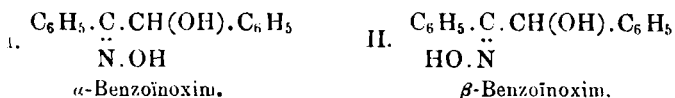


7. A. Werner und Th. Detscheff:

Die Beckmann'sche Umlagerung bei Oximen benzoïnartig
constituierter Ketonalkohole.

(Eingeg. am 9. December 1904; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Der Eine von uns hat vor längerer Zeit nachgewiesen, dass neben dem von M. Wittenberg und V. Meyer entdeckten α -Benzoïnoxim ein zweites besteht, welches mit dem ersten stereoisomer ist und β -Benzoïnoxim benannt wurde. Ueber die Configurationsverhältnisse der stereoisomeren Benzoïnoxime wusste man aber bis jetzt noch nichts Bestimmtes¹⁾, obwohl der von E. Fischer beim α -Benzoïnoxim nachgewiesene Uebergang in Oxyphenylindol, der beim β -Oxim nicht eintritt, folgende Configurationsformeln als wahrscheinlich erscheinen liess:



Wir haben die Frage nach der Configuration der Benzoïnoxime wieder aufgenommen und theilen im Folgenden die erlangten Resultate mit. Da wir gleichzeitig einen directen Uebergang von den Benzoïnoximen zu den Benzilmonoximen aufgefunden haben, so war es uns auch möglich, die Configurationsformeln der geometrisch isomeren Benzoïnoxime mit denjenigen der Benzilmonoxime in genetische Beziehung zu bringen. Ferner haben wir von zwei anderen benzoïnartig constituirten Ketonalkoholen, nämlich vom Furoïn und vom Benzfuroïn, stereoisomere Oxime darstellen und deren Configurationsformeln feststellen können. Die stereoisomeren Oxime aller drei Ketonalkohole weisen in ihren Eigenschaften ähnliche Unterschiede auf. Die höher schmelzenden Modificationen sind in Alkohol, Aether und Benzol schwer löslich, während die tiefer schmelzenden Formen leicht löslich sind. Folgende Uebersicht orientirt über die Schmelzpunkte, die eine überraschende Regelmässigkeit zeigen.

	α	β
Benzoïnoxime	151°	99°
Furoïnoxime	161°	102°
Benzfuroïnoxime	160°	90°

Die isomeren Oxime sind durch ihre Acetyl- und Carbanilido-Derivate genauer charakterisirt worden. Trotzdem alle diese Oxime

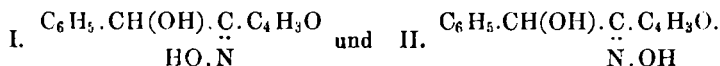
¹⁾ Mit A. Piguet habe ich in der Zwischenzeit die neue Umlagerungsmethode mit Benzolsulfonsäurechlorid in Pyridin auch zur Configurationsbestimmung der isomeren Benzoïnoxime verwendet. Diese Berichte 37, 4295 [1904].

zwei Hydroxylgruppen enthalten, die mit Essigsäureanhydrid oder mit Phenylisocyanat reagieren könnten, so erhält man doch stets nur Monosubstitutionsproducte, für die in einigen Fällen nachgewiesen werden konnte, dass die Substitution im Oximhydroxyl erfolgt.

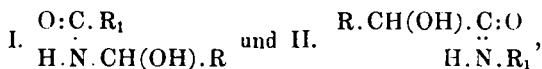
Während zur Erklärung der Isomerie der Benzoïnoxime und Furoïnoxime zwei Raumformeln zur Verfügung stehen, könnte man beim Benzfuroïnoxim auch an Structurisomerie denken, da das Benzfuroïn selbst in folgenden Isomeren zu erwarten ist:



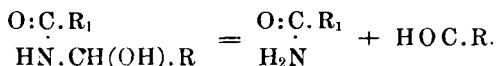
Doch ist bis jetzt nur ein Benzfuroïn bekannt, und wir haben feststellen können, dass es der zweiten Formel entspricht, sodass seine isomeren Oxime durch folgende, sterisch zu deutenden Symbole auszudrücken sind:



Bei normaler Beckmann'scher Umlagerung sollte man aus den stereoisomeren Oximen dieser Ketonalkohole structurisomere Verbindungen von folgenden allgemeinen Formeln erwarten:

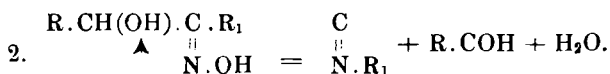
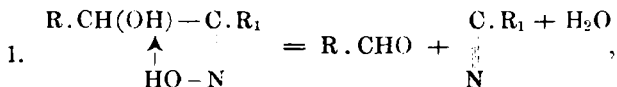


und von Umlagerungsproduct (I) durfte man ferner voraussehen, dass es sich in Säureamid und Aldehyd spalten würde:



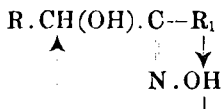
Diese Erwartungen haben sich aber nicht bestätigt, sondern aus den hochschmelzenden Formen der Oxime wurden ein Nitril und ein Aldehyd, aus den niedrigschmelzenden aber ein Carbylamin und ein Aldehyd erhalten.

Die Entstehung dieser Spaltungsproducte lässt sich durch folgende Gleichungen wiedergeben:

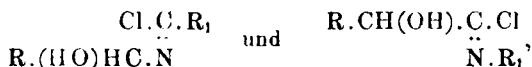


Somit tritt in beiden Fällen eine Beckmann'sche Umlagerung zweiter Art ein, wobei noch hervorzuheben ist, dass im zweiten Fall

die in *syn*-Stellung stehenden Gruppen R_1 und OH wandern, die Hydroxylgruppe aber nicht an die Bindestelle des R_1 tritt, sondern an das ihr benachbarte Kohlenstoffatom, wie folgendes Schema verdeutlicht:

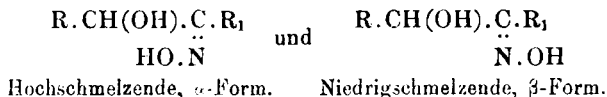


Man könnte sich natürlich die Bildung der Umlagerungsproducte auch unter der Annahme von Zwischenproducten:

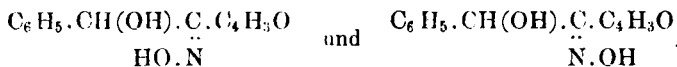


erklären; doch würde eine solche Annahme keinen Vortheil bieten und sich auch weniger eng den Thatsachen anschliessen, da Zwischenproducte dieser Art bis jetzt nicht beobachtet wurden.

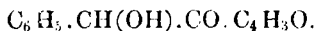
Aus dem Verhalten der Oxime bei der Beckmann'schen Umlagerung ist zu schliessen, dass den hochschmelzenden Formen die Configurationen mit *cis*-Stellung von Hydroxyl und $CH(OH) \cdot R$, den niedrighschmelzenden aber die Configuration mit *cis*-Stellung von R_1 und Hydroxyl zukommen:



Beim hochschmelzenden Benzfuroinoxim treten als Umlagerungsproducte Benzaldehyd und Furfurnitril auf. Hierdurch wird bewiesen, dass den Benzfuroinoximen folgende Formeln zukommen:



und das Benzfuroin selbst muss deshalb folgender Constitution entsprechen:



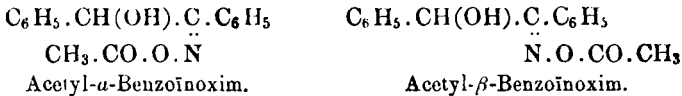
Das Benzfuroin zeigt auch bei der Oximierung ein Verhalten, welches auf diese Constitution schliessen lässt. Während nämlich die Oximierung in alkalischer Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur beim Benzoin etwa drei Tage erfordert und als Hauptproduct β -Benzoinoxim liefert, verhält sich Benzfuroin wie Furoin. Die Oximierung ist schon nach etwa 3 Stunden beendet, und in beiden Fällen bilden sich hauptsächlich die hochschmelzenden Oximmodificationen.

Wir haben die Umlagerung der isomeren Oxime auch mit Hilfe von Benzolsulfonsäurechlorid in alkalischer Lösung durchgeführt und dabei beobachtet, dass auch unter diesen Bedingungen aus den

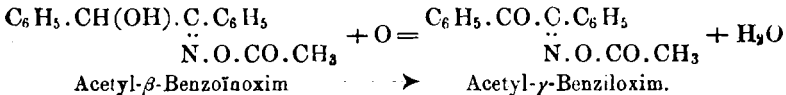
hochschmelzenden Formen Nitril, aus den niedrighschmelzenden Carbylamin entsteht.

Um eine Beziehung zwischen den Stereoformeln der Benzoïn- und Benzil-Monoxime herzustellen, haben wir versucht, die Acetyl-derivate der stereoisomeren Benzoïnnoxime zu den entsprechenden Benzilverbindungen zu oxydiren.

Dies gelang beim Acetyl- β -Benzoïnnoxim, während das Acetyl- α -Benzoïnnoxim sich nicht in den entsprechenden Benzilkörper überführen liess. Dieses verschiedene Verhalten kann darin begründet sein, dass im Acetyl- α -Benzoïnnoxim die acetylierte Hydroxylgruppe zur secundären Alkoholgruppe räumlich benachbart ist und dadurch vor Eingriffen geschützt wird, was beim Acetyl- β -Benzoïnnoxim nicht der Fall ist:



Bei der Oxydation von Acetyl- β -Benzoïnnoxim wurde Acetyl- γ -Benzilmonoxim erhalten, wodurch für das γ -Benzilmonoxim die Configurationsformel mit *syn*-Stellung von Hydroxyl und Phenyl, die sich, wie zuerst Beckmann und Köster und später Werner und Piguët zeigten, auch aus den Producten der Beckmann'schen Umlagerung ableitet, bestätigt wird. Der Uebergang von Acetyl- β -Benzoïnnoxim in Acetyl- γ -Benziloxim lässt sich folgendermaassen wiedergeben:



Experimenteller Theil.

1. Darstellung von α - und β -Benzoïn-oxim.

α -Benzoïn-oxim wurde zuerst von Max Wittemberg und V. Meyer¹⁾ durch achttägiges Stehen einer alkoholischen Lösung von Benzoïn mit einer wässrigen Hydroxylaminlösung dargestellt.

H. Goldschmid und N. Polanovska²⁾ verbesserten die Darstellungsmethode, indem sie eine Mischung von 5 g Benzoïn und 20 g Weingeist mit einer wässrigen Lösung von 4 g salzsaurem Hydroxylamin (neutralisirt mit 2.2 g Aetznatron) während einer Stunde unter Rückfluss kochten und dann die klare Lösung mit Wasser versetzten, wodurch das α -Benzoïnnoxim in Form eines krystallinischen Niederschlages ausgefällt wurde.

¹⁾ Diese Berichte 16, 509 [1883].

²⁾ Diese Berichte 20, 492 [1887].

Wir haben das α -Benzoïnoxim nach dieser Methode einige Male dargestellt und dabei beobachtet, dass nach einstündigem Kochen auf dem Wasserbade immer noch eine kleine Menge unverändertes Benzoïn vorhanden ist. Kocht man die Mischung dagegen etwas länger, etwa $1\frac{1}{2}$ Stunden, so lässt sich beim Umkrystallisiren des Reactionsproductes kein unverändertes Benzoïn mehr nachweisen.

Ferner haben wir bei der Darstellung des α -Benzoïnoxims nach der Methode von H. Goldschmid und N. Polanovska gefunden, dass dieses nicht das einzige Product der Reaction ist. Krytallisirt man nämlich das Reactionsproduct aus Alkohol, Benzol oder am besten aus Aether um, so erhält man nur etwa 75–80 pCt. α -Benzoïnoxim, und beim Verdunsten der Mutterlauge bleibt eine schwach gelb gefärbte, dickflüssige Masse zurück, aus der sich beim Stehen noch etwas α -Benzoïnoxim absetzt, das beim Behandeln mit etwas Aether als krystallinisches Pulver zurückbleibt. Die nach Verdunsten des Aethers zurückbleibende, dickflüssige Masse erstarrt nach einigen Tagen vollständig und lässt sich dann zu einem Pulver zerstoßen, das in Aether, Alkohol und Benzol leicht löslich ist, bei ungefähr 90–95° schmilzt und aus seinen Lösungen zunächst stets ölig abgeschieden wird. Es liegt β -Benzoïnoxim vor, das nach der von A. Werner¹⁾ angegebenen Reinigungsmethode in Form weisser Nadelchen erhalten werden kann.

Eine Analyse gab Zahlen, die genau auf Benzoïn-oxim stimmen:

0.1650 g Sbst.: 0.4459 g CO₂, 0.0907 g H₂O. — 0.1972 g Sbst.: 11.4 ccm N (20°, 728 mm).

C₁₄H₁₃O₂N. Ber. C 73.95, H 5.78, N 6.18.

Gef. » 73.69, » 6.10, » 6.26.

Das β -Benzoïnoxim beträgt etwa 10–15 pCt. des ganzen Reactionsproductes, und seine Menge bleibt selbst bei 4–6-stündiger Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzoïn unverändert.

β -Benzoïnoxim ist zuerst von A. Werner²⁾ dargestellt worden. Da nach der von ihm gegebenen Vorschrift stets auch α -Benzoïnoxim entsteht und dadurch die Reinigung des β -Benzoïnoxims erschwert wird, so bestreben wir uns, Bedingungen aufzufinden, um das β -Benzoïnoxim entweder ganz oder doch wenigstens nahezu frei von α -Benzoïnoxim darzustellen. Wir untersuchten deshalb zunächst, welchen Einfluss die Mengenverhältnisse der Reagentien und Aenderungen in den Versuchsbedingungen auf die Zeitdauer des Oximirungsprocesses ausüben und daran anschließend, welchen Einfluss eine kürzere Dauer der Reaction auf die Reinheit des sich bildenden β -Benzoï-

¹⁾ Diese Berichte 23, 2334 [1890]. ²⁾ Diese Berichte 23, 2334 [1890].

oxims und auf die Quantität des gleichzeitig entstehenden α -Benzoïn-oxims ausübt.

Die Versuche zeigten, dass sich zwar auch bei langer Reaktionsdauer β -Benzoïn-oxim bildet, dass es danu aber mit so viel α -Benzoïn-oxim vermenget ist, dass z. B. bei 7 tägiger Reaktionszeit seine Isolirung fast unmöglich ist. Je kürzer die Reaktionsdauer, um so reineres β -Benzoïn-oxim wird erhalten, sodass dann schon einmaliges Umkrystallisiren aus Aether die ganz reine Verbindung giebt. Die Verkürzung der Reaktionsdauer wird durch einen kleinen Ueberschuss von Hydroxylamin und öfteres Schütteln des Reaktionsgemisches erzielt.

Auf Grund unserer Versuche können wir nun folgende Darstellungsmethode für β -Benzoïn-oxim empfehlen:

Man mischt 1 Mol.-Gew. Benzoïn mit 4 Theilen Alkohol und 6 Theilen Wasser, fügt zu dieser Mischung eine wässrige Lösung von überschüssigem, salzsaurem Hydroxylamin, die mit Natronhydrat neutralisirt ist, hinzu, versetzt dann noch mit einer Lösung von ebensoviel Natronhydrat und erwärmt das Ganze unter öfterem Schütteln auf dem Wasserbade, wobei die Temperatur des Reaktionsgemisches nicht über 50–60° steigen soll. In 15 Minuten ist alles Benzoïn in Lösung gegangen und die Reaction beendet. Man lässt nun die klare Lösung erkalten, giebt viel Wasser hinzu und neutralisirt durch Einleiten von Kohlensäure, wobei sich die Flüssigkeit trübt und nach und nach eine krystallinische Ausscheidung absetzt. Beim Stehen über Nacht klärt sich die Lösung, und die Ausscheidung setzt sich am Boden des Gefässes in krystallinischen Aggregaten ab. Man giesst nun die klare Lösung ab und wäscht die Krystallaggregate mit Wasser nach. Hierauf nimmt man diese, eventuell unter Erwärmen, in Aether auf und lässt die ätherische Lösung in einem Erlenmeyer-Kolben oder in einem Bocherglas, das mit einem durchlöchernten Papier verschlossen ist, langsam verdunsten. Schon nach eintägigem Stehen scheiden sich grosse, farblose, prismatische, oft 1½ cm lange Krystalle aus, die aus einer Verbindung von β -Benzoïn-oxim mit einem Molekül Aether bestehen.

0.1286 g Sbst: 0.3369 g CO₂, 0.0891 g H₂O. — 0.1576 g Sbst.: 7 ccm N (20°, 722 mm).

C₁₈H₂₃O₃N. Ber. C 71.69, H 7.71, N 4.66.

Gef. » 71.44, » 7.69, » 4.81.

Beim Erwärmen zerfallen die Krystalle schon bei 35° unter Verlust des Krystalläthers, und es bleibt ein weisses Pulver zurück, das den Schmp. 99° des β -Benzoïn-oxims zeigt. Auch beim Stehen an der Luft verwittern die Krystalle und nehmen dabei ein kreideähnliches Aussehen an. Dabei zerfallen sie jedoch nicht, sondern behalten ihre schöne, krystallinische Form; sie schmolzen bei 99°, und die Analyse hat gezeigt, dass reines β -Benzoïn-oxim vorliegt.

0.1322 g Sbst.: 0.3577 g CO₂, 0.0702 g H₂O. — 0.1825 g Sbst.: 10.5 ccm N (16°, 725 mm).

$C_{14}H_{13}O_2N$. Ber. C 73.95, H 5.78, N 6.18.
Gef. » 73.75, » 5.90, » 6.38.

Die Ausbeuten an β -Benzoïnoxim sind nach der soeben beschriebenen Methode fast quantitativ.

2. Beckmann'sche Umlagerung von α - und β -Benzoïnoxim durch Phosphorpentachlorid und Benzolsulfosäurechlorid.

Da α -Benzoïn-oxim in Aether schwer löslich ist, so bleibt, wenn es mit viel absolutem Aether überschichtet wird, ein Theil ungelöst. Giebt man aber in kleinen Portionen und unter Umschütteln Phosphorpentachlorid hinzu, so löst es sich sehr schnell auf, und unter schwacher Wärmeentwicklung entsteht eine schwach gelb gefärbte Lösung, die nach Benzaldehyd riecht. Wenn sich das Phosphorpentachlorid nicht mehr auflöst, so wäscht man die ätherische Lösung mit Sodalösung. Beim Verdampfen des Aethers wird eine ölige, leicht bewegliche Flüssigkeit erhalten, die stark nach Benzaldehyd riecht und die zur Entfernung des Benzaldehyds in ätherischer Verdünnung im Scheidetrichter mit einer concentrirten Lösung von saurem Natriumsulfit geschüttelt wird, wobei sich das Bisulfittadditionsproduct des Benzaldehyds in Blättchen abscheidet, die abgetrennt, mit Alkohol und Aether gewaschen und mit Sodalösung erwärmt, reinen Benzaldehyd geben.

Die nach der Bisulfittbehandlung zurückbleibende, ätherische Lösung hinterlässt beim Verdunsten des Aethers eine ölige Flüssigkeit, die aus Benzonitril besteht. Wird sie nämlich mit einem grossen Ueberschuss von ganz concentrirter, wässriger Jodwasserstoffsäure vermischt, so erstarrt sie unter schwacher Erwärmung zu einem Brei gelber Krystalle, die nach dem Trocknen den Schmp. (135–140°) und alle Eigenschaften des von H. Biltz¹⁾ beschriebenen Benzamidjodids zeigen, was auch durch die Analyse bestätigt wurde.

0.1118 g Subst.: 0.0266 g CO_2 , 0.0210 g H_2O .

$C_7H_7NJ_2$. Ber. C 23.56, H 2.08.

Gef. » 23.41, » 1.20.

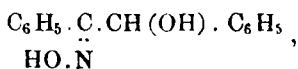
Benzolsulfosäurechlorid bewirkt bei Gegenwart von Alkali dieselbe Spaltung wie Phosphorpentachlorid. Löst man nämlich α -Benzoïnoxim in einem grossen Ueberschuss von Natronlauge auf und giebt unter Umschütteln tropfenweise Benzolsulfochlorid hinzu, so erwärmt sich die Lösung sehr stark und wird trübe, und nach einiger Zeit scheiden sich ölige Tropfen ab, die nach Benzaldehyd riechen. Extrahirt man mit Aether und unterwirft den ätherischen Rückstand der Wasserdampfdestillation, so erhält man ein öliges Destillationsproduct,

¹⁾ Diese Berichte 25, 2536 [1892].

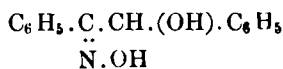
welches durch Behandeln mit concentrirter Natriumbisulfitlösung in Benzaldehyd und in Benzonitril zerlegt werden kann.

β -Benzoïn-oxim wird durch Phosphorpentachlorid in ätherischer und durch Benzolsulfosäurechlorid in alkalischer Lösung ebenfalls umgelagert. Als Reactionsproduct erhält man in beiden Fällen eine ölige, leicht bewegliche Flüssigkeit, die stark nach Carbylamin riecht und der durch Behandeln mit Natriumbisulfit Benzaldehyd entzogen wird. Der nach Carbylamin riechende Rückstand spaltet beim Erwärmen mit Säuren Anilin ab und besteht somit aus Phenylcarbylamin.

Aus den Ergebnissen der Beckmann'schen Umlagerung leiten sich folgende Raumformeln ab:



α -Benzoïnoxim



β -Benzoïnoxim.

3. Ueber Acetyl- α - und - β -Benzoïn-oxim.

Essigsäureanhydrid wirkt auf die beiden Benzoïnoxime schon bei gewöhnlicher Temperatur ein. Uebergießt man die Oxime mit einem Ueberschuss von Essigsäureanhydrid, so gehen sie in wenigen Minuten unter ziemlicher Erwärmung in Lösung, und beim Erkalten erstarrt die ganze Masse bald zu einem Krystallbrei, der auf Thon abgepresst wird. Die so gewonnenen Producte werden mit Alkohol vorsichtig erwärmt (nicht gekocht!), wobei sie bald in Lösung gehen und sich beim Erkalten in wohlausgebildeten, farblosen Krystallen ausscheiden.

Acetyl- α -benzoïnoxim krystallisirt in körnigen, mit einander verwachsenen Krystallen, welche bei 112° schmelzen und sich in warmem Alkohol und Eisessig leicht lösen. In Ligroïn sind sie unlöslich. Die Analyse zeigt, dass ein Monoacetylderivat vorliegt:

0.1025 g Sbst.: 0.2674 g CO₂, 0.0518 g H₂O. — 0.1470 g Sbst.: 7.3 ccm N (21°, 726 mm).

C₁₆H₁₅O₃N. Ber. C 71.32, H 5.63, N 5.21.

Gef. » 71.12, » 5.60, » 5.38.

Acetyl- β -benzoïnoxim krystallisirt im Gegensatz zum α -Isomeren in flachen, langen Prismen, welche den Schmp. 111° zeigen. Sie lösen sich ebenfalls leicht in warmem Alkohol und Eisessig und sind in Ligroïn unlöslich.

Auch hier liegt ein Monoacetylderivat vor, wie sich aus der Analyse ergibt:

0.1006 g Sbst.: 0.2636 g CO₂, 0.0524 g H₂O. — 0.1246 g Sbst.: 6.1 ccm N (22°, 729 mm).

$C_{16}H_{15}O_3N$. Ber. C 71.32, H 5.63, N 5.21.
Gef. » 71.47, » 5.76, » 5.31.

Werden die beiden Acetylverbindungen mit verdünntem Alkohol längere Zeit erwärmt oder kurze Zeit gekocht, so werden sie unter Regenerirung der ursprünglichen Oxime zersetzt.

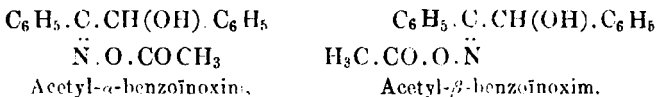
Wird Acetyl- α -benzoïnoxim in einer 50° heissen Eisessiglösung mit einer concentrirten, wässrigen Lösung von Chromsäure (auf 3 Mol. Acetylbenzoïnoxim 2 Mol. Chromsäure), versetzt, wobei man diese in kleinen Antheilen innerhalb einer halben Stunde zusetzt, so färbt sich die Lösung grünviolett, und beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich ein Product aus, das sich aber mit Aether extrahirt und aus warmem Alkohol amkrystallisirt, als unverändertes Acetyl- α -benzoïnoxim erweist. Bei längerer Dauer oder höherer Temperatur der Oxydation konnte kein bestimmtes Reactionsproduct isolirt werden.

Wird dagegen Acetyl- β -benzoïnoxim in gleicher Weise bei 40—50° in Eisessiglösung mit Chromsäure oxydirt, so ergibt das nach dem Versetzen mit Wasser ausgeschiedene ölige Product, wenn es in Aether aufgenommen und nach dem Verdunsten desselben auf eine Thonplatte zum Trocknen gebracht wird, eine halb feste Masse, die, in kochendem Ligroïn gelöst, beim langsamen Verdunsten des Ligroïns zu Warzen gruppirte, nadelförmige Krystalle liefert. Diese schmelzen wie Acetyl- γ -benziloïnoxim bei 79° und stimmen auch in den anderen Eigenschaften¹⁾ (leichte Löslichkeit in Aether und Alkohol, Zersetzlichkeit in Alkali u. s. w.) mit diesem überein.

0.1033 g Sbst.: 0.2713 g CO_2 , 0.0479 g H_2O . — 0.1635 g Sbst.: 8.4 ccm N (21°, 716 mm).

$C_{16}H_{15}O_3N$. Ber. C 71.86, H 4.91, N 5.25.
Gef. » 71.64, » 5.13, » 5.49.

Die Bildung des Acetyl- γ -benziloïxims zeigt, dass das Acetylradical im Acetyl- β -benzoïnoxim das Wasserstoffatom der Oximgruppe vertritt, und es ist wahrscheinlich, dass auch das Acetyl- α -benzoïnoxim ähnlich constituirt ist. Die beiden Acetyl-derivate finden deshalb in folgenden Stereoformeln Ausdruck:



4. Carbanilido- α - und β -Benzoïn-oxim.

Zu 1 Mol.-Gew. mit absolutem Aether überschichteten α -Benzoïnoxim giebt man 1 Mol.-Gew. mit Aether verdünntes Phenylisocyanat. Das Gemisch erwärmt sich, und der ungelöst gebliebene Theil des Oxims

¹⁾ Diese Berichte 22, 545 [1889].

geht dabei allmählich in Lösung. Sehr bald scheiden sich dann feine, zu Flocken vereinigte, weisse Krystalle aus, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus warmem Aether bei 124° schmelzen und auch in warmem Alkohol ziemlich leicht löslich sind.

0.0947 g Sbst.: 0.2530 g CO₂, 0.0459 g H₂O. — 0.1042 g Sbst.: 8 ccm N (19°, 717 mm).

C₂₁H₁₈O₃N₂. Ber. C 72.77, H 5.25, N 8.10.
Gef. » 72.86, » 5.18, » 8.29.

Wird in absolutem Aether gelöstes β-Benzoinoxim mit der berechneten Menge Phenylisocyanat in absolut-ätherischer Lösung versetzt, so tritt Erwärmung ein, aber auch beim Abkühlen scheidet sich keine feste Substanz ab. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt ein dicker, farbloser Syrup zurück, der bei längerem Stehen erstarrt, in Aether und Alkohol schon in der Kälte leicht löslich ist und nach dem Verdunsten des Lösungsmittels in derselben Form zurückerhalten wird.

Aus warmem, verdünntem (40—50-procentigem) Alkohol bilden sich nach einigen Stunden feine, federartig vereinigte, seideglänzende Nadelchen, die den Schmp. 120° zeigen.

0.1078 g Sbst.: 0.2890 g CO₂, 0.0514 g H₂O. — 0.1197 g Sbst.: 9 ccm N (22°, 732 mm).

C₂₁H₁₈O₃N₂. Ber. C 72.77, H 5.25, N 8.10.
Gef. » 73.09, » 5.28, » 8.18.

5. Darstellung von α- und β-Furoin-oxim.

Man kennt bis jetzt nur ein Furoinnoxim, welches von D. S. Magnair¹⁾ nach folgender Methode dargestellt wurde: Furoin wird in der zehnfachen Menge Alkohol gelöst und mit einem Ueberschuss von mit Natronlauge neutralisirtem, salzsaurem Hydroxylamin auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis sämtliches Furoin reagirt hat. Die entstandene Lösung wird mit viel Wasser verdünnt, mit Natronlauge alkalisch gemacht und zur Entfernung der Nebenproducte mit Aether extrahirt. Hierauf wird sie schwach angesäuert und das Oxim in Aether aufgenommen, aus dem es beim Verdunsten als braunes Oel zurückbleibt, welches beim Stehen allmählich krystallinisch erstarrt, und durch Abpressen zwischen Filtrirpapier und wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt wird. Als wir das α-Furoinnoxim nach dieser Methode darstellten, haben wir gefunden, dass kleinere Mengen von Furoin (bis 10 g) bei 65—70° nach 6—8 Stunden oximirt sind. Verdünnt man dann die entstandene Lösung mit viel Wasser und

¹⁾ Ann. d. Chem. 258, 223.

lässt sie einige Zeit stehen, so scheidet sich ein schwach gelb gefärbtes, krystallinisches Pulver ab, das nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol reines α -Furoinoxim ist.

Arbeitet man aber mit grösseren Mengen Furoin (30 g), so verwandelt sich das Reaktionsgemisch schon nach kurzem Erwärmen in eine schwarze Masse, aus der nach Entfärbung mit Thierkohle Furil, das Oxydationsproduct des Furoins, isolirt werden kann. Nach folgender Methode lassen sich dagegen beide isomere Furoinoxime gleichzeitig und in kurzer Zeit darstellen:

Ein Mol.-Gew. Furoin wird mit 4 Theilen Alkohol und 6 Theilen Wasser überschichtet und mit einer wässrigen Lösung von überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin (mit Natronlauge abesättigt) und einem Mol.-Gew. Natronlauge vermischt, wobei eine schmutzigrüne Lösung erhalten wird. Bei öfterem Schütteln löst sich das Furoin gewöhnlich innerhalb 2—3 Stunden allmählich vollständig auf, und die grüne Farbe der Mischung geht zunächst in orange und zum Schluss in hellgelb über. Man leitet nun Kohlendioxyd ein, wobei sich ein schwach gelb gefärbtes, krystallinisches Pulver abscheidet, das durch Absaugen getrennt und aus Alkohol umkrystallisirt, reines α -Furoin-oxim ergibt; Ausbeute 50 pCt. — Extrahirt man das Filtrat mit Aether und lässt die ätherische Lösung verdunsten, so bleibt ein gelbgefärbtes, dickflüssiges Oel zurück, aus dem sich geringe Mengen eines krystallinischen Pulvers abscheiden, das beim Behandeln mit Aether zurückbleibt, während die dickflüssige Masse in Lösung geht. Aus Alkohol umkrystallisirt, erweist es sich ebenfalls als α -Furoinoxim. — Die beim Verdunsten des Aethers zurückbleibende dickflüssige Masse erstarrt nach zweitägigem Stehen krystallinisch. Sie wird durch Pressen zwischen Filterpapier gereinigt und nochmals in Aether gelöst, aus dem beim Verdunsten in einer Ausbeute von 25 pCt. schwach gelb gefärbte, miteinander verwachsene Krystalle erhalten werden. Sie schmelzen bei 70° , sind in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich und stellen das zweite Furoinoxim (β -Furoin-oxim) dar. Da es in verdünntem Alkohol leicht löslich ist, scheidet es sich beim Neutralisiren mit Kohlendioxyd nicht ab.

0.1107 g Sbst.: 0.2362 g CO_2 , 0.0444 g H_2O . — 0.1099 g Sbst.: 7 ccm N (16° , 720 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_4\text{N}$. Ber. C 57.93, H 4.38, N 6.77.

Gef. » 58.17, » 4.42, » 7.02.

Die beschriebene Methode zur gleichzeitigen Darstellung der beiden Furoinoxime entspricht der für die Gewinnung von β -Benzoinoxim bei gewöhnlicher Temperatur.

Da die Reaction hier nur 2—3 Stunden dauert, so ergibt sich, dass Furoin viel schneller oximirt wird als Benzoin. Während sich aber beim Benzoin unter diesen Bedingungen α -Benzoinoxim nur als Nebenproduct bildet, entsteht das entsprechende Furoinoxim als Hauptproduct.

Höhere Ausbeuten an niedrig schmelzendem Furoinoxim durch Erwärmen des Reaktionsgemisches zu erlangen, war, da in Folge der

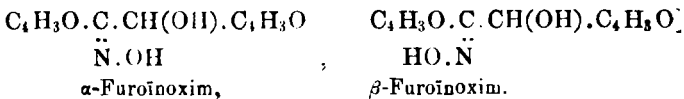
leichten Oxydirbarkeit des Furoïns in alkalischer Lösung nur sehr vorsichtig erwärmt werden durfte, nicht möglich. Stets wurden etwa 50 pCt. α - und 25 pCt. β -Furoïnoxim erhalten.

6. Umlagerung von α - und β -Furoïn-oxim.

Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf ätherische Lösungen der beiden Furoïnoxime verläuft sehr unglatt. Die zunächst gelben ätherischen Lösungen werden bald dunkel und dann unter Verharzung ganz schwarz. Beim α -Isomeren ist dabei ein nitrilartiger, beim β -Isomeren der charakteristische Carbylamingeruch wahrzunehmen, doch konnten die zu erwartenden Reactionsproducte nicht in reinem Zustand isolirt werden.

Die Einwirkung von Benzolsulfosäurechlorid auf alkalische Furoïnoximlösungen verläuft etwas glatter. Die alkalischen Lösungen färben sich zwar ebenfalls dunkel, aber es tritt keine oder nur geringe Verharzung auf. Die bald trübe werdenden Lösungen scheiden nach und nach ölartige Tropfen ab, die sich auf der Oberfläche ansammeln und beim α -Isomeren Nitril-, beim β -Isomeren Carbylamin-Geruch zeigen. Eine scharfe Trennung der Reactionsproducte ist jedoch auch hier nicht möglich, wahrscheinlich weil das Alkali das entstehende Furfurol verändert. Immerhin konnte durch Verseifen des aus dem α -Isomeren gewonnenen, nitrilartig riechenden Reactionsproductes mit verdünnter Schwefelsäure, Extrahiren mit Aether und Verdunsten der ätherischen Lösung eine dickflüssige Masse erhalten werden, welche, in einem Kölbchen einige Zeit im kochenden Wasser erhitzt, am Kolbenhals farblose, glänzende Nadeln absetzte, die bei 111° schmolzen und alle Eigenschaften der Brenzschleimsäure zeigten.

Die mitgetheilten Ergebnisse führen somit zu folgenden Stereoformeln der Furoïnoxime:



7. Acetyl- α - und - β -Furoïn-oxim.

Die Furoïnoxime werden wie die Benzoïnoxime durch Essigsäureanhydrid schon bei gewöhnlicher Temperatur acetylirt. Beim Uebergiessen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid gehen sie unter starker Erwärmung in Lösung, und beim Erkalten scheiden sich die Acetylderivate in krystallinischer Form aus. Diese können aus heissem Benzol umkrystallisirt werden.

Das Acetyl- α -furoïnoxim krystallisirt wie das Acetyl- α -benzoïnoxim in körnigen Krystallen, die bei 113° schmelzen und von

warmem Alkohol und Eisessig leicht aufgenommen werden. Die Analyse hat gezeigt, dass ein Monoacetylderivat vorliegt.

0.1205 g Sbst.: 0.2543 g CO₂, 0.0494 g H₂O — 0.1346 g Sbst.: 7 ccm N (18°, 720 mm).

C₁₂H₁₁O₅N. Ber. C 57.59, H 4.41, N 5.63.
Gef. » 57.55, » 4.56, » 5.67.

Das Acetyl- β -furoinoxim wurde in nadelförmigen, zu Warzen vereinigten Krystallen gewonnen, die zwar nicht farblos zu erhalten waren, aber sehr glatt bei 108° schmolzen. In warmem Alkohol und Eisessig ist die Verbindung, die ein Monoacetylderivat darstellt, leicht löslich.

0.1440 g Sbst.: 0.3036 g CO₂, 0.0595 g H₂O. — 0.1194 g Sbst.: 6.1 ccm N (16°, 726 mm).

C₁₂H₁₁O₅N. Ber. C 57.59, H 4.41, N 5.63.
Gef. » 57.50, » 4.59, » 5.66.

Diese Acetylverbindungen lassen sich aus Alkohol nicht umkrystallisiren, denn auch bei vorsichtigem Erwärmen zersetzen sie sich unter Rückbildung der Oxime. Die Acetylesther der Furoinoxime sind somit unbeständiger als diejenigen der Benzoinoxime.

8. Carbanilido- α - und - β -Furoin-oxim.

Diese Verbindungen werden in derselben Weise gewonnen, wie die Carbanilidobenzoinoxime. Beide scheiden sich nach dem Verdunsten des Aethers ölig ab, werden beim Stehen dickflüssiger und zum Schluss fest. Sie sind in Alkohol und Aether auch in der Kälte leicht löslich und lassen sich, wie das β -Carbanilidobenzoinoxim, aus verdünntem (40—50-proc.) Alkohol umkrystallisiren.

Das Carbanilido- α -furoinoxim bildet farblose, zu Sternchen vereinigte, dünne Krystalle, die beim Stehen am Licht oberflächlich roth werden und sich dann anscheinend unter Zersetzung dunkel färben. Der Schmelzpunkt liegt bei 56°.

0.1046 g Sbst.: 0.2396 g CO₂, 0.0422 g H₂O. — 0.1020 g Sbst.: 8.2 ccm N (21°, 726 mm).

C₁₇H₁₄O₅N₂. Ber. C 62.53, H 4.33, N 8.60.
Gef. » 62.46, » 4.49, » 8.72.

Die ebenfalls nadelförmigen Krystalle des Carbanilido- β -furoinoxims konnten nicht farblos erhalten werden, erlitten aber beim Stehen keine weitere Veränderung. Sie schmolzen bei 120°.

0.1148 g Sbst.: 0.2626 g CO₂, 0.0479 g H₂O. — 0.1596 g Sbst.: 12.5 ccm N (18°, 729 mm).

C₁₇H₁₄O₅N₂. Ber. C 62.53, H 4.33, N 8.60.
Gef. » 62.39, » 4.63, » 8.65.

9. α - und β -Benzfuroïn-oxim.

Da vom Benzfuroïn noch kein Oxim bekannt war, so versuchten wir zunächst das dem hochschmelzenden α -Benzoïnnoxim entsprechende darzustellen, durch zweistündige Einwirkung von Hydroxylamin (1 Mol. salzsaures Hydroxylamin mit Natronlauge abgesättigt) auf Benzfuroïn in wässrig-alkoholischer Lösung. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich das Benzfuroïn jedoch unverändert aus, und auch längeres Kochen änderte nichts an diesem Resultat. Wesentlich anders gestaltet sich das Ergebniss beim Arbeiten bei gewöhnlicher Temperatur und in alkalischer Lösung, also nach der Methode, die für die Gewinnung der Furoïnoxime diene.

Benzfuroïn übergiesst man mit der vierfachen Menge Alkohol und der sechsfachen Menge Wasser und giebt dann eine Lösung von überschüssigem Hydroxylamin (aus salzsaurem Hydroxylamin und Natronhydrat bereitet) und die Lösung von einem Mol.-Gew. Natronhydrat hinzu. Das Gemisch nimmt zunächst eine schmutzig-violette Farbe an, und bei häufigem Schütteln löst sich das Benzfuroïn innerhalb 3 Stunden auf, während die violette Farbe verschwindet. Man verdünnt nun mit viel Wasser und neutralisirt durch Einleiten von Kohlensäure, wobei eine milchige Ausscheidung erfolgt, die sich nach einigen Stunden als dickflüssige Masse absetzt und dann zum Theil krystallinisch wird, aber auch nach zweitägigem Stehen nicht vollkommen erstarrt ist. Giesst man nach dieser Zeit die Lösung ab und behandelt die mit Wasser ausgewaschene, halb feste Masse mit Aether, so lösen sich die dickflüssigen Anthteile auf, und die Krystalle bleiben zurück. Beim Verdunsten des Aethers hinterbleibt wieder ein Syrup, der nach einigem Stehen noch kleine Mengen Krystallpulver ausscheidet, und zwar muss dieselbe Behandlungsweise viermal wiederholt werden, bis der Aetherrückstand keine feste Substanz mehr abscheidet. Durch einmaliges Umkrystallisiren der Krystalle aus heissem Alkohol werden sie in Form kleiner, zu Aggregaten vereinigter, prismatischer Kryställchen erhalten, die bei 160° schmelzen.

0.1095 g Sbst.: 0.2660 g CO₂, 0.0517 g H₂O. — 0.1190 g Sbst.: 7.6 ccm N (22°, 714 mm).

C₁₂H₁₁O₃N. Ber. C 66.31, H 5.11, N 6.46.
Gef. » 66.24, » 5.24, » 6.77.

Wenn der Aetherrückstand beim Stehen kein Krystallpulver mehr absetzt, so scheiden sich nach einiger Zeit gut ausgebildete, durchsichtige Kryställchen ab, die denjenigen des ätherhaltigen β -Benzoïnnoxims ähnlich sehen, aber kleiner sind.

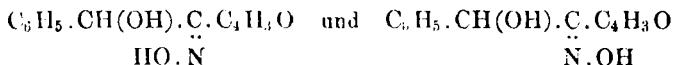
Sie zerfallen bei 35° unter Aufschäumen und verwandeln sich dabei in ein weisses Pulver, das den Schmp. 90° zeigt. An der Luft verwittern sie; in Alkohol, Aether und Benzol sind sie leicht löslich und bestehen höchst wahrscheinlich aus β -Benzfuroïn-oxim. Bleiben sie mit dem dickflüssigen Rückstand, der, nach seinem Verhalten zu schliessen, ebenfalls aus β -Benzfuroïnnoxim besteht, längere Zeit in

Berührung, so erweichen sie und verschwinden dann. Es gelang deshalb nicht, grössere Mengen der krystallisirten Verbindung zu erhalten, und wir mussten uns aus diesem Grunde mit der Untersuchung des flüssigen β -Benzfuroinoxims begnügen. Die Ausbeute an isomeren Oximen beträgt etwa 45 pCt. α -Benzfuroinoxim und etwa 35 pCt. β -Benzfuroinoxim.

10. Umlagerung von α - und β -Benzfuroin-oxim.

α - und β -Benzfuroinoxim (das Letztere in flüssiger Form verwendet) werden durch Benzolsulfosäurechlorid sehr schnell umgelagert. Die Reaction verläuft wie bei den Benzoinoximen. Beim Zutropfen von Benzolsulfochlorid zur alkalischen Lösung der Oxime tritt beim α -Isomeren der Geruch nach Benzaldehyd, beim β -Isomeren derjenige nach Carbylamin auf. An der Oberfläche der alkalischen Flüssigkeit scheidet sich eine ölige Schicht ab, die mit Wasserdampf flüchtig ist. Dem in Aether aufgenommenen Destillat kann man in beiden Fällen mit Natriumbisulfid Benzaldehyd entziehen. Die Gegenwart von Furfuronitril in der ätherischen Lösung des Umlagerungsproductes vom α -Oxim wurde durch Verseifen desselben zu Brenzschleimsäure bewiesen. Dagegen konnten wir das Furfurcarbylamin nicht in Substanz isoliren; es scheint sich sehr leicht zu verändern, denn der Carbylamingeruch verschwindet ziemlich rasch.

Aus obigen Ergebnissen können wir schliessen, dass dem Benzfuroin folgende Constitutionsformel: $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot CO \cdot C_4H_3O$, und den isomeren Oximen die Configurationsformeln:



zukommen.

11. Acetyl- α - und β -Benzfuroin-oxim.

Analog den Benzoin- und Furoin-Oximen lassen sich auch die Benzfuroinoxime schon bei gewöhnlicher Temperatur acetyliren.

Das α -Acetyl-benzfuroinoxim wird als weisse Masse erhalten, die, aus heissem Benzol umkrystallisirt, körnige, bei 115° schmelzende Krystalle bildet. Mit Alkohol erwärmt, zersetzt es sich unter Rückbildung des zugehörigen Oxims.

Die Analyse stimmt auf ein Monoacetylderivat:

0.1163 g Sbst.: 0.2760 g CO₂, 0.0544 g H₂O. — 0.1358 g Sbst.: 7.2 ccm N (19°, 717 mm).

$C_{14}H_{13}O_4N$. Ber. C 64.82, H 5.06, N 5.41.
Gef. » 64.72, » 5.20, » 5.73.

Das β -Acetyl-benzfuroinoxim erhält man in Form einer teigförmigen Masse, die beim Aufstreichen auf eine Thonplatte langsam erstarrt. Aus heissem Benzol scheiden sich nadelförmige Krystalle aus, die bei 96° schmelzen und ebenfalls ein Monoacetylderivat sind.

0.1270 g Sbst.: 0.3012 g CO_2 , 0.0606 g H_2O . — 0.1210 g Sbst.: 6.2 ccm N (19° , 722 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}$. Ber. C 64.82, H 5.06, N 5.41.
Gef. » 64.68, » 5.30, » 5.58.

12. Carbanilido- α - und - β -Benzfuroin-oxim.

Die Darstellung dieser Verbindungen entspricht derjenigen der Carbanilidobenzoinoxime. Sie werden zuerst als syrupdicke Oele erhalten, deren Reinigung durch Krystallisation aus verdünntem Alkohol versucht wurde.

Das α -Carbanilido-benzfuroinoxim konnte jedoch nicht in krystallisirter Form erhalten werden, sondern schied sich aus verdünntem Alkohol in öligen Tropfen ab, die beim Stehen zwar dickflüssig wurden, aber nicht erstarrten. Auch Krystallisationsversuche mit anderen Lösungsmitteln waren erfolglos.

Das β -Carbanilido-benzfuroinoxim scheidet sich aus verdünntem Alkohol in Krystallen ab, die bei 138° schmelzen.

0.0916 g Sbst.: 0.2269 g CO_2 , 0.0414 g H_2O . — 0.0888 g Sbst.: 6.8 ccm N (20° , 726 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_2$. Ber. C 67.80, H 4.80, N 8.35.
Gef. » 67.48, » 5.02, » 8.39.

Zürich, Universitätslaboratorium, December 1904.

8. A. Kliegl: Ueber die Condensation von Benzaldehyd mit Toluol.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Akad. d. Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 12. December 1904.)

Die Aldehyde der Fettreihe verbinden sich bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure nach den Untersuchungen von Baeyer und seinen Schülern¹⁾ schon bei gewöhnlicher Temperatur mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, während Benzaldehyd unter diesen Umständen auf Benzol nicht einwirkt. Baeyer machte darauf die Beobachtung, dass der Eintritt der Nitrogruppe in den Benzaldehyd den Letzteren befähigt, sich unter gewissen Bedingungen mit Benzol zu ver-

¹⁾ Diese Berichte 5, 1094 [1872]; 6, 220 [1873]; 7, 1180 [1874].