

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 Böslér⁶⁾ 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.

Die Oxydation des Cuminoïns geschah in der Wärme mittelst Chromsäure. Auf 4 Theile Cuminoïn nahm ich 1 Theil Chromsäure. Beide wurden in concentrirter Lösung in Eisessig angewandt; die sich sofort grün färbende Mischung wurde zum Kochen erhitzt und das sich bildende Cuminil mit Wasser gefällt. Nach wiederholtem Auswaschen mit Wasser und Umkrystallisiren aus Alkohol bildete das Cuminil schwefelgelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 84°.

α -Cuminildioxim.

Cuminil wurde in heissem Methylalkohol gelöst, auf 1 Mol. Cuminil 2 Mol. salzsaures Hydroxylamin, sowie 2—3 Tropfen Salzsäure zugegeben und das Gemisch auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Schon nach 3 bis 4 Stunden begann reichliche Ausscheidung von Krystallen, welche auf erneuten Zusatz von salzsaurem Hydroxylamin rasch zunahm. Nach 6 bis 8 Stunden wurde abfiltrirt und der Krystallniederschlag rasch mit heissem Methylalkohol nachgewaschen. Das Cuminildioxim bildete weisse, blättrige Krystalle vom Schmelzpunkt 249°, die analog dem α -Benzildioxim fast unlöslich in Alkohol, Aether und Benzol, sowie leicht und farblos löslich in Natronlauge sind.

I. 0.1607 g Substanz gaben 0.4358 g Kohlensäure und 0.1101 g Wasser.

II. 0.1524 g Substanz gaben 11.6 ccm feuchten Stickstoff bei 16° C. und 755 mm Druck.

Ber. für $C_{20}H_{24}N_2O_2$	Gefunden	
	I.	II.
C 74.07	73.93	— pCt.
H 7.41	7.61	— »
N 8.64	—	8.82 »

Diacetylderivat des α -Cuminildioxims.

Ein Theil α -Cuminildioxim wurde mit 2 Theilen Essigsäureanhydrid in der Kälte übergossen. Das Gemisch bildete schon nach wenigen Stunden weisse, durchsichtige Krystalle, die von der noch anhaftenden Essigsäure abfiltrirt wurden. Das Diacetyl- α -cuminildioxim zeigte Schwerlöslichkeit in Alkohol und Eisessig und besass einen Schmelzpunkt von 127°.

0.1716 g Substanz gaben 10.5 ccm feuchten Stickstoff bei 16° C. und 745 mm Druck.

Ber. für $C_{24}H_{28}N_2O_4$	Gefunden
N 6.86	6.99 pCt.

β -Cuminildioxim.

Als β -Cuminildioxim bezeichne ich einen zweiten Körper, welcher sich durch seine Leichtlöslichkeit, entsprechend dem β -Benzildioxim,

von der α -Verbindung unterscheidet. Die Darstellung geschah aus dem α -Cuminildioxim, von dem ich einen Theil mit 2 Theilen absolutem Alkohol auf 140° (bei höherer Temperatur trat Verharzung ein) im zugeschmolzenen Rohre 10 bis 12 Stunden lang erhitzte. Nach dem Abfiltriren und Verdunsten des Alkohols resultirte eine klebrige Masse, die nach mehrfachem Umkrystallisiren nadelförmige Krystalle gab. Diese waren leicht löslich in Alkohol, sowie farblos löslich in Natronlauge. Ihr Schmelzpunkt lag bei 227° .

I. 0.1812 g Substanz gaben 0.4931 g Kohlensäure und 0.125 g Wasser.

II. 0.1690 g Substanz gaben 12.9 ccm feuchten Stickstoff bei 15° C. und 742 mm Druck.

	Ber. für $C_{20}H_{24}N_2O_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	74.07	74.29	— pCt.
H	7.41	7.67	— »
N	8.64	—	8.73 »

Die Diacetylverbindung des β -Cuminildioxims wurde in verschiedenen Versuchen stets als eine syrupartige Masse erhalten und deshalb nicht eingehender untersucht.

Durch diese Versuche ist nachgewiesen, dass das Cuminil sich in Bezug auf die Bildung von Dioximen den bisher untersuchten Benzilen anschliesst.

Auf das Studium der Monoxime habe ich wegen der Kostbarkeit des Materials verzichtet.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

329. M. Buddeberg: Beiträge zur Kenntniss der Substituierbarkeit der Methylenwasserstoffatome im Desoxybenzoïn und Benzylcyanid. Eine neue Synthese substituierter Chinoline.

(Eingegangen am. 2. Juli.)

Bei den von V. Meyer und seinen Schülern über die Reactionsfähigkeit der Methylenwasserstoffatome im Desoxybenzoïn und Benzylcyanid angestellten Untersuchungen sind in diese Verbindungen bisher nur gesättigte Radicale eingeführt worden. Alle diese Versuche haben gezeigt, dass das eine der beiden Methylenwasserstoffatome in gleichem Sinne befähigt ist, sich durch Metalle vertreten zu lassen, wie es schon seit längerer Zeit von den Methylenwasserstoffatomen im Malonsäureäther und Acetessigester bekannt war. Dagegen haben sich alle