

Wenn nun auch vorstehend beschriebene Beobachtung noch nicht den definitiven Beweis für die Richtigkeit meiner Ansicht über den Vorgang bei der Oxydation des Orthophenylendiamins liefert, dient sie derselben zweifellos als starke Stütze.

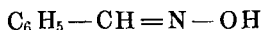
Freiburg i./B., im Juli 1889. Universitätslaboratorium.

**378. Karl Auwers und Victor Meyer:
Ueber die Oxime des Phenanthrenchinons¹⁾.**

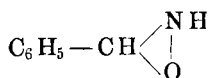
(Eingegangen am 12. Juli.)

Einleitung.

Unsere Untersuchungen über die Oxime des Benzils haben es sehr wahrscheinlich gemacht, dass in diesen Körpern structuridentische, stereochemisch isomere Verbindungen vorliegen. Den zunächst gegen unsere Auffassung erhobenen Bedenken konnten wir im Hinblick auf die von uns experimentell festgestellten Thatsachen keine Bedeutung zuerkennen, und wir sahen uns daher nicht veranlasst, näher auf dieselben einzugehen. Anderer Natur waren dagegen die Einwände, welche auf Grund der schönen Arbeiten R. Behrend's²⁾ über Benzylhydroxylamine und namentlich E. Beckmann's über die isomeren Benzaloxime gegen die Annahme einer stereochemischen Isomerie der Benziloxime geltend gemacht werden konnten. Die von Beckmann³⁾ erwiesene Thatsache, dass die Isomerie der beiden Benzaloxime auf der verschiedenen Structur ihrer Oximidgruppen beruht und ihren Ausdruck in den Formeln



und



findet, erschien uns in höchstem Grade beachtenswerth; wir führten indessen sogleich nach dem Erscheinen jener Abhandlung kurz aus⁴⁾, dass die Verhältnisse bei den Benziloximen anders

¹⁾ Der Königl. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen mitgetheilt am 11. Juli 1889.

²⁾ Diese Berichte XXII, 384, 613.

³⁾ Diese Berichte XXII, 429, 514.

⁴⁾ Diese Berichte XXII, 564.

liegen, und die für die Isomerie der Benzaldoxime zutreffende Erklärung nicht auf jene übertragen werden darf. Wir sind erfreut, aus der letzt erschienenen Arbeit E. Beckmann's¹⁾ zu ersehen, dass wir uns in voller Uebereinstimmung mit diesem Forscher befinden, welcher in der erwähnten Abhandlung einen weiteren, eleganten Beweis für die Structurverschiedenheit der Benzaldoxime beibringt, jedoch gleich uns die Isomerie der Benziloxime als auf durchaus anderer Ursache beruhend erkennt.

Um weiteres Material zur Prüfung unserer Theorie zu gewinnen, boten sich uns in erster Linie zwei Wege dar: eine directe und eine indirecte Beweisführung.

Einerseits durften wir erwarten, durch ein genaues Studium der Benzyläther der Benziloxime zu einem endgültigen Beweise dafür zu gelangen, dass in den isomeren Benziloximen structurverschiedene Oximidogruppen, wie sie die Benzaldoxime enthalten, nicht vorkommen.

Ueber die auf diesem Wege erhaltenen Ergebnisse wird in der folgenden Mittheilung von Auwers und Dittrich berichtet werden; hier sei nur bemerkt, dass sich die Resultate dieser Untersuchung durchweg im Einklang mit unseren Voraussetzungen befinden.

Der indirecte Beweis für die Richtigkeit unserer Annahme konnte erbracht werden, wenn es gelang zu zeigen, dass nur Ketone von ganz bestimmter Constitution unter denselben oder ähnlichen Bedingungen wie das Benzil den isomeren Benziloximen analoge, isomere Hydroxylaminderivate liefern, dass aber den übrigen Ketonen die Fähigkeit, derartige isomere Oxime zu bilden, abgeht. Isomere Ketoxime mit verschieden constituirten Oximidogruppen oder wenigstens Aether solcher Verbindungen — bekanntlich sind isomere freie Oxime von verschiedener Structur bis jetzt nur bei einem Aldehyd, dem Benzaldehyd nachgewiesen worden — werden nämlich voraussichtlich Ketone der verschiedensten Structur zu liefern vermögen, denn es ist nicht wahrscheinlich, dass die mit der Carbonylgruppe verbundenen verschiedenen Reste auf das Zustandekommen oder Nichtzustandekommen der beiden Gruppen $C=N-OH$, bezw.



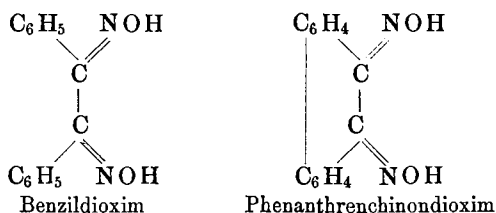
irgendwelchen erheblichen Einfluss ausüben. Umgekehrt ist die

Existenzfähigkeit stereochemisch isomerer Oxime naturgemäss an die Erfüllung einer ganzen Reihe von Bedingungen geknüpft, so dass nur eine beschränkte Anzahl von Ketonen befähigt sein wird, dieselben zu bilden, und man mit Wahrscheinlichkeit voraussagen kann, ob ein bestimmtes Keton Oxime, deren Isomerie derjenigen der Benziloxime entspricht, liefern wird oder nicht.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1531.

Zu diesem Zweck hat früher Hr. R. Stierlin¹⁾ die substituirten Benzile Anisil und *p*-Tolil untersucht und gezeigt, dass sich dieselben in Bezug auf Oximbildung genau wie das Benzil selbst verhalten, und andererseits haben wir²⁾ nachgewiesen, dass das Benzophenon, ein dem Benzil so nahestehender Körper, bei dem jedoch die Bedingungen für das Entstehen stereochemisch isomerer Derivate nicht gegeben sind, unter den beim Benzil erprobten Bedingungen kein zweites Oxim zu liefern vermag. Man konnte gegen die Beweiskraft des letzteren Versuches einwenden, dass ein Monoketon nicht ohne weiteres einem Diketon vergleichbar sei; es galt mithin, ein Diketon zu untersuchen, welches dem Benzil möglichst ähnlich ist, dessen Constitution dabei jedoch nach unserer Hypothese der Bildung stereochemisch isomerer Oxime nicht günstig ist, oder dieselbe gänzlich verhindert.

Ein Körper, der in dieser Beziehung vorzüglich geeignet erschien, den Prüfstein für die Richtigkeit unserer Annahme abzugeben, ist das Phenanthrenchinon. Benzil und Phenanthrenchinon sind chemisch nahe verwandte Körper: beide sind Orthodiketone, beide condensiren sich leicht mit Orthodiaminen, beide erleiden unter dem Einfluss von Alkali dieselbe merkwürdige Atomverschiebung zu Diphenyl- bzw. Diphenylenglycolsäure u. s. w. Ist mithin die Isomerie der Benziloxime in der Verschiedenheit ihrer Oximidogruppen begründet, so darf man mit grosser Wahrscheinlichkeit erwarten, denselben Verhältnissen bei den Oximen des Phenanthrenchinons zu begegnen. Anders wenn die Isomerie der Benziloxime eine stereochemische ist. Blickt man auf die Formeln z. B. der Dioxime beider Substanzen:



so bemerkt man, dass die beschränkte Drehbarkeit der centralen Kohlenstoffatome, auf welcher unserer Ansicht nach die Isomerie der Benziloxime beruht, im Phenanthrenchinon und seinen Abkömmlingen durch die Bindung zwischen den beiden Phenylgruppen aufgehoben oder doch zum mindesten sehr erschwert ist, da die beiden Benzolreste, welche im Benzil nicht unmittelbar zusammenhängen, im Phenanthrenchinon sowohl direct als auch durch Vermittelung der centralen Kohlenstoffatome mit einander verbunden und daher, in ähnlicher Weise wie zwei doppelt gebundene Kohlenstoffatome in

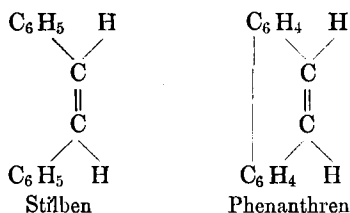
¹⁾ Diese Berichte XXII, 376.

²⁾ Diese Berichte XXII, 549.

gewissem Sinne in ihrer gegenseitigen Lage fixirt sind. Daher lässt unsere Theorie erwarten, dass das Phenanthrenchinon trotz seiner sonstigen grossen Aehnlichkeit mit dem Benzil im Gegensatz zu diesem unter den gleichen Bedingungen nur ein Monoxim, und nur ein Dioxim zu bilden vermag.

Die Thatsachen entsprechen vollkommen den Forderungen unserer Hypothese. Weder haben wir aus dem Phenanthrenchinon direct unter den verschiedensten Bedingungen, welche beim Benzil zur Entstehung isomerer Oxime führen, ein zweites Monoxim oder Dioxim erhalten können, noch haben wir vermocht, das Monoxim oder Dioxim des Phenanthrenchinons mit den üblichen Mitteln in isomere Verbindungen überzuführen.

Allerdings dürfen wir nicht unterlassen, auf einen Umstand hinzuweisen, welcher das Schlagende dieser Beweisführung etwas beeinträchtigt. v. Baeyer ¹⁾ hat nämlich vor Kurzem gezeigt, dass Stilben und Phenanthren, welche sich von einander ähnlich wie Benzil und Phenanthrenchinon unterscheiden:



sich gänzlich verschieden gegen Kaliumpermanganat verhalten. Während die Acetylengruppe des Stilbens augenblicklich von dem Oxydationsmittel angegriffen, und das Stilben in Benzaldehyd verwandelt wird, ist dieselbe Acetylengruppe durch die im Phenanthren erfolgte Ringschliessung gegen die Oxydation geschützt. Das Phenanthren wird von Kaliumpermanganat nicht angegriffen. Wir glauben indessen nicht, dass man aus diesem verschiedenen Verhalten der Gruppe $-\text{CH}=\text{CH}-$ in beiden Substanzen den Schluss ziehen darf, dass auch die Gruppe $-\text{CO}-\text{CO}-$ im Phenanthrenchinon einen anderen Charakter besitzt als im Benzil, denn abgesehen davon, dass die Aehnlichkeit zwischen letzteren beiden Substanzen eine weit grössere ist als diejenige zwischen Stilben und Phenanthren, bleiben ja gerade alle charakteristischen Eigenschaften der Orthodiketongruppe, durch welches das Benzil ausgezeichnet ist, bei dem Uebergang desselben in das Phenanthrenchinon erhalten. Hervorgehoben sei ausser den bereits oben angeführten Punkten hier besonders noch die Thatsache, dass das Monoxim des Phenanthrenchinons in normaler Weise die

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 251, 286.

Beckmann'sche Umlagerung erleidet, indem es sich bei der Einwirkung von Salzsäure in der Hitze in das isomere Diphenimid umlagert¹⁾.

Somit liefert das Verhalten des Phenanthrenchinons ein weiteres wichtiges Argument zu Gunsten unserer stereochemischen Hypothese, während die Annahme eines Vorkommens verschiedener Oximido-
gruppen in den Benziloximen das gegensätzliche Verhalten des Phenanthrenchinons und Benzils völlig unerklärt lassen würde.

Experimenteller Theil.

Phenanthrenchinonmonoxim.

Wir stellten uns zunächst das bekannte Monoxim des Phenanthrenchinons, $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4-\text{C}=\text{N}\cdot\text{OH} \\ | \qquad | \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{CO} \end{array}$, nach der Vorschrift von

H. Goldschmidt²⁾ durch Erhitzen von Phenanthrenchinon und der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins mit Alkohol auf dem Wasserbade dar. Schon die sehr gute Ausbeute an diesem Oxim deutete darauf hin, dass dasselbe das einzige Product der Reaction sei, und in der That konnten aus den Mutterlaugen nur noch geringe weitere Mengen desselben Körpers, jedoch keine Spur einer isomeren Verbindung, gewonnen werden. Der Schmelzpunkt, welcher bei 158° lag, sowie die sonstigen Eigenschaften stimmten mit den früheren Angaben überein; hervorgehoben sei, dass die Natriumverbindung, welche sich aus der Lösung des Oxims in heisser Natronlauge beim Erkalten in grünlich schimmernden Blättchen ausscheidet, in kaltem Wasser sehr schwer löslich ist.

Um zu sehen, ob bei niedrigerer Temperatur vielleicht ein anderes Product gebildet würde, wurde der Versuch bei gewöhnlicher Temperatur wiederholt. Gleiche Moleküle Phenanthrenchinon und salzsaures Hydroxylamin wurden zu einem innigen Gemisch verrieben, mit wenig Alkohol zu einem dicken Brei angerührt und mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Der Brei verwandelt sich hierbei allmählich in ein dichtes Haufwerk feiner Nadelchen, welche sich bei der Untersuchung als reines Monoxim vom Schmelzpunkt 158° erwiesen. Die Ausbeute war quantitativ; Nebenproducte waren nicht gebildet worden.

War ein zweites Monoxim des Phenanthrenchinons existenzfähig, so war nach den beim Benzil gemachten Erfahrungen die Bildung

¹⁾ Beckmann und Wegerhoff, Ann. Chem. Pharm. 252, 15.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2178. — Vergl. auch Beckmann und Wegerhoff, loc. cit.

desselben bei der Einwirkung von freiem Hydroxylamin auf das Keton, am besten in alkalischer Lösung, zu erwarten. Bei der Ausführung dieser Versuche stellte es sich heraus, dass ein Ueberschuss von Alkali, gleichgültig ob Aetznatron oder Soda verwandt wurde, in der Wärme tiefer gehende Zersetzungen hervorruft. Sofort nach dem Zusammenbringen der einzelnen Substanzen färbte sich das Gemenge schwarzgrün, und nach wenigen Augenblicken der Erwärmung erfolgte eine stürmische Gasentwicklung. Nach dem Ansäuern der Reactionsproducte wurden flockige, dunkle Massen erhalten, aus denen sich nur verhältnissmässig geringe Mengen des bereits erwähnten Monoxims isoliren liessen. Auch bei Vermeidung eines Ueberschusses von Alkali nahm die Reaction in der Wärme im Wesentlichen denselben Verlauf.

Bei gewöhnlicher Temperatur war die Reaction weniger stürmisch, doch trat auch hier auf Zusatz überschüssigen Aetznatrons eine schwarzgrüne Färbung und theilweise Verharzung ein, wogegen bei Anwendung von Soda eine glatte Umsetzung erfolgte. Bei letzteren Versuchen wurde das fein gepulverte Gemisch von 1 Molekül Phenanthrenchinon und 1 Molekül salzsaurem Hydroxylamin mit Alkohol zu einem dicken Brei verrührt, zu dem darauf allmählich unter Kühlung eine concentrirte wässrige Lösung von drei Molekülen Soda zugegeben wurden. Nach mehrtägigem Stehen hatten sich die Proben in dichte, röthlichgelbe Krystallgemenge verwandelt, welche nur mit verdünntem Alkohol ausgelaugt zu werden brauchten, um auf dem Filter nahezu reines Monoxim vom Schmelzpunkt 158° zu hinterlassen. Ein kleiner Theil des Phenanthrenchinons blieb in der Regel unangegriffen, irgend welche Nebenproducte konnten dagegen bei dieser Reaction nicht nachgewiesen werden.

Da man, wie aus diesen Versuchen hervorgeht, durch directe Einwirkung von Hydroxylamin auf Phenanthrenchinon unter den angegebenen Bedingungen zu keinem zweiten Monoxim gelangt, so blieb noch übrig zu versuchen, ob sich vielleicht durch dieselben Mittel, welche die unbeständigeren Formen der Benziloxime in deren stabilere Modificationen umwandeln, das Phenanthrenchinonmonoxim gleichfalls in eine isomere Verbindung überführen lassen würde. Als zu diesem Zwecke das Oxim mit absolutem Alkohol im Rohr mehrere Stunden auf 130° erhitzt worden war, erwies es sich, abgesehen von einer geringen Verharzung, unverändert, während das α -Benzilmonoxim schon bei 100° glatt in die γ -Modification verwandelt wird. Wurde die Versuchstemperatur auf $170-180^{\circ}$ gesteigert, so trat weitgehende Verharzung ein, ohne dass es gelang, neben unverändertem Ausgangsmaterial ein krystallisirtes Reactionsproduct zu fassen.

Ebensowenig lagert sich die Verbindung unter dem Einflusse des Beckmann'schen Gemisches — Eisessig, Essigsäureanhydrid und gasförmige Salzsäure — in ein stereochemisch isomeres Oxim um.

Man kann vielmehr das Phenanthrenchinonmonoxim Tage lang mit diesem Gemisch bei Zimmertemperatur stehen lassen, ohne dass die Substanz im geringsten verändert wird; ja, selbst bei andauerndem Erhitzen auf 100° tritt, wie Beckmann und Wegerhoff (loc. cit.) gefunden haben, nur eine theilweise Acetylierung des Oxims, jedoch keine Umlagerung ein. Bei 130° endlich wird das Phenanthrenchinon-

monoxim nach den genannten Autoren in Diphenimid, $\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{—CO} \\ | \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{—CO} \end{array} \rangle \text{NH}$,
 verwandelt; es tritt also in normaler Weise die von Beckmann an zahlreichen Oximen beobachtete merkwürdige Atomverschiebung ein.

Phenanthrenchinondioxim.

Nachdem alle Versuche, ein zweites Monoxim des Phenanthrenchinons zu gewinnen, ergebnisslos verlaufen waren, wandten wir uns der Darstellung von Dioximen dieses Ketons zu. Bislang war nur das Anhydrid eines Phenanthrenchinondioxims bekannt, welches H. Goldschmidt¹⁾ durch Erhitzen von Phenanthrenchinon, salzsaurem Hydroxylamin und etwas Salzsäure im Rohr auf 180° dargestellt hatte. Das Dioxim selbst erhält man nach Versuchen, welche Hr. R. Stierlin auf unseren Wunsch angestellt hat, grade wie das α -Benzildioxim, durch andauernde Digestion von fein gepulvertem Phenanthrenchinon mit einer Lösung von überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin in Alkohol auf dem Wasserbade. Die Bildung des Dioxims vollzieht sich sehr langsam; bei Verarbeitung von 10 g Phenanthrenchinon (1 Molekül) und 14 g salzsaurem Hydroxylamin (4 Moleküle) ist die Reaction erst nach etwa 30stündiger Digestion annähernd vollendet.

Das Reactionsproduct ist ein gelbes Krystallpulver, welches durch einmaliges Umkrystallisiren aus viel heissem Alkohol oder Eisessig rein erhalten wird.

Aus diesen Lösungsmitteln scheidet sich die Verbindung in mikroskopischen, gelben Prismen aus, deren Schmelzpunkt je nach der Art des Erhitzens etwas verschieden gefunden wird; bei mässig raschem Erhitzen schmilzt die Substanz nach vorheriger Bräunung bei etwa 202° .

Die Zusammensetzung des Körpers wurde durch die folgenden Analysen, welche Hr. Stierlin ausgeführt hat, festgestellt.

I. 0.1871 g Substanz gaben 0.4853 g Kohlensäure und 0.0735 g Wasser.

II. 0.2100 g Substanz gaben 20.4 ccm. feuchten Stickstoff bei 12° und 758 mm Druck.

III. 0.2115 g Substanz gaben 20.5 ccm feuchten Stickstoff bei $11^{\circ}.5$ und 761 mm Druck.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2178.

	Berechnet für $C_{14}H_{10}N_2O_2$	Gefunden			pCt.
		I.	II.	III.	
C	70.58	70.71	—	—	
H	4.20	4.38	—	—	»
N	11.77	—	11.50	11.55	»

Die Substanz ist unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Chloroform und Benzol, schwer in heissem Alkohol, Aether und Eisessig, mässig löslich in Schwefelkohlenstoff. In heisser Natronlauge löst sich der Körper mit gelber Farbe, beim Erkalten scheidet sich das schwer lösliche Natriumsalz in perlmutterglänzenden Blättchen aus. In Kalilauge ist das Dioxim dagegen auch in der Kälte leicht löslich. In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Dioxim wie das Monoxim mit blutrother Farbe.

Die Ausbeute an dieser Verbindung ist recht gut; aus den Mutterlaugen konnte neben weiteren Mengen der gleichen Substanz nur etwas Monoxim vom Schmelzpunkt 158° gewonnen werden, jedoch keine Spur eines zweiten Dioxims. Durch die Einwirkung überschüssigen salzsauren Hydroxylamins auf Phenanthrenchinon in der Wärme wird also nur ein Dioxim gebildet, während bekanntlich das Benzil unter denselben Bedingungen zwei Dioxime liefert.

Bei gewöhnlicher Temperatur lässt sich derselbe Versuch nicht durchführen. Als nämlich die Componenten in dem oben angegebenen Verhältniss mit Alkohol zu einem Brei verrieben und bei Zimmertemperatur stehen gelassen wurden, stellte es sich heraus, dass unter diesen Bedingungen die Reaction selbst bei wochenlangem Stehen nur bis zur Bildung des Monoxims fortschreitet; ein Dioxim konnte auf diese Weise nicht erhalten werden.

Bezüglich der Versuche mit Hülfe von überschüssigem freiem Hydroxylamin aus dem Phenanthrenchinon ein zweites Dioxim zu gewinnen, gilt genau das bei der Darstellung des Monoxims gesagte, indem in der Wärme weit gehende Zersetzung, in der Kälte und bei Anwendung von Soda dagegen glatte Bildung des bekannten Monoxims eintrat. Wie bei der Einwirkung des salzsauren Hydroxylamins blieb auch bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von freier Base und Alkali und wochenlanger Versuchsdauer bei gewöhnlicher Temperatur die Reaction bei der Bildung dieses Monoxims stehen.

Dagegen gelang es in verdünnter wässrig-alkalischer Lösung das Monoxim des Phenanthrenchinons wenigstens theilweise in Dioxim überzuführen. 1 g Monoxim wurde in überschüssiger heisser Natronlauge gelöst, und darauf die Lösung so stark mit Wasser verdünnt, dass sich beim Erkalten nichts ausschied. Alsdann wurden 2 g salzsaures Hydroxylamin zugefügt, und das Ganze mehrere Tage stehen gelassen. Beim Ansäuern schied sich ein gelber Niederschlag aus, der ein Gemisch zweier Substanzen bildete. Durch mehrfache Krystallisation aus Alkohol wurden

dieselben getrennt und rein dargestellt. Hierbei ergab es sich, dass der grössere Theil jenes Niederschlages aus unverändertem Monoxim bestand, während der Rest des Monoxims in ein bei 202° schmelzendes Dioxim umgewandelt war, welches auch in seinen sonstigen Eigenschaften völlig mit dem zuvor beschriebenen Dioxim übereinstimmte. Mithin wird durch freies wie durch salzsaures Hydroxylamin aus Phenanthrenchinon dasselbe Dioxim gebildet, neben welchem in keinem Falle nachweisbare Mengen eines isomeren Körpers entstehen.

Der Versuch, durch Erhitzen mit Alkohol das Phenanthrenchinondioxim umzulagern, bot von vornherein wenig Aussicht auf Erfolg, da schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur Anhydridbildung zu erwarten war. In der That wurde das Dioxim bereits durch mehrstündiges Erhitzen mit absolutem Alkohol auf 150° vollständig in sein Anhydrid verwandelt. Die Verbindung krystallisirte in langen, feinen, röthlichgelben Nadeln, welche bei $182-183^{\circ}$ schmolzen — 181° nach Goldschmidt — und von wässrigem Alkali selbst bei anhaltendem Kochen nicht angegriffen wurden. Als das Dioxim mit Alkohol 3—4 Stunden nicht über 130° erhitzt wurde, war die Anhydridbildung nur in geringem Maasse eingetreten, während die Hauptmasse des Dioxims sich als unverändert erwies. Ausser diesen beiden Substanzen konnte kein weiterer Körper in dem Reactionsproducte nachgewiesen werden.

Diacetylphenanthrenchinondioxim.

Im Hinblick darauf, dass α - und γ -Benzildioxim besonders leicht durch das Beckmann'sche Gemisch in die beständige β -Modification übergeführt werden, musste das Verhalten des Phenanthrenchinondioxims, welches in seinen Eigenschaften dem α -Benzildioxim ähnelt, diesem Reagens gegenüber von besonderer Wichtigkeit erscheinen.

3 g fein gepulvertes Dioxim wurden mit 30 g Eisessig und Essigsäureanhydrid (4:1) übergossen, worauf unter Kühlung bis zur Sättigung Salzsäuregas eingeleitet wurde. Es entstand zunächst allmählich eine klare, rothe Lösung, aus der sich bald glitzernde, gelbe Krystalle in reichlicher Menge auszuscheiden begannen, während sich gleichzeitig die Farbe der Lösung aufhellte. Nach zweitägigem Stehen wurden die Krystalle abfiltrirt; in der Mutterlauge befanden sich nur noch geringe Mengen derselben Substanz. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol war die Substanz rein.

Die Analyse ergab, dass der Körper die Diacetylverbindung eines Phenanthrenchinondioxims ist.

0.1583 g Substanz gaben 12.3 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 751 mm Druck.

Ber. für $C_{18}H_{14}N_2O_4$	Gefunden
N 8.70	8.95 pCt.

Die Acetylverbindung bildet gut ausgebildete, mikroskopische, schiefwinklige Krystalle, welche bei 184° schmelzen. Sie ist leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich löslich in Schwefelkohlenstoff, wenig in Alkohol, Eisessig, Aether und Ligroin, unlöslich in Wasser.

Um zu entscheiden, ob die Verbindung ein Derivat des Dioxims vom Schmelzpunkt 202° oder einer isomeren Verbindung sei, d. h. ob das Beckmann'sche Gemisch umlagernd gewirkt habe oder nicht, wurde eine Probe des Esters mit verdünnter wässriger Kalilauge verrieben, und das Gemisch über Nacht stehen gelassen. Auf Zusatz von Wasser blieb nur ein geringer Rückstand ungelöst, welcher abfiltrirt wurde und sich als unangegriffener Acetylcster erwies. Aus dem Filtrat wurde durch Salzsäure ein hellgelber Körper gefällt, der nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol alle Eigenschaften des oben beschriebenen Phenanthrenchinondioxims zeigte: er schmolz bei etwa 202° , krystallisirte in mikroskopischen Prismen, war schwer löslich in heissem Alkohol, löste sich in concentrirter Schwefelsäure mit rother Farbe und bildete ein perlmutterglänzendes, schwer lösliches Natriumsalz.

Durch das Beckmann'sche Gemisch wird also das Phenanthrenchinondioxim nur acetylirt, aber nicht umgelagert.

Vergleicht man die Ergebnisse der mitgetheilten Versuche mit den Thatsachen, welche wir beim Studium der Benziloxime festgestellt haben, so macht sich der Gegensatz in dem Verhalten des Benzils und des Phenanthrenchinons in überzeugender Weise geltend. Alle Mittel, welche die Bildung isomerer Benziloxime herbeiführen, versagen beim Phenanthrenchinon, und man darf aus dieser Thatsache wohl mit Recht schliessen, dass solche structuridentischen, stereochemisch isomeren Derivate des Phenanthrenchinons im Einklang mit unserer Hypothese entweder nicht existenzfähig sind, oder wenigstens unter den bisher erprobten Bedingungen nicht entstehen. Andererseits ist es sehr wohl möglich, ja wahrscheinlich, dass man auf anderen Wegen, z. B. durch Einwirkung des β -Benzylhydroxylamins auf Phenanthrenchinon zu Abkömmlingen structurverschiedener, isomerer Phenanthrenchinonoxime gelangen wird.

Nachschrift.

Im Begriffe, die vorstehende Abhandlung abzusenden, erhalten wir die im 10. Heft dieser Berichte veröffentlichte Arbeit E. Beckmann's¹⁾ über die Oxydation der isomeren Benzaldoxime. Die

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1588.

Thatsache, dass aus diesen beiden structurverschiedenen Körpern dasselbe Oxydationsproduct hervorgeht, ist von hervorragendem Interesse. Wir sind indessen der Ansicht, auf welche auch Beckmann selbst hinweist, dass die Verhältnisse bei den Benzildioximen anders liegen. Die Benzaloxime erleiden nämlich nach Beckmann mit ganz ungewöhnlicher Leichtigkeit Umwandlung in einander, welche zudem hier sowohl vom α - zum β -Oxim führt, als auch in umgekehrter Richtung verläuft; so genügt z. B. schon Stehenlassen unter Benetzung mit wenig Alkohol nach Beckmann, um das β -Oxim in die α -Verbindung zu verwandeln. Dem gegenüber ist doch das Verhalten der Benziloxime ein durchaus anderes. Rückwandlungen finden hier niemals statt, sondern alle Isomeren streben die eine, beständige Configuration anzunehmen, wie dies die stereochemische Auffassung erfordert.

Dass bei der Oxydation der so sehr leicht in einander übergehenden Benzaloxime ebenfalls zuvor Umwandlung des einen Isomeren in das andere eintritt, erscheint nach ihrem Gesamtverhalten begreiflich. Dagegen bedarf es, um α - in β -Benzildioxim überzuführen, eines Erhitzens mit Alkohol auf 170° oder der andauernden Einwirkung des Beckmann'schen Gemisches, und dennoch findet bei der — momentan verlaufenden — Oxydation Bildung desselben Productes statt.

Wir glauben daher, dass durch die neue Beobachtung jener eine, auf der Oxydation der Benzildioxime beruhende Punkt unserer Beweisführung nicht hinfällig wird, wenn er auch, wie wir gern zugeben, an Sicherheit verliert. Von irgend welchem Belang ist dies indessen heute nicht mehr, da durch die nachstehende Arbeit von Auwers und Dittrich die Structurgleichheit der Oximidogruppen in den Benzilmonoximen in endgültiger Weise festgestellt worden ist.

Göttingen. Universitätslaboratorium.