

Hierzu wurde das Präparat aus Phenylsenföl und Benzoësäureanhydrid verwendet. Kocht man Dibenzanilid am Rückflusskühler mit alkoholischem Kali, oder erhitzt man es mit wässrigem Kali etwa $\frac{1}{4}$ Std. auf 120—125°, dann wird nur eine Benzoylgruppe herausgenommen, wie die Menge des verbrauchten Kalis zeigte (das noch vorhandene überschüssige Kali wurde durch Titration bestimmt). Beide Benzoylgruppen werden dagegen abgespalten, wenn man das Dibenzanilid 3—4 Stunden mit alkoholischem Kali unter Druck auf 125—130° erhitzt: gefunden 69.3 und 67.7 pCt. »Benzoyl«, $(C_6H_5 \cdot CO)_2$, während Dibenzanilid, $(C_6H_5 \cdot CO)_2NC_6H_5$ 69.76 pCt. Benzoyl enthält.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

533. Ed. Bourgeois und J. Dambmann: Ueber den festen Zustand einiger Aldoxime.

(Eingegangen am 26. November.)

In einer Mittheilung, deren Fortsetzung bisher durch anderweitige Obliegenheiten noch nicht gegeben werden konnte¹⁾, wurde gezeigt, dass die Oxime leicht Schwefeldioxyd aufzunehmen im Stande sind und dabei in Imidosulfonsäuren übergehen.

Diese letzteren lassen sich, weil in den meisten Lösungsmitteln nur wenig oder nicht löslich, kaum weiter reinigen, sodass man darauf sehen muss, sie unmittelbar in einer möglichst reinen Form zu gewinnen. Der letztere Umstand veranlasste dazu, einige Oxime in vollständiger Reinheit darzustellen.

Hierbei machten wir einige nicht uninteressante Beobachtungen, worunter diejenige, dass mehrere von den Körpern, die bisher als Oele betrachtet wurden, feste und gut krystallisirende Substanzen sind.

Inzwischen haben schon andere Chemiker dieselbe Wahrnehmung gemacht und darüber auch bereits bei Gelegenheit berichtet.

Zunächst ist es Hr. Franchimont²⁾ gegangen wie uns, indem derselbe ein käufliches Acetaldoxim durch Abkühlung leicht in Krystallen vom Schmp. 47° erhalten konnte. Ueber denselben Gegenstand berichteten bald darauf Dunstan und Dymond³⁾, indem sie sich bemühten, Unterschiede im chemischen Verhalten des festen und flüssigen Acetaldoxims und damit zugleich die Stereoisomerie der beiden Formen nachzuweisen. Wir nahmen deshalb Abstand von

1) F. Krafft und E. Bourgeois, diese Berichte 25, 472.

2) Rec. d. trav. chim. d. Pays-Bas 10, 236.

3) Journ. chem. Soc. 61, 470; Chem. News 65, 246 und 66, 34.

einer Veröffentlichung der eigenen Beobachtungen, glauben indessen nun, nachdem die genannten Autoren über die Resultate ihrer Arbeit¹⁾ berichtet haben, auch unsere Wahrnehmungen zur Ergänzung des bereits Bekannten mittheilen zu dürfen.

Festes Benzaldoxim vom Schmp. 35°.

Ein uns freundlichst übergebenes Sammlungspräparat, das von Hrn. Prof. F. Krafft dargestellt und einmal unter stark vermindertem Drucke rectificirt worden war, erstarrte nach kurzem Verweilen in einer Kältemischung aus Eis und Kochsalz zu einer grosskrystallinischen Masse. Dieselbe blieb auch bei gewöhnlicher Temperatur grösstentheils fest²⁾ und war wenigstens nach zwei-tägigem Stehen noch nicht verflüssigt. Nochmalige Rectification unter vermindertem Druck befreite von geringer Beimischung fremder Substanz und lieferte ein festes Benzaldoxim, das wir jetzt schon mehr als fünfzehn Monate ohne die geringste Veränderung aufbewahren konnten.

Eine nochmalige Darstellung des α -Benzaldoxims wurde von uns sorgfältig nach den Vorschriften von Beckmann³⁾ ausgeführt. Das im Vacuum zwar getrocknete, jedoch nicht einer Rectification unterworfenen Präparat erstarrte durch Abkühlung zu einer Krystallmasse, die von einer kleinen Menge eines schwach gelblichen Oels durchsetzt war. Bei gewöhnlicher Temperatur war jedoch alles wieder sehr bald geschmolzen; es gelang indessen auch in diesem Falle, durch zwei Rectificationen unter stark vermindertem Drucke ein dauernd festbleibendes Product zu erhalten, das unscharf bei etwa 30° schmolz. In der That ist aber auch ein derartiges Benzaldoxim noch nicht vollkommen rein.

Um dies Ziel zu erreichen, verfahren wir folgendermaassen: Das bei etwa 30° schmelzende Benzaldoxim wurde verflüssigt und das Gefäss in Wasser von 26—27° eingestellt. Nachdem in diese überschmolzene Masse ein kleiner Krystall von festem Benzaldoxim eingetragen war, entwickelten sich in dem Oel prächtige, glänzende Prismen von oft beträchtlicher Länge. Sobald etwa drei Viertel der Gesamtmasse erstarrt waren, wurden die Krystalle rasch durch Absaugen und scharfes Auspressen zwischen Filtrirpapier von allem noch anhaftendem Oele befreit.

Nochmals geschmolzen und demselben Reinigungsprocess unterworfen, erleiden die Krystalle nicht mehr die geringste Aenderung in ihren Eigenschaften.

¹⁾ Chem. News 67, 190.

²⁾ F. Krafft, Organische Chem. pag. 500 (April 1893).

³⁾ Diese Berichte 20, 2766.

Dergestalt gereinigtes Benzaldoxim krystallisirt in langen, glänzenden und harten Prismen, deren Schmelzpunkt genau bei 35° liegt; es siedet unter einem Druck von 14 mm völlig constant bei 117.5° (Quecksilberfaden im Dampf).

Durch Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure geht das feste Benzaldoxim vom Schmelzpunkt 35° in die β -Modification von Beckmann über, die rasch erhitzt bei 125° schmilzt.

Erhitzt man die β -Modification unter stark vermindertem Drucke rasch, so sublimirt bei ihrer Schmelzung eine geringe Menge; fährt man nun vorsichtig und langsam mit Erhitzen fort, dann verwandelt sie sich wieder in die α -Modification, die plötzlich lebhaft aufkocht und unter einem Drucke von 14 mm nahezu vollständig bei 117.5° überdestillirt.

Durch nochmalige Vacuumdestillation gereinigt, schmilzt das Präparat wieder scharf bei 35° . Die Analyse dieses Benzaldoxims (Schmelzpunkt 35°) gab völlig scharfe Zahlen.

Analyse: Ber. für C_7H_7NO

Procente: C 69,42, H 5,78, N 11,57.

Gef. » » 69,36, » 5,92, » 11,65.

Aus unseren Beobachtungen geht hervor, dass nur ein reines Benzaldoxim dauernd in festem Zustande verharrt. Die Gegenwart von selbst sehr geringfügigen Beimengungen veranlasst seine rasche Schmelzung, und wahrscheinlich wird das Erstarren vollständig dadurch verhindert, dass die Beimengungen gewisse Grenzen übersteigen. Darnach hängen also die Erreichbarkeit und Beständigkeit des festen Benzaldoxims vom Schmp. 35° von seiner vollständigen Reinheit ab.

Dergestalt erklärt es sich nach unserer Ansicht, dass man trotz sehr zahlreicher Arbeiten dieses Benzaldoxim als eine Flüssigkeit betrachtet hat.

Es sei übrigens daran erinnert, dass Beckmann auch für das β -Benzaldoxim eine auffallende Erniedrigung der Schmelztemperatur in Folge geringer Beimengungen beobachtete.

Aldoxime der Reihe $C_n H_{2n} NOH$.

Wenn man bei den Versuchen zur Auffindung stereoisomerer Alkyloxime die Ueberführung dieser ursprünglich als Flüssigkeiten beschriebenen Körper in den festen Zustand noch nicht öfter bewerkstelligt hat, so ist die Ursache auch hiervon hauptsächlich darin zu suchen, dass Beimengungen anwesend sind, die das Erstarren verhindern. Man weiss ja, dass die völlige Reindarstellung von Propion-, Butyr- und Isovaleraldehyd mit Schwierigkeiten verknüpft ist, und dasselbe lässt sich daher auch von deren Oximen sagen. Somit muss man den durch geringe Beimengungen verursachten Störungen, wie sie vorstehend für das Benzaldoxim nachgewiesen wurden, in noch

höherem Maasse bei den Alkylaldoximen wieder begegnen, wenn es sich um deren Erstarren handelt.

Unsere Beobachtungen über Acet- und Propionaldoxim stimmen mit dem überein, was Dunstan und Dymond in ihren beiden letztcitirten Mittheilungen berichtet haben. Wir wollen daher zur Vervollständigung noch Einiges über Isovaleraldoxim und Oenanthaldoxim beifügen. Wie die genannten Autoren, konnten wir auch bis jetzt noch nicht das Isobutyraldoxim fest erhalten.

Festes Isovaleraldoxim.

Das feste Isovaleraldoxim wurde durch wiederholte Rectification in einem Colonnenapparate gereinigt und siedete unter gewöhnlichem Drucke bei 164—165° (ältere Angabe 160—162), unter 14 mm Druck bei 67.5—68° (corr.). In einer Kältemischung erstarrt es theilweise; aber nur wenn man die Krystalle möglichst rasch absaugt und auspresst, erhält man das Präparat in fester Form. Aus dem abgesaugten Oel liessen sich wohl noch einige Krystalle gewinnen, dasselbe war jedoch nicht vollständig zum Erstarren zu bringen.

Völlig Entsprechendes bemerkten wir beim Propion- und Acetaldoxim, die niemals ganz erstarrten. Obwohl das abgesaugte Oel denselben Siedepunkt wie das gesammte Oxim zeigte, liess sich bei Beseitigung von etwas Vor- und Nachlauf aus diesem Oel immer noch eine Krystallisation erhalten; darnach erscheint es auch hier als wahrscheinlich, dass völliges Erstarren wesentlich durch geringe Beimengungen verhindert wird.

Das unter einem Drucke von 14 mm bei 67.5—68° überdestillirte, vorher feste Isovaleraldoxim verhält sich genau wie das ursprüngliche Oel, indem es bei der Abkühlung nur theilweise erstarrt. Uebrigens ist es uns auch trotz aller Vorsicht nicht möglich gewesen, das feste Isovaleraldoxim länger als drei Tage bei gewöhnlicher Temperatur aufzubewahren. Die verflüssigte Masse wurde auch dann nur zum Theil wieder fest.

Dasselbe Bestreben sich zu verflüssigen haben wir, obwohl in weit geringerem Grade, auch für das feste Acetaldoxim und das Propionaldoxim beobachtet. Wir sind jedoch zu der Ansicht geneigt, dass, ebenso wie das Benzaldoxim eben nur bei hinlänglicher Reinheit fest bleibt, auch die tieferen Alkylaldoxime im Zustande vollkommener Reinheit vollständig erstarren und dauernd fest bleiben dürften.

Die Schmelzpunktsbestimmung ist bei der leichten Zersetzlichkeit der Aldoxime in der Wärme nicht ganz leicht durchzuführen. Hat man eine Substanzprobe an das Thermometer geheftet und das Bad allmählich stärker erwärmt bis die Schmelzung eintritt, so bleibt eine neue, ebenfalls im Röhrchen ins Bad bei der beobachteten Schmelztemperatur eingetauchte Probe geraume Zeit fest; sie schmilzt erst,

nachdem sie eine allmähliche und partielle Umwandlung in Oel erlitten hat, das die fest verbliebenen Antheile auflöst. Die Höhe des beobachteten Schmelzpunkts wird somit wesentlich davon beeinflusst, wie man das Bad erhitzt. Für genaue Bestimmungen wird man möglichst rasch erhitzen müssen oder noch besser verfahren, indem man das Bad langsam erhitzt und von Zeit zu Zeit Proben eintaucht, bis eine derselben in weniger als einer halben Minute schmilzt. Nach diesem letzteren Verfahren fanden wir den Schmelzpunkt des festen Propionaldoxims (Siedepunkt unter 100 mm bei 77°, unter gewöhnlichem Druck bei 135°) bei gegen 40° und denjenigen des festen Isovaleraldoxims bei 48.5°. Möglicher Weise liegen die Schmelzpunkte der absolut reinen Oxime noch etwas höher. Die Schmelzpunkte des Benzaldoxims, Oenanthaldoxims und Acetaldoxims liessen sich indessen für die durchaus reinen Präparate auf gewöhnliche Weise bestimmen.

Einmal geschmolzen, konnten wir jedoch die in Betracht kommenden Oxime entweder selbst in einer Kältemischung nicht mehr vollständig zum Erstarren bringen (Propion- und Isovaleraldoxim), oder sie schienen vollständig zu erstarren, hatten jedoch ihren Schmelzpunkt erniedrigt und zeigten dessen ursprüngliche Höhe erst nach kürzerem oder längerem Liegen.

Oenanthaldoxim.

Das Oenanthaldoxim wurde von Anfang an als fester Körper beschrieben, zeigt indessen ganz dasselbe Verhalten wie seine Homologen. Die Leichtigkeit, mit der man das Oenanthol nach dem Verfahren von F. Krafft völlig rein darstellen kann, gestattet eben ohne Weiteres mit einer fast theoretischen Ausbeute auch ein vollkommen reines Aldoxim zu gewinnen. Dieses letztere geht schon bei der ersten Rectification unter 14 mm Druck so gut wie vollständig bei 100.5° über. Auch hier erstarrt das Destillat nicht ganz vollständig, so dass die Trennung der Krystalle vom anhaftenden Oele in ähnlicher Weise wie beim Benzaldoxim ausgeführt werden musste. Indessen schmelzen auch die ganz reinen Krystalle von Oenanthaldoxim erst nach ein- bis zweitägigem Stehen bei 55.5° (ältere Angabe 50°); ein solches Präparat hat dann nach monatelangem Aufbewahren seinen Schmelzpunkt nicht mehr verändert. Das geschmolzene und wieder erstarrte Präparat nimmt erst nach ein bis zwei Tagen dauernd seinen alten Schmelzpunkt wieder ein.

Aus dem Mitgetheilten ergibt sich, dass von den untersuchten Substanzen Benzaldoxim und Oenanthaldoxim vollständig erstarren; das Acetaldoxim weitaus zum grössten Theil; Propionaldoxim und Isovaleraldoxim konnten dagegen immer nur theilweise in den festen Zustand übergeführt werden; bei dem Isobutyraldoxim wollte dies uns

bis jetzt überhaupt noch nicht gelingen. Nur diejenigen Oxime bleiben dauernd fest, die vollständig erstarren; je schwieriger das Festwerden eintritt, um so leichter verflüssigt sich nachher der festgewordene Antheil wieder. — Wir glauben für Benzaldoxim, Acetaldoxim und Oenanthaldoxim nachgewiesen zu haben, dass selbst sehr geringe Beimengungen das Festwerden erschweren oder verhindern und andererseits die Wiederverflüssigung der Krystalle begünstigen. Indem man diese Beobachtungen verallgemeinert, kann man die Erklärung für das Verhalten der anderen Oxime gleichfalls in ihrer unzulänglichen Reinheit suchen. Ueber die Natur der Beimengungen selbst wollen wir uns zunächst nicht aussprechen und bemerken nur vorläufig, dass unsere Beobachtungen sich nicht im Widerspruche mit der Annahme befinden, wonach auch diese Beimengungen gleiche procentische Zusammensetzungen mit den von uns als homogen und beständig erkannten Präparaten haben können.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

534. Adolf Baeyer: Ortsbestimmungen in der Terpenreihe.

[Vierte vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. E. Fischer.)

Die Cistransisomerie in der Terpenreihe.

Wenn man die bisher angestellten Untersuchungen auf dem Gebiete der Terpene auf ihre Vollständigkeit prüft, so muss in erster Linie auffallen, dass in der Geschichte des Terpins und seiner Abkömmlinge Beobachtungen über das Vorkommen der Cistransisomerie gänzlich fehlen, während die bei dem Studium der Hexahydrobenzoldicarbonsäuren gemachten Erfahrungen zu der Annahme führen, dass alle gesättigten Derivate des Hexahydrocymols, zu denen das Terpin gehört, diese Art der geometrischen Isomerie zeigen müssen. Bei einer von diesem Gesichtspunkt aus durchgeführten Revision der bisher veröffentlichten Arbeiten konnte denn auch die Cistransisomerie ohne weiteres in allen Fällen nachgewiesen werden.

Die Halogenverbindungen.

Halogenwasserstoff addirt sich mit grosser Leichtigkeit zu Limonen und Dipenten unter Bildung eines schön krystallisirten Dihydrochlorids, -Bromids oder -Jodids. Dieselben Verbindungen bilden sich bei der Einwirkung von Halogenwasserstoffsäuren auf Terpin, Terpeneol und Cineol. Da man früher verschiedene Schmelzpunkte für diese Verbindungen gefunden hatte, wurden die auf verschiedenem Wege erhaltenen Halogenverbindungen anfangs auch für verschieden gehalten,