

Sehr einfache Zahlenverhältnisse bei meinen Capillaritätsbeobachtungen<sup>1)</sup> mahnen aber zu um so grösserer Vorsicht, als sich an den Begriff des osmotischen Drucks noch höchst unklare Vorstellungen knüpfen; in verdünnten Lösungen spielen doch noch Einflüsse eine Rolle, welche für Gase nicht in Betracht kommen.

Die Uebereinstimmung der Kinetik der verdünnten Lösungen und der Gase wäre demnach doch höchst wunderbar.

Die Bedeutung der Arbeiten van 't Hoff's, Planck's, Ostwald's, Arrhenius', Nernst's und so vieler Anderer, insbesondere für die zahlenmässige Einführung des Dissociationsfactors in die Gleichungen von Flüssigkeiten, die Beziehung desselben zur Affinität, ihre Bedeutung für den Anfang einer Kinetik der Flüssigkeit überhaupt, bleibt durch meine vorstehenden Ausführungen ungeschmälert:

»So erfreulich aber dieser rasche und vielversprechende Aufschwung ist, so macht uns gerade die Schnelligkeit dieser Entstehung doppelte Vorsicht zur Pflicht, damit nicht gleich in die Grundpfeiler des neuen Gebäudes lose Bausteine eingefügt werden.«<sup>2)</sup>

Hannover, den 1. December 1890.

#### 596. M. Dittrich: Ueber einige Aether der Benziloxime.

(Eingegangen am 1. December; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Nachstehenden erlaube ich mir, über eine Arbeit zu berichten, welche schon vor mehr als einem halben Jahre beendet wurde, deren Veröffentlichung aber durch besondere Umstände hinausgeschoben worden ist.

Bei ihren Untersuchungen über die Isomerie der Benziloxime fanden Victor Meyer und Karl Auwers<sup>3)</sup>, dass bei der Methylierung des  $\alpha$ - und des  $\beta$ -Benzildioxims neben anderen Produkten je zwei isomere Dimethyläther entstehen. Das Verhalten dieser neuen Verbindungen machte es wahrscheinlich, dass ihre Isomerie auf anderen Ursachen beruhe, als wie sie von den genannten Forschern für die Benziloxime selbst angenommen wurden. Die Verschiedenheit

<sup>1)</sup> Leider werden die betreffenden Veröffentlichungen an anderer Stelle erst später erscheinen.

<sup>2)</sup> Lothar Meyer, Zeitschr. für physik. Chemie 5, 23, (1890).

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXI, 3515.

der Spaltungsprodukte beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohr, das abweichende Verhalten derselben gegen Salzsäure in ätherischer Lösung und andere Eigenschaften deuteten nicht auf stereochemische Isomerie, sondern liess eher Structurverschiedenheit vermuthen. Da eine Aufklärung dieser eigenthümlichen Isomerieverhältnisse wichtig erscheinen musste, habe ich eine Reihe von Versuchen in dieser Richtung unternommen.

Es war ferner wünschenswerth, um eine vollständige Reihe der Methyläther aller Benzildioxime zu besitzen, die noch fehlenden Aether des  $\gamma$ -Benzildioxims herzustellen. Andererseits war es auch von Bedeutung zu ermitteln, ob die Monoxime des Benzils, in derselben Weise methylyrt, ebenfalls je zwei Aether lieferten; denn wenn dies der Fall war, hatte man es mit einfacheren Verhältnissen bei der Constitutionsermittlung zu thun, da Verkettungen der Stickstoffatome miteinander, wie dies bei den Aethern der Dioxime denkbar war, dann nicht vorliegen konnten.

Die Methylyrirung geschah in allen Fällen nach der von Japp und Klingemann <sup>1)</sup> angegebenen Methode, welche auch V. Meyer und K. Auwers bei der Methylyrirung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Benzildioxim befolgt hatten <sup>2)</sup>, denn da nach dieser Methode die vollständigste Aetherificirung erzielt wird, so konnte auf diese Weise am besten untersucht werden, ob jedes der Oxime je zwei Methyläther liefert oder nicht.

#### Methylyrirung von $\gamma$ -Benzildioxim.

Dieselbe geschah in genau derselben Weise, wie sie von V. Meyer und K. Auwers für die Methylyrirung von  $\beta$ -Benzildioxim angegeben wurde.

Aus dem salzsauren Auszug wurde ein bei  $157^{\circ}$  schmelzender Körper gewonnen, welcher sich als identisch erwies mit der auch bei der Methylyrirung von  $\alpha$ - und von  $\beta$ -Benzildioxim entstehenden Base von der Formel  $C_{16}H_{14}N_2$  <sup>3)</sup>.

Aus dem ursprünglichen ätherischen Auszug wurde durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas das Chlorhydrat eines Körpers erhalten, aus dem die freie Verbindung durch Zersetzen mit Ammoniak gewonnen wurde. Nach dem Umkrystallisiren, am besten aus heissem Ligroin, schmolz die Substanz bei  $89-90^{\circ}$ . Eine nähere Untersuchung dieses Körpers ergab, dass derselbe identisch war mit dem bei der Methylyrirung von  $\beta$ -Benzildioxim entstandenen Aether, welcher sich mit Salz-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 47, 201.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 3515.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXI, 3516.

säure verbindet (von K. Auwers und V. Meyer als  $\beta_2$  bezeichnet).<sup>1)</sup> Zur Controle wurde eine Stickstoff- und eine Chlorbestimmung ausgeführt.

0.1686 g Substanz gaben 15.7 ccm feuchten Stickstoff bei 756 mm Druck und 20° C.

Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_2$	Gefunden
N 10.45	10.59 pCt.

Zur Chlorbestimmung wurde die Substanz durch Auflösen in trockenem Aether und Einleiten von trockener gasförmiger Salzsäure wieder in die Chlorverbindung übergeführt. K. Auwers' und V. Meyer geben an, dass dieselbe ungefähr bei 130° schmilzt. Nach meinen Beobachtungen, welche mit grösseren Mengen Substanz angestellt werden konnten, sintert die Masse bei ca. 130° zusammen, um dann erst gegen 140—143° vollständig zu schmelzen.

Die Bestimmung des Chlorgehalts geschah nach der Methode von Carius.

0.1993 g Substanz gaben 0.0922 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_2 \cdot HCl$	Gefunden
Cl 11.66	11.44 pCt.

Es hatte also bei dieser Art der Methylierung des  $\gamma$ -Dioxims eine Umwandlung der labilen  $\gamma$ -Form in die beständige  $\beta$ -Modification stattgefunden. Diese Thatsache ist gar nicht auffallend, wenn man bedenkt, dass  $\gamma$ -Dioxim schon bei längerer Aufbewahrung der alkalischen Lösung mit grosser Leichtigkeit sich in  $\beta$ -Dioxim umlagert; in diesem Falle war die alkalische Lösung des Oxims sogar längere Zeit erwärmt worden.

In den obigen Mutterlaugen konnte nur die Anwesenheit von Benzil constatirt werden, ohne dass es gelang, auch den zweiten unzweifelhaft nebenbei entstandenen Aether ( $\beta_2$ ) zu erhalten.

#### Methylierung von $\alpha$ -Benzilmonoxim.

Beim Eingiessen des wie vorher erhaltenen Reactionsproductes schied sich ein krystallinischer Körper ab, welcher auf der Pumpe scharf abgesaugt, mit Wasser gewaschen und zur Entfernung geringer Mengen anhaftenden Oeles zwischen Filtrirpapier abgepresst wurde.

Aus mässig verdünntem Alkohol krystallisirt der neue Körper in prachtvollen glänzenden Blättchen und schmilzt bei 62—63°. Er löst sich mässig in kaltem Alkohol, leicht in heissem, ebenso in Eisessig, in den übrigen Lösungsmitteln Aether, Chloroform, Ligroin, Benzol und Schwefelkohlenstoff dagegen leicht; mit Salzsäure verbindet er sich nicht.

<sup>1)</sup> Diese Berichte, XXI, 3520.

Der Analyse zufolge ist er der erwartete

Methyläther von  $\alpha$ -Benzilmonoxim.

- I. 0.1896 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0.5228 g Kohlensäure und 0.0981 g Wasser.  
 II. 0.1899 g Substanz gaben 10.3 ccm feuchten Stickstoff bei 15° und 746 mm Druck.

Ber. für $C_{15}H_{13}O_2N$		Gefunden	
		I.	II.
C	75.32	75.18	— pCt.
H	5.44	5.75	— »
N	5.86	—	6.23 »

Das wässrige Filtrat von dem  $\alpha$ -Aether, auf welchem beträchtliche Mengen von Oeltropfen schwammen, wurde ausgeäthert und der ätherische Auszug mit verdünnter Salzsäure geschüttelt. Dieselbe färbte sich, auch bei Anwendung stärkerer Säure, nicht. Alkalisch gemacht und wieder ausgeäthert, hinterblieb kein Rückstand; ein basischer Körper war also bei der Reaction nicht entstanden.

Der mit verdünnter Salzsäure behandelte Aether wurde mit Chlorcalcium getrocknet und in eine Probe trockenes Salzsäuregas eingeleitet. Es entstand keine Trübung oder gar Fällung, wie dies bei der Verarbeitung der Methylierungsproducte der Dioxime der Fall gewesen war. Ein sich mit Salzsäure verbindender Aether konnte also auf diese Weise nicht abgeschieden werden. Deshalb wurde die vorige ätherische Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunstet. Es hinterblieb ein schwach gelbliches Oel, welches etwas nach Bittermandelöl roch. Zur Entfernung desselben wurde es in Wasser gegossen und kurze Zeit Wasserdampf hindurchgeleitet, bis der Geruch nach Bittermandelöl verschwunden war. Dem Destillationsrückstand wurde das Oel wieder mit Aether entzogen, dieser getrocknet und verdunstet. Aus dem auch hinterbleibenden Oel konnten noch weitere Mengen des vorher erhaltenen Methyläthers von  $\alpha$ -Benzilmonoxim durch Verreiben mit Alkohol gewonnen werden. Irgend eine isomere Verbindung war dagegen in den geringen öligen Mutterlaugen nicht aufzufinden.

Methylierung von  $\gamma$ -Benzilmonoxim.

Die Methylierung geschah auch hier in genau derselben Weise. Beim Eingiessen des Reactionsproductes in Wasser schied sich jedoch kein fester Körper, sondern ein Oel aus, welches in Aether aufgenommen wurde. Dies wurde ebenfalls mit verdünnter Salzsäure geschüttelt, aus welcher jedoch auch nicht, ebenso wie bei  $\alpha$ -Monoxim, ein basischer Körper erhalten werden konnte.

Der mit Salzsäure behandelte Aether wurde getrocknet und in eine Probe trockenes Salzsäuregas eingeleitet, ohne dass irgend welche Trübung entstand. Der Aether wurde deshalb verdunstet. Der Rückstand

bestand aus einem schwach gelb gefärbten, ein wenig nach Bittermandelöl riechenden Oel. Zur Entfernung desselben wurde es, wie bereits beim  $\alpha$ -Monoxim beschrieben, mit Wasserdampf behandelt und, nachdem in der übergegangenen Flüssigkeit Benzaldehyd nicht mehr wahrzunehmen war, von Neuem ausgeäthert und eindunsten gelassen; es hinterblieb wieder ein Oel, welches auf keine Weise zur Krystallisation zu bringen war. Unter gewöhnlichem Atmosphärendruck liess sich die Substanz nicht unzersetzt destilliren; dagegen gelang ein Versuch im luftverdünntem Raume vollkommen. Bei circa 40 mm Druck ging das Oel zwischen 219—220° bis auf Spuren, welche verkohlten, fast farblos über. Liess man nun das Destillat längere Zeit stehen oder rieb es mit einem Glasstabe, so erstarrte das anfängliche Oel vollständig zu einer festen krystallinischen Masse, welche aus Alkohol in derben, schiefen Prismen krystallisirte und bei 64—65° schmolz.

Die Analyse stimmte auf den

Methyläther von  $\gamma$ -Benzilmonoxim.

- I. 0.1923 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0.5323 g Kohlensäure und 0.0945 g Wasser.  
 II. 0.1886 g Substanz gaben 10.3 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 763 mm Druck.

Ber. für $C_{15}H_{13}O_2N$		Gefunden	
		I.	II.
C	75.32	75.53	— pCt.
H	5.44	5.46	— »
N	5.86	—	6.24 »

Dass auch die vorher erhaltenen Oele bereits dieselbe Zusammensetzung hatten, bewiesen die Analysen, welche zum Theil mit dem rohen nur über Schwefelsäure getrockneten, zum Theil mit dem im Vacuum destillirten Oel gemacht wurden.

- I. 0.2145 g Substanz gaben 0.5940 g Kohlensäure und 0.1047 g Wasser.  
 II. 0.1939 g Substanz gaben 9.5 ccm feuchten Stickstoff bei 16.5° und 764.5 mm Druck.

Ber. für $C_{15}H_{17}NO_2$		Gefunden	
		I.	II.
C	75.32	75.51	— pCt.
H	5.44	5.42	— »
N	5.88	—	5.72 »

Die Lösungsverhältnisse dieses Aethers sind dieselben, wie die des Methyläthers von  $\alpha$ -Benzilmonoxim; mit Salzsäure verbindet er sich ebenfalls nicht.

Ein zweiter isomerer Methyläther konnte auch hier nicht erhalten werden.

### Spaltung der beiden Monomethyläther durch Salzsäure.

Da die gleiche Constitution der Isonitrosogruppe in den Benzilmonoximen durch die Arbeit von K. Auwers und M. Dittrich<sup>1)</sup> erwiesen war, erschien es an dieser Stelle nicht nöthig, nochmals eingehende Versuche über die Spaltung der Aether mit Salzsäure anzustellen. Denn da es schon nicht gelungen war, aus den Benzyläthern das gegen Salzsäure ziemlich beständige salzsaure  $\alpha$ -Benzylhydroxylamin abzuspalten, so war es bei den Methyläthern noch weniger zu erwarten, dass man hier Methylhydroxylamin erhielt, ein Körper, der ziemlich leicht durch concentrirte Salzsäure zerstört wird.

Es wurden deshalb die Spaltungsversuche nur kurz wiederholt, hauptsächlich zu dem Zweck, das analoge Verhalten der verschiedenen Aether der Oxime festzustellen.

#### 1. Methyläther von $\alpha$ -Benzilmonoxim.

Kocht man die  $\alpha$ -Verbindung mit concentrirter wässriger Salzsäure im offenen Gefäss, so schmilzt dieselbe und erstarrt beim Abkühlen wieder zu einer festen Masse, welche aus Alkohol umkrystallisirt bei 62—63°, dem Schmelzpunkt des Methyläthers von  $\alpha$ -Monoxim, schmelzen und auch im Aussehen unverändert sind. Eine Probe des Aethers wurde deshalb mehrere Stunden mit Salzsäure im Rohr auf 100° erhitzt. Die festen Krystalle hatten sich in ein Oel verwandelt, welches im Vacuum unzersetzt destillirte und später krystallinisch erstarrte. Die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirte Substanz zeigte den Schmelzpunkt des  $\gamma$ -Benzilmonoximmethyläthers 64—65° und erwies sich auch in ihren sonstigen Eigenschaften vollständig identisch mit diesem Körper.

Unter den erwähnten Bedingungen findet also eine vollständige Umlagerung des  $\alpha$ -Aethers in die  $\gamma$ -Verbindung statt.

Dass dieselbe nicht durch die Destillation des Aethers herbeigeführt wird, beweist der Umstand, dass der  $\alpha$ -Aether im Vacuum unzersetzt und unverändert destillirbar ist. Die Umlagerung war vielmehr durch das Erhitzen mit Salzsäure herbeigeführt worden.

Es war unter diesen Umständen nur nöthig, den Verlauf der Spaltung bei dem  $\gamma$ -Methyläther weiter zu verfolgen.

#### 2. Methyläther von $\gamma$ -Benzilmonoxim.

Wie sich aus dem eben Mitgetheilten ergibt, wirkt Kochen mit concentrirter Salzsäure auf die  $\gamma$ -Verbindung ebenfalls nicht ein, ebenso wenig mehrstündiges Erhitzen auf 100° mit Salzsäure im Rohr. Jedesmal erhielt man den unveränderten Aether zurück.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 1996.

Wurde dagegen die Temperatur auf 120—130° gesteigert, so trat Spaltung ein. Beim Oeffnen des Rohres entwich ein mit grün gesäumter Flamme brennendes Gas, Chlormethyl, und der Inhalt des Rohres bestand aus einer gelbbraunen Masse und Salzsäure, in welcher eine grosse Menge weisser Blättchen wahrgenommen werden konnten. Zur Trennung der einzelnen Spaltungsproducte wurde der Inhalt des Rohres mit Aether und dieser darauf mit Sodalösung ausgeschüttelt. Der Aether hinterliess beim Verdunsten Benzil, welches durch den Schmelzpunkt 95° und die Reaction mit alkoholischem Kali erkannt wurde, die Sodalösung gab mit verdünnter Salzsäure übersättigt einen weissen Niederschlag, der sich bei der näheren Prüfung als Benzoëssäure erwies. Die ursprüngliche salzsaure Flüssigkeit hinterliess beim Eindunsten meist Salmiak, dagegen keine Producte, welche Fehling'sche Lösung reducirten.

Die Spaltung der Methyläther hatte also, wie erwartet, noch weniger günstige Resultate ergeben wie diejenige der Benzyläther.

Bei der Methylierung von  $\gamma$ -Dioxim und von  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Monoxim hatte sich also herausgestellt, dass  $\gamma$ -Dioxim unter den eingehaltenen Bedingungen eigene Methyläther nicht giebt, dabei aber in die  $\beta$ -Form übergeht und dann die Aether dieses Körpers liefert, dass ferner  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Monoxim nur je einen Methyläther geben, von denen derjenige des  $\alpha$ -Oxims in den Methyläther von  $\gamma$ -Oxim übergehen kann.

---

Versuche, die Isomerie der Aetherpaare der Benzildioxime aufzuklären.

#### Bestimmung des Moleculargewichtes.

Um zu beweisen, dass wirkliche isomere, nicht polymere Substanzen in den bei der Methylierung von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Benzildioxim entstehenden Aethern vorlagen, musste ihre Moleculargrösse bestimmt werden. Dies geschah nach der Raoult'schen Methode mittelst des von Beckmann<sup>1)</sup> beschriebenen Apparates. Die in folgender Tabelle zusammengestellten Bestimmungen, deren Ausführung ich zum Theil der Freundlichkeit des Hrn. Dr. S. Reformatzky verdanke, ergaben, dass die beiden Aether von  $\alpha$ -Benzildioxim und ebenso diejenigen von  $\beta$ -Dioxim das gleiche Moleculargewicht besitzen.

Als Lösungsmittel wurde Benzol angewandt, dessen Erstarrungspunkt nach der willkürlichen Scala eines in  $1/100$  Grade getheilten Beckmann'schen Thermometers bei 2.69° lag.

---

<sup>1)</sup> Zeitschr. für phys. Chemie II, 638.

Gewicht der Substanz	Gewicht des Lösungsmittels	Beobachtete Depression	Depressions-Coëfficient	Moleculargewicht
----------------------	----------------------------	------------------------	-------------------------	------------------

Methyläther von  $\alpha$ -Benzildioxim,  
welcher sich nicht mit Salzsäure verbindet ( $\alpha_1$ ). Schmelzpunkt 165—166°

0.1245 g	11.0 g	0.23	0.203	241
0.2295 »	11.0 »	0.42	$\frac{0.201}{0.202}$	$\frac{244}{243}$

Methyläther von  $\alpha$ -Benzildioxim,  
welcher sich mit Salzsäure verbindet ( $\alpha_2$ ). Schmelzpunkt 109—110°

0.2005 g	12.5 g	0.31	0.193	254
		0.30	$\frac{0.187}{0.190}$	$\frac{262}{258}$
0.3225 »	12.5 »	0.48	0.186	263
		0.49	$\frac{0.189}{0.188}$	$\frac{259}{261}$

Methyläther von  $\beta$ -Benzildioxim,  
welcher sich nicht mit Salzsäure verbindet ( $\beta_1$ ). Schmelzpunkt 72—73°

0.0580 g	12.3 g	0.1	0.212	231
0.1740 »	12.3 »	0.3	$\frac{0.212}{0.212}$	$\frac{231}{231}$

Methyläther von  $\beta$ -Benzildioxim,  
welcher sich mit Salzsäure verbindet ( $\beta_2$ ). Schmelzpunkt 89—90°

0.0866 g	13.2 g	0.13	0.198	247
0.2045 »	13.2 »	0.31	$\frac{0.200}{0.199}$	$\frac{245}{246}$

	Ber. für $C_{16}H_{16}N_2O_2$	Gefunden im Mittel für			
		$\alpha_1$	$\alpha_2$	$\beta_1$	$\beta_2$
Depressionscoëfficient	0.184	0.202	0.189	0.212	0.199 pCt.
Moleculargewicht	268	243	260	231	246 »

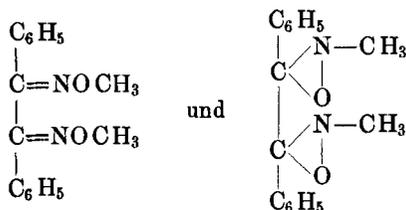
### Synthetische Versuche.

Durch die Arbeiten von V. Meyer und K. Auwers war der Nachweis geführt, dass die sämtlichen isomeren Methyläther der Benzildioxime die Kette  $C_6H_5-C-C-C_6H_5$  enthalten; die Verschiedenheit der Aether konnten also nur auf Ungleichheiten in den an den beiden mittleren Kohlenstoffatomen hängenden Atomcomplexen zu suchen sein. Es lag nun die Vermuthung nahe, dass die Isomerie der paarweise entstehenden Aether auf einer Verschiedenheit der Oximido-

gruppen beruhe. Beckmann <sup>1)</sup> hatte nämlich gefunden, dass bei der Aetherificirung von Oximen nach der Methode von Japp und Klingemann neben Aethern mit der normalen Isonitrosogruppe = NOR auch gewisse Mengen von Aethern entstehen, welche die Isonitroso-

gruppe in der Form  $\begin{array}{c} -\text{N}-\text{R} \\ | \\ -\text{O} \end{array}$  enthalten.

Bei dieser Annahme hätten je zwei Methyläther eines Oxims folgende Structur besitzen können:



Eine hydrolytische Spaltung der Aether hatte neben Benzil zwei strukturverschiedene substituirte Hydroxylamine ergeben müssen. Da aber nach den Erfahrungen, welche bei den Benzyläthern der Monoxime gemacht worden waren, nicht einmal die gegen Salzsäure ziemlich beständigen Benzylhydroxylamine erhalten worden waren, sondern da diese sofort weiter zerlegt wurden, so war bei den unbeständigen Methylhydroxylaminen ein günstigeres Resultat nicht zu erwarten. Deshalb wurde garnicht erst ein derartiger Versuch gemacht.

Der andere Weg, welcher eingeschlagen werden konnte, um die Structur der Aether in der bezeichneten Richtung aufzuklären, war der der Synthese. Liess man ein Methylhydroxylamin, welches die Constitution  $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H} > \text{N}-\text{O}-\text{CH}_3 \end{array}$  besass, auf Benzil einwirken, so musste

man nach dieser Annahme den der ersten Formel entsprechenden Aether, bei Anwendung eines Methylhydroxylamins, welchem die

Constitution  $\begin{array}{c} \text{H}-\text{N}-\text{CH}_3 \\ | \\ \text{OH} \end{array}$  zukam, dagegen den zweiten Aether erhalten.

Das erste Hydroxylamin war von Petraczek <sup>2)</sup> durch Spaltung des Methyläthers von gewöhnlichem Benzaldoxim gewonnen worden, das zweite musste indessen erst zu diesem Zwecke dargestellt werden.

#### Darstellung von salzsaurem $\beta$ -Methylhydroxylamin.

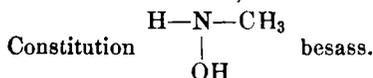
Analog wie Beckmann <sup>3)</sup> durch Spaltung des Benzyläthers von  $\beta$ -Benzaldoxim mittelst concentrirter Salzsäure das Chlorhydrat von

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 419.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 823.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXII, 438.

$\beta$ -Benzylhydroxylamin erhalten hatte, war zu erwarten, dass man durch Spaltung des entsprechenden Methyläthers ein Methylhydroxylamin erhalten sollte, welches analog dem  $\beta$ -Benzylhydroxylamin die



Zur Darstellung desselben wurde  $\beta$ -Benzaldoxim in gewöhnlicher Weise methyliert, der erhaltene Methyläther durch Erwärmen mit Salzsäure gespalten und die salzsaure Flüssigkeit nach Entfernung des Benzaldehyds zur Trockne gebracht. Es schieden sich hierbei prachtvolle lange, prismatische, derbe Krystalle ab, die bei 85—90° schmolzen und das Chlorhydrat des gewünschten  $\beta$ -Methylhydroxylamins darstellten.

Salzsaures  $\beta$ -Methylhydroxylamin reducirt stark Fehling'sche Lösung, ebenso wie das entsprechende Benzylhydroxylamin, während die  $\alpha$ -Derivate dies nicht thun; es löst sich leicht in Wasser und Alkohol und zerfliesst an der Luft. Gegen Salzsäure ist es weit beständiger als das  $\alpha$ -Derivat, es lässt sich damit kürzere Zeit im Rohr auf 100° erhitzen, ohne zerstört zu werden.

Eine Chlörbestimmung der über Kali und Schwefelsäure getrockneten Substanz musste nach der Methode von Carius ausgeführt werden, da durch Fällen der wässrigen Lösung mit Silbernitrat gleichzeitig auch metallisches Silber ausgeschieden wurde.

0.1584 g Substanz gaben 0.2710 g Chlorsilber.

Ber. für $\text{H}_2\text{NOCH}_3\text{HCl}$	Gefunden
Cl 42.51	42.33 pCt.

#### Einwirkung von $\alpha$ -Methylhydroxylamin auf Benzil.

Bei der oben angegebenen Darstellung von  $\beta$ -Methylhydroxylamin waren einmal statt dieses Körpers offenbar geringe Mengen der  $\alpha$ -Verbindung erhalten worden, wie sich aus dem Verhalten gegen Benzil erkennen liess. Die im Vacuum eingetrocknete salzsaure Flüssigkeit hatte nämlich eine geringe Menge Krystalle hinterlassen, welche, ohne sie auf Identität mit dem salzsauren  $\beta$ -Methylhydroxylamin zu prüfen, mit weniger als der zur Bildung von Dioximäthern berechneten Menge Benzil, das in etwa der dreissigfachen Menge Alkohol vorher gelöst war, in der Kälte stehen gelassen wurden. Am nächsten Tage war die anfangs tiefgelbe Lösung fast farblos geworden und schied beim Zusatz von Wasser allmählich Krystalle ab, welche nicht mehr die Benzilreaction gaben. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, schmolzen diese bei ca. 64°, verbanden sich nicht mit Salzsäure und glichen im Aussehen und sonstigen Verhalten dem Methyläther von  $\gamma$ -Benzilmonoxim. Die Analyse stimmte leider nicht allzu genau und

konnte auch aus Mangel an Material nicht noch einmal wiederholt werden.

0.1689 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0.4629 g Kohlensäure und 0.0928 g Wasser.

Ber. für $C_{15}H_{13}NO_2$		Gefunden
C	75.32	74.74 pCt.
H	5.44	6.07 »
N	5.86	— »

Dass der angewandte Körper wirklich das normale Methylhydroxylamin gewesen war, bewies das analoge Verhalten des  $\alpha$ -Benzylhydroxylamins; denn letzteres liefert auch bereits in der Kälte in alkoholischer Lösung mit Benzil den Benzyläther von  $\gamma$ -Benzilmonoxim,  $\beta$ -Methylhydroxylamin dagegen wirkt, wie später gezeigt wird, ebenso wie das  $\beta$ -Benzylhydroxylamin unter gleichen Bedingungen nicht ein.

Da die Beschaffung grösserer Mengen von  $\alpha$ -Methylhydroxylamin mit grossen Schwierigkeiten verbunden ist, wurden die Versuche mit diesem Körper aufgegeben, besonders da die gleichzeitig versuchte Einwirkung von überschüssigem  $\alpha$ -Benzylhydroxylamin auf Benzil zu besseren Resultaten geführt hatte.

#### Einwirkung von $\beta$ -Methylhydroxylamin auf Benzil.

1 Molekül Benzil wurde in Alkohol gelöst, zu der erkalteten Flüssigkeit mehr als 2 Moleküle salzsaures  $\beta$ -Methylhydroxylamin hinzugegeben und die Lösung bei Zimmertemperatur stehen gelassen.

Auch nach mehreren Tagen war keine Entfärbung der tiefgelben Lösung eingetreten. Beim Zusatz von Wasser schieden sich Krystalle ab, welche mit alkoholischem Kali die Benzilreaction gaben und nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei  $95^\circ$  schmolzen, sich also als unverändertes Benzil erwiesen. Es hatte mithin keine Einwirkung stattgefunden.

Ebenso wenig wirkte  $\beta$ -Methylhydroxylamin auf Benzil bei längerem Digeriren der alkoholischen Flüssigkeit auf dem Wasserbade oder bei kurzem Erhitzen im Rohr auf  $100^\circ$  ein. Bei längerem Erhitzen wurde das Methylhydroxylamin vollständig zerstört, denn die Flüssigkeit reducirte dann nicht mehr Fehling'sche Lösung, ohne dass dabei das Benzil angegriffen wurde.

Es wurde nun geprüft, ob bei Gegenwart von Alkali d. h. bei Anwendung der freien Base statt des salzsauren Salzes des  $\beta$ -Methylhydroxylamins die Reaction vielleicht in der gewünschten Weise verlief.

Ein Zusatz der äquivalenten Menge Soda in wenig Wasser gelöst, genügte nicht zur Einwirkung, Kochen der Flüssigkeit zerstörte dagegen das  $\beta$ -Methylhydroxylamin.

Bei Anwendung von ätzendem Alkali trat bereits in der Kälte deutlich ein aminartiger Geruch auf, welcher anzeigte, dass das Methylhydroxylamin angegriffen wurde.

Die Versuche hatten also ergeben, dass  $\beta$ -Methylhydroxylamin in saurer Lösung auf Benzil überhaupt nicht einwirkte, auch nicht nach Neutralisation der Salzsäure, sowie bei Anwendung der freien Base in der Kälte; in der Wärme und bei überschüssigem Alkali trat jedesmal vollständige Zerstörung des Methylhydroxylamins ein.

Es ist dies Verhalten nicht gerade auffallend, wenn man berücksichtigt, dass auch  $\beta$ -Benzylhydroxylamin auf Benzil nicht in saurer Lösung, sondern erst auf Zusatz von Alkali und auch dann nur schwierig und unter Bildung von vielen öligen Nebenproducten einwirkt <sup>1)</sup>).

#### Versuche mit den entsprechenden Benzyläthern.

Auch bei der Benzylirung der Benzildioxime hatten K. Auwers und V. Meyer <sup>2)</sup> ähnliche Isomerieerscheinungen wie bei der Methylirung beobachtet. Die damals gemachten kurzen Angaben darüber sollen durch die nachfolgende ausführliche Beschreibung, welche mir Hr. Dr. Auwers bereitwilligst zur Verfügung stellte, ergänzt werden.

Benzylirt man  $\alpha$ -Dioxim in der gewöhnlichen Weise, d. h. erwärmt man ein Molekül Oxim mit je zwei Molekülen Benzylchlorid und Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung so lange auf dem Wasserbade, bis die Flüssigkeit neutral reagirt, so erhält man, wenn man nach dem Erkalten den entstandenen Krystallbrei abfiltrirt und zur Entfernung des Kochsalzes mit Wasser wäscht, als Hauptproduct der Reaction, grosse Mengen eines krystallinischen Körpers, welcher der Analyse zufolge ein Dibenzyläther des  $\alpha$ -Benzildioxims ist.

I. 0.1435 g Substanz gaben 0.4207 g Kohlensäure und 0.0796 g Wasser.

II. 0.2324 g Substanz gaben 13.9 ccm feuchten Stickstoff bei 754 mm Druck und 20° C.

	Ber. für $C_{23}H_{24}N_2O_2$	Gefunden		
		I.	II.	
C	80.00	79.93	—	pCt.
H	5.72	6.09	—	»
N	6.67	—	6.79	»

Aus Alkohol krystallisirt der Körper in feinen prismatischen Nadelchen, welche bei 153—154° schmelzen; er löst sich in der Kälte wenig in Alkohol, beim Kochen nur schwer, ebenso verhält er sich gegen Ligroin, in Aether und Eisessig ist er etwas leichter löslich, sehr leicht in Benzol, Chloroform und Schwefelkohlenstoff.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 2007.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 565.

Mit Salzsäure verbindet er sich nicht, beim Erhitzen damit im Rohr auf  $100^{\circ}$  wird er in die entsprechende Dibenzylverbindung von  $\beta$ -Benzildioxim übergeführt, bei höherer Temperatur ( $120$ – $130^{\circ}$ ) tritt weitergehende Zersetzung ein.

Aus den öligen Mutterlaugen wurden, nachdem die Benzylverbindungen (Benzylchlorid, Benzyläthyläther) durch Wasserdampf entfernt waren, beim Verreiben mit Aether und längerem Stehen weit geringere Mengen von weissen Krystallen erhalten, die sich als ein zweiter Dibenzyläther von  $\alpha$ -Benzildioxim erwiesen. Jedoch verbindet sich derselbe im Gegensatz zu dem ersteren mit Salzsäure, und beim Erhitzen auf  $100^{\circ}$  im Rohr mit Salzsäure wird daraus Benzil abgespalten.

I. 0.1520 g Substanz gaben bei der Verbrennung 0.4454 g Kohlensäure und 0.0828 g Wasser.

II. 0.1598 g Substanz gaben 9.6 ccm feuchten Stickstoff bei  $17^{\circ}$  und 743 mm Druck.

Ber. für $C_{28}H_{34}N_2O_2$		Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	80.00	79.91	—	>
H	5.72	6.05	—	>
N	6.67	—	6.81	>

Dieser Aether krystallisirt in dünnen Blättchen, schmilzt bei  $104$ – $105^{\circ}$ , und löst sich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich leicht auf.

Diese beiden Körper sind nach ihren Eigenschaften die völligen Analoga des Dimethyläthers von  $\alpha$ -Benzildioxim und seines »nicht-ätherartigen« Isomeren.

Bei der in gleicher Weise ausgeführten Benzylirung von  $\beta$ -Dioxim wurde bisher nur ein Aether vom Schmelzpunkt  $59$ – $60^{\circ}$  erhalten, welcher sich nicht mit Salzsäure verbindet.

I. 0.1467 g Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0.4289 g Kohlensäure und 0.0807 g Wasser.

II. 0.1246 g Substanz gaben 7.3 ccm feuchten Stickstoff bei  $17^{\circ}C$ . und 748 mm Druck.

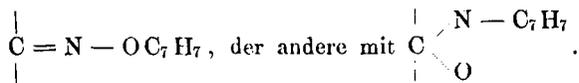
Ber. für $C_{28}H_{34}N_2O_2$		Gefunden		pCt.
		I.	II.	
C	80.00	79.95	—	>
H	5.72	6.11	—	>
N	6.67	—	6.69	>

Aus Aether scheidet sich dieser Körper in prismatischen Krystallen ab; er löst sich sehr leicht in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln bereits in der Kälte auf, am schwersten noch in Ligroin.

Den bei der Benzylirung unzweifelhaft gleichzeitig entstehenden isomeren  $\beta$ -Dioximdibenzyläther gelang es nicht zu isoliren.

Erwärmt man diese drei Verbindungen mit Jodwasserstoffsäure, so spalten sie sämtlich Benzyljodid ab. Dieser Versuch beweist, dass das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Dioxim gerade so wie die beiden Monoxime wenigstens eine normale Isonitrosogruppe = N—OH enthalten, entscheidet jedoch nicht darüber, ob auch die andere dieselbe oder eine davon verschiedene Structur besitzt.

K. Auwers und M. Dittrich<sup>1)</sup> hatten später gefunden, dass bei Einwirkung von molecularen Mengen von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Benzylhydroxylamin auf Benzil zwei structurverschiedene Benzyläther der Benzilmonoxime gebildet werden, der eine mit der Atomgruppierung



Liess man nun auf Benzil mehr als zwei Moleküle dieser substituirt Hydroxylamine einwirken, so lag die Möglichkeit nahe, zu Körpern zu gelangen, welche zweimal diese Gruppen enthielten und welche, falls die Isomerie der paarweise entstehenden Aether auf der Verschiedenheit ihrer Oximidogruppen beruht, mit den durch directe Benzylirung erhaltenen identisch sein mussten.

Wie früher erwähnt, bildet sich aus Benzil und  $\alpha$ -Benzylhydroxylamin unter allen erprobten Bedingungen der Benzyläther von  $\gamma$ -Benzilmonoxim, welcher also auch die Gruppe = NOC<sub>7</sub>H<sub>7</sub> enthielt. Man konnte auf diesen direct überschüssiges  $\alpha$ -Benzylhydroxylamin einwirken lassen, um zu einem Körper zu gelangen, welcher zweimal die Gruppe = NOC<sub>7</sub>H<sub>7</sub> enthielt.

Löst man 1 Molekül Benzyläther von  $\gamma$ -Benzilmonoxim in ca. der dreissigfachen Menge Alkohol und fügt zu der erkalteten Flüssigkeit eine wässrige Lösung von etwas mehr als zwei Moleküle salzsauren  $\alpha$ -Benzylhydroxylamins hinzu, so findet weder in der Kälte noch beim Erwärmen auf dem Wasserbade eine Einwirkung statt, sondern man erhält jedes Mal den unveränderten Monoximäther zurück. Ebenso wenig Erfolg hatte Erhitzen des Aethers mit salzsaurem  $\alpha$ -Benzylhydroxylamin und wenig absolutem Alkohol im Rohr auf 100°.

Steigert man jedoch die Temperatur auf 130 bis 150°, so findet Einwirkung statt. Der Inhalt des Rohres besteht aus einer öligen Masse, auf welcher der Alkohol schwimmt. Beim Verdunsten desselben hinterbleibt ein dickes mit feinen Krystallnädelfchen durchsetztes Oel, aus welchem die Krystalle am besten durch Aufstreichen auf Thonplatten und längeres Liegenlassen derselben gewonnen werden können. Dieselben verbinden sich nicht mit Salzsäure, sie lösen sich selbst in heissem Alkohol nur schwer und krystallisiren daraus in

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 722.

feinen Nadelchen, welche bei 153—154<sup>o</sup> schmelzen. Auch in seinem Aussehen und sonstigem Verhalten stimmt dieser Körper mit dem bei der Benzylirung von  $\alpha$ -Dioxim erhaltenen Aether, welcher sich nicht mit Salzsäure verbindet, vollkommen überein. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte dies ausserdem noch.

0.1324 g Substanz gaben 7.9 ccm bei 11<sup>o</sup> C. und 745 mm Druck.

Ber. für $C_{18}H_{14}N_2O_2$	Gefunden
N 6.67	6.72

Den gleichen Körper erhält man auch, wenn man statt des Benzyläthers von  $\gamma$ -Benzilmonoxim denjenigen von  $\alpha$ -Monoxim anwendet.

Hiermit ist erwiesen, dass dieser Aether zwei Mal die normale Gruppe = N.O.C<sub>7</sub>H<sub>7</sub> enthält. Durch Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 100<sup>o</sup> lagert sich die  $\alpha$ -Verbindung in die entsprechende von  $\beta$ -Benzildioxim um. Nach den Erfahrungen, welche K. Auwers und M. Dittrich bei den Benzyläthern der Benzilmonoxime machten, behält bei derartigen durch Erhitzen mit Salzsäure herbeigeführten Umlagerungen die Isonitrosogruppe stets die normale Structur = N.OH. Es ist daher auch für den Benzyläther von  $\beta$ -Benzildioxim, welcher sich nicht mit Salzsäure verbindet, anzunehmen, dass auch er ebenso wie diese Verbindung zweimal die normale Gruppe = N.OC<sub>7</sub>H<sub>7</sub> besitzt.

Durch diese Versuche ist streng genommen zuerst der Beweis erbracht, dass auch die Benzildioxime, wenigstens  $\alpha$ - und  $\beta$ -Benzildioxim — auf die  $\gamma$ -Verbindung ist diese Untersuchung nicht ausgedehnt worden — ebenso wie dies schon im vorigen Jahre von Auwers und Dittrich für die beiden Monoxime bewiesen war, nur normale Isonitrosogruppen von der Constitution = N.OH enthalten, und dass mithin die beiden untersuchten Dioxime völlig gleiche Structur besitzen.

Aus dieser Constitution der sich nicht mit Salzsäure verbindenden Benzyläther der Benzildioxime lässt sich auch für die ihnen durchaus entsprechenden Methyläther annehmen, dass auch sie zweimal die normale Gruppe = N.OCH<sub>3</sub> besitzen.

Versuche in analoger Weise mit  $\beta$ -Benzylhydroxylamin ausgeführt, ergaben leider kein Resultat. Es entstanden jedesmal ölige verharzte Producte, aus denen ein fester Körper nicht erhalten werden konnte. Dieser Umstand ist nicht gerade auffallend, wenn man bedenkt, dass die Einwirkung von  $\beta$ -Benzylhydroxylamin auf Benzil zur Darstellung eines structure-isomeren Monobenzyläthers nur schwer zu erreichen war. Für die Entscheidung der Frage, ob die Isomerie der bei der Aetherificirung der Benzildioxime entstehenden Aetherpaare auf einer Verschiedenheit ihrer beiden Oximidogruppen beruhe, wäre ein Gelingen dieser Versuche allerdings von grosser Wichtigkeit gewesen.

## Einwirkung von Jodmethyl.

Durch die im Vorliegenden beschriebenen Versuche ist bewiesen, dass die sich nicht mit Salzsäure verbindenden Benzyläther zwei Mal die normale Isonitrosogruppe = N . OC<sub>7</sub>H<sub>7</sub> enthalten, für die anderen sich mit Salzsäure verbindenden konnte dagegen aus der Abspaltung von Jodbenzyl entnommen werden, dass auch sie wenigstens eine normale Isonitrosogruppe enthalten. Bei den vollkommen analogen Methyläthern war daher das Gleiche anzunehmen. Man konnte nun geneigt sein zu vermuthen, dass die Verschiedenheit dieser zweiten Aether von den ersten auf einer andersartigen Bindung der Stickstoffatome beruhe. Jedoch war es nicht möglich, von vornherein bestimmte Formeln für diese Körper aufzustellen.

Wenn dies der Fall war, so erschien es möglich, dass die einen Additionsproducte lieferten, die anderen aber nicht. Als geeignet für solche Versuche erschien die Anwendung von Jodmethyl.

Da die beiden Methyläther von  $\alpha$ -Benzildioxim verhältnissmässig leichter zu erhalten waren, als diejenigen von  $\beta$ -Dioxim, so wurden die im Folgenden beschriebenen Versuche mit den ersteren angestellt.

0.5 g des sich mit Salzsäure nicht verbindenden Aethers wurden mit der doppelten Menge Jodmethyl im Rohr einige Stunden auf 100° erhitzt. Nach dem Erkalten erschien der Inhalt des Rohres, abgesehen von einer schwachen Gelbfärbung, unverändert und beim Verdunsten des Jodmethyls blieb der unangegriffene Aether vom Schmelzpunkt 165—166° zurück.

Es entsprach also das Resultat der obigen Annahme, dass die einen der Aether keine Additionsproducte liefern; anders dagegen verhielt sich jedoch der zweite sich mit Salzsäure verbindende Aether ( $\alpha_2$ ). 0.3 g desselben wurden in gleicher Weise wie oben mit Jodmethyl im Rohr auf 100° erhitzt. Schon bei Zusatz des Jodmethyls machte sich ein charakteristischer Unterschied zwischen den beiden Aethern bemerkbar. Denn während der erste ( $\alpha_1$ ) sich in Jodmethyl nur schwer auflöst, that dies der andere mit grosser Leichtigkeit. Nach dem Erhitzen bestand der Inhalt des Rohres aus einer durch ausgeschiedenes Jod tief dunkel gefärbten Flüssigkeit. Dieselbe wurde mit Aether aufgenommen, das Jod durch Schütteln mit wenig Thiosulfatlösung entfernt und der Aether verdunstet. Es hinterblieb ein Oel, welches beim Reiben mit einem Glasstabe erstarrte und aus verdünnter Essigsäure umkrystallisirt werden konnte. Dieser Körper war jedoch kein Additionsproduct, sondern nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel, und später aus verdünntem Alkohol wurde er in dünnen farblosen Blättchen erhalten, welche bei 62—63° schmolzen und sich als identisch mit dem Methyläther von  $\alpha$ -Benzilmonoxim erwiesen.

Eine Stickstoffbestimmung bestätigte dies ausserdem noch.

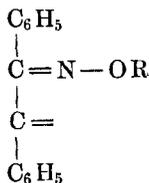
0.1815 g Substanz gaben 9.4 ccm feuchten Stickstoff bei 18° C. und 753 mm Druck.

Berechnet für $C_{15}H_{13}NO_2$	Gefunden
N 5.86	5.92 pCt.

Ein Unterschied in der Bindung der Stickstoffatome hatte somit nicht festgestellt werden können, denn eine Addition von Jodmethyl war nicht erfolgt. Vielmehr hatte Jodmethyl den einen Aether vollkommen unverändert gelassen, während es aus dem zweiten die eine  $NOCH_3$ -Gruppe entfernt und den entsprechenden Aether des Monoxims geliefert hatte.

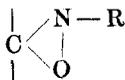
Dies Resultat ist von Interesse und giebt vielleicht einigen Aufschluss über die Constitution. Wären die beiden Isonitrosogruppen gleich, so ist nicht einzusehen, warum hier Jodmethyl nur die eine entfernen sollte, während die andere erhalten bleibt; bei dem sich nicht mit Salzsäure verbindenden Methyläther, welcher zwei normale Isonitrosogruppen enthält, bleiben beide unverändert, hier bei dem sich mit Salzsäure verbindenden Aether wird durch Jodmethyl die normale Gruppe nicht angegriffen, die andere dagegen entfernt.

Die Abspaltung von Benzyljodid beim Erhitzen des zweiten Aethers von  $\alpha$ -Dioxim mit Jodwasserstoffsäure deutete ferner darauf hin, dass wenigstens eine normale Isonitrosogruppe vorhanden war, vielleicht auch zwei, welche, wie bereits oben angedeutet, mittelst der Stickstoffatome unter einander verbunden sein konnten. Gegen letztere Auffassung spricht die Einwirkung von Jodmethyl und die dadurch bewirkte leichte Rückbildung des Monoximethyläthers von normaler Constitution, wodurch ebenfalls deutlich das Vorhandensein einer normalen Gruppe  $=N-OR$  bewiesen ist, da man bei einer derartigen Constitution vielleicht Addition von Jodmethyl oder gleichmässige Einwirkung dieses Reagens auf beide  $NOCH_3$ -Gruppen, nicht aber erwarten sollte, dass die eine  $NOCH_3$ -Gruppe durch O ersetzt wird, während die andere unverändert bleibt. Mithin war bis jetzt für diesen zweiten Aether die Constitution



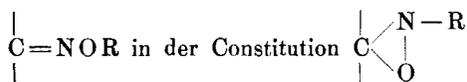
sicher bewiesen.

Dass die an dem anderen Kohlenstoffatom sitzende NOR-Gruppe die Structur:

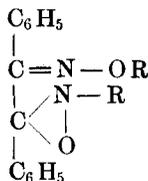


besitzt, dass also hier das Oxim bei der Aetherificirung im Sinne der

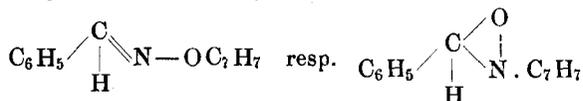
oben erwähnten zweiten Formel reagirt, dafür spricht die Fähigkeit des Aethers, aus ätherischer Lösung durch Salzsäuregas als Chlorhydrat ausgefällt zu werden. Goldschmidt<sup>1)</sup> nimmt dies als eine charakteristische Eigenschaft der sogenannten Stickstoffäther von Aldoximen an, d. h. solcher ätherificirter Oxime, welche die Gruppe



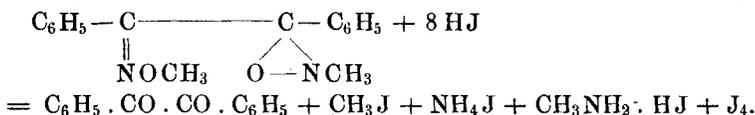
enthalten, während die Sauerstoffäther mit der normalen Gruppe  $\begin{array}{c} | \\ \text{C}=\text{N}-\text{OR} \\ | \end{array}$  sich nicht mit Salzsäure verbinden. Auffallend bleibt bei einer derartigen Constitution freilich, dass dadurch die Structurformel des sich mit Salzsäure verbindenden Aethers etwas unsymmetrisch wird, nämlich:



Um diese Formel zu beweisen, erschien es geeignet diesen Aether der Spaltung mit Jodwasserstoffsäure zu unterwerfen. Beckmann<sup>2)</sup> hatte den Benzyläther von  $\alpha$ - und  $\beta$ -Benzaloxim, denen die Constitution



zukommt, mit diesem Agens behandelt und als Spaltungsproducte aus dem  $\alpha$ -Aether Benzyljodid, Ammoniak und Benzaldehyd, aus dem  $\beta$ -Aether hingegen Benzylamin und Benzaldehyd erhalten. Besass nun der hier in Frage kommende Methyläther die obige Constitution, so musste er die Spaltungsproducte beider Aether liefern, also in Benzil, Jodmethyl, Ammoniak und Methylamin zerfallen nach der Gleichung:



Es wurden zu diesem Zwecke 2 g des betreffenden Methyläthers mit 12 g starker Jodwasserstoffsäure im Rohr 3 Stunden auf 200° erhitzt; das Reactionsproduct, welches stark nach Jodmethyl roch, wurde alkalisch gemacht und in vorgelegte verdünnte Salzsäure destillirt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 2164.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 1534.

Beim Eindampfen des Destillates mit Platinchlorid wurden ausschliesslich Octaëder von Platinsalmiak erhalten, wie das Aussehen unter dem Mikroskop und auch die Analyse bewies.

0.2905 g Platinsalz gaben 0.1259 g Platin.

Berechnet für 2 (NH <sub>4</sub> Cl) Pt Cl <sub>4</sub>		Gefunden
Pt	43.36	43.34 pCt.

Dies Resultat spricht zwar gegen die obige Anschauung über die Constitution des Aethers, jedoch muss hierbei bemerkt werden, dass die Spaltung der Benzaldoximäther viel leichter ohne weitergehenden Zerfall der einzelnen Spaltungsproducte stattfindet, während die Aether der Benziloxime bedeutend schwieriger und nur unter weiter gehender Spaltung zerlegt werden können.

Haben auch diese Versuche keine völlige Aufklärung dieser eigenthümlichen Isomerieverbindungen gebracht, so ist doch sicher festgestellt, — ohne dass indessen für die hier zuletzt vermuthungsweise aufgestellte Formel entscheidende Beweise geliefert werden können —, dass die Isomerie der betreffenden Aetherpaare nicht auf einer stereochemischen beruht, sondern, dass dieselben structurisomer sind.

An dieser Stelle möchte ich mir erlauben, auf die Bezeichnungweise hinzuweisen, welche V. Meyer und K. Auwers für die isomeren Aether der Benzildioxime eingeführt haben. Sie nennen die sich mit Salzsäure verbindenden Aether die normalen, während sie die anderen sich nicht mit Salzsäure verbindenden als »Nicht ätherartige Isomere« resp. anormales Isomeres bezeichnen. Durch die vorstehenden Untersuchungen ist aber sicher festgestellt, dass vielmehr die letzteren als die normalen Aether anzusehen sind, da sie zwei normale Isonitrosogruppen enthalten, die anderen dagegen, die jedenfalls nur eine derartige Gruppe und vielleicht eine davon strukturverschiedene enthalten, müssten demnach wohl eher als »anormale Aether« bezeichnet werden.

Zum Schluss dieser Arbeit sollen noch einige Versuche erwähnt werden, welche angestellt wurden in der Absicht, durch Abspaltung einer Isonitrosogruppe aus den Benzildioximen zu Monoximen und ferner aus Monoximen zu Benzil zu gelangen.

Um eventuelle Umlagerungen möglichst zu vermeiden, welche durch Erwärmung herbeigeführt werden konnten, war es nothwendig, in der Kälte zu arbeiten. Als besonders für diesen Zweck geeignet erschienen die Methoden, welche Manasse<sup>1)</sup> und später Claisen und Manasse<sup>2)</sup> hierfür angeben; diese Forscher gewinnen aus Nitrosoketonen durch Einwirkung von Amylnitrit bezw. einem Gemisch von Eisessig und Natriumnitrit die zugehörigen Ketone zurück.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 2177.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXII, 531.

Ein Molekül  $\alpha$ -Monoxim wurde mit einem Molekül Amylnitrit innig verrieben und einen Tag stehen gelassen. Das Oxim war währenddessen zum grössten Theil in Lösung gegangen. Die Flüssigkeit wurde mit verdünntem Alkali versetzt und mit Aether ausgeschüttelt. Die wässrige Lösung enthielt nur geringe Mengen unveränderten Oxims, der ätherische Auszug hinterliess nach dem Verdunsten des Aethers und des Amylnitrits einen öldurchtränkten Rückstand, welcher auf Thon getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt wurde. Auf diese Weise wurden gelbe Krystalle erhalten, welche bei  $95^{\circ}$  schmolzen und mit alkoholischem Kali erhitzt eine tiefe Violettfärbung gaben, also sich als Benzil erwiesen.

Genau dasselbe Resultat nahm die Reaction, wenn man statt des  $\alpha$ - das  $\gamma$ -Oxim anwandte. Auch hier erhielt man dasselbe Benzil vom Schmelzpunkt  $95^{\circ}$ .

In eigenthümlicher Weise verlief die Einwirkung von Amylnitrit auf die Dioxime des Benzils.

Gleiche Moleküle  $\alpha$ -Dioxim und Amylnitrit wurden unter Kühlung verrieben und stehen gelassen. Am nächsten Tage wurde verdünntes Alkali hinzugesetzt und das Amylnitrit durch Ausäthern entfernt. Aus der alkalischen Lösung wurde mit Salzsäure ein bald erstarrender Niederschlag erhalten, welcher mit Alkohol ausgekocht wurde. Der Rückstand war unverändertes  $\alpha$ -Dioxim, aus dem Filtrat schieden sich beim Eindampfen Krystalle vom Schmelzpunkt  $206^{\circ}$  aus, demjenigen des  $\beta$ -Dioxims. Zur besseren Charakterisirung wurde das Oxim in das Acetylderivat übergeführt, welches, wie dasjenige des  $\beta$ -Oxims bei  $124^{\circ}$  schmolz. Bei dieser Reaction war also  $\alpha$ -Dioxim durch Amylnitrit in  $\beta$ -Dioxim umlagert worden.

Behandelte man  $\beta$ -Dioxim in gleicher Weise mit überschüssigem Amylnitrit, so erhielt man neben unverändertem Oxim glänzende farblose Krystalle, welche bei  $114^{\circ}$  schmolzen; diese gaben bei der trocknen Destillation Phenylcyanat und erwiesen sich als das Oxydationsproduct der Benziloxime.

Die vorliegende Untersuchung wurde auf Veranlassung des Hrn. Geheimrath V. Meyer unternommen. Es möge mir gestattet sein, ihm sowie Hrn. Dr. K. Auwers, unter dessen specieller Leitung die Arbeit ausgeführt wurde, für die in reichem Maasse erwiesene Unterstützung meinen besten Dank zu sagen.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.