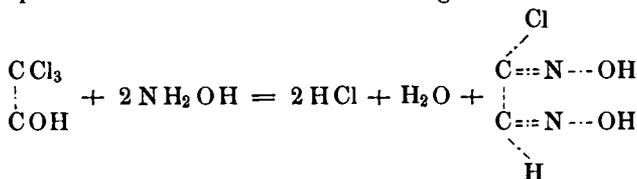


der Körper entsteht somit nach der Gleichung:



und ist somit das Monochlorsubstitutionsprodukt des in der folgenden Abhandlung beschriebenen »Glyoxims«.

Derselbe bildet schöne, glänzende, prismatische Nadeln, die in Büscheln krystallisiren; die anfangs durchsichtigen Krystalle werden nach einiger Zeit weiss und matt. Sie sind in Wasser und Alkohol leicht löslich und zeigen einen Schmelzpunkt von 151°.

Da die Substanz schwierig in grösserer Menge erhalten wird, habe ich dieselbe nicht näher untersucht.

Diese Versuche erlauben mit ziemlicher Bestimmtheit zu schliessen, dass die Hydroxylaminreaktion in der That in der oben angegebenen Weise verwerthet werden kann, um zu entscheiden, ob organische Verbindungen den Sauerstoff als Carbonyl enthalten oder nicht.

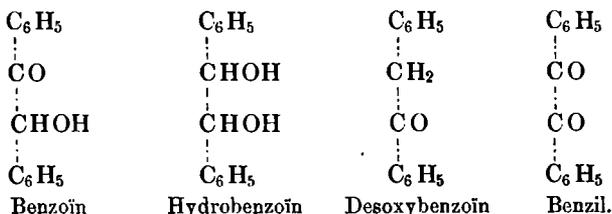
Ich setze die Versuche fort und denke zunächst noch andere campherartige Körper, wie z. B. Menthon, Oxycampher, Absinthol, Aniscampher, in den Bereich meiner Arbeit zu ziehen.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

94. Max Wittenberg und Victor Meyer: Ueber das Benzil.

(Eingegangen am 26. Februar; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Constitution des Benzoïns und seiner hauptsächlichsten Verwandten wird jetzt gewöhnlich folgendermaassen ausgedrückt:



Wenn nun auch diese Formeln grosse Vorzüge bieten, so darf man doch nicht vergessen, dass dieselben keineswegs alle Umsetzungen

in jener Gruppe verständlich machen, dass sie die Isomerien der Hydrobenzoïne unerklärt lassen, und dass sie, wie andere, ebenfalls vorgeschlagene Formeln, bei gewissen Reaktionen die Annahme complicirter intramolekularer Umlagerungen nöthig machen.

Von den 4 obigen Formeln ist wohl nur die des Desoxybenzoïns als sicher bewiesen anzusehen; die verschiedenen Synthesen und Umsetzungen desselben stellen seine Natur als gemischtes Keton der Benzoëssäure und Phenyllessigsäure ausser Zweifel.

Weniger sicher sind die immerhin wahrscheinlichen Formeln des Benzoïns und Hydrobenzoïns. Die übliche Formel des Benzils aber erscheint nur als ein Nothbehelf, den man in Ermangelung von etwas besserem gelten lässt, ohne sich zu verhehlen, dass er die wichtigste und am meisten charakteristische Umsetzung dieses

Körpers, seine Umwandlung in Benzilsäure, $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \text{---} \text{OH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{COOH} \end{array}$, absolut unerklärt lässt.

Diese Erwägungen veranlassten uns, die Frage nach der Constitution des Benzils einer neuen Prüfung zu unterwerfen. Wir gingen dabei von keiner vorgefassten Ansicht über die Natur dieses Körpers aus, und gelangen auch heute nicht dazu, für die Constitution des Benzils einen sicheren oder auch nur wahrscheinlichen Ausdruck geben zu können. Das aber glauben wir aus unsern Versuchen schliessen zu dürfen, dass die gegenwärtig übliche Formel des Benzils, $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CO---CO---C}_6\text{H}_5$, ebenso wie das ältere

Schema $\begin{array}{c} \text{O} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \text{---} \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array}$, als unzulässig angesehen werden muss.

Einwirkung erhitzten Bleioxyds auf Benzil.

Die übliche Formel des Benzils stellt diesen Körper in nächste Beziehung zu Phenanthrenchinon,



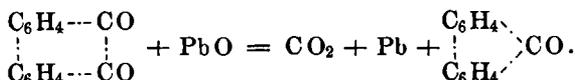
Es lag nahe, zu versuchen, ob sich etwa nach den, für die »Diphenylbildung innerhalb des Moleküls« geltenden Regeln Benzil werde in Phenanthrenchinon verwandeln lassen. Der Versuch ergab indess ein anderes Resultat. Benzildampf, über erhitztes Bleioxyd geleitet, verwandelt sich in Benzophenon, das durch die

Beobachtung seines Siedepunktes, Schmelzpunktes sowie aller seiner charakteristischen Eigenschaften unzweifelhaft identificirt wurde. Diese Reaktion ist natürlich mit allen Schemen, die man für das Benzil aufgestellt hat, ganz gut vereinbar, sie erlaubt daher keinen Einblick in die Constitution desselben, und ist für die uns beschäftigende Frage irrelevant.

Wir wollen bei diesem Anlasse mittheilen, dass wir den unseres Wissens bisher nirgends angegebenen Siedepunkt des Benzils bestimmt haben. Reines Benzil siedet unter einer sehr geringen Zersetzung und Entwicklung von schwachem Bittermandelölgeruch bei 346—348° C. [corr.].

Einwirkung erhitzten Bleioxyds auf Phenanthrenchinon.

Phenanthrenchinon verhält sich gegenüber erhitztem Bleioxyd ganz analog dem Benzil. Es liefert ziemlich glatt Diphenylenketon:



Der erhaltene Körper schmolz bei 83—84° C. und besass alle Eigenschaften des Diphenylenketons.

Zur Vervollständigung dieser Versuche haben wir auch

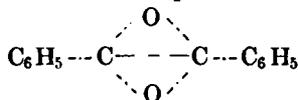
Benzöin und erhitztes Bleioxyd

auf einander einwirken lassen. Da Benzöin durch Oxydationsmittel in Benzil verwandelt wird, so war zu erwarten, dass dasselbe Produkt entstehen würde wie bei Anwendung von Benzil. Das ist in der That der Fall. Wir erhielten eine Mischung von Benzil und Benzophenon, Produkte, welche die stufenweise Oxydation des Benzöins bei dieser Umsetzung beweisen.

Die Untersuchungen, welche Hr. Nägeli im hiesigen Laboratorium angestellt hat (s. die vorstehende Abhandlung), haben die von Einem von uns aufgestellte Regel auf's vollkommenste bestätigt, dass der Sauerstoff organischer Verbindungen bei Einwirkung von Hydroxylamin nur dann durch die Gruppe $\text{N} \text{---} \text{OH}$ ersetzt wird, wenn er in Form von Carbonyl vorhanden ist [Aldehyd- und Keton-Sauerstoff], dass dagegen die Gruppen $\text{C} \text{---} \text{OH}$, $\text{O} \begin{array}{c} \diagup \text{C} \\ \diagdown \text{C} \end{array}$, $\text{O} \begin{array}{c} \diagdown \text{C} \\ \diagup \text{C} \end{array}$ von Hydroxylamin nicht angegriffen werden.

Diese Reaktion suchten wir für die Frage nach der Constitution des Benzils zu verwerthen. Es war zu erwarten, dass der Körper eben so viel Stickstoffatome, resp. $\text{N} \text{---} \text{OH}$ -Gruppen aufnehmen

würde, als er Sauerstoffatome enthält, wenn die übliche Formel der wahren Constitution des Benzils entsprach. Die Formel



dagegen liess gar keine Reaktion des Benzils gegenüber dem Hydroxylamin erwarten.

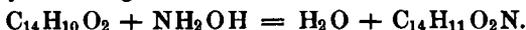
Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzil.

2 g salzsauren Hydroxylamins wurden in wenig Wasser gelöst und mit der äquivalenten Menge Soda versetzt. Diese concentrirte wässrige Lösung von Hydroxylamin ward zu einer alkoholischen Lösung von 2.5 g Benzil hinzugefügt und einige Tage (5—6) stehen gelassen. Nach dem Verjagen des Alkohols hinterbleibt ein zäher, öliges Rückstand, in welchem nach einiger Zeit Krystallbildung eintritt. Nach vollständigem Auskrystallisiren wird die anhängende ölige Substanz durch Pressen zwischen Fliesspapier oder auf einer Thonplatte entfernt und die Krystallmasse aus verdünntem (etwa 30—35 procentigen) Alkohol umkrystallisirt. Die sich ausscheidenden Krystalle sind kleine quadratische, weisse, in Alkohol und Aether leicht, in Wasser schwer lösliche Blättchen. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 130—131°.

Die Analysen ergaben Folgendes:

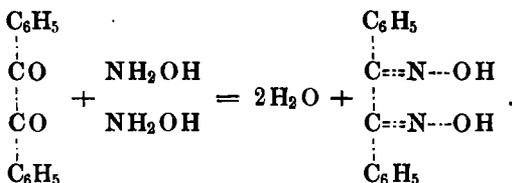
	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_6\text{H}_5\text{---CNOH---CO---C}_6\text{H}_5$
C	74.37	74.66 pCt.
H	5.32	4.9 >
N	6.67	6.22 >

Es ist somit unzweifelhaft, dass die Reaktion zwischen Benzil und Hydroxylamin folgendermaassen verläuft:



Dieser Verlauf schliesst die Formel $\text{C}_6\text{H}_5\text{---C} \begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{O} \end{array} \text{---C---C}_6\text{H}_5$

aus, bei welcher eine stickstoffhaltige Verbindung überhaupt nicht hätte erhalten werden können, und ist ebenso unvereinbar mit der üblichen Formel, denn diese hätte folgende Reaktion erwarten lassen:



Allein es trat nur ein Stickstoffatom ein, trotz dem bedeutenden Ueberschusse an Hydroxylamin, den wir angewandt hatten.

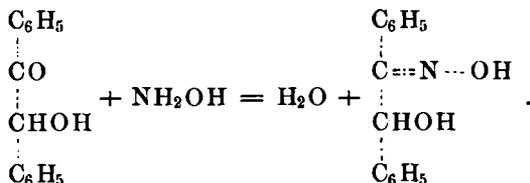
Gegen diese Schlussfolgerung hätten noch zwei Einwände erhoben werden können. Man könnte zunächst sagen, dass die Reaktion des Hydroxylamins vielleicht in der Benzoïnreihe nicht in derselben Weise durchführbar sei, wie bei anderen Ketonen und es liesse sich weiter einwenden, dass die Gruppe CO nicht in gleicher Weise auf zwei



Moleküle Hydroxylamin einwirke, wie einzelne CO-Gruppen auf eines. Wir haben deswegen zunächst die

Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzoïn

in den Kreis der Versuche gezogen. Wie zu erwarten aber zeigte sich hier ein vollkommen normaler Verlauf. Ganz entsprechend der herrschenden Annahme, dass das Benzoïn eine CO- und eine C---OH-Gruppe enthält, nahm der Körper bei Einwirkung von von selbst überschüssigem Hydroxylamin nur ein Atom Sauerstoff auf:



Der Versuch ward in folgender Weise ausgeführt:

Eine alkoholische Lösung von Benzoin wurde mit einer wässrigen Hydroxylaminlösung im Ueberschuss vermengt und das Gemisch etwa eine Woche lang stehen gelassen. Darauf wurde der Alkohol abdestillirt. Das Reaktionsprodukt stellte eine ölige Flüssigkeit dar, aus welcher ein fester Körper sich abschied.

Die weitere Verarbeitung des letzteren geschah in ganz analoger Weise, wie es oben für das Produkt aus Benzil geschildert worden ist, mit der einzigen Modification, dass anstatt Alkohol hier als Lösungsmittel Benzol diente. Die reinerhaltene, schneeweisse Substanz stellte makroskopisch ein Pulver dar, unter dem Mikroskope erwies sie sich aber als aus kleinen Prismen bestehend. Schmelzpunkt 151 bis 152°.

Die Analyse ergab:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₄ H ₁₃ NO ₂
C	74.12	74.00 pCt.
H	5.79	5.72 »
N	6.50	6.17 »

Den zweiten Einwand, welchen man gegen unsere Ansicht und für die übliche Benzilformel ins Feld führen könnte: dass vielleicht

auf Körper, die die Gruppe $\begin{array}{c} \text{CO} \\ | \\ \text{CO} \end{array}$ enthalten, das Hydroxylamin nicht

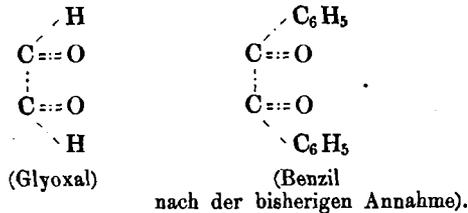
ebenso einwirke wie auf einfache Carbonylverbindungen, widerlegt zwar schon der Umstand, dass die Acetoximsäuren, die die Gruppe

$\begin{array}{c} \text{C}=\text{N}-\text{OH} \\ | \\ \text{C}=\text{N}-\text{OH} \end{array}$ enthalten, sich noch leichter bilden als die einfachen

Acetoxime, $\text{H}_2=\text{N}-\text{OH}$ [Treadwell und Westenberg, Janny]. Wir haben indessen diesen Einwurf durch das Studium der

Einwirkung von Hydroxylamin auf Glyoxal

noch besonders geprüft und, wie wir glauben, völlig entkräftet. Die bisher gebräuchliche Formel des Benzils lässt diesen Körper als zweifach phenylirtes Glyoxal erscheinen:



Wenn sich nun zeigen liess, dass das Glyoxal, dessen Constitution nicht zweifelhaft ist, mit Hydroxylamin glatt in normaler Weise, d. h. unter Aufnahme von 2 Atomen Stickstoff, reagirt, so war damit wohl hinlänglich bewiesen, dass das Benzil, welches nur ein Atom Stickstoff aufnimmt, kein substituirtes Glyoxal ist.

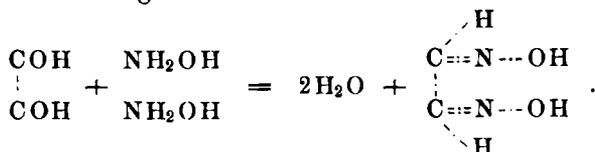
Wir gingen beim Versuche von der reinen, schön krystallisirten Bisulfidverbindung des Glyoxals aus. Eine wässrige, 3 g dieses Salzes enthaltende Lösung ward mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure versetzt und auf dem Wasserbade so lange gelinde erwärmt, bis der Geruch nach schwefliger Säure verschwand. So erhielten wir eine reine, wässrige Lösung von Glyoxal. Nach dem Erkalten und vorsichtigen Neutralisiren mit verdünnter Natronlauge wurde freies Hydroxylamin hineingebracht, und zwar etwas mehr als 2 Moleküle auf je 1 Molekül freien Glyoxals.

Um die Reaktion sicherer zu vollenden, wurde das Gemenge 24 Stunden sich selbst überlassen. Bei nachheriger Extraktion mit Aether und darauf folgender Verdunstung desselben blieb die neue Substanz als krystallinischer, farbloser Körper zurück, für dessen

vollständige Reindarstellung ein einmaliges Umkrystallisiren aus Wasser genügte. Die Analyse zeigte, dass zwei N---OH-Gruppen eingetreten sind.

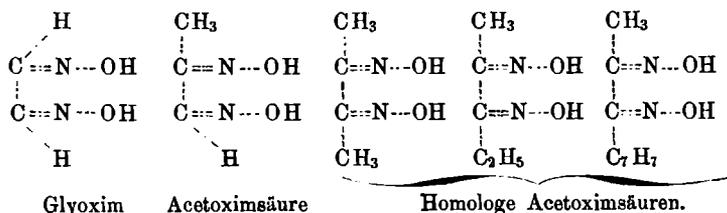
	Gefunden	Berechnet für C ₂ H ₄ N ₂ O ₂
C	27.62	27.27 pCt.
H	5.01	4.54 »
N	31.66	31.81 »

Sonach ist es unzweifelhaft, dass die Reaktion von Hydroxylamin auf Glyoxal nach folgendem Schema verläuft:



Was die Eigenschaften und den chemischen Charakter der neuen Substanz anbelangt, so bildet dieselbe farblose, durchsichtige, schön ausgebildete, rhombische Tafeln, die bei 178° schmelzen, leicht sublimierbar und in Wasser, namentlich heissem, sowie auch in Alkohol und Aether leicht löslich sind. Ihre wässrige Lösung reagirt schwach sauer. Mit Säuren gekocht, spaltet der Körper Hydroxylamin ab. Wir wollen diese Verbindung als Glyoxim bezeichnen¹⁾. Es schien uns nun von Interesse, auch ein Salz dieses Körpers darzustellen.

¹⁾ Das Glyoxim steht in nächster Beziehung zu den sogenannten Acetoximsäuren, deren Muttersubstanz dasselbe ist:



Diese Körper können den Namen »Acetoximsäuren« nicht wohl behalten, nachdem sich gezeigt hat, dass nur die ersten beiden Glieder dieser Reihe, das Glyoxim und die Acetoximsäure, saure Eigenschaften haben, dass aber die ganze Reihe der Homologen solche nicht mehr besitzt. Dies erklärt sich, wie schon neulich hervorgehoben, aus dem Umstande, dass der am Kohlenstoff befindliche Wasserstoff der durch Metalle ersetzbar ist; in den Homologen ist solcher nicht mehr vorhanden, daher bleibt die Salzbildung aus. Diese Körper werden daher wohl besser nicht mehr Acetoximsäuren, sondern »Glyoxime« genannt. Die oben formulirten, bis jetzt bekannten 5 Glieder der Reihe würden dann heissen: Glyoxim, Methylglyoxim, Dimethylglyoxim, Methyläthylglyoxim, Methylbenzylglyoxim.

Eine wässrige, mit Ammoniak neutralisirte Lösung des Glyoxims lieferte auf Zusatz von Silbernitrat sofort einen weissen Niederschlag, der, getrocknet und analysirt, folgende Zahl ergab:

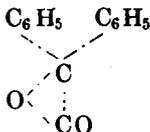
	Gefunden	Berechnet für $C_2 N_2 O_2 H_3 Ag$
Ag	55.10	55.38 pCt.

Die Zahlen zeigen, dass nur 1 Atom Silber in diesem Salze enthalten ist. Das Salz ist ein weisses, in der Hitze verpuffendes Pulver.

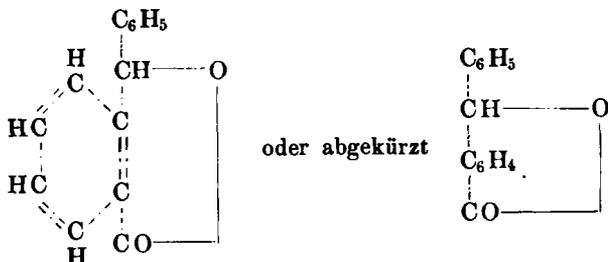
Durch diese Untersuchung halten wir es für erwiesen, dass das Benzil nur eine Carbonylgruppe enthält. Wenn wir nun hiernach die Formeln



für das Benzil als unzulässig ansehen, so sind wir doch, wie schon erwähnt, nicht im Stande, eine genügend gestützte Constitutionsformel an deren Stelle zu setzen. Wir möchten zwar darauf hinweisen, dass die früher gebrauchte Formel



mit dem, was wir bezüglich der Stellung des Sauerstoffs gefunden haben, im Einklang steht, wollen auch nicht unerwähnt lassen, dass unseren Beobachtungen ebenfalls Rechnung getragen würde, wenn man das Benzil als ein Lacton, etwa von der folgenden Formel, auffasste:



Allein auch gegen diese Formeln lässt sich vielerlei sagen, so dass wir sie nur anführen, um darauf hinzuweisen, dass Untersuchungen über die Natur dieses räthselhaften Körpers noch nach verschiedenen Richtungen fortgeführt werden können. Noch sei hervorgehoben, dass unsere Ansicht, welche das Benzil nicht als »Säureradikal« gelten lässt, mit Gräbe's Arbeit über das Diphtalyl harmonirt; denn diese

führt zu dem Schlusse, dass auch dieser Körper wahrscheinlich kein Säureradical, sondern eine lactonartige Substanz sei. — Im Anschluss an die mitgetheilten Versuche ist im hiesigen Laboratorium das Studium der Einwirkung von Hydroxylamin auf Säureanhydride (Phtalsäureanhydrid u. s. w.) und auf die Lactone in Angriff genommen worden. Ueber die betreffenden Arbeiten kann hoffentlich bald berichtet werden.

Zürich, Februar 1883.

95. Otto Freih. v. d. Pfordten: Zur Reduktion der Wolframverbindungen.

[Aus dem chem. Laborat. der kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 26. Februar.)

Im Anschluss an eine frühere Abhandlung¹⁾ »zur Reduktion der Molybdänverbindungen« theile ich hier die Resultate des Studiums der analogen Verhältnisse beim Wolfram mit, indem ich mir wie dort eine ausführliche Besprechung, sowie insbesondere die Vergleichung der Reduktionsprodukte der vier Elemente: Chrom, Molybdän, Wolfram und Uran, auf eine andere Stelle verspare.

Die Reduction der Wolframsäure durch Zink in saurer Lösung ist von Wöhler als Darstellungsmethode des Wolframdioxyds benutzt worden. Eine Angabe, ob diese Reaction quantitativ verläuft und sich zu einer maassanalytischen Bestimmung des Wolframs mittelst Kaliumpermanganat verwerthen lässt, habe ich in der Literatur nicht gefunden. Nur Pisani²⁾ sagt gelegentlich seiner Notiz über die Reduktion der Molybdänsäure, er habe beim Wolfram keine befriedigenden Resultate erhalten. Es erschien daher wünschenswerth festzustellen, ob das Wolframdioxyd das Endprodukt der Reduktion der Wolframsäure bildet und ob sich auf den Reduktionsvorgang eine Bestimmungsmethode derselben gründen lässt.

Gewichtsanalytische Methoden.

Es wurde zunächst mittelst der für die quantitative Analyse von Wolframverbindungen zu Gebote stehenden Methoden das anzuwendende Präparat, welches aus dem käuflichen, mehrmals umkrystallisirten, normalen Natriumwolframat von der Formel $\text{Na}_2\text{WO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ bestand, auf seine Reinheit geprüft. Dasselbe wird zum Zweck der

¹⁾ Diese Berichte XV, 1925; vergl. auch XV, 2975.

²⁾ Compt. rend. 59, 301.