

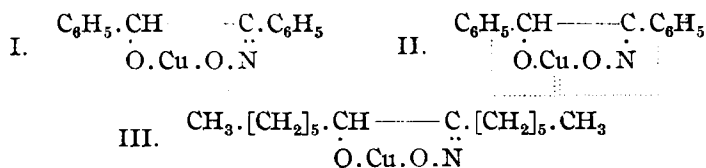
419. F. Feigl, G. Sicher und O. Singer:
Über die kupfer-affine Wirksamkeit der Atomgruppe $>C(OH).C(:N.OH)-$
Ein Beitrag zur Kenntnis der Beziehungen zwischen Atomgruppierung
und spezifischer Affinität.

[Aus d. II. Chem. Universitäts-Institut, Wien.]

(Eingegangen am 8. August 1925.)

In einer früheren Mitteilung war auf die Verwendbarkeit des α -Benzoin-oxims, $C_6H_5.CH(OH).C(:N.OH).C_6H_5$, als Spezialreagens zum Nachweis und zur quantitativen Bestimmung von Kupfer hingewiesen worden¹⁾. Die Fällung des Cu^{++} gelingt in ammoniakalischer Lösung und führt zur Verbindung I mit dem für die Wägungsform des Kupfers besonders günstig niederen Gehalt von 22.02% Cu.

Das Unvermögen des Kupferatoms in dieser Verbindung, Ammoniak als Neutralteil unter Bildung von löslichen oder unlöslichen Amminsalzen zu addieren, war Anlaß, das Cu-Benzoin-oxim als inneres Komplexsalz gemäß II zu formulieren, in dem das Gesamtaffinitätsfeld der C-Doppel-



bindungen einer Phenylgruppe je eine Koordinationsstelle am Cu-Atom besetzt und daher in gleicher Weise wie eine NH_3 -Addition nebenvalenz-abbtändig wirkt.

Diese Annahme mußte sich durch die Untersuchung von Homologen des Benzoin-oxims beweisen lassen; dabei war zu erwarten, daß auch ein Einblick bezüglich der Wirksamkeit bestimmter Gruppen in organischen Verbindungen gewonnen werden könnte, vornehmlich im Hinblick auf deren Beteiligung an analytisch auswertbaren Eigenschaften. Es wurde daher eine Reihe von Acyloin-oximen, $R.CH(OH).C(:N.OH).R'$, hergestellt und auf das Verhalten gegenüber Cu^{++} untersucht; wie aus der nachfolgenden Tabelle zu ersehen ist, liefern alle Acyloin-oxime wasser-unlösliche, grüne Kupfersalze von gleicher Zusammensetzung, die von Säuren zersetzt werden²⁾. Eine Variation der Radikale R und R' bewirkt in dieser Hinsicht keinerlei Veränderung; ihr Einfluß zeigt sich lediglich im Verhalten der Kupfersalze gegen Ammoniak. Es darf daher die Atomgruppe $>C(OH).C(:N.OH)-$ als jener Teil der Acyloin-oxime angesehen werden, dem eine Kupfer-Affinität zuzuschreiben ist, und der bereits zur Bildung wasser-unlöslicher Kupfersalze genügt; die benachbarten Radikale

¹⁾ F. Feigl, B. 56, 2032 [1923]; Mikrochemie 1, 76 [1923]; vergl. a. R. Strebing, Mikrochemie 2, 8 [1924]; R. Strebing und J. Pollak, Mikrochemie 2, 125 [1924]; H. Dreischulte, Dtsch. tierärztl. Wchschr. 33, 300 [1925].

²⁾ Lediglich das Benzofuroin-oxim bildet eine Ausnahme, indem es auch als einbasische Säure zu fungieren vermag (vergl. den experimentellen Teil) und daher zweierlei Cu-Salze liefert; diese zeigen durch verschiedene Farbe, Löslichkeit und chemisches Verhalten, wie die Eigenschaften von Verbindungen aus gleichen Komponenten vom Verbindungsbau abhängen.

üben keinen Beschwerungseinfluß aus, wie die Verbindung $H.CH(OH).C(:N.OH).CH_3$ zeigt. Hierfür spricht auch der Umstand, daß weder $CH_3.C(:N.OH).CH_2.CH_3$ (Methyl-äthyl-ketoxim) noch $CH_3.CH_2.CH(OH).CH_3$ (Methyl-äthyl-carbinol) zu einer Kupfersalz-Bildung befähigt sind, sondern wie das Acetoin-oxim, $CH_3.CH(OH).C(:N.OH).CH_3$, zeigt, hierzu die α -Stellung einer OH- und N.OH-Gruppe erforderlich ist. Wenn die Wasser-Unlöslichkeit von Acyloin-oxim-Kupfersalzen durch die genannte zweibasische Atomgruppe festgelegt ist, so muß das Verhalten gegen Ammoniak auf die Natur der Radikale R und R' zurückgeführt werden. Es besteht Unlöslichkeit in Ammoniak, bzw. Unfähigkeit zur NH_3 -Addition, wenn R und R' imstande sind, das Cu-Atom koordinativ abzusättigen. Hierzu sind, wie die Tabelle zeigt, aromatische Radikale stets geeignet, und zwischen symmetrischen und asymmetrischen Acyloin-oximen besteht hierin kein Unterschied.

Desgleichen sind Substituenten im C_6H_5 -Rest (siehe Nr. 12, 13, 14, 19, 20) ohne Einfluß. Daß die C_6H_5 -Gruppe koordinativ dieselbe Rolle spielt wie eine NH_2 -Gruppe, zeigt das Verhalten des Phenyl-oxäthenyl-amidoxims, $C_6H_5.CH(OH).C(:N.OH).NH_2$; diese Verbindung, die als Benzoin-oxim aufgefaßt werden kann, in dem eine C_6H_5 -Gruppe durch die nebenvalenzbegabte NH_2 -Gruppe ersetzt ist, liefert gleichfalls ein in NH_3 nur zum geringen Teil lösliches Kupfersalz vom gleichen Aufbau wie alle übrigen Acyloin-oxime.

Bei den aliphatischen Acyloin-oximen sind nur jene aliphatischen Radikale zu der gleichen Wirkung befähigt, in denen die Kohlenstoffkette mehr als dreigliedrig ist. Das zeigt, daß auch in aliphatischen Resten noch ein Affinitätsfeld zur Geltung kommen kann, welches imstande ist, als Komplex-Ligand zu wirken³⁾. Die NH_3 -Unlöslichkeit hat mit einem dahingehenden Beschwerungseinfluß der Radikale R und R' nichts zu tun, sondern ist lediglich auf deren Komplexierungsfähigkeit zurückzuführen; wir glauben, dies aus dem Verhalten des Phenyl-benzoin-oxims, $(C_6H_5)_2C(OH).C(:N.OH).C_6H_5$, und des Benzyl-benzoin-oxims, $(C_6H_5.CH_2)(C_6H_5)C(OH).C(:N.OH).C_6H_5$, folgern zu dürfen. Die Kupfersalze dieser Verbindungen sind trotz der hochatomigen anionischen Bestandteile ammoniak-löslich, während das Cu-Salz III und andere Verbindungen mit viel kleineren Anionen ammoniak-unlöslich sind. In den beiden angeführten Benzoin-oximen wird die Ammoniak-Löslichkeit verständlich durch die Annahme eines Affinitäts-Ausgleiches zwischen jenen aromatischen Radikalen, die am selben C-Atom gebunden sind; die dadurch bewirkte „Aliphatisierung“ wird dann eben durch die Ammoniak-Löslichkeit erkenntlich.

Auf eine ähnliche Ursache dürfte wohl auch das verschiedene Verhalten von $C_6H_5.(C:N.OH).CH_3$ (IV) und $C_6H_5.C(:N.OH).C_6H_5$ (V) gegenüber Cu^{++} zurückzuführen sein. In essigsaurer Lösung gibt bloß IV, nicht aber V ein unlösliches Kupfersalz; die Bindung zweier C_6H_5 -Gruppen an das gleiche Kohlenstoffatom hat auch hier eine „Aliphatisierung“ bewirkt; denn das Benzophenon-oxim ist zur Bildung unlöslicher Kupfersalze ebenso unfähig wie das rein aliphatische Acetoxim, $CH_3.C(:N.OH).CH_3$. In den Ketoximen

³⁾ Eine derartige Wirksamkeit liegt bereits in den von A. Gomberg, C. 1916, I 470, isolierten Molekülverbindungen des Triphenylmethyls mit Heptan, Octan und anderen hohen Kohlenwasserstoffen vor; vgl. P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, 1922.

Nr.	Name der Verbindung	Cu-Salz, grün, wasserunlöslich und in Säuren zersetzlich	Verhalten gegen NH_3
13	Cuminoin-oxim	$(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \text{O} \cdot Cu \cdot O \cdot N \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \text{C} \cdot C_6H_4 \cdot CH(CH_3)_2 \end{array}$	unlös.
14	Piperonyloin-oxim . .	$CH_2 \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} C_6H_3, CH \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \text{O} \cdot Cu \cdot O \cdot N \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \text{C} \cdot C_6H_3 \end{array} \begin{array}{c} \diagup O \\ \diagdown O \end{array} CH_2$	"
15	Phenyl-oxäthylamid-oxim	$C_6H_5.CH \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \text{O} \cdot Cu \cdot O \cdot N \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \text{C} \cdot NH_2 \end{array}$	schwer lös.
16	Benzfuroin-oxim . . .	$C_6H_5.CH \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \text{O} \cdot Cu \cdot O \cdot N \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \text{C} \cdot C_6H_3O \end{array}$	unlös.
17	Benzanisoin-oxim . .	$C_6H_5.CH \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \text{O} \cdot Cu \cdot O \cdot N \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \text{C} \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3 \end{array}$	"
18	Cumin-anisoin-oxim .	$(CH_3)_2CH.C_6H_4.CH \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \text{O} \cdot Cu \cdot O \cdot N \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \text{C} \cdot C_6H_4 \cdot OCH_3 \end{array}$	"
19	<i>p</i> -Dimethylamino-benzoin-oxim . . .	$(CH_3)_2N.C_6H_4.CH \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \text{O} \cdot Cu \cdot O \cdot N \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \text{C} \cdot C_6H_5 \end{array}$	"
20	<i>p</i> -Chlor- <i>p'</i> -dimethyl-amino-benzoin-oxim	$Cl.C_6H_4.CH \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \text{O} \cdot Cu \cdot O \cdot N \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \text{C} \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2 \end{array}$	"
21	Phenyl-benzoin-oxim .	$(C_6H_5)_2C \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \text{O} \cdot Cu \cdot O \cdot N \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \text{C} \cdot C_6H_5 \end{array}$	lös.
22	Benzyl-benzoin-oxim .	$C_6H_5 \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} C \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \text{O} \cdot Cu \cdot O \cdot N \end{array} \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \text{C} \cdot C_6H_5 \end{array}$	"

wirken eingeführte C_6H_5 -Gruppen allerdings nicht komplexierend, sondern bloß beschwerend, wie eine vergleichende qualitative Untersuchung gezeigt hat⁴⁾.

Zusammenfassend läßt sich sagen: Beschwerungs- und Komplexierungs-Effekt sind in den Acyloin-oximen $R.CH(OH).C(:N.OH).R'$ auf verschiedene Gruppen verteilt. Die Kupfer-Affinität

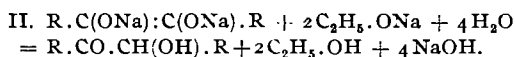
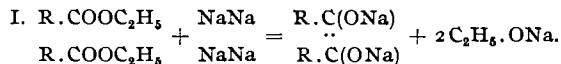
⁴⁾ G. Sicher, Dissertat., Wien 1925.

von Angehörigen dieser Verbindungsklasse wird durch die $>C(OH).C(:NOH)-$ Gruppe bewirkt, die Komplex-Bildung durch R und R'. Die Spezifität des Benzoin-oxims ist die Folge dieser beiden Einflüsse.

Cu⁺⁺ darf demnach auch als ein Reagens auf Acyloin-oxime betrachtet werden, mit denen es wasser-unlösliche Salze bildet, deren Verhalten gegen Ammoniak bereits einen Hinweis auf die Natur der Radikale bietet.

Beschreibung der Versuche.

Die aromatischen Acyloin-oxime wurden hergestellt durch Oximierung der betreffenden Acyloine; letztere wurden aus den entsprechenden Aldehyden durch die bekannte KCN-Kondensation erhalten. Die aliphatischen Acyloine wurden zumeist nach der von L. Bouveault und R. Locquin⁵⁾ für einige Acyloine angegebene Vorschrift dargestellt; dieselbe besteht darin, metallisches Natrium auf die Ester der einbasischen Säuren der Fettreihe in absol. Äther oder Benzol einwirken zu lassen, wobei sich durch die Vereinigung zweier Acylreste die Acyloine im Sinne folgender Gleichung bilden:



Die Oximierung der Acyloine erfolgte, wenn nicht anders angegeben, durch Kochen des Acyloins in methylalkoholischer Lösung mit neutralisiertem Hydroxylamin-Chlorhydrat.

Die Kupfersalze wurden durch Vereinigung der alkohol. Lösungen der Oxime mit wäßriger oder alkohol. Kupferacetat-Lösung hergestellt. Bei den NH₃-unlöslichen Salzen konnten mit ammoniakalischer, mitunter auch mit Cu-Tetramminsalz-Lösungen ziemlich reine Cu-Acyloin-oxime erhalten werden. Bei den NH₃-löslichen Kupfersalzen wurden die Niederschläge zumeist durch Zentrifugieren isoliert und nach dem Trocknen durch Digestion mit verd. Essigsäure von mitgerissenen basischen Kupfersalzen befreit. Ein Überschuß an Oxim läßt sich mit Alkohol auswaschen. Eine Reinigung der durchwegs amorphen, schleimigen Niederschläge durch Umkrystallisation gelingt nicht, da die meisten Kupfersalze in organischen Lösungsmitteln unlöslich sind.

Die Cu-Bestimmung erfolgte nach Zerstörung der Verbindungen mit konz. H₂SO₄ teils elektrolytisch, teils durch sulfidische Fällung und Abrostung zu CuO, N-Bestimmung nach Dumas, C und H-Bestimmung durch Elementaranalyse.

1. Cu-Fructose-oxim: Darstellung des Fructose-oxims aus Fructose und Hydroxylamin in absol. Alkohol nach A. Wohl⁶⁾.

0.1893 g Sbst.: 0.0479 g Cu. — 0.1963 g Sbst.: 0.1988 g CO₂, 0.0712 g H₂O. — 0.2537 g Sbst.: 11.15 ccm N (15°, 735 mm).

Ber. Cu 24.77, C 28.05, H 4.32, N 5.46. Gef. Cu 25.30, C 27.62, H 4.06, N 5.04.

2. Cu-Acetyl-oxim: Zur Darstellung des Acetyl-oxims wurde vom Aceton ausgegangen und dieses in Monobrom-aceton übergeführt; das durch Vakuum-Destillation gereinigte Produkt wurde nach A. Faworski⁷⁾ mit

⁵⁾ Bl. [3] 35, 629 [1906].

⁶⁾ B. 24, 995 [1891].

⁷⁾ C. 1913, I 1007.

frischgefälltem BaCO₃ verseift und das reine Acetol in wäßriger Lösung durch 12-stdg. Einwirkung von Hydroxylamin oximiert.

0.1437 g Sbst.: 0.0614 g Cu. — 0.2439 g Sbst.: 0.2104 g CO₂, 0.0771 g H₂O. — 0.1832 g Sbst.: 14.15 ccm N (15°, 746 mm).

Ber. Cu 42.21, C 23.90, H 3.35, N 9.30. Gef. Cu 42.73, C 23.53, H 3.54, N 8.99.

3. Cu-Acetoin-oxim: Darstellung des Acetoins (Dimethylketols) nach H. Pechmann und F. Dahl⁸⁾ aus Diacetyl durch Reduktion mit Zink und Schwefelsäure bei Wasserbad-Temperatur. Die Darstellung des Oxims erfolgt durch längeres Stehenlassen der alkohol. Ketol-Lösung mit Hydroxylamin und nachheriges Abdunsten des Alkohols im Vakuum.

0.1627 g Sbst.: 0.0635 g Cu. — 0.2267 g Sbst.: 0.2384 g CO₂, 0.0920 g H₂O. — 0.2376 g Sbst.: 17.15 ccm N (15°, 734 mm).

Ber. Cu 38.61, C 29.16, H 4.28, N 8.51. Gef. Cu 39.03, C 28.68, H 4.54, N 8.26.

4. Cu-Propioin-oxim: Darstellung des Propioins nach L. Bouveault und R. Locquin (l. c.) aus Propionsäure-äthylester; das Oxim wurde nicht isoliert, sondern durch das Kupfersalz identifiziert.

0.1071 g Sbst.: 0.0441 g CuO. — 0.1435 g Sbst.: 9.5 ccm N (24°, 748 mm).

Ber. Cu 33.00, N 7.27. Gef. Cu 32.89, N 7.48.

5. Cu-*n*-Butyrolin-oxim: Darstellung des Butyroins aus *n*-Buttersäure-äthylester nach L. Bouveault und R. Locquin (l. c.). Das Oxim wurde nicht isoliert, sondern durch das Kupfersalz identifiziert.

0.2022 g Sbst.: 0.0730 g CuO. — 0.1804 g Sbst.: 9.9 ccm N (14°, 753 mm).

Ber. Cu 28.80, N 6.35. Gef. Cu 28.84, N 6.47.

6. Cu-*n*-Valeroin-oxim: Das bisher unbekannte Valeroin wurde aus dem *n*-Valeriansäure-äthylester nach der Methode von L. Bouveault und R. Locquin (l. c.) hergestellt. Der Siedepunkt des Keton-alkohols ist 100 bis 102° bei 12 mm Druck. Das Oxim wurde durch das Kupfersalz identifiziert.

0.1075 g Sbst.: 0.0347 g CuO. — 0.1672 g Sbst.: 8.5 ccm N (22°, 743 mm).

Ber. Cu 25.56, N 5.63. Gef. Cu 25.79, N 5.75.

7. Cu-*n*-Capronin-oxim: Darstellung analog 6, aus *n*-Capronsäure-äthylester.

0.1211 g Sbst.: 0.0350 g CuO. — 0.1669 g Sbst.: 7.8 ccm N (24°, 746 mm).

Ber. Cu 22.97, N 5.06. Gef. Cu 23.09, N 5.27.

8. Cu-Önanthoin-oxim: Das bisher unbekannte Önanthoin wurde folgendermaßen hergestellt: Önanthol wurde mit HNO₃ nach F. Krafft⁹⁾ zur Önanthsäure oxydiert; diese durch Kochen mit gleichen Teilen absol. Alkohols und dem halben Volumen H₂SO₄ nach L. Lieben und G. Janecek¹⁰⁾ verestert und aus dem Ester in absolut-ätherischer Lösung mit metallischem Natrium unter Erwärmung auf dem Wasserbad der Keton-alkohol in guter Ausbeute gewonnen. Sdp.₃₀ 165–168°. Die Identifizierung des Oxims erfolgte durch das Kupfersalz.

0.1271 g Sbst.: 0.0330 g CuO. — 0.1721 g Sbst.: 0.3492 g CO₂, 0.1385 g H₂O. — 0.2362 g Sbst.: 9.9 ccm N (24°, 745 mm).

Ber. Cu 20.85, C 55.11, H 8.93, N 4.59. Gef. Cu 20.74, C 55.33, H 9.00, N 4.72.

9. Cu-Diphenyl-acetoin-oxim: Die Darstellung des bisher unbekanntes Diphenyl-acetoins gelingt nach der Methode von L. Bouveault und R. Locquin (l. c.) aus Phenyl-essigester durch Kondensation

⁸⁾ B. 23, 2421 [1890].

⁹⁾ B. 15, 1717 [1882].

¹⁰⁾ A. 187, 143 [1887].

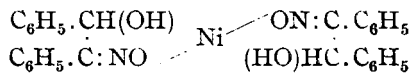
mit Natrium in absolut-ätherischer Lösung, wobei die Umsetzung erst nach 8–10-tägigem Stehen beendet ist. Sdp.₁₂ 160°. Das Oxim wurde durch das Kupfersalz identifiziert.

0.1215 g Sbst.: 0.0302 g CuO. — 0.1641 g Sbst.: 6.5 ccm N (25°, 751 mm).

Ber. Cu 20.07, N 4.42. Gef. Cu 19.85, N 4.48.

10. Cu-Benzoin-oxim: Bereits früher beschrieben¹¹⁾; hier sei nur erwähnt, daß für seinen komplexen Charakter auch der Umstand spricht, daß es aus der wäßrigen Lösung des innerkomplexen Cu-Dimethyl-glyoxims durch Benzoin-oxim quantitativ abscheidbar ist.

Die Darstellung eines Ni-Benzoin-oxims von der Formel:



(also analog gebaut wie die Ni-Dioxime), gelingt in konz. Lösung durch Umsetzung von Ni-Acetat mit Benzoin-oxim; dieses Salz ist fleischfarben und amorph, seine Abscheidung wird im Gegensatz zu der des Cu-Salzes in weinsaurer Lösung verhindert, es handelt sich daher wahrscheinlich um ein normales Salz.

0.1034 g Sbst.: 0.0596 g Ni-Dimethyl-glyoxim. — 0.1873 g Sbst.: 0.4537 g CO₂, 0.0801 g H₂O. — 0.2476 g Sbst.: 12.0 ccm N (21°, 749 mm).

Ber. Ni 11.49, C 65.81, H 4.73, N 5.48. Gef. Ni 11.70, C 66.08, H 4.78, N 5.54.

11. Cu-Furoin-oxim: Darstellung des Furoins nach E. Fischer¹²⁾ durch Erwärmen von Furfurol mit KCN in alkohol. Lösung.

0.1975 g Sbst.: 0.0472 g Cu. — 0.2401 g Sbst.: 0.3914 g CO₂, 0.0599 g H₂O. — 0.3502 g Sbst.: 14.85 ccm N (16°, 755 mm).

Ber. Cu 23.67, C 44.67, H 2.63, N 5.21. Gef. Cu 23.90, C 44.46, H 2.79, N 4.98.

12. Cu-Anisoin-oxim: Darstellung des Anisoins nach M. Böslér¹³⁾ durch Kochen von Anisaldehyd mit KCN in alkohol. Lösung.

0.1782 g Sbst.: 0.0329 g Cu. — 0.2241 g Sbst.: 0.4508 g CO₂, 0.0817 g H₂O. — 0.3628 g Sbst.: 11.95 ccm N (17°, 751 mm).

Ber. Cu 18.23, C 55.06, H 4.34, N 4.02. Gef. Cu 18.46, C 54.86, H 4.08, N 3.83.

13. Cu-Cuminoin-oxim: Darstellung des Cuminoins analog 12 aus Cuminol. Das Oxim wurde durch 1-stdg. Kochen einer alkohol. Lösung des Cuminoins mit einer neutralisierten Lösung von NH₂OH, HCl erhalten; gelblich weiße Nadeln aus Alkohol. Schmp. 137°.

Oxim. 0.1253 g Sbst.: 0.3552 g CO₂, 0.0911 g H₂O. — 0.2404 g Sbst.: 9.0 ccm N (17°, 770 mm).

Ber. C 77.12, H 8.09, N 4.50. Gef. C 77.31, H 8.13, N 4.46.

Cu-Salz. 0.1152 g Sbst.: 0.0248 g CuO. — 0.2486 g Sbst.: 8.00 ccm N (16°, 758 mm).

Ber. Cu 17.05, N 3.75. Gef. Cu 17.19, N 3.79.

14. Cu-Piperonyloin-oxim: Darstellung des Piperonyloins nach F. M. Perkin¹⁴⁾ durch Kochen von Piperonal mit KCN in alkohol. Lösung. Das Oxim wurde durch das Kupfersalz identifiziert.

0.1440 g Sbst.: 0.0302 g CuO. — 0.1876 g Sbst.: 6.1 ccm N (16°, 758 mm).

Ber. Cu 16.88, N 3.72. Gef. Cu 16.75, N 3.83.

15. Cu-Phenyloxäthenylamid-oxim: Zur Darstellung des Ketonalkohols wurde, da nach der Vorschrift von L. Thiemann¹⁵⁾ nur zu geringe

¹¹⁾ F. Feigl, l. c. ¹²⁾ A. **211**, 218 [1881]. ¹³⁾ B. **14**, 324 [1881].

¹⁴⁾ Soc. **59**, 164 [1891]. ¹⁵⁾ B. **17**, 126 [1884].

Ausbeuten erhalten werden, folgendermaßen vorgegangen: Zu der Bisulfid-Verbindung des Benzaldehyds wird eine neutrale Lösung von Hydroxylamin, aus dem Chlorhydrat und der äquivalenten Menge NaOH hergestellt, zugesetzt. Sodann wird eine KCN-Lösung in geringem Überschuß hinzugefügt und in der Kälte umgerührt. Die Krystallabscheidung beginnt sofort und ist nach 24 Stdn. beendet. Manchmal scheidet sich das Reaktionsprodukt ölig ab, kann aber durch Betupfen mit Alkohol leicht zur Krystallisation gebracht werden. Die Verbindung wird aus heißem Wasser umkrystallisiert; Kochen ist zu vermeiden, da sonst Zersetzung erfolgt.

0.1709 g Sbst.: 0.0484 g Cu. — 0.2317 g Sbst.: 0.3546 g CO_2 , 0.0689 g H_2O . — 0.2083 g Sbst.: 21.27 ccm N (14°, 746 mm).

Ber. Cu 27.92, C 42.17, H 3.54, N 12.31. Gef. Cu 28.32, C 41.74, H 3.33, N 11.92.

16. Cu-Benzfuroin-oxim: Darstellung des Benzfuroins nach E. Fischer¹⁶⁾ durch Kochen von äquimolekularen Mengen Benzaldehyds und Furfurols mit KCN in 40-proz. Alkohol. Das Oxim, aus Alkohol umkrystallisiert, hat den Schmp. 158°.

Oxim. 0.2473 g Sbst.: 13.7 ccm N (16°, 754 mm). — Ber. N 6.45. Gef. N 6.49.

Cu-Salz. 0.1848 g Sbst.: 0.0533 g CuO. — 0.2137 g Sbst.: 9.3 ccm N (16°, 754 mm).
Ber. Cu 22.81, N 5.02. Gef. Cu 23.04, N 5.09.

Vom Benzfuroin-oxim gelang noch die Darstellung eines zweiten Kupfersalzes, in welchem das Oxim als einbasische Säure auftritt. Wird das Benzfuroinoxim-Kupfer in Wasser suspendiert und tropfenweise mit konz. H_2SO_4 versetzt, so scheidet sich nicht, wie bei allen übrigen Cu-Acyloinoximen weißes Oxim aus unter Bildung von Cu^{++} , sondern man erhält eine lichtblaue Lösung und eine braune Verbindung. Wird diese braune Verbindung isoliert und kupfer-frei gewaschen, auf dem Filter mit NH_3 über-gossen, so färbt sie sich momentan grün, und im Filtrat erhält man mit Cu^{++} wieder Cu-Benzfuroin-oxim. Der grüne Körper auf dem Filter und im Filtrat erwies sich wieder als Benzfuroin-Kupfer.

Grüner Körper auf dem Filter. 0.1376 g Sbst.: 0.0392 g CuO, d. s. 22.76 % Cu.

Grüner Körper im Filtrat. 0.1423 g Sbst.: 0.0409 g CuO, d. s. 22.96 % Cu.

Diese beiden Analysenwerte zeigen die Identität der beiden grünen Salze mit dem oben beschriebenen Benzfuroin-oxim (22.81 % Cu).

Es mußte demnach beim Behandeln des ursprünglichen Salzes mit Säure eine Kupferverbindung entstanden sein, welche auf ein Äquivalent Kupfer mehr als ein Äquivalent Oxim enthält.

Zur Feststellung der Konstitution des braunen Salzes wurde es auf folgende Weise dargestellt: Das analysenreine, grüne Cu-Benzfuroin-oxim wird in Wasser aufgeschwemmt und unter fortwährendem Schütteln mit konz. H_2SO_4 tropfenweise versetzt, so lange, bis braune Flocken auftreten. Das Schütteln muß man so lange fortsetzen, bis die Grünfärbung einer vollkommenen Braunfärbung des Niederschlags gewichen ist. Das so gebildete Salz wird abfiltriert und mit Alkohol und Äther gewaschen, nachdem das überschüssige Kupfersulfat mit Wasser entfernt worden ist.

0.1416 g Sbst.: 0.0166 g CuO. — 0.1365 g Sbst.: 7.0 ccm N (19°, 720 mm).

Ber. Cu 8.91, N 5.89. Gef. Cu 9.36, N 5.68.

¹⁶⁾ A. 211, 228 [1881].

22. Cu-Benzyl-benzoin-oxim: Darstellung des Benzyl-benzoins erfolgte nach A. Garcia Banus und I. P. Vila²⁰⁾ ebenso wie die des Phenyl-benzoins mit Hilfe der Grignardschen Reaktion aus Benzil und Benzylmagnesiumchlorid. Identifizierung des Oxims durch das Kupfersalz.

0.2586 g Stbst.: 0.0449 g Cu. — 0.1958 g Stbst.: 0.4744 g CO₂, 0.0729 g H₂O. — 0.2294 g Stbst.: 6.62 ccm N (19°, 749 mm).

Ber. Cu 16.79, C 66.54, H 4.53, N 3.69. Gef. Cu 17.36, C 66.08, H 4.17, N 3.33.

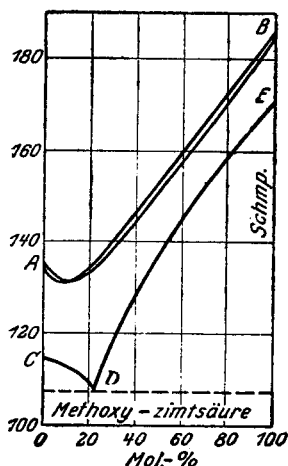
420. Robert Walter: Zur Kenntnis der flüssigen Mischkristalle.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 26. August 1925.)

Die von Vorländer und Gahren¹⁾ beobachtete Erscheinung, daß zwei an sich nicht krystallin-flüssige²⁾ Substanzen im Gemisch krystallin-flüssige Erscheinungen zeigen können, ist noch bis in die letzte Zeit als ein Beweis für die Natur kr.-fl. Phasen als Emulsionen³⁾ angesehen worden,

Fig. 1.

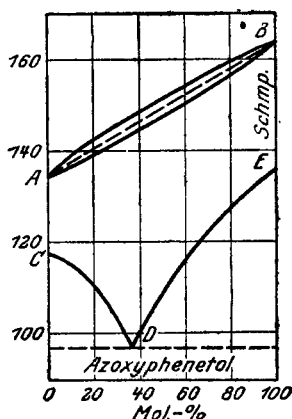


Azoxyanisol + Methoxy-zimtsäure (de Kock).

AB: Schmelzkurve der flüssigen Mischkristalle.

CDE: Endsammelkurve der festen Phase.

Fig. 2.



Azoxyanisol + Azoxyphenetol (A. Prins).

AB: Schmelzkurve der flüssigen Mischkristalle.

(Das Schmelzintervall ist übertrieben groß gezeichnet.)

CDE: Endsammelkurve der festen Phase.

da die Phasen sich scheinbar durch Mischung zweier Körper „synthetisch“ darstellen ließen. Durch die folgenden Versuche konnte nun das Auftreten kr.-fl. Eigenschaften bei der Mischung von Substanzen in sehr einfacher

²⁰⁾ C. 1924, I 1525.

¹⁾ B. 40, 1966 [1907].

²⁾ im Folgenden abgekürzt: kr.-fl.

³⁾ vergl. G. Tammann, Aggregatzustände (Leipzig 1922), S. 286.