

379. K. Auwers und M. Dittrich: Ueber die Structur der Oximidogruppe in den isomeren Benzilmonoximen.

(Eingegangen am 12. Juli.)

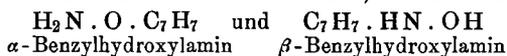
Einleitung.

Vor einiger Zeit¹⁾ machten Hr. Prof. V. Meyer und der Eine von uns an dieser Stelle einige kurze Angaben über verschiedene Benzyläther der Benziloxime, deren Studium begonnen war, um weitere Aufklärung über die Structurgleichheit oder -verschiedenheit der genannten Oxime zu gewinnen. Diese Untersuchung wurde damals wegen anderer Arbeiten unterbrochen; im Einverständniss mit Hrn. Prof. V. Meyer haben wir dieselbe wieder aufgenommen und sind dabei zu Ergebnissen gelangt, welche wir im Folgenden mittheilen wollen.

Bekanntlich ist es Beckmann²⁾ kürzlich gelungen, den völlig einwurfsfreien Nachweis dafür zu erbringen, dass die Isomerie der beiden Benzaloxime auf die verschiedene Structur ihrer Oximidogruppen zurückzuführen ist. Auch in diesem Falle waren es die Benzyläther der Oxime gewesen, deren eingehende Untersuchung den gewünschten Aufschluss gegeben hatte.

Beckmann hat den Beweis für die Structurverschiedenheit der Benzaloxime auf dreifache Weise geführt.

Erstens lieferten die beiden Oxime beim Erhitzen mit Salzsäure neben Benzaldehyd zwei verschiedene Benzylhydroxylamine. Behrend und Leuchs³⁾ wiesen darauf nach, dass diese beiden letzteren Verbindungen verschiedene Structur besitzen, welche den Formeln



entspricht.

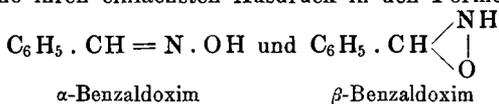
Zweitens konnte Beckmann umgekehrt durch Einwirkung dieser beiden verschiedenen Benzylhydroxylamine auf Bittermandelöl die Benzyläther der isomeren Benzaloxime synthetisch gewinnen.

Drittens endlich zeigten die Benzyläther der beiden Benzaloxime ein charakteristisch verschiedenes Verhalten gegenüber der Einwirkung von concentrirter Jodwasserstoffsäure, mit deren Hilfe, wie V. Meyer und Janny⁴⁾ schon vor Jahren gezeigt haben, die Constitution benzylirter Hydroxylamine ermittelt werden kann. Der Aether des α -Benzaloxims lieferte bei der Behandlung mit diesem Agens als einziges basisches Spaltungsproduct Ammoniak, während die Benzylgruppe in Form von Benzyljodid abgespalten wurde; aus dem Aether des β -Benzaloxims wurde dagegen in quantitativer Ausbeute Benzylamin erhalten.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 564. ²⁾ Diese Berichte XXII, 429, 514, 1531.

³⁾ Diese Berichte XXII, 613. ⁴⁾ Diese Berichte XVI, 167.

Hiermit war die Structurisomerie der beiden Benzaldoxime erwiesen, welche ihren einfachsten Ausdruck in den Formeln



fand.

Auf demselben Wege durfte man erwarten, zu einem unzweideutigen Beweise für oder gegen die Structurgleichheit der Benziloxime und ihrer Derivate zu gelangen. Wir haben uns bisher ausschliesslich mit der Untersuchung der beiden isomeren Benzilmonoxime beschäftigt, da die Verhältnisse bei diesen Verbindungen weniger complicirt sind als bei den Dioximen, und überdies die Derivate derselben bei weitem leichter zu gewinnen sind.

Gemäss dem oben mitgetheilten Beckmann'schen Beweise war es nothwendig, zunächst durch directe Benzylirung die Benzyläther der beiden Benzilmonoxime darzustellen, unter sorgfältiger Berücksichtigung der Nebenproducte, und das Verhalten dieser Verbindungen bei der hydrolytischen Spaltung sowie gegen Jodwasserstoffsäure zu prüfen. Ferner mussten die Einwirkungsproducte der isomeren Benzylhydroxylamine auf Benzil dargestellt, und die so gewonnenen Benzyläther mit den anderen verglichen, und ihre Structur in gleicher Weise ermittelt werden.

Der Ausführung dieser Versuche traten gewisse Schwierigkeiten entgegen. Vor allem lassen sich nämlich die Benziloxime und ihre Derivate viel schwieriger spalten als die entsprechenden Abkömmlinge der Benzaldoxime. Es gelang aus diesem Grunde nicht, durch hydrolytische Spaltung aus den verschiedenen Benzyläthern die zu Grunde liegenden Benzylhydroxylamine zu isoliren, sondern statt ihrer wurden stets nur die Producte einer weiter gehenden Zersetzung erhalten, aus denen nur indirect auf die Constitution der betreffenden Oximidogruppen geschlossen werden konnte.

Dagegen erwies sich die Jodwasserstoffsäure als ein ausgezeichnetes Reagens, um zu entscheiden, ob irgend ein Benzyläther ein Derivat des normalen oder des Iso-Benzylhydroxylamins sei. Erwärmt man nämlich eine kleine Probe der zu untersuchenden Substanz mit ein paar Tropfen gewöhnlicher Jodwasserstoffsäure, so entwickelt sich, falls die Verbindung ein Abkömmling des normalen Benzylhydroxylamins ist, nach wenigen Augenblicken der unverkennbare, furchtbare Geruch des Benzyljodids, welcher besonders deutlich hervortritt, wenn man die Probe mit etwas Wasser kocht. Leitet sich dagegen die Verbindung vom β -Benzylhydroxylamin ab, so wird auch bei andauerndem Erhitzen keine Spur Benzyljodid gebildet, und man bemerkt beim Kochen nur den Geruch von Jod. Diese Probe ist so empfindlich, dass zu ihrer Ausführung

kaum 1 mg Substanz nöthig ist, ein Umstand, der sie für die Untersuchung und Bestimmung von Nebenproducten, welche nur in geringer Menge auftreten, besonders werthvoll macht.

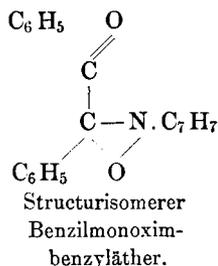
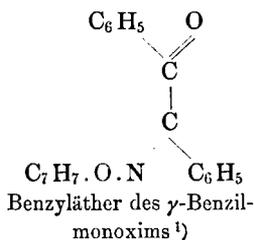
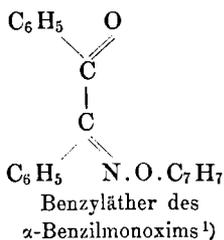
Das Ergebniss unserer Versuche ist im Wesentlichen folgendes:

Benzylirt man α - oder γ -Monoxim, so erhält man in guter Ausbeute aus jedem Oxim je einen schön krystallisirenden Benzyläther. Diese beiden Verbindungen zeigen gegen alle Reagentien dasselbe Verhalten und erweisen sich unzweifelhaft als Abkömmlinge des gewöhnlichen Benzylhydroxylamins. Dies beweist besonders der Umstand, dass beide Aether beim Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure mit gleicher Leichtigkeit Jodbenzyl abspalten.

Die Auffassung, dass der α - und der γ -Benzyläther sich vom gewöhnlichen Benzylhydroxylamin ableiten, wurde durch das Studium der Einwirkungsproducte der beiden isomeren Benzylhydroxylamine auf Benzil in erwünschtester Weise bestätigt.

Durch Behandlung von Benzil mit dem gewöhnlichen oder α -Benzylhydroxylamin entsteht nämlich, unter welchen Bedingungen man auch arbeiten mag, stets derselbe Benzyläther, welcher durch directe Benzylirung des γ -Monoxims gewonnen wird. Wendet man dagegen das β -Benzylhydroxylamin an, so entsteht nicht etwa der α -Benzyläther — wie es der Fall sein müsste, wenn die Isomerie der beiden Verbindungen auf derselben Ursache beruhte, wie diejenige der Benzaldoxime — sondern man erhält den Benzyläther eines wirklich structurisomeren Benzilmonoxims, welcher aber zum grossen Theil unter Abspaltung von 1 Mol. Wasser in eine zweite neue Verbindung übergeht. Diese, sowie der Benzyläther selbst, erweisen sich als echte Derivate des β -Benzylhydroxylamins, da sie mit Jodwasserstoffsäure kein Benzyljodid liefern.

Zur besseren Uebersicht mögen die Formeln der drei isomeren Benzyläther der Benzilmonoxime nebst ihrer Bildungsweise und ihren charakteristischen Eigenschaften hier noch einmal zusammengestellt werden:



¹⁾ Ob obige Formeln der α - und γ -Verbindung die richtigen, oder ob sie etwa mit einander zu vertauschen sind, kann nicht mit Sicherheit gesagt werden, ist aber im vorliegenden Fall ohne Bedeutung.

Entsteht durch:

Benzylirung des
 α -BenzilmonoximsBenzylirung des γ -Benzilmonoxims; Umlagerung des α -Benzilmonoximbenzyläthers; Einwirkung von gew. Benzylhydroxylamin auf Benzil.Einwirkung von β -Benzylhydroxylamin auf Benzil

Liefert mit Jodwasserstoffsäure:

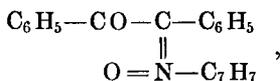
Benzyljodid

Benzyljodid

Kein Benzyljodid.

Alle beobachteten Thatsachen stehen mit einander im besten Einklang und beweisen, dass das α - und γ -Monoxim des Benzils Abkömmlinge ein und desselben Hydroxylamins sind; das völlig gleiche Verhalten ihrer Benzyläther unter einander, so wie der scharf ausgesprochene Gegensatz im Verhalten zu Jodwasserstoffsäure, in welchem diese beiden Verbindungen zu dem isomeren Derivate des Isobenzylhydroxylamins und dem Anhydroproduct stehen, lassen darüber keinen Zweifel mehr aufkommen.

Auch die Annahme von fünfwerthigem Stickstoff in dem α - oder γ -Benzyläther ist unzulässig, denn die Aether der Derivate eines solchen Hydroxylamins $O=N\equiv H_3$, müssen, wofern man nicht ungesättigte Valenzen zulassen will, das Alkyl in directer Bindung mit dem Stickstoffatom enthalten, womit, wie bemerkt, das Verhalten der beiden isomeren Aether im Widerspruch steht. Will man fünfwerthigen Stickstoff in Oximidgruppen annehmen, so könnte man nur für den mit β -Benzylhydroxylamin gewonnenen Benzyläther statt der oben gebrauchten andere Structurformeln aufstellen, wie z. B.



was für die hier in Rede stehende Frage ohne Belang ist.

Wie daher Beckmann mit völliger Sicherheit die Structurverschiedenheit der Benzaloxime bewiesen hat, glauben wir unsererseits einen weiteren gewichtigen Beweis für die von Hrn. Prof. V. Meyer angenommene stereochemische Isomerie der Benziloxime beigebracht zu haben, und es erscheint nach wie vor diese Hypothese als die einzige Erklärungsweise, welche allen beobachteten Thatsachen genügend Rechnung trägt und die verwickelten Isomererscheinungen der Benziloxime in befriedigender Weise zu erklären im Stande ist.

Experimenteller Theil.

Benzyläther des α -Benzilmonoxims.

Eine Lösung von 1 Molekül α -Benzilmonoxim und 1 Atom Natrium in absolutem Alkohol wurde mit 1 Molekül Benzylchlorid versetzt und etwa eine Stunde auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Die anfangs dunkelgelbroth gefärbte Flüssigkeit nahm allmählich eine hellgelbe Farbe an, während sich gleichzeitig reichliche Mengen weisser Krystalle abschieden. Nach Beendigung der Reaction wurde der Alkohol zum Theil verdunstet, wobei sich die Menge der ausgeschiedenen Krystalle noch vermehrte. Dieses Product, ein Gemenge von Kochsalz und organischer Substanz wurde abgesaugt, durch Waschen mit wenig Alkohol von der Mutterlauge befreit, darauf kurze Zeit mit Wasser digerirt, abermals abgesaugt und mit Wasser bis zum Verschwinden der Chlorreaction gewaschen. Die zurückgebliebenen weissen Krystalle, deren Gewicht ungefähr dem des angewandten Oxims gleichkam, waren nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol völlig rein und schmolzen constant bei 94° .

Der Analyse zufolge war die Substanz der erwartete Benzyläther des α -Benzilmonoxims.

I. 0.1977 g Substanz gaben 0.5783 g Kohlensäure und 0.0951 g Wasser.

II. 0.2202 g Substanz gaben 9.2 ccm feuchten Stickstoff bei 21° u. 749 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_{21}H_{17}NO_2$	I.	II.
C	80.00	79.77	— pCt.
H	5.40	5.35	— »
N	4.44	—	4.69 »

Der Körper krystallisirt aus heissem Alkohol in derben, schiefwinkligen Prismen, ist sehr schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heissem, ebenso verhält er sich gegen Ligroin und Eisessig, ziemlich leicht löst er sich schon in der Kälte in Benzol, Aether und Chloroform. Mit Salzsäure verbindet sich die Substanz nicht.

Aus den alkoholischen Mutterlaugen, welche einen öligen Rückstand hinterliessen, wurden geringe Mengen einer hochschmelzenden Verbindung erhalten. Da dieselbe jedoch stickstofffrei war, also für den Zweck dieser Untersuchung kein directes Interesse bot, haben wir dieselbe vorläufig nicht weiter untersucht.

Nachweisbare Mengen irgend einer isomeren Verbindung waren in den Mutterlaugen nicht vorhanden.

Benzyläther des γ -Benzilmonoxims.

Die Benzylirung des γ -Benzilmonoxims wurde genau in der gleichen Weise ausgeführt, und auch in diesem Falle eine in Alkohol schwer lösliche Krystallmasse als Hauptproduct der Reaction erhalten.

Nach dem Umkrystallisiren schmolz dieser Benzyläther constant bei 114°.

Analyse:

I. 0.2049 g Substanz gaben 0.6036 g Kohlensäure und 0.1044 g Wasser.

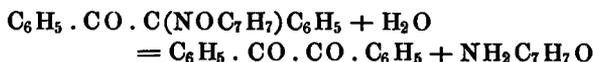
II. 0.2397 g Substanz gaben 9.7 ccm feuchten Stickstoff bei 19° und 749 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden	
	für C ₂₁ H ₁₇ N O ₂	I.	II.
C	80.00	80.34	— pCt.
H	5.40	5.66	— »
N	4.44	—	4.58 »

Der Körper bildet schöne, derbe, zugespitzte Prismen; seine Löslichkeitsverhältnisse sind dieselben wie die der α -Verbindung. Auch diese Substanz verbindet sich nicht mit Salzsäure. Wie bei der Benzylirung des α -Benzilmonoxims trat als Nebenproduct der Reaction neben öligen Substanzen ein hochschmelzender, stickstofffreier Körper auf, während das Suchen nach einem isomeren Benzyläther erfolglos blieb.

Spaltung der beiden Benzyläther durch Salzsäure.

Um näheren Aufschluss über die Constitution der beiden isomeren Benzyläther zu gewinnen, wurden dieselben zunächst der Spaltung durch concentrirte Salzsäure unterworfen. Nach der Gleichung



durfte man als Producte dieser Spaltung einerseits Benzil, andererseits entweder in beiden Fällen das gleiche, oder zwei verschiedene Benzylhydroxylamine erwarten. Die beiden Aether erwiesen sich indessen der Einwirkung der Salzsäure weit weniger zugänglich als z. B. die entsprechenden Aether der Benzaloxime, in Folge dessen die Reaction einen weniger glatten Verlauf nahm.

1. Benzyläther des α -Benzilmonoxims.

Kocht man die α -Verbindung mit concentrirter wässriger Salzsäure im offenen Gefäss, so bleibt dieselbe selbst bei längerer Dauer des Versuches unverändert. Eine Probe des Aethers wurde deshalb mehrere Stunden mit Salzsäure im Rohr auf 100° erhitzt. Das Product der Reaction war eine anscheinend geschmolzen gewesene und dann wieder krystallinisch erstarrte Masse, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmelzpunkt des γ -Benzilmonoxim-Benzyläthers, 114°, zeigte und sich auch in allen übrigen Eigenschaften vollständig identisch mit dem genannten Körper erwies.

Unter den erwähnten Bedingungen findet also eine vollständige Umlagerung des α -Aethers in die γ -Verbindung statt.

Es war mithin nur nöthig, den Verlauf der Spaltung bei dem γ -Benzyläther weiter zu verfolgen.

2. Benzyläther des γ -Benzilmonoxims.

Wie sich schon aus dem eben Mitgetheilten ergibt, wirkt Kochen mit Salzsäure auf die γ -Verbindung ebenfalls nicht ein, ebenso wenig kürzeres Erhitzen auf 100° mit Salzsäure im Rohr. Wurde das Rohr 20 Stunden auf diese Temperatur erhitzt, so zeigte eine schwache Gelbfärbung der ursprünglich weissen Krystalle den Beginn der Spaltung an. Wurde das Erhitzen sehr lange, bis zu 200 Stunden, fortgesetzt, so enthielt die Röhre ein auf der Salzsäure schwimmendes Oel, welches stark nach Benzylchlorid roch und beim Reiben zu einer halbfesten Masse erstarrte. Die Substanz wurde abfiltrirt, das Benzylchlorid durch Pressen zwischen Fliesspapier entfernt, und darauf die zurückbleibende Krystallmasse aus Alkohol umkrystallisirt. Es schieden sich nadelförmige Krystalle aus, welche bei 95° schmolzen und beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge eine tiefe Violettfärbung gaben, also Benzil waren. Daneben konnten kleine Mengen Benzoësäure nachgewiesen werden.

Das salzsaure Filtrat hinterliess nach dem Ein dampfen einen festen Rückstand, welcher Fehling'sche Lösung in der Kälte stark reducirte. Derselbe erwies sich bei näherer Untersuchung bis auf Spuren von Benzoësäure frei von organischer Substanz und bestand aus einem Gemisch von salzsaurem Hydroxylamin und Salmiak; weder die Blättchen des α -Benzylhydroxylamins, noch die Nadeln der β -Verbindung konnten aufgefunden werden.

Der γ -Benzyläther war also bei der Reaction in Benzil, Benzylchlorid, Benzoësäure, salzsaures Hydroxylamin und Salmiak gespalten.

War mithin auch nicht das gewünschte Spaltungsproduct, Benzylhydroxylamin, erhalten worden, so bewies doch die reichliche Bildung von Benzylchlorid, dass der fragliche Aether ein Derivat des α -Benzylhydroxylamins $\text{NH}_2 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_7\text{H}_7$ ist, denn nur aus derartigen Verbindungen kann die Benzylgruppe leicht abgespalten werden.

Dieses Ergebniss steht übrigens im Einklang mit den Angaben, welche Beckmann¹⁾ über die Spaltung des Benzyläthers des α -Benzaloxims macht. Diese Verbindung zerfällt nämlich, wenn man nicht ganz bestimmte Bedingungen einhält, in analoger Weise in Benzaldehyd, Benzylchlorid und Salmiak.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 437.

Versuchte man die Spaltung des Benzyläthers des γ -Benzilmonoxims bei höherer Temperatur, z. B. bei 110—120° in kürzerer Zeit auszuführen, so nahm die Reaction genau denselben Verlauf.

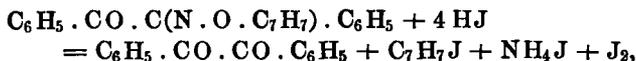
Verhalten der beiden Benzyläther gegen Jodwasserstoffsäure.

In Anbetracht dessen, dass die Spaltung der beiden Aether durch Salzsäure keinen glatten Verlauf genommen hatte, war das Verhalten dieser Substanzen gegen Jodwasserstoffsäure von besonderer Wichtigkeit.

Beide Verbindungen verhalten sich diesem Agens gegenüber völlig gleich, indem beide bereits bei gelindem Erwärmen mit gewöhnlicher Jodwasserstoffsäure (Siedepunkt 127°) reichliche Mengen von Jodbenzyl abscheiden. Wie V. Meyer und Janny¹⁾ seinerzeit gezeigt, und Beckmann¹⁾, sowie Behrend¹⁾ neuerdings bestätigt haben, liefert diese Thatsache den Beweis dafür, dass die Benzylgruppe nicht direct, sondern durch Vermittelung des Sauerstoffatoms mit dem Stickstoff verbunden ist. Befände sich nämlich die Benzylgruppe in directer Bindung mit dem Stickstoffatom, so müsste bei der Einwirkung der Jodwasserstoffsäure Benzylamin entstehen, welches bekanntlich durch diese Säure selbst bei 200° nicht weiter verändert wird.

Um den Nachweis zu liefern, dass alles Benzyl als Jodid abgespalten, und neben dem Ammoniak keine Spur Benzylamin gebildet wird, wurde von beiden Aethern je 1 g etwa $\frac{1}{2}$ Stunde mit starker Jodwasserstoffsäure gekocht, das entstandene Benzyljodid mit Aether extrahirt, die Flüssigkeit mit Alkali übersättigt, und darauf die flüchtigen Producte durch Destillation übergetrieben und in verdünnter Salzsäure aufgefangen. In beiden Fällen wurde aus der stark concentrirten vorgelegten Flüssigkeit durch Platinchlorid ein gelber Niederschlag gefällt, welcher frei von organischer Substanz war und sich auch bei der mikroskopischen Prüfung als reiner Platinsalmiak erwies.

Beide Benzyläther werden also von Jodwasserstoffsäure im Sinne der folgenden Gleichung zersetzt:



und beide Verbindungen leiten sich mithin vom α -Benzylhydroxylamin ab.

Umwandlung der α -Verbindung in die γ -Verbindung.

Es ist bereits erwähnt, dass der Benzyläther des α -Monoxims beim Erhitzen mit concentrirter wässriger Salzsäure im Rohr in die

¹⁾ l. c.

γ -Verbindung umgewandelt wird. Noch leichter und glatter vollzieht sich der Process, wenn man die Salzsäure in Gasform anwendet.

Leitet man in eine durch Eis gekühlte ätherische Lösung des α -Benzyläthers längere Zeit trockenes Salzsäuregas ein, so hinterbleibt nach dem Verdunsten des Aethers fast reiner γ -Benzyläther. Das Product zeigt nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol den richtigen Schmelzpunkt der γ -Verbindung 114° , sowie alle übrigen Eigenschaften derselben.

Es ist bemerkenswerth, dass derselbe Process, welcher das α -Benzaldoxim in das structurverschiedene β -Benzaldoxim überführt, hier den Benzyläther eines Ketoximes in eine structuridentische, stereochemisch isomere Verbindung umwandelt.

Behandelt man den Benzyläther des γ -Monoxims in gleicher Weise, so bleibt er, wie zu erwarten war, unverändert.

Erhitzen mit Alkohol selbst auf 200° vermag den α -Aether nicht in die γ -Verbindung umzulagern.

Es zeigt sich also, dass die γ -Modification der beiden Aether die beständigere ist, in welche die andere bei energischen Eingriffen übergehen kann, genau entsprechend dem Verhalten der freien Oxime.

Benzylirung der Benzilmonoxime nach der Methode von Japp und Klingemann.

Bei der Benzylirung der beiden Benzilmonoxime wurde, wie bereits angegeben ist, aus jedem dieser Körper nur ein Benzylderivat erhalten, während bei der Methylierung der Benzildioxime nach der Methode von Japp und Klingemann bekanntlich neben den Methyläthern anders constituirte Isomere derselben entstehen.

Beckmann ¹⁾ hat hervorgehoben, dass letzteres vielleicht an der Methode der Aetherificirung liegen könne. In der That erhielt er, als er Benzaldoxim nach der Methode von Japp und Klingemann ²⁾ benzylirte, neben dem normalen Reactionsproduct, dem α -Aether, geringe Mengen der β -Verbindung, und ebenso entstanden bei der gleichen Benzylirung des Acetoxims zwei Benzyläther desselben.

Die Benzylirung der Benzilmonoxime wurde daher ein zweites Mal zum Vergleich nach der erwähnten Methode vorgenommen. Nach Beckmann's Beobachtung war zu erwarten, dass nunmehr, ausser den vorher beschriebenen normalen Benzyläthern, als Nebenproduct kleine Mengen von Derivaten des β -Benzylhydroxylamins entstehen würden. Dies in der That der Fall. Man erhält zwar auch jetzt in reichlicher Menge die normalen Benzyläther der Oxime; allein in ganz kleiner, immerhin aber sicher nachweisbarer Menge, entsteht

¹⁾ Diese Berichte XXII, 439.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 247, 201.

daneben aus beiden Oximen das in der Einleitung erwähnte Anhydroderivat des structurisomeren Benzyläthers, welches, wie dort erwähnt, sich vom β -Benzylhydroxylamin ableitet.

1. Benzylirung von α -Benzilmonoxim.

Zu einer alkoholischen Lösung von 1 Molekül α -Benzilmonoxim und 2 Molekülen Benzylchlorid, welche auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt wurde, liess man 2 Moleküle Natriumalkoholat im Verlaufe mehrerer Stunden hinzutropfen. Sodann wurde zur Entfernung des unangegriffenen Benzylchlorids und des Benzylalkohols Wasserdampf durch die Flüssigkeit geleitet. Hierbei schied sich im Destillationskolben ein Oel ab, welches in Aether aufgenommen wurde. Beim Verdunsten des Aethers hinterblieb eine weisse Krystallmasse, welche von der Mutterlauge abgesaugt und mit Alkohol gewaschen sich als der bereits beschriebene, bei 94° schmelzende, normale Benzyläther des α -Benzilmonoxims erwies. Die Ausbeute an diesem Product war indessen erheblich geringer als nach der zuerst angewandten Methode.

Aus den eingedampften Mutterlaugen konnten sehr geringe Mengen eines in Nadeln krystallisirenden, stickstoffhaltigen Körpers isolirt werden, welcher nach mehrfachem Umkrystallisiren constant bei 114° schmolz.

Von dem bei derselben Temperatur schmelzenden Benzyläther des γ -Benzilmonoxims unterschied sich die Verbindung durch ihre Fähigkeit sich mit concentrirter Salzsäure zu verbinden.

2. Benzylirung von γ -Benzilmonoxim.

Derselbe Versuch wurde in der gleichen Weise mit dem γ -Monoxim durchgeführt und lieferte ein völlig analoges Ergebnis. Auch hier konnten neben dem normalen Product der Reaction, dem bei 114° schmelzenden Benzyläther des γ -Benzilmonoxims, aus den eingedampften Mutterlaugen sehr geringe Mengen der gleichen, eben erwähnten basischen Verbindung vom Schmelzpunkt 114° gewonnen werden.

Dieser letztere Körper ist identisch mit dem wiederholt erwähnten Anhydroproducte, welches aus β -Benzylhydroxylamin und Benzil entsteht (vergl. unten), und ist ein echtes Derivat des β -Benzylhydroxylamins.

Die Benzylirung nach der Methode von Japp und Klingemann verläuft mithin bei den Benzilmonoximen in derselben Weise wie nach Beckmann bei dem Benzaldoxim, indem neben den Hauptproducten der Reaction geringe Mengen strukturverschiedener Substanzen gebildet werden, welche Derivate des β -Benzylhydroxylamins sind.

Durch die mitgetheilten Versuche wird bereits zur Genüge dargethan, dass in den beiden isomeren Benzilmonoximen structuriden-

tische Derivate des α -Benzylhydroxylamins vorliegen. Es war indessen wünschenswerth, den Beweis dafür auch auf dem Wege der Synthese zu erbringen und zugleich womöglich structurverschiedene Isomeren jener Aether darzustellen, um deren abweichendes Verhalten kennen zu lernen und mit dem der normalen Benzyläther vergleichen zu können. Aus diesem Grunde wurde die Einwirkung von α - und β -Benzylhydroxylamin auf Benzil untersucht.

Einwirkung von α -Benzylhydroxylamin auf Benzil.

1 Molekül Benzil wurde in Alkohol gelöst, zu der erkalteten Flüssigkeit 1 Molekül salzsaures α -Benzylhydroxylamin hinzugegeben und die Lösung bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Am nächsten Tage hatte eine Abscheidung von Krystallen stattgefunden, deren Schmelzpunkt bei 114° lag. Dieselben erwiesen sich in jeder Beziehung identisch mit dem durch Benzylirung von γ -Benzilmonoxim erhaltenen Benzyläther.

Das alkoholische Filtrat wurde bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet; der Rückstand enthielt neben unverändertem Benzil, welches durch seinen Schmelzpunkt (95°) und sein Verhalten gegen alkoholisches Kali deutlich nachgewiesen werden konnte, geringe Mengen langer, nadelförmiger, weisser Krystalle, welche bei etwa 175° schmolzen. Dieselben waren stickstofffrei und wurden, da sie für den Zweck unserer Untersuchung ohne Bedeutung waren, nicht näher untersucht.

Derselbe Versuch wurde bei Wasserbadtemperatur wiederholt. Beim Erkalten der Flüssigkeit schieden sich derbe Krystalle vom Schmelzpunkt 114° aus, welche ohne Mühe gleichfalls als der Benzyläther des γ -Benzilmonoxims erkannt wurden. Die Ausbeute war in diesem Falle quantitativ. Nebenproducte hatten sich bei der Reaction nicht gebildet.

Es wurde nun geprüft, ob bei Gegenwart von Alkali, d. h. bei Anwendung der freien Base statt des salzsauren Salzes des α -Benzylhydroxylamins, die Reaction vielleicht in der Weise verlief, dass an Stelle des γ -Benzyläthers die α -Verbindung gebildet würde.

Zu einer alkoholischen Lösung von 1 Molekül Benzil wurden in der Kälte 1 Molekül α -Benzylhydroxylamin und 3 Moleküle Aetznatron, in wenig Wasser gelöst, hinzugegeben, und die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die Flüssigkeit färbte sich bei dem Zusatz des Alkali tief gelbroth. Am nächsten Tage war sie heller geworden, und es hatten sich daraus glänzende Krystalle abgeschieden, welche sich durch ihren Schmelzpunkt 114° und ihre sonstigen Eigenschaften ebenfalls als der Benzyläther des γ -Benzilmonoxims zu erkennen gaben. Ausser diesem Product konnte nur noch unverändertes Benzil gewonnen werden.

Einwirkung von β -Benzylhydroxylamin auf Benzil.

Eine alkoholische Lösung von 1 Molekül Benzil wurde in der Kälte mit 1 Molekül salzsaurem β -Benzylhydroxylamin — nach Beckmann aus dem Benzyläther des β -Benzaldoxims durch Erhitzen mit Salzsäure gewonnen — versetzt und sich selbst überlassen.

Als die Flüssigkeit am nächsten Tage in Wasser gegossen wurde, schied sich ein hellgelb gefärbter Körper ab, der aus unverändertem Benzil bestand; irgend welche Einwirkung hatte nicht stattgefunden.

Ebensowenig reagierten Benzil und salzsaures β -Benzylhydroxylamin auf einander, als gleiche Moleküle derselben in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade digerirt oder andauernd im Rohr auf 100° erhitzt wurden.

Es stimmt dies mit einer Angabe von Beckmann ¹⁾ überein, welcher bemerkt, dass β -Benzylhydroxylamin auf Benzil nur in alkalischer Lösung zu wirken scheine.

Anhydroverbindung $C_{27}H_{15}NO$.

Bei höherer Temperatur, im Rohr bei 130° , fand indessen doch eine Reaction zwischen dem Benzil und dem salzsauren β -Benzylhydroxylamin statt. Zu dem Inhalt des Rohres wurde tropfenweise Wasser hinzugefügt; dabei schieden sich Krystalle ab, welche nach mehrmaligem Umkrystallisiren constant bei 114° schmolzen. Die Ausbeute an diesem Product war nur mässig.

Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

- I. 0.1440 g Substanz gaben 0.4508 g Kohlensäure und 0.0693 g Wasser.
- II. 0.1610 g Substanz gaben 0.5005 g Kohlensäure und 0.0794 g Wasser.
- III. 0.2346 g Substanz gaben 0.7283 g Kohlensäure und 0.1116 g Wasser.
- IV. 0.1833 g Substanz gaben 0.5727 g Kohlensäure und 0.0838 g Wasser.
- V. 0.1611 g Substanz gaben 6.9 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 751 mm Druck.

Ber. für $C_{21}H_{15}NO$		Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	84.84	85.33	84.78	84.67	85.22	— pCt.
H	5.05	5.35	5.48	5.29	5.08	— »
N	4.71	—	—	—	—	4.82 »

Die gefundenen Zahlen stimmen, wie man sieht, auf die Formel eines Benzilmonoximbenzyläthers — 1 Molekül H_2O :



Aus Alkohol krystallisirt die Substanz in breiten, flachen Nadeln; dieselben sind in kaltem Alkohol mässig, in Aether leicht löslich.

¹⁾ Diese Berichte XXII, 440.

Mit concentrirter Salzsäure verbindet sich der Körper zu einem Chlorhydrat, welches durch Wasser bereits in der Kälte wieder zersetzt wird.

In welcher Weise die Wasserabspaltung aus dem vermuthlich zuerst entstandenen Benzyläther eines isomeren Benzilmonoxims erfolgt ist, lässt sich vorläufig noch nicht sagen, wahrscheinlich ist indessen hierbei auch die zweite Carbonylgruppe des Benzils in Mitleidenschaft gezogen, da salzsaures Hydroxylamin selbst im Rohr bei 130° nicht auf den Körper einwirkt.

Die Substanz ist, wie schon gesagt, identisch mit dem Körper, welcher in sehr kleiner Menge als Nebenproduct bei der Benzylirung des α - und γ -Benzilmonoxims nach der Methode von Japp und Klingemann erhalten wird.

Neben diesem Körper entstehen sehr geringe Quantitäten eines hochschmelzenden, in Aether unlöslichen, stickstoffhaltigen Productes, welches indessen aus Mangel an Material nicht analysirt werden konnte.

Einen ähnlichen Verlauf nahm die Reaction, wenn β -Benzylhydroxylamin in alkalischer Lösung auf das Benzil einwirkte.

Zu 1 Molekül Benzil in Alkohol wurden 1 Molekül salzsaures β -Benzylhydroxylamin und 3 Moleküle Aetznatron hinzugegeben. Die Flüssigkeit trübte sich und färbte sich rasch dunkel rothgelb. Nach etwa 12stündigem Stehen wurde die heller gewordene Flüssigkeit in Wasser gegossen. Es schied sich dabei ein gelbes Oel ab, welches in Aether aufgenommen wurde. Nach dem Verdunsten des Aethers hinterblieb ein gelb gefärbtes Oel, welches beim Verreiben mit absolutem Alkohol und wenig concentrirter wässriger Salzsäure allmählich krystallinisch erstarrte.

Die abgesogene Krystallmasse wurde durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Es wurden auf diese Weise flache Nadeln erhalten, welche sich als identisch erwiesen mit dem vorher beschriebenen Anhydroproduct vom Schmelzpunkt 114°.

Ausser dieser Verbindung konnten aus den öligen Mutterlaugen nur noch sehr geringe Mengen eines Körpers erhalten werden, welcher sich nicht mit Salzsäure verbindet.

Derselbe Versuch wurde dahin abgeändert, dass statt des grossen Ueberschusses von Aetznatron zu der Lösung von Benzil und salzsaurem β -Benzylhydroxylamin wenig mehr als die berechnete Menge Soda, in wenig Wasser gelöst, hinzugesetzt wurde.

Auffallender Weise trat indessen unter diesen Umständen selbst nach zweitägigem Stehen in der Kälte keine Einwirkung ein, da beim Eingiessen der Lösung in Wasser nur unverändertes Benzil ausfiel.

Dieser Fall bietet einen deutlichen Beleg für den günstigen Einfluss des Aetzkalkis bei der Darstellung von Oximidverbindungen.

Erst bei längerem Erhitzen der mit Soda versetzten Flüssigkeit auf dem Wasserbade trat die Reaction ein; Kochsalz schied sich aus, und beim Eingiessen in Wasser wurde ein gelbes Oel erhalten, welches, wie oben behandelt, den gleichen Körper vom Schmelzpunkt 114° lieferte.

Bei fortgesetztem Eindampfen und Verreiben der jedesmaligen Mutterlaugen mit absolutem Alkohol wurden immer weitere Krystallisationen dieses Körpers erhalten, welche aber beim Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol deutlich erkennen liessen, dass ihnen ein Körper von anderer Krystallform beigemischt war.

Benzyläther eines structurisomeren Benzilmonoxims.
i-Benzilmonoximbenzyläther.

Diese zweite Substanz erwies sich als schwer löslich in Aether; beim Ausziehen des Krystallgemenges mit Aether blieb sie daher ungelöst zurück und konnte durch Umkrystallisiren aus Alkohol rein erhalten werden.

Die Ausbeute an diesem Producte war eine sehr geringe.

Die Analyse liess den Körper als den zunächst erwarteten Benzyläther eines structurisomeren Benzilmonoxims erkennen, welches aus den Componenten in normaler Weise ohne Abspaltung eines zweiten Moleküls Wasser entstanden ist.

I. 0.1626 g Substanz gaben 0.4771 g Kohlensäure und 0.0822 g Wasser.

II. 0.1631 g Substanz gaben 7.1 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 752 mm Druck.

Ber. für C ₂₁ H ₁₇ NO ₂		Gefunden	
		I.	II.
C	80.00	79.95	— pCt.
H	5.40	5.63	— »
N	4.44	—	4.88 »

Der Körper krystallisirt aus Alkohol in feinen Nadelchen, schmilzt glatt bei 137° und verbindet sich nicht mit Salzsäure. Er löst sich mässig leicht in Alkohol, sehr schwer in Aether.

Um nachzuweisen, dass der Körper im Gegensatz zu dem durch weitere Wasserabspaltung entstandenen Product noch eine Carbonylgruppe enthält, wurde eine Probe der Substanz mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Eingiessen der Flüssigkeit in Wasser schied sich ein weisser Niederschlag aus, welcher sich in wässrigen Alkalien löste und durch Säuren aus der alkalischen Lösung wieder ausgefällt wurde. Da das Ausgangsproduct in Alkalien unlöslich ist, so war die Löslichkeit des neu entstandenen Körpers offenbar durch den Ersatz des Sauerstoffatoms einer vorhandenen Carbonylgruppe durch die Isonitrosogruppe bewirkt.

Spaltung der durch Einwirkung von β -Benzylhydroxylamin auf Benzil erhaltenen Producte durch Salzsäure.

Auch die Spaltung der mit Hülfe von β -Benzylhydroxylamin gewonnenen Körper durch Salzsäure nahm nicht den glatten Verlauf, wie dies bei den Derivaten der Benzaldoxime der Fall ist; immerhin waren die entstandenen Producte in charakteristischer Weise von denjenigen verschieden, welche bei der Spaltung des α - und γ -Benzyläthers erhalten waren.

1. Spaltung des *i*-Benzyläthers.

Wie die isomeren Verbindungen wurde auch der *i*-Benzyläther beim Kochen mit concentrirter Salzsäure im offenen Gefäß nicht angegriffen, und auch beim Erhitzen auf 100° im Rohr war keine Einwirkung bemerkbar. Wurde indessen die Temperatur auf 120° oder höher gesteigert, so trat Spaltung ein.

Beim Oeffnen des Rohres entwich ein Gas, welches mit grünesäumter Flamme brannte. Der in Salzsäure unlösliche Theil der Reactionsproducte bestand zum grössten Theil aus Benzoësäure, neben der wenig Benzil nachgewiesen werden konnte. Von Benzylchlorid, welches bei der Spaltung des α - und γ -Benzyläthers in reichlicher Menge auftrat, war keine Spur gebildet worden.

Die salzsaure Flüssigkeit hinterliess nach dem Eindampfen eine weisse Krystallmasse. Dieselbe war frei von Substanzen, welche Fehling'sche Lösung in der Kälte reduciren, enthielt also weder das Chlorhydrat des Hydroxylamins, noch des β -Benzylhydroxylamins. Auch die charakteristischen Blättchen des salzsauren α -Benzylhydroxylamins waren nicht vorhanden, und ebenso wenig liess sich Salmiak nachweisen.

Die Krystallmasse erwies sich vielmehr als Chlorhydrat einer organischen Base, welche sich auf Zusatz von Alkali in feinen Nadelchen ausschied. Dieselbe ist leicht löslich in Alkohol, schmilzt bei etwa 85° und liefert in salzsaurer Lösung mit Platinchlorid ein Doppelsalz. Leider gestattete die geringe Menge, welche wir bisher von dieser Base erhalten haben, keine nähere Untersuchung derselben.

2. Spaltung des Anhydrokörpers.

Der wasserärmere Körper vom Schmelzpunkt 114° wurde von concentrirter Salzsäure erst bei etwa 150° energisch angegriffen, wobei gleichfalls ein brennbares Gas gebildet wurde. Unter den Spaltungsproducten konnte Benzil mit Leichtigkeit in beträchtlicher Menge nachgewiesen werden, während wiederum kein Benzylchlorid entstanden war. Der Rückstand der salzsauren Flüssigkeit enthielt auch in diesem Falle keine Substanzen, welche Fehling'sche Lösung in der Kälte reduciren; dagegen reichliche Mengen von Salmiak.

Die Spaltung des Körpers war offenbar in sehr complexer Weise verlaufen; eine Isolirung und Reindarstellung der einzelnen Producte war bei den zu Gebote stehenden Mengen nicht wohl durchführbar.

Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure.

Mit vollster Sicherheit wurde die Constitution des *i*-Benzyläthers und der Anhydroverbindung an ihrem Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure erkannt. Beide entwickelten nämlich beim Erhitzen mit dieser Säure bis auf 200° im Gegensatz zu dem α - und γ -Benzyläther keine Spur von Benzyljodid.

Wie aus diesen Versuchen hervorgeht, befindet sich die Benzylgruppe in den beiden Substanzen, welche durch die Einwirkung des β -Benzylhydroxylamins auf das Benzil gebildet werden, in directer Bindung mit dem Stickstoffatom, kann also nicht wie aus dem α - und γ -Aether leicht abgespalten werden.

Bemerkt sei noch, dass auch jener Körper vom Schmelzpunkt ca. 175° (vergl. oben), der unter den gleichen Bedingungen entsteht, sich ebenso verhält.

Durch die mitgetheilten Versuche ist der Beweis geführt, dass die beiden Benzilmonoxime eine und dieselbe Oximidogruppe, $N = OH$, enthalten, und zwar mit derselben Sicherheit, mit welcher die verschiedene Structur der Oximidogruppen, $N-OH$ und $\begin{matrix} NH \\ \diagdown \\ O \end{matrix}$, in den beiden Benzaloximen erwiesen ist.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

380. Karl Auwers und Victor Meyer: Ueber Tetramethylbernsteinsäure.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 12. Juli.)

Unsere bisherigen stereochemischen Untersuchungen sind sämtlich an Hydroxylaminderivaten ausgeführt, bei welchen abnorme Isomerien schon vielfach beobachtet worden sind. Da in Folge dieses Umstandes die von uns gezogenen Schlüsse nicht in gleichem Maasse für sicher gestellt gehalten werden, als wenn sie aus Versuchen mit Körpern anderer Gruppen abgeleitet wären, so haben wir seit langem