

Dienstleistungen und zur Bestreitung laufender, durch die Referate veranlasster Auslagen 300 Mk. zur Verfügung gestellt.

7. Pro 1894 werden für den Gehilfen der Redaction	1900 Mk.
» » » » » » des Schatzmeisters	1500 »
» » » » » » des Secretariats	1000 »

bewilligt. Die Remunerationen sind vierteljährlich pränumerando zu zahlen.

8. Für die Herstellung des Registers pro 1893 der Berichte werden dieselben Honorarsätze wie im Vorjahre bewilligt.

9. Zur Ergänzung von Lücken in der Bibliothek der Gesellschaft werden dem Bibliothekar wiederum 300 Mk. zur Verfügung gestellt.

10. In Folge der Wahl des Hrn. E. Fischer zum Präsidenten der Gesellschaft zählt der Vorstand z. Z. nur einen einheimischen Vice-Präsidenten. Der Vorstand ersucht sein Mitglied, Hrn. C. Liebermann, das Amt eines zweiten, einheimischen Vice-Präsidenten bis Ablauf des Jahres 1894 zu übernehmen und cooptirt für Hrn. C. Liebermann als Ausschuss-Mitglied für dieselbe Zeit Hrn. H. Drehschmidt.

Der Vorsitzende:  
E. Fischer.

Der Schriftführer:  
F. Tiemann.

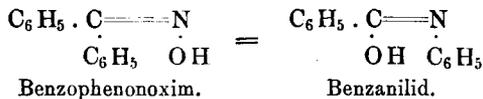
## Mittheilungen.

### 54. Ernst Beckmann: Ueber die Reaction zur Umlagerung von Oximidverbindungen in Amide.

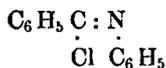
[Mittheilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 4. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Die Neigung der Ketoxime, sich in die isomeren Amide umzulagern, ist von mir zunächst bei der folgweisen Behandlung von Benzophenonoxim mit Phosphorpentachlorid und Wasser beobachtet worden. Wie mehrfach erwähnt, besteht das Typische der Reaction in einem Platzwechsel des Alkyls gegen das Hydroxyl:



Als Zwischenproduct wurde Benzanilidimidchlorid gewonnen, welches an Stelle der Hydroxylgruppe des Endproductes ein Chloratom enthält.



Benzanilidimidchlorid.

Man könnte annehmen, dass Phosphorpentachlorid zunächst in normaler Weise Hydroxyl durch Chlor ersetze und die hierdurch veränderten Affinitätsverhältnisse zur Umlagerung führen. Um die Berechtigung solcher Annahme zu prüfen, habe ich die Umlagerung auch durch andere Agentien hervorzubringen versucht und gefunden, dass zahlreiche Substanzen, z. B. Phosphoroxychlorid, Phosphorperoxyd, Schwefelsäure, Essigsäure und Essigsäureanhydrid dieselbe hervorzubringen vermögen. Es erscheint nicht sehr glaublich, dass in allen diesen Fällen ein dem Imidchlorid analoges Zwischenproduct entstehe und mithin fraglich, ob immer als erste Phase die Bildung von Körpern mit negativen Gruppen am Stickstoff anzusehen ist. Solche Betrachtungen haben auch wohl zu den wiederholten Aeusserungen von anderer Seite geführt, dass der Mechanismus der Umlagerungsreaction durchaus dunkel sei. Ueber den Vorgang mich selbst näher zu verbreiten, habe ich bisher vermieden, weil sich bei mir immer mehr die Meinung befestigte, dass die Umlagerungsmittel zum Theil »katalytisch« wirken. Ob Umlagerung eintritt und in welchem Sinne, wird in diesem Falle von der relativen Stabilität der in Betracht kommenden Körper abhängen. Das vorhandene Agens kann durch Uebertragung von Energie<sup>1)</sup> den Anstoss zur Umlagerung geben, indem es das bisher bestehende labile System, welches nach Ostwald besser als »metastabil« bezeichnet wird<sup>2)</sup>, veranlasst, ein stabileres Gleichgewicht aufzusuchen. Abgesehen von der Dazwischenkunft fremder Energie, erstrebt eine chemische Umwandlung die Bildung desjenigen Systems von Stoffen, bei welchem die meiste Wärme entwickelt wird.

Nach den Untersuchungen von Ostwald und Arrhenius<sup>3)</sup> kommt in manchen Fällen den Wasserstoff- bzw. den Hydroxylionen, welche eine besonders grosse Wanderungsgeschwindigkeit besitzen, die Fähigkeit zu, chemische Vorgänge anzuregen. Der invertirende Einfluss der Säuren gegenüber Rohrzucker, die verseifende Wirkung der Basen gegenüber Estern stehen in directer Abhängigkeit von der Zahl der freien Ionen, welche hier leicht aus dem elektrischen Leit-

<sup>1)</sup> Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie, 2. Aufl., Bd. II, 517; E. Pringsheim, Zeitschr. f. phys. Chem. 3, 145.

<sup>2)</sup> a. a. O. Bd. II, 517.

<sup>3)</sup> Vgl. Ostwald, Lehrbuch der allgem. Chemie, 2. Aufl., 2, 608 (1887); Nernst, theoret. Chemie, S. 433 (1893).

vermögen ermittelt werden kann<sup>1)</sup>. Skraup, welcher annimmt<sup>2)</sup>, dass die Umwandlung von Maleinsäure in Fumarsäure durch katalytische Anregungen erfolgt, vermisst bei diesem Process eine Beziehung zwischen dem elektrischen Leitvermögen, d. h. der Tendenz zur Ionenbildung und der Umwandlung. In sehr vielen Fällen vermag die Leitfähigkeit keinen sicheren Aufschluss über die Ionenbetheiligung an der Reaction zu geben.

Die Wirkung der vorhandenen freien Ionen des Katalysators kann durch die bei der angeregten Reaction freiwerdende Energie unterstützt werden. Sodann kommen bei chemischen Umsetzungen nothwendig auch anderweit Atome oder Atomcomplexe vorübergehend in den nascirenden oder Ionenzustand und können ihrerseits während der Dauer ihres Bestehens zu Reactionen derselben oder anderer Art Veranlassung geben. J. J. Thomson hat jüngst<sup>3)</sup> die grosse katalysirende Wirkung, welche Wasser auf chemische Reactionen auszuüben vermag<sup>4)</sup> auf eintretende Ionisation zurückzuführen versucht.

Da Nernst jüngst einen Parallelismus zwischen dissociirender Kraft und der Dielektricitätsconstanten erkannt hat, das Wasser aber weitaus die grösste Dielektricitätsconstante besitzt, würde dieses der Ionenbildung besonders förderlich sein. Es stände nichts im Wege auch die Umlagerung von Oximen auf die primäre Ablösung von Ionen und die darauf folgende Herstellung eines stabileren Zustandes zurückzuführen. Die Substanzen brauchen deshalb während der Umlagerung keine Steigerung des elektrischen Leitvermögens zu zeigen, was sie nach einem ausgeführten Versuche auch nicht thun.

Die Lockerung von Valenzen und schliessliche Ablösung von Atomen bzw. Atomcomplexen kann auch auf mannigfache andere Weise veranlasst werden. Man weiss, dass Temperaturerhöhung sehr oft Umlagerung oder überhaupt einen stabileren Zustand herbeiführt. Ebenso kann die im Beginn einer Reaction durch Wechselwirkung weniger Moleküle freiwerdende Wärme oder Energie nun selbständig ein immer weiteres Fortschreiten des Vorganges veranlassen, wodurch die Zahl der zunächst abgespaltenen Ionen ganz ausser Verhältniss

---

<sup>1)</sup> Vgl. Arrhenius, Zeitschr. f. phys. Chem. 4, 226; Bugarszky, Zeitschr. f. phys. Chem. 8, 417; Ostwald, über Autokalyse, Verh. d. sächs. Ges. d. Wiss. 1890, 189; Hjelt, diese Berichte 24, 1236; P. Henry, Zeitschr. f. phys. Chem. 10, 96; U. Collan, daselbst 10, 130; Ostwald Oxydation und Reduction, Zeitschr. f. phys. Chem. 2, 127.

<sup>2)</sup> Wiener Monatsh. 12, 107.

<sup>3)</sup> Philosophical Magazine, October 1893.

<sup>4)</sup> Dixon, Lond. Phil. Trans. 1884, 617; L. Meyer diese Berichte 19, 1099; vergl. Nernst, theoret. Chemie S. 534; R. E. Hughes, Zeitschr. f. phys. Chem. 12, 396; Baker, Chem.-Ztg. 17, 745; R. Otto, diese Berichte 26, 2050.

zur Gesamtwirkung tritt. Wie in analoger Weise Energie verschiedener Art zur Disgregation und folgender neuer Gruppierung der Atome führen kann, zeigt die Anregung chemischer Vorgänge durch Lichtstrahlen, Schallwellen u. s. w. Wie sehr aber kleine Unterschiede in der Beschaffenheit des Katalysators von Wichtigkeit sein können, geht daraus hervor, dass z. B. Lichtstrahlen von verschiedener Wellenlänge ganz verschiedene chemische Wirkungen äussern, sowie dass Jodstickstoff auf einer hochtönenden Saite explodirt, auf einer tief-tönenden dagegen nicht <sup>1)</sup>.

Die angestellten Betrachtungen, in welchen die bei chemischen Reactionen freiwerdenden Atome bezw. Atomgruppen mit Ionen als gleichwerthig behandelt sind, würden zu der am Schluss dieser Mittheilung nochmals berührten Auffassung stimmen, dass die Atome in der Verbindung durch elektrische Kräfte zusammengehalten werden <sup>2)</sup>. Gleichviel wie man sich die Wirkung von Katalysatoren denkt, so glaube ich doch in den kürzlich beschriebenen Umlagerungen des Stickstoffbenzylbenzaldoxims <sup>3)</sup> den Hinweis dafür zu erblicken, dass katalytische Wirkungen bei der Umlagerung von Oximidokörpern mehr als bisher mit in Betracht gezogen werden sollten. Bereits sehr geringe Mengen von Säurechloriden vermögen grosse Mengen des Stickstoffäthers glatt in das entsprechende Amid zu verwandeln. Die Bemühungen, Zwischenproducte zu isoliren, haben nicht zu einem positiven Ergebniss geführt. Auch durch Säureanhydride wird vielfach schon in der Kälte Umlagerung bewirkt; dabei geht das Amid je nach der Natur der wirkenden Stoffe entweder ganz oder zum Theil oder nicht in sein Acidylderivat über. So entsteht z. B. aus Stickstoffbenzylbenzaldoxim durch Benzoëssäureanhydrid glatt ein Benzoylderivat, während Essigsäureanhydrid unter allen Umständen ein Gemisch von Amid und dessen Acetylproduct liefert.

Bei *N-p*-Nitrobenzylbenzaldoxim bildet sich aber nach den hier angestellten Versuchen von Winheim <sup>4)</sup> durch beide Anhydride nur das Amid. Unter den eingehaltenen Bedingungen lässt sich das betreffende Säureradical in das fertige Amid nicht einführen.

Das besondere umlagernde Bestreben der Chloride und Anhydride von Benzoëssäure bezw. Essigsäure im Gegensatz zu den freien Säuren ist vielleicht mit einer Neigung der ersteren, auf Hydroxylgruppen zu reagiren, in ursächlichem Zusammenhang. Unbeschadet der katalytischen Natur eines chemischen Vorgangs braucht

<sup>1)</sup> Champion und Pellet, Compt. rend, 77, 55 und Pringsheim a. a. O.

<sup>2)</sup> Ueber die Schwierigkeiten, welche einer elektrischen Theorie der chemischen Verwandtschaft entgegenstehen, vergl. Ostwald, allg. Chemie (2. Aufl.) Bd II, 804.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 26, 2272.

<sup>4)</sup> Dissertation, Erlangen 1893.

nicht nothwendig die Gesammtmenge des Katalysators intact zu bleiben. Von der Menge der entstehenden Additions-, Substitutions- oder anderweitiger Reactionsproducte, deren Bildung mit einem Verbrauch des Agens verbunden ist, wird es abhängen, wieviel von diesem zur vollständigen Umlagerung nöthig ist. Zur Beurtheilung eines chemischen Vorganges wird es von Interesse sein, die Minimalmengen des Agens kennen zu lernen, durch welche die Reaction zu Ende geführt werden kann.

Eine Herabminderung des Agens hat vielfach noch den praktischen Vortheil, dass die Umlagerungsproducte leichter rein erhalten werden.

Ob man, von den Beobachtungen bei den Stickstoffäthern<sup>1)</sup> ausgehend, auch die Umlagerung anderer Oximidoverbindungen als eine zum Theil katalytische betrachten darf, muss noch erst durch Versuche controlirt werden<sup>2)</sup>.

Vorläufig ist festgestellt worden, dass Benzophenonoxim und Acetophenonoxim, an denen die Umlagerungsreaction zuerst demonstrirt wurde, durch relativ geringe Mengen Phosphoroxchlorid bezw. Phosphorpentachlorid direct in Benzanilid bezw. Acetanilid umgelagert werden.

Man wird geneigt sein, das was etwa bei den freien Ketoximen zutrifft, auch auf die freien Aldoxime zu übertragen und so lag es nahe, auch hier an eine katalytisch anregende Wirkung der umlagernden Agentien zu denken.

Als ich bei der Behandlung der beiden Benzaldoxime mit einer Absorption von Chlorwasserstoffgas in einem Gemisch von Essigsäureanhydrid und Eisessig Benzamid und Benzonitril erhielt, so glaubte ich, dass die Reaction analog wie bei den oben erwähnten Stickstoffäthern und den Ketoximen wesentlich in Folge katalytischer Anregung verlaufe. Dass sich unter den obwaltenden Umständen nicht ausschliesslich Benzamid, sondern auch das Nitril bildete, hielt ich für eine secundäre Erscheinung. Hydroxyl und Wasserstoff konnten sich bei ihrem Austausch theilweise zu Wasser vereinigen und ich glaubte, dass diese nachträgliche Vereinigung durch die Anwesenheit wasserentziehender Mittel im Reaktionsgemisch befördert werde.

---

<sup>1)</sup> Untersuchungen, welche ich in Gemeinschaft mit den HHrn. Winheim, Dütschke und Götze ausführe, zeigen, dass andere Stickstoffäther und verwandte Umlagerungsmittel sich analog verhalten.

<sup>2)</sup> Die Verwandlung von Oximen in stereoisomere Formen geschieht vielfach unter Bedingungen, welche nur durch Annahme katalytischer Wirkungen verständlich werden, doch will ich darauf im Augenblicke nicht näher eingehen.

Da A. Hantzsch bezweifelt hat<sup>1)</sup>, dass sich unter den von mir angegebenen Bedingungen überhaupt Benzamid bilde, muss ich auf meine früheren Beobachtungen zurückkommen.

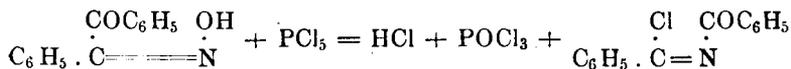
Aus dem Gang meiner Untersuchungen geht hervor, dass ich in der umlagernden Mischung aus Essigsäureanhydrid, Eisessig und gasförmiger Salzsäure die letztere als das wesentlich umlagernde Agens betrachtet habe.

Werden nach meiner ersten Angabe<sup>2)</sup> 2 g  $\alpha$ -Benzaldoxim in einer Mischung von 8 g Eisessig und 2 g Essigsäureanhydrid mit gasförmiger Salzsäure unter Kühlung (Eiswasser) gesättigt und im geschlossenen Rohr 3 Stunden auf 100° erhitzt, so erhält man beim folgenden Eintragen in überschüssige concentrirte Sodalösung neben Benzonitril eine feste Abscheidung. Nach Aufnehmen mit Aether und Eindunsten auf dem Wasserbade hinterblieben 1.3 g fester Rückstand, dessen erste Krystallisation sofort quadratische Täfelchen von Benzamid, Schmp. 126°, liefert. Wird der Rückstand der Mutterlauge mit Natronlauge übergossen, so hinterbleibt wiederum bei 126° schmelzendes Benzamid, wogegen in der Natronlösung durch Kohlensäure kein unverändertes Oxim abgeschieden wird. Dagegen resultirt wirklich kaum Benzamid, wenn man wie Hantzsch am Rückflusskühler kocht und dabei die wirkende Salzsäure alsbald austreibt. In diesem Falle wurden bei einer Wiederholung des Hantzsch'schen Versuches aus 2 g Oxim nur 0.137 g fester Substanz erhalten. Auch in den bei gewöhnlicher Temperatur nach meiner zweiten Angabe<sup>3)</sup> angestellten Umlagerungsversuchen habe ich dieselben Resultate wie früher erhalten. 1 g  $\alpha$ -Oxim in 4 g Eisessig und 1 g Essigsäureanhydrid gelöst, wurden mit gasförmiger Salzsäure unter Kühlung in Eiswasser gesättigt und im verschlossenen Rohr 2 Tage im geheizten Zimmer (Winter) zur Seite gestellt. Beim Eintragen in 105 ccm concentrirter Sodalösung resultirte eine halbfeste Abscheidung mit Nitrilgeruch. Nach viermaligem Ausschütteln mit Aether, hinterliess dieser 0.6 g festes Product, welches fast ausschliesslich aus den quadratischen Täfelchen des Benzamids bestand (Schmp. 127°).<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, S. 18, insbesondere S. 24.    <sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 443; vergl. diese Berichte 20, 2581.    <sup>3)</sup> Diese Berichte 23, 1690.

<sup>4)</sup> Bemerkung von A. Hantzsch. Hr. Prof. Beckmann hatte die Freundlichkeit, mich vor dieser Veröffentlichung von seinen Versuchen in Kenntniss zu setzen und mich dadurch zur Wiederholung derselben zu veranlassen. Danach bestätige ich zunächst gern, dass ich nicht nur aus Benzantialdoxim, sondern auch aus Benzsynaldoxim unter den von Beckmann zuerst (Ber. 23, 433) angegebenen Bedingungen stets dann Benzamid in reichlicher Menge und Benzonitril nur untergeordnet erhielt, wenn das Oxim unter Eiskühlung vorsichtig erst in das Gemisch von Essiganhydrid und

Unter den früher von mir beobachteten Versuchsbedingungen entsteht somit wirklich das Amid. Dass aus fertig gebildetem Benzamid nachträglich durch Einwirkung der angewandten umlagernden Mischung Nitril hervorgehe, ist in Uebereinstimmung mit einem Versuch von Hantzsch nicht anzunehmen. Nach dem folgenden Versuche, welcher mit einem am Kohlenstoff benzoilylirten Oxim, d. i.  $\alpha$ -Benzilmonoxim, ausgeführt wurde, erscheint es nicht ganz ausgeschlossen, dass aus einem intermediär auftretenden Derivat des Amids Nitril hervorgehen kann. Die Umlagerung des  $\alpha$ -Benzilmonoxims mit Phosphorpentachlorid (je 1 Molekül) vollzieht sich in normaler Weise, entsprechend der folgenden Gleichung:



Aus diesem Chlorid gehen sowohl bei der Reaction mit erwärmter Sodalösung als auch bei der Behandlung mit Silberoxyd schon in der Kälte zum Theil Benzonitril nebst Benzoylchlorid beziehungsweise Benzoësäure als Spaltungsproducte hervor. Aus dem Chlorid, welches in reinem Zustande bei  $84^\circ$  schmilzt, lässt sich aber sehr leicht auch Dibenzamid erhalten, welches nun seinerseits zur Bildung von Nitril nicht mehr befähigt ist. Ueber diese und analoge Verbindungen werde ich in Gemeinschaft mit Hrn. Sandel später weitere Mittheilungen machen.

Essigsäure eingetragen und dann ebenso mit Salzsäure gesättigt worden war. In der citirten Notiz von Beckmann ist zwar Kühlung bei dieser zweiten Phase, nicht aber Vermeidung von Temperatursteigerung bei der ersten Phase vorgeschrieben. Und auf diesen Punkt ist die Verschiedenheit unserer Beobachtungen zurückzuführen. Die Versuche, welche mir ausschliesslich Benzonitril ergaben, sind bei Gelegenheit meiner Configurationsbestimmung der Aldoxime ausgeführt worden, also zu einer Zeit, da es noch nicht bekannt war, wie leicht die Synaldoxime in Form ihrer Acetate in Nitrile übergehen. Diese Umwandlung erfolgt, wie inzwischen von mir ermittelt wurde, so leicht, dass man bei der Behandlung der Synoxime mit Essigäthydrid sehr häufig oben statt der gesuchten Acetate die Nitrile erhält. Dieser Zerfall war danach jedenfalls bei meinen Versuchen in der ersten Phase eingetreten; danach konnte die Salzsäure aus dem einmal gebildeten Nitril alsdann kein Amid mehr erzeugen. Höchst wahrscheinlich sind sie auch vor Allem nach der späteren Angabe Beckmann's (Ber. 23, 1691) angestellt worden, woselbst auch Beckmann aus Anisaldoxim einmal nicht zuerst Anisamid, sondern Anisnitril erhalten zu haben angibt. — Danach sind also beide Beobachtungen richtig, und der Widerspruch zwischen ihnen wird dadurch erklärt, dass in einem scheinbar geringfügigem Punkte etwas anders verfahren wurde. Die genaue Präcisirung dieser Bedingungen hat gegenwärtig um so mehr an Interesse verloren, als es jetzt auch von Beckmann anerkannt wird, dass das Benzsynaldoxim direct nur in Benzonitril und nicht in Benzamid übergeht.

Nach dem vorliegenden Versuchsmaterial erscheint es mir indessen am einfachsten, anzunehmen, dass es bei der katalytisch angeregten Umlagerung des Aldoxims zu einer völligen Vereinigung der abgespaltenen Hydroxylgruppen mit den Wasserstoffatomen zu Wasser unter Hinterlassung von Nitril kommt, zumal das von mir erhaltene Benzamid in anderer Weise entstanden gedacht werden kann. Weitere Versuche haben nämlich gezeigt, dass die umlagernde Mischung nicht nur aus dem Benzaldoxim, sondern auch aus Benzonitril das Benzamid oder ein Acetylderivat desselben zu bilden vermag. Diese Wirkung erscheint auffallend, und Hantzsch giebt sogar einen Versuch an<sup>1)</sup>, nach welchem Benzonitril unter obigen Bedingungen unverändert bleiben soll. Leitet man in Benzonitril direct oder nach dem Lösen in Benzol unter Abkühlen Salzsäuregas bis zur Sättigung ein, so wird bei folgender Behandlung mit kohlensaurem Natron und Aether fast ausschliesslich unverändertes Benzonitril wieder erhalten.

In gleicher Weise verändert sich dasselbe nicht durch mehrstündiges Erhitzen mit Eisessig und Essigsäureanhydrid ohne Salzsäure auf dem Wasserbade. Auch aus einer Lösung von Benzonitril in Eisessig und Essigsäureanhydrid wird nach dem Einleiten von Salzsäuregas in der Kälte durch Behandlung mit Sodalösung und Aether zunächst unverändertes Benzonitril erhalten. Dagegen resultiren daneben nach kürzerer oder längerer Zeit Gemische von Blättchen und Nadeln, wenn man bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt oder im geschlossenen Rohr auf dem Wasserbade erhitzt. Durch sehr häufiges Umkrystallisiren aus Aether lassen sich die aus Benzamid bestehenden Blättchen von den leichter löslichen Nadeln abtrennen. Letztere bestehen aus Acetbenzamid und gehen durch Kochen mit Sodalösung bis zur beginnenden Ammoniakentwicklung in Benzamid über. Der Schmelzpunkt der reinen Acetverbindung liegt bei 115°. Eine Mischung derselben mit Benzamid (Schmp. 127°) beginnt schon bei 86° zu schmelzen. Dem bei der Umlagerung von Benzaldoxim entstehenden Benzamid ist vielfach etwas von der Acetverbindung beigemischt.

Ein mit dieser identisches Product wird erhalten durch 3stündiges Erhitzen von Benzamid mit Essigsäureanhydrid auf 170°.

Moleculargewicht des Acetbenzamids in Eisessig.

Ber. für  $C_9H_9O_2N = 163$ .

I. Product aus Nitril      gef. 167, 167.

II.    »            » Benzamid    » 177, 173.

Inzwischen ist dasselbe Product vom Schmp. 115° von Colly beschrieben worden<sup>2)</sup>. Die vorstehenden Versuche zeigen, dass die

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 40, Zeile 3 v. unten.

<sup>2)</sup> Americ. Journ. 1891, 13, 6.

Anlagerung der Bestandtheile des Wassers bzw. der Essigsäure durch die Anwesenheit von Salzsäure in hohem Maasse begünstigt wird. Hier liegt wohl wieder eine zum Theil katalytische Wirkung vor.

Es mag noch bemerkt werden, dass bei der Behandlung von Benzantialdoxim mit der erwähnten Mischung schon in der Kälte die Acetylverbindung desselben aus dem Chlorhydrat des Synaldoxims entsteht und das Nitril hier wesentlich aus dem Acetantialdoxim hervorgeht.

Aus den Ergebnissen der Umlagerung sind von mir keine Schlüsse über die Constitution der Oximidogruppe gezogen worden. Von der Auffassung ausgehend, dass gewöhnliches  $\alpha$ -Benzaldoxim durch Einwirkung von Salzsäuregas zunächst in die isomere Verbindung verwandelt wurde und diese ebenfalls die von der ersteren Substanz erwarteten Verbindungen liefere, wurde auch dem Isomeren die Atomgruppierung  $C_6H_5 \cdot C \cdot N$  zugesprochen, welche sich durchaus bestätigt hat.

Aus dem Gesagten erklärt sich leicht das Ergebniss vor Kurzem angeführter Versuche über Salicylaldoxim<sup>1)</sup>, nach welchen dasselbe bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid, Salicylnitril, beim Erhitzen mit Acetylchlorid im geschlossenen Rohr Salicylamid liefert. Der Umstand, dass von den Aldoximen bei der Einwirkung von Säureanhydrid u. s. w. bei weitem leichter Nitrile gebildet werden als von den entsprechenden Amiden, deutet darauf hin, dass im ersteren Falle die Wasserabspaltung keine directe, sondern eine durch Umlagerung eingeleitete ist. Wenn aus Salicylantialdoxim<sup>2)</sup> durch Essigsäureanhydrid relativ leicht Nitril hervorgeht, so ist daraus kein Schluss gegen die Annahme von Hantzsch zu ziehen, nach welcher bekanntlich die Antioximform wenig geneigt sein soll, Wasser abzuspalten. Ebenso wenig hat die von Minunni gemachte Beobachtung, dass Benzantialdoximbenzoyläther bereits in der Kälte bei Wasserabschluss durch gasförmige Salzsäure Nitril bilde, widerlegenden Werth.

In Gemeinschaft mit Hrn. Kieffer ausgeführte später mitzutheilende Versuche werden zeigen, dass bei Einführung anderer Säureradiale z. B. des Pbenylsulfonestes, Antialdoxime Derivate geben, welche sehr leicht spontan Nitril abspalten.

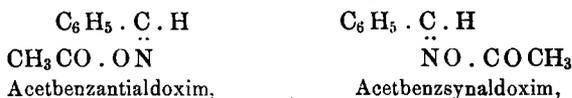
Nicht die absolute, sondern die relative Neigung der Acetaldoxime<sup>3)</sup> bei der Einwirkung von Sodalösung Nitril zu bilden, ist von

<sup>1)</sup> Beckmann, diese Berichte 26, 2622.

<sup>2)</sup> a. a. O.

<sup>3)</sup> Die früher von mir erwähnte, inzwischen von Minunni (Gazetta chim. 22, 2, 164) durch directe Behandlung des Oxims mit Benzoylchlorid dargestellte Benzoylverbindung des Benzantialdoxims wird leicht erhalten, wenn man nach Schotten und Baumann eine Lösung von Benzantialdoxim im 10fachen Gewicht 10procentiger Natronlauge mit Benzoylchlorid schüttelt;

Hantzsch zur Charakteristik der Oximtypen und zur Stütze seiner stereochemischen Auffassung verwendet worden. Durch die Versuche von Hantzsch erscheint es nach Möglichkeit erwiesen, dass die Aldoxime zwei stereoisomere Acetverbindungen:



zu liefern im Stande sind. Man kann allerdings immer noch zweifelhaft sein, ob entsprechend der Configurationsformel der Acetverbindungen ohne Weiteres die freien Oxime wie folgt:



formulirt werden dürfen, wenn schon hier der Rückschluss auf eine analoge Constitution durch die Regenerirbarkeit der Oxime aus den beiden Acetverbindungen einigermaßen gesichert ist. Auf das Verhalten der Aldoxime gegen Phenylcyanat (bezw. Tolylycyanat) kann nicht mehr so sicher als anfangs gebaut werden, nachdem meine<sup>1)</sup> und H. Goldschmidt's<sup>2)</sup> Versuche ergeben haben, dass bei den Synaloximen zwei chemisch verschiedene Substanzen von nicht genügend festgestellter Constitution entstehen können und weiterhin H. Goldschmidt's jüngste Versuche auch bei einem Antialdoxim zwei isomere Producte unbekannter Constitution geliefert haben.

Ausser einer Erweiterung des chemischen Beobachtungsmateriales versprechen die Methoden der physikalischen Chemie, welche ohne die Substanz zu verändern anwendbar sind, Aufklärung zu bringen. Dieser Richtung hat sich bereits mit Erfolg A. Hantzsch<sup>3)</sup> zu-

der sofort ausfallende feste Niederschlag zeigt nach dem Umkrystallisiren aus Aether oder Ligroin den Schmp. 100—101° und besteht aus langen, etwas breiten Nadeln.

Analyse: Ber. für C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N.

Procente: N 6.22.

Gef. » » 6.32.

Ebenso leicht entsteht die gleiche Benzoylverbindung aus Benzsynaldoxim, wenn man dasselbe mit der doppelten Menge Benzoësäureanhydrid bis über das Zusammenschmelzen (80°) erhitzt, das Reactionsproduct mit Aether aufnimmt und mit Petroläther fällt. Einwirkung von Benzoësäureanhydrid bei niedriger Temperatur führte nicht zu einem Benzoylderivat des Synaloxims. Bei dem Versuche der Benzoylirung des Benzsynaloxims nach Schotten und Baumann entsteht neben der Antibenzoylverbindung reichlich Benzonitril.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 3321.

<sup>2)</sup> H. Goldschmidt (mit Kjellin, Zanoli und van Riesschotten) diese Berichte, 24, 2547; 25, 2573; 26, 2087.

<sup>3)</sup> Hantzsch und Miolati, Zeitschr. f. physik. Chem. 10, 1; 11, 737.

gewandt und hier mag auch erwähnt werden, dass H. Goldschmidt<sup>1)</sup> aus der Flüchtigkeit des Benzsynaldoxims und der Nichtflüchtigkeit des daraus erhaltenen Stickstoffäthers den Schluss gezogen hat, dass beiden nicht die analoge Constitution zukommen könne. A. Hantzsch hat schon selbst darauf hingewiesen, dass dem freien Benzsynaldoxim die Neigung, Benzonitril zu bilden, in geringerem Maasse zukommt als der Acetylverbindung. Daraus kann aber nicht ohne Weiteres auf verschiedene Constitution geschlossen werden; denn auch bei derselben Configuration braucht nach Hantzsch<sup>2)</sup> die räumliche Entfernung der correspondirenden Gruppen nicht immer die gleiche zu sein.

An dieser Stelle mögen einige Beobachtungen über das Verhalten der Benzaldoxime in der Hitze Platz finden.

Beim Erwärmen von Benzsynaldoxim äussert sich zunächst keine erhebliche Anziehung zwischen der Hydroxylgruppe und dem typischen Aldehydwasserstoffatom. Im Gegentheil findet eine theilweise Umlagerung zu Antialdoxim statt, wo zwei gewöhnlich als negativ bezeichnete Gruppen Hydroxyl und Phenyl in correspondirender Stellung angenommen werden. Dem Versuche von Hantzsch zufolge ist »der Einfluss des Wasserstoffs auf die Configuration, wenigstens scheinbar, regellos und gegenüber den anderen kohlenstoffhaltigen Radicalen in hohem Maasse wechselnd«, weshalb dem Wasserstoff eine »Sonderstellung« eingeräumt wird.<sup>2)</sup>

Der leichte Uebergang der beiden Benzaldoxime in einander liess erwarten, dass diese in der Hitze zu denselben Producten führen würden. Petraczek<sup>3)</sup> erhielt aus dem damals allein bekannten Benzantialdoxim am Rückflusskühler Benzoë Säure, Ammoniak, Benzamid und einen nicht näher untersuchten, höher schmelzenden Körper. Benzsynaldoxim verflüssigt sich bereits bei Wasserbadtemperatur nach einiger Zeit in Folge theilweiser Umlagerung in die Antiform.

Erhitzt man weiter im geschlossenen Rohr einige Stunden auf etwa 200°, so verwandelt sich die Flüssigkeit in eine fast vollständig feste, nur ganz wenig gebräunte Masse; über derselben findet sich ein geringes Sublimat aus farblosen Krystallen und beim Oeffnen des Rohrs entweicht Ammoniak.

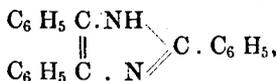
Das aus 3 g Synoxim erhaltene Product löste sich grösstentheils in Aether. Nach Schütteln mit Natronlauge hinterliess der Aether nach dem Verdunsten etwa 0.2 g Benzamid, Schmp. 126–129°. Aus der Natronlösung fällte Kohlensäure 0.28 g Synbenzaldoxim, darauf zugesetzte Schwefelsäure reichlich Benzoë Säure.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 2813.

<sup>2)</sup> A. Hantzsch, diese Berichte, 25, 2164. Vergl. darüber weiter unten.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 16, 824.

Der im Aether nicht gelöste 0.7—0.8 g betragende Rückstand gab beim Umkrystallisiren aus Alkohol weisse Nadeln vom Schmp. 270—280°, welche sich als identisch mit Lophin,



erwiesen, welches zum Vergleich dargestellt wurde.

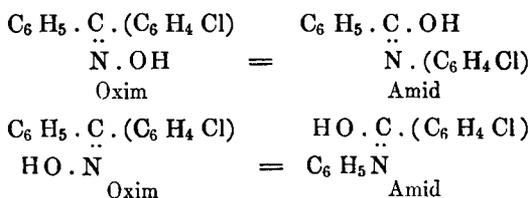
Bei dem gleichzeitigen Versuche mit Antialdoxim erhielt ich ebenfalls Lophin und es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass der von Petraczek gefundene hochschmelzende Körper mit diesem identisch gewesen ist.

Moleculargewicht in Eisessig: Ber. für  $\text{C}_{21} \text{H}_{16} \text{N}_2$  : 296.  
Gef. » » 329.

Aus dem Vorstehenden ist ersichtlich, dass Reagentien, welche auf die Benzaldoxime erst bei erhöhter Temperatur einwirken, wie das von Minunni<sup>1)</sup> verwendete Phenylhydrazin, zu Constitutionsbestimmungen ungeeignet erscheinen. Bis jetzt dürften die Aldoximformeln von Hantzsch den beobachteten Thatsachen am besten entsprechen.

Zum Schluss mögen noch einige Bemerkungen über die Verwendbarkeit der Umlagerungsreaction zur Bestimmung der Configuration der Ketoxime Platz finden.

Hantzsch nimmt bekanntlich an, dass das Hydroxyl stets mit dem ihm räumlich nächsten Alkyl den Platz vertauscht und folgert aus der Natur des entstehenden Amids, welchem Radical das Hydroxyl benachbart gewesen ist.



Hantzsch hat bereits den Einwand gegen solche Verwerthung der Umlagerung, »deren Verlauf noch völlig in Dunkel gehüllt sei«, selbst zurückgewiesen<sup>2)</sup> mit dem Bemerkn, dass so gewöhnliche Vorgänge wie die Esterspaltung vermittels katalysirender Säuren ebenso dunkel sind.

Fasst man die Umlagerungsreaction als eine wesentlich durch katalytische Anregung erfolgende auf, so wird die Betrachtung sehr vereinfacht, weil von Zwischenphasen dann ganz abgesehen werden kann.

<sup>1)</sup> Minunni und Corselli, Gazz. chim. **22**, 2, 139.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **26**, 15.

Von vornherein ist kaum zu bezweifeln, dass die relative Lage der Atome auf das Resultat einer Umlagerung einen wesentlichen Einfluss hat, insbesondere wenn es dabei nur zum Platzwechsel einzelner Atome bezw. Atomgruppen kommt. Da aus zwei isomeren asymmetrischen Ketoximen zwei verschiedene Amide und den drei Benzildioximen drei verschiedene Amide entstehen<sup>1)</sup>, so deutet dies jedenfalls sehr entschieden darauf hin, dass in den Oximen zwei bezw. drei verschiedene metastabile Zustände vorliegen oder, wie ich mich in meiner ersten bezüglichen Abhandlung<sup>2)</sup> ausdrückte, »die atomistische Lagerung keine übereinstimmende (»correspondirende«) sein kann.

Gegen die Anwendbarkeit der Umlagerungsreaction überhaupt spricht entgegen der Meinung von Dunstan und Dymond<sup>3)</sup> keineswegs der Umstand, dass man bei der Einwirkung von Phosphor-pentachlorid bisweilen aus verschiedenen Oximen dasselbe Umlagerungs-product erhält.

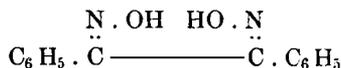
Es erscheint nicht befremdend, dass bisweilen zunächst ein mehr oder minder vollständiger Uebergang der Oxime in einander und erst dann die Umlagerung in Säure und Amid stattfindet. Meines Wissens giebt es kaum eine chemische Reaction, welche allein und ohne Weiteres einen untrüglichen Rückschluss auf die Constitution einer organischen Verbindung zu machen gestattet.

Das neue stabilere Gleichgewicht wird aber ausser durch die Lage der Atome jedenfalls auch durch andere Umstände, wie Art der Atombewegung, Raumerfüllung und damit auch den Energiegehalt bedingt werden. Bei den Benzildioximen hat sich herausgestellt, dass der Austausch der Alkyle gegen Hydroxyle bei der Umlagerung zu einer anderen stereochemischen Formel führen kann, als man nach dem von Hantzsch benutzten Princip der leichteren Anhydridbildung bei grösserer Nachbarschaft der das Wasser gebenden Gruppen erwarten sollte<sup>4)</sup>.

Das  $\gamma$ -Benzildioxim giebt nach Einführung von Acetylgruppen und Wiederabspaltung derselben durch Einwirkung von Natronlauge

ein Anhydrid, 
$$\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \ddot{\text{N}} \quad \quad \quad \ddot{\text{N}} \\ | \quad \quad \quad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \quad \quad \quad \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$
 während die isomeren Ver-

bindungen die ursprünglichen Dioxime zurückliefern. Daraus würde für das  $\gamma$ -Dioxim die Raumformel



zu folgern sein.

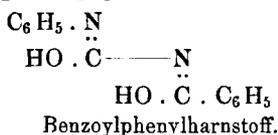
<sup>1)</sup> Beckmann und Köster, Ann. d. Chem. 274, 1.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. (1889) 252, 72.

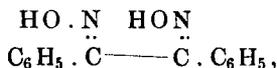
<sup>3)</sup> Chem. Centralblatt (Refer.) 1893, I. 931.

<sup>4)</sup> A. Hantzsch, diese Berichte 24, 13.

Aus dem Umlagerungsproduct



würde sich dagegen die folgende Raumformel,



mit nicht benachbarten Hydroxylen ableiten.

Zur Erklärung dieser Widersprüche kann man mancherlei anführen. Bei Besprechung der Benzaldoxime ist schon angedeutet, dass die räumliche Auffassung der Acetverbindung für die Raumformel der freien Oxime nicht unbedingt maassgebend ist. Bei den freien Benzildioximen erkennen wir wieder die relativ geringe Neigung zur Wasserabspaltung daran, dass dieselben beim Erhitzen zunächst in  $\beta$ -Dioxim,

$\text{HON} \quad \text{NOH}$   
 $\text{C}_6\text{H}_5\ddot{\text{C}} \text{---} \ddot{\text{C}}\text{C}_6\text{H}_5$ , d. i. diejenige Form übergehen, bei welcher die

Hydroxylgruppen am weitesten entfernt von einander angenommen werden. Dass die Acetverbindung des  $\gamma$ -Dioxims im Gegensatz zum freien Oxim leicht zum Anhydrid führt, könnte darin begründet sein, dass durch entgegengesetzte Drehung der einwerthig gebundenen mittleren Kohlenstoffatome um die Verbindungsachse die Acet- bzw. Hydroxylgruppen weniger bzw. mehr von einander entfernt würden (vergl. Hantzsch, diese Ber. 25, 706 sowie Beckmann u. Köster, Ann. d. Chem. 274, 34). Die Resultate der Umlagerung hängen aber nach den bisherigen Annahmen wesentlich von der Stellung des *N*-Hydroxyls in Bezug auf die Substituenten des zugehörigen Kohlenstoffs ab und diese wird durch die erwähnte Drehung nicht verändert.

Die Formeln  $\begin{array}{c} \text{NOH} \quad \text{HON} \\ \text{C}_6\text{H}_5\ddot{\text{C}} \text{---} \ddot{\text{C}}\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$  und  $\begin{array}{c} \text{NOH} \\ \text{C}_6\text{H}_5\ddot{\text{C}} \text{---} \ddot{\text{C}}\text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{HON} \end{array}$

würden in normaler Weise nicht zu Benzoylphenylharnstoff (s. o.) führen. Zunächst werde ich mit Herrn Meister die Umlagerung der Oxime substituierter Benzile studiren.

Bei der überaus grossen Beweglichkeit von Wasserstoff und Hydroxyl im nascirenden Zustande, die sich darin zeigt, dass beide als Ionen die bei weitem grösste Wanderungsgeschwindigkeit <sup>1)</sup> aufweisen, dürften sich beide auch aus etwas grösserer Entfernung besonders

<sup>1)</sup> Die grössten Ionengeschwindigkeiten sind die folgenden:  $\text{H}^+ = 325$ ;  $\text{K}^+ = 70.6$ ;  $\text{OH}^- = 170$ ;  $\text{Cl}^- = 70.2$ .

leicht zusammenfinden. Für die grössere Leichtigkeit der Wasserabspaltung müssen in erster Linie, ausser Stabilitäts- und Energieverhältnissen, die den Verband des Wasserstoffes und des Hydroxyls lockernden Einflüsse verantwortlich gemacht werden. Zu diesen ist ja auch die »Syn«-Stellung (im Gegensatz zur »Anti«-Stellung) zu rechnen, da bei grösserer Annäherung der wirkenden Gruppen Anziehungen sowohl als auch Abstossungen an Intensität zunehmen dürften. Dass aber, wenn nur disgregirende Einflüsse wirken, die das Wasser aufbauenden Bestandtheile auch aus muthmaasslich entfernteren Theilen des Moleküls zusammentreten können, zeigen auffällig die Anhydridbildung, welche A. von Baeyer an Transhexahydrophthalsäure und bei der Hexahydroisophtalsäure beobachtet hat <sup>1)</sup>, die Bildung von Farbstoffen aus Carbinolbasen u. s. w.

Mit der grossen Beweglichkeit von Wasserstoff und Hydroxyl liesse sich auch erklären, dass bei Antialdoximen unter gewissen Umständen ebenfalls ziemlich leicht Wasserabspaltung erfolgt. Hantzsch <sup>2)</sup> hat bereits eine Beziehung vermuthet zwischen der Kleinheit und Beweglichkeit des Wasserstoffatoms und der Sonderstellung, welche dem Aldehydwasserstoff in den Oximen zukommt.

Als disgregirend kann man sowohl die Wirkung wasserentziehender Agentien als auch der Katalysatoren ansehen. Auch Alkoholradicale könnten z. Th. durch einen lockernden Einfluss die viel erwähnte eine Anhydridbildung begünstigende Wirkung hervorbringen. Wie Zufuhr von Wärme oder anderer Energie Disgregation und damit Wasserabspaltung herbeiführen kann, ist ohne Weiteres verständlich. Erinnerung man sich, dass verschiedene Licht- bezw. Schallwellen in verschiedenem Maasse und Sinne chemische Reactionen anregen, so wird die Vermuthung nahegelegt, dass auch die Art der Schwingungen der reagirenden Gruppen <sup>3)</sup>, gleichviel ob sie in denselben oder in benachbarten Molekülen vorhanden sind, Bedeutung für den Eintritt einer Reaction gewinnen können. Schwingungen in gleichem Rhythmus werden dem Eintritt einer solchen günstig sein.

In der chemischen Literatur zeigt sich immer deutlicher, dass eine Abneigung, Atombewegungen — von deren Existenz man ja schon lange überzeugt ist — zur Erklärung chemischer Erscheinungen heranzuziehen, heutzutage nicht mehr besteht.

Endlich möchte ich nicht unerwähnt lassen, dass die neueren Forschungen auf physikalisch-chemischem Gebiet mehr und mehr da-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 258, 177; 276, 264. Vergl. darüber Claus, Journ. f. prakt. Chem. [2] 46, 555.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 25, 2174.

<sup>3)</sup> An Stelle der Schwingungen der Atome kann man auch Verschiebungen der Valenzladungen annehmen. Siehe unten.

für sprechen, dass die sogenannte chemische Affinität schliesslich fast ganz in eine Elektricitätswirkung aufgehen wird. Vor Kurzem ist von W. Nernst<sup>1)</sup> gezeigt worden, dass die dissociirende Kraft eines Mediums mit dessen Dielektricitätsconstante parallel geht und jüngst hat H. Ebert<sup>2)</sup> im Anschluss an die Vorstellungen von H. v. Helmholtz über »Valenzladungen« den überaus interessanten rechnerischen Nachweis geführt, dass zur Zerlegung einer Wasserstoff bezw. Jodmolekel in Atome wesentlich dieselbe Arbeit erforderlich ist, als wenn man die elektrischen Ladungen, welche die beiden Atome als negatives bezw. positives Ion haben, von einander trennen wollte. Wird man aber annehmen müssen, dass ein und dasselbe chemische Atom in einem Falle positiv, im anderen negativ geladen sein kann und möglicherweise sogar bei chemischen Reactionen Valenzladungen auf Kosten freiwerdender Energie ihr Vorzeichen ändern, so ergeben sich daraus ganz neue Gesichtspunkte zur Beurtheilung der Isomerieerscheinungen und der gegenseitigen Beeinflussung der Atome.

Weitergehende Beobachtungen würden zur Zeit noch verfrüht sein. Eine elektrische Theorie der chemischen Verwandtschaft, wie sie H. von Helmholtz zu entwickeln versucht hat, begegnet nach den Auseinandersetzungen Ostwald's<sup>3)</sup> erheblichen Schwierigkeiten, von denen man noch nicht weiss, ob sie überwindlich sein werden.

Zur Kenntniss der Umlagerung von Oximidoverbindungen werde ich später weiteres Beobachtungsmaterial mittheilen. Wenn ich im Vorstehenden darauf hingewiesen habe, dass die Umlagerung zum Theil auf katalytische Ursachen zurückzuführen sein wird und diesen erhöhte Aufmerksamkeit zuzuwenden ist, so bin ich doch der Ansicht, dass man sich durch solche Betrachtungen nicht abhalten lassen soll, nach Zwischenproducten zu suchen und deren Bedeutung für die Entstehung des Endproductes festzustellen.

#### 55. A. Kreichgauer: Zur quantitativen, elektrolytischen Bestimmung des Bleis.

(Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität Würzburg.)  
(Eingegangen am 27. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

In einer vorläufigen Mittheilung hat Prof. Medicus zwei Methoden zur quantitativen Bestimmung des Bleis im Bleiglanze vorgeschlagen<sup>4)</sup>. Nach beiden soll das Blei schliesslich als Superoxyd gewogen werden. Die erste Methode fällt elektrolytisch, die andere

<sup>1)</sup> Gött. Nachrichten 1893, No. 12.

<sup>2)</sup> Wiedemann's Annalen (1893) 50, 255.

<sup>3)</sup> Lehrbuch, 2 Aufl., II. 804, 1893.

<sup>4)</sup> Diese Berichte 25, 2490.