

Oxydation zu Carbonsäure; sie wird dagegen aufgehoben bei der Umwandlung in Mannit. Im letzteren Falle muss also bei einer Verbindung durch die Addition des Wasserstoffs eine Veränderung in der räumlichen Anordnung der Gruppe CHOH.CHO stattfinden. Bedenkt man, dass die Reduction der Mannose rasch verläuft und grosse Mengen von Mannit liefert, während die Dextrose von dem Reduktionsmittel nur sehr langsam angegriffen und nur zum kleinsten Theile in Mannit umgewandelt wird, so scheint der Schluss berechtigt, dass die Mannose auch nach der geometrischen Anordnung der wahre Aldehyd des Mannits ist, dass dagegen die Dextrose einem geometrisch isomeren sechswerthigen Alkohol entspricht.

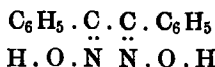
Ob Dextrose und Mannose sich in ähnlicher Weise verbinden, wie Rechts- und Linksweinsäure zu Traubensäure, müssen spätere Versuche entscheiden.

Die vorliegenden Beobachtungen beweisen, dass man auch bei so complicirten Verbindungen, wie den Zuckerarten, von verschiedenen asymmetrischen Kohlenstoffatomen eines markiren und seinen Einfluss durch Aufhebung der Asymmetrie eliminiren kann. Wir zweifeln nicht daran, dass das Gleiche auch für die übrigen gelingen wird, und dass man in Zukunft hier die Asymmetrie gerade so, wie früher die Structur-isomerie experimentell verfolgen wird.

77. Richard Stierlin: Zur Kenntniss der »Benzile«.

(Eingegangen am 6. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor kurzer Zeit wiesen V. Meyer¹⁾ und K. Auwers nach, dass die Verbindung



in zwei Modificationen besteht, welche auch in ihren Derivaten verschieden sind, aber sich in allen Reactionen ganz gleich verhalten, so dass man dazu geführt wird, die Verschiedenheit derselben durch abweichende Configuration bei gleicher Structur zu erklären.

Es schien nun von Interesse, zu prüfen, ob diese Erscheinung bei Dioximen anderer »Benzile« wiederkehrt oder ob sie nur auf die Benzildioxime beschränkt sei.

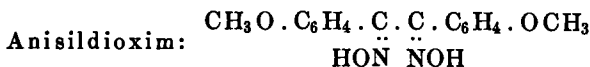
¹⁾ Diese Berichte XXI, 784.

Ich untersuchte daher auf Veranlassung von Hrn. Geheimerath V. Meyer das schon bekannte Anisil und das bislang noch nicht dargestellte *p*-Tolil auf die Existenz isomerer Dioxime.

Bevor ich jedoch zur Beschreibung der eigentlichen Versuche übergehe, möchte ich mir erlauben, eine Bemerkung über die Darstellung des Anisils resp. des Anisoïns vor auszuschicken. Anisoïn wird nach der Vorschrift von Böslers¹⁾ in der Weise dargestellt, dass man Anisaldehyd mit einer alkoholischen Lösung von Cyankalium längere Zeit kocht und nachher das Gemisch ruhig stehen lässt; nach ein bis zwei Tagen beginnt dann die Ausscheidung des Anisoïns.

Ich habe nun beobachtet, dass sich zuweilen die Lösung beim Stehen in zwei Schichten trennt, in eine obere bräunlich-rothe und eine untere farblose. In diesem Falle beginnt dann die Ausscheidung des Anisoïns erst nach langer Zeit oder sie tritt gar nicht ein. Diese Uebelstände lassen sich nun sehr leicht und sicher vermeiden, wenn man das Gemisch gleich nach dem Kochen unter Abkühlung 15 bis 20 Minuten gehörig durchschüttelt. Das Anisoïn scheidet sich dann sofort und in ziemlich reichlicher Menge aus.

Versuche mit Anisil.



Man löst Anisil in möglichst wenig heissem Methylalkohol auf, fügt einen Ueberschuss an salzsaurem Hydroxylamin und ein bis zwei Tropfen concentrirter Salzsäure hinzu und digerirt das Gemisch auf dem Wasserbade am Rückflusskühler. Nach 2—2½ Stunden beginnt die Ausscheidung eines krystallinischen Pulvers, dessen Menge rasch zunimmt. Um diesen Körper, der ein Dioxim des Anisils darstellt, völlig zu reinigen, braucht man ihn nur mit verdünntem Alkohol auszuwaschen und zu trocknen. In seinen Eigenschaften ähnelt er ganz dem α -Benzildioxim, er ist fast unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol, löst sich in der Wärme in Eisessig und scheidet sich beim Erkalten wieder aus, in verdünnter Natronlauge löst er sich farblos auf. Der Schmelzpunkt liegt bei 217°.

Analyse:

- I. 0.1893 g Substanz gaben 0.4442 g Kohlensäure und 0.0932 g Wasser.
 II. 0.1372 g Substanz gaben 0.3251 g Kohlensäure und 0.0712 g Wasser.
 III. 0.2222 g Substanz gaben 19.1 ccm Stickstoff bei 24° und 754 mm Druck.

Ber. für C ₁₆ H ₁₆ N ₂ O ₄		Gefunden		
		I.	II.	III.
C	64.00	63.97	64.57	— pCt.
H	5.33	5.44	5.75	— »
N	9.33	—	—	9.56 »

¹⁾ Diese Berichte XIV, 327.

Da die Bildung des Anisildioxims nur allmählich vor sich geht, muss die Digestion auf dem Wasserbade längere Zeit fortgesetzt werden, dabei thut man gut, das gebildete Dioxim von Zeit zu Zeit abzufiltriren, dem Filtrat von Neuem salzsaures Hydroxylamin zuzusetzen und weiter zu erwärmen.

Auch hier bildet sich — gerade so wie beim Benzildioxim — noch ein zweites Dioxim, das in Alkohol leicht löslich ist und sich daher erst ausscheidet, wenn man die Mutterlauge eindampft.

In Uebereinstimmung mit der bei den Benzildioximen benutzten Nomenclatur will ich das schwer lösliche Dioxim als α -Anisildioxim und das leicht lösliche als β -Anisildioxim bezeichnen. — Die Reindarstellung des so gebildeten β -Dioxims ist indessen mit Schwierigkeiten verbunden, da sich neben demselben auch Anisilmonoxim bildet, das ähnliche Eigenschaften und Löslichkeitsverhältnisse besitzt, wie das β -Dioxim; ausserdem ist dieses noch mit klebrigen Substanzen verunreinigt.

Hingegen lässt es sich sehr leicht und sofort fast völlig rein erhalten, wenn man reines α -Anisildioxim mit 2—3 Theilen absolutem Alkohol im geschlossenen Rohr während 3—4 Stunden auf 160—170° erhitzt; die Ausbeute ist fast quantitativ. Eine weitere Methode zur Darstellung von β -Dioxim ist auch noch folgende: 2 Theile Anisil werden mit 1.2 Theilen salzsaurem Hydroxylamin, 2 Tropfen concentrirter Salzsäure und 6 Theilen absolutem Alkohol während 3 Stunden im geschlossenen Rohr auf 170° erhitzt.

Das β -Anisildioxim bildet feine weisse Nadeln, schmilzt bei 195°, ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, in Natronlauge löst es sich farblos auf.

Analyse:

- I. 0.1857 g Substanz gaben 0.4350 g Kohlensäure und 0.0931 g Wasser.
 II. 0.1719 g Substanz gaben 14 ccm Stickstoff bei 15° und 754 mm Druck.

Ber. für $C_{15}H_{16}N_2O_4$		Gefunden	
		I.	II.
C	64.00	63.86	— pCt.
H	5.33	5.54	— „
N	9.33	—	9.46 „

Löslichkeitsversuch: Je ein Gewichtstheil Dioxim wurde mit der zwanzigfachen Menge 50procentigem Alkohol während einer halben Stunde am Rückflusskühler gekocht; dabei löste sich die β -Verbindung schon nach kurzer Zeit vollständig auf, während die α -Verbindung gar nicht oder jedenfalls nur zum geringeren Theil in Lösung ging, hernach wurden beide Gefässe in kaltes Wasser gestellt, dadurch wurde die β -Verbindung nicht ausgeschieden. — Um endlich noch zu prüfen, ob diese Dioxime nicht nur physikalisch, sondern auch chemisch isomer seien, stellte ich Derivate derselben dar.

Diacetylderivat von α -Anisildioxim.

Man übergießt α -Dioxim mit der zweifachen Menge Essigsäureanhydrid und kocht das Gemisch so lange, bis sich ersteres vollständig gelöst hat. Beim Erkalten scheiden sich harte, weisse Prismen ab, welche das Diacetylderivat des α -Dioxims darstellen. Der Körper schmilzt bei 139°, ist schwer löslich in kaltem Alkohol und Eisessig.

Analyse:

0.2317 g Substanz gaben 14.5 ccm Stickstoff bei 10° und 752 mm Druck.	
Ber. für $C_{20}H_{20}N_2O_6$	Gefunden
N 7.29	7.41 pCt.

Diacetylderivat von β -Anisildioxim.

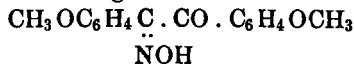
In ganz analoger Weise stellt man die Acetylverbindung vom β -Dioxim dar. Diese β -Verbindung unterscheidet sich von der α -Modification durch ihren niedrigeren Schmelzpunkt, der bei 130° liegt, sowie durch ihre leichtere Löslichkeit in Alkohol und Eisessig.

Analyse:

0.1428 g Substanz gaben 9 ccm Stickstoff bei 11° und 745 mm Druck.	
Ber. für $C_{20}H_{20}O_6N_2$	Gefunden
N 7.29	7.36 pCt.

Aus diesen Versuchen folgt nun, dass in den Anisildioximen — genau so wie bei den Benzildioximen — zwei Reihen von isomeren Verbindungen vorliegen, die sowohl in physikalischer, als auch in chemischer Hinsicht von einander verschieden sind.

Darstellung von Anisilmonoxim:



Man löst 2 Theile Anisil in 10 Theilen Methylalkohol auf, fügt 1.2 Theile salzsaures Hydroxylamin hinzu und kocht das Gemisch während 10 Minuten auf dem Wasserbade; hernach dampft man den Alkohol ab, befreit den Rückstand vom unveränderten Hydroxylaminchlorhydrat durch Auswaschen mit Wasser, zerreibt das zurückbleibende Product mit verdünnter Natronlauge, dabei geht das Oxim in Lösung, während unangegriffenes Anisil zurückbleibt. Letzteres filtrirt man von der alkalischen Lösung ab und säuert diese mit verdünnter Salzsäure an. Das Monoxim scheidet sich dann in weissen Flocken aus, die man abfiltrirt und zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt.

Das Monoxim bildet weisse, zu kugeligen Aggregaten vereinigte Krystalle vom Schmp. 130°, es ist leicht löslich in Aether, Benzol, Chloroform und Eisessig.

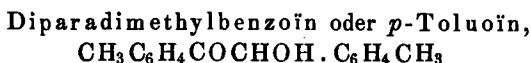
Analyse:

- I. 0.1724 g Substanz gaben 0.4264 g Kohlensäure und 0.0852 g Wasser.
 II. 0.1972 g Substanz gaben 9.2 ccm Stickstoff bei 20° und 743 mm Druck.

	Ber. für C ₁₆ H ₁₅ O ₄ N	Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	67.36	67.44	—	
H	5.26	5.45	—	›
N	4.91	—	5.21	›

Versuche mit *p*-Tolil.

Um nun die Frage in Bezug auf die Existenz isomerer Dioxime noch weiter zu verfolgen, zog ich auch Dioxime eines homologen Benzils in den Kreis meiner Untersuchungen; zu diesem Zweck stellte ich mir das bislang noch nicht bekannte Diparadimethylbenzil (*p*-Tolil) dar. Bei der Gewinnung dieser Verbindung ging ich aus von ganz reinem *p*-Xylol (das Präparat wurde von Kahlbaum in Berlin bezogen) und führte dieses, nach der Vorschrift von Grimaux und Lauth¹⁾, in *p*-Methylbenzaldehyd über. Von letzterem wurden 10 Theile mit 2 Theilen Cyankalium und 30 Theilen 50procentigem Alkohol gekocht; nach Verlauf von ca. 2 Stunden lässt man erkalten und schüttelt das Ganze so lange tüchtig durch, bis — nach ca. ¼ Stunde — die Ausscheidung eines gelb gefärbten Körpers beginnt, dessen Menge sich rasch vermehrt. Das so gewonnene Product wird abfiltrirt, mit Wasser ausgewaschen und aus verdünntem warmem Alkohol umkrystallisirt. Auf diese Weise erhält man schwach gelb gefärbte Prismen, die ein Homologes des Benzoïns, das



darstellen. Dasselbe ist nur wenig löslich in heissem Wasser, löst sich dagegen leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig und Chloroform. Der Körper schmilzt bei 88—89° und ist nicht unzersetzlich destillirbar; durch rauchende Schwefelsäure wird er schön grün gefärbt.

Analyse:

- I. 0.1874 g Substanz gaben 0.5471 g Kohlensäure und 0.1129 g Wasser.
 II. 0.2321 g Substanz gaben 0.6780 g Kohlensäure und 0.1465 g Wasser.

	Ber. für C ₁₆ H ₁₆ O ₂	Gefunden	
		I.	II.
C	80.00	79.62	79.66 pCt.
H	6.66	6.67	6.97 ›

Dem Benzoïn, Anisoïn u. s. w. entsprechend will ich den Körper von nun ab als Toluoïn bezeichnen.

¹⁾ Bl. 7, 233.

Mit Acetylchlorid und Benzoylchlorid giebt das Toluol gut krystallisirte Verbindungen; das Acetylderivat schmilzt bei 100° und das Benzoylderivat bei 119°; beide sind weiss und leicht löslich in Alkohol und Aether.

Analyse des Acetylderivats, $C_{16}H_{15}O_2(CH_3CO)$:

0.1653 g Substanz gaben 0.4629 g Kohlensäure und 0.0986 g Wasser.

	Ber. für $C_{16}H_{15}O_3$	Gefunden
C	76.59	76.34 pCt.
H	6.38	6.59 »

Analyse des Benzoylderivats, $C_{16}H_{15}O_2(C_6H_5CO)$:

0.1796 g Substanz gaben 0.5266 g Kohlensäure und 0.0956 g Wasser.

	Ber. für $C_{23}H_{20}O_3$	Gefunden
C	80.23	79.95 pCt.
H	5.80	5.91 »

p-Tolil, $CH_3C_6H_4COCOC_6H_4CH_3$.

Man kocht 1 Theil Toluol mit 2 Theilen concentrirter Salpetersäure auf dem Wasserbade, dabei tritt eine ziemlich heftige Reaction ein und der Krystallbrei verwandelt sich in ein gelbes Oel; durch häufiges Umschütteln sorgt man dafür, dass letzteres sich mit der Säure gut mischt.

Nach ca. 1½—2 Stunden ist die Oxydation beendet; alsdann giesst man das Product in kaltes Wasser, filtrirt den Krystallbrei ab und zerreibt denselben mit verdünnter Natronlauge, um eventuell gebildete organische Säuren in Lösung zu bringen, während das Tolil ungelöst bleibt. Dieses wird von der alkalischen Lösung abfiltrirt, mit verdünnter Salzsäure und mit Wasser gut ausgewaschen und aus warmem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so gelb gefärbte Blättchen vom Schmp. 104—105°, dieselben sind löslich in Aether, Benzol und Eisessig. Die Ausbeute ist fast quantitativ. — Löst man etwas Tolil in wenig absolutem Alkohol, fügt etwas festes Kali hinzu und kocht, so färbt sich die ganze Masse schön violett.

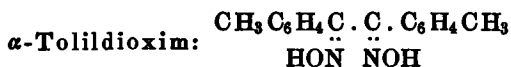
Analyse:

I. 0.2233 g Substanz gaben 0.6593 g Kohlensäure und 0.1200 g Wasser.

II. 0.1972 g Substanz gaben 0.1050 g Wasser.

	Ber. für $C_{16}H_{14}O_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	80.67	80.52	— pCt.
H	5.89	5.95	5.93 »

Behandelt man Tolil nach denselben Vorschriften, wie sie für die Benzil- und Anisildioxime angegeben sind, mit salzsaurem Hydroxylamin, so erhält man auch hier 2 isomere Dioxime.

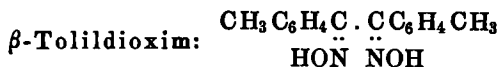


Bildet feine weisse Blättchen, zuweilen auch Nadelchen vom Schmp. 217°, ist in Alkohol, Aether und Eisessig nur wenig löslich.

Analyse:

- I. 0.1348 g Substanz gaben 0.3560 g Kohlensäure und 0.0743 g Wasser.
 II. 0.1562 g Substanz gaben 14.3 ccm Stickstoff bei 17° und 757 mm Druck.
 III. 0.1902 g Substanz gaben 17 ccm Stickstoff bei 15° und 757 mm Druck.

Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden			pCt.
	I.	II.	III.	
C 71.64	71.95	—	—	
H 5.97	6.15	—	—	,
N 10.48	—	10.58	10.43	,



Krystallisirt in feinen weissen Nadeln, schmilzt bei 225° und ist leicht löslich in Alkohol. Es ist bemerkenswerth, dass in dieser Reihe das leicht lösliche β -Dioxim höher schmilzt wie die schwerer lösliche α -Modification.

Analyse:

- I. 0.2214 g Substanz gaben 0.5791 g Kohlensäure und 0.1242 g Wasser.
 II. 0.1658 g Substanz gaben 14.8 ccm Stickstoff bei 15° und 747 mm Druck.
 III. 0.2324 g Substanz gaben 20.7 ccm Stickstoff bei 16° und 754 mm Druck.

Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden			pCt.
	I.	II.	III.	
C 71.64	71.32	—	—	
H 5.97	6.23	—	—	,
N 10.48	—	10.28	10.30	,

Von diesen beiden Dioximen deriviren wiederum zwei verschiedene Diacetylverbindungen.

Acetylderivat vom α -Tolildioxim, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$.

Diese Acetylverbindung wird in derselben Weise dargestellt, wie das entsprechende Anisilderivat. Der Körper krystallisirt in weissen Prismen, welche bei 133—134° schmelzen.

Analyse:

- 0.1644 g Substanz gaben 11 ccm Stickstoff bei 8.5° und 753 mm Druck.

Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$	Gefunden
N 7.95	7.98 pCt.

Acetylderivat vom β -Tolildioxim, $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_4$.

Dieses β -Derivat unterscheidet sich von der α -Verbindung namentlich durch seinen höheren Schmelzpunkt, der bei 144° liegt.

Analyse:

0.1968 g Substanz gaben 13.5 ccm Stickstoff bei 16° und 750 mm Druck.

Ber. für $C_{20}H_{20}N_2O_4$ Gefunden

N 7.95 7.89 pCt.

Die Löslichkeitsverhältnisse dieser Acetylverbindungen sind nicht so verschieden wie bei den entsprechenden Benzil- und Anisilderivaten.

Aus diesen Versuchen geht hervor, dass sowohl homologen wie analogen »Benzilen« die Fähigkeit zukommt, isomere Dioxime zu bilden.

Desoxytoluoïn, $CH_3C_6H_4CH_2COC_6H_4CH_3$.

Zu der Auflösung von 1 Theil Toluoïn in der 3—4fachen Menge 75 procentigem Alkohol fügt man $\frac{1}{2}$ Theil Zink hinzu, erhitzt zum Sieden, lässt nach und nach 2 Theile 85 procentigen, mit Salzsäuregas gesättigten Alkohol zufließen und kocht das Ganze während 2 bis 3 Stunden. Hernach filtrirt man vom überschüssigen Zink ab; beim Erkalten scheiden sich dann aus der Lösung weisse Nadeln ab, die man zur vollständigen Reinigung aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Der Körper schmilzt bei 102°, ist unlöslich in Wasser, leicht löslich dagegen in Aether und Benzol.

Analyse:

I. 0.2207 g Substanz gaben 0.6931 g Kohlensäure und 0.1434 g Wasser.

II. 0.1745 g Substanz gaben 0.5500 g Kohlensäure und 0.1147 g Wasser.

Ber. für $C_{16}H_{16}O$	Gefunden	
	I.	II.
C 85.71	85.63	85.95 pCt.
H 7.14	7.24	7.27 »

Durch Natriumalkoholat wird das Desoxytoluoïn braunroth gefärbt.

Benzyl-desoxytoluoïn, $C_{16}H_{15}O(C_7H_7)$.

Nach den Methoden von Victor Meyer¹⁾, Oelkers und Janssen lässt sich das Desoxytoluoïn auch benzyliren.

Das Benzylderivat krystallisirt in feinen, weissen Nadeln, die in Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich sind und bei 92—93° schmelzen.

Analyse:

I. 0.1817 g Substanz gaben 0.5848 g Kohlensäure und 0.1205 g Wasser.

II. 0.1976 g Substanz gaben 0.6354 g Kohlensäure und 0.1262 g Wasser.

Ber. für $C_{23}H_{22}O$	Gefunden	
	I.	II.
C 87.89	87.78	87.70 pCt.
H 7.00	7.37	7.08 »

Göttingen. Universitätslaboratorium.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1295.