

ständige Metallsalze liefert, ist schon vor längerer Zeit von Haller¹⁾ beobachtet worden.

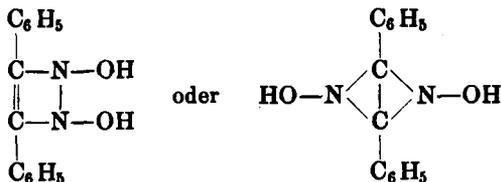
Ueber die Einwirkung anderer Säureäther auf Campher und dabei entstehende Campherketone hoffen wir bald weitere Mittheilungen machen zu können.

113. Karl Auwers und Victor Meyer: Ueber zwei isomere Benzilmonoxime²⁾.

(Eingegangen am 25. Februar.)

Einleitung.

Unsere früheren Untersuchungen³⁾ hatten für die beiden Benzildioxime den Nachweis gleicher Structur, soweit uns ein solcher auf dem Wege der chemischen und physikalischen Untersuchung möglich war, erbracht, und somit zu der Annahme einer neuen, bisher bestrittenen Art der stereochemischen Isomerie geführt. Bei der Tragweite dieses Befundes, welcher zu einer wesentlichen Modification der van't Hoff'schen Theorie und der von Wislicenus vertretenen Anwendung derselben führt, haben wir jeden dem Versuche nur irgend zugänglichen Einwand gegen die Gleichheit der Structur beider Isomeren geprüft, dabei aber immer von Neuem Bestätigung unserer Auffassung gefunden. Trotzdem hat die einigermaassen complicirte Zusammensetzung der beiden Körper, zumal die Anwesenheit von 2 Stickstoffatomen, welche mancherlei Combinationen zulassen, Widerspruch gegen unsere Auffassung von der Structur der beiden Isomeren hervorgerufen; wenn dem einen der beiden Oxime unzweifelhaft die Formel $C_6H_5-C(NO_2)-C(NO_2)C_6H_5$ zuerkannt wird, so war doch für das andere eine abweichende Structurformel, wie



¹⁾ Compt. rend. 102, 1478.

²⁾ Der Kgl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen mitgetheilt am 24. Februar 1889.

³⁾ Diese Berichte XXI, 784, 3150.

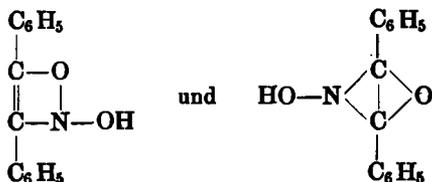
denkbar — Formeln, die wir freilich durch besondere Versuche widerlegt haben, die aber trotzdem nicht ohne Vertheidiger geblieben sind. Unter diesen Umständen hielten wir selbst es für wünschenswerth, die Richtigkeit unserer Anschauung auch an einfacher zusammengesetzten Körpern zu prüfen, und es ist uns nach zahlreichen vergeblichen Versuchen jetzt gelungen, eine erwünschte Bestätigung derselben in dem Nachweise der Existenz zweier isomerer Monoxime des Benzils zu finden.

Für diese beiden Substanzen lässt sich die gleiche Constitution $C_6H_5-C(NO_2)-CO-C_6H_5$ in sicherster Art erweisen.

Beide entstehen aus Benzil und Hydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur.

Beide zerfallen mit Salzsäure in Benzil und Hydroxylamin.

Beide sind echte Ketone, in welchen die Gruppe CO unzweifelhaft nachgewiesen werden kann. Sie verbinden sich, und zwar bei gewöhnlicher Temperatur, weiter mit Hydroxylamin und liefern dabei zwei verschiedene Dioxime. Beide Monoxime verbinden sich zudem mit Phenylhydrazin zu amorphen, gelben Hydrazone. Die Anwesenheit der Carbonylgruppe in beiden Isomeren ist damit festgestellt, und Formeln, die den oben herangezogenen der Dioxime nachgebildet sind, wie



sind mit völliger Sicherheit ausgeschlossen.

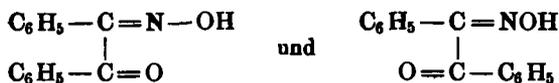
Beide Monoxime haben das gleiche Moleculargewicht.

Beide sind nicht physikalisch, sondern im echten Sinne chemisch isomer, da sie auch isomere Esterarten liefern, aus welchen durch Verseifung mittelst Alkali in der Kälte die Monoxime wieder gewonnen werden, und zwar aus dem α -Ester das α -, aus dem β -Ester das β -Monoxim.

Beide Monoxime sind optisch inactiv.

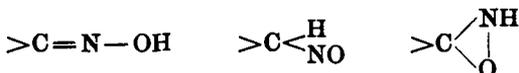
Die Isomerie beider entspricht derjenigen der Dioxime; dieselben Mittel, welche bei den Dioximen die Umwandlung hervorrufen, führen auch hier zum Ziel: das α -Oxim wird durch Erwärmen mit Alkohol (hier bereits bei 100°) quantitativ in das β -Oxim übergeführt, während ein Gemisch von Eisessig, Essigsäureanhydrid und Salzsäuregas dieselbe Umwandlung schon bei gewöhnlicher Temperatur, wenn auch langsamer und weniger vollständig, bewirkt.

Wir glauben hiernach, für die beiden Verbindungen, mit dem durch die experimentelle Prüfung zur Zeit für uns erreichbaren Grade von Sicherheit, die beiden Formeln



gestützt zu haben.

Da in den beiden Monoximen die Anwesenheit der Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} - \text{CO} - \text{C}_6\text{H}_5$ unzweifelhaft festgestellt worden ist, so könnte gegen diese Schlussfolgerung nur noch der Einwand erhoben werden, dass die Oximidogruppe NOH in den beiden Isomeren eine verschiedene Structur habe. Wir verweisen deshalb zunächst darauf, dass seiner Zeit, bei Entdeckung der Hydroxylaminreaction und der Aldoxime und Acetoxime, der Eine von uns, in Gemeinschaft mit Janny und Ceresole, eine ausführliche Untersuchung durchgeführt hat, um die Frage nach der Structur der Oximidogruppe zu entscheiden. Es wurden die 3 Möglichkeiten:



einer experimentellen Prüfung unterworfen, und die erste Formel, gegenüber den beiden anderen, mit voller Sicherheit als richtig erkannt. Wollte man nun annehmen, dass dies zwar für die gewöhnlichen Oxime gelte, dass aber dennoch gerade bei den vorliegenden Isomeren abweichende Structur möglich sei, so muss darauf hingewiesen werden, dass wir ja einerseits die Abwesenheit verschieden constituirter Oximidogruppen bei den Dioximen ausdrücklich erwiesen haben, und dass andererseits, wenn aus Ketonen durch Einwirkung von Hydroxylamin Oxime mit verschieden constituirter Oximidogruppe überhaupt gebildet würden, nicht einzusehen wäre, warum dieselben gerade nur bei den Oximen der Diketone, nicht aber bei denjenigen der Monoketone sich zeigen. In der That, bei der grossen Structurähnlichkeit, welche zwischen Benzil und Benzophenon besteht, — die sich nur durch eine CO -Gruppe von einander unterscheiden — müsste man mit grösster Wahrscheinlichkeit ähnliche Erscheinungen, wie bei den Oximen des Benzils, auch bei dem des Benzophenons erwarten, wenn die Isomerie in der Structur der Oximidogruppe begründet wäre. Dergleichen aber ist nirgends beobachtet worden, vielmehr haben die schönen Untersuchungen Beckmann's gezeigt, dass die Umlagerungen, welche das Benzophenonoxim unter denselben Bedingungen erleidet, welche die Umwandlung der Benziloxime in stereochemisch-isomere Verbindungen herbeiführen, auf völlig anderer Ursache beruhen; das Benzophenonoxim verwandelt sich dabei in das isomere Benzanilid, also einen gänzlich anders constituirten Körper; für die Existenz von mehr als einem

wirklichen Oxim des Benzophenons oder irgend eines anderen Monoketons sprechen dagegen nicht die geringsten Andeutungen. — Wir haben, um in dieser Hinsicht völlig sicher zu sein, die Versuche, welche zur Entdeckung der beiden isomeren Benzilmonoxime geführt haben, unter genau den gleichen Bedingungen und mit denselben Variationen mit Benzophenon wiederholt, haben aber stets ausschliesslich das bekannte Benzophenonoxim vom Schmelzpunkt 140° erhalten, niemals auch nur Spuren eines isomeren Körpers.

Trotzdem unsere Ansicht von der stereochemischen Isomerie der Oxime der aromatischen Diketone somit immer neue Stützen gefunden hat, werden wir doch nicht aufhören, dieselbe noch durch weitere, ganz anders gewählte Beweismittel zu prüfen. Ueber Versuche, die in dieser Hinsicht unternommen sind, hoffen wir bald berichten zu können. Für heute begnügen wir uns, die eingangs skizzirten Untersuchungen über die Isomerie der Benzilmonoxime im Einzelnen zu beschreiben.

Experimenteller Theil.

Bildung der beiden isomeren Benzilmonoxime.

Wirken Benzil und Hydroxylamin im Verhältniss gleicher Moleküle auf einander ein, so entsteht im allgemeinen ein Gemisch zweier isomerer Monoxime; je nach den Versuchsbedingungen bildet sich bald das eine, bald das andere in überwiegender Menge. Zahlreiche Versuche haben im Wesentlichen Folgendes gelehrt. Wendet man das Hydroxylamin in Gestalt seines salzsauren Salzes an, welches man in wenig Wasser gelöst zu einer alkoholischen Lösung von Benzil fügt, so gewinnt man vorwiegend das bisher noch nicht bekannte, niedriger schmelzende Isomere, welches wir als das β -Benzilmonoxim bezeichnen wollen; und zwar bildet sich dieser Körper um so reichlicher, je höher die Temperatur während der Reaction ist, und je länger die beiden Substanzen auf einander wirken. Lässt man z. B. den Process bei einer Temperatur von etwa -15° sich abspielen, so erhält man nur verhältnissmässig wenig von der fraglichen Verbindung, während der grössere Theil des angewandten Benzils in das schon früher bekannte, höher schmelzende α -Benzilmonoxim übergeführt wird. Bei 0° entstehen beide Isomeren ungefähr in gleicher Menge, während bereits bei Zimmertemperatur fast ausschliesslich β -Monoxim neben Spuren von α -Monoxim gebildet wird, falls die Einwirkung des salzsauren Hydroxylamins genügend lange andauert — etwa 6—24 Stunden, je nach der Menge des angewandten Benzils. Digerirt man endlich das Gemisch auf dem Wasserbade, so vollzieht sich die Umwandlung des Benzils in das β -Monoxim quantitativ in kürzester Zeit.

Bringt man statt des salzsauren Hydroxylamins die freie Base in alkalischer Lösung in Anwendung, so erhält man bei 0° , sowie bei Zimmer-

temperatur Gemische, welche im Durchschnitt annähernd gleiche Mengen der beiden Isomeren enthalten, wenigstens so lange man im Kleinen arbeitet, während bei Verarbeitung grösserer Mengen von Benzil in Folge der hierdurch bedingten längeren Dauer der Reaction weniger α - und mehr β -Monoxim gebildet wird. Es ist hierbei ohne wesentlichen Einfluss, ob man einen geringen oder einen grossen Ueberschuss von Alkali — Aetznatron oder Soda — zu dem salzsauren Hydroxylamin hinzufügt. Auch bei Wasserbadtemperatur kann man mit Hülfe des freien Hydroxylamins verhältnissmässig beträchtliche Mengen — bis zu 50 pCt. — α -Monoxim erhalten, wenn man die Reaction frühzeitig unterbricht, während bei anhaltender Digestion mehr und mehr β -Monoxim gebildet wird.

Gewinnung von α -Monoxim.

Aus dem Gesagten ergeben sich die Methoden zur praktischen Gewinnung jeder der beiden Isomeren. Um α -Monoxim darzustellen, löst man 10 Theile Benzil in etwa der 30fachen Menge gewöhnlichen Alkohols, lässt erkalten und fügt ein Gemisch von $3\frac{1}{3}$ Theilen salzsaurem Hydroxylamin und 4 Theilen Aetznatron, in wenig Wasser gelöst, hinzu. Ein Ueberschuss von salzsaurem Hydroxylamin ist zu vermeiden, damit sich kein Benzildioxim bilden kann. Das Reaktionsgemisch lässt man bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis eine Probe auf Zusatz von Wasser kein Oel mehr ausscheidet, was schon nach wenigen Stunden der Fall zu sein pflegt. Man giesst darauf die Flüssigkeit in viel Wasser, filtrirt von Spuren unangegriffenen Benzils ab und säuert das Filtrat an. Es scheidet sich eine ölige Emulsion aus, welche an einem kühlen Orte bald zu einem Gemenge mikroskopischer Blättchen und Nadelchen erstarrt. Die Ausbeute an diesem Producte, einem Gemenge von α - und β -Monoxim, ist eine sehr gute. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol kann man aus ihm direct reines α -Monoxim, welches schwerer löslich als das Isomere ist, gewinnen; zweckmässiger behandelt man jedoch das getrocknete Gemisch in der Kälte oder bei gelinder Wärme, nöthigenfalls mehrfach, mit einer zur Lösung unzureichenden Menge Benzols, wobei das α -Monoxim ungelöst zurückbleibt, das β -Monoxim aber in Lösung geht. Die Trennung ist eine genügende, sobald eine Probe des ungelösten Rückstandes unter dem Mikroskop als Haufwerk von Blättchen, denen nur vereinzelte Nadeln oder Prismen beigemischt sind, erscheint. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus heissem 30 pCt. Alkohol erhält man dann das α -Monoxim leicht völlig rein. Beim Verdunsten der Benzollösung erhält man reichliche Mengen des β -Monoxims, welches zu seiner Reinigung nur noch einmal oder mehrfach aus demselben Lösungsmittel umkrystallisirt zu werden braucht.

Zweckmässig entfernt man hierbei die sich zu allererst ausscheidenden Antheile, da dieselben in der Regel kleine Mengen des α -Monoxims enthalten.

Gewinnung von β -Monoxim.

Handelt es sich ausschliesslich um die Gewinnung von β -Monoxim, so wird man natürlich die Einwirkung des salzsauren Hydroxylamins auf Benzil vorziehen. Man digerirt eine mässig concentrirte alkoholisch-wässerige Lösung von Benzil mit etwas weniger als der theoretischen Menge salzsauren Hydroxylamins auf dem Wasserbade, bis eine Probe auf Zusatz von Wasser ein in Alkalien nahezu völlig lösliches Oel abscheidet, giesst in Wasser, übersättigt mit Alkali, filtrirt, säuert an und lässt das ausgeschiedene, fein vertheilte Oel allmählich erstarren. Das erhaltene Product wird dann aus Benzol umkrystallisirt. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

α -Benzilmonoxim.

Das α -Benzilmonoxim ist zuerst von Wittenberg u. V. Meyer ¹⁾ durch die Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf Benzil bei gewöhnlicher Temperatur erhalten worden, später ist es auch von V. Meyer u. Oelkers ²⁾ nach der Claisen'schen Methode aus Desoxybenzoin, Amylnitrit und Natriumalkoholat gewonnen.

Der Körper krystallisirt aus heissem, verdünnten Alkohol in perlmutterglänzenden, vierseitigen Blättchen; in derselben Form wird er durch Ligoïn aus seiner Lösung in Benzol gefällt. Aus heissem Benzol scheidet sich die Substanz in langen, zugespitzten Blättchen aus, welche im Gegensatz zu der isomeren Verbindung kein Krystallbenzol enthalten. Der Schmelzpunkt des ganz reinen Oxims liegt bei 137—138°.

Der Körper ist leicht löslich in kaltem Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig, weniger in Benzol und Schwefelkohlenstoff, sehr wenig löslich in Ligoïn. In verdünnten Alkalien löst er sich leicht mit gelber Farbe und wird durch Säuren wieder ausgefällt. In concentrirten Laugen sind die Alkalisalze des Oxims nicht löslich, daher tritt auf Zusatz von Natron- oder Kalilauge zu einer nicht allzu verdünnten alkalischen Lösung des Oxims eine Fällung ein.

Um ganz sicher zu sein, dass der vorliegenden Verbindung wirklich die Zusammensetzung eines Benzilmonoxims zukommt, wurde die Analyse derselben wiederholt.

I. 0.1993 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0.5428 g Kohlensäure und 0.0940 g Wasser.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 503.

²⁾ Diese Berichte XXI, 1304.

II. 0.2216 g Substanz gaben 12.1 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 754 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}NO_2$	Gefunden		
		I.	II.	
C	74.66	74.27	—	pCt.
H	4.89	5.24	—	»
N	6.22	—	6.29	»

β -Benzilmonoxim.

Die isomere β -Verbindung unterscheidet sich scharf von der eben besprochenen durch ihren niedrigeren Schmelzpunkt, ihre Krystallform, die Fähigkeit, mit $\frac{1}{2}$ Molekül Benzol zu krystallisiren, und durch ihre grössere Löslichkeit. Das geeignetste Lösungsmittel für diese Substanz ist Benzol, aus dem sie sich beim Erkalten oder langsamen Verdunsten in glänzenden, derben Prismen und Nadeln abscheidet. Dieselben enthalten, wie bemerkt, $\frac{1}{2}$ Molekül Krystallbenzol und schmelzen in diesem Zustande bei etwa 70°.

3.2976 g Substanz verloren bei 100° bis zu constantem Gewicht getrocknet 0.4977 g

Ber. für $C_{14}H_{11}NO_2 + \frac{1}{2}C_6H_6$		Gefunden
C_6H_6	14.78	15.10 pCt.

Beim Liegen an der Luft verwittern die Krystalle rasch unter Verlust ihres Benzols und schmelzen dann constant und scharf bei 113—114°, also 24° niedriger als die isomere Verbindung.

Versucht man, die Substanz aus verdünntem Alkohol umzukrystallisiren, so scheidet sie sich stets zunächst als Oel aus, welches erst allmählich zu einem Haufwerk feiner, weisser Nadelchen oder zu gerben Krystallen erstarrt. Der Schmelzpunkt der letzteren wird sogleich richtig bei 113° gefunden, derjenige der Nadelchen liegt zunächst meist bei 90—95°, und lässt sich durch Umkrystallisiren aus Alkohol schwierig, leicht aber durch Krystallisation aus Benzol auf 113° erhöhen. Derartige niedrig schmelzende Nadelchen erhält man überhaupt bei der Darstellung der Monoxime — sowohl aus Benzil und Hydroxylamin, wie aus Desoxybenzoïn und salpetriger Säure — zunächst fast regelmässig in mehr oder weniger reichlichem Maasse; vielleicht deutet sich hierin die Existenz des von uns gesuchten dritten Benzilmonoxims an. Nach einer gefälligen Privatmittheilung hat E. Beckmann ähnliche Beobachtungen gemacht, indem er den Schmelzpunkt eines in Nadelchen krystallisirenden Benzilmonoxims bei 88° fand.

In den meisten der gebräuchlichen Lösungsmitteln ist die Verbindung sehr leicht löslich¹, nur in Wasser ist sie nahezu unlöslich, und auch von Ligroïn wird sie nur spärlich aufgenommen. Gegen Alkalien verhält sich das Oxim genau wie sein Isomeres.

Die Analyse des Körpers lieferte das erwartete Ergebniss.

I. 0.2112 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0.5780 g Kohlensäure und 0.0964 g Wasser.

II. 0.2278 g Substanz gaben 12.1 ccm feuchten Stickstoff bei 13° und 762 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}NO_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	74.66	74.64	— pCt.
H	4.89	5.07	— „
N	6.22	—	6.30 „

Bestimmung des Moleculargewichts der beiden Monoxime.

Nachdem somit die gleiche procentische Zusammensetzung der beiden Verbindungen festgestellt war, galt es, die Moleculargrösse derselben zu bestimmen, um zu erweisen, dass wirklich isomere, nicht polymere Substanzen vorlägen. Wie bei den Benzildioximen wurde auch in diesem Falle die Raoult'sche Methode angewandt, und zwar konnten hier statt der Acetylderivate die leicht löslichen Oxime selbst untersucht werden. Die Ergebnisse dieser Bestimmungen, welche in der folgenden kleinen Tabelle zusammengestellt sind, beweisen auf das Unzweideutigste, dass die beiden Monoxime das gleiche Moleculargewicht besitzen.

Als Lösungsmittel wurde Eisessig angewandt, dessen Erstarrungspunkt bei 15°.700 lag.

Gewicht der Substanz	Gewicht des Lösungsmittels	Beobachtete Depression	Depressions- Coëfficient	Molecular- Gewicht
α - Monoxim.				
0.608 g	50.1 g	0°.210	0.173	225
		0°.225	0.185	210
			0.179	218
1.790 g	50.1 g	0°.600	0.168	232
		0°.605	0.169	230
			0.169	231
β - Monoxim.				
0.603 g	50.7 g	0°.200	0.168	232
		0°.205	0.172	226
			0.170	229
1.219 g	50.0 g	0°.400	0.164	238
		0°.400	0.164	238
			0.164	238
	Berechnet für $C_{14}H_{11}NO_2$		Gefunden im Mittel für	
Depressionscoëfficient	0.173		α - Monoxim	β - Monoxim
Moleculargewicht	225		0.174	0.167
			224	233

Acetylverbindungen der beiden Monoxime.

Der Einwand, die beiden Monoxime seien nur physikalisch, nicht chemisch isomer, kann zwar kaum ernstlich erhoben werden, wenn man den ganz analogen Fall der beiden Benzildioxime berücksichtigt, doch haben wir zur directen Widerlegung dieses Einwurfes Derivate der beiden Monoxime dargestellt, welche ebenso verschieden sind, wie die Oxime selbst.

Wir wählten dazu die Acetylerster der Oxime.

Zur Darstellung derselben kocht man gleiche Gewichtstheile Oxim und Essigsäureanhydrid einen Augenblick auf, erhitzt die entstandene Lösung kurze Zeit mit Wasser und bringt dann das ausgeschiedene Oel durch Abkühlen und Reiben mit einem Glasstabe zum Erstarren. Beim langsamen Verdunsten ihrer alkoholischen Lösungen erhält man beide Acetylderivate in schönen Krystallen und völlig rein.

Das α -Acetylbenzilmonoxim krystallisirt in breiten, flachen Prismen, welche bei $61-62^{\circ}$ schmelzen und sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, mit Ausnahme des Wassers, leicht lösen, am schwersten noch in Ligroin.

Das β -Acetylbenzilmonoxim ähnelt der α -Verbindung in allen Stücken sehr, nur sind die Krystalle mehr nadelförmig gebildet und schmelzen beträchtlich höher, bei $78-79^{\circ}$.

Die Zusammensetzung beider Verbindungen wurde durch Stickstoffbestimmungen bestätigt.

I. 0.1905 g α -Verbindung gaben 9.0 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 742 mm Druck.

II. 0.2046 g β -Verbindung gaben 9.6 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 749 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{16}H_{13}NO_3$	I.	II.
N	5.24	5.35	5.37 pCt.

Durch gelindes Erwärmen — etwa auf 40° — oder längeres Stehen mit Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur werden beide Acetylverbindungen gespalten, und jede derselben liefert dabei dasjenige Monoxim, durch dessen Acetylierung sie entstanden ist. Stärkeres Erwärmen ist bei dieser Operation zu vermeiden, da sonst der Geruch nach Bittermandelöl auftritt, und ein Theil der Substanz sich anderweitig zersetzt.

Umwandlung der α -Verbindung in die β -Verbindung.

Im Hinblick auf das Verhalten der beiden isomeren Dioxime war es im höchsten Grade wahrscheinlich, dass sich das eine Monoxim in das andere umwandeln lassen würde. Dies ist in der That der Fall.

Es genügt, das höher schmelzende Monoxim längere Zeit — im speciellen Fall ca. 8 Stunden — mit absolutem Alkohol im Rohr nur auf 100° zu erhitzen, um es glatt in die niedriger schmelzende Modification überzuführen. Ebenso geht die erste Modification allmählich in die zweite über, wenn man sie nach Beckmann in einem Gemisch von Eisessig und Essigsäureanhydrid auflöst, unter Kühlung Salzsäuregas bis zur Sättigung einleitet und das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Indessen verläuft unter diesen Bedingungen die Umwandlung ziemlich träge, denn bei einem Versuche war dieselbe nach mehreren Tagen noch nicht beendet.

Das auf die eine oder andere Weise erhaltene β -Monoxim zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Benzol den richtigen Schmelzpunkt 113—114° und schied sich aus dem genannten Lösungsmittel in den charakteristischen, glänzenden, benzolhaltigen Prismen aus, so dass an der Identität mit dem auf anderem Wege erhaltenen β -Monoxim kein Zweifel bestehen konnte.

Spaltung der beiden Monoxime durch Salzsäure.

Um die Structurgleichheit der beiden isomeren Verbindungen nachzuweisen, wurden dieselben zunächst, gerade wie die Dioxime, längere Zeit — 8 Stunden — mit concentrirter wässriger Salzsäure im Rohr auf 100° erhitzt. Beide Monoxime verhalten sich bei dieser Reaction völlig gleich. Die Hauptproducte der Reaction sind Benzil und salzsaures Hydroxylamin, die auf die übliche Weise erkannt und geprüft wurden; daneben entsteht in beiden Fällen eine geringe Menge Benzoësäure und wenig Ammoniak. Beide Monoxime sind mithin echte Abkömmlinge des Benzils und enthalten die Kohlenstoffkette $C_6H_5 - C - C - C_6H_5$.

Einwirkung von Hydroxylamin auf die beiden Monoxime.

Von ganz besonderer Wichtigkeit war es, den Nachweis zu liefern, dass beide Monoxime sich wie echte Ketone verhalten, also noch eine Carbonylgruppe enthalten, denn sobald dies unzweifelhaft feststand, war die Zahl der überhaupt denkbaren structurverschiedenen Formeln auf die wenigen beschränkt, welche sich durch verschiedene Gruppierung der Elemente der Oximidogruppe construiren lassen. Die angestellten Versuche haben das Vorhandensein einer Carbonylgruppe in beiden Monoximen mit vollster Sicherheit erwiesen, denn beide verbinden sich schon bei gewöhnlicher Temperatur, bei der irgendwelche Atomumlagerung in keiner Weise anzunehmen ist, weiter mit Hydroxylamin zu Dioximen, und zwar bezeichnenderweise zu verschiedenen.

Lässt man 1 Theil α -Monoxim mit 2 Theilen salzsaurem Hydroxylamin und 4 Theilen Aetznatron ¹⁾ in wässriger Lösung bei Zimmer-temperatur stehen, so entfärbt sich die anfangs tief gelbe Lösung allmählich, bis sie nach 1—2 Tagen nur noch schwach gelblich gefärbt erscheint. Säuert man darauf an, so erhält man einen weissen Niederschlag, der zum weitaus grössten Theile aus α -Benzildioxim besteht, während nur geringe Mengen niedriger schmelzender Producte — wahrscheinlich β -Dioxim und Spuren unveränderten Monoxims — entstanden sind.

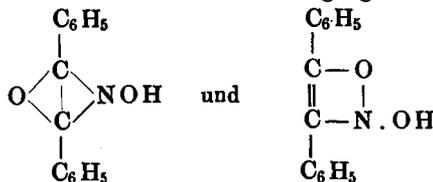
Das α -Dioxim zeigte die bekannten Eigenschaften: es war nahezu unlöslich in siedendem Alkohol, farblos löslich in Alkalien, und schmolz nach dem Auskochen mit Alkohol unter Zersetzung bei 237°.

Denselben Verlauf nimmt die Reaction, wenn man 1 Theil α -Monoxim mit 2 Theilen salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung zusammen stehen lässt. Schon nach 1—2 Stunden beginnt sich das α -Dioxim in kleinen Nadeln auszuscheiden, welche sogleich den richtigen Schmelzpunkt 237° zeigen, doch ist die schliesslich gebildete Menge des α -Dioxims nicht ganz so gross wie bei der Einwirkung des freien Hydroxylamins in alkalischer Lösung.

Ersetzt man in dem ersterwähnten Versuch das α -Monoxim durch die β -Verbindung, so nimmt die Reaction, äusserlich betrachtet, denselben Verlauf, man erhält jedoch neben äusserst geringen Mengen von α -Dioxim ein Product, welches sich als das von unserer Theorie geforderte dritte Dioxim des Benzils herausgestellt hat. Wir werden demnächst ausführlich über diese Verbindung berichten, hier sei nur bemerkt, dass dieselbe durch längeres Trocknen bei 140° vollständig in β -Oxim umgewandelt wird, welches unter Zersetzung bei 207° schmilzt und mit Essigsäureanhydrid glatt das von uns früher beschriebene Acetylderivat vom Schmelzpunkt 125—126° liefert.

Salzsaures Hydroxylamin wirkt auf β -Monoxim erheblich langsamer ein.

Die im Vorstehenden mitgetheilten Thatsachen stellen die Anwesenheit einer Carbonylgruppe in beiden Monoximen fest und sind unvereinbar mit Formeln wie die bereits eingangs erwähnten:



¹⁾ Der in diesem und den übrigen Fällen angewandte sehr grosse Ueberschuss von Hydroxylamin und Natron dient zur Beschleunigung der Reaction, welche sich auch bei einem halb so grossen Ueberschuss glatt, nur langsamer, vollzieht.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf die beiden Monoxime.

Auch gegenüber dem zweiten Hauptreagens auf Carbonylgruppen, dem Phenylhydrazin, verhalten sich beide Monoxime wie richtige Ketone. Erwärmt man dieselben mehrere Stunden auf dem Wasserbade in wässrig-alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin und Natriumacetat, so werden gemischte Hydrazone gebildet. Wir haben dieselben als gelbrothe, amorphe Massen erhalten und nicht näher untersucht, da diese Substanzen gegenüber den eben erwähnten Ergebnissen der weiteren Oximierung kein erhebliches Interesse für uns boten.

Optisches Verhalten der beiden Monoxime.

Nachdem durch die bisher mitgetheilten Ergebnisse der Untersuchung in beiden Monoximen der Atomcomplex $C_6H_5-CO-C-C_6H_5$
 \parallel
 nachgewiesen worden ist, bleibt als letzter der mehrfach erwähnte Einwand übrig, dass die Oximidogruppe in einem oder in beiden Oximen eine von der gewöhnlichen verschiedene Constitution habe.

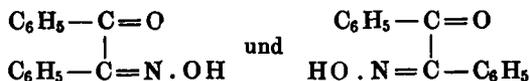
Die Form $C \begin{matrix} < \\ H \\ NO \end{matrix}$ ist zwar nicht in Discussion zu ziehen, da die Substanzen sich momentan in verdünntem Alkali lösen und mit Essigsäureanhydrid glatt echte Acetylerster bilden.

Eher liesse sich dieses Verhalten mit der Form $C \begin{matrix} < \\ NH \\ O \end{matrix}$ in Einklang bringen. In beiden Fällen würde eines der Monoxime ein asymmetrisches Kohlenstoffatom besitzen. Wenngleich höchstwahrscheinlich das betreffende Oxim trotzdem optisch inactiv sein würde, da ja auch z. B. die Hydrobenzoinne, Bidesyle und zahlreiche andere Substanzen mit asymmetrischen Kohlenstoffatomen ausschliesslich in ihren inactiven Modificationen bekannt sind, so läge doch die Möglichkeit optischer Activität vor, und es erschien daher nicht überflüssig, die beiden Monoxime auch in dieser Richtung zu untersuchen. Wie erwartet, erwiesen sich beide Verbindungen optisch völlig inactiv, denn selbst 25procentige alkoholische Lösungen bewirken in einer Schicht von 20 cm Länge nicht die geringste Drehung der Polarisations-ebene des Lichtes.

Constitution der beiden Monoxime.

Die gegebenen Ausführungen leiten zur Erklärung der Verschiedenheit der beiden Benzilmonoxime wiederum auf die Annahme räumlicher Isomerie; die beiden Benzilmonoxime erscheinen als Analoga der Benzildioxime. Die niedriger schmelzende Modification der Monoxime ist die beständigere, in welche die unbeständigere, hochschmelzende Form übergeführt werden kann.

Die Isomerie beider Verbindungen lässt sich durch folgende Formeln ausdrücken:



Versuche mit gewöhnlichem Benzophenon (Schmp. 48—49°),

Anhangsweise mögen hier noch einige Worte über die bereits in der Einleitung kurz erwähnten Parallelversuche mit Benzophenon Platz finden.

Lässt man ein Gemisch von 1 g der stabilen, bei 48—49° schmelzenden Modification des Benzophenons (1 Mol.), 1.2 g salzsaurem Hydroxylamin (3 Mol.) und 2 g Aetznatron (9 Mol.) in verdünnter, alkoholisch-wässriger Lösung über Nacht stehen, so wird das Keton vollständig in sein Oxim übergeführt. Säuert man die zweckmässig vorher noch etwas mit Wasser verdünnte, klare Flüssigkeit an, so erhält man einen aus feinen, weissen Nadeln bestehenden Niederschlag, welcher ohne jede weitere Reinigung bei 140° schmilzt, also reines Benzophenonoxim darstellt. Die Ausbeute ist quantitativ.

Genau denselben glatten Verlauf nimmt die Reaction, wenn man das Gemisch auf dem Wasserbade digerirt; in diesem Falle ist bei den angegebenen Mengenverhältnissen die Reaction bereits in etwa einer Stunde vollendet.

Salzsaures Hydroxylamin wirkt beträchtlich langsamer auf das Benzophenon ein, denn man muss eine Lösung von 1 g Benzophenon (1 Mol.) und 1.2 g salzsaurem Hydroxylamin (3 Mol.) in verdünntem Alkohol mehrere Stunden auf dem Wasserbade digeriren oder einige Tage bei Zimmertemperatur stehen lassen, um eine vollständige Oximierung des Ketons zu erzielen. Versetzt man alsdann die Lösungen mit überschüssiger Natronlauge, verdünnt mit Wasser und säuert, nachdem man nöthigenfalls Spuren unangegriffener Substanz mit sehr wenig Aether entfernt hat, an, so erhält man auch in diesen Fällen einen Niederschlag von feinen Nadelchen, die sogleich bei 140° schmelzen und aus dem gewöhnlichen Benzophenonoxim bestehen. Die in den vier beschriebenen Versuchen durch Ansäuern erhaltenen Producte machten auch sämmtlich, unter dem Mikroskop betrachtet, einen durchaus einheitlichen Eindruck, nie konnte das Auftreten verschiedener Krystallformen beobachtet werden.

Bemerkt sei noch, dass sich das Benzophenonoxim auch nicht durch Alkohol bei hoher Temperatur in eine isomere Verbindung umwandeln lässt, denn man kann dasselbe stundenlang mit absolutem Alkohol im Rohr auf 180° erhitzen, ohne dass es irgendwie verändert wird.

Versuche mit labilem Benzophenon (Schmp. 26—27°).

Schliesslich war es noch denkbar, wenn auch sehr wenig wahrscheinlich, dass das sogenannte labile Benzophenon, jene Modification, welche bei 26—27° schmilzt und sich leicht in die höher schmelzende Form verwandelt, bei der Oximierung eine von dem gewöhnlichen Benzophenonoxim verschiedene Verbindung liefere. Nach den Angaben, die man in der Litteratur über das labile Benzophenon verzeichnet findet, scheint es, als ob dasselbe nur schwierig und nur unter gewissen, nicht festzustellenden, günstigen Bedingungen zu erhalten ist. Nach einer gefälligen Privatmittheilung von Prof. Richard Meyer in Reichenberg i./B. lässt sich jedoch die labile Modification höchst einfach gewinnen. Frisch, unter gewissen Vorsichtsmaassregeln, destillirtes Benzophenon befindet sich immer im labilen Zustande, und man braucht daher nur gewöhnliches Benzophenon zu destilliren, um sich das gewünschte Product zu verschaffen. Man muss nur darauf achten, dass beim Einbringen des Benzophenons in das Siedegefäss nicht Theilchen desselben im Halse des Kolbens, zumal in der Nähe des Abflussrohres, hängen bleiben; auch darf man den Kolben nicht zu klein wählen, damit die Dämpfe nicht zu frühzeitig in das Abflussrohr gelangen. In beiden Fällen erhält man nämlich ein Destillat, welches sofort oder nach sehr kurzer Zeit erstarrt, da die geringen mitübergangenen Mengen gewöhnlichen Benzophenons eine sofortige Umwandlung des gesammten Destillates in die stabile, hochschmelzende und leichter krystallisirende Modification bewirken. Am besten erhält man das Benzophenon erst kurze Zeit in einem geräumigen Kolben im Sieden; destillirt man dann ab, so geht ein Product über, welches bei gewöhnlicher Temperatur sich selbst überlassen Tage lang flüssig bleibt, auf 0° abgekühlt, jedoch mehr oder weniger rasch zu einer durchsichtigen Krystallmasse erstarrt. Dieses Product schmilzt glatt bei 26—27°, stellt mithin die labile Form des Benzophenons dar. Man kann die Substanz beliebig oft schmelzen und wieder erstarren lassen, ohne dass der Schmelzpunkt sich ändert; reibt man jedoch die flüssige oder feste Masse einige Zeit mit einem Glasstabe oder Pistill, oder berührt man sie, wie bereits Zincke¹⁾ angiebt, mit einer Spur gewöhnlichen Benzophenons, so wird die ganze Masse plötzlich unter lebhafter Temperaturerhöhung in die hochschmelzende Modification umgewandelt.

Das labile Benzophenon verhält sich nun gegen Hydroxylamin genau wie das stabile, denn bei Zimmertemperatur wird dasselbe, unter den beim gewöhnlichen Benzophenon angegebenen Bedingungen, sowohl von freiem Hydroxylamin in alkalischer Lösung, als auch — etwas langsamer — von der salzsauren Base ausschliesslich in das

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 159, 381.

Oxim vom Schmelzpunkt 140° verwandelt, welches auch hier sogleich in reinem Zustande gewonnen wird.

Man kann daher mit Bestimmtheit behaupten, dass unter den Bedingungen, die beim Benzil zur Entstehung isomerer Oxime führen, aus dem Benzophenon nur ein Oxim gebildet wird.

Göttingen, Universitätslaboratorium.

114. F. Quincke: Ueber das Aluminiummethyl.

(Eingegangen am 25. Februar.)

Louïse und Roux haben nach Versuchen über die Dampfdichten des Aluminiumäthyls ¹⁾ und -methyls ²⁾ auf die Existenz von Molekülen der Formel $Al_2(C_2H_5)_6$ und $Al_2(CH_3)_6$ geschlossen; die Depression, welche der Erstarrungspunkt einer Aethylenbromidlösung ³⁾ durch Zusatz der Alkylverbindungen des Aluminiums erlitt, schien ihnen dieselbe Molecularformel anzudeuten, doch ist der aus letzteren Versuchen von ihnen gezogene Schluss bereits von Ostwald ⁴⁾ zurückgewiesen worden.

Das Resultat von Louïse's und Roux's Versuchen steht im Widerspruch mit älteren Beobachtungen von Buckton und Odling ⁵⁾, die sowohl für die Methyl- wie für die Aethylverbindung Werthe fanden, welche zwischen den für die Formeln Al_2R_6 und AlR_3 berechneten Dampfdichten lagen. Zur gleichen Zeit mit Louïse und Roux hatte nach einer in diesen Berichten veröffentlichten Notiz ⁶⁾ Hr. Grünewald auf V. Meyer's Anregung Versuche über die Dampfdichte des Aluminiummethyls begonnen. Da Hr. Grünewald durch Uebernahme einer Stellung in der Technik an der Durchführung derselben verhindert wurde, so habe ich sie auf Wunsch von Hrn. Geheimrath V. Meyer übernommen und will hier kurz die Resultate der Untersuchung mittheilen, indem ich bezüglich der Einzelheiten auf eine ausführlichere, demnächst in der Zeitschrift für physikalische Chemie erscheinende Abhandlung verweise.

¹⁾ Roux und Louïse, *compt. rend.* 106, 73. 1888.

²⁾ Louïse und Roux, *compt. rend.* 106, 602. 1888.

³⁾ Louïse und Roux, *compt. rend.* 107, 600. 1888.

⁴⁾ Ostwald, *Zeitschr. für phys. Chem.* III, 47. 1889.

⁵⁾ Buckton und Odling, *Ann. Chem. Pharm. Suppl.* 4, 112. 1865/66.

⁶⁾ Grünewald und V. Meyer, *diese Berichte* XXI, 701. 1888.