

Goldchlorid und Platinchlorid erzeugen in der wässrigen Lösung des Salzes gelbe, ölig ausfallende, aber bald erstarrende Doppelsalze.

Die Nitrosoverbindung scheidet sich auf Zusatz von Natriumnitrit zu einer sauren Lösung der Base als weisse, halbfeste Masse aus, die wir nicht zum Krystallisiren bringen konnten.

Die Ausbeute an Diphenylpiperidin ist eine schwankende, indem sich manchmal das schon erwähnte, krystallisirende Nebenproduct in beträchtlicher Menge bildet. Dieser Körper krystallisiert aus Alkohol, in dem er ziemlich leicht löslich ist, in feinen Nadeln, welche, obwohl Stickstoff enthaltend, keine basischen Eigenschaften zeigen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 310°. Wir haben diese Substanz vorläufig nicht eingehender untersucht.

575. Ernst Beckmann: Zur Kenntniß der Isonitrosoverbindungen IV.

(Eingegangen am 13. October.)

Iso benzaldoxim.

Wenn man Benzaldoxim mit Eisschwefelsäure zusammenbringt und die eben verflüssigte noch klare Mischung auf Eis giesst, so scheidet sich, wie bereits mitgetheilt¹⁾, ein fester weisser Körper ab.

In demselben liegt nicht das vermutete Benzamid sondern ein neues Isomeres des Benzaldoxims vor.

Wiederholte Darstellungen haben gezeigt, dass statt der festen Substanz leicht ölige Abscheidungen resultiren, wenn man nicht gewisse Vorsichtsmaassregeln beobachtet. Das verwendete Benzaldoxim muss in Alkalilauge vollkommen löslich sein. Eventuell lässt es sich dadurch reinigen, dass man seine Auflösung in Natronlauge wiederholt mit Aether schüttelt, sodann mit Kohlensäure behandelt und das Oxim mit Aether extrahirt. Auf völlige Wiederentfernung des Aethers ist besonders zu achten. — Sodann muss man nach dem Ausgiessen auf Eis die entstehende Abscheidung dem Einfluss der sauren wässrigen Flüssigkeit möglichst bald entziehen. Am besten wird sofort mit Aether aufgenommen und aus diesem der Rest der Säure durch Schütteln mit Sodalösung entfernt.

Nach richtigem Operiren liefert die ätherische Lösung beim Abdunsten einen fast vollkommen aus Krystallnadeln bestehenden Rück-

¹⁾ Diese Berichte XX, 1509.

stand, welcher durch Umkristallisiren aus Aether leicht ganz von Oel befreit werden kann.

Die mit Substanz von verschiedenen Darstellungen ausgeführten Analysen bestätigen, dass ein Isomeres des Benzaldoxims vorliegt:

- I. 0.1554 g Substanz gaben 0.0852 g Wasser und 0.3950 g Kohlensäure.
- II. 0.2072 g Substanz gaben 0.1140 g Wasser und 0.5254 g Kohlensäure.
- III. 0.1864 g Substanz gaben 19.4 ccm feuchten Stickstoff bei 21° C. und 753.5 mm Druck.

Ber. für C ₇ H ₇ NO		Gefunden	
	I.	II.	III.
C 69.42	69.32	69.55	— pCt.
H 5.79	6.09	6.11	— »
N 11.57	—	—	11.75 »
O 13.22	—	—	— »

Nachdem erkannt war, dass die Substanz nicht aus Formanilid besteht, welches nach dem Verhalten der Ketoxime zunächst hätte erwartet werden dürfen¹⁾, lag es nahe, an eine Identität mit Benzamid zu denken, da dieses nach den Angaben von Petraczek²⁾ beim Erhitzen von Benzaldoxim ebenfalls entsteht. Dafür sprachen auch der Schmelzpunkt und die Löslichkeit in heissem Wasser.

Aber schon die bei wiederholten Darstellungen der Substanz sich zeigende ausserordentliche Leichtigkeit, mit welcher sich der feste Körper in ein Oel verwandelt, liessen keinen Zweifel darüber bestehen, dass es sich hier nicht um einen Uebergang von Benzamid in Benzonitril handeln könne.

Eine Prüfung des Oels, zu welchem die Substanz in Berührung mit verdünnter Schwefelsäure alsbald zerfliesst³⁾), zeigt, dass es aus zurückgebildetem Benzaldoxim besteht, dem in Folge der spaltenden Wirkung der wässrigen Säure etwas Benzaldehyd beigemischt ist. Beim Schütteln mit concentrirter Natronlauge löst sich das Oel grösstenteils auf. Aether entzieht dieser Lösung eine ölige Substanz, welche sich durch den leichten Uebergang in Benzoësäure u. s. w. als Benzaldehyd ausweist. Kohlensäure macht aus der alkalischen Lösung ein an der Luft beständiges, nicht erstarrendes Oel frei, welches beim Versuch der Destillation durch die Entstehung fester Producte⁴⁾ sich sofort als Benzaldoxim verräth. Bei Behandlung mit Eisschwefelsäure geht es wieder in die erwähnte feste Substanz über.

Der Rückgang des festen Körpers in Benzaldoxim tritt auch durch Erwärmen ein. Bei raschem Erhitzen schmilzt die Substanz

¹⁾ Diese Berichte XX, 1509.

²⁾ Diese Berichte XVI, 823.

³⁾ Vergl. loc. cit.

⁴⁾ Vergl. Petraczek, loc. cit.

wie Benzamid bei 128—130°. Nach kurzem Verweilen bei dieser Temperatur erstarrt dieselbe beim Abkühlen zwar noch, schmilzt aber nun viel niedriger. Längeres Erhitzen hat eine dauernde Verflüssigung zur Folge. Benzamid ändert durch wiederholtes Erhitzen seinen Schmelzpunkt nicht.

Selbst beim blossen Aufbewahren findet bisweilen Verflüssigung des festen Körpers statt und scheint dieselbe durch Spuren von Verunreinigung befördert zu werden. Die procentische Zusammensetzung wird dabei nicht verändert.

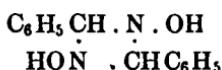
0.2162 g so entstandenen Oels gaben 22.2 ccm feuchten Stickstoff bei 22° C. und 759 mm Druck.

Ber. für C ₇ H ₇ NO	Gefunden
N 11.57	11.61 pCt.

Durch neue Behandlung mit Eisschweifelsäure werden die verflüssigten Präparate wieder fest.

Zur weiteren Charakterisirung der neuen Verbindung gegenüber dem Benzamid sei noch erwähnt, dass dieselbe aus ätherischer Lösung in dünnen, garbenartig gruppirten, glänzenden, harten Nadeln, aus heissem Wasser stets in sehr dünnen verfilzten Nadeln krystallisiert, während Benzamid aus Aether sich in kurzen glänzenden, meist quadratisch umrandeten Krystallen, aus heissem Wasser meist in Blättchen, seltener in kurzen Nadeln abscheidet.

Wegen der noch erhaltenen nahen Beziehungen des neuen Körpers zum Benzaldoxim möge derselbe einstweilen als Isobenzaldoxim bezeichnet werden. Die Eigenschaften des Isobenzaldoxims machen wahrscheinlich, dass in demselben ein Polymeres des Benzaldoxins vorliegt. Durch Anlagerung und folgende Wiederabspaltung der Bestandtheile der Schwefelsäure liesse sich das Zustandekommen einer Verbindung von z. B. der Constitution



unschwer erklären. Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Leipzig, chem. Laborator. d. Hrn. Prof. J. Wislicenus.