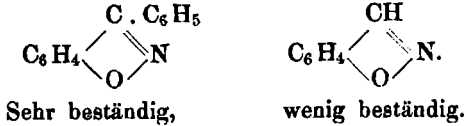


Wasserstoffatoms in dem ersteren beruht, während im letzteren ein solches vorhanden ist, wie die folgenden Formeln zeigen:



Es ist beabsichtigt, das Orthobrombenzoylchlorid auf andere negative Complexe wirken zu lassen und die entstehenden Körper auf die Fähigkeit der Bromwasserstoffabspaltung zu untersuchen.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

489. W. B. Cathcart jun.: Ueber die Oxime einiger symmetrischer Benzophenone.

(Eingegangen am 7. November: mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Die Erwägungen, welche die Veranlassung zu den nachstehend mitgetheilten Versuchen gaben, sind in der vorstehenden Abhandlung von Victor Meyer und mir mitgeteilt.

Symmetrisches *p*-Dibrombenzophenon

wird nach Dr. Ed. Hoffmann aus *p*-Brombenzoylchlorid und Brombenzol mit — wie stets bei unseren Versuchen — frisch aus Aluminiumfeile und Salzsäuregas dargestelltem Aluminiumchlorid bereitet. Wie bei allen halogenirten Benzolen erfordert die Reaction zur Durchführung längere Zeit, verläuft aber dann in glatter Weise¹⁾.

Das Keton bildete grosse stark glänzende Blätter und schmolz bei 171° (Hoffmann 172—173°). Seine Analyse ist schon von Hoffmann (l. c.) mitgeteilt.

Die Oximierung wurde mit alkalischer Hydroxylaminlösung vorgenommen und lieferte ein Oxim vom constanten Schmelzpunkte 151°C. Dr. Hoffmann hatte dasselbe von vollständig einheitlicher Form, aber von inconstantem Schmelzpunkte (142—150°C.) erhalten. Bei meinen Versuchen, bei welchen ich von völlig reinem Keton ausging,

¹⁾ Vergl. Ed. Hoffmann, Ann. d. Chem. 264, 164. Wendet man frisch bereitetes Aluminiumchlorid an, so genügt ein etwa dreistündiges Erwärmen auf dem Wasserbade zur Vollendung der Reaction.

fiel die Unregelmässigkeit des Schmelzpunktes fort, welcher sogleich völlig scharf erhalten wurde. Das Oxim wurde auf's Sorgfältigste der fractionirten Krystallisation unterworfen. Es konnte auch bei der Untersuchung der letzten Mutterlaugen keine Spur eines Isomeren aufgefunden werden.

Ganz das gleiche Ergebniss erhielt ich bei der Untersuchung des symmetrischen *p*-Di-methylbenzophenons sowie des symmetrischen *p*-Di-methoxybenzophenons.

Das Oxim des ersteren ist bereits von H. Goldschmidt¹⁾ beschrieben worden. Es lässt sich leicht aus *p*-Toluylsäurechlorid und Toluol erhalten. Eine systematische Fractionirung ergab auch bei sorgfältiger Verarbeitung der letzten Mutterlaugen stets einheitliche Krystalle und bestätigte das Fehlen eines Isomeren. Das zweite genannte Keton wurde erhalten aus Anissäurechlorid und Anisol. Es bildet schöne weisse Nadeln, zuweilen Blätter vom Schmelzpunkte 144—145° und ist in Aether schwer, in Alkohol leicht löslich. Sein Oxim krystallisirt aus Alkohol in Form von farblosen Nadeln, die bei 133—134° schmelzen.

Auch hier konnte ich bei sorgfältiger Verarbeitung der Mutterlaugen keine Spur eines Isomeren entdecken. Demnach ist bis jetzt für folgende symmetrische Benzophenone nachgewiesen, dass sie unter den bekannten Bedingungen keine raumisomeren Oxime erzeugen:

m-Dibrombenzophenon,
p-Dibrom- »
p-Dichlor- »
p-Dijod- »
p-Dimethyl- »
p-Dimethoxyl- »

Die entsprechenden *p*-substituirtten Monoderivate des Benzophenons liefern dagegen stets 2 isomere Oxime. Soweit geprüft, thun dies auch die *m*-Derivate. Bei den *o*-Derivaten findet Bildung von Isomeren nicht — oder nur sehr schwierig statt.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 2747.