

327. Karl Auwers und Victor Meyer: Ueber Oxime halogenirter Benzophenone.

(Eingegangen am 2. Juli.)

Bei Versuchen über die Oxime halogenirter Benzophenone, welche Hr. stud. Schäfer auf unsere Veranlassung unternommen hat, ist beobachtet worden, dass das Product, welches aus Monobrombenzophenon und alkalischer Hydroxylaminlösung entsteht, kein einheitlicher Körper ist, sondern mehrere Verbindungen enthält, deren Reindarstellung bisher noch nicht beendet ist.

In eingehender Weise haben Dr. Demuth und der Eine von uns das Oxim des entsprechenden Chlorbenzophenons zu untersuchen begonnen. Das Einwirkungsproduct von salzsaurem Hydroxylamin auf dieses Keton ist von Beckmann und Wegerhoff¹⁾ als eine bei 148—149° schmelzende Verbindung beschrieben worden. Wir fanden beim Arbeiten in alkalischer Lösung, ausserdem noch ein isomeres Oxim, welches flüssig wird, dann bei 96—97° schmilzt und welches bei längerem Erwärmen im kochenden Wasserbade wieder erstarrt und ohne nennenswerthen Gewichtsverlust in eine, nach der Krystallisation aus Alkohol bei ca. 155° schmelzende Verbindung übergeht.

Demnach liefert das Monochlorbenzophenon wenigstens zwei bestimmt charakterisirte isomere Oxime. Auch ihre Derivate sind durchaus verschieden, wie folgende Zusammenstellung der Schmelzpunkte zeigt:

	I.	II.
Oxime . . .	155°	96° — 97°
Acetate . . .	147° — 148°	105° — 106°
Benzyläther .	74° — 75°	98° — 99°

Ob das nach Beckmann und Wegerhoff's Vorschrift bereitete Oxim (Schmelzp.: 148° — 149°) mit unserem bei 115° schmelzenden Oxim identisch ist, bleibt noch zu untersuchen.

Ehe aus diesen Beobachtungen Schlüsse gezogen werden, ist zunächst zu prüfen, ob auch symmetrische Dihalogenbenzophenone, z. B. C₆H₄Br—CO—C₆H₄Br, ähnliche Erscheinungen bei der Oximierung zeigen oder nicht; so würde sich vielleicht entscheiden lassen, ob die Erscheinung durch den Eintritt von Halogen, oder aber durch die Unsymmetrie des Moleküls veranlasst wird. Ferner ist vor Allem die Zahl der aus derartigen Ketonen darstellbaren Isomeren mit Sicherheit zu ermitteln.

Schon heute aber ist zu constatiren, dass die Existenz derartiger Isomeren durch unsere Hypothese nicht vorausgesehen wurde, während

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 252, 7.

die der unserigen nahe verwandte Theorie von Behrend¹⁾, sowie diejenige von Hantzsch und Werner Erklärungen zu bieten vermögen.

Wir hoffen, durch die Untersuchung der Oxime halogenirter Ketone diese Fragen zur Lösung bringen zu können. Eine Anzahl einfach und mehrfach halogenirter Benzophenone ist zu diesem Zweck im hiesigen Laboratorium bereits dargestellt worden und wird zur Zeit einem eingehenden Studium hinsichtlich der Oximbildung unterworfen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

328. Eduard Hoffmann: Ueber isomere Dioxime des Cuminils.

(Eingegangen am 2. Juli.)

Anknüpfend an die Versuche von Stierlin²⁾ und Hausmann³⁾, welche zeigten, dass die Existenz isomerer Dioxime, die H. Goldschmidt⁴⁾ und V. Meyer und K. Auwers⁵⁾ beim Benzil beobachteten, auch für dessen Analoga (Tolil, Anisil, Nitrobenzil) zutrifft, untersuchte ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Victor Meyer das Cuminil auf die Fähigkeit, isomere Dioxime zu bilden.

Die Darstellung des Cuminoins geschah aus dem Cuminol nach derselben Methode und unter Einhaltung derselben Gewichtsverhältnisse, welche Böslers⁶⁾ vorschreibt, nur mit dem Unterschiede, dass ich kleinere Quantitäten verarbeitete und auf diese Weise reichere Ausbeute erzielte. Ich ging von je 3 g reinem Cuminol aus und liess dies mit 3 g Wasser, 6 g Alkohol und 0.6 g Cyankalium während 2 Stunden am Rückflusskühler schwach kochen. In der Kälte bildete die dunkelgelb gewordene Flüssigkeit einen Krystallbrei. Die Mutterlauge abermals mit 0.6 g Cyankalium versetzt und gekocht, gab noch reichlich Krystalle. Diese, aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt, lieferten schöne, weisse Nadeln vom Schmelzpunkt 101°. Die Ausbeute betrug bis zu 52 pCt.

¹⁾ Vergl. Behrend, diese Berichte XXIII, 454; V. Meyer, diese Berichte XXIII, 610.

²⁾ Diese Berichte XXII, 376.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 531.

⁴⁾ Diese Berichte XVI, 2177.

⁵⁾ Diese Berichte XXI, 784.

⁶⁾ Diese Berichte XIV, 323.