oxim unter allen Umständen, aus dem  $\alpha$ -Oxim aber nur unter  $-10^{\circ}$  ausschliesslich das betreffende Säureanilid. Behandelt man nämlich das  $\alpha$ -Oxim bei gewöhnlicher Temperatur mit Phosphorpentachlorid und darauf mit Wasser, so entsteht ein sehr niedrig schmelzendes Gemisch der beiden structurisomeren Anilide. Dasselbe ist durch fractionirte Krystallisation kaum zu trennen, sondern nur nach vorheriger Spaltung. Hierbei wurden als Basen Anilin und Paramidophenol, und als saure Spaltungsproducte Phenol (für Anissäure) und Benzoëssäure, und zwar alle vier in annähernd gleichen Mengenverhältnissen nachgewiesen.

Die beiden  $\alpha$ -Methoxybenzophenonoxime verhalten sich also bei der Beckmann'schen Umlagerung ganz ähnlich wie bei der Acetylirung. Nur das niedrig schmelzende  $\beta$ -Oxim kann stets glatt umgelagert und acetylirt werden; das hoch schmelzende  $\alpha$ -Oxim nur bei niederen Temperaturen. Schon bei gewöhnlicher Temperatur verwandelt sich das

Das rohe Anilid schmilzt gegen  $150^{\circ}$ , das durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigte bei  $153-154^{\circ}$ .

Die hydrolytische Spaltung durch conc. Salzsäure bei  $160^{\circ}$  ergab:

1. Paramidophenol, aus dem zu erwartenden Anisidin durch Abspaltung des Methyls als Chlormethyl, welches auch nachgewiesen wurde, entstanden. Identificirt durch alle charakteristischen Farbenreactionen, durch sein charakteristisches Chlorhydrat und durch die völlig glatte Ueberführung in sein Diacetylderivat vom Schmp.  $150^{\circ}$ .

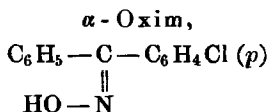
2. Benzoëssäure, bereits aus dem direct erhaltenen ätherischen Auszuge bei  $120^{\circ}$  schmelzend.

letztere während der Reaction z. Th. in sein Stereoisomeres. Hiermit stimmt auch überein, dass das hochschmelzende Oxim bei der Behandlung des Ketons mit Hydroxylamin schon in alkalischer Lösung immer nur untergeordnet, in saurer Lösung aber überhaupt nicht auftritt.

Die  $\alpha$ -Configuration ist also in diesem Falle, in welchem der Substituent Methoxyl ist, etwas weniger begünstigt, als die  $\beta$ -Configuration, ein Verhältniss, welches bisher nur bei diesem Oxim allein beobachtet worden ist.

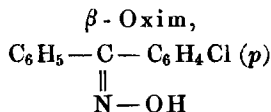
## 2. Die Oxime des *p*-Chlorbenzophenons

nach V. Meyer dargestellt und getrennt, ergaben durch die Beckmannsche Umlagerung folgendes:



Stabiles Isomere

Schmelzpunkt 155°.



Labiles Isomere

Schmelzpunkt 96—97°.

Die Umlagerung erzeugt, wie schon Beckmann fand, sowohl bei  $-10^\circ$  als auch bei gewöhnlicher Temperatur, glatt das Anilid der *p*-Chlorbenzoësäure vom Schmelzpunkt  $193^\circ$  und als dessen Spaltungsprodukte Anilin und *p*-Chlorbenzoësäure (Ann. 252, S. 8).

Die Umlagerung ergibt das *p*-Chloranilid der Benzoësäure; indess weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei  $-10^\circ$  ausschliesslich, sondern von einer mit der Umwandlungstemperatur wachsenden Menge des isomeren Anilids der *p*-Chlorbenzoësäure begleitet. Das reine Anilid  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CO—NHC}_6\text{H}_4\text{Cl}$ , aus Benzoylchlorid und *p*-Chloranilin erhalten, schmilzt bei  $183\text{—}184^\circ$ ; das bei  $-10^\circ$  entstandene Umlagerungsproduct des  $\beta$ -Oxims schmolz direkt gegen  $160^\circ$ , aus Alkohol umkrystallisirt gegen  $175^\circ$ , wurde in diesem Zustande direkt gespalten und ergab dabei viel Benzoësäure neben wenig *p*-Chlorbenzoësäure und viel *p*-Chloranilin neben wenig Anilin. Erstere wurden durch Krystallisation aus heissem Wasser, letztere in Form ihrer Acetylderivate von einander getrennt.

Hier liefert also, umgekehrt wie bei den methoxylierten Oximen, aber übereinstimmend mit den übrigen substituirten Oximen des Benzö-

phenons, nur die  $\alpha$ -Modification ein einheitliches Anilid; sie ist danach die stabile Form. Die  $\beta$ -Modification ist zwar vorwiegend in das strukturisomere Anilid umgewandelt worden, ergibt aber stets auch eine gewisse Menge des aus  $\alpha$ -Oxim entstehenden Anilids. Das  $\beta$ -Oxim stellt also die labile Form dar, und diese ist hier noch labiler, als bei den methoxylirten Oximen; denn es ist beim labilen *p*-Chlorbenzophenonoxim überhaupt nicht zu vermeiden, dass sich dasselbe vor der Beckmann'schen Umlagerung z. Th. in das stabile Oxim umlagert. Wie unbeständig hier die  $\beta$ -Configuration ist, zeigt wohl am deutlichsten die Beobachtung von Auwers und V. Meyer<sup>1)</sup>, dass das niedriger schmelzende Oxim beim Erhitzen quantitativ in das höher schmelzende übergeht.

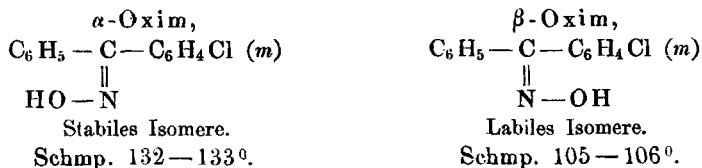
### 3. Die Oxime des *m*-Chlorbenzophenons,

welche ebenso wenig wie das Keton selbst bisher bekannt waren, wurden deshalb zur Untersuchung herangezogen, um festzustellen, ob erstens ein in Metastellung befindlicher Substituent auf die Existenz der Stereoisomeren einen bestimmten, besonders ungünstigen Einfluss ausübt, und zweitens, ob sich dieser Einfluss auch hinsichtlich der Beständigkeit der beiden Isomeren speciell geltend macht. Die beiden Oxime wurden aufgefunden, waren aber denen des *p*-Chlorbenzophenons im Allgemeinen so ähnlich, dass sich danach die Wirkung des *m*-Chloratoms von der des *p*-Chloratoms nicht wesentlich unterscheidet.

*m*-Chlorbenzophenon,  $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_6H_4Cl(m)$ . Zu seiner Darstellung wurde *m*-Amidobenzoëssäure nach Sandmeyer in *m*-Chlorbenzoëssäure, letztere in ihr constant bei 225° siedendes Chlorid verwandelt, und dieses mit Benzol durch Aluminiumchlorid auf die übliche Weise condensirt. Das Keton entsteht in erheblicher Menge, und bildet ein in kaltem Alkohol schwer lösliches, undeutlich krystallinisches Pulver mikroskopisch kleiner Nadelchen. Es schmilzt bei 82—83°.

|                         |            |
|-------------------------|------------|
| Ber. für $C_{13}H_9ClO$ | Gefunden   |
| Cl 16.85                | 16.42 pCt. |

Die in üblicher Weise vollzogene Oximierung und die fractionirte Fällung des direkt erhaltenen Productes in Eisessig-Lösung durch Wasser ergab die Anwesenheit von wenig hochschmelzendem und viel niedrigschmelzendem Oxim:

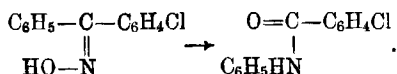


<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 2003.

Berechnet Gefunden  
Chlorgehalt 15.5 15.5 pCt.

Undeutlich krystallinisches Pulver, etwas schwerer löslich.

Die Umlagerung, bei  $-18^{\circ}$  vorgenommen, ergab glatt das Anilid der *m*-Chlorbenzoëssäure:

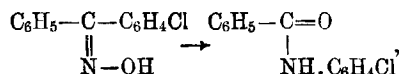


Dasselbe schmolz direct und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei  $122-125^{\circ}$  und spaltete sich ausschliesslich in Anilin (als Acetanilid fixirt) und *m*-Chlorbenzoëssäure.

Berechnet Gefunden  
Chlorgehalt 15.5 15.2 pCt.

Undeutlich krystallinisches Pulver, etwas leichter löslich.

Die Umlagerung, bei  $-20^{\circ}$  vorgenommen, ergab ein unscharf gegen  $115^{\circ}$  schmelzendes Product, welches sich nur schwierig reinigen liess, aber durch die hydrolytische Spaltung als Gemisch des zu erwartenden *m*-Chloranilids der Benzoëssäure,



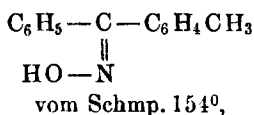
mit erheblichen Mengen des aus dem  $\alpha$ -Oxim ausschliesslich gebildeten Anilids der *m*-Chlorbenzoëssäure erkannt wurde. Das synthetisch aus *m*-Chloranilin und Benzoylchlorid bereitete reine Anilid schmilzt bei  $118^{\circ}$  und bildet in Alkohol ziemlich leicht lösliche Nadeln.

Die Oxime des *m*-Chlorbenzophenons verhalten sich also fast genau wie die des *p*-Chlorbenzophenons.

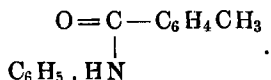
#### 4. Die Oxime des *p*-Tolylphenylketons,

welche bereits beide beschrieben und ziemlich genau untersucht worden sind, verhalten sich beim Uebergang in die Säureanilide folgendermaassen:

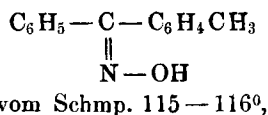
Das  $\alpha$ -Oxim,



giebt als stabiles Isomere, wie schon Beckmann und Wegerhoff für das allerdings noch nicht ganz reine Oxim vom Schmp.  $140^{\circ}$  angegeben haben<sup>1)</sup>, glatt das Anilid der Paratoluylsäure,



Das  $\beta$ -Oxim,



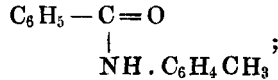
lässt sich selbst bei  $-20^{\circ}$  nur in einsehr unscharf zwischen  $120-130^{\circ}$  schmelzendes, durch geduldiges Krystallisiren aus Alkohol nicht trennbares Gemisch zweier Anilide verwandeln, was schon durch die mikroskopische Beschaffenheit erkannt wurde. Dieses Gemisch bestand zu etwa zwei Dritteln aus dem

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 252, 11.



Der Schmelzpunkt des letzteren wurde allerdings, wohl wegen der völligen Reinheit des von mir angewandten Oxims, nicht bei 139°, sondern bei 144—145° gefunden.

normalen Umlagerungsproduct, dem *p*-Toluid der Benzoëssäure,



zum letzten Drittel aus dem Anilid der Toluylsäure. Denn bei der hydrolytischen Spaltung wurden etwa  $\frac{2}{3}$  Benzoëssäure und  $\frac{1}{3}$  Toluylsäure, sowie ca.  $\frac{2}{3}$  Toluidin neben  $\frac{1}{3}$  Anilin nachgewiesen.

Das  $\beta$ -Tolylphenylketoxim ist also von allen bisher bekannten labilen Modificationen die labilste; bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid geht selbst bei niederen Temperaturen ungefähr ein Drittel deselben in das stabile  $\alpha$ -Oxim über. Dieselbe Neigung macht sich, wie ich schon früher fand, auch bei den Acetylderivaten geltend: das  $\alpha$ -Acetylderivat ist ganz beständig, das  $\beta$ -Acetylderivat lässt sich beinahe nicht in reinem Zustande isoliren, denn es wandelt sich während der Reinigung bereits allmählich in das  $\alpha$ -Acetylderivat um. Damit ist auch nachgewiesen, dass das Methyl, selbst in gewisser Entfernung vom Hydroxyl des Oximids, auf die Nachbarstellung dieser beiden Gruppen einen besonders nachtheiligen Einfluss besitzt. Um so merkwürdiger ist die von Hrn. A. Smith gefundene und von ihm später ausführlich zu besprechende Thatsache, dass von den zwei stereoisomeren Oximen des *p*-Aethylbenzophenons die  $\beta$ -Configuration viel beständiger ist, und unter Umständen sich auch völlig glatt zu dem zu erwartenden Anilid der *p*-Aethylbenzoëssäure umlagern lässt. Damit wird zugleich durch ein zweites Beispiel bestätigt, dass die zwei stereoisomeren Ketoxime an sich glatt die zwei entsprechenden structurisomeren Säureanilide liefern, und dass die Abweichung von diesem einfachsten Falle, wie sie bei den labilen Oximen mehr oder minder leicht beobachtet wird, nur durch partielle Umwandlung des betr. labilen in das betr. stabile Stereoisomere zu erklären ist.

##### 5. Die Oxime des Thiénylphenylketons,



Thiénylphenylketoxim ist von Comley<sup>1)</sup> in Gestalt glänzender Prismen vom Schmp. 91—92°, also nur in einer Modification erhalten worden. Neben dieser Form entsteht aber, wenigstens wenn das Thiénylphenylketon nach Auwers in sein Oxim übergeführt und nach

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 791.

meiner Vorschrift gebrochen gefällt wird, stets, allerdings in geringerer Menge, noch ein hochschmelzendes, zweites Isomere, welches in den üblichen Lösungsmitteln schwerer löslich ist, sich daher in der ersten Fällung der Eisessiglösung durch Wasser befindet und in reinem Zustande scharf bei 113—114° schmilzt.

Der sehr bedeutende Schwefelgehalt wurde nur qualitativ, der Stickstoffgehalt quantitativ bestimmt; es enthielt

|                          |              |                   |
|--------------------------|--------------|-------------------|
| Oxim vom Schmp. 113—114° | N = 6.9 pCt. | Ber. N = 6.9 pCt. |
| » » » 92—93°             | N = 7.0 »    |                   |

Diesen beiden Isomeren entsprechen auch zwei Acetylkörper, welche auf die übliche Weise durch Essiganhydrid bei gewöhnlicher Temperatur erhalten wurden. Beide gleichen sich nicht nur in ihrer Krystallform (schief abgeschnittene Platten), sondern schmelzen auch ziemlich nahe bei einander; das Acetylderivat des hochschmelzenden Oxims schmilzt bei 88—89°, das des niedrig schmelzenden Isomeren unscharf zwischen 80 und 84°. Sie sind aber zweifellos verschieden; denn aus dem ersteren konnte durch Behandeln mit Natron das ursprüngliche Oxim vom Schmelzpunkt 113—114°, aus dem letzteren auf dieselbe Weise das zugehörige Oxim vom Schmelzpunkt 92—93° zurückerhalten werden.

Die Beckmann'sche Umlagerung verlief bei keinem dieser beiden Oxime glatt; wohl wegen der Anwesenheit des Thiophenrestes. Daher konnte auch nicht bestimmt werden, welches das  $\alpha$ -Oxim und welches das  $\beta$ -Oxim darstellt. Uebrigens ist aber auch die Bestimmung der Configuration beider Oxime in diesem Falle weniger wichtig, als die Thatsache ihrer blossen Existenz. Denn während bei den Oximen des Thiophenalddehyds und der Thiénylglyoxylsäure Stereoisomerie und speciell die  $\alpha$ -Configuration noch nicht hat nachgewiesen werden können, zeigt die Existenz der vorliegenden beiden isomeren Ketoxime, dass auch in der Thiophenreihe noch die Stereoisomere der

Oxime und speciell auch die Configuration 
$$\begin{array}{c} \text{C}_4\text{H}_3\text{S}-\text{C}-\text{X} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{N} \end{array}$$
 unter Umständen bestehen kann.

Am Schlusse dieser Abhandlung möge nur noch hervorgehoben werden, dass die in einigen Fällen, besonders bei den stereoisomeren methoxylirten Benzophenonoximen nachgewiesene Verschiedenheit der Chlorhydrate mit anderen Worten auch die Existenz stereoisomerer

Ammoniumverbindungen von der Form 
$$\text{N} \begin{array}{l} \nearrow \text{R}'' \\ \nearrow \text{OH} \\ \searrow \text{H} \\ \searrow \text{Cl} \end{array}$$
 bedeutet, eine

Thatsache, die wohl in Beziehung steht zu den interessanten Beob-

achtungen le Bel's über gewisse Verschiedenheiten einfacherer structuridentischer Ammoniumsalze.

Hrn. Dr. A. Miolati, welcher diese Versuche mit grossem Geschick ausgeführt hat, statue ich auch an dieser Stelle für seine erfolgreiche Unterstützung meinen besten Dank ab.

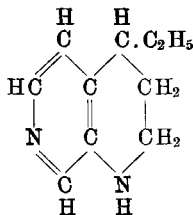
Zürich, im December 1890.

### 6. A. Pinner und R. Wolffenstein: Ueber Nicotin.

(Eingegangen am 29. Decbr. 1890; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Trotz wiederholter und eingehender Untersuchungen ist die Constitution des Nicotins noch vollkommen unaufgeklärt. Vielleicht nur die eine Thatsache, dass das Alkaloïd ein Derivat des Pyridins ist, kann als sicher festgestellt betrachtet werden, da bei der Oxydation der Base mit verschiedenen stärkeren Oxydationsmitteln stets und in fast berechneter Menge die  $\beta$ -Pyridincarbonsäure, die Nicotinsäure, entsteht. Darüber hinaus ist Alles unsicher. Ob das Nicotin ein hydrirtes Dipyridin ist, oder ob es eine dem Naphtalin ähnliche Constitution besitzt, wie von mancher Seite angenommen wird <sup>1)</sup>, ob die beiden Stickstoffatome der Verbindung  $C_{10}H_{14}N_2$  wasserstofflos sind oder das eine in Nitrilform, das andere in Imidform vorhanden ist, ist noch unentschieden. Denn die Umwandlung des Nicotins in Hexahydronicotin oder das sogen. Dipiperidyl,  $C_{10}H_{20}N_2$ , welche mittels

<sup>1)</sup> Die in der zweiten Auflage von Beilstein und im Handwörterbuch der Chemie gegebene Constitutionsformel:



ist recht unwahrscheinlich, weil sie der wichtigsten Thatsache, der Entstehung von  $\beta$ -Pyridincarbonsäure,

