

sie löst sich in Salzsäure nicht auf, nimmt aber eine rothgelbe Farbe (Salzbildung?) an, welche beim Erhitzen in braune übergeht. Von Natronlauge wird die Acetylverbindung beim Erhitzen zersetzt, namentlich leicht bei Gegenwart von etwas Alkohol; aus der orange-farbenen Lösung fällt Essigsäure das Eurhodol aus.

Analyse: Ber. für $C_{18}H_{12}N_2O_2$.

Procente: C 75.04, H 4.17.

Gef. » » 75.19, » 4.57.

123. Alfred Einhorn und Fritz Konek de Norwall: Ueber die Einwirkung von Brom auf das Dihydrobenzaldoxim.

[Mittheilung aus dem Laboratorium der Königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 13. März.)

Nachdem alle Bemühungen aus dem Dihydrobenzaldehyd durch Einwirkung der Halogene, der Halogenwasserstoffsäuren, von unterchloriger Säure u. s. w. krystallisationsfähige Additionsproducte zu erhalten, fehlgeschlagen waren, hofften wir, dass sich der Darstellung solcher Verbindungen vielleicht geringere Schwierigkeiten in den Weg stellen würden, wenn man von Dihydrobenzaldehydderivaten, in denen die Aldehydgruppe festgelegt ist, ausgehen würde. Wir haben deshalb zunächst die Einwirkung von Brom auf das schon früher in Gemeinschaft mit Eichengrün¹⁾ von dem Einen von uns beschriebenen Dihydrobenzaldoxim studirt.

Giebt man zu einer Lösung des Dihydrobenzaldoxims in Chloroform unter Eiskühlung so viel einer etwa zehnpromentlichen Brom-Chloroformlösung, dass die rothe Farbe längere Zeit bestehen bleibt und entfernt hierauf das überschüssige Brom mit schwefliger Säure bevor man eindunstet, so erhält man eine harte Krystallmasse, die sich aus Chloroform in sehr schön ausgebildeten, schwalbenschwanzähnlichen Krystallen abscheidet, welche häufig einen grünlichen Stich haben, bei 122° schmelzen und in kaltem Wasser unlöslich sind.

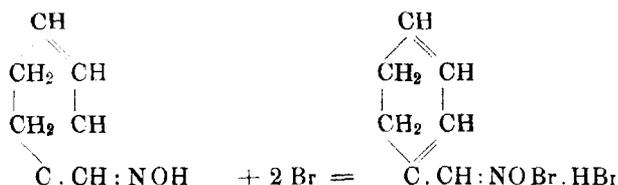
Analyse: Ber. für $C_7H_9NO Br_2$ Proc.: Br 56.53; gef. Proc.: Br 56.47, 56.55.

Demnach ist die neue Verbindung, wie erwartet, zwar nach der empirischen Formel $C_7H_9NO Br_2$ zusammengesetzt, bei näherer Untersuchung hat sich jedoch herausgestellt, dass sie nicht das gesuchte Dibromid des Dihydrobenzaldoxims ist.

Kocht man die Verbindung mit wässriger Bromwasserstoffsäure, so entsteht Benzaldehyd, welcher durch Destillation mit Wasserdämpfen abgeschieden und in das von E Fischer dargestellte Phenyl-

¹⁾ Diese Berichte 23, 2884.

hydrazon vom Schmelzpunkt 152° übergeführt wurde. Noch mehr als dieses auffällige Verhalten gaben uns die folgenden Beobachtungen Anhaltspunkte über die Constitution der neuen Verbindung. Wenn man dieselbe noch so vorsichtig erhitzt, so zersetzt sie sich mit explosionsartiger Heftigkeit, in wässriger Lösung der kohlensauren und ätzenden Alkalien ist sie unlöslich, jedoch scheidet Soda aus einer leicht herstellbaren verdünnten alkoholischen Lösung, unter Kohlensäure-Entwicklung und Abspaltung von Bromwasserstoffsäure, eine neue Verbindung ab, die wir wegen ihrer leichten Zersetzlichkeit nicht weiter untersucht haben. Aus einer alkoholischen Jodkaliumlösung scheidet die Substanz sofort Jod ab. Letzteres Verhalten ist geradezu charakteristisch für die von Möhlau¹⁾ entdeckten Unterchlorigsäureester der Aldoxime und Ketoxime und deshalb glauben wir auch nicht irre zu gehen, wenn wir die vorliegende Verbindung als bromwasserstoffsäures Salz des Unterbromigsäureesters des Dihydrobenzaloxims ansprechen und den Reactionsverlauf durch die folgende Gleichung interpretiren:



In Uebereinstimmung mit dieser Auffassung konnte bei der Bromirung des Hydrobenzaloxims eine wesentliche Bromwasserstoffentwicklung auch niemals beobachtet werden.

Wir haben uns auch die Frage vorgelegt, ob die neue Verbindung nicht etwa durch Anlagerung von Brom an die zwischen dem Kohlenstoff- und Stickstoffatom bestehende Doppelbindung des Dihydrobenzaloxims entstanden sein könnte, wobei ein Bromid vom Typus $\text{X} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{NBrOH}$ hätte resultiren müssen. Abgesehen davon, dass derartige Verbindungen unseres Wissens bisher noch nicht bekannt geworden sind, scheint uns das chemische Verhalten unserer Substanz besser mit dem eines Unterbromigsäureesters in Uebereinstimmung zu sein.

Um zu versuchen, in den hydroaromatischen Kern des Einwirkungsproductes von Brom auf das Hydrobenzaloxim möglicherweise doch noch Brom einzuführen, haben wir dasselbe mit der für ein Molekül berechneten Menge Brom 2 Stunden in Eisessig im Einschmelzrohr auf 100° erwärmt, jedoch gelang es, lediglich Bromammonium als Reactionsproducte nachzuweisen, was darauf hindeutet,

¹⁾ Diese Berichte 19, 280: 20, 1504.

dass unter den obwaltenden Umständen eine tiefgreifende Zersetzung der Substanz stattgefunden hat.

Das bemerkenswerthe Verhalten des Dihydrobenzaloxims dem Brom gegenüber gab Veranlassung, auch das α -Benzaloxim in den Kreis der Untersuchung zu ziehen

Es wurden 2 g α -Benzaloxim in Chloroform oder Aether gelöst und die für zwei Atome berechnete Menge Brom in den gleichen Solventien unter Eiskühlung hinzugefügt. Die Röthung der Flüssigkeit nimmt nur sehr langsam ab und verschwindet nie vollständig. Es ist nicht rathsam, den Ueberschuss des Halogens mit schwefliger Säure zu entfernen, weil man bei der Weiterverarbeitung dann nur ölige Producte erhält, die nur sehr schwer zur Krystallisation zu bringen sind.

Zweckmässig giesst man die Reactionsflüssigkeit, wenn sich nach einigen Stunden Krystalle auszuscheiden beginnen, in flache Schalen und lässt das Lösungsmittel freiwillig verdunsten. Der krystallinische Rückstand wird alsdann vom beigemengten Oel durch Anwendung poröser Platten befreit und aus Essigäther umkrystallisirt, wobei flache, dünne Prismen erhalten werden, die bei ca. 80° schmelzen.

Analyse: Ber. für $C_7H_7NO \cdot HBr$.

Procente: Br 39.6, N 6.93.

Gef. » » 39.54 » 7.05.

Die Verbindung ist nichts anderes als das bromwasserstoffsäure β -Benzaloxim, aus welchem sich durch Erwärmen mit Soda das freie β -Benzaloxim abscheiden lässt. Der beobachtete Uebergang des α - in das β -Benzaloxim unter der Einwirkung von Brom erklärt sich am einfachsten, wenn man annimmt, dass das Brom auf das α -Aldoxim theilweise unter Abspaltung von Bromwasserstoffsäure reagirt, welche die Umlagerung bewirkt. Hiermit stimmt auch die Thatsache überein, dass die Ausbeuten an bromwasserstoffsäurem β -Benzaloxim kaum 50 pCt. betragen.

Der discrepante Unterschied, der in dem Verhalten der Aldoxime des Benzaldehyds und des Dihydrobenzaldehyds dem Brom gegenüber zu Tage tritt, zeigt aufs Neue, dass durch die Anlagerung zweier Wasserstoffatome der Benzaldehyd die Eigenschaften, welche ihn als aromatische Verbindung charakterisiren, vollständig einbüsst. Trotzdem der Dihydrobenzaldehyd so leicht in Benzaldehyd übergeht, documentirt er, wie überall, so auch hier, in augenfälliger Weise, dass er den aliphatischen Aldehyden ausserordentlich nahe steht.