

380. K. Auwers und M. Siegfeld: Zur Kenntniss  
der Benziloxime.

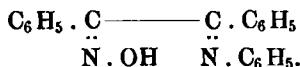
[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 4. August.)

Die Anhänger der Lehre von der stereochemischen Isomerie stickstoffhaltiger Substanzen sehen bekanntlich die Structuridentität der Benziloxime einerseits, der Benzaldoxime andererseits als hinreichend erwiesen an. Da jedoch neuerdings wieder von mehreren Seiten hervorgehoben worden ist, dass der Beweis für diese Annahme nicht in aller Schärfe geführt worden sei, erschien es angezeigt, womöglich weitere Argumente für die Structuridentität dieser Substanzen beizubringen. Wir haben zu diesem Zweck zunächst die Untersuchung der Oxime des Benzils, in erster Linie der Monoxime wieder aufgenommen. Um die Richtung unserer Arbeiten anzudeuten, theilen wir bereits heute aus der noch nicht abgeschlossenen Untersuchung in Kürze einige Resultate mit, wobei wir vorläufig von allen theoretischen Erörterungen Abstand nehmen. Auch die genaue Angabe der Versuchsbedingungen u. s. w. versparen wir auf eine spätere ausführlichere Veröffentlichung.

Benziloximanil.

Bei der Behandlung mit Anilin in alkoholisch-essigsaurer Lösung geben beide Oxime dasselbe Benziloximanil,



Das  $\alpha$ -Oxim reagirt jedoch bei niedrigerer Temperatur und giebt eine bessere Ausbeute als das  $\gamma$ -Oxim. Der Körper krystallisirt in weissen Nadeln und schmilzt bei 211°—212°.

	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}$	Gefunden	
C	80.00	80.24	— pCt.
H	5.33	5.21	— »
N	9.33	—	9.28 »

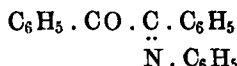
Die Acetylverbindung des Benziloximanils wurde durch einmaliges Aufkochen der Substanz mit Essigsäureanhydrid dargestellt. Sie krystallisirt in gelben Blättchen, die bei 135°—136° schmelzen.

	Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden
N	8.19	8.12 pCt.

Der Versuch, den gleichen Körper durch Behandeln der Acetylderester der beiden Benzilmonoxime mit Anilin darzustellen, misslang, da unter Abspaltung der Acetylgruppe aus beiden Acetylverbindungen

das eben beschriebene Oximanil entstand, das durch Schmelzpunkt und Analyse identificirt wurde.

Versuche, durch Oximierung des Benzilmonanils,



zu dem gleichen oder einem isomeren Oximanil zu gelangen, blieben erfolglos, da die Anilgruppe stets durch die Oximidogruppe verdrängt wurde. Dagegen entsteht ein Benziloximanil, und zwar wieder das gleiche, leicht und in guter Ausbeute, wenn man Benzildianil<sup>1)</sup> mit salzsaurem Hydroxylamin drei Tage in der Kälte stehen lässt.

#### Benziloxim-*p*-tolil.

Das Oximtolil wurde auf dieselbe Weise wie das Anil dargestellt; es reagirt auch in diesem Fall das  $\alpha$ -Oxim leicht und bei niedriger Temperatur, das  $\gamma$ -Oxim erst auf dem Wasserbade. Die neue Verbindung krystallisirt in weissen, zu Büscheln verwachsenen Nadeln; die bei 199°—200° schmelzen.

Ber. für C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O	Gefunden
N 8.92	8.76 pCt.

Die Acetylverbindung wurde durch Aufkochen mit Essigsäureanhydrid dargestellt; sie bildet schwach gelblich gefärbte Nadeln vom Schmelzpunkt 120°—121°.

Ber. für C <sub>23</sub> H <sub>20</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Gefunden
N 7.86	7.95 pCt.

Das Benziloximtolil entsteht ferner bei der Behandlung des Benzilditolils,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \text{---} \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , mit salzsaurem Hydroxylamin in der Kälte. Es bildeten sich nach 2 Tagen weisse Krystalle vom Schmelzpunkt 199°, welche zur sicheren Identificirung analysirt wurden.

Ber. für C <sub>21</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O	Gefunden
N 8.92	8.79 pCt.

#### Benziloximhydraton.

$\alpha$ -Benzilmonoxim, in schwach essigsaurer, alkoholischer Lösung bei 40° mit Phenylhydrazin behandelt, schied bereits nach wenigen Stunden weisse, nadelförmige Krystalle ab, die nach mehrmaligem Umkrystallisiren bei 172°—173° schmolzen.

<sup>1)</sup> Vergl. die folgende Abhandlung.

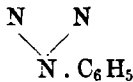
Ausbeute quantitativ.

Es lag das Oximhydraxon  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C} \begin{array}{c} \text{-----} \\ \text{N} \cdot \text{OH} \end{array} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  des Benzils vor.  $\text{N} \cdot \text{NH} \text{C}_6\text{H}_5$

	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}$	Gefunden	
C	76.19	75.88	— pCt.
H	5.39	5.31	— „
N	13.33	—	13.29 „

$\gamma$ -Benzilmonoxim, auf dieselbe Weise behandelt, reagirte nicht; bei höherer Temperatur trat Verharzung ein.

Die Behandlung von Benzilmonohydraxon mit Hydroxylamin führte stets unter Wasserabspaltung zur Bildung von Triphenylosotriazon,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{-----} \\ \text{N} \end{array} \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ , welches durch Schmelzpunkt



(120°—121°) und Krystallform, sowie durch die Analyse als solches nachgewiesen wurde.

	Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{N}_3$	Gefunden
N	14.17	14.58 pCt.

Die Acetylverbindung wurde durch Verrühren des Oximhydraxons mit Essigsäureanhydrid unter Eiskühlung dargestellt, während beim Aufkochen quantitativ Triphenylosotriazon entstand. Der Körper bildet glänzende, gelbe Blättchen und schmilzt bei 109°.

	Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}_3\text{O}_2$	Gefunden
N	11.74	11.79 pCt.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.