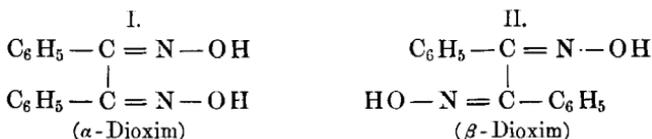


Substanz auf 100 g Wasser und einer Gefrierpunktsdepression von  $1.5-2^{\circ}$  nur Differenzen von 2—3 Einheiten im Moleculargewicht hervorbringen, Differenzen, welche nicht im Stande sind, die Entscheidung z. B. zwischen 30, 60 oder 90 zu beeinflussen.<sup>1)</sup>

**649. Karl Auwers und Victor Meyer:**  
**Weitere Untersuchungen über die Isomerie der Benzildioxime<sup>2)</sup>.**  
 (Eingegangen am 21. December.)

Einleitung.

Vor einiger Zeit theilten wir<sup>3)</sup> eine Reihe von Versuchen über die beiden isomeren Dioxime des Benzils mit, aus denen wir den Schluss zogen, dass die genannten Körper die nämliche Constitution besitzen und nur durch die Art ihrer Configuration unterschieden sind, was wir durch die Symbole:



ausdrückten. Diese Formeln wurden aufgestellt, indem wir die van't Hoff'schen Anschauungen durch die Annahme modificirten, dass die freie Rotation zweier Kohlenstoffatome um die Axe der verbindenden Valenz nicht ausschliesslich durch den Eintritt doppelter oder dreifacher Bindung zwischen denselben verhindert werde, sondern dass auch bei einfach gebundenen Kohlenstoffatomen unter gewissen Umständen diese freie Rotation aufgehoben, und so das Bestehen stereochemisch isomerer Körper ermöglicht werden kann.

Seit dem Erscheinen unserer Abhandlung hat sich eine erhebliche Anzahl von Fachgenossen — sowohl öffentlich wie in privaten Mittheilungen — über die von uns angeregte Frage geäußert. Zustimmung ist uns von verschiedenen Seiten zu Theil geworden, aber auch an

<sup>1)</sup> Raoult selbst führt an einer Stelle (Ann. chim. phys. [5] 20, 220) an, dass er den Erstarrungspunkten der Mischungen von Alkohol und Wasser nur eine Genauigkeit von  $0.1^{\circ}$  beigemessen hat.

<sup>2)</sup> Der Königl. Gesellschaft der Wissensch. zu Göttingen mitgetheilt am 21. December 1888.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXI, 784.

Opposition hat es nicht gefehlt, die sich freilich weniger in wissenschaftlich begründetem Widerspruche, als in einem gewissen zähen Widerstreben, das gewonnene Neue anzuerkennen, äusserte. Bei der Natur des in unserer Untersuchung behandelten Problems hat uns das nicht überrascht; wohl aber gewährt es uns einige Genugthuung, dass selbst diejenigen unserer Gegner, welche sich unserer Anschauung gegenüber völlig ablehnend verhalten — A. Michael<sup>1)</sup> und R. Anschütz<sup>2)</sup> — keine Gründe gegen unsere Darlegungen in's Feld zu führen vermochten, die wir nicht schon selbst in eingehender Weise in unserer ersten Abhandlung discutirt und mit Argumenten widerlegt hatten, gegen welche auch jetzt unsere Angreifer Einwendungen von irgend welchem Gewichte nicht haben vorbringen können. —

Ehe wir zu der Beschreibung der seither von uns angestellten Versuche übergehen, mögen uns einige Bemerkungen allgemeinerer Natur gestattet sein. Im Begriffe, einen erheblichen Theil unserer Arbeitskraft noch für längere Zeit dem Studium stereochemischer Fragen zu widmen, fühlen wir das Bedürfniss, uns über das Maass der Berechtigung, welches die neue Richtung im gegenwärtigen Zeitpunkte beanspruchen darf, auszusprechen.

Im Grossen und Ganzen theilen wir die Auffassung, welche Lothar Meyer<sup>3)</sup> kürzlich über diesen Gegenstand zum Ausdruck gebracht hat, ohne Demselben jedoch völlig beizupflichten. Er erkennt die Berechtigung der neuen Forschungsrichtung an — wie es für einen objectiven Kritiker angesichts der Existenz der isomeren Tolandichloride und -bromide nicht anders möglich ist; aber er warnt zugleich vor Ueberschätzung der stereochemischen Hypothesen, zumal vor dem frühzeitigen Hineinziehen noch nicht urtheilsfähiger Anfänger in die Discussion derartiger Fragen; und er drückt die Befürchtung aus, dass der neuen Richtung zur Zeit ein zu grosser Werth beigelegt werde.

Was den letzten Punkt betrifft, so vermögen wir die gehegte Besorgniss nicht zu theilen. Die Chemiker stehen seit vielen Jahren so unverrückbar fest auf dem bequemen Boden der älteren Structurlehre, dass eine sehr bedeutende Zahl von Thatsachen, die durch diese nicht erklärt wird, lange fast ganz unbeachtet liegen geblieben ist. Was Wunder, dass nun, nachdem durch die Arbeiten von v. Baeyer, von Wislicenus und von uns die van't Hoff'schen Ideen der organisch-chemischen Forschung in erhöhtem Maasse nutzbar gemacht worden sind, man sich des lange vernachlässigten Gebiets mit doppeltem Eifer bemächtigt? Wenn dabei hier und da des Guten wirklich zu viel geschehen sollte, so möge man bedenken, dass ohne ein gut Theil Enthusiasmus eine

---

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. **38**, 35.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. **247**, 118.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. **247**, 251.

neue Bewegung nicht in Fluss gebracht wird, und dass die Zeit rasch genug dasjenige, was etwa in unberechtigter Weise in das neue Arbeitsgebiet hineingezogen worden ist, wieder ausscheiden wird. — Viel mehr als ein »zu viel« scheint uns hier das Umgekehrte zu gelten. Dass bei der enormen Zahl junger Kräfte, welche — nach Thematen begierig — das Gebiet der organischen Chemie bearbeiten, man sich bisher gleichsam grundsätzlich von Allem abwandte, das nicht durch die üblichen 4 Valenzstriche bequem auf dem Papier zum Ausdruck gebracht werden konnte, das spricht ohne Frage für die Vorzüglichkeit des Fundaments, auf welchem man baute; aber es zeigt zugleich, dass das Gefühl der Sicherheit dieser Grundlage bei dem Gros der chemischen Forscher, trotz aller äusserlichen Betriebsamkeit, eine gewisse Trägheit im Weiterdenken hervorgerufen hat, welche veranlasst, sich ängstlich an den sicheren Boden zu klammern und vor jedem Schritte in unbekanntes Nachbarland zurückzuschrecken. — Wir sind gewiss weit davon entfernt, R. Anschütz einen Vorwurf daraus zu machen, dass er den hoffnungslosen Kampf, die Fumar- und Maleinsäure dem Bereiche der älteren Structurtheorie zu erhalten, unerschütterten Muthes durchkämpft. Hier, wo bivalente Sauerstoffatome im Spiele sind, ist ja durch die Annahme einer verschiedenartigen Verkettung derselben die Möglichkeit der Aufstellung rettender Structurformeln — mögen sie auch der inneren Wahrscheinlichkeit entbehren — wenigstens auf dem Papiere noch vorhanden. Aber es giebt doch noch einfachere Fälle, bei denen es sich nur um einwerthige Gruppen handelt, wie die zuvor erwähnte Isomerie der Tolandichloride und -bromide u. a. m. Wenn trotz der Existenz dieser Verbindungen — die doch in unabweisbarer Art an unserm Causalitätsbedürfniss rütteln und für jeden vorurtheilslosen Denker eine Erweiterung unserer Theorien nothwendig machen — wenn trotzdem viele Chemiker diese Erweiterung verschmähen und es vorziehen, sich der entstehenden Schwierigkeit nach der altbewährten Methode des Vogel Strauss zu entziehen, dann ist es, so glauben wir, noch nicht an der Zeit, das von Lothar Meyer ausgesprochene »zu viel« den Chemikern zuzurufen.

Durchaus beachtenswerth erscheint uns indessen sein Mahnruf, die des gereiften Urtheils noch entbehrende Jugend nicht auf unfertige Theorien schwören zu lassen. Aber sollte dergleichen wirklich von berufenen Lehrern geschehen? Wir möchten es kaum für glaublich halten. Der Eine von uns, welcher in seinen Vorlesungen über organische Chemie fast täglich Gelegenheit hätte, auf die neue Lehre einzugehen, hat derselben, wiewohl er unausgesetzt mit deren Ausbildung beschäftigt ist, in seinen Vorlesungen kaum eine Stunde im Semester eingeräumt; und er weiss, dass auch von den jüngeren Docenten seiner Umgebung, für welche in ihren Specialvorlesungen die Verlockung zu eingehenderen stereochemischen Betrachtungen noch

näher liegt, in ähnlicher Weise vorgegangen wird. Dass man den vorgerückteren Schülern in Colloquien und theoretischen Vorlesungen Gelegenheit giebt, auch das Allerneuste in kritischer Beleuchtung kennen zu lernen, das andererseits erscheint uns als nothwendige Pflicht, der sich der Lehrer an einer Hochschule niemals wird entziehen dürfen.

Noch eine Bemerkung möge hier Platz finden, zu der wir durch die Aeusserung veranlasst werden, welche sich Michael (l. c. S. 35) über unsere Arbeit erlaubt hat.

Niemand erkennt freudiger als wir das hohe Verdienst an, welches sich Johannes Wislicenus um die Erweiterung unseres theoretischen Gesichtskreises durch seine bekannte Abhandlung über die räumliche Lagerung der Atome erworben hat. In eindringlichster Weise hat er die Fachgenossen auf ganz unbeachtet gebliebene Goldgruben, welche schon durch die 10 Jahre alte Arbeit van't Hoff's freigelegt waren, aufmerksam gemacht. Der mächtige Impuls, welcher von dieser Abhandlung ausging, kann von keinem objectiven Beobachter übersehen werden. Trotzdem ist es ein Verkennen der wahren Sachlage, wenn man die von verschiedenen Seiten völlig selbständig in Angriff genommenen stereochemischen Arbeiten mit denjenigen von Wislicenus identificirt, oder sie, wie es Michael mit Bezug auf unsere Arbeit gethan hat, als eine Frucht derselben ansieht. Die Publicationen des Einen von uns zeigen im Gegentheil, dass derselbe schon vor dem Erscheinen der Wislicenus'schen Abhandlung aufs eingehendste mit stereochemischen Arbeiten beschäftigt war<sup>1)</sup>; und da zudem der wesentliche Inhalt unserer ersten Abhandlung in der Bekämpfung eines von van't Hoff aufgestellten, von Wislicenus warm vertheidigten Satzes beruht, so müssen wir in der That Verwahrung dagegen einlegen, dass unsere Bestrebungen mit denen von Wislicenus identificirt werden, wenn wir es auch als hohe Ehre und Freude empfinden, unsere Arbeiten mit denen dieses ausgezeichneten Forschers zusammengestellt zu sehen.

Wir geben diese Erklärung ab, da wir nicht den Schein wecken möchten, als ob wir den von Wislicenus gegebenen Einzeldarlegungen rückhaltlos zustimmten. Es ist das nicht der Fall; und wenn wir auch im Grossen und Ganzen der von ihm befolgten Forschungsmethode vollen Beifall zollen, so müssen wir doch hervorheben, dass einzelne der von ihm gegebenen Erklärungen uns nicht zu befriedigen vermögen. Schweres Bedenken hat uns z. B. von Anfang an die Wislicenus'sche Erklärung für das gleichzeitige Entstehen der beiden Tolandibromide eingeflösst. Die Configuration dieser Körper ist ohne Frage von ihm richtig erkannt worden; allein die gleichzeitige Entstehung derselben durch die Annahme zu erklären, dass ein Theil des Dibromids sich

<sup>1)</sup> R. Demuth und V. Meyer, diese Berichte XXI, 264.

mit Brom zu Tetrabromid vereinige, und dass letzteres 2 Bromatome an unangegriffenes Tolan abgebe, das erscheint uns, wie Michael, unzulässig, da experimentell festgestellt ist, dass das Tolandibromid sich in Wirklichkeit nicht weiter mit Brom zu verbinden vermag. Wenn uns aber auch in diesem besonderen Falle eine genügende Erklärung der Thatsachen noch zu fehlen scheint, so vermögen wir doch nicht, darin einen Vorwurf gegen das gesammte Lehrgebäude zu erkennen. Jedermann blickt heute mit Befriedigung auf die Erklärung, welche Kekulé für die Existenz der isomeren Ortho-, Meta- und Paraderivate des Toluols gegeben hat, ohne dass bis jetzt der Grund erkannt worden wäre, aus welchem sich gerade die Ortho- und Paraverbindungen, nicht aber die Metaderivate bei der directen Substitution des Toluols bilden. Wer aus Gründen, wie der oben erwähnte, die stereochemische Theorie verwirft, der muss sich auch consequenter Weise von der Kekulé'schen Lehre abwenden, weil sie die zuletzt angeführte Erscheinung gegenwärtig in befriedigender Weise noch nicht zu erklären im Stande ist. —

#### Experimenteller Theil.

Zur weiteren Begründung unserer Ansicht über die Isomerieverhältnisse der Benzildioxime war es vor allem nöthig, diese beiden Körper möglichst eingehend nach den verschiedensten Richtungen zu untersuchen, um fernere Kriterien für ihre Structurgleichheit beizubringen. Die bisherigen Untersuchungen haben in ihrem Verlauf völlig unseren Erwartungen entsprochen, ja z. Th. dieselben noch übertroffen, indem nicht nur einfache Reactionen bei beiden Körpern in gleicher Weise verliefen und zu analogen Reactionsproducten führten, sondern auch solche Processe, die sich wider Erwarten höchst verwickelt gestalteten, trotz ihres complexen Verlaufs in allen Einzelheiten bei beiden sich in genau der gleichen Weise abspielten. Ein vorzügliches Beispiel der letzteren Art bietet die Methylierung der beiden Dioxime.

Methylirt man das  $\alpha$ -Dioxim, so erhält man 4 Reactionsproducte:

1. den normalen Dimethyläther des  $\alpha$ -Dioxims,
2. ein nicht ätherartiges Isomeres des letzteren, ( $\alpha_1$ ),
3. eine Base von der Formel  $C_{16}H_{14}N_2$ ,
4. Benzil.

Methylirt man das  $\beta$ -Dioxim, so erhält man gleichfalls 4 Reactionsproducte:

1. den normalen Dimethyläther des  $\beta$ -Dioxims,
2. ein neues nicht ätherartiges Isomeres desselben, ( $\beta_1$ ).  
Die Verbindung ( $\alpha_1$ ) lässt sich durch Erhitzen mit Salzsäure in ( $\beta_1$ ) überführen.
3. dieselbe Base  $C_{16}H_{14}N_2$ , welche aus dem  $\alpha$ -Dioxim entsteht.
4. Benzil.

Wie man sieht, entsprechen sich die beiden verschiedenen Reihen von Verbindungen auf's vollkommenste.

Wir erblicken in diesen Thatsachen ein schwerwiegendes Argument zu Gunsten unserer Anschauungen, denn diese völlige Uebereinstimmung der beiden in so eigenartiger Weise verlaufenden Reactionen lässt sich ungezwungen nur erklären, wenn man den Ausgangssubstanzen, d. h. den beiden Dioximen, die gleiche chemische Constitution zuschreibt.

### Methylierung des $\alpha$ -Dioxims.

Die Untersuchung der durch Methylierung der Dioxime entstehenden Producte hat uns, ehe wir eine geeignete Trennungsmethode aufgefunden hatten, grosse Schwierigkeiten bereitet und einen bedeutenden Zeitaufwand erfordert. Im Folgenden soll das Verfahren, welches nunmehr die Reactionsproducte leicht zu isoliren gestattet, genau beschrieben werden:

Um eine möglichst vollständige Methylierung zu erzielen, wurde die von Japp und Klingemann <sup>1)</sup> kürzlich angegebene Methode der Alkylierung benutzt. 10 g  $\alpha$ -Dioxim werden mit ca. 50 g Jodmethyl übergossen, und der Brei mit Methylalkohol verdünnt. Zu diesem Gemenge, welches auf dem Wasserbade am Rückflusskühler in gelindem Sieden erhalten wird, lässt man langsam im Verlauf mehrerer Stunden eine Lösung von 7.5 g Natrium in Methylalkohol tropfen. Das Reactionsproduct, eine röthliche Flüssigkeit, wird in Wasser gegossen, wobei sich ein hell grüngelbes Oel ausscheidet. Falls die Flüssigkeit nicht bereits alkalisch reagirt, setzt man etwas Alkali hinzu und schüttelt darauf mit Aether mehrfach aus. Hat man nicht zu viel Aether genommen, so bleibt bei dem erstmaligen Ausschütteln eine gewisse Menge weisser Krystalle ungelöst, die auf dem Wasser schwimmen und zweckmässig für sich abfiltrirt werden. Säuert man nach beendigtem Ausschütteln die alkalische, wässrige Flüssigkeit an, so tritt kaum eine Trübung ein, ein Beweis dafür, dass bei dieser Art der Methylierung sich die gesammte Menge des Dioxims an der Reaction theilnimmt, während bei anderen Methoden stets ein mehr oder minder grosser Theil desselben unangegriffen bleibt.

Der ätherische Auszug hinterlässt nach dem Verdunsten einen zähen Syrup. Verreibt man denselben mit wenig starkem Alkohol, so bleiben weitere geringe Mengen der bereits erwähnten weissen Krystalle zurück. Dieselben stellen einen neutralen Körper dar, der sich nicht mit Säuren verbindet und vorläufig mit ( $\alpha_1$ ) bezeichnet werden möge. Man erhält die Verbindung durch einmaliges Umkry-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 247, 201.

stallisiren aus heissem Alkohol, in dem sie schwer löslich ist, rein; ihr Schmelzpunkt liegt bei 165—166°.

Nach Entfernung des Körpers ( $\alpha_1$ ) wird das alkoholische Filtrat eingedunstet, und der nun hinterbleibende Syrup mit stärkster wässriger Salzsäure tropfenweise versetzt und verrieben. Nach wenigen Augenblicken beginnt die Masse fest zu werden; man fährt mit dem Zusatz von Salzsäure fort, bis die Krystalle sich nicht mehr vermehren, und das Ganze zu einem gleichförmigen Brei erstarrt ist. Derselbe wird mit der Saugpumpe scharf abgesaugt — Filtrat  $F_1$  —, mit concentrirter Salzsäure ausgewaschen, — man darf nur ganz concentrirte Säure anwenden, weil die Krystalle durch Wasser zersetzt werden — und an der Luft getrocknet. Die so erhaltene gelbe Krystallmasse wird nun in einem Kölbchen wiederholt mit warmem Aether digerirt, wobei ein Theil in Lösung geht — Filtrat  $F_2$  —, die Hauptmenge jedoch rein weiss zurückbleibt. Uebergiesst man darauf den feingepulverten Rückstand mit Natronlauge oder besser mit starkem wässrigem Ammoniak, so wird derselbe für einen Augenblick in einen zähen Syrup verwandelt, um gleich darauf wieder zu einer harten, krystallinischen Masse zu erstarren. Aus Aether wird die so gewonnene Verbindung — ( $\alpha_2$ ) — leicht völlig rein in prachtvollen Krystallen erhalten, welche bei 109—110° schmelzen.

Das ätherische Filtrat  $F_2$  hinterlässt einen Syrup, der bald zum grössten Theil zu einer Krystallmasse erstarrt. Befreit man die Substanz durch Waschen mit kaltem verdünntem Alkohol von den anhaftenden Schmierern und krystallisirt das Product aus Alkohol oder Aether um, so erhält man einen Körper, der sich durch seinen Schmelzpunkt 95°, die charakteristische Reaction mit alkoholischem Kali u. s. w. unzweideutig als Benzil zu erkennen giebt.

Es bleibt noch übrig, einige Worte über die Verarbeitung des oben erwähnten stark salzsauren Filtrates  $F_1$  zu sagen. Verdünnt man dasselbe mit viel Wasser, so tritt eine Trübung ein, welche durch Ausschütteln mit Aether beseitigt wird. Uebersättigt man darauf die Flüssigkeit mit einem Alkali, so scheidet sich eine ölige Base aus, welche unter Wasser allmählich zum Theil erstarrt. Zweckmässig schüttelt man die Substanz mit Aether aus, verdunstet, nimmt den rückständigen Syrup mit sehr verdünnter Salzsäure auf, entfernt das Ungelöste durch Schütteln mit Aether und fällt dann die Base von Neuem mit Alkali, wobei sie sich als weisses Krystallpulver ausscheidet. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Aether, in dem sie sich schwer löst, ist die Base rein und schmilzt dann constant bei 158—159°.

Was die Mengenverhältnisse betrifft, in denen die erwähnten vier Reactionsproducte auftreten, so entstehen, in Procenten des angewandten  $\alpha$ -Dioxims ausgedrückt, etwa 6—7 pCt. Körper ( $\alpha_1$ ), 25 pCt. Körper ( $\alpha_2$ ),

3 pCt. Base und 13 bis 14 pCt. Benzil, zusammen gegen 50 pCt. des Ausgangsmaterials. Der Rest bleibt bei der complicirten Trennung der Körper in den Mutterlaugen, aus denen indessen keine fassbaren Producte mehr zu erhalten sind.

Bevor wir auf die einzelnen Körper näher eingehen, wollen wir den Verlauf der

### Methylierung des $\beta$ -Dioxims

beschreiben. Dieselbe wurde in der nämlichen Weise ausgeführt wie die des  $\alpha$ -Dioxims, zur Verarbeitung des Reactionsproductes wurde jedoch ein etwas anderer Weg eingeschlagen, der dem erst beschriebenen vorzuziehen ist.

Nachdem man das Product der Methylierung in Wasser gegossen, Alkali zugesetzt und das ausgeschiedene Oel in Aether aufgenommen hat, schüttelt man den ätherischen Auszug mehrfach mit sehr verdünnter Salzsäure durch. Es ist darauf zu achten, dass der salzsaure Auszug sich hierbei kaum schwach gelblich färbt; nimmt er eine deutliche Gelbfärbung an, so muss man die Salzsäure noch stärker verdünnen. Die ätherische Schicht wird abgehoben, und die salzsaure Flüssigkeit mit Wasser verdünnt. Falls hierbei eine Trübung eintritt, wird dieselbe durch Ausäthern beseitigt, darauf die Flüssigkeit alkalisch gemacht und von Neuem ausgeäthert. Aus dem ätherischen Auszuge scheiden sich beim freiwilligen Verdunsten sogleich nahezu völlig reine Krystalle einer Base ab, welche ohne weitere Reinigung bei 157—158° schmolzen und sich auch im übrigen identisch mit der aus  $\alpha$ -Dioxim gewonnenen Base erwiesen.

Den ursprünglich erhaltenen ätherischen Auszug, der noch alle Producte der Reaction ausser der Base enthält, trocknet man mit Chlorcalcium und leitet darauf sehr langsam trocknes Salzsäuregas ein. Zuerst scheiden sich geringe Mengen von Schmierem aus, von denen man den Aether abgiesst; darauf grössere Mengen gelblich gefärbter Krystalle, während zum Schluss völlig farblose, glänzende Prismen ausfallen. Sobald keine Krystalle mehr ausgeschieden werden, und die Flüssigkeit, die sich anfangs getrübt hatte, wieder völlig klar geworden ist, unterbricht man das Einleiten der Salzsäure, filtrirt von den Krystallen ab und lässt den salzsäurehaltigen Aether freiwillig verdunsten. Hierbei bleibt eine gelblich gefärbte Krystallmasse K zurück.

Aus den durch Salzsäure gefällten Krystallen, welche die lockere Salzsäureverbindung eines Körpers ( $\beta_2$ ) darstellen, lässt sich die freie Verbindung weit weniger leicht im Zustande der Reinheit gewinnen, als die entsprechende Substanz ( $\alpha_2$ ) aus ihrer Salzsäureverbindung. Am besten zersetzt man die reineren Krystallmengen durch Wasser oder Ammoniak, nimmt das entstandene Harz in Aether auf, schüttelt

denselben mehrfach mit stark verdünnter Salzsäure aus, um etwa noch beigemengte basische Substanz zu entfernen, trocknet den Aether und fällt von neuem mit Salzsäuregas; nöthigenfalls wiederholt man den Reinigungsprocess nochmals. Auf diese Weise gelangt man zu einem Product, aus dem durch Ammoniak ein Harz in Freiheit gesetzt wird, welches durch Reiben mit einem Glasstabe ziemlich rasch in eine krystallinische Masse übergeführt wird. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aether oder stark verdünntem Alkohol reinigt man den Körper völlig; er schmilzt alsdann constant bei 88—89°.

Die oben erwähnte Krystallmasse K, welche aus den Reactionsproducten, die sich nicht mit Salzsäure verbinden, besteht, ist ein Gemenge eines Körpers ( $\beta_1$ ), der in seinen Eigenschaften genau dem Körper ( $\alpha_1$ ) entspricht, mit wenig Benzil. Die Hauptmenge der neuen Verbindung befreit man durch wiederholtes Umkrystallisiren aus heissem Alkohol von dem beigemengten Benzil. Um aus den Mutterlaugen weitere Mengen des reinen Körpers zu gewinnen, digerirt man dieselben zweckmässig kurze Zeit mit salzsaurem Hydroxylamin: von dem entstandenen, in Alkohol sehr leicht löslichen Monoxim des Benzils lässt sich dann der schwerer lösliche Körper ( $\beta_1$ ) leicht trennen. Schmelzpunkt: 72—73°.

Der Process der Methylierung verläuft also, wie schon eingangs bemerkt, beim  $\beta$ -Dioxim in genau der gleichen Weise wie beim  $\alpha$ -Dioxim, nur die Mengenverhältnisse, in denen die entsprechenden Producte entstehen, sind etwas andere. Es wurden nämlich im Durchschnitt etwa 35 pCt. an Körper ( $\beta_1$ ) und nur wenig Benzil gewonnen, während der Körper ( $\beta_2$ ) und die Base sich ungefähr ebenso reichlich bildeten wie die entsprechenden Körper aus dem  $\alpha$ -Dioxim. Im ganzen wurden gegen 70 pCt. des Ausgangsmaterials an krystallisirten Producten erhalten.

Die nähere Untersuchung der einzelnen Producte hat zu dem überraschenden Ergebniss geführt, dass die vier, mit ( $\alpha_1$ ), ( $\alpha_2$ ), ( $\beta_1$ ) und ( $\beta_2$ ) bezeichneten Körper sämmtlich dieselbe procentische Zusammensetzung besitzen, und zwar die von Dimethyläthern der Dioxime. Wie sich indessen aus weiter unten mitgetheilten Versuchen ergibt, sind nur die schwach basischen Körper ( $\alpha_2$ ) und ( $\beta_2$ ) wahre Dimethyläther der beiden Dioxime, während die beiden neutralen Isomeren ( $\alpha_1$ ) und ( $\beta_1$ ) eine andere Constitution besitzen.

Wir lassen die Beschreibung der einzelnen Körper folgen.

Nicht ätherartiges Isomeres des  $\alpha$ -Benzildioxim-dimethyläthers.

[Körper ( $\alpha_1$ )].

Kleine, glänzende, schiefwinklige Prismen. (Aus Alkohol.) Schmelzpunkt 165—166°. Unlöslich in kaltem Wasser; sehr schwer löslich

in Ligroin; schwer in Alkohol, Aether und Eisessig; leicht löslich in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

I. 0.15175 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0.3991 g Kohlensäure und 0.0874 g Wasser.

II. 0.1156 g Substanz gaben 11.0 cem feuchten Stickstoff bei 26° und 751 mm Druck.

Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_2$	Gefunden		
	I.	II.	
C 71.64	71.74	—	pCt.
H 5.97	6.40	—	»
N 10.45	—	10.43	»

$\alpha$ -Benzildioxim-dimethyläther.

[Körper ( $\alpha_2$ )].

Derbe, allseitig ausgebildete, triklone Prismen von starkem Glanz und sehr grosser Dispersion. (Aus ätherischer Lösung durch freiwilliges Verdunsten gewonnen.) Schmelzpunkt 109—110°.

Unlöslich in kaltem Wasser; schwer löslich in Ligroin; mässig in Alkohol und Aether; sehr leicht in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig.

I. 0.1933 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0.5071 g Kohlensäure und 0.1094 g Wasser.

II. 0.1977 g Substanz gaben 18.5 cem feuchten Stickstoff bei 19.5° und 744 mm Druck.

Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_2$	Gefunden		
	I.	II.	
C 71.64	71.55	—	pCt.
H 5.97	6.29	—	»
N 10.45	—	10.50	»

Der Körper vereinigt sich mit 1 Mol. Salzsäure zu einer lockeren Verbindung, die bereits in der Kälte durch Wasser in ihre Bestandtheile zerlegt wird, aber an der Luft und bei 100° beständig ist. Dieselbe krystallisirt in glänzenden, kurzen Prismen, welche bei 157—158° unter Gasentwicklung schmelzen.

Zur Bestimmung des Chlorgehaltes wurde eine gewogene Menge der Verbindung durch überschüssiges Ammoniak zersetzt, und im Filtrat nach dem Ansäuern mit Salpetersäure das Chlor durch Silbernitrat gefällt.

0.2095 g Substanz gaben 0.0805 g Chlorsilber und 0.0112 g Silber.

Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_2 \cdot HCl$	Gefunden
Cl 11.66	11.27 pCt.

Nicht ätherartiges Isomeres des  $\beta$ -Benzildioxim-dimethyläthers.

[Körper ( $\beta_1$ ).]

Flache, glänzende Nadeln. (Aus Alkohol.) Schmelzpunkt 72—73°. Unlöslich in kaltem Wasser; mässig löslich in Alkohol; leicht in Eisessig und Ligroin; sehr leicht in Aether, Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

I. 0.1808 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0.4727 g Kohlensäure und 0.1032 g Wasser.

II. 0.1220 g Substanz gaben 11.6 ccm feuchten Stickstoff bei 19.5° und 743 mm Druck.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O_2$	Gefunden		
		I.	II.	
C	71.64	71.32	—	pCt.
H	5.97	6.34	—	»
N	10.45	—	10.65	»

$\beta$ -Benzildioxim-dimethyläther.

[Körper ( $\beta_2$ ).]

Feine, weisse, zu Rosetten gruppirte Nadelchen oder derbe, kurze Prismen. (Aus Aether beim langsamen Verdunsten.) Schmelzpunkt: 88—89°. Unlöslich in kaltem Wasser; schwer löslich in Ligroin; leicht in Alkohol und Aether; sehr leicht in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig.

I. 0.1522 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0.3990 g Kohlensäure und 0.0891 g Wasser.

II. 0.1533 g Substanz gaben 14.7 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 748 mm Druck.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O_2$	Gefunden		
		I.	II.	
C	71.64	71.52	—	pCt.
H	5.97	6.50	—	»
N	10.45	—	10.63	»

Mit Salzsäure geht die Substanz eine Verbindung ein, die der entsprechenden des Körpers ( $\alpha_2$ ) in jeder Beziehung täuschend ähnlich ist, nur der Schmelzpunkt liegt bedeutend tiefer, ungefähr bei 130°.

Die Chlorbestimmung wurde in derselben Weise ausgeführt wie bei der  $\alpha$ -Verbindung angegeben ist.

0.0729 g Substanz gaben 0.0264 g Chlorsilber und 0.0066 g Silber.

	Berechnet für $C_{16}H_{16}N_2O_2 \cdot HCl$	Gefunden
Cl	11.66	11.95 pCt.

Base  $C_{16}H_{14}N_2$ .

Die Base, welche als Nebenproduct der Methylierung sowohl des  $\alpha$ -, wie des  $\beta$ -Dioxims entsteht, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, feinen, seideglänzenden Nadeln oder dünnen, perlmutterglänzenden Blättchen; aus ätherischen Lösungen scheidet sie sich dagegen in kleinen, stark glänzenden, gut ausgebildeten Krystallen von rhombischem Aussehen ab. Der Körper ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether und Ligroin, leicht in Alkohol, Benzol und Schwefelkohlenstoff, sehr leicht in Chloroform.

Nach den Ergebnissen der Analysen — es wurden Proben verschiedener Darstellungen analysirt — besitzt die Base die Formel  $C_{16}H_{14}N_2$ .

I. 0.1820 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0.5481 g Kohlensäure und 0.1056 g Wasser.

II. 0.1207 g Substanz gaben 12.9 ccm feuchten Stickstoff bei  $21^\circ$  und 746 mm Druck.

III. 0.1214 g Substanz gaben 12.9 ccm feuchten Stickstoff bei  $22^\circ$  und 746 mm Druck.

IV. 0.1222 g Substanz gaben 13.65 ccm feuchten Stickstoff bei  $22^\circ$  und 738 mm Druck.

Berechnet für $C_{16}H_{14}N_2$		Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	
C	82.06	82.13	—	—	—	pCt.
H	5.98	6.44	—	—	—	»
N	11.97	—	11.93	11.90	12.28	»

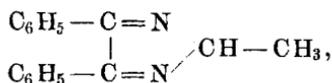
Charakteristisch für die Base ist das schwer lösliche Nitrat derselben. Giesst man eine heisse, verdünnte salzsaure Lösung der Base und eine heisse Lösung von Salpeter zusammen, so scheidet sich das Nitrat beim Erkalten in derben, flachen Nadeln ab. Fügt man zu einer verdünnten kalten Lösung dieses Salzes eine Auflösung von Natriumnitrit, so wird keine Nitrosoverbindung gebildet, sondern die freie Base wieder ausgefällt.

Die Base ist einsäurig; dies zeigt die Analyse ihres Platindoppelsalzes, welches man in Form von goldgelben, glänzenden Blättchen erhält, wenn man zu einer heissen, mässig verdünnten salzsauren Lösung der Base Platinchlorid fügt. Das im Vacuum getrocknete Salz verliert bei  $100^\circ$  nicht an Gewicht.

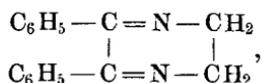
0.2619 g bei  $100^\circ$  getrockneter Substanz hinterliessen beim Glühen 0.0587 g Platin.

	Berechnet für $[C_{16}H_{14}N_2 \cdot HCl]_2 \cdot PtCl_4$	Gefunden
Pt (197)	22.39	22.42 pCt.

Es sind bereits zwei Basen bekannt, welche dieselbe Zusammensetzung besitzen und zugleich Abkömmlinge des Benzils sind. Die eine ist das Methylphenylglyoxalin,



welches Japp und Wynne<sup>1)</sup> aus Benzil, Acetaldehyd und Ammoniak darstellten. Diese Verbindung ist von der unseren durchaus verschieden, da sie erst bei 235<sup>o</sup> schmilzt. Das andere Isomere ist das »Diphenyldihydropyrazin«,



von Mason<sup>2)</sup>, welches durch Condensation von Aethylendiamin mit Benzil gewonnen wird. Diese Base hat nach den Angaben des Entdeckers fast genau denselben Schmelzpunkt wie die unsrige, nämlich 160—161<sup>o</sup>, ist aber leicht löslich in Aether und wird (höchst auffallenderweise) durch Säuren beim Erhitzen sofort in ihre Componenten gespalten, während unsere Base vollkommen beständig ist.

Welche Constitution unserer Base zukommt, lässt sich vorläufig nicht entscheiden; diese Frage interessirt uns auch im Augenblick weniger als die Thatsache, dass dieselbe Base aus beiden Dioximen entsteht.

#### Reduction der vier Isomeren.

Um Aufschluss über die Natur der vier isomeren Körper von der Zusammensetzung der Dioximdimethyläther zu gewinnen, unterwarfen wir sie zunächst der Reduction mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor. Das Verfahren und der Verlauf der Reaction waren in allen Fällen gleich. 0.8—0.9 g des betreffenden Körpers wurden mit der gleichen Gewichtsmenge amorphen Phosphors und dem fünffachen Gewicht an Jodwasserstoffsäure (1.7 spec. Gew.) 8—10 Stunden im Rohr auf 190—230<sup>o</sup> erhitzt. Aus allen Reactionsproducten liess sich leicht in reichlicher Ausbeute Dibenzyl isoliren, welches durch den Schmelzpunkt 52<sup>o</sup>, die Krystallform, das Dinitroderivat vom Schmelzpunkt 178<sup>o</sup> u. s. w. erkannt und mit aller Sicherheit identificirt wurde. Hieraus ergibt sich, dass alle vier Körper noch wahre Abkömmlinge des Benzils sind, d. h. die Kette  $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} - \text{C} - \text{C}_6\text{H}_5$  enthalten. Die Beckmann'sche Umlagerung oder eine der Benzilsäurebildung analoge Reaction ist also bei der Entstehung keines der vier isomeren Körper eingetreten.

1) Chem. Soc. 1886, I, 462; diese Berichte XIX, Ref. 600.

2) Diese Berichte XX, 26S.

### Einwirkung von Alkohol bei hoher Temperatur auf die Körper der $\alpha$ -Reihe.

Versuche, nach Analogie mit dem Verhalten des freien  $\alpha$ -Dioxims die beiden  $\alpha$ -Derivate durch Erhitzen mit Alkohol in die entsprechenden  $\beta$ -Derivate umzuwandeln, waren erfolglos. Der Körper ( $\alpha_1$ ) wird von Alkohol nicht im geringsten angegriffen, selbst wenn man beide Substanzen mehrere Stunden zusammen auf  $240-250^{\circ}$  erhitzt. Lässt man dagegen Alkohol auf die Verbindung ( $\alpha_2$ ) einige Stunden bei  $170-180^{\circ}$  einwirken, so findet je nach der Dauer des Versuches eine mehr oder minder starke Zersetzung statt, die sich durch Dunkelfärbung der Lösung kundgibt.  $\beta$ -Derivate liessen sich in dem Reactionsproduct, welches gewöhnlich noch unveränderte Ausgangssubstanz enthielt, in keinem Falle nachweisen.

### Einwirkung von Salzsäure auf die vier Isomeren bei höherer Temperatur.

Gegenüber der Einwirkung concentrirter Salzsäure in der Hitze zeigen die Isomeren ein sehr bemerkenswerthes, verschiedenes Verhalten. Erhitzt man ( $\alpha_2$ ) oder ( $\beta_2$ ) etwa 10 Stunden lang mit concentrirter wässriger Salzsäure im Rohr auf  $100^{\circ}$ , so entsteht in beiden Fällen ein gelber Syrup, in dem sich leicht Benzil nachweisen und in Substanz isoliren lässt (Schmelzpunkt  $95^{\circ}$ ), während die salzsaure Flüssigkeit einen Körper enthält, der die Kupferreaction des Hydroxylamins zeigt. Die Reaction verläuft also bei diesen beiden Substanzen genau so wie bei den freien Dioximen, welche bekanntlich durch Salzsäure in Hydroxylamin und Benzil gespalten werden, nur weniger glatt. Die Körper werden in Benzil und Methylhydroxylamin zerlegt, welches letzteres aber beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure z. Th. weitere Zersetzung erleidet (Ann. Chem. Pharm. 182, 225; diese Berichte XVI, 827). Diese Verbindungen ( $\alpha_2$ ) und ( $\beta_2$ ) erweisen sich also als die wahren Dimethyläther der Dioxime, womit auch ihre Fähigkeit, lockere salzsaure Salze zu bilden, im Einklang steht.

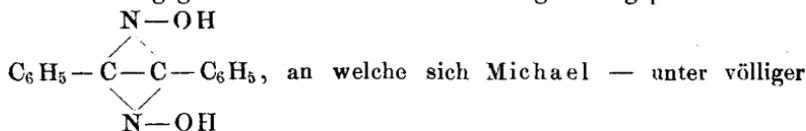
Ganz anders die beiden Isomeren ( $\alpha_1$ ) und ( $\beta_1$ ). Unter denselben Bedingungen mit Salzsäure erhitzt, liefert ( $\alpha_1$ ) gleichfalls einen gelben Syrup; isolirt man denselben aber und verreibt ihn mit wenig kaltem Alkohol, so erstarrt er zu einer weissen Krystallmasse, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol alle Eigenschaften des Körpers ( $\beta_1$ ) besitzt. Diese Umwandlung von ( $\alpha_1$ ) in ( $\beta_1$ ) verläuft nahezu quantitativ, nur ganz geringe Mengen harziger Nebenproducte treten dabei auf, jedoch keine Spur Benzil.

( $\beta_1$ ) wird, wie schon aus diesem Versuch hervorgeht, bei  $100^{\circ}$  überhaupt nicht von Salzsäure angegriffen, selbst bei  $150^{\circ}$  wird es

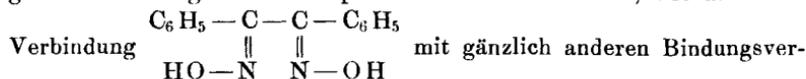
durch stundenlanges Erhitzen mit Salzsäure kaum verändert. Erst bei etwa 170° findet eine energische Einwirkung der Salzsäure statt. Der Körper ( $\beta_1$ ) wird glatt in Benzoëssäure übergeführt; Benzil wird nicht gebildet, und in der salzsauren Flüssigkeit lässt sich nur Ammoniak nachweisen.

Diese Versuche zeigen deutlich, dass die beiden Körper ( $\alpha_1$ ) und ( $\beta_1$ ) nicht die Dimethyläther der Dioxime sind. Welches die Constitution dieser eigenthümlichen Verbindungen ist, bleibt noch zu ermitteln, doch sei schon hier daran erinnert, dass mehrfach bei Einwirkung von Jodmethyl auf organische Substanzen nicht einfache Methylierung stattfindet, sondern der Rest des Jodmethyls sich als Methylen in vorhandene Kohlenstoffketten einschleibt. So entstehen nach den Beobachtungen von E. Fischer und Steche<sup>1)</sup> bei der Methylierung von Indolen Hydrochinoline und analog nach den Versuchen von Ciamician und Anderlini<sup>2)</sup> aus Pyrrolderivaten Abkömmlinge des Hydropyridins. Ob ähnliche oder anderartige Vorgänge sich bei der Bildung der nicht ätherartigen Isomeren abspielen, lässt sich zur Zeit noch nicht entscheiden, nur ist der Eintritt von Kohlenstoffatomen in die Hauptkette  $C_6H_5-C-C-C_6H_5$  ausgeschlossen, da ja beide Verbindungen bei der Reduction mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor Dibenzyl liefern. Die Constitution der nicht ätherartigen Isomeren soll einer eingehenden Prüfung unterworfen werden.

Wir sehen, wie schon bemerkt, in den beschriebenen Versuchen eine wichtige Stütze für unsere Ansicht. Dieselben sprechen auf's Neue z. B. gegen die von uns besonders eingehend geprüfte Formel



Ignorirung einiger der wichtigsten Gegengründe — bei seiner Polemik klammert. In der That ist nicht einzusehen, wie aus einem Körper von dieser Formel bei der Methylierung — einem Process, der in diesem Falle sich bei der niedrigen Temperatur von etwa 50° abspielt und einen so außerordentlichen und complicirten Verlauf nimmt — genau die analogen Reactionsproducte entstehen sollten, wie aus einer



<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 818.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 2855.

hältnissen; vielmehr spricht der bei beiden Körpern bis in's Kleinste analoge Verlauf der Reaction unzweideutig dafür, dass in den Ausgangssubstanzen dieselbe Art der Atomverkettung besteht.

Im Anschluss an die beschriebenen Versuche mögen hier noch einige kurze Bemerkungen über die

#### Reduction der beiden Dioxime

folgen. Wir haben diese Reaction nicht so eingehend verfolgt wie die Methylierung der Dioxime, weil N. Polonowska<sup>1)</sup> in Zürich mit dem Studium der Reductionsproducte der Dioxime beschäftigt ist und weitere Mittheilungen in Aussicht gestellt hat. Ueberdies stellte sich bald heraus, dass die Reduction in noch weit verwickelterer Weise verläuft als die Methylierung und zu Producten führt, die zwar in beiden Fällen identisch bzw. analog sind, aus denen sich aber keine sicheren Rückschlüsse auf die gleiche oder verschiedenartige Constitution der Ausgangskörper ziehen lassen.

Kocht man  $\alpha$ -Benzildioxim mit Zinkstaub und Natronlauge, so erhält man im wesentlichen folgende Producte:

1. Tetraphenylaldin,
2. Benzil,
3. einen bei 54<sup>o</sup> schmelzenden, stickstofffreien Körper, wahrscheinlich Dibenzyl. Ausserdem entstehen zahlreiche, nicht definirte Producte, unter anderen eine bei ca. 150<sup>o</sup> schmelzende, in Aether und Alkohol schwerlösliche Base.

Ebenso gewinnt man aus  $\beta$ -Dioxim:

- 1) Tetraphenylaldin,
- 2) Benzil,
- 3) den bei 54<sup>o</sup> schmelzenden dem Dibenzyl gleichenden Körper.

Daneben bilden sich auch hier zahlreiche, schwer zu trennende Producte, unter denen die erwähnte bei circa 150<sup>o</sup> schmelzende Base, sowie ein stickstoffhaltiger, nicht basischer, bei 212 – 213<sup>o</sup> schmelzender Körper isolirt wurden.

Auch in diesem Falle tritt also das analoge Verhalten der beiden Dioxime bei einer so complicirten, zu zahlreichen Producten führenden Reaction deutlich zu Tage.

Wir wollen indessen nochmals ausdrücklich hervorheben, dass wir den bei der Reduction beobachteten Thatsachen bei weitem nicht den Werth beimessen wie den Ergebnissen der Methylierung. Die Producte der Reduction beider Dioxime sind theils solche, aus denen bereits aller Stickstoff herausgenommen ist, theils verdanken sie, wie

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 488.

das Tetraphenylaldin, einem complicirten Condensationsvorgange, der gleichfalls mit theilweiser Abspaltung des Stickstoffes verbunden ist, ihre Entstehung. Alle diese Körper sind daher nicht geeignet, Aufschluss über die Bindungsverhältnisse in den beiden Dioximen zu geben. Es ist vielmehr denkbar, dass zunächst stets Reduction der Isonitrosogruppen zu Amidogruppen stattfindet, wodurch in beiden Fällen derselbe Diamidokörper entstehen kann, und dass die weiteren Producte aus tiefergehender Veränderung des primär gebildeten Diamidokörpers hervorgehen.

Ohne auf die Einzelheiten unserer mehrfach abgeänderten Versuche einzugehen, mögen hier noch einige Worte Platz finden über das bei beiden Dioximen in gleicher Weise angewandte Reducionsverfahren, welches zu den oben erwähnten Producten geführt hat.

Eine Lösung von 1 Theil  $\alpha$ - oder  $\beta$ -Dioxim und etwa  $1\frac{1}{2}$  Theilen Aetznatron in 8 Theilen Wasser wurde zum Sieden erhitzt und darauf allmählich in kleinen Portionen mit etwa  $1\frac{1}{2}$  Theilen Zinkstaub versetzt. Sogleich begann sich auf der Oberfläche der Flüssigkeit ein Oel abzuschneiden, während gleichzeitig lebhaftere Entwicklung von Ammoniak eintrat. Sobald eine Probe der Lösung erkennen liess, dass kein unangegriffenes Dioxim mehr vorhanden war, wurde das Oel mit viel Aether aufgenommen, der ätherische Auszug mehrfach mit sehr verdünnter Salzsäure geschüttelt — salzsaurer Auszug S — abgehoben und getrocknet.

Beim Eindunsten schieden sich farblose oder schwach gelbliche, kurze Nadeln aus, die sich nach dem Abfiltriren an der Luft allmählich intensiver gelb färbten. Der Körper ist sehr schwer löslich in heissem Alkohol und Aether, leicht dagegen in Chloroform und Schwefelkohlenstoff; er löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit orangerother Farbe auf und wird durch Wasser aus der Lösung unverändert wieder ausgefällt. Sein Schmelzpunkt liegt bei  $246^{\circ}$ . Alle diese Eigenschaften charakterisiren den Körper als das von Japp und Wilson<sup>1)</sup> sowie von E. Braun und V. Meyer<sup>2)</sup> gewonnene Tetraphenylaldin, welches auch bereits von M. Polonowska<sup>3)</sup> bei der Reduction des  $\beta$ -Dioxims nach der H. Goldschmidt'schen Methode in geringer Menge erhalten worden ist. Die Ausbeute an Tetraphenylaldin schwankt zwischen 10—20 pCt. des Ausgangsmaterials, wenn das  $\alpha$ -Dioxim, zwischen 5—10 pCt., wenn das  $\beta$ -Dioxim angewandt wird.

Das Filtrat von dem Tetraphenylaldin hinterliess beim völligen Eindunsten einen Rückstand, aus dem sich durch vielfaches Umkry-

<sup>1)</sup> Chem. Soc. 1886, I, 825; 1887, I, 98.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 1269.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXI, 490.

stallisiren theils aus Gemischen von Benzol und absolutem Alkohol, theils aus letzterem allein weitere Mengen von Tetraphenylaldin und die eingangs aufgeführten nicht basischen Körper isoliren liessen. Zu erwähnen ist betreffs des bei 54° schmelzenden Körpers, dass derselbe in seinem Aussehen und seinen Löslichkeitsverhältnissen sehr an Dibenzyl erinnerte, welches bekanntlich bei 52° schmilzt. Da indessen die schliesslich zu Gebote stehende Menge reinen Materials zu gering war, um das charakteristische Diniterodivat darzustellen, so muss es dahingestellt bleiben, ob der vorliegende Körper wirklich Dibenzyl war.

Aus dem salzsauren Auszuge S wurde durch Uebersättigen mit Alkali und Extrahiren mit Aether eine harzige Masse erhalten, die aus einem Gemenge eines oder mehrerer hochschmelzender, kaum basischer Producte und einer ausgesprochenen Base bestand. Von letzterer Substanz erweichten die aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dioxim gewonnenen Proben gleichzeitig bei 146° und schmolzen innerhalb der nächsten Grade. Beide Proben waren ferner sehr schwer löslich in Alkohol und Aether. Wenn daher auch bei den geringen, nach den verlustreichen Reinigungsoperationen zur Verfügung stehenden Substanzmengen die Identität beider Körper nicht mit völliger Sicherheit nachgewiesen werden konnte, so ist dieselbe doch nach dem Gesagten als sehr wahrscheinlich zu bezeichnen.

#### Versuche mit substituirten Benzilen.

Nachdem wir die eigenthümlichen Isomerieverhältnisse der Benzildioxime erkannt hatten, musste es unsere Aufgabe sein, zu prüfen, ob dieselben Erscheinungen auch bei den Dioximen anderer 1. 2 Diketone wiederkehrten. Die in dieser Richtung angestellten Versuche haben ein sehr bemerkenswerthes Ergebniss geliefert. Die nächsten, durch Substitution entstandenen Verwandten des Benzils, wie das Anisil und das *p*-Tolil verhalten sich nach Versuchen von Hrn. Stierlin, über die derselbe nächstens berichten wird, genau wie das Benzil, auch sie liefern je zwei Dioxime, von denen das eine sich in das andere umwandeln lässt, und je zwei Reihen Derivate derselben, die  $\alpha$ -Derivate sind auch hier weniger löslich als die  $\beta$ -Verbindungen u. s. w.: kurz, es herrscht völlige Analogie.

#### Versuche mit dem Dimethylglyoxim



Ein gänzlich anderes Verhalten zeigt dagegen das Dioxim des Diacetyls, das Dimethylglyoxim,  $\text{CH}_3 - \text{C}(\text{NOH}) - \text{C}(\text{NOH}) - \text{CH}_3$ , welches schon vor längerer Zeit von Schramm<sup>1)</sup> im Laboratorium

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 180.

des Einen von uns in Zürich dargestellt und kürzlich auch von Fittig<sup>1)</sup> erhalten worden ist.

Dieser Körper lässt sich durch keines der Mittel, die sonst zum Ziele führen, in eine isomere Verbindung überführen. Erhitzt man z. B. das Dioxim mehrere Stunden mit absolutem Alkohol im Rohr auf 150—170°, oder auch 200—220°, so tritt nur eine geringe Zersetzung ein, während die Hauptmasse des Körpers unverändert bleibt. Bei höheren Temperaturen, 230—245°, zersetzt sich das Oxim vollständig, ohne dass es gelingt, fassbare Producte der Reaction zu gewinnen. Ebenso wenig lässt sich eine Umlagerung des Dioxims erzielen, wenn man es in der Kälte mit Acetylchlorid, oder nach Beckmann mit Eisessig, Essigsäureanhydrid und Salzsäure behandelt. In beiden Fällen bildet sich eine bei ca. 112° schmelzende Acetylverbindung, welche durch verdünntes Alkali beim Erwärmen leicht zerlegt wird; aus der alkalischen Lösung scheiden Säuren das unveränderte Ausgangsproduct wieder aus.

Die erwähnten Thatsachen liefern unseres Erachtens ein weiteres Moment zu Gunsten unserer Anschauungen über die Isomerie der Benzildioxime und seiner Verwandten. Körper, welche ein doppelt gebundenes Kohlenstoffpaar besitzen, können ausser in der begünstigten Configuration in einer weniger begünstigten Form auch dann noch auftreten, wenn starke Verwandtschaftskräfte die begünstigte Modification wiederherzustellen streben, da die doppelte Bindung eine Rotation der beiden Kohlenstoffatome, wenigstens bei gewöhnlicher Temperatur, unmöglich macht und so die Umwandlung der weniger begünstigten Form in die begünstigte verhindert. Sind dagegen, wie in den betrachteten Dioximen, die mittleren Kohlenstoffatome durch einfache Bindung mit einander verkettet, so können zwei isomere Modificationen nur dann dauernd bestehen, wenn die mit jenen Kohlenstoffatomen verbundenen Atome oder Gruppen ungefähr den gleichen Grad von Negativität besitzen, so dass die Affinitäten keinen erheblichen orientirenden Einfluss ausüben können, welcher das ausschliessliche Zustandekommen der begünstigten Configuration zur Folge haben würde<sup>2)</sup>.

Diese Bedingung ist erfüllt bei den Benzildioximen und den Oximen substituierter Benzile, da die Phenyl-, Toly-, Anisylgruppe einerseits und die Isonitrosogruppe andererseits in Bezug auf den Grad der Negativität einander ungefähr gleich zu stellen sind; und somit sehen wir denn auch diese Verbindungen in zwei isomeren Formen existiren. Im Dimethylglyoxim steht dagegen der negativen Isonitrosogruppe die indifferente Methylgruppe gegenüber, eine Annäherung der beiden

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 3184.

<sup>2)</sup> Vergl. V. Meyer und E. Riecke, diese Berichte XXI, 954.

negativen Isonitrosogruppen wird daher hier nicht durch gleichzeitig anwesende Radicale von gleich grosser Negativität erleichtert. Dadurch wird die dauernde Existenzfähigkeit der weniger begünstigten Configuration verhindert und demgemäss besteht das Dimethylglyoxim nur in einer Form.

Der Probleme, welche sich als Folgen dieser Untersuchungen darbieten, und deren Lösung hohes Interesse bietet, besteht noch eine grosse Anzahl. Wir gedenken das Studium derselben fortzuführen und sehen noch einer Reihe von Arbeiten entgegen, die uns muthmaasslich lange Zeit in Anspruch nehmen werden. Zunächst haben wir eine Untersuchung über die Benzyl-derivate der Benzildioxime in Angriff genommen, welche ebenfalls einen eigenartigen Verlauf nimmt; wir hoffen, dass dieselbe weitere Anhaltspunkte zur Beurtheilung unserer Theorie der stereo-chemischen Isomerie bei einfacher Kohlenstoffbindung und Abwesenheit asymmetrischer Kohlenstoffatome bieten wird.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

**650. Robert Demuth und Victor Meyer:**  
**Ueber Nitroäthylalkohol.**

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 21. December.)

Im Jahre 1875 erhielt der Eine von uns durch Einwirkung von Silbernitrit auf Aethylenjodhydrin einen stickstoffhaltigen Alkohol, der sich wie ein primärer Nitrokörper verhielt. Der Versuch wurde indessen nicht publicirt, da es auf keine Weise gelang, die Substanz rein zu erhalten. — Wir haben die vor 13 Jahren abgebrochene Arbeit wieder aufgenommen, und jetzt ist uns die Reindarstellung der interessanten Verbindung geglückt. Während nämlich der Alkohol und seine Ester weder für sich noch in Vacuum destillirbar sind und daher eine Reinigung durch Destillation unmöglich war, haben wir nunmehr ein schönes, in Alkohol unlösliches, explosives Natriumsalz isolirt, welches die Verbindung:

