

597. R. Demuth und M. Dittrich: Ueber Oxime halogenirter Benzophenone ¹⁾.

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

Die Oxime des *p*-Chlorbenzophenons.

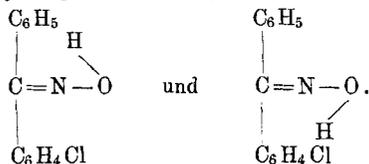
Das *p*-Chlorbenzophenon ist von Kollarits und Merz (diese Berichte VI, 547) aus Benzoësäure und Chlorbenzol, von Beckmann und Wegerhoff (Ann. Chem. Pharm. 252, 6) aus Chlorbenzol und Benzoylchlorid dargestellt worden. Leichter und mit guter Ausbeute erhält man es aus *p*-Chlorbenzoylchlorid und Benzol. *p*-Chlorbenzoësäure bereitet man in grösserer Menge am besten aus *p*-Toluidin, welches zunächst nach Sandmeyer in Chlor-

¹⁾ Im vergangenen Sommer machten Auwers und ich einige kurze Angaben über Isomerien bei Oximen unsymmetrischer halogenirter Ketone. Die sogleich darauf folgenden wichtigen Veröffentlichungen von Hantzsch über die Oxime einer Anzahl verschiedenartig constituirter, unsymmetrischer Ketone veranlassten uns zu der Mittheilung, dass wir auf eine weitere Ausdehnung der begonnenen Untersuchung verzichten und uns lediglich auf die Durchführung der im Gange befindlichen Untersuchungen halogenirter Benzophenone beschränken würden. In der hier veröffentlichten Abhandlung sind die damals ganz kurz angedeuteten Befunde näher beschrieben.

Die Untersuchung der Derivate des Chlorbenzophenons ist auf meinen Wunsch von den Herren Dr. Demuth und Dr. Dittrich, diejenige über das Dibrombenzophenon von dem letzteren ausgeführt worden. Die früher ebenfalls erwähnten Versuche des Hrn. Schäfer über die Oxime des *p*-Monobrombenzophenons, sowie solche über einige andere halogenirte Benzophenone sollen später veröffentlicht werden.

Das Resultat dieser Versuche ist, wie schon früher mitgetheilt, im Wesentlichen der Nachweis, dass das *p*-Monochlorbenzophenon zwei isomere Oxime liefert, während aus einem symmetrischen *m*-Dibrombenzophenon, nur ein Oxim erhalten werden konnte.

Die Constitution der beschriebenen isomeren Oxime drücke ich, gestützt auf die von Auwers und mir publicirten Anschauungen über die räumliche Configuration des Hydroxylaminmoleküls, durch die Formeln aus:



Diese Formulirung hat den Herren Hantzsch und Werner (diese Berichte XXIII, 2766) Anlass zu einigen interessanten Bemerkungen und Einwänden gegeben, deren Besprechung ich verschieben möchte, bis neues Versuchsmaterial zur Beurtheilung der berührten Fragen beigebracht sein wird. Zur Zeit, d. h. so lange als Isomerien, wie sie die Derivate des Hydroxyl-

toluol übergeführt wird. Dies oxydirt man durch Kochen mit einer wässrigen Lösung von Kaliumpermanganat, wobei auf 35 g *p*-Chlor-toluol 105 g Permanganat und 1995 g Wasser angewendet werden. Die so dargestellte Säure wird in das Chlorid übergeführt und dann nach Friedel und Crafts in das Keton umgewandelt. Aus je 21 g Chlorbenzoylchlorid wurden 22 g Keton vom Schmelzpunkte 75—77° erhalten.

Oximierung des *p*-Chlorbenzophenons.

Beckmann und Wegerhoff¹⁾ haben aus *p*-Chlorbenzophenon ein Oxim vom Schmelzpunkt 149° erhalten. Da es sich bei der vorliegenden Arbeit darum handelte, zu untersuchen, ob das *p*-Chlorbenzophenon im Stande sei, mehr als ein Oxim zu bilden, wurde die Oximierung in der Kälte mit überschüssigem Alkali ausgeführt.

Je 10 g *p*-Chlorbenzophenon wurden in 100 ccm Alkohol gelöst und unter starker Kühlung eine Auflösung von 25.5 g Kalihydrat in 21 g Wasser, darauf eine solche von 10.5 g salzsaurem Hydroxylamin in 21 g Wasser hinzugefügt. Nach etwa 15stündigem Stehen wurde das Ganze ebenfalls unter Kühlung in verdünnte Salzsäure eingegossen.

Das abgeschiedene Oxim wurde darauf der fractionirten Krystallisation aus verdünntem Alkohol unterworfen. Neben dem bereits bekannten, bei 149° schmelzenden Oxim, dessen Schmelzpunkt wir durch oftmaliges Umkrystallisiren bis auf 155—156° erhöhen konnten, liess sich ein zunächst bei ca. 97° schmelzendes, leichter lösliches Oxim isoliren. Zur vollständigen Reinigung wurde das letztere in kleinen Portionen aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und hierbei in langen, vierseitigen Prismen erhalten, welche glatt bei 95° schmolzen und bei der Analyse folgende Werthe ergaben:

- I. 0.2576 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat 0.6396 g Kohlensäure und 0.1100 g Wasser.
 II. 0.2362 g Substanz gaben 12.9 ccm feuchten Stickstoff bei 24° C. und 752 mm Druck.

| | Ber. für C ₁₃ H ₁₀ NOCl | Gefunden |
|---|---|------------|
| C | 67.39 | 67.70 pCt. |
| H | 4.32 | 4.73 » |
| N | 6.05 | 6.05 » |

amins zeigen, bei entsprechenden Anilen, Aminderivaten u. s. w. nicht beobachtet sind, scheint mir meine Formulierung, welche die Anwesenheit eines mehrwerthigen, an den Amidstickstoff gebundenen Elementes als wesentlich für das Zustandekommen der Isomerien ansieht, wahrscheinlicher als die Auffassung von Hantzsch und Werner, welche allerdings an Terrain gewinnen würde, wenn die Auffindung raum-isomerer, den Oximen entsprechender Körper gelänge, in denen nur einwerthige Gruppen an den Amidstickstoff gebunden wären.

V. Meyer.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 252, 7.

Bei den häufigen Krystallisationen und Untersuchungen der mittleren Fractionen sind weitere Producte, wenigstens solche, die einen constant bleibenden Schmelzpunkt zeigten, nicht beobachtet worden. Zwar schieden sich bei langsamem Auskrystallisiren der mittleren Fractionen aus Alkohol öfters grosse, ganz einheitlich erscheinende Prismen aus, welche bei etwa 102° schmolzen, in ihnen konnte aber stets durch Wiederholung des Umkrystallisirens noch eine Beimengung des Oxims vom Schmelzpunkt 155° nachgewiesen werden. Es sind daher in dem Producte der Oximirung des *p*-Chlorbenzophenons zur Zeit mit Sicherheit zwei Oxime aufgefunden worden.

In der Folge soll das hoch schmelzende Oxim α , das niedrig schmelzende β genannt werden.

Ueberführung des niedrig schmelzenden Oxims in das höher schmelzende.

Erhitzt man eine Probe des β -Oxims im offenen Reagenzglas ca. 3 Stunden im Wasserbade, so bleibt das Oxim anfangs geschmolzen, wird aber langsam fest und zeigt dann einen oberhalb 140° liegenden Schmelzpunkt. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol stieg derselbe auf 148 — 150° . Darnach lässt sich das niedrig schmelzende Oxim durch Erwärmen im Wasserbade in das höher schmelzende Isomere umwandeln. Diese Umwandlung tritt nicht ein, wenn das niedrig schmelzende Oxim einige Stunden mit Alkohol am Rückflusskühler erhitzt wird.

Spaltung der beiden Oxime durch Salzsäure.

Je 0.3 g der beiden Oxime vom Schmelzpunkt 155 resp. 95° wurden mit je 2 ccm concentrirter Salzsäure 8 Stunden auf 100° erhitzt. Der Röhreninhalt bestand in beiden Fällen ausser aus einer stark salzsauren Flüssigkeit, welche, alkalisch gemacht, Fehling'sche Lösung reducirte, aus einer weissen Masse. Eine Probe von beiden schmolz bei 75 — 76° , unter vorherigem Erweichen bei 74° , nach einmaligem Umkrystallisiren bei 76° . Die Eigenschaften der Substanz waren die des angewandten Chlorbenzophenons.

Aus beiden Oximen war also dasselbe Keton gebildet worden.

Zur näheren Charakterisirung wurden aus den beiden Oximen die Acetyl- und Benzylester dargestellt.

Acetylderivate der beiden Oxime.

Zur Gewinnung derselben kocht man 1 Mol. des Oxims mit wenig mehr als 1 Mol. Essigsäureanhydrid einmal auf, bis Lösung erfolgt ist; beim Erkalten erstarrt die Masse krystallinisch. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol lassen sich die gebildeten Körper leicht rein erhalten.

Das α -Acetyl-*p*-chlorbenzophenonoxim

bildet derbe, rhomboëdrisch erscheinende Krystalle, welche bei 147 bis 148° schmelzen und sich in Alkohol ziemlich schwer lösen.

Analyse:

- I. 0.1912 g Substanz gaben bei der Verbrennung mit Bleichromat 0.4613 g Kohlensäure und 0.0827 g Wasser.
 II. 0.2140 g Substanz gaben 9.7 ccm feuchten Stickstoff bei 757 mm Druck und 21° C.

| Ber. für $C_{15}H_{12}NO_2Cl$ | | Gefunden | | |
|-------------------------------|-------|----------|------|------|
| | | I. | II. | |
| C | 65.82 | 65.83 | — | pCt. |
| H | 4.04 | 4.81 | — | » |
| N | 5.12 | — | 5.14 | » |

Das β -Acetyl-*p*-Chlorbenzophenonoxim

krystallisirt in langen dünnen Nadeln, schmilzt bei 105—106° und ist im Gegensatz zu der entsprechenden α -Verbindung in Alkohol leicht löslich. Die Zusammensetzung wurde durch eine Stickstoffbestimmung bestätigt.

0.1908 g Substanz gaben 9.0 ccm feuchten Stickstoff bei 754 mm Druck und 25° C.

| Ber. für $C_{15}H_{12}NO_2Cl$ | Gefunden |
|-------------------------------|-----------|
| N 5.12 | 5.22 pCt. |

Aus diesen Acetylderivaten lassen sich ohne Schwierigkeit die entsprechenden Oxime wieder regeneriren.

Uebergießt man das feingepulverte α -Derivat mit starker Kalilauge, so findet zunächst ölige Abscheidung statt. Nach eintägigem Stehen wurde Wasser hinzugesetzt und angesäuert, wobei die öligen Producte erstarrten. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmolz das abgeschiedene Oxim bei 155°, es war also das α -Oxim zurückgebildet worden.

Als eine Probe des β -Acetats in gleicher Weise behandelt wurde, wirkte die Kalilauge in der Kälte nicht ein, sondern erst durch kurzes Kochen trat Verflüssigung der Masse ein. Das Oxim wurde, wie im vorigen Falle, abgeschieden und zum Erstarren gebracht. Der erhaltene Körper erwies sich als das β -Oxim vom Schmelzpunkt 95°.

Die verschiedene Löslichkeit der beiden Acetylivate und die daraus mögliche Regenerirung der zugehörigen Oxime ist auch ein Weg, die Oxime selbst von einander zu trennen. Man kocht das bei der Oximierung des *p*-Chlorbenzophenons erhaltene Product mit wenig mehr als der berechneten Menge Essigsäureanhydrid auf und zieht die erkaltete und dabei krystallinisch erstarrte Masse mit wenig warmem Alkohol aus. Hierbei geht das Acetat des β -Oxims vollständig in Lösung neben nur sehr wenig α -Derivat. Trennt man aus dieser

Lösung das sich zuerst Ausscheidende von den Mutterlaugen, so erhält man aus diesen das reine Acetat des β -Oxims; der in Alkohol schwer lösliche Theil wird durch einmaliges Umkrystallisiren aus demselben Lösungsmittel rein erhalten. Die Krystalle schmelzen bei 147° und sind das Acetat des α -Oxims.

Aus beiden Acetaten können, wie oben gezeigt, die entsprechenden Oxime gewonnen werden.

Benzyläther der Oxime.

Zur Darstellung derselben löst man Natrium in etwa der 15- bis 20fachen Menge Alkohol auf, trägt die dem Natrium äquivalente Menge des reinen Oxims ein und fügt nach erfolgter Auflösung die berechnete Menge Benzylchlorid hinzu. Beim α -Oxim erfolgte sofort, beim β -Oxim erst nach schwachem Erwärmen auf dem Wasserbade Abscheidung von Kochsalz. Am nächsten Tage wurde der Aether mit Wasser ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisirt.

Der Benzyläther des α -*p*-Chlorbenzophenonoxims krystallisirt aus Alkohol in kurzen Prismen und schmilzt bei $74-75^{\circ}$.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

0.2085 g Substanz gaben 8.85 ccm feuchten Stickstoff bei 24° C. und 753 mm Druck.

| | |
|-----------------------------|-----------|
| Ber. für $C_{20}H_{13}NOCl$ | Gefunden |
| N 4.35 | 4.71 pCt. |

Der Benzyläther vom β -Oxim krystallisirt aus Alkohol in langen flachen Nadeln, welche bei $98-99^{\circ}$ schmelzen.

0.1512 g Substanz gaben 6.1 ccm feuchten Stickstoff bei 30° C. und 755 mm Druck.

| | |
|-----------------------------|-----------|
| Ber. für $C_{20}H_{13}NOCl$ | Gefunden |
| N 4.35 | 4.34 pCt. |

Beide Benzyläther schieden beim Aufkochen mit Jodwasserstoff reichlich Jodbenzyl ab.

Bezüglich der Eigenschaften der Chlorbenzophenonoxime ist zu bemerken, dass sie von Alkali erheblich schwerer aufgenommen werden als das chlorfreie Benzophenonoxim, dass sie aber dem Alkali gegenüber ein ähnliches Verhalten zeigen, wie das Oxim des *p*-Tolylphenylketons. Unter Umständen können sie sich aus alkalischer Lösung in freiem Zustande ausscheiden. Um die völlige Alkalilöslichkeit der gechlorten Oxime zu constatiren, besonders, um während der Untersuchung Proben derselben auf die Abwesenheit von unangegriffenem Keton zu prüfen, löst man eine kleine Probe der Substanz in Alkohol, fällt vorsichtig mit Wasser aus, sodass eine Emulsion, die keine Klumpen enthalten darf, entsteht, und setzt dann wässriges Alkali tropfenweise hinzu. Es entsteht eine ganz klare Lösung, die sich beim Ansäuern wieder

trübt. — Ein ganz ähnliches Verfahren hat, wie aus seiner Abhandlung hervorgeht, auch Hantzsch¹⁾ für den gleichen Zweck bei ähnlich schwach basischen Oximen angewendet.

m-Dibrombenzophenon und sein Oxim.

Die mitgetheilten Versuche hatten gezeigt, dass das Chlorbenzophenon isomere Oxime zu bilden vermag, und das Gleiche hatten die zuvor erwähnten Versuche des Hrn. stud. Schäfer mit Brombenzophenon ergeben. Da dies bei Anstellung der Versuche der erste Fall einer derartigen Isomerie war (die Versuche von Hantzsch über die Isomerie unsymmetrischer halogenfreier Ketoxime waren damals noch nicht bekannt), so schien es nothwendig, zu prüfen, ob die Ursache allein in der Unsymmetrie des Moleküls, oder aber in der Anwesenheit von Halogenen zu suchen sei. Es wurde daher sogleich versucht, ein symmetrisches Dihalogenbenzophenon darzustellen und in ähnlicher Weise zu prüfen. Leider bietet der Versuch einige unerwartete Schwierigkeiten. Symmetrisches *p*-Dibrombenzophenon ist in grösseren Mengen nicht leicht zu gewinnen. Hr. stud. E. Hoffmann gewann dasselbe aus *p*-Brombenzoesäure und Brombenzol, aber sowohl nach dem Verfahren von Friedel und Crafts als demjenigen von Merz sind die Ausbeuten sehr gering, in letzterem Falle entsteht auffallenderweise in grosser Menge das Anhydrid der *p*-Brombenzoesäure. Leichter wird das Keton vielleicht durch Einwirkung von Phosgen auf *p*-Brombenzol zu erhalten sein. Da uns zur Zeit der Anstellung dieser Versuche grössere Mengen von Phosgen nicht zur Verfügung standen, so suchten wir zunächst ein symmetrisches *m*-Dibrombenzophenon darzustellen. Da Benzooesäure bei der Bromirung das Metaproduct liefert, so war zu vermuthen, dass das Benzophenon sich ähnlich verhalten und bei seinem symmetrischen Bau durch Einführung von zwei Bromatomen ein symmetrisches Dibromderivat liefern werde, welches vermuthlich die beiden Bromatome in Metastellung enthielt.

Die Bromirung von Benzophenon ist bisher noch nicht näher verfolgt worden. Die Angaben von Linnemann²⁾, nach welchen ein Körper $C_{26}H_{15}Br_5O_2$ entstehen soll, sind so ziemlich die einzigen über den Gegenstand vorliegenden Mittheilungen.

Dibrombenzophenon.

Zur Darstellung desselben wurden Portionen von je 10 g Benzophenon (1 Molekül) mit 18 g Brom (4 At.), einer Spur Jod und 4 ccm Wasser 4 Stunden im Rohr auf 150° erhitzt. Beim Oeffnen war wenig Druck vorhanden. Der Inhalt des Rohres bestand aus zwei Schichten,

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2764.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 133, 5.

einer dunkelbraunroth gefärbten, dicken öligen Masse und einer darauf schwimmenden bromwasserstoffhaltigen wässrigen Flüssigkeit. Von der letzteren wurde das dicke Oel durch Waschen und Verreiben mit Wasser und dann mit verdünntem Alkali, welches auch das noch vorhandene Brom mit fortnahm, befreit und die hinterbleibende halb feste Masse auf Thontellern getrocknet. Nach dem Trocknen wurde dieselbe mehrere Male aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisirt; die reinsten Fractionen schmolzen schliesslich constant bei 141° , während aus den Mutterlaugen ausserdem noch leichter lösliche Körper mit anderer Krystallform erhalten wurden, doch gelang es nicht, daraus ein einheitliches Product zu isoliren.

Deshalb wurde zunächst nur der bei 141° schmelzende Körper näher untersucht; dieser erwies sich als ein Dibrombenzophenon.

0.1983 g Substanz gaben 0.2190 g Bromsilber.

| | |
|---------------------------|------------|
| Ber. für $C_{13}H_8OBr_2$ | Gefunden |
| Br 47.07 | 46.98 pCt. |

Die Substanz ist in Alkohol ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus in breiten glänzenden Nadeln.

Aus 10 g Benzophenon wurden 4 g reines Dibromderivat erhalten; eine erhebliche Menge ölicher Producte, die bei der Bromirung entstehen, sind durch das Absaugen auf Thon entfernt.

Dibrombenzophenonoxim.

Da hier untersucht werden sollte, ob das Dibrombenzophenon nur ein Oxim zu liefern im Stande sei, mussten die sämtlichen Methoden, welche zur Darstellung von Oximen dienen, versucht werden.

Ein Molekül Dibrombenzophenon und 3 Moleküle salzsaures Hydroxylamin wurden mit wenig absolutem Alkohol übergossen und das breiartige Gemisch mehrere Tage stehen gelassen. Eine Einwirkung fand hierbei nicht statt.

Deshalb wurde der Versuch in der Weise abgeändert, dass man die Masse auf dem Wasserbade digerirte. Nach mehrstündigem Erwärmen wurde die Lösung in Wasser gegossen, wobei sich ein krystallinischer Niederschlag ausschied, welcher abfiltrirt und getrocknet wurde. Eine Probe davon sinterte bei 170° zusammen, schmolz bei $179-180^{\circ}$ und zersetzte sich bei 182° . Nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol schmolz der Körper glatt bei $181-182^{\circ}$ unter Zersetzung.

Die Analyse dieser Substanz ergab folgendes:

0.2189 g Substanz gaben 8 ccm feuchten Stickstoff bei 757 mm Druck und 22° C.

| | |
|----------------------------|-----------|
| Ber. für $C_{13}H_9Br_2NO$ | Gefunden |
| N 3.93 | 4.13 pCt. |

Da der Körper bei der Spaltung das ursprüngliche Keton zurücklieferte, so genügte die Bildungsweise und die Stickstoffbestimmung, um ihn als das Oxim des angewandten Ketons zu charakterisiren.

Aus den Mutterlaugen konnten noch geringe Mengen desselben Körpers erhalten werden. Nebenproducte waren nicht gebildet worden; die Ausbeute war quantitativ.

Das Oxim ist in Alkohol schwer löslich und krystallisirt daraus in feinen Nadelchen. Von Alkali wird es nur schwierig aufgenommen. In starken Alkalien löst es sich auf, fällt aber gleich wieder als Alkalisalz aus, welches durch Wasserzusatz wieder in Lösung gebracht wird; Salzsäure fällt dann daraus das Oxim.

Falls noch ein zweites Oxim des Dibrombenzophenons existirte, so war zu erwarten, dass dasselbe sich nach den beim Benzil gemachten Erfahrungen bei Einwirkung von alkalischer Hydroxylaminlösung auf das Keton bilde. Es wurde zunächst der Versuch in der Kälte angestellt.

1 Molekül Dibrombenzophenon wurde mit 3 Molekülen salzsauren Hydroxylamins und wenig Alkohol zu einem Brei angerieben und hierzu unter guter Kühlung eine concentrirte wässrige Lösung von 9 Molekülen Aetznatron hinzugegeben. Die Oximierung erfolgte sehr langsam. Nach $1\frac{1}{2}$ Tagen wurde von dem Rückstande abfiltrirt. Dieser bestand aus Kochsalz und unverändertem Dibrombenzophenon (über ein Viertel des angewandten), welches durch seinen Schmelzpunkt 141° und die Abwesenheit von Stickstoff erkannt wurde. Das alkoholische Filtrat wurde mit Wasser verdünnt, wodurch ein krystallinischer Niederschlag ausfiel, welcher stickstoffhaltig war. Eine Probe davon schmolz bei circa 180° und nach einmaligem Umkrystallisiren bei $181\text{--}182^{\circ}$ unter Zersetzung. Auch in seinen sonstigen Eigenschaften und im Aussehen glich dieser Körper dem bereits vorher beschriebenen Oxim des Dibrombenzophenons.

Das obige alkoholisch-wässrige Filtrat wurde mit verdünnter Salzsäure schwach angesäuert; es schied sich eine geringe Menge von Krystallen ab, die bei circa 175° schmolzen, nach dem Umkrystallisiren dagegen bei $181\text{--}182^{\circ}$; auch sie erwiesen sich als das bereits dargestellte Oxim.

Denselben Verlauf nahm die Reaction, wenn man sie bei Wasserbadtemperatur wiederholte; hier war aber die Ausbeute quantitativ, und kein unverändertes Keton mehr vorhanden.

Umlagerungsversuche.

Lieferte das Dibrombenzophenon noch ein Oxim, so war vielleicht anzunehmen, dass dasselbe aus dem auf die obigen Arten dargestellten durch Umlagerung zu erhalten war.

0.5 g Oxim wurden deshalb mit 4 g Benzol 3 Stunden auf 180° erhitzt. Nach dem Verdunsten des Benzols hinterblieben sternförmig gruppirte Krystalle, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol unter Zuhilfenahme von Thierkohle bei 141° schmolzen und stickstofffrei waren; es war also auf diese Weise das ursprüngliche Keton wieder regenerirt worden.

Dasselbe Resultat wurde beim Erhitzen auf 150° erhalten. Leitete man trockenes Salzsäuregas in eine Lösung des Oxims in trockenem Aether bis zur Sättigung, so hinterblieb beim Verdunsten des Aethers an der Luft das Oxim vom Schmelzpunkt 181—182°. Eine Umlagerung hatte also auch hier nicht stattgefunden.

In dem untersuchten Dibrombenzophenonoxim war sonach die Anwesenheit von Isomeren nicht nachzuweisen. Es war nun vor Allem wünschenswerth gewesen, die Constitution des angewandten Dibrombenzophenons ganz sicher festzustellen. Hr. Ed. Hoffmann, welcher sich mit Spaltungsversuchen desselben beschäftigte, konnte nach dem Beckmann'schen Verfahren daraus *m*-Brombenzoesäure und *m*-Bromanilin abscheiden, sodass die Anwesenheit zweier Metastellungen und somit die Symmetrie des Ketons erwiesen ist. Der Umstand, dass das dibromirte Keton nur ein Oxim liefert, während das (in *p*-Stellung) monobromirte Keton deren zwei giebt, spricht dafür, dass die Unsymmetrie die Ursache der Isomerieerscheinungen ist, wie das von Hantzsch seither in zahlreichen Fällen erwiesen worden. Um in dieser Hinsicht noch grössere Sicherheit zu gewinnen, wird im hiesigen Laboratorium das Metamonobrombenzophenon auf die Fähigkeit der Bildung isomerer Oxime untersucht; auch hier wurden zwei sehr charakteristische Isomere erhalten.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

**598. Albert Krause: Ueber die isomeren Formen
des Hydrazons der Orthonitrophenylglyoxylsäure.**

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

Vor einiger Zeit berichtete Hr. Fehrlin¹⁾ über eine Isomerieerscheinung beim Hydrazon der Orthonitrophenylglyoxylsäure. Er zeigte, dass dieser Körper beim Behandeln mit alkoholischem Kali in der Kälte in eine isomere Säure verwandelt wird, über deren Natur bisher noch nichts Bestimmtes ermittelt ist. Er zeigte ferner, dass das entsprechende Methylphenylhydrazon eine analoge Isomerisirung

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 1574.