

Das hauptsächliche Ergebniss dieser Untersuchung besteht in der Erkenntniss von dem wesentlich modificirenden Einflusse, welchen die Methylgruppe ausübt, wenn sie das isolirte Wasserstoff H^* im Keton $C_6H_5COC[NOH]H^*$ ersetzt. Sie macht die sonst fast quantitativ verlaufende Reduction in saurer Lösung unausführbar, ermöglicht dagegen die glatte Reduction in alkalischer Lösung, welche bei dem niederen Homologen, dem Claisen'schen Keton, $C_6H_5COC(NO)H$, umgekehrt nicht gelingt, sondern nur zur Bildung kleiner Mengen amorpher Substanzen führt.

Schliesslich möchte ich nicht verfehlen, Hrn. Geh.-Rath Prof. V. Meyer auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen für die Freundlichkeit, mit der er mir bei diesen Versuchen mit Rath und That jederzeit zur Seite gestanden.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

118. Karl Auwers und Victor Meyer: Bemerkung zu der Abhandlung E. Beckmann's: »Zur Isomerie der Oximidoverbindungen. — Isomere monosubstituirte Hydroxylamine«.

(Eingegangen am 1. März.)

Von der uns eben zugegangenen Abhandlung E. Beckmann's¹⁾ in Heft 3 der »Berichte« haben wir mit lebhaftem Interesse Kenntniss genommen. Die von ihm entdeckten Thatsachen bezüglich der Isomerie der Benzaldoxime beweisen aufs Neue die eminente Tragweite einer eingehenden Erforschung der Natur der Oxime, die auch uns seit längerer Zeit beschäftigt.

Während wir mit Spannung den weiteren Forschungen Beckmann's über die Oxime des Bittermandelöls entgegensehen, möchten wir an den verehrten Collegen jedoch die Bitte richten, uns diejenigen über die Stereochemie der Oxime des Benzils freundlichst überlassen zu wollen.

Wir haben — aus ganz denselben Erwägungen wie Beckmann, um nämlich das daraus abzuspaltende Benzylhydroxylamin zu untersuchen — eine Arbeit über die Benzylderivate dieser Oxime vor längerer Zeit begonnen, und dies auch bereits vor einigen Monaten angekündigt²⁾. Wenn dieselbe noch nicht vollendet ist, sondern sich bis

¹⁾ Diese Berichte XXII, 429.

²⁾ Diese Berichte XXI, 3529.

jetzt erst auf die im Folgenden erwähnten Punkte erstreckt, so liegt der Grund dafür darin, dass uns inzwischen die Darstellung des isomeren Benzilmonoxims, und des von unserer Theorie geforderten dritten Benzildioxims gelungen ist, (s. die Abhandlung in diesem Hefte) und die Untersuchung dieser für uns höchst wichtigen That-sachen unsere Zeit fast völlig in Anspruch nahm.

Ueber die bisherigen Ergebnisse unserer Untersuchung der Benzyl-derivate der Benziloxime möge in Kürze Folgendes mitgetheilt werden.

Bei der Benzylirung des α -Benzildioxims entstehen zwei Körper von der Zusammensetzung des Dioximdibenzyläthers, welche nach ihren Eigenschaften als die völligen Analoga des Dimethyläthers des α -Dioxims und seines »nichtätherartigen« Isomeren erscheinen. Die eine Substanz, welche sich mit concentrirter wässriger Salzsäure verbindet, schmilzt bei 104—105°; Salzsäure spaltet bei höherer Temperatur — 100° — aus ihr Benzil ab. Die isomere Verbindung, welche kein Chlorhydrat liefert, schmilzt bei 153—154° und wird durch Salzsäure bei 100° nicht gespalten, sondern in die entsprechende Dibenzylverbindung des β -Benzildioxims übergeführt.

Letztere Substanz, deren Schmelzpunkt bei 59—60° liegt, wird in reichlicher Menge bei der Benzylirung des β -Benzildioxims gebildet. Den bei dieser Reaction unzweifelhaft gleichzeitig entstehenden isomeren β -Dioximdibenzyläther gelang es bis jetzt noch nicht zu isoliren.

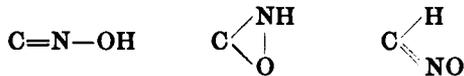
Gleichzeitig hatten wir begonnen, die Einwirkung des von Janny und dem Einen von uns dargestellten Benzylhydroxylamins auf Benzil zu untersuchen. Bei der Digestion einer alkoholischen Lösung von Benzil mit salzsaurem Benzylhydroxylamin auf dem Wasserbade erfolgt nach kurzer Zeit die Abscheidung einer schön krystallisirenden Verbindung, welche der Analyse zufolge ein benzylirtes Benzilmonoxim ist. Die Substanz schmilzt bei 114—115° und ist verschieden von dem Product, welches man bei der Benzylirung des α -Benzilmonoxims erhält; Schmelzpunkt 94°.

Die Gewinnung von Benzylhydroxylamin aus den verschiedenen erwähnten Benzyl-derivaten durch Erhitzen derselben mit Salzsäure ist uns, wie auch Beckmann, bisher noch nicht gelungen, doch werden die betreffenden Versuche — denen wir, wie Beckmann, hohe theoretische Wichtigkeit beilegen — von uns fortgesetzt.

Die weitere Bearbeitung des von ihm erschlossenen Gebietes der isomeren Benzaldoxime gern Hrn. Beckmann allein überlassend, enthalten wir uns zur Zeit jeder Discussion der von ihm erhaltenen Ergebnisse. Nach seiner Ansicht ist die Isomerie der beiden Benzaldoxime durch eine verschiedene Structur der darin enthaltenen Isonitrosogruppe bedingt. Wenn diese nach seinen Versuchen sehr wohl

möglich erscheinende Ansicht die rechte sein sollte, so beeinflusst dies indess doch unsere für die Benziloxime gezogenen Schlüsse nicht. Das nächste hier in Betracht zu ziehende Analogon des Benzils ist nicht das Bittermandelöl, sondern das Benzophenon, und die in unserer neusten Abhandlung mitgetheilten ausführlichen Versuche über das Oxim dieses Körpers zeigen, dass die beim Benzaldoxim maassgebenden Verhältnisse hier in keiner Weise zutreffen. Eine stereochemische Isomerie, wie sie bei den Benzilderivaten besteht, ist beim Benzophenon theoretisch unmöglich, und in der That beweisen die Versuche das Nichtbestehen einer solchen, während bei den Derivaten des Benzils, gemäss den durchaus anderen Verhältnissen der räumlichen Lagerung, unsere Theorie durch immer neue Thatsachen bestätigt wird.

Zudem wolle man noch das Folgende bedenken. Wir selbst haben bereits die möglichen Gruppierungen



eingehend in Erwägung gezogen. Beckmann fügt diesen noch die Discussion eines Complexes mit 5 werthigem Stickstoff:



hinzu. Sollten derartige Verhältnisse bei den isomeren Benzaldoximen maassgebend sein, so sind sie es doch bei den isomeren Benzildioximen nicht. Man erinnere sich unserer früheren Untersuchungen, u. a. derjenigen über die Oxydation der beiden Benzildioxime, welche, bei gewöhnlicher Temperatur mit Ferricyankalium ausgeführt, beide Dioxime in dasselbe Oxydationsproduct (Dioxim minus 2 H) überführt. Hätte die in den Benziloximen vorkommende Gruppe CHNO in einen Falle die Structur $\text{C}=\text{N}-\text{OH}$, im anderen aber eine der vier anderen oben in Betracht gezogenen, so müssten nicht identische, sondern isomere Oxydationsproducte aus den beiden Dioximen erhalten werden.

Die Existenz derartig verschieden constituirter Gruppen CHNO, welche in den Benzildioximen selbst nicht vorliegen, kann indessen sehr wohl in den Alkyläthern derselben und deren Isomeren (wir bezeichneten dieselben als »nicht ätherartige« Isomere¹⁾) angenommen

¹⁾ Der Ausdruck ist vielleicht nicht ganz bezeichnend; wir wollten damit ausdrücken, dass diese Verbindungen im Gegensatz zu den »wahren Aethern« bei der Behandlung mit Salzsäure kein Benzil liefern.

werden. In ihrem Verhalten gegen Salzsäure stimmen die beiden Paare von Dimethyläthern der Benzildioxime nämlich insofern mit den isomeren Benzaldoximbenzyläthern überein, als von jedem Paar zusammengehöriger Aether der eine sich mit Salzsäure verbindet, der andere aber nicht. Die von demselben Dioxim sich ableitenden Aether — z. B. (α_1) und (α_2) — wären dann, wie wir dies stets angenommen, strukturverschieden; je zwei entsprechende Aether der verschiedenen Dioxime — z. B. (α_1) und (β_1) — dagegen stereochemisch isomer.

Maassgebend ist endlich noch das Folgende: Sämmtliche isomeren Oxime des Benzils können aus Benzil und Hydroxylamin bei gewöhnlicher Temperatur erhalten werden, während das Beckmann'sche Isobenzaldoxim aus dem gewöhnlichen mittelst rauchender Schwefelsäure oder gasförmiger Salzsäure entsteht. Bei Einwirkung dieser energisch wirkenden Reagentien erscheint die Bildung eines strukturverschiedenen Isomeren recht wohl möglich, während bei der ersten Reaction nach zahllosen Erfahrungen (besonders auch nach unseren neusten Beobachtungen über das Benzophenon) sich immer normale Oxime mit der Gruppe $C=N-OH$ bilden.

Wir erblicken nach alledem in den höchst interessanten Beobachtungen Beckmann's nichts, was gegen unsere Auffassung der isomeren Benziloxime spricht, welche vielmehr durch zahlreiche neue Befunde immer wieder gestützt worden ist. Wir werden indessen unsere Bemühungen zur weiteren Prüfung derselben nach allen Richtungen fortsetzen und zumal auch ferner unser Augenmerk auf die Abspaltung von Benzylhydroxylamin aus den benzylirten Benziloximen richten.

Weiter beschäftigt uns eine eingehende Untersuchung der den Benziloximen so nahe stehenden Oxime des Phenanthrenchinons. Der Eine von uns hat in Gemeinschaft mit Hrn. R. Stierlin bereits das bisher noch unbekannte Dioxim desselben dargestellt, welches gelbliche, bei 194° schmelzende, mikroskopische Prismen bildet. Eine eingehende Untersuchung der Oxime dieses Chinons möchten wir uns vorbehalten.

Göttingen, Universitätslaboratorium.
