

Die beschriebenen beiden Condensationsproducte spalten beim Erhitzen mit Alkalien Chloroform ab und gehen dabei in den Monomethyl- resp. Monoäthylamidobenzaldehyd über. Bei Anwendung alkoholischen Kalis entstehen Körper von saurer Natur, die noch nicht untersucht worden sind. Die mittelst starken wässrigen Alkalis erhaltenen Aldehyde zeigen sich den früher beschriebenen dialkylamidirten Benzaldehyden sehr ähnlich; es soll gelegentlich später über diese Körper berichtet werden.

Leipzig-Lindenau, den 12. März 1888.

135. Karl Auwers und Victor Meyer: Untersuchungen über die zweite van t'Hoff'sche Hypothese¹⁾.

(Eingegangen am 1. März.)

Einleitung.

In seiner epochemachenden Arbeit über die räumliche Anordnung der Atome in den Molekülen hat van t'Hoff²⁾ drei Hypothesen aufgestellt, welche sich kurz folgendermaassen formuliren lassen:

1. Die vier Affinitäten eines Kohlenstoffatoms sind nach den Ecken eines regulären Tetraeders gerichtet, in dessen Mittelpunkt das Kohlenstoffatom gedacht ist. Kohlenstoffverbindungen der Formel $C(a\ b\ c\ d)$ müssen daher in zwei isomeren Formen möglich sein, deren Moleküle sich verhalten wie Gegenstand und Spiegelbild. Ein Kohlenstoffatom, das mit vier verschiedenen Gruppen verbunden ist, wird ein asymmetrisches genannt. Die Isomerie optisch activer, chemisch gleich constituirter Substanzen beruht auf Anwesenheit eines oder mehrerer asymmetrischer Kohlenstoffatome. — Diese erste Hypo-

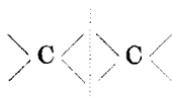
¹⁾ Der Kgl. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen mitgetheilt am 1. März 1888.

²⁾ van t'Hoff - Herrmann, Braunschweig, 1877. — Wir nehmen im Folgenden stets auf diese Ausgabe, nicht aber auf die schon 1875 erschienene Schrift van t'Hoff's «la chimie dans l'espace» Bezug, da in der deutschen Ausgabe die Gedanken in klarerer Weise präcisirt sind, als in der älteren französischen. In wie weit an diesem Verdienste der Uebersetzer und Herausgeber der deutschen Ausgabe, F. Herrmann, theilnimmt, vermögen wir nicht zu entscheiden.

these hat ungefähr gleichzeitig mit van t'Hoff auch Le Bel¹⁾ aufgestellt.

2. Zwei durch einfache Bindung mit einander verkettete Kohlenstoffatome sind um eine Axe, deren Richtung durch die verbindende Affinitätseinheit gegeben ist, in beliebiger Richtung frei drehbar, und eine Isomerie ist als wirklich bestehend nur für solche Körper des Typus $\equiv\text{C}-\text{C}\equiv$ anzusehen, welche durch Rotation um die gemeinsame Axe nicht in dieselbe Form übergeführt werden können²⁾.

3. Die Rotation zweier mit einander verbundener Kohlenstoffatome hört auf eine freie, auch in entgegengesetzter Richtung mögliche zu sein, sobald an Stelle der einfachen Bindung eine mehrfache tritt; bei Körpern des Typus:



sind daher wohl noch Oscillationen um die (punktirt gezeichnete) Axe, nicht aber mehr freie Rotationen um eine Axe, die in der Richtung der die beiden Kohlenstoffatome verbindenden Geraden liegt, möglich³⁾.

Von diesen drei bedeutungsvollen Hypothesen hat die erste bald nach ihrer Aufstellung die allgemeinste Beachtung und ungezählte Bestätigungen gefunden, sie wurde kaum von einem Chemiker, der auf dem Standpunkte der heutigen Structurlehre steht, ernstlich bekämpft, und sie ist jetzt als eine feste Stütze in das Lehrgebäude der theoretischen Chemie aufgenommen. Die beiden anderen Hypothesen wurden indessen fast gar nicht beachtet, sie blieben den meisten Chemikern unbekannt und haben, jedenfalls bis vor Kurzem, irgend einen erheblichen Einfluss auf die Entwicklung der Chemie nicht geübt.

Es ist das Verdienst von Johannes Wislicenus, die Wichtigkeit dieser beiden letzteren Hypothesen mit voller Klarheit erfasst und die fundamentale Bedeutung derselben in das rechte Licht gestellt zu haben. In seiner grossartig angelegten Arbeit »die räumliche Anordnung der Atome in organischen Molekülen«⁴⁾ hat er gezeigt, dass auf Grundlage der Erklärung, welche schon van t'Hoff für die Iso-

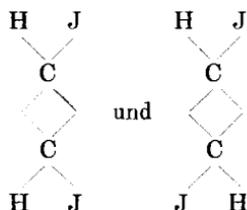
¹⁾ Bull. Soc. chim. de Paris, Nov. 1874, p. 337. — Ueber die Geschichte der Theorie, vergl. van t'Hoff, Dix années dans l'histoire d'une théorie, Rotterdam 1887.

²⁾ van t'Hoff, loc. cit. p. 6.

³⁾ van t'Hoff, loc. cit. p. 12 und 13.

⁴⁾ Abhandlungen der math.-phys. Classe der Kgl. Sächs. Gesellsch. der Wissensch. Bd. 14, No. 1, Leipzig 1887, bei S. Hirzel.

merie der Fumar- und Maleinsäure gegeben, eine grössere Anzahl bisher nicht verstandener Isomeren sich erklären lässt, dass zahlreiche neue Isomeren ähnlicher Art sich voraussagen lassen. Mit höchster Spannung darf man dem Ergebnisse der von Wislicenus angekündigten experimentellen Prüfung der älteren Angaben über die Existenz zweier isomerer Dijodäthylene entgegensehen; wird das Vorliegen derselben und ihre Structurgleichheit durch Wislicenus bestätigt, so wird Niemand mehr daran zweifeln, dass dieselben durch die Formeln¹⁾:



auszudrücken sind, und die Hypothesen über Polymerie oder Lactonbindung in der Fumar-Maleinreihe, zu welchen jetzt einige ausgezeichnete Forscher ihre Zuflucht nehmen, um sich der Nothwendigkeit einer Anerkennung der van t'Hoff'schen Hypothesen zu entziehen, werden damit von selbst dahin fallen.

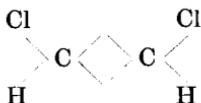
Aber noch einen neuen, befruchtend wirkenden Gedanken hat Wislicenus den van t'Hoff'schen Ideen hinzugefügt, indem er zeigte, dass man die Configuration der mit den Kohlenstoffatomen verbundenen Atome da sicher ermitteln könne, wo Uebergang aus dreifacher in doppelte Bindung durch Addi-

¹⁾ Es möge gestattet sein, bei stereochemischen Betrachtungen stets an Stelle des körperlich gezeichneten Tetraäders das Bild: $\begin{array}{c} | \\ -\text{C}- \\ | \end{array}$ oder, wo es

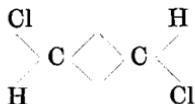
nöthig erscheint, das perspectivische: $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \\ | \end{array}$ zu gebrauchen, und so die Noth-

wendigkeit zu umgehen, für jede Formel einen besonderen Holzschnitt zu beschaffen. Diese Bezeichnungsweise scheint mir zweckmässiger als die von van t'Hoff und Wislicenus gebrauchten complicirten Zeichnungen, bei welchen die vier Valenzen des Kohlenstoffs, auf welche es gerade ankommt, garnicht gezeichnet sind, statt ihrer aber sechs Tetraäder-Kanten, welche doch für die Betrachtung ohne jeden Belang sind. Für die Darstellung von Molekülen mit grösserer Kohlenstoffatomzahl und mehrfach vorkommenden Doppelbindungen möchte sich die von van t'Hoff und Wislicenus gebrauchte Wiedergabe vielleicht eher empfehlen, doch sollten, wie mir scheint, in derartigen Fällen die Tetraäderkanten durch punktirte, die Valenzen durch ausgezogene Linien angedeutet werden. Victor Meyer.

tion stattfindet. Wenn z. B. das Acetylen zwei Atome Chlor aufnimmt, so muss das primär entstehende Chlorid die Formel:



haben, während die isomere (begünstigtere) Configuration



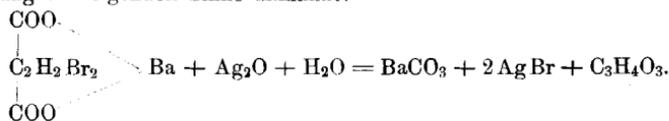
auf diese Weise unmöglich erhalten werden kann.

Bei der Discussion der in der Literatur aufgesammelten Thatsachen, welche durch die eben besprochenen Theorien erklärbar sind, hat Wislicenus es sich angelegen sein lassen, das Material mit möglichster Vollständigkeit zu sammeln, und er gelangt bei der Besprechung der Isomerie der Fumar- und Maleinsäure zu dem Ausspruche¹⁾, dass nunmehr alle auf die genetischen Beziehungen dieser Säuren bezüglichen Thatsachen in erwünschter Weise erklärt seien.

Trotz der grossen Sorgfalt, mit welcher Wislicenus das weit zerstreute Material herbeigeschafft hat, und der bewundernswerthen Consequenz, mit welcher er es verarbeitet hat, wollte es uns indessen scheinen, als ob die Vollständigkeit der gesammelten Thatsachen keine absolute sei. So findet sich gerade bei der Behandlung des Fumar-Maleinsäureproblems eine Lücke. Es wird mit keinem Worte der (damals noch unbestrittenen²⁾ Beobachtung von Beilstein und Wiegand gedacht, nach welcher die Isodibrombernsteinsäure mit Silberoxyd Brenztraubensäure liefern soll; und doch würde dies Factum, (wenn es

¹⁾ Auf S. 37 seiner Schrift.

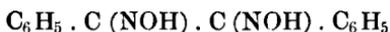
²⁾ Schon vor einigen Jahren hat Hecht (Erlenmeyer-Hecht, Organ. Chem., Bd. II, 283) die Beilstein'sche Angabe angezweifelt, indess auf Grund einer Betrachtung, die nicht ohne Weiteres zugegeben werden kann. Er hält die Bildung von nur $\frac{1}{2}$ Molekül Baryumcarbonat — statt eines ganzen, welches Beilstein erhalten zu haben glaubte — für nothwendig, während doch die Beilstein'sche Gleichung arithmetisch völlig richtig ist, wenn man die Umsetzung im folgenden Sinne annimmt:



Freie Brenztraubensäure kann in sehr verdünnter Lösung neben Baryumcarbonat gewiss bestehen.

nicht soeben von V. Meyer und Demuth¹⁾ als irrthümlich erwiesen worden wäre), für die Isodibrombernsteinsäure die früher übliche Formel $\text{COOH} \cdot \text{CBr}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$ wahrscheinlich gemacht und somit den Speculationen von van t'Hoff und Wislicenus über die Constitution der fraglichen Verbindungen widersprochen haben. — Noch ein weiteres, für die zweite van t'Hoff'sche Hypothese bedeutungsvolles und zu ihrer Prüfung ganz besonders geeignetes Factum: die Existenz zweier isomerer Dioxime des Benzils, welche sich aus den Untersuchungen von V. Meyer und H. Goldschmidt²⁾ ergibt, findet sich in der Wislicenus'schen Arbeit nicht erwähnt. Diese Unterlassung lässt sich indessen dadurch motiviren, dass zwar bisher die Existenz dieser beiden Verbindungen festgestellt, eine nähere Untersuchung über die Constitution und chemische Natur derselben aber nicht ausgeführt war. Es blieb daher möglich, dass sie zwar gleiche Zusammensetzung, aber verschiedene Structur besitzen.

Kommt aber beiden die Formel:



zu, so statuirt ihre Existenz eine Abweichung von dem Satze, dass bei Configurationen mit zwei einfach gebundenen Kohlenstoffatomen nur dann Isomerie möglich ist, wenn dieselben durch freie Rotation um die in der Richtung der verbindenden Affinität liegende Axe nicht in identische Lagen gebracht werden können (van t'Hoff), und dass derartige Verbindungen vorwiegend die »begünstigte«, Configuration enthalten (Wislicenus).

Bei der hervorragenden Bedeutung, welche diesem Satze — sowie der Frage, ob derselbe allgemeine Gültigkeit beanspruchen darf — zukommt, erschien es uns dringend geboten, die chemische Natur der isomeren Dioxime des Benzils in eingehender Weise zu prüfen und sicher festzustellen.

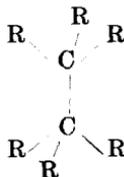
Die Nothwendigkeit der Inangriffnahme dieser Untersuchung trat aber bald in unabweisbarer Art an uns heran, da die räthselhaften Beobachtungen, die der Eine von uns beim Studium der Substitutionserscheinungen des Desoxybenzoins und Benzylcyanids gemacht hat — über dieselben wird hoffentlich bald berichtet werden können — die vorgängige Entscheidung der stereochemischen Fundamentalfragen dringend nothwendig machten.

Wir haben daher eine ausführliche Untersuchung des Gegenstandes vorgenommen, über welche im Folgenden berichtet werden soll.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 226.

²⁾ Diese Berichte XVI, 1616, 2176.

Die van t'Hoff'sche Theorie in ihrer allgemein bekannten Form, wie sie zunächst in ihrem ersten Hauptsatze ausgesprochen ist, lässt, wie uns scheint, zunächst die Frage entstehen, ob Körper des Typus



in einer oder mehreren Modificationen möglich sind. Betrachtet man diese Frage an Hand der üblichen Modelle in rein stereometrischer Weise, so ergibt sich zunächst die Möglichkeit von unendlich vielen isomeren Modificationen derartiger Substanzen, da ganz verschiedene Figuren gebildet werden, je nachdem man die R-Gruppen an dem einen und am anderen Kohlenstoffatom direct über einander (bei vertical gedachter Stellung des Systems) annimmt, oder die R-Gruppen des oberen über solchen Punkten des unteren Atomsystems, welche zwischen zwei R-Gruppen liegen. Für Letzteres aber sind unendlich viel Möglichkeiten geboten. Da in Wirklichkeit das Perchloräthan — vom Aethan sehen wir ab, da die Existenz isomerer Aethane von gleicher Structur¹⁾ bei dem gasförmigen Zustand des Körpers wohl kaum je bemerkt werden könnte — und alle ihm analogen Körper nur in einer Form existiren, so folgt, dass diese unendlich vielen Stellungen nicht möglich sind, bezw. nicht dauernd bestehen, und man kann sich, um dies zu erklären, für die eine von folgenden zwei Annahmen entscheiden: entweder die R-Gruppen des einen und des anderen Kohlenstoffatoms müssen stets an correspondirenden Stellen (kurz ausgedrückt »über einander«) liegen, so dass die Gestalt des Moleküls $\text{R}_3\text{C}=\text{C}=\text{R}_3$ ein dreiseitiges Prisma wird; oder aber man nimmt an, dass die beiden Kohlenstoffatome sich fortdauernd

C
|
C

frei und in beliebiger Richtung um die Axe | drehen, so dass in jedem

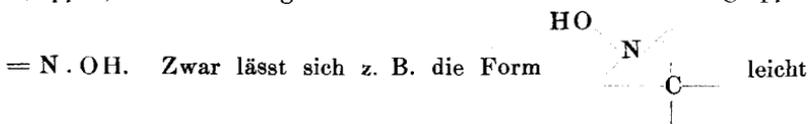
Zeitmoment eine andere Stellung zu Stande kommt. Die letztere Ansicht hat, wie bekannt, Wislicenus bevorzugt, und die grossen Erfolge, welche er mit dieser Annahme erzielt hat, lassen, wie uns scheint, keinen Zweifel, dass eine solche, freie Rotation

¹⁾ Für »Constitution im bisherigen Sinne« soll im Folgenden stets der Ausdruck »Structur«, für »Constitution unter Berücksichtigung der geometrischen Lage«, der von Wunderlich eingeführte und auch von Wislicenus adoptirte Name »Configuration« oder »stereochemische Constitution« gebraucht werden.

gestattende Art der einfachen Kohlenstoffbindung jedenfalls in einer sehr grossen Anzahl von Fällen in Wirklichkeit besteht. Ob dieselbe aber immer vorhanden, ob sie die einzige Art ist, in welcher zwei einfach verkettete Kohlenstoffatome verbunden sein können, ist zunächst noch eine offene Frage. Gelingt es nachzuweisen, dass so constituirte Verbindungen bestehen, welche, entgegen den Annahmen van t'Hoff und Wislicenus, nicht nur in einer, sondern in zwei isomeren Formen dauernd existiren, so ist damit bewiesen, dass ausser der von van t'Hoff und Wislicenus angenommenen, »freie«, d. h. auch entgegengesetzte Rotation gestattenden Verkettung einfach gebundener Kohlenstoffatome noch eine zweite Art der einfachen Bindung existirt, bei welcher jene freie Beweglichkeit aufgehoben und eine Rotation der beiden Kohlenstoffatome um eine gemeinsame Axe in verschiedenartigem Sinne nicht mehr möglich ist. —

Das Ergebniss unserer Untersuchung entscheidet zu Gunsten des zuletzt Gesagten; denn für die zuvor genannten Dioxime des Benzils ergab sich vollkommene chemische Verschiedenheit bei durchaus gleichartiger Structur.

Um im Folgenden die hier zu behandelnden Verbindungen in deutlicher und zugleich möglichst einfacher Weise ohne Anwendung besonderer Holzschnitte darstellen zu können, möge uns gestattet sein, dann und wann von einer, die Darstellung sehr erleichternden Bezeichnungsweise Gebrauch zu machen. Es ist, unter Verzicht auf tetraëdrische Figuren, leicht, alle Verbindungen der Gruppe C—C mit einwerthigen Atomen oder Gruppen durch die anfangs erläuterte Darstellungsweise wiederzugeben. Etwas schwieriger wird dies bei Sättigung der Valenzen des Atompaares C—C durch zweiwerthige Gruppen, wie die im Folgenden oftmals vorkommende Isonitrosogruppe:



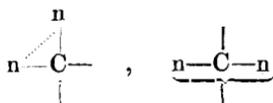
und verständlich ausdrücken, während dagegen die Wiedergabe derjenigen Gruppierung, bei welcher das Stickstoffatom die beiden horizontal gezeichneten Valenzen verbindet, dadurch erschwert wird, dass der nach oben gerichtete Valenzstrich des Kohlenstoffs mit dem Buchstabenzeichen OH zusammenfallen müsste. Um diese Schwierigkeit zu beseitigen,

gestatten wir uns, die zweiwerthige Gruppe  da, wo es bequem

erscheint, anstatt durch dieses einheitliche Zeichen, durch die Buchstaben $n \cdots n$ auszudrücken, die Gruppe $C = N-OH$ also durch das

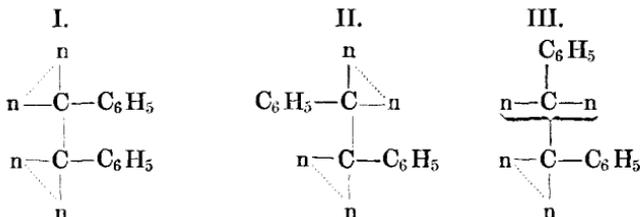
Zeichen $C \begin{matrix} \nearrow n \\ \searrow n \end{matrix}$ oder $\underbrace{n-C-n}$ wiederzugeben. Die Configurationen dieser

Gruppe können dann in leicht verständlicher Weise durch die Zeichen:



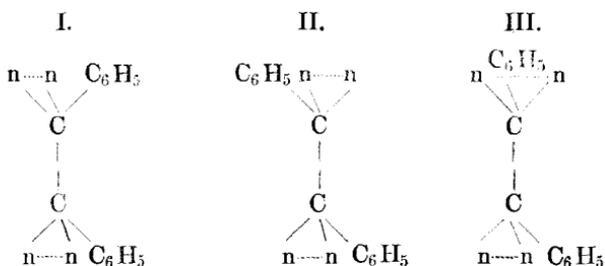
u. s. w. ausgedrückt werden, welche zwar an und für sich identische Gruppierungen darstellen, die aber durch das Hinzutreten einer zweiten Gruppe $C = N.OH$ zu verschiedenen Configurationen führen.

Nach dem im vorletzten Abschnitte Gesagten leuchtet es ein, dass nach der von van t'Hoff und Wislicenus adoptirten Rotationstheorie für das Benzildioxim nur eine einzige Form möglich ist, während, falls man die freie Rotation nicht als unter allen Umständen möglich annimmt, drei isomere Configurationen denkbar sind, die durch die Formeln¹⁾:



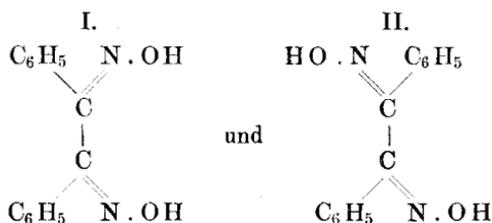
ausgedrückt werden. I ist von II und III genau so verschieden, wie

¹⁾ Perspektivisch würden dieselben durch die folgenden Symbole darzustellen sein:



Dass diese und nur diese Configurationen möglich sind, lässt sich auf dem Papier schwer völlig verständlich machen, leuchtet aber bei der Betrachtung am Modell sofort ein.

die Fumarsäure von der Maleinsäure, und hier wird sich, wenn die (nach van t' Hoff und Wislicenus dauernd nicht mögliche) Form I wirklich dauernd besteht, ein sehr erheblicher Unterschied in den Eigenschaften gegenüber II und III erwarten lassen. Die Configurationen dieser beiden letzteren Formen zeigen dagegen viel geringere Verschiedenheit, und, obwohl man sich am Modell leicht überzeugen kann, dass sie nicht identisch sind (nicht zur Deckung gebracht werden können), so ist doch die subtile Verschiedenheit von II und III keinesfalls von derselben Ordnung, wie die, welche zwischen I einerseits und II und III andererseits besteht. Es wäre daher wohl möglich, dass zwischen II und III überhaupt merkbare Unterschiede nicht bestehen, dass sie also als thatsächlich identisch erscheinen werden. Wir sind bei unsern langwierigen Untersuchungen über diese Körperklasse niemals einer Andeutung begegnet, welche auf die Existenz noch einer dritten Verbindung schliessen lässt, und es möge daher gestattet sein, von der Möglichkeit der Existenz einer solchen vorläufig abzusehen und die beiden thatsächlich existirenden und total verschiedenen Dioxime durch die abgekürzten Formeln:



auszudrücken. Ohne Weiteres leuchtet ein, dass I hier mit der oben als I bezeichneten Configuration zusammenfällt, während II die beiden, oben als II und III bezeichneten, sehr ähnlichen Configurationen zusammenfasst.

Experimenteller Theil.

Löst man Benzil in wenig heissem Methylalkohol auf — Aethylalkohol lässt sich mit annähernd gleichem Erfolge verwenden —, fügt etwas mehr als die zur Bildung eines Dioxims nothwendige Menge gepulverten salzsauren Hydroxylamins und ein paar Tropfen Salzsäure hinzu und digerirt das Gemisch auf dem Wasserbade am Rückflusskühler, so beginnt nach 1—1½ Stunden die Ausscheidung eines schweren, weissen, krystallinischen Pulvers, dessen Menge rasch zunimmt. Dieser Körper ist das von V. Meyer und H. Goldschmidt¹⁾ 1883 beschriebene α -Dioxim des Benzils; um dasselbe

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1616.

in völlig reinem Zustande zu gewinnen, ist es nur nöthig, das ausgeschiedene Pulver mit Alkohol, in dem es fast unlöslich ist, auszukochen und auszuwaschen. Da die Bildung des Oxims sich nur allmählich vollzieht, muss die Digestion längere Zeit fortgesetzt werden; es empfiehlt sich bei Verarbeitung grösserer Mengen von Benzil je nach Verlauf von zwei Stunden das gebildete Dioxim abzufiltriren und das Filtrat von neuem mit einer kleinen Menge salzsauren Hydroxylamins zu versetzen und weiter zu erhitzen.

Dieses Oxim ist aber, wie wir gefunden haben, nicht das einzige Product der genannten Reaction. Dampft man, sobald nur noch wenig α -Dioxim gebildet wird, die Mutterlauge stärker ein, so scheidet sich (neben etwas Monoxim) in erheblicher Menge noch ein zweiter, in Alkohol erheblich leichter löslicher Körper von derselben Zusammensetzung aus, und es entsteht also bei der erheblich unter 100° C. verlaufenden Reaction das Dioxim des Benzils in zwei isomeren Modificationen. Die zweite Modification erwies sich identisch mit dem 1883 von H. Goldschmidt¹⁾ beschriebenen β -Dioxim, welches dieser Forscher erhielt, als er das erstgenannte, schwer lösliche Dioxim mit Alkohol auf 170° erhitze oder Benzil mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol längere Zeit auf dieser Temperatur erhielt. — Die Reindarstellung des auf dem neuen Wege gebildeten β -Dioxims ist indessen mit Schwierigkeiten und beträchtlichen Verlusten verknüpft, da neben demselben gleichzeitig etwas Monoxim entsteht, welches ähnliche Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnisse besitzt, wie das β -Dioxim. Die Gegenwart auch nur kleiner Mengen des Monoxims macht sich sofort dadurch bemerkbar, dass der Schmelzpunkt des β -Dioxims sehr stark erniedrigt wird. Eine einfache und glatte Trennung der beiden Verbindungen lässt sich überhaupt nicht bewerkstelligen, da weder häufiges Umkrystallisiren, noch Auflösen in Natronlauge und fractionirte Fällung mit Säuren zu erheblichen Mengen ganz reinen Dioxims führt.

Am besten verfährt man folgendermaassen: Nachdem durch einmaliges Umkrystallisiren oder einmalige fractionirte Fällung der grösste Theil des beigemengten, schwächer sauren Monoxims entfernt ist, digerirt man das Gemisch einige Zeit mit Alkohol und überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin. Krystallisirt man dann das erhaltene Product aus wenig heissem, starkem Alkohol um, so bleibt etwas gebildetes α -Dioxim ungelöst zurück, und im Filtrat scheidet sich reines β -Dioxim aus. Man hätte erwarten sollen, dass bei der angegebenen Behandlung alles Monoxim in Dioxim übergeführt werden würde, dies gelingt jedoch nie vollständig. Der Grund davon liegt darin, dass das α -Dioxim, und wahrscheinlich auch das β -Dioxim, bei an-

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2177.

dauernder Digestion mit Alkohol auf dem Wasserbade, ohne sich im übrigen zu verändern, eine sehr geringe Zersetzung erleidet, bei der etwas Monoxim gebildet wird. — Was die Mengenverhältnisse betrifft, in denen die beiden Dioxime bei der oben beschriebenen Reaction entstehen, so erhält man aus 50 g Benzil 45 g α -Dioxim, d. h. etwa 80 pCt. der theoretischen Ausbeute, und 5—6 g reines β -Dioxim, d. h. etwa 10 pCt. der theoretischen Ausbeute.

Für die Gewinnung des β -Dioxims erhitzt man am besten das ganz leicht darstellbare reine α -Dioxim mit dem dreifachen Gewicht absoluten Alkohols mehrere Stunden im Rohr auf 170—190°. Die Umlagerung erfolgt so gut wie quantitativ, und das gebildete Product ist sofort fast völlig rein.

Die Eigenschaften der beiden Oxime sind folgende: Das α -Dioxim ist ein weisses Krystallpulver, das unter dem Mikroskop als Haufwerk rhombischer Blättchen erscheint und bei 237° unter Zersetzung schmilzt. Es ist unlöslich in Wasser, nahezu unlöslich in Eisessig, Aether und Alkohol. Von letzterem lösen 100 Theile bei 17° 0.05 Theile α -Dioxim. Das β -Dioxim krystallisirt aus Alkohol in feinen, glänzenden Nadeln, die beim Trocknen auf dem Wasserbade weiss und undurchsichtig werden. Die Verbindung schmilzt bei 206—207° unter Zersetzung. Sie ist etwas löslich in heissem Wasser, leicht löslich in Aether, Eisessig und Alkohol. Von letzterem lösen 100 Theile bei 17° 15.26 Theile β -Dioxim.

Von diesen beiden Oximen ist die β -Verbindung die stabilere Form, in welche die α -Verbindung bei energischen Eingriffen sich umwandelt, um in ihr zu verharren, während es niemals gelingt, die β -Verbindung wieder in das α -Oxim zurück zu verwandeln, es sei denn, dass gleichzeitig Verkettung der Oximgruppen durch Anhydridbildung oder Oxydation statt findet — Reactionen, die, wie die Bildung des Maleinsäureanhydrids, nur in der weniger begünstigten α -Form möglich sind. In dieser Hinsicht möchte ein allerdings nur annähernd zutreffender Vergleich zwischen der α -Verbindung und der monoklinen Form des Schwefels oder der gelben Modification des Jodquecksilbers zu ziehen sein; nur ist die α -Verbindung bedeutend beständiger als jene labilen, anorganischen Körper, und zudem dauernd existenzfähig; denn während monokliner Schwefel und gelbes Jodquecksilber allmählich schon von selbst in die beständige Form der rhombischen, bezw. rothen Modification übergehen, bedarf das α -Oxim dazu energischer Eingriffe, und von selbst oder durch Krystall-Einimpfung findet eine Umwandlung desselben niemals statt.

Folgende Umwandlungen der α -Verbindung in die β -Form haben wir beobachtet:

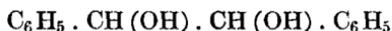
1. Beim Erhitzen von α -Dioxim mit Alkohol auf 170° entsteht glatt das β -Dioxim (H. Goldschmidt).

2. Beim Erhitzen von α -Dioxim mit Wasser auf 200° entsteht β -Dioxim, welches unter diesen Bedingungen zum Theil weitere Umwandlungen erleidet.

3. Lässt man die beiden Oxime in gepulvertem Zustande mit überschüssigem Acetylchlorid bei gewöhnlicher Temperatur einige Stunden stehen, und kocht die erhaltenen Reactionsproducte nach dem Waschen mit Wasser ohne vorherige Reinigung einige Augenblicke mit verdünnter wässeriger Natronlauge, so erhält man nach dem Ansäuern in beiden Fällen das β -Dioxim. Es findet also nicht, wie hätte erwartet werden können, die Beckmann'sche Umlagerung¹⁾ statt, ebensowenig eine Anhydridbildung, sondern das α -Dioxim lagert sich unter dem Einfluss des Acetylchlorids in die β -Verbindung um, worauf in beiden Fällen die β -Acetylverbindung gebildet wird, welche dann durch die Natronlauge in β -Dioxim und Essigsäure gespalten wird.

4. Uebergiesst man 1 Theil gepulvertes α -Dioxim mit einem Gemisch von 10 Theilen Eisessig und 2 Theilen Essigsäureanhydrid, wie es Beckmann anwendet, und leitet unter Abkühlung trocknes Salzsäuregas ein, so geht das Oxim allmählich in Lösung. Unterbricht man nun das Einleiten des Gases und lässt die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so beginnen nach 1—2 Tagen an den Wänden des Gefässes weisse Krystallrosetten sich auszuscheiden. Die selben bestehen aus reinem β -Dioxim. Also auch in diesem Falle erfolgt gegen die sonstigen Analogien keine Beckmann'sche Umlagerung, sondern abermals Uebergang der α -Verbindung in die β -Form.

Die Existenz zweier isomerer Benzildioxime ist sehr überraschend und kann nicht mit dem Vorliegen der beiden Hydrobenzoïne verglichen werden. Denn diese enthalten zwei unsymmetrische Kohlenstoffatome, und es ist vorauszusehen, dass für eine Verbindung von der Structur:



sogar noch mehr isomere Configurationen bestehen werden. Das Benzildioxim enthält indessen kein unsymmetrisches Kohlenstoffatom — und es ist schon eingangs erörtert worden, dass es auch nach der zweiten van t'Hoff'schen Hypothese verschiedener Configurationen bei gleicher Structur nicht fähig erscheint. —

Um die Frage nach der Structur der Dioxime zu entscheiden, war nun vor allem zu prüfen, ob beide noch nahe Verwandte des Benzils seien. Eine solche Annahme ist für eines der beiden Oxime wohl selbstverständlich zu machen, nicht aber ohne weiteres

¹⁾ Diese Berichte XIX, 988.

auch für das andere. Denn in der Reihe, um welche es sich hier handelt, finden bekanntlich mehrere sehr bemerkenswerthe Atom-Umlagerungen statt: die Umwandlung des Benzils in Benzilsäure, und die neuerdings von Beckmann¹⁾ entdeckte höchst merkwürdige Art von Umwandlungen, deren Prototypus die Umlagerung des Benzophenonoxims (Diphenylacetoxims) in das isomere Benzanilid ist. Tritt die eine oder andere dieser Reactionen beim Benzildioxim ein, so ist eine Isomerisirung auf Grund längst bekannter Analogien zu erwarten. Bei der Umwandlung des Benzils in Benzilsäure verwandelt sich $C_6H_5 \cdot CO \cdot CO \cdot C_6H_5$ unter Wasseraufnahme in $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > C(OH) - COOH$; fände eine ähnliche Reaction bei dem Dioxim des Benzils statt, so müsste in der einen der beiden Verbindungen die Atomgruppierung $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > C - C$ vorhanden sein, an welche sich die stickstoffhaltigen Reste in verschiedener Form anlagern könnten. — Nahm man für das α -Oxim die normale Structur an, und verlief die Umwandlung des α -Oxims in die β -Form im Sinne der Beckmann'schen Umlagerung, so wäre für das β -Oxim an mehrere Formeln zu denken. Verwandelt sich Benzophenonoxim $\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} > C : NOH$ in Benzanilid $C_6H_5 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, so wechseln — und das ist das Charakteristische der Beckmann'schen Reaction — ein Stickstoffatom und eine Phenylgruppe ihre Plätze, und es schiebt sich Stickstoff zwischen ein Kohlenstoffatom und eine Phenylgruppe, die früher direct mit einander verbunden waren. Eine solche Umwandlung kann nun offenbar bei einem Dioxim ein oder mehrere Male vorkommen, und es könnte demnach die Reaction zur Bildung von Oxanilid: $\begin{matrix} OC \cdot NHC_6H_5 \\ OC \cdot NHC_6H_5 \end{matrix}$ (analog der Bildung des Benzanilids) oder zu einer Verbindung von der Formel $C_6H_5 \cdot C \cdot CO \cdot NHC_6H_5$ führen.

N . OH

Die Bildung des Oxanilids entspräche einem zweimaligen, die der zweiten Verbindung einem nur einmaligen Eintritte der Beckmann'schen Reaction; aber es leuchtet ein, dass noch andere Verbindungen, als die beiden genannten, auf diese Weise entstehen können. In der That finden ja auch, wie Beckmann schon kurz angedeutet hat²⁾ solche Umlagerungen beim Benzildioxim, z. B. bei Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure, statt. — Allein die so entstehenden Verbindungen haben nichts mit den von uns untersuchten Dioximen gemein. Weder eine der Benzilsäurebildung

¹⁾ Diese Berichte XIX, 988.

²⁾ Ibidem XX, 1510.

entsprechende Umgruppierung, noch die Beckmann'sche Umlagerung findet bei der von uns studirten Reaction statt.

Spaltung der Dioxime durch Salzsäure.

Um zunächst auf diese gröberer Isomeren zu prüfen, genügte es nachzuweisen, dass in den beiden Oximen noch die Kohlenstoffgruppierung des Benzils vorhanden ist. Dass dies in der That der Fall ist, ergibt sich aus unserer Beobachtung, dass beide Isomere, wenn man sie mit concentrirter Salzsäure im Rohr auf 100° erhitzt, langsam, aber glatt und fast quantitativ in salzsaures Hydroxylamin und Benzil gespalten werden. Die Spaltung erfolgt beim β -Dioxim schwieriger als bei der α -Verbindung, denn während von der letzteren 0.3 g nach 9—10 Stunden vollkommen gespalten waren, erwies sich von der gleichen Menge β -Oxime selbst nach fast zwölfstündiger Einwirkung der Säure ein kleiner Theil als noch nicht angegriffen. Es unterliegt nach diesen Versuchen keinem Zweifel, dass die beiden Oxime, die Kohlenstoffgruppierung:



enthalten.

Nach diesem Ergebnisse blieben, ausser der Annahme einer verschiedenen Configuration bei gleicher Structur, noch mehrere Möglichkeiten für die Ursache der Isomerie beider Oxime. Man konnte an physikalische Isomerie denken, welche wir indessen dadurch vollkommen ausgeschlossen haben, dass wir die Derivate der beiden Körper darstellten, welche sich als ebenso verschieden, wie die Oxime selbst, erwiesen, und von denen jedes bei Rückverwandlung in das Oxim wieder dasjenige lieferte, aus welchem es dargestellt worden war. — Es war die Annahme, dass sich neben den Isonitrosogruppen auch wahre Nitrosogruppen gebildet haben —

also Gruppierungen wie $\begin{matrix} \text{CH} \cdot \text{NO} & \text{C} : \text{N} \cdot \text{OH} \\ \text{CH} \cdot \text{NO}' & \text{CH} \cdot \text{NO} \end{matrix}$ etc. — zu prüfen. — Die

Möglichkeit, dass eines der Oxime ein echtes Dioxim, das andere eine Molecularverbindung seines Anhydrides $\begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{N} \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} : \text{N} \end{matrix} > \text{O}$ mit 1 Mol.

Wasser sei, war in Erwägung zu ziehen. — Es mussten Formeln mit ganz anderer Gruppierung der Stickstoff-Sauerstoffcomplexe

$\begin{matrix} \text{N} \cdot \text{OH} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{N} \cdot \text{OH} \end{matrix}$
wie $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_5$ — trotz ihrer inneren Unwahrscheinlichkeit — geprüft und widerlegt werden.

Kurzum, es war nothwendig, die Structuridentität beider Substanzen sicher festzustellen und

schliesslich den Beweis zu liefern, dass auch beide die gleichen Moleculargewichte haben, Polymerie also ausgeschlossen sei.

Die Art, wie diese zahlreichen Aufgaben gelöst worden, wird aus dem Folgenden ersichtlich.

Prüfung auf etwa vorhandene wahre Nitrosogruppen.

Nachdem oben der Beweis erbracht worden, dass beide Verbindungen die Gruppierung $C_6H_5 \cdot C \cdot C \cdot C_6H_5$ enthalten, bleiben, rein arithmetisch betrachtet, noch ausserordentlich viele Möglichkeiten für die Gruppierung der Atome $N_2O_2H_2$ übrig, von denen natürlich nur die überhaupt Berücksichtigung verdienen, welche mit der Bildung der Körper, sowie ihrer zuvor besprochenen Spaltung in Benzil und Hydroxylamin vereinbar sind.

Wir prüften zunächst die Annahme, dass die eine der beiden Verbindungen keine Isonitrosoverbindung, sondern eine wahre Nitrosoverbindung sei — so wenig dies auch wahrscheinlich, da nach zahllosen Erfahrungen die Gruppe $C \cdot NO$, wenn überhaupt, so jedenfalls nur bei Abwesenheit von H existiren kann, während statt $C \begin{smallmatrix} H \\ \diagdown \\ N \\ \diagup \\ O \end{smallmatrix}$ stets $C : N \cdot OH$ erhalten wird. Freilich war die Annahme, dass etwa der eine Körper zwei Nitrosogruppen enthielte, also die Formel: $C_6H_5 \cdot CH \cdot CH \cdot C_6H_5$ besässe, schon durch den Umstand sehr unwahrscheinlich gemacht, dass beide Substanzen sich mit der gleichen Leichtigkeit in verdünnten kalten Alkalien lösen; es blieb indessen die Annahme wenigstens möglich, dass die eine Verbindung halb Nitroso-, halb Isonitrosokörper sei. Um diese Frage zu entscheiden, wurde zunächst versucht, Alkyläther der beiden Oxime darzustellen. Es gelang auch, durch Behandlung derselben mit Methyljodid und Alkali, aus beiden Oximen geringe Mengen krystallisirter Körper zu erhalten, die sich nicht in Alkalien lösten und verschiedene Schmelzpunkte besaßen — die α -Verbindung schmolz bei 163° , die β -Verbindung zwischen 120 und 130° —; da jedoch bei dieser Reaction hauptsächlich ölige Producte entstanden, die sich nicht zu näherer Untersuchung eigneten, so wurde dieser Weg nicht weiter verfolgt — es sei daran erinnert, dass dieselbe Schwierigkeit der Aetherbildung bei analogen Verbindungen schon öfters beobachtet worden ist, speciell z. B. beim Nitrosophenol, den Naphtochinonoximen etc. —, sondern der Versuch gemacht, Säurederivate der Oxime zu gewinnen. Man stösst hierbei auf keine Schwierigkeiten.

α -Diacetyl-diphenylglyoxim.

Kocht man das α -Dioxim mit der zwei- bis dreifachen Menge Essigsäureanhydrid einige Augenblicke auf, so scheiden sich beim Er-

kalten kurze, dicke, rechtwinklige, glasglänzende Prismen aus, welche die Diacetylverbindung des α -Dioxims darstellen. Die Ausbeute ist quantitativ. Die Reaction vollzieht sich auch schon in der Kälte: lässt man gepulvertes α -Dioxim mit überschüssigem Essigsäureanhydrid überschichtet 12—24 Stunden bei gewöhnlicher Tempatur stehen, so hat sich die ganze Masse in Krystalle der Acetylverbindung verwandelt. Der Körper schmilzt bei 147—148°, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig — 100 Th. des letzteren Lösungsmittels lösen bei 15° etwa 1.7 Th. Acetylverbindung — und kaum löslich in Aether.

Eine Stickstoffbestimmung zeigte, dass wirklich zwei Essigsäurereste in ein Molekül des α -Dioxims eingetreten waren:

0.1618 g Substanz gaben 12.9 ccm feuchten Stickstoff bei $t = 20.6$ und $B = 756$ mm.

Berechnet		
für $C_{16}H_{14}N_2O_3$	für $C_{18}H_{16}N_2O_4$	Gefunden
(Monoacetat)	(Diacetat)	
N 9.93	8.64	8.67 pCt.

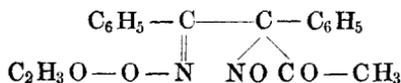
β -Diacetyl-diphenylglyoxim.

In ähnlicher Weise erhält man aus dem β -Dioxim eine Acetylverbindung, wenn man dasselbe mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid aufkocht, oder einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur beide Substanzen zusammen stehen lässt. Die β -Verbindung unterscheidet sich scharf von der α -Verbindung durch ihren niedrigeren Schmelzpunkt, der bei 124—125° liegt, durch ihre leichte Löslichkeit in kaltem Alkohol und Eisessig, sowie durch die Form ihrer Krystalle, welche sich als feine Nadelchen in kugeligen Aggregaten aus heissen Lösungen ausscheiden, nur bei langsamer, freiwilliger Verdunstung erhält man auch von dieser Substanz derber ausgebildete Krystalle. Dass auch in diesem Falle eine Diacetylverbindung entstanden war, wurde durch eine Stickstoffbestimmung nachgewiesen:

0.1818 g Substanz gaben 13.7 ccm feuchten Stickstoff bei $t = 18^\circ$ und $B = 755$ mm.

Berechnet		
für $C_{16}H_{14}N_2O_3$	für $C_{18}H_{16}N_2O_4$	Gefunden
(Monoacetat)	(Diacetat)	
N 9.93	8.64	8.64 pCt.

Hiermit war nachgewiesen, dass in beiden Oximen zwei durch Säureradicale vertretbare Wasserstoffatome vorhanden sind, was bei einer Verbindung, die neben einer Isonitrosogruppe eine Nitrosogruppe enthielte, nicht der Fall ist. Der Einwand nämlich, es könne sich eine Verbindung von der Formel



gebildet haben, kommt bei den Bedingungen, unter denen die Körper entstehen, nicht in Betracht. Während es natürlich ist, dass die Gruppe $C : N . OH$ durch Essigsäureanhydrid acetyliert wird, ist die Annahme, dass die Gruppe $C \begin{smallmatrix} H \\ \diagdown \\ NO \end{smallmatrix}$ durch dieses Agens in $C \begin{smallmatrix} CO . CH_3 \\ \diagdown \\ NO \end{smallmatrix}$ verwandelt werde, und dass (wie es thatsächlich der Fall ist — siehe weiter unten —) die Acetylgruppe aus dem so erhaltenen »Keton« durch Uebergiessen mit kalter Kalilauge wieder abgespalten wird, eine unmögliche. Grösseres Gewicht kommt indessen dem Einwurf zu, es könne bei der Reaction in dem einen der beiden Fälle gleichzeitig eine Beckmann'sche Umlagerung stattgefunden haben. In der That wurde in einem Falle, als eine sehr concentrirte Lösung des α -Dioxims in Essigsäureanhydrid anhaltend gekocht wurde, neben beträchtlichen Mengen harziger Substanzen, sowie der beschriebenen Diacetylverbindung, auch das Auftreten eines weissen Körpers beobachtet, der bei 112° schmolz und weder von Essigsäureanhydrid, noch von Alkalien angegriffen wurde. Vermuthlich war dieser Körper, der nicht näher untersucht wurde, eines jener Umlagerungsproducte, wie sie Beckmann¹⁾ bei der Einwirkung einer grossen Reihe von Agentien, unter denen sich auch Essigsäureanhydrid befindet, aus den Oximen erhält. Für die in Rede stehenden Acetylverbindungen treffen dagegen solche Annahmen nicht zu. Dieselben regeneriren nämlich bei der Behandlung mit Alkalien mit der grössten Leichtigkeit die Oxime, und zwar jedes Acetat dasjenige Oxim, aus welchem es entstanden ist. Es ist dazu nur nöthig, die Verbindungen wenige Augenblicke mit verdünntem, wässrigem Alkali zu erhitzen, oder dieselben mit mässig concentrirtem wässrigem Alkali einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen; die rückgebildeten Oxime, durch Ansäuern gewonnen, wurden an ihren Schmelzpunkten und ihrer Unlöslichkeit bezw. Löslichkeit in Alkohol erkannt.

Eine Erscheinung, die bei der β -Diacetylverbindung beobachtet wurde, möge hier noch angeführt werden, da wir in derselben anfangs einen Uebergang aus der β -Reihe in die α -Reihe zu finden glaubten, während in allen übrigen Fällen stets das Umgekehrte stattfindet. Hält man nämlich die β -Diacetylverbindung einige Minuten bei einer Temperatur, die wenig höher als ihr Schmelzpunkt liegt, im Schmelzen, so beginnt die Substanz allmählich wieder zu erstarren und schmilzt nunmehr erst gegen 150° , also etwa bei der Schmelztemperatur der α -Diacetylverbindung. Die Annahme, dass die letztere in der That entstanden sei, erwies sich jedoch als irrig, denn nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol zeigte das Product wieder den alten Schmelzpunkt von

¹⁾ Diese Berichte XX, 2583.

124—125°, und auch wenn die rohe Schmelze direct mit Natronlauge behandelt wurde, entstand nicht das α -Dioxim, sondern die β -Verbindung. Der Vorgang beruht daher wahrscheinlich darauf, dass das β -Diacetyldioxim beim Schmelzen eine theilweise Dissociation erleidet, und das dabei gebildete Gemenge von freiem β -Dioxim und unzeretzter Acetylverbindung bei der erwähnten Temperatur, die zufällig mit dem Schmelzpunkt der α -Acetylverbindung übereinstimmt, schmilzt.

Nachweis der Existenz einer Reihe isomerer Derivate.

Zum weiteren Beweise, dass die beiden Oxime nicht nur selbst verschieden von einander sind, sondern auch zwei verschiedene Reihen von Derivaten liefern, die sich je in die beiden ursprünglichen Oxime zurückverwandeln lassen, — um also die Annahme physikalischer Isomerie auszuschliessen¹⁾ — war es nothwendig, noch einige weitere Ester derselben darzustellen. Es wurden zu diesem Zwecke die Propionsäure- und Isobuttersäureester gewählt. Die Darstellung der einzelnen Verbindungen war in allen Fällen dieselbe: das betreffende Oxim wurde mit der doppelten bis dreifachen Menge des betreffenden Säureanhydrids einen Augenblick aufgeköcht; aus der erkalteten Lösung schied sich dann freiwillig oder beim Reiben mit einem Glasstab die gesuchte Verbindung aus, nur bei der Isobutyrylverbindung des β -Dioxims musste die Reactionsmasse erst einige Zeit in eine Kältemischung gestellt werden, um die Krystallisation einzuleiten. Zumal bei den Isobutyrylverbindungen ist bei der Darstellung jedes längere Kochen zu vermeiden, da sonst Verharzung eintritt. Die Substanzen wurden sämmtlich durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt; ihre Eigenschaften, die im Folgenden kurz zusammengestellt sind, zeigen deutlich die Verschiedenheit der einzelnen Körper, während andererseits die Stickstoffbestimmungen beweisen, dass jede Verbindung zwei Säurereste enthält.

α -Dipropionyl-diphenylglyoxim.

Glänzende, dünne Blättchen; ziemlich löslich in Alkohol, leicht löslich in Aether und Eisessig. Schmelzpunkt: 103—104°.

Stickstoffbestimmung:

0.2575 g Substanz gaben 17.9 ccm feuchten Stickstoff bei $t = 15^{\circ}$ und $B = 742$ mm.

Ber. für $C_{20}H_{20}N_2O_4$	Gefunden
N 7.96	7.95 pCt.

¹⁾ Die Annahme, dass auch unter solchen Umständen physikalische Isomerie vorliegen könne, hebt jeden greifbaren Unterschied zwischen chemischer und physikalischer Isomerie auf und kann unter keinen Umständen adoptirt werden; vergl. übrigens Ann. Chem. Pharm. CXCI. 198.

β -Dipropionyl-diphenylglyoxim.

Weisse, derbe, schiefwinklige Prismen; wenig löslich in kaltem Alkohol, löslich in Aether, mässig löslich in Eisessig. Schmelzpunkt: 121°.

Stickstoffbestimmung:

0.3044 g Substanz gaben 21.2 ccm feuchten Stickstoff bei $t = 15^{\circ}$ und $B = 742$ mm.

Ber. für $C_{20}H_{20}N_2O_4$	Gefunden
N 7.96	7.96 pCt.

 α -Diisobutyryl-diphenylglyoxim.

Glänzende, flache Nadeln; leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Schmelzpunkt: 121—122°.

Stickstoffbestimmung:

0.2223 g Substanz gaben 14.3 ccm feuchten Stickstoff bei $t = 12^{\circ}$ und $B = 738$ mm.

Ber. für $C_{22}H_{24}N_2O_4$	Gefunden
N 7.37	7.41 pCt.

 β -Diisobutyryl-diphenylglyoxim.

Kleine, dicke Prismen von quadratischer Form; sehr leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig. Schmelzpunkt: 88—89°; bereits einige Grade unter diesem beginnt die Substanz zu erweichen.

Stickstoffbestimmung:

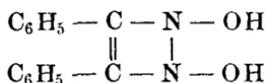
0.1468 g Substanz gaben 9.3 ccm feuchten Stickstoff bei $t = 12^{\circ}$ und $B = 738$ mm.

Ber. für $C_{22}H_{24}N_2O_4$	Gefunden
N 7.37	7.30 pCt.

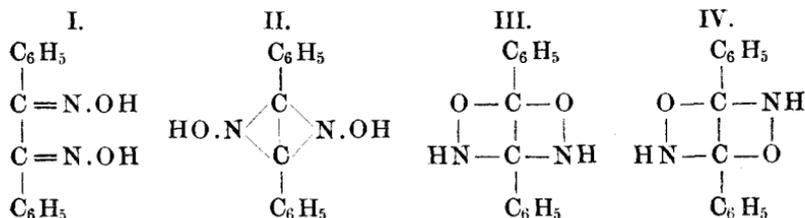
Nachdem, wie eingangs mitgetheilt ist, das Vorkommen der Gruppe $C_6H_5.C.C_6H_5$ festgestellt, und durch die Bildung der Diacetate und ihrer Homologen das Vorhandensein von zwei esterbildenden Gruppen — also 2 OH, oder 2 NH, oder OH mit NH — nachgewiesen worden war, liessen sich zwar, rein arithmetisch, nicht weniger als 66 Formeln¹⁾ construiren, welche diesen Anforderungen genügen; zieht man aber weiter in Erwägung, dass die Körper aus

¹⁾ Die Zusammenstellung sämtlicher denkbarer Combinationen der Gruppen $C_6H_5.C.C_6H_5$ und $C_6H_5.C:C.C_6H_5$ mit den Atomen $N_2H_2O_2$, unter der Einschränkung, dass jede Combination 2 OH, oder 2 NH, oder OH und NH enthalten muss, verdanke ich der Güte meiner mathematischen Collegen, der HH. Privatdocenten Dr. Hölder und Dr. Schönflies. Combinationen mit Stickstoffatomen bleiben dabei ausser Betracht, da solche der Bildungsweise und dem chemischen Verhalten der Oxime widersprechen.

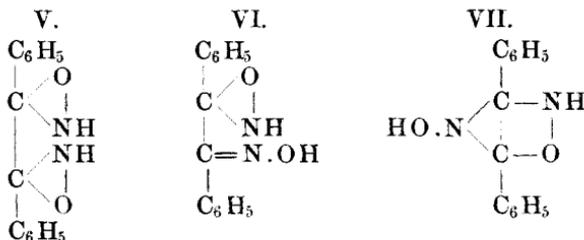
Benzil und Hydroxylamin entstehen und andererseits auch wieder in diese Bestandtheile gespalten werden, so können fast alle diese Formeln, z. B. alle diejenigen, in denen eine doppelte Bindung der mittleren Kohlenstoffatome angenommen wird, wie etwa Combinationen mit Azo-, bezw. Azingruppen:



und ähnliche von vornherein als jeder Begründung entbehrend ausgeschlossen werden, und es bleiben nur etwa folgende Formeln übrig, die eine ernsthaftere Betrachtung verdienen:



Nächst diesen könnten allenfalls noch Combinationen wie:



und einige ähnliche in Betracht gezogen werden.

Unter diesen Formeln ist I. die sich natürlich und ungezwungen ergebende, aber auch die übrigen, obwohl von vornherein höchst unwahrscheinlich, entsprechen den eben genannten Bedingungen.

Um zwischen diesen Formeln zu entscheiden, wurde das

Verhalten der Dioxime gegen Kaliumferricyanid

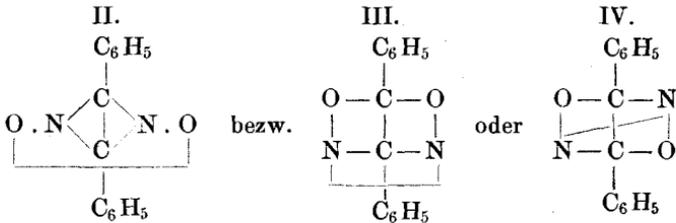
untersucht. Bei Einwirkung dieses Agens auf das β -Dioxim hatte nämlich Koreff¹⁾ einen Körper von der Formel

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} = \text{N} - \text{O} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} = \text{N} - \text{O} \end{array}$$

erhalten. Um die Structurgleichheit beider Oxime zu beweisen, erschien die Oxydation auch des isomeren Oxims als ein geeignetes Mittel. Da ein solches Oxydationsproduct — analog dem Malein-

¹⁾ Diese Berichte XIX, 183.

säureanhydrid — vermuthlich nur in einer, und zwar der centrisch-unsymmetrischen, (weniger begünstigten) Configuration existiren kann, so war zu erwarten, dass beide Oxime, falls sie von gleicher Structur sind, dasselbe Oxydationsproduct geben würden — gerade wie aus der Fumarsäure bei der Anhydridbildung stets das Anhydrid der isomeren Maleinsäure hervorgeht. Wären aber die Formeln II, III oder IV richtig, so hätte aus dem zweiten Oxim ein anders constituirtes Oxydationsproduct hervorgehen müssen von der Formel:



und ebenso mussten V, VI, VII u. s. w. durchaus andere, leicht zu formulirende Oxydationsproducte liefern.

Der Versuch hat indessen die Identität der beiden Oxydationsproducte ergeben, deren Structur und Moleculargrösse dann noch durch einen besonderen Versuch festgestellt wurde.

Der Koreff'sche Körper ist in Alkalien unlöslich, schmilzt bei 114° und unterscheidet sich vom Dioxim durch einen Mindergehalt von 2 Wasserstoffatomen. Koreff drückte ihn daher schon durch die oben

erwähnte Formel $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} = \text{N} - \text{O}$
 $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} = \text{N} - \text{O}$ aus. Später wurde derselbe Körper

von Gabriel¹⁾ bei der Behandlung des Natriumnitrobenzalphtalids

$\text{C}(\text{ONa}) \cdot \text{CNa}(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_5$
 $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \diagup \text{O} \\ | \\ \text{CO} \end{array}$ mit Jod erhalten. Gabriel be-

merkte überdies, dass der Körper sich bei der Destillation glatt in Phenylcyanat verwandelt.

Der Oxydationsversuch wurde in der Weise angestellt, dass man zu einer sehr verdünnten kalten Lösung des α -Dioxims in Natronlauge eine wässrige Lösung von Kaliumferriocyanid, die mit ein paar Tropfen Natronlauge alkalisch gemacht war, langsam unter Umschütteln hinzufügte. Der entstandene gelbe Niederschlag wurde nach dem Absitzen, welches längere Zeit in Anspruch nahm — mit heissen Lösungen arbeitet man schneller, doch verschlechtert sich dann die Ausbeute etwas —, filtrirt, mit Wasser gewaschen und mit Alkohol ausgekocht, wobei der bei weitem grösste Theil in Lösung ging; ein

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1146.

geringer unlöslicher Rückstand blieb übrig. Aus dem Filtrat schieden sich beim Erkalten glänzende Krystalle aus, die durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle gereinigt wurden. So erhält man den Körper in glasglänzenden, derben, flachen Nadeln, die bei 114° schmelzen. Als die Verbindung vorsichtig erhitzt wurde, sublimirte sie fast unzersetzt, doch trat hierbei bereits der Geruch nach Phenylecyanat auf, bei stärkerem Erhitzen wurde reichlich Phenylecyanat gebildet. Alle angeführten Eigenschaften erweisen die Identität dieses Körpers mit dem Oxydationsproduct des β -Dioxims. Hierdurch ist die Structurgleichheit der beiden Oxime erwiesen, wenn die Constitution der Oxydationsproducte erwiesen, bezw. das Vorkommen der unveränderten Gruppe $C_6H_5 \cdot C \cdot C \cdot C_6H_5$ in ihnen festgestellt war.

Um diesen

Beweis für die Structur des Oxydationsproductes

zu erbringen, haben wir, da es durch Salzsäure sehr schwierig angegriffen wird, die Reduction mit Jodwasserstoff vorgenommen.

Der Körper wurde mit dem gleichen Gewicht rothen Phosphors und der drei- bis vierfachen Menge Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkt 127° 9—10 Stunden im Rohr auf 190 — 210° erhitzt, der Rohrinhalt nach Zusatz von etwas Natriumhyposulfit mit Aether ausgezogen, und der Aether verdunstet. Es hinterblieb ein Oel von angenehm aromatischem Geruch, welches bald zu langen Nadeln erstarrte. Aus absolutem Alkohol wurde das Reactionsproduct beim langsamen Verdunsten in glänzenden, starken Nadeln gewonnen, die bei 51.5 — $52^{\circ}.5$ schmolzen: der Körper ist reines Dibenzyl. Zur weiteren Identificirung wurde ein Theil des Dibenzyls nitriert: hierbei wurde das in feinen Nadelchen krystallisirende Dinitrodibenzyl erhalten, dessen Schmelzpunkt bei 177 — 178° gefunden wurde. Die Reduction des Oxydationsproductes zu Dibenzyl beweist, dass jener Körper noch dieselbe Kohlenstoffkette enthält, wie das Benzil und die beiden Oxime, und damit gleichzeitig, dass derselbe nicht, wie Gabriel annahm, mit dem Phenylecyanat isomer, sondern polymer ist.

Nebenproduct der Oxydation.

Beiläufig sei hier bemerkt, dass aus dem in Alkohol unlöslichen Theil des Rohproductes der Oxydation ein Körper gewonnen werden kann, der sich durch Umkrystallisiren aus Eisessig reinigen lässt. Aus diesem Lösungsmittel scheidet sich die Verbindung in kleinen, glänzenden Nadeln aus. Dieselben enthalten Krystallessigsäure, welche bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, auf dem Wasserbade rasch entweicht, wobei die Substanz eine hellgelbe Farbe annimmt. Der Schmelzpunkt des Productes liegt über 360° .

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen gewonnen:

0.1739 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0.5140 g Kohlensäure und 0.0797 g Wasser.

0.15815 g Substanz gaben 9.4 ccm feuchten Stickstoff bei $t = 13^{\circ}$ und $B = 754$ mm.

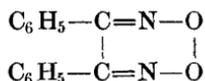
Hieraus berechnen sich Zahlen, welche auf die (ohne Verdoppelung unmögliche) Formel $C_{14}H_{10}NO = C_{28}H_{20}N_2O_2$ stimmen.

Ber. für $C_{28}H_{20}N_2O_2$		Gefunden	
		I.	II.
C	80.76	80.61	— pCt.
H	4.81	5.09	— »
N	6.73	—	6.97 »

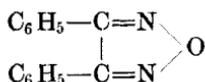
Die Verbindung ist also durch Abspaltung der Hälfte des in den Oximen enthaltenen Stickstoffs entstanden und enthält zwei Benzilreste $C_6H_5 \cdot C \cdot C \cdot C_6H_5$, welche durch zwei Stickstoff- und zwei Sauerstoffatome verkettet sind. Näheres über die Art dieser Verkettung kann nicht angegeben werden, da die zur Verfügung stehenden Mengen des Körpers geringe waren, und eine eingehende Untersuchung der Substanz für die uns beschäftigende Frage ganz ohne Belang erschien. Der hohe Schmelzpunkt, die Schwerlöslichkeit und alle Eigenschaften des Körpers lassen keinen Zweifel, dass er ein höheres Moleculargewicht als das für uns wichtige Hauptproduct der Oxydation besitzt. —

Versuche zur Reduction des Oxydationsproductes.

Kaum weniger interessant als die Thatsache, dass bei der Oxydation der beiden Oxime das nämliche Product erhalten wird, musste die Frage erscheinen, ob sich das letztere durch Reduction wieder in ein Oxim zurückverwandeln lassen, und welches der beiden Oxime hierbei entstehen würde. Leider haben die dahin zielenden Versuche keinen Erfolg gehabt. Erhitzt man die Verbindung



anhaltend mit Zinn und Salzsäure, so addirt sie nicht Wasserstoff, sondern ein Sauerstoffatom wird herausgenommen, und es entsteht das später zu beschreibende Dioximanhydrid:

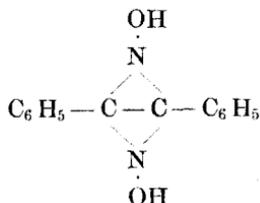


vom Schmelzpunkt 94° . Ebenso wirken Jodwasserstoffsäure und Phosphor, wenn nicht so lange und nicht so hoch erhitzt wird als zur glatten Bildung von Dibenzyl erforderlich ist; erhitzt man z. B.

das Oxydationsproduct 4 Stunden mit den genannten Agentien im Rohr auf 190°, so wird in überwiegender Menge Anhydrid gebildet neben wenig Dibenzyl. — Ebenso wenig gelangt man zum Ziel, wenn man Natrium auf eine kochende alkoholische Lösung des Körpers einwirken lässt, da die Reaction in diesem Falle zu weit geht und zu einer Base führt, auf deren Untersuchung verzichtet wurde, da H. Goldschmidt und N. Polonowska bereits angekündigt haben, dass sie aus dem β -Diphenylglyoxim eine Base erhielten und mit deren Studium beschäftigt seien. — Endlich wurde noch versucht, mit Hilfe von schwefliger Säure das Oxydationsproduct in ein Dioxim zu verwandeln, da ja das erstere eine chinonartige Structur besitzt, und die Chinone sich bekanntlich leicht durch schweflige Säure reduciren lassen. Indessen erwies sich die Säure dem Oxydationsproduct gegenüber als wirkungslos.

Versuche mit Stilbenbromid.

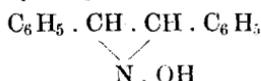
Unter den oben erwähnten, aber durch das Studium des Oxydationsproductes widerlegten Formeln ist, ausser der eigentlichen Oximformel, als relativ am wenigsten unwahrscheinlich die Formel



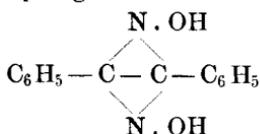
zu bezeichnen, obwohl auch diese von vornherein sehr wenig plausibel ist, da man einen Ersatz eines Sauerstoffatoms durch die Isonitroso-Gruppe bis jetzt immer nur dann beobachtet hat, wenn das Sauerstoffatom mit seinen beiden Affinitäten an ein und dasselbe Kohlenstoffatom gebunden ist. Um die Existenzfähigkeit eines solchen Körpers zu prüfen, wurden einige Versuche angestellt, zu denen sich das Stilbenbromid als passendes Ausgangsmaterial darbot. War nämlich irgend welche Neigung zur Bildung einer die Gruppe C—C enthaltenden



Verbindung vorhanden, so hätte nach Analogien eine solche aus Stilbenbromid, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CHBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, erhalten werden können. Durch Behandlung mit Hydroxylamin könnte dies zunächst in



und letzteres mittelst salpetriger Säure in



übergeführt werden. Oder umgekehrt könnte aus Stilbenbromid mit salpetriger Säure zuerst $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CBr} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ entstehen, in welchem

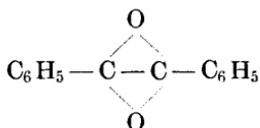


dann mittelst Hydroxylamin die beiden Bromatome durch ein zweites OH

—N— ersetzt werden könnten. — Allein weder als Stilbenbromid in alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin mit oder ohne Zusatz von Soda auf dem Wasserbade digerirt wurde, noch als dasselbe im Rohr mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol mehrere Stunden auf 160° erhitzt wurde, bildete sich ein oximartiger Körper; in den ersteren Fällen blieb das Stilbenbromid unverändert, im letzteren entstand Stilben. Ebenso wenig trat irgend welche Reaction ein, als — gemäss Claisen's Methode der Nitrosirung — Stilbenbromid und Amylnitrit in Gegenwart von alkoholischem Natriumalkoholat zusammengebracht wurden.

Versuche mit Isobenzil.

Von erheblichem Interesse war es, auch mit dem Isobenzil einige Versuche in gedachter Richtung anzustellen, da demselben möglicherweise die Constitution



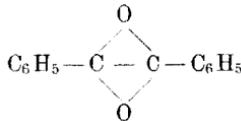
zukommt. Eine kleine Probe Isobenzil, für deren gütige Ueberlassung wir Hrn. Klinger in Bonn auch an dieser Stelle unseren besten Dank sagen, wurde 9—10 Stunden auf dem Wasserbade mit salzsaurem Hydroxylamin und Methylalkohol unter Rückfluss gekocht. Hierbei trat indessen keine Oximbildung ein, sondern das Isobenzil blieb unverändert, während unter diesen Bedingungen das Benzil glatt eine Isosnitrosoverbindung liefert. Auch als die Verbindung im Rohr 4 Stunden mit salzsaurem Hydroxylamin und absolutem Alkohol auf $130—140^\circ$ erhitzt wurde, war das Resultat kein anderes. Als jedoch das Isobenzil mit denselben Substanzen 11 Stunden im Rohr auf $140—150^\circ$ erhitzt worden war, fand sich in dem Reactionsproduct, neben viel unverändertem Isobenzil, eine kleine Menge stickstoffhaltiger, alkalilöslicher Substanz. Dieselbe wurde durch Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle in rein weissen Krystallen gewonnen,

die bei 205—206° schmolzen. Dieser Schmelzpunkt stimmt auffallend mit dem entsprechenden für das β -Dioxim des gewöhnlichen Benzils überein, und da die Substanz auch in Bezug auf Krystallform, Löslichkeit u. s. w. die grösste Aehnlichkeit mit dem β -Dioxim besitzt, so sind höchstwahrscheinlich beide Verbindungen in der That identisch, wenn dies auch bei der geringen Menge des zu Gebote stehenden Materials nicht mit völliger Sicherheit bewiesen werden konnte. Man würde dann anzunehmen haben, dass das Isobenzil bei der Versuchstemperatur unter den herrschenden Bedingungen langsam in gewöhnliches Benzil übergeht, welches ja bei dieser Temperatur das β -Dioxim bildet, während das Isobenzil als solches nicht der Oximbildung fähig ist¹⁾.

Anhydrid der Dioxime.

Unter den oben als denkbar erwähnten Isomeren war auch die Möglichkeit erwähnt, dass die eine der beiden Verbindungen ein Oxim-anhydrid sei, welches ein Molekül Krystallwasser fest gebunden hielte. Nun war zwar dieser Einwand schon durch die Thatsache widerlegt, dass die beiden Oxime zwei verschiedene Reihen von Säureestern geben, während im gedachten Falle beide dieselben Ester liefern müssten. Zur weiteren Entkräftung dieses Einwurfes erschien es aber

1) Von dem so äusserst schwer zu gewinnenden Isobenzil besaßen wir im Ganzen 0.2 g. Mit dieser kleinen Menge konnten wir uns immerhin überzeugen, dass das Isobenzil unverändert destillirt und dass der Siedepunkt desselben dem des gewöhnlichen Benzils sehr nahe liegt, Polymerie der beiden Verbindungen also ausgeschlossen ist. Bedenkt man ferner, dass das Isobenzil blendend weiss ist, während das Benzil, wie die Orthodiketone, eine intensiv gelbe Farbe besitzt, und nimmt man hinzu, dass, wie oben gezeigt, Isobenzil als solches sich nicht mit Hydroxylamin verbindet, so wird man wohl als sehr wahrscheinlich annehmen dürfen, dass dasselbe die Formel



besitzt. Keinenfalls darf es als ein geometrisches Isomeres des Benzils angesehen werden. — Nachdem v. Pechmann und Fittig die interessante Entdeckung gemacht haben, dass auch das einfachste Orthodiketon der Fettreihe, das Diacetyl, intensiv gelb ist, können wohl das sogenannte Dibutyryl von Freund und das Divaleryl von Brühl nicht mehr als Diketone aufgefasst werden. Auch der Umstand, dass das Verhalten des Dibutyryls gegen Hydroxylamin von dem des Diacetyls ganz verschieden ist, spricht für diese Ansicht. Dagegen kann ich nicht, wie v. Pechmann, das Glyoxal für polymer halten; dagegen spricht das normale Verhalten gegen Hydroxylamin und Phenylhydrazin. Es ist eben kein Diketon, sondern ein Dialdehyd, und als solcher dem Diacetyl nicht direct vergleichbar. V. Meyer.

wünschenswerth, die betreffenden Anhydride selbst darzustellen und auf ihre eventuelle Fähigkeit, mit Wasser zusammentreten, zu untersuchen. Die Methoden, nach denen es gelingt, andere Dioxime, z. B. das β -Naphthochinondioxim, in Anhydride überzuführen, sind in unserem Falle nicht anwendbar, da bei denselben die Diphenylglyoxime entweder tiefergehende (Beckmann'sche) Umlagerungen erfahren oder aber unverändert bleiben. Während z. B. das β -Naphthochinondioxim beim Erwärmen seiner alkalischen Lösung mit der allergrössten Leichtigkeit in sein Anhydrid übergeht, können die beiden Benzildioxime stundenlang mit concentrirter Lauge im Wasserbade erwärmt auch gekocht werden, ohne dass sie angegriffen werden. Der beste Weg, um zu Anhydriden der Benzildioxime zu gelangen, besteht darin, dass man letztere mit Wasser im Rohr mehrere Stunden auf hohe Temperatur, über 200°, erhitzt. Hat man lange und hoch genug erhitzt, so ist bei Anwendung von α -Dioxim wie von β -Dioxim das Reactionsproduct eine bräunliche Krystallmasse oder ein dickes, braunes Oel, welches beim Oeffnen des Rohres oder beim Reiben mit einem Glasstabe krystallinisch erstarrt. Krystallisirt man die Producte mehrfach aus heissem Alkohol unter Zusatz von Thierkohle um, so erhält man aus beiden Dioximen derbe, flache, federförmig verwachsene Nadeln, welche sich durch ihren gleichen Schmelzpunkt 94°, durch ihr Aussehen, sowie durch ihre Löslichkeitsverhältnisse — mässig löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Aether und Eisessig — unzweifelhaft als ein und derselbe Körper zu erkennen geben.

Die Analyse ergab, dass dieser Körper aus den Dioximen durch Austritt eines Moleküls Wasser entstanden war.

0.2025 g Substanz gaben 0.5641 g Kohlensäure und 0.0892 g Wasser

0.1618 g Substanz gaben 17.25 ccm feuchten Stickstoffs bei $t = 9^\circ$ und $B = 763$ mm.

	Berechnet	Gefunden		pCt.
	für $C_{14}H_{10}N_2O$	I.	II.	
C	75.67	75.93	—	
H	4.50	4.89	—	»
N	12.61	—	12.87	»

Die Ausbeute bleibt wenig hinter der theoretischen zurück.

Es war somit erwiesen, dass beide Dioxime unter den betreffenden Umständen dasselbe Anhydrid liefern; ein Verhalten, das dem der Fumar- und Maleinsäure bei der Anhydridbildung völlig analog ist.

Eine genauere Untersuchung über den Verlauf der Reaction machte es jedoch höchst wahrscheinlich, dass in diesem Falle nur das β -Dioxim direct durch Wasserabspaltung in das Anhydrid übergeht, während das α -Dioxim unter den Bedingungen der Anhydridbildung sich zunächst

immer in die β -Verbindung umlagert. Dies geht aus folgenden Versuchen hervor:

Eine Probe α -Dioxim wurde 10 Stunden im Rohr mit Wasser auf 170 — 185° erhitzt: der grösste Theil war unangegriffen, eine geringe Menge in β -Dioxim verwandelt; Anhydrid konnte höchstens spurenweise entstanden sein. β -Dioxim blieb unter denselben Umständen gleichfalls zum grössten Theil unverändert, nur eine sehr geringe Menge war in Anhydrid übergegangen.

α -Dioxim wurde 10 Stunden mit Wasser im Rohr auf 195 — 215° erhitzt: wiederum hatte sich der grösste Theil nicht verändert, ein Theil hatte sich in β -Dioxim umgelagert, während nur ein kleiner Theil Wasser abgespalten hatte. β -Dioxim ging unter gleichen Verhältnissen fast quantitativ in Anhydrid über.

α -Dioxim wurde 8 Stunden mit Wasser im Rohr auf 220 bis 240° erhitzt und war nunmehr gleichfalls vollständig in Anhydrid verwandelt.

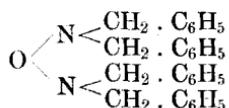
Man sieht aus diesen Versuchen, dass die Anhydridbildung bei dem α -Dioxim bei einer Temperatur eintritt, welche höher ist, als die seiner Umwandlung in die β -Form; eine directe Anhydrisirung der α -Form ist daher, wenigstens bis jetzt, nicht durchführbar.

Der beschriebene Weg ist nicht der einzige, der zu dem Anhydrid führt, auch wenn man die Oxime mit Alkohol auf etwa 230° erhitzt, bildet es sich, obwohl schwieriger als durch Wasser bei derselben Temperatur. Erwähnt wurde bereits seine Bildung bei der unvollkommenen Reduction des Oxydationsproductes der Dioxime mit Zinn und Salzsäure oder mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor.

Besonders leicht bildet es sich, wenn man die Säurederivate der Dioxime mit Alkohol im Rohr erhitzt, man braucht z. B. α -Diacetyldioxim nur einige Stunden mit Alkohol auf 170 — 190° zu erhitzen, so erhält man nicht das erwartete β -Diacetyldioxim, sondern das Anhydrid.

Das Anhydrid ist, wie schon aus seinen mannigfachen Bildungsweisen hervorgeht, ein sehr beständiger Körper. Es kann mit Alkalien stundenlang gekocht, mit Salzsäure im Rohr erhitzt, ja selbst mit Phosphor und Jodwasserstoffsäure 3—4 Stunden bis auf 220° erhitzt werden, ohne wesentlich angegriffen zu werden.

Dieses Verhalten erinnert an eine dem Anhydrid analog constituirte Base; das Anhydrid des Dibenzylhydroxylamins:



welches F. Walder¹⁾ kürzlich im hiesigen Laboratorium dargestellt

¹⁾ Diese Berichte XIX, 3292.

hat, lässt sich ebenfalls unter keinen Umständen wieder mit Wasser verbinden und in das, doch so beständige, Dibenzylhydroxylamin zurückverwandeln.

Erst beim andauernden Erhitzen — wenigstens 10 Stunden — mit Jodwasserstoff und Phosphor auf 230^o gelingt die

Reduction unseres Anhydrids zu Dibenzyl,

womit bewiesen ist, dass es ein normaler Abkömmling des Benzils ist. — Das Dibenzyl wurde auch bei diesem Versuche — wie oben — sicher identificirt.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass der Körper bei vorsichtigem Erhitzen anscheinend ohne Zersetzung sublimirt, während bei raschem Erhitzen, gerade wie bei dem Oxydationsproduct der Oxime, der Geruch nach Phenylecyanat in überwältigender Weise auftritt.

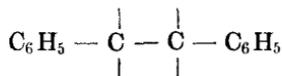
Product einer Beckmann'schen Umlagerung.

Um über die Frage der Anhydridbildung der beiden Oxime völlig im Klaren zu sein, war es nöthig noch einen Punkt zu untersuchen. Vor nicht sehr langer Zeit hat Beckmann¹⁾ in einer vorläufigen Mittheilung angezeigt, dass Stud. Günther aus dem Benzildioxim — welches der beiden, ob α oder β , gemeint ist, geht aus der Notiz nicht hervor²⁾ — durch Behandlung mit concentrirter Schwefelsäure einen alkaliumlöslichen Körper vom Schmelzpunkt 110^o erhalten habe, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid dagegen eine gleichfalls in Alkalien unlösliche Substanz, die bei 121—122^o schmolz. Allerdings war es nach den bekannten Untersuchungen von Beckmann sehr wahrscheinlich, dass die Unlöslichkeit dieser Substanzen in Alkalien auf einer intramolecularen Umlagerung der Atome beruhe, da aber andererseits, wie oben erwähnt, bei der Einwirkung von Essigsäure und Salzsäure, sowie von Acetylchlorid auf das α -Dioxim keine derartigen Umlagerungen, wie man sie etwa erwarten könnte, eintreten, sondern das α -Dioxim unter diesen Umständen in das gleich constituirte β -Dioxim übergeht, so war es immerhin denkbar, dass auch in den von Beckmann und Günther beobachteten Fällen die Alkaliumlöslichkeit der Substanz nicht durch Umlagerung der Atome, sondern durch Anhydridbildung ohne Aenderung der ursprünglichen Structur zu Stande komme. Bei der Wichtigkeit dieser Frage war es für uns nothwendig — ohne selbstverständlich im übrigen in das Arbeitsgebiet der genannten

¹⁾ Ibid. XX, 1510.

²⁾ Soeben (Berichte XXI, 517) ist noch eine Notiz von E. Günther erschienen, aus welcher hervorgeht, dass das α -Oxim gemeint ist.

Forscher einzugreifen — zum mindesten für einen der fraglichen Körper festzustellen, ob in ihm noch die Kette



vorhanden sei oder nicht. Zu diesem Zwecke wurde etwas von dem bei 110° schmelzenden Körper aus α -Dioxim und Schwefelsäure bei Wasserbadtemperatur hergestellt. Da sich auch dieser Körper der Spaltung durch Salzsäure schwer zugänglich erwies, so wurde er mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor 9—10 Stunden im Rohr auf 190—210° erhitzt. Hierbei entstand kein Dibenzyl, sondern als Hauptproduct Benzoësäure.

Bei der Einwirkung der Schwefelsäure hatte also in der That eine Atomumlagerung stattgefunden. Dass übrigens gleichzeitig Anhydridbildung erfolgt war, ging aus einer Stickstoffbestimmung hervor, die denselben Stickstoffgehalt, wie für unser total anders constituirtes Anhydrid, ergab.

0.1768 g Substanz gaben 19.7 ccm feuchten Stickstoff bei $t = 17^\circ$ und $B = 743$ mm.

Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$	Gefunden
N 12.61	12.64 pCt.

Bemerkt sei noch, dass auch dieser Körper bei vorsichtigem Erhitzen unzersetzt sublimirt, bei raschem Erhitzen jedoch den Geruch von Phenylcyanat entwickelt.

Auffälligerweise entsteht der Körper vom Schmelzpunkt 110° unter den eingehaltenen Bedingungen nur aus dem α -Dioxim. Obwohl der Versuch mit dem β -Dioxim unter genau den gleichen Bedingungen mehrfach wiederholt wurde, gelang es doch nie die Bildung des fraglichen Körpers zu beobachten, vielmehr wurde das β -Dioxim je nach der Zeitdauer, während deren es der Einwirkung der Schwefelsäure ausgesetzt war, mehr oder weniger vollständig in wasserlösliche Producte verwandelt.

Bestimmung der Moleculargrösse der beiden Dioxime.

Nachdem durch die im Vorstehenden mitgetheilten Versuche für die beiden Dioxime eine Isomerie im gewöhnlichen Sinne ausgeschlossen worden war, lag noch die Möglichkeit vor, dass die beiden Körper polymer seien, eine Annahme, die, obwohl a priori höchst unwahrscheinlich, immerhin geprüft werden musste. Leider sind weder die Dioxime selbst, noch irgend welche Derivate derselben flüchtig, so dass auf eine Dampfdichtebestimmung verzichtet werden musste. Bei dieser Sachlage wandten wir uns zu der Raoult'schen Methode der Moleculargewichtsbestimmung. Dieselbe wurde zunächst an einigen Substanzen von bekanntem Moleculargewicht geprüft, und nachdem

sich bei diesen Versuchen, über die vor kurzem berichtet worden ist¹⁾, die Brauchbarkeit der Methode für die uns beschäftigenden Körper ergeben hatte, konnten wir an die Entscheidung der vorliegenden Frage herantreten. Mit den Dioximen selbst konnte allerdings die Untersuchung nicht vorgenommen werden, da das α -Dioxim in Wasser, Benzol und Eisessig — den drei Lösungsmitteln, welche für die Anwendung der Raoult'schen Methode in erster Linie zu Gebote stehen — so gut wie unlöslich ist; dagegen erwiesen sich die beiden Diacetylverbindungen als brauchbar für unsere Zwecke. Die Einzelheiten dieser Bestimmungen sind bereits am citirten Orte gegeben worden, es genügt hier, nochmals die Resultate zusammenzustellen. Bei der Untersuchung der α -Verbindung wurde in drei Bestimmungen der Werth für das Moleculargewicht zu

348 328 328,

im Mittel also zu

333

gefunden, während vier Bestimmungen, die mit der β -Verbindung an- gestellt wurden, die Werthe

324 324 313 313,

im Mittel also

320

lieferten.

Die Zusammenstellung der gefundenen Werthe mit dem der Formel $C_{18}H_{16}N_2O_4$ entsprechenden:

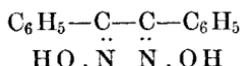
Theorie	α	β
324	333	320

zeigt unzweifelhaft, dass die beiden Körper der einfachen Formel entsprechen, und die Annahme einer Polymerie beider Substanzen gänzlich unzulässig ist²⁾.

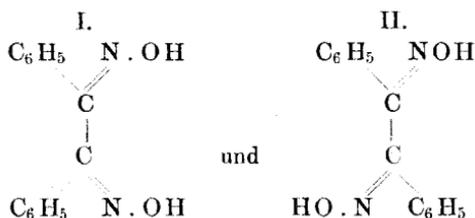
¹⁾ V. Meyer, diese Berichte XXI, 536; Auwers, *ibid.* 701. In diesen Abhandlungen ist leider versäumt, die Versuche von Paternò und Nasini (diese Berichte XIX, 2527, und Gazz. chim. 1886) über die Raoult'sche Methode zu citiren; als mildernder Umstand für diese Unterlassung möge gelten, dass die Arbeit im Sachregister des Jahrgangs XIX der »Berichte« fehlt.

²⁾ Dass die Raoult'sche Methode auch für Oxime vollkommen normale Werthe liefert, haben wir — in Beantwortung der gegentheiligen Mittheilung E. Beckmann's (diese Berichte XXI, 767) — experimentell festgestellt. Unsere bezügliche Publication ist der Redaction gemäss den Bestimmungen ihrer Geschäftsordnung rechtzeitig für No. 5 der »Berichte« eingesandt worden, musste aber, nach gütiger Mittheilung vom 17. März, in Folge besonderer Umstände für No. 6 zurückgelegt werden.

Die vorstehend mitgetheilten Thatsachen beweisen, dass die Verbindung



in zwei Modificationen von gleicher Structur und Moleculargrösse besteht, die auch in ihren Derivaten verschieden, also nicht physikalisch isomer sind, und deren Verschiedenheit somit nur durch abweichende Configuration erklärt werden kann. Die schon eingangs aufgestellten Strukturformeln für die beiden Modificationen

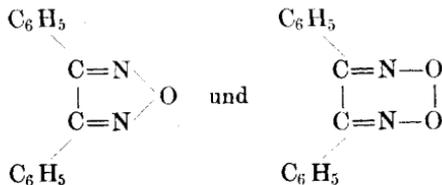


betrachten wir nunmehr als erwiesen, und wir schliessen demgemäss, dass die zweite van t' Hoff'sche Hypothese eine Modification erleiden muss. Während allerdings in einer grosser Anzahl von Fällen mit hoher Wahrscheinlichkeit nachgewiesen ist, dass einfach gebundene Kohlenstoffatome um eine Axe, die in der Richtung der verbindenden Valenz liegt, frei und in beliebiger (auch entgegengesetzter) Richtung rotiren, und während demgemäss in der That meistens, wie van t' Hoff es annimmt, nur solche Körper dieser Gruppe als isomer anzusehen sind, welche durch Rotation nicht in einander übergeführt werden können, liegt in den von uns untersuchten Verbindungen eine Reihe von Körpern vor, welche sich durchaus anders verhalten. Trotzdem ihre Configuration den Bedingungen der zweiten van t' Hoff'schen Hypothese entspricht, bestehen sie in zwei dauernd existenzfähigen Modificationen, und es findet also freie Rotation der verbindenden Kohlenstoffatome in verschiedenartigem Sinne bei ihnen nicht statt. Für die Natur der Kohlenstoffvalenz folgt hieraus, dass zwei einfach verkettete Kohlenstoffatome in zwei verschiedenen Arten gebunden sein können: in einer solchen, welche entgegengesetzte Rotation gestattet, und in einer andern, bei welcher solche nicht stattfindet. Die Schlüsse, welche aus diesem unerwarteten Resultate auf die Gestalt des Kohlenstoffatoms und die Natur der Valenz gezogen werden können, sollen in einer andern Abhandlung ausführlich discutirt werden.

Von den beiden oben formulirten Verbindungen ist I diejenige Modification, welche wir, mit Wislicenus, als die weniger begünstigte bezeichnen, und welche nach der Ansicht dieses Forschers

bei einfacher Bindung dauernd nicht eine selbständige chemische Art bilden kann; nur bei Anwesenheit doppelter Bindungen, wie sie in der Maleinsäure vorkommen, soll nach Wislicenus eine solche Verbindung dauernd beständig sein. Die Configuration II ist als die begünstigtere zu bezeichnen. Welcher der beiden Verbindungen die Formeln I beziehungsweise II zukommen, kann nicht bezweifelt werden. Die beständigere Form ist die β -Verbindung, in welche die α -Verbindung bei jedem energischen Eingriff übergeht, während die β -Verbindung, wenn einmal gebildet, nicht mehr in die α -Form zurückgeführt werden kann. Ohne Zweifel kommt also der β -Verbindung die begünstigtere Configuration II zu, während die α -Verbindung durch die Form I auszudrücken ist. In Bezug auf ihre Configuration entspricht I der Maleinsäure, II der Fumarsäure, und diese Analogie wird bei der Discussion der Formeln des Oxydationsproductes und des Anhydrids zu berücksichtigen sein. Es wurde eben gesagt, dass die Verbindung α leicht in β , β aber nicht wieder in α zu verwandeln sei. Das ist für die unveränderten Verbindungen völlig richtig; findet aber Anhydridbildung oder Oxydation unter Abspaltung von zwei Atomen Wasserstoff statt, so wird aus beiden Formen dieselbe Verbindung gebildet, und ohne Zweifel wird sich hier diejenige Configuration herstellen, welche dem Maleinsäureanhydrid entspricht, die einzige, bei welcher Bildung des Anhydrids und des Oxydationsproductes möglich ist: die weniger begünstigte.

Dem Anhydride und Oxydationsproducte kommen demgemäss die Configurationen



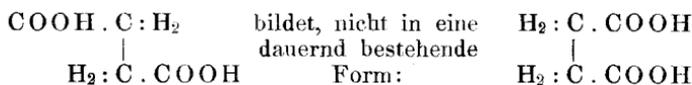
zu; bei ihrer Bildung wird — in Folge der Nothwendigkeit, die Stickstoff-Sauerstoff-Gruppen in solche Nähe zu bringen, dass sie sich mit einander verbinden können — auch aus der begünstigteren Lage die sonst weniger begünstigte entstehen und dauernd beständig bleiben, genau so, wie bei der Anhydridbildung in der Fumar-Maleinreihe aus der sonst begünstigteren Fumarsäure-Configuration die im anhydrischen Zustande nicht umwandelbare, sonst weniger begünstigte Maleinsäure-Configuration entsteht.

Hiernach findet beim Erhitzen der α -Verbindung mit Wasser auf 200—240° eine mehrfache Verschiebung statt. Zunächst — bei

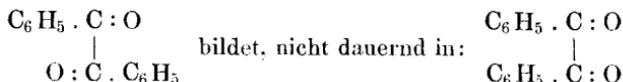
etwa 200° — geht die α -Form in die begünstigtere β -Form über, welche ihrerseits bei weiterem Erhitzen — auf etwa 240° — Anhydrid bildet und damit wieder in die centrisch-unsymmetrische α -Form zurückzukehren gezwungen ist.

Für das Bestehen der von uns studirten neuen Art der Isomerie liegen nun bisher zwei Reihen von je vier Gliedern vor: die beiden Dioxime, deren Acetyl-, Propionyl- und Isobutyrylester. Die Zahl der Isomeren in dieser Richtung zu vermehren, würde natürlich leicht, aber ohne sonderliches Interesse sein. Dagegen scheint es geboten, die beobachteten Erscheinungen auch in andern Reihen aufzusuchen. Ein Weg, der die Wahrscheinlichkeit des Erfolges bietet, ist die Darstellung der Dioxime anderer »Benzile«, wie solche aus anderen aromatischen Aldehyden [zu welchen wir auch den Thiophenaldehyd zählen¹⁾], ferner aus Furfurol u. s. w. zu erhalten sind. Hier müssen analoge Untersuchungen, wie sie in der vorstehenden Abhandlung mitgetheilt sind, vorgenommen und damit die beobachteten Erscheinungen auf ihre Allgemeinheit geprüft werden.

Für das Benzil selbst folgt aus unseren Untersuchungen, dass die weniger begünstigte Configuration als dauernd selbständige Art entweder gar nicht besteht, oder jedenfalls sehr leicht in die begünstigte übergeht; denn wir erhielten aus beiden Dioximen dasselbe Benzil. Wie die Bernsteinsäure, die vorwiegend die Configuration



übergeführt werden kann, es sei denn, dass sie anhydrificirt wird, so geht auch das gewöhnliche Benzil, welches vorwiegend die Form:



über, während bei seinem Dioxim beide Formen, wenn auch in ungleicher Beständigkeit, dauernd existiren.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

¹⁾ Ueber die jetzt gebotene Definition der »aromatischen Substanzen« vergleiche man: V. Meyer, Die Thiophengruppe. Braunschweig 1888. Fr. Vieweg & Sohn. S. 276.