

Siedepunktsbestimmung.

Barometerstand 767.8; Lufttemperatur 20°. Dauer des Versuchs 15 Minuten. Siedepunkt 55.5 bis 56°.

Das Diäthylamin — seltsame Ausnahme — erstarrt leicht und schnell unter gewöhnlichem Druck bei einer Temperatur von -50° zu einer krystallinischen Masse. Bei -40° sind die Krystalle bereits wieder vollständig geschmolzen. Da kein anderes der von mir untersuchten Alkylamine fest wurde, so war ich zunächst geneigt, ein zufälliges Eindringen von Wasser anzunehmen. Aber die Erscheinung blieb unverändert auch nachdem die Base nochmals über metallischem Natrium rectificirt worden war.

Triäthylamin. Die in meiner Abhandlung angegebene Siedepunktsbestimmung dieser Base stammt ebenfalls aus der Zeit unmittelbar nach ihrer Entdeckung. Der Siedepunkt wurde damals bei 91° gefunden, später hat Brühl¹⁾ den Siedepunkt 89 bis 89.5° bei 336.5 mm Barometerstand gefunden.

Für die Wiederholung des Versuchs war das Triäthylamin aus Teträthylammoniumhydroxyd dargestellt worden; es zeigte das Volumgewicht 0.735 bei 15° .

Siedepunktsbestimmung.

Barometerstand 767.8; Lufttemperatur 20°. Dauer des Versuches 18 Minuten. Siedepunkt 89 bis 90° .

Bei einem Druck von 10 mm und einer Temperatur von -75° erhielt sich das Triäthylamin vollkommen flüssig.

148. Karl Auwers und Victor Meyer: Ueber das dritte Benzildioxim²⁾.

(Eingegangen am 14. März.)

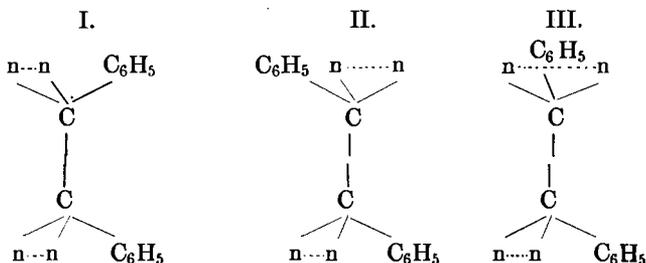
Einleitung.

Als wir vor Jahresfrist auf Grund eingehender Untersuchungen zu der Ueberzeugung gelangt waren, dass die damals bekannten beiden isomeren Benzildioxime gleiche chemische Structur besäßen, suchten wir in weiterer Verfolgung der van't Hoff'schen Anschauungen die

¹⁾ Brühl, Lieb. Ann. CC, 186.

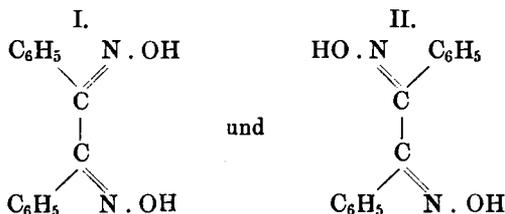
²⁾ Der kgl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen mitgetheilt am 13. März 1889.

Isomerie dieser Verbindungen durch die Einführung einer neuen Art stereochemischer Isomerie zu erklären. Wir machten damals¹⁾ die Annahme, dass unter gewissen Verhältnissen auch bei einfach mit einander verbundenen Kohlenstoffatomen die freie Rotation derselben um die Achse der verbindenden Valenz aufgehoben sein könne, und zeigten, dass unter dieser Voraussetzung eine Verbindung von der Formel: $C_6H_5-C(NO_2)-C(NO_2)-C_6H_5$ in drei stereochemisch verschiedenen Modificationen denkbar sei, welche in den folgenden, perspectivisch gedachten Formeln ihren Ausdruck finden.



Das Zeichen $n \cdots n$ drückt in diesen Formeln die zweiwerthige N. OH-Gruppe aus. (Vergl. loc. cit.)

Wir hoben bereits damals hervor, dass der Unterschied zwischen der Configuration I einerseits und den Formen II und III andererseits erheblich grösser und von anderer Ordnung sei, als die Verschiedenheit, die zwischen den beiden letztgenannten Configurationen besteht. Während wir erwarten durften, bei einem Körper von der Form I wesentlich andere chemische Eigenschaften zu finden, wie bei einer Verbindung von der Form II oder III, liessen wir es dahingestellt, ob zwischen den beiden letzteren bei ihrer grossen Aehnlichkeit sich überhaupt ein merkbarer Unterschied nachweisen lassen würde, und da sich uns zu jener Zeit im Laufe unserer ganzen Untersuchung nirgends Anhaltspunkte für die Existenz eines dritten Benzildioxims ergeben hatten, genügten für unsere Betrachtungen die Formeln:



von denen II die oben genannten Formen II und III in sich zusammenfasst. Die Thatsache, dass das hochschmelzende, schwer lösliche

¹⁾ Diese Berichte XXI, 789 ff.

α -Dioxim des Benzils bei einer Reihe von Reactionen in das niedriger schmelzende und löslichere β -Dioxim umgewandelt wird, veranlassten uns in ersterem die weniger beständige, durch I ausgedrückte Configuration zu erblicken, letzteres aber für die begünstigte Configuration anzusehen.

In weiterem Verlauf unserer Arbeiten über diesen Gegenstand haben wir indessen niemals die Möglichkeit der Existenz eines dritten Benzildioxims aus dem Auge verloren, und in der That ist es uns, wie wir bereits kurz angekündigt haben, vor wenigen Wochen die Auffindung dieser Verbindung gelungen.

Die Thatsache der Existenz eines dritten Dioxims des Benzils, und mehr noch die Eigenschaften dieses Körpers liefern ein schwer wiegendes Argument für die Richtigkeit unserer Anschauungen. Die neue Verbindung ist, wie im experimentellen Theil ausführlich nachgewiesen werden wird, ein echtes, chemisches Isomeres der beiden bis jetzt bekannten Benzildioxime und hat unzweifelhaft dieselbe chemische Constitution wie jene.

Der Körper hat dasselbe Moleculargewicht wie die anderen Benzildioxime.

Er lässt sich leicht in β -Dioxim umwandeln.

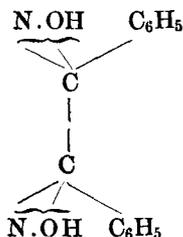
Er liefert eine Reihe von Derivaten, welche isomer, nicht identisch mit den entsprechenden der anderen Dioxime sind.

Salzsäure wandelt bei höherer Temperatur der Verbindung in β -Dioxim um, welches dann weiter in Benzil und Hydroxylamin gespalten wird.

Bei der Oxydation wird dasselbe Oxydationsproduct wie aus α - und β -Dioxim gebildet.

Durch Wasserabspaltung entsteht das nämliche Anhydrid, wie aus den anderen Oximen.

Trotzdem zeigt der Körper in mehreren Punkten ein Verhalten, welches in charakteristischer Weise von dem der beiden anderen Dioxime abweicht und beweist, dass nicht, wie wir bisher angenommen haben, das α -Dioxim, sondern die neue Verbindung, welche wir als γ -Benzildioxim bezeichnen wollen, die wahre, durch Form:



ausgedrückte, maleinartige Configuration der Benzildioxime darstellt.

Nur zwei Eigenschaften mögen bereits hier in dieser Hinsicht hervorgehoben werden. Einmal sei die geringe Beständigkeit des neuen Dioxims, welches die grösste Neigung besitzt, in die beständigere β -Form überzugehen. Die Leichtigkeit dieser Umwandlung ist auch der Grund, weswegen das γ -Dioxim nicht schon früher aufgefunden worden ist, denn bei den Reactionen, die gewöhnlich zur Darstellung der beiden anderen Dioxime dienen — andauernde Digestion einer alkoholischen Lösung von Benzil mit salzsaurem Hydroxylamin auf dem Wasserbade oder Erhitzen des Gemisches im Rohr auf 170° — geht das γ -Dioxim vollständig in die β -Verbindung über. Vor allem ist es nämlich die Wärme, welche mit grösster Leichtigkeit das γ -Dioxim in die β -Configuration umwandelt, wobei es gänzlich gleichgültig ist, in welcher Form das Dioxim ihrem Einflusse ausgesetzt wird. Mag man nämlich das γ -Dioxim im trocknen Zustand andauernd auf 100° oder kurze Zeit auf eine höhere Temperatur erhitzen, oder mag man seine alkoholische Lösung einige Stunden auf dem Wasserbade digeriren, oder mag man endlich seine Lösung in Alkali einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmen: stets geht das γ -Dioxim glatt in die β -Verbindung über. Vergleicht man damit das Verhalten des α -Dioxims, so kann man nicht darüber im Zweifel sein, dass nicht diesem, sondern dem neuen Dioxim die nicht begünstigte, maleinartige Configuration zukommt. Allerdings wird auch das α -Dioxim beim Erhitzen seiner alkalischen Lösung allmählich in die β -Form umgewandelt, jedoch viel langsamer als das γ -Dioxim, und unter dem Einfluss des Alkohols vollzieht sich dieselbe Umwandlung nicht wie bei dem γ -Dioxim auf dem Wasserbade, sondern erst bei hoher Temperatur im Rohr.

Das α -Dioxim nimmt somit in Bezug auf seine Beständigkeit eine mittlere, jedoch dem β -Dioxim bedeutend näher liegende Stellung ein: während das γ -Dioxim, wie bemerkt, sehr wenig beständig ist und durch sehr gelinde Mittel umgelagert wird, bedarf es bei dem α -Dioxim energischer Eingriffe, um eine solche Umlagerung hervorzurufen, beide aber liefern unter allen Bedingungen als Umwandlungsproduct β -Dioxim, welches die beständigste, bei allen energischen Reactionen sich bildende Configuration des Benzildioximmolecöls darstellt. Soweit bisher beobachtet, kann dieselbe auf keine Weise in eine der anderen Formen zurückverwandelt werden.

Entscheidend für die Beurtheilung der Configuration des neuen Dioxims ist indessen die Neigung zur Anhydridbildung, welche der Körper im Gegensatz zu den beiden bisher bekannten Dioximen zeigt. An dem freien γ -Dioxim selbst tritt diese Erscheinung allerdings nicht so deutlich hervor, um so schärfer dagegen an seinen Säureestern. Lässt man nämlich einen beliebigen Säureester des γ -Dioxims mit gewöhnlicher Natronlauge bei Zimmertemperatur über Nacht stehen,

so erhält man nicht wie aus den entsprechenden Verbindungen der beiden anderen Dioxime das Alkalisalz des Oxims zurück, sondern statt dessen das Anhydrid des Dioxims, welches identisch mit dem Anhydrid der beiden anderen Dioxime ist. Ebenso braucht man nur z. B. die Acetylverbindung des γ -Dioxims einige Stunden mit Alkohol auf dem Wasserbade zu erhitzen, um dieselbe in Anhydrid und Essigester zu spalten, eine Reaction die sich bei den anderen Dioximen erst im Rohr bei hoher Temperatur vollzieht.

Aus dem Gesagten ergibt sich, dass das neue Benzildioxim in einem deutlich ausgesprochenen Gegensatz zu den früher bekannten Dioximen steht, welche letztere in ihren Eigenschaften keine derartigen durchgreifenden Unterschiede aufweisen. Während die letzteren mithin die zwei möglichen, einander ähnlichen, begünstigten Configurationen des Benzildioxim-Moleküls darstellen, muss man dem γ -Dioxim die nur in einer Form vertretene nicht begünstigte, maleinartige Form zuschreiben, womit sein chemisches Verhalten, zumal die ausserordentlich leichte Anhydridbildung im besten Einklange steht. Es existiren somit alle drei von unserer Theorie geforderten Benzildioxime, und ebenso besteht zwischen ihnen die gleichfalls von unserer Theorie angezeigte chemische Aehnlichkeit bzw. Verschiedenheit zwischen denselben, so dass wir aufs Neue unsere Anschauungen durch die Thatsachen in erwünschtester Weise bestätigt sehen.

Im Anschluss hieran möge gleich an dieser Stelle bemerkt werden, dass es sich auf Grund unserer neuen Beobachtungen zweckmässig erweist, den bisher von uns β -Benzilmonoxim genannten Körper — Schmelzpunkt 113° — 114° — als γ -Benzilmonoxim zu bezeichnen, um die Beziehungen zwischen den Monoximen des Benzils zu den entsprechenden Dioximen klarer hervortreten zu lassen. α -Monoxim liefert mit überschüssigem Hydroxylamin behandelt α -Dioxim, das frühere β -, jetzige γ -Monoxim, γ -Dioxim, während das dem β -Dioxim entsprechende β -Monoxim bis jetzt noch nicht aufgefunden worden ist.

Experimenteller Theil.

Gewinnung des γ -Dioxims.

Die Art der Gewinnung des γ -Dioxims ist bereits in unserer Abhandlung über zwei isomere Benzilmonoxime kurz angegeben worden ¹⁾, möge jedoch hier noch einmal etwas ausführlicher besprochen werden.

Man löst 1 Theil γ -Monoxim vom Schmelzpunkt 113° — 114° (vgl. S. 6) und 4 Theile Aetznatron in so viel kaltem Wasser, dass eine klare Lösung entsteht, fügt 2 Theile salzsaures Hydroxylamin hinzu

¹⁾ Diese Berichte XXII, 547.

und lässt das Ganze bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Der sehr grosse Ueberschuss von Hydroxylamin (etwa 6 Moleküle auf 1 Molekül Monoxim) und Aetznatron dient dazu, um den Verlauf der Reaction zu beschleunigen und die gesammte Menge des Monoxims in Dioxim überzuführen, da sich Gemenge von γ -Monoxim und γ -Dioxim nur unvollkommen trennen lassen. Während des Stehens scheiden sich in der Regel aus der Lösung allmählich einzelne glänzende, derbe Krystalle aus; dieselben sind in reinem Wasser leicht löslich und bestehen aus dem Natriumsalz des gebildeten Dioxims.

Das Ende der Reaction erkennt man daran, dass die Farbe der Lösung, welche anfangs tief gelb ist und mit dem Fortschreiten der Umsetzung mehr und mehr verblasst, nicht mehr an Intensität verliert, was nach 1—2 Tagen der Fall ist. Man verdünnt darauf die Lösung mit Wasser, filtrirt, wenn nöthig, und säuert mit stark verdünnter Salzsäure unter Vermeidung stärkerer Erwärmung die Flüssigkeit an. Der sich ausscheidende, röthlich-weiße Niederschlag besteht zum Theil aus einem Harz, welches rasch krystallinisch erstarrt, zum Theil aus mikroskopischen Nadelchen. Dieses Product ist zum weitaus grössten Theile γ -Dioxim, enthält jedoch daneben kleine Mengen von α - und von β -Dioxim. Zur Reinigung schüttelt man den scharf abgeseugten und abgepressten Niederschlag tüchtig mit etwa der zehnfachen Menge kaltem Alkohol, wobei die sehr geringen Mengen des α -Dioxims ungelöst zurückbleiben. Lässt man nun das Filtrat in einer Glasschale freiwillig nahezu eindunsten, so erhält man eine aus feinen, seideglänzenden Nadeln bestehende Krystallisation. Die oben an den Wänden der Schale haftenden Massen sind meist gefärbt und ziemlich unrein, während die später auf dem Grunde der Schale ausgeschiedenen Antheile nahezu farblos und fast völlig rein sind. Man hebt die letzteren Parteien getrennt aus der Schale, saugt die geringe Menge Mutterlauge scharf ab, ohne indessen wegen der grossen Löslichkeit der Substanz mit Alkohol nachzuwaschen, und lässt den Körper nochmals aus Alkohol bei gewöhnlicher Temperatur auskrystallisiren. Die Krystallmassen, die sich jetzt auf dem Grunde der Schale ausscheiden, sind schneeweiss und stellen die völlig reine Verbindung dar, welche nur noch zwischen Fliesspapier abgepresst zu werden braucht. Aus den unreinen Massen kann man durch Wiederholung desselben Verfahrens weitere Mengen reiner Substanz darstellen; man kann auf diese Weise ohne Schwierigkeit etwa die Hälfte des Gewichtes der Ausgangssubstanz an reinem γ -Dioxim gewinnen. Bei allen Operationen ist Erwärmung, zumal längere Zeit dauernde, zu vermeiden, da hierdurch die Bildung von α - und β -Dioxim, sowie von Dioximanhydrid begünstigt wird.

α -Monoxim wird, wie gleichfalls schon in der früheren Abhandlung erwähnt worden ist, unter den gleichen Bedingungen hauptsächlich

in α -Dioxim übergeführt. In einem besonderen Versuche wurde die Menge desselben zu $\frac{4}{5}$ des Gewichts des angewandten Monoxims gefunden. Aus dem alkoholischen Filtrat, in dem sich die Nebenproducte der Reaction befanden, konnten nur ganz geringe Mengen einer bräunlichen Substanz isolirt werden, welche bei etwa 200° schmolz und vielleicht unreines γ -Dioxim war.

Eigenschaften des γ -Dioxims.

Das γ -Benzildioxim krystallisirt in feinen, seideglänzenden Nadelchen, welche ein sehr charakteristisches Verhalten zeigen. Bringt man nämlich eine zwischen Fließpapier getrocknete kleine Probe der Substanz — bei grösseren Mengen ist die Erscheinung weniger deutlich — auf ein im Wasserbad erhitztes Uhrglas, so schmilzt dieselbe, um sofort wieder zu einer harten, krystallisirten Masse zu erstarren. Erhitzt man dieses Product im Capillarröhrchen weiter, so verflüssigt es sich bei 164° — 166° zum zweiten Male, erstarrt jedoch gleich darauf abermals zu einer Krystallmase. Steigert man die Temperatur noch mehr, nämlich bis auf 200° , so schmilzt die Substanz endlich zum dritten Male, diesmal jedoch unter gleichzeitiger Zersetzung. Die Erklärung dieser merkwürdigen Erscheinung liegt in Folgendem. Die aus Alkohol krystallisirte Substanz besitzt einen Gehalt an Krystallalkohol. Allerdings haben mehrere Bestimmungen des Verlustes, den die Substanz im Vacuum über Schwefelsäure oder bei 100° erleidet, keine unter einander stimmenden Werthe geliefert, da die Substanz sehr rasch verwittert, doch deuten die gefundenen Zahlen auf 1 Molekül Krystallalkohol hin. Der Alkoholgehalt der Substanz wurde überdies mit Hülfe von Acetylchlorid und Benzoylchlorid nachgewiesen. Erwärmt man nämlich die lufttrockene Verbindung einen Augenblick mit den genannten Reagentien und darauf mit Wasser und etwas Alkali, so tritt der charakteristische Geruch des Essigesters, bezw. Benzoësäureesters in unverkennbarer Weise auf. Bei dem ersten Schmelzen der Substanz entweicht der Krystallalkohol, und es hinterbleibt das trockene γ -Dioxim. Dieses seinerseits schmilzt bei 164° — 166° , geht dabei aber in das höher schmelzende β -Dioxim über. Daher erstarrt die geschmolzene Masse abermals und zeigt nun den Schmelz- und Zersetzungspunkt des β -Dioxims, 207° .

Um die beschriebene Erscheinung beobachten zu können, muss man die Substanz rasch auf 100° , bezw. 165° erhitzen, bei langsamen Erwärmen tritt kein Schmelzen, sondern nur ein Zusammensintern ein.

Der bei 165° liegende Schmelzpunkt bietet übrigens auch das bequemste Mittel dar, um den Grad der Reinheit des γ -Dioxims zu prüfen. Nur sehr reine Präparate schmelzen nämlich bei der genannten Temperatur zu einer klaren Flüssigkeit; bei der Anwesenheit

auch nur geringer Spuren von β -Dioxim erhält man statt dessen eine trübe Flüssigkeit, bei etwas grösseren Mengen oder Verunreinigung wird die Masse nur halbflüssig oder sintert nur noch an einzelnen Stellen zusammen.

Bemerkt sei hier, dass sich auch das β -Dioxim aus Alkohol mit 1 Molekül Krystallalkohol ausscheidet.

0.5117 g lufttrockene Substanz verloren bei 100° 0.0800 g an Gewicht.

	Berechnet	Gefunden
	für $C_{14}H_{12}N_2O_2 + C_2H_6O$	
C_2H_6O	16.08	15.63 pCt.

Auf dem Wasserbade verliert das β -Dioxim rasch seinen Alkohol, jedoch ohne zu schmelzen.

Für die Analyse wurde das γ -Dioxim über Schwefelsäure im Vacuum bis zu constantem Gewicht und darauf noch kurze Zeit bei 100° getrocknet.

I. 0.2214 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0.5657 g Kohlensäure und 0.1027 g Wasser.

II. 0.1610 g Substanz gaben 16.5 ccm feuchten Stickstoff bei 17.5° und 759 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{14}H_{12}N_2O_2$	I.	II.
C	70.00	69.68	— pCt.
H	5.00	5.15	— »
N	11.67	—	11.85 »

Der Körper ist unlöslich in kaltem Wasser und Ligroin, sehr leicht löslich dagegen in allen übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. In Alkohol z. B. ist die Verbindung bei weitem löslicher als das β -Dioxim, während das α -Dioxim bekanntlich in demselben fast völlig unlöslich ist. In Alkalien löst sich das Oxim farblos auf; selbst sehr reine Producte werden aus diesen Lösungen durch Säuren leicht etwas harzig ausgefällt, gehen jedoch rasch in den krystallinischen Zustand über.

Der Niederschlag schmilzt, wie das aus Alkohol umkrystallisirte und bei 100° getrocknete Product bei 165° und erstarrt wieder, um dann bei 207° zu schmelzen.

Umwandlung des γ -Dioxims in β -Dioxim.

Bereits in der Einleitung ist hervorgehoben worden, mit welcher Leichtigkeit das γ -Dioxim in die β -Form übergeführt werden kann. Der Uebergang beim Schmelzen des γ -Dioxims ist schon oben erwähnt worden; zum Beweis, dass wirklich bei diesem Process β -Dioxim entsteht, wurden einige zehntel Gramm γ -Dioxim geschmolzen, und die Schmelze durch Essigsäureanhydrid in der Kälte in die Acetyl-

verbindung übergeführt. Dieselbe schmolz bei 124° — 125° und zeigte auch im übrigen alle Eigenschaften des β -Diacetyldioxims.

Ein Erhitzen des γ -Dioxims bis zum Schmelzen ist nicht einmal nöthig, um diese Umlagerung zu bewirken, dieselbe tritt vielmehr auch ein, wenn man das unbeständige Dioxim längere Zeit auf 130° — 140° erwärmt; ja, selbst die Temperatur von 100° ist für diesen Zweck ausreichend, und muss in diesem Falle das Erhitzen viele Stunden oder einige Tage fortgesetzt werden.

Ebenso leicht vollzieht sich die Umwandlung in alkoholischer Lösung. Es genügt, eine Lösung von γ -Dioxim in gewöhnlichem Alkohol mehrere Stunden auf dem Wasserbade zu kochen, um die Substanz in β -Dioxim zu verwandeln. Rascher verläuft der Vorgang, wenn man γ -Dioxim mit absolutem Alkohol im Rohr auf 100° erhitzt, in diesem Falle bildet sich neben dem β -Dioxim auch eine geringe Menge α -Dioxim.

Bemerkenswerth ist, dass der Uebergang der γ - in die β -Form auch stattfindet, wenn man eine wässrige alkalische Lösung des γ -Dioxims einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Säuert man die Flüssigkeit nach dieser Zeit an, so scheidet sich reines β -Dioxim aus. Diese Thatsache ist insofern auffallend, als man nach dem sonstigen Verhalten des neuen Dioxims die Bildung von Dioxim-anhydrid hätte erwarten sollen, wie ja z. B. auch das β -Naphtochinondioxim beim Erwärmen mit Alkali in sein Anhydrid übergeht.

Behandelt man endlich das γ -Dioxim mit dem Beckmann'schen Gemisch (Eisessig, Essigsäureanhydrid und Salzsäure) so tritt gleichfalls Umlagerung ein. Als eine derartige Lösung nach zweitägigem Stehen mit Wasser versetzt wurde, schied sich ein Körper aus, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt, 124° — 125° , und die sonstigen Eigenschaften des β -Diacetyldioxims zeigte.

Einwirkung von Salzsäure.

Erhitzt man das γ -Dioxim mit concentrirter wässriger Salzsäure im Rohr auf 100° , so wird es, wie seine beiden Isomeren, aber nur bei langer Dauer des Versuches, glatt in Benzil und salzsaures Hydroxylamin gespalten. Dies ist indessen keine primäre Reaction. Unterbricht man nämlich den Versuch rechtzeitig, so kann man sich davon überzeugen, dass das γ -Dioxim dabei zunächst in die β -Verbindung übergeführt wird, welche dann in bekannter Weise gespalten wird. Das auf diese Weise erhaltene β -Dioxim zeigte nach dem Auflösen in Alkali und Wiederausfällen durch Salzsäure den richtigen Schmelzpunkt 207° . Das als Spaltungsproduct auftretende Benzil wurde an seiner Krystallform, dem Schmelzpunkt 95° und der Violett-

färbung beim Kochen mit alkoholischem Kali erkannt, während das salzsaure Hydroxylamin in üblicher Weise mit Hilfe von Fehling'scher Lösung nachgewiesen wurde.

Säureester des γ -Dioxims.

Wie von den anderen beiden Dioximen des Benzils, wurden auch vom γ -Dioxim einige Säureester dargestellt, um zu zeigen, dass nicht physikalische, sondern echt chemische Isomerie vorliegt, welche auch in den Derivaten des Oxims erhalten bleibt.

Untersucht wurden der Acetyl-, Propionyl- und Isobutyrylester. Zur Gewinnung dieser Substanzen übergiesst man das γ -Dioxim mit etwa dem doppelten Gewicht des betreffenden Säureanhydrids, wobei sich das Oxim bei gewöhnlicher Temperatur unter merklicher Wärmeentwicklung allmählich auflöst. Man lässt die Lösungen über Nacht stehen und verreibt sie alsdann mit kaltem Wasser. Hierbei scheiden sich die Acetyl- und Propionylverbindung rasch als feste, weisse Substanzen aus, welche fast völlig reine Producte darstellen. Die Ausbeuten sind quantitativ. Die Isobutyrylverbindung bleibt dagegen, selbst wenn man mit einer Kältemischung kühlt und andauernd mit einem Glasstabe reibt, zunächst ölig. Zu ihrer Reinigung nimmt man das Oel in Aether auf und schüttelt denselben mit wässrigem Ammoniumcarbonat, um die überschüssige Buttersäure zu entfernen.

Das nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Oel behandelt man nochmals mit Ammoniumcarbonatlösung, giesst letztere dann ab und löst das Oel in kaltem Alkohol. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung scheidet sich dann der Körper in guten Krystallen aus. Auch die Acetyl- und Propionylverbindung reinigt man durch Umkrystallisiren aus kaltem Alkohol.

Das γ -Diacetylbenzildioxim krystallisirt in feinen, weissen Nadelchen, die bei 114° — 115° schmelzen. (Schmelzpunkt der α -Verbindung: 147° — 148° ; der β -Verbindung: 124° — 125° .) Der Körper ist unlöslich in Wasser, mässig löslich in kaltem Alkohol und Aether, sehr leicht in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Eisessig und Chloroform, schwer löslich dagegen in Ligoïn.

0.1484 g Substanz gaben 11.4 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 744 mm Druck.

Ber. für $C_{18}H_{16}N_2O_4$	Gefunden
N 8.64	8.76 pCt.

Das γ -Dipropionylbenzildioxim gleicht der Acetylverbindung in seiner äusseren Erscheinung sehr; der Schmelzpunkt liegt bei 86° bis 87° . (Schmelzpunkt der α -Verbindung: 103° — 104° ; der β -Verbindung: 121° .) Die Löslichkeitsverhältnisse der Substanz sind ungefähr dieselben wie die der Acetylverbindung.

0.2212 g Substanz gaben 15.45 ccm feuchten Stickstoff bei 17.5° und 758 mm Druck.

Ber. für C ₂₀ H ₂₀ N ₂ O ₄	Gefunden
N 7.96	8.07 pCt.

Das γ -Diisobutyrylbenzildioxim scheidet sich aus seiner alkoholischen Lösung in stark glänzenden mikroskopischen Prismen aus, welche constant, aber nicht ganz scharf bei 89°—92° schmelzen. (Schmelzpunkt der α -Verbindung: 121°—122°; der β -Verbindung: 88° bis 89°.) Obwohl die Schmelzpunkte der β - und der γ -Verbindung fast zusammenfallen, lassen sich die beiden Körper doch leicht durch ihr verschiedenes, gleich zu besprechendes Verhalten gegen Alkalien von einander unterscheiden. Die Substanz ist unlöslich in Wasser, mässig löslich in Ligroin, leicht in den übrigen Mitteln.

0.1699 g Substanz gaben 11.2 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 750.5 mm Druck.

Ber. für C ₂₂ H ₂₄ N ₂ O ₄	Gefunden
N 7.37	7.55 pCt.

Spaltung der Säureester. — Anhydrid.

Sehr wichtig und interessant ist die Spaltung, welche die Säureester des γ -Dioxims unter dem Einfluss von Alkali erleiden. Lässt man — wie wir es früher angegeben haben — die Säureester des α - oder β -Dioxims über Nacht mit gewöhnlicher Natronlauge stehen, so ist das Reactionsproduct eine weisse Masse, welche das Alkalisalz des zurückgebliebenen α - oder β -Dioxims darstellt. Auf Zusatz von Wasser gehen diese Salze bis auf Spuren in Lösung, und aus dem Filtrate wird durch Säuren das betreffende Oxim ausgefällt.

Ein durchaus anderes Verhalten zeigen die Ester des neuen Dioxims. Behandelt man diese Verbindungen — der Versuch wurde mit allen drei Säureestern mehrfach angestellt — in der eben angegebenen Weise, so erhält man gleichfalls als Reactionsproduct eine weisse Masse. Dieselbe löst sich jedoch auf Zusatz von Wasser nicht auf, und im Filtrat ruft ein Zusatz von Säure auch nicht die geringste Trübung hervor, ein Beweis, dass keine Spur des Oxims zurückgebildet ist. Das Reactionsproduct zeigt vielmehr die Eigenschaften, welche das früher von uns sowohl aus α -, wie aus β -Dioxim,

dargestellte Anhydrid der Dioxime,
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} = \text{N} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_5 - \text{C} = \text{N} \end{array} \text{O},$$
 besitzt,

denn es scheidet sich aus Alkohol in breiten, zum Theile gezackten, flachen Nadeln aus, die bei 94° schmelzen. Um jeden Zweifel an der Identität der auf verschiedenen Wegen erhaltenen Producte auszuschliessen, wurde in einer Probe der Substanz des Acetylesters des γ -Dioxims erhalten worden war, der Stickstoffgehalt bestimmt.

0.1550 g Substanz gaben 17.4 cc feuchten Stickstoff bei 17° und 748 mm Druck.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}NO_2$	Gefunden
N	12.61	12.81 pCt.

Die beschriebene Reaction ist in doppeltem Sinne von grosser Wichtigkeit. Einmal liefert die Thatsache, dass aus einem Säureester des γ -Dioxims durch Natronlauge bei gewöhnlicher Temperatur dasselbe Anhydrid entsteht, welches aus den anderen Dioximen gewonnen werden kann, den Beweis, dass dem γ -Dioxim dieselbe Structur zukommt, wie seinen Isomeren. Dann aber spricht diese leichte Anhydridbildung, deren das γ -Dioxim im Gegensatz zu den beiden anderen Oximen allein fähig ist, wie schon eingangs hervorgehoben worden ist, in gewichtiger Weise dafür, dass das γ -Dioxim diejenige Configuration des Benzildioxim-Materials darstellt, in welchem die beiden Isonitrosogruppen an correspondirenden Stellen (im Sinne unserer Formulirung »übereinander«) gelagert sind, Wasserabspaltung also besonders leicht stattfinden kann.

Auch auf anderem Wege lassen sich die Säureester des γ -Dioxims leicht in Anhydrid verwandeln. Erwärmt man z. B. eine alkoholische Lösung der Acetylverbindung kurze Zeit auf dem Wasserbade, so ist keine wesentliche Veränderung wahrzunehmen, setzt man aber die Digestion mehrere Stunden fort, so tritt vollständiger Zerfall der Verbindung in Dioximanhydrid einerseits und Essigsäureethylester andererseits ein. Dieselbe Spaltung erleiden auch die Säureester der isomeren Dioxime, doch muss man zu diesem Zwecke die alkoholischen Lösungen derselben im Rohr auf hohe Temperatur erhitzen.

Diese äusserst leichte Anhydridbildung findet übrigens nur dann statt, wenn das Di- γ -oxim aus seinen Verbindungen durch Spaltung entsteht, sich also im Entstehungszustande befindet. Die fertige Verbindung spaltet weniger leicht Wasser ab, doch kann man auch aus ihr das Anhydrid darstellen, und zwar auf demselben Wege, der bei isomeren Oximen zum Ziele führte, nämlich durch mehrstündiges Erhitzen mit Wasser im Rohr auf hohe Temperatur. Auch unter diesen Bedingungen erfolgt die Anhydridbildung bei dem γ -Dioxim am leichtesten, denn dasselbe wird z. B. bei 180° rasch und glatt in Anhydrid verwandelt, während α -Dioxim bei dieser Temperatur kaum Spuren, und β -Dioxim nur geringe Mengen Anhydrid liefert.

Oxydationsproduct.

Einen weiteren Beweis für die normale Constitution des γ -Dioxims liefert seine Oxydation. Fügt man, wie bei den isomeren Dioximen, zu einer stark verdünnten alkalischen Lösung des γ -Dioxims nicht ganz die dreifache Menge Kaliumferricyanid, so entsteht ein gelber

Niederschlag, der abgesaugt, ausgewaschen, einige Zeit in alkoholischer Lösung mit Thierkohle gekocht und schliesslich mehrfach aus demselben Lösungsmittel umkrystallisirt wird. Man erhält auf diese Weise die bekannten flachen, weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 113° – 114° , welche bei rascher Destillation in Phenylcyanat übergehen. Alle drei Dioxime liefern mithin, bei gewöhnlicher Temperatur oxydirt,

denselben um 2 Wasserstoffatome ärmeren Körper

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

ein Verhalten, das sich ungezwungen nur dann erklären lässt, wenn man allen drei Oximen, auch ihren Oximidogruppen, dieselbe Structur zuschreibt.

Bestimmung des Moleculargewichts.

Zur Ermittlung der Moleculargrösse des γ -Dioxims und seiner Derivate diente, wie in den analogen Fällen, die Raoult'sche Methode. Da das Moleculargewicht des α - und β -Dioxims an ihren Acetylverbindungen festgestellt worden war, wurde auch hier die Acetylverbindung untersucht. Die gefundenen Werthe weisen deutlich auf das einfache Moleculargewicht hin und schliessen die Annahme einer Polymerie völlig aus.

Der Erstarrungspunkt des angewandten Eisessigs lag bei 16.495° .

I. 0.639 g Substanz in 42.7 g Eisessig gaben eine Depression von 0.195° .

II. 1.046 g Substanz in 42.7 g Eisessig gaben eine Depression von 0.315° .

	Berechnet	Gefunden	
	für $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4$	I.	II.
Depressionscoëfficient	0.120	0.130	0.129
Moleculargewicht	324	299	303

Nachdem durch die im Vorstehenden mitgetheilte Untersuchung die Existenz eines dritten structurgleichen Dioxims des Benzils mit Sicherheit nachgewiesen worden ist, sind zur Zeit fünf Oxime des Benzils bekannt, nämlich drei Dioxime und zwei Monoxime. Der besseren Uebersicht halber mögen nachstehend die Schmelzpunkte dieser Körper sowie ihrer zugehörigen Acetylverbindungen zusammengestellt werden.

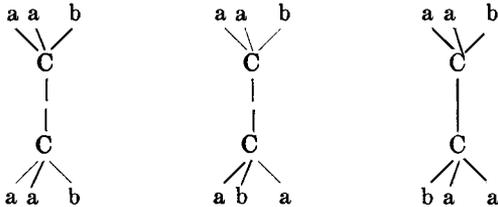
	Monoxim	Acetylmonoxim	Dioxim	Acetyldioxim
α	137° – 138°	61° – 62°	237°	147° – 148°
β	—	—	207	124 — 125
γ	113 — 114	78 — 79	164° – 166°	114 — 115

Wie man sieht, fehlt bis jetzt noch ein β -Monoxim, d. h. ein Monoxim, welches bei weiterer Behandlung mit Hydroxylamin das β -Dioxim vom Schmelzpunkt 207° liefert. Wie wir in unserer Abhandlung über zwei isomere Benzilmonoxime kurz erwähnten, liegen

bereits Andeutungen für die Existenz eines dritten Benzilmonoxims vor, und es wird daher unsere nächste Aufgabe sein, weitere auf die Auffindung und Darstellung dieser Verbindung gerichtete Versuche zu unternehmen.

Schlussbetrachtung.

Die vorstehend beschriebenen Isomerien erklären sich in ungezwungenster Weise durch unsere stereochemische Hypothese, welche in den Schemen



ihren Ausdruck findet. Dass derartige Isomerien sich gerade bei den Derivaten des Benzils, unter keinen Umständen aber bei den entsprechenden des Benzophenons zeigen, ist ein schwer wiegendes Argument zu Gunsten unserer Auffassung, nach welcher die Isomerie durch die räumliche Lage der mit dem Kohlenstoffpaar verbundenen Gruppen bedingt wird.

Offenbar aber giebt es in der Reihe der Oxime noch ganz andere Arten der Isomerie, welche mit den von uns untersuchten Fällen nichts gemein haben, bei denen der Grund der Verschiedenheit vielmehr auf abweichender Structur der stickstoffhaltigen Gruppen beruht. Eines der Beispiele für die letztere Art der Isomerie bieten nach den Versuchen von Beckmann¹⁾ die beiden isomeren Aldoxime des Bittermandelöls, welche, wie derselbe nachgewiesen hat, zwei verschieden constituirte Oximidgruppen besitzen. Bei Körpern, welche dem Benzil analog sind und daher für unsere Untersuchung in Betracht kommen (Acetoxime), ist eine derartige Isomerie indessen trotz sorgfältigsten Suchens niemals gefunden worden. Es ist daher wahrscheinlich, dass für das Zustandekommen dieser Isomerie der mit dem Kohlenstoffatome der Aldoximgruppe verbundene Wasserstoff,

$\text{C}_6\text{H}_5-\text{C} \begin{array}{l} \text{=} \text{N} \cdot \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{H} \end{array}$, wesentlich ist. In der That verschwindet die

Fähigkeit der Bildung solcher Isomeren, sobald man diesen Wasserstoff durch ein Alkyl ersetzt, denn das Acetophenon ist nach den

¹⁾ Diese Berichte XXII, 429.

Versuchen Beckmann's nicht mehr im Stande, zwei isomere Oxime zu liefern.

Allein ausser dieser Isomerie bestehen noch Verschiedenheiten von ganz anderer Natur, wie die Auffindung unserer basischen und nicht basischen Methyläther der Benzildioxime¹⁾, die Existenz isomerer Aether des Acetoxims (Beckmann²⁾), endlich die Erkenntniss des Bestehens isomerer Trialkylhydroxylamine (Walder³⁾, Behrend⁴⁾) zeigt. Die hier angedeuteten Facta bedürfen ohne Zweifel noch, bevor eine eingehende theoretische Discussion derselben möglich ist, einer gründlichen experimentellen Untersuchung. Wir wollen daher heute mit Bezug auf diese Thatsachen nur eine kurze Bemerkung anfügen.

Es giebt nur eine salpetrige Säure, aber es giebt zwei Arten von Alkylverbindungen derselben, die Nitrokörper und die Salpetrigsäureester.

Es giebt nur ein Hydroxylamin, aber es giebt isomere Tribenzylhydroxylamine.

Es giebt nur eine Art von Acetoximen, aber es giebt zwei Reihen von Alkyläthern derselben.

Während die erst erwähnte Isomerie ihre genügende Erklärung in der verschiedenen Bindungsweise der einzelnen Elemente der isomeren Verbindungen findet, indem die Alkylgruppe im einen Falle direct, im anderen dagegen durch Vermittelung eines Sauerstoffatoms mit dem Stickstoff in Verbindung steht, ist eine derartige Erklärungsweise doch in den anderen Fällen nicht möglich. Erwägt man aber, dass von den Tribenzylhydroxylaminen das eine basisch, das andere dagegen indifferent ist und sich derselbe Unterschied bei den Alkyläthern der Benzildioxime wiederholt, so wird man zu der Vermuthung gedrängt, dass diese Art der Isomerie auf das Vorkommen von einerseits dreiwertigem, andererseits fünfwerthigem Stickstoff zurückzuführen ist. In der That ist es leicht verständlich, dass ein

Trialkylhydroxylamin von der Formel $\text{N} \begin{matrix} \text{O}-\text{R} \\ \diagup \text{R} \\ \diagdown \text{R} \end{matrix}$, wie das Hydroxyl-

amin selbst, basischer Natur ist, während ein Isomeres desselben von der Structur $\text{N} \begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{(R)}_3 \end{matrix}$ sich nicht wohl mit Säuren zu verbinden im Stande sein wird. Eine ähnliche Annahme erscheint auch für die

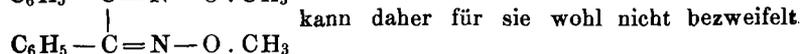
¹⁾ Ibid. XXI, 3514.

²⁾ Ibid. XXII, 439.

³⁾ Ibid. XIX, 1631.

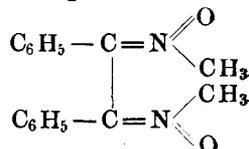
⁴⁾ Ibid. XXII, 386.

beiden Paare isomerer Methyläther des α - und β -Benzildioxims nicht ausgeschlossen. Die einen verbinden sich mit Salzsäure und erweisen sich als einfache Abkömmlinge der Oxime, indem sie durch Spaltung mit Salzsäure in Benzil übergeführt werden. Die Structur

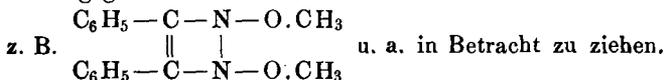


kann daher für sie wohl nicht bezweifelt werden. Ihre Isomeren sind dagegen nicht befähigt, sich mit Salzsäure zu verbinden; sie verhalten sich aber auch nicht den Oximen ähnlich, da sie durch hydrolytische Spaltung nicht in Benzil verwandelt, sondern vielmehr unter Bildung von Benzoësäure zerstört werden, während sie bei energischer Reduction (Jodwasserstoffsäure und Phosphor) glatt Dibenzyl liefern. Unter Zugrundelegung der obigen Betrachtungsweise wird man es als wohl möglich bezeichnen

dürfen, dass ihre Structur durch die Formel



wiedergegeben wird. Doch sind für sie auch andere Formeln, wie



Ein eingehendes experimentelles Studium wird die Berechtigung unserer Annahme zu prüfen haben. Heute lag uns nur daran, hervorzuheben, dass die neuen Arten von Structurisomeren, welche in der Reihe der Hydroxylaminderivate aufgefunden worden sind, durch wesentlich andere Ursachen bedingt sind, als die Isomerie der beiden Benzilmonoxime und der drei Benzildioxime, für welche, wie wir glauben, die von uns aufgestellte stereochemische Hypothese zur Zeit die geeignetste Erklärung gewährt.

Göttingen. Universitätslaboratorium.