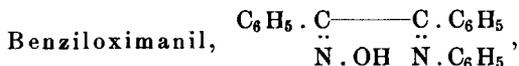


hydrazin zu erzielen, kann natürlich nicht unbedingt verneint werden, doch erscheint uns dies nach unseren Versuchen wenig wahrscheinlich. Zumal auch deswegen, weil die β -Verbindung durch Phenylhydrazin mit bemerkenswerther Leichtigkeit in das Benzildihydrazon verwandelt wird, denn man kann oft aus theilweise verharzten Reactionsproducten neben unangegriffenem β -Oxim diese Verbindung isoliren. Am auffälligsten tritt dies zu Tage, wenn man äquimoleculare Mengen von β -Oxim und salzsaurem Phenylhydrazin in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade kurze Zeit erwärmt. Man erhält dann reichliche Mengen von Benzildihydrazon, während naturgemäss ein Theil des Oxims unverändert bleibt.

Zu ähnlichen Ergebnissen führte die Untersuchung der Einwirkung aromatischer Amine auf die beiden Benziloxime. Auch diesen Substanzen gegenüber erweist sich das α -Oxim als reactionsfähiger, doch ist der Unterschied in dem Verhalten beider Oxime in diesem Falle nicht so bedeutend wie im vorigen; allerdings reagirt die α -Verbindung bei niederer Temperatur und liefert bessere Ausbeuten, aber bei höherer Temperatur tritt die Umsetzung auch bei dem β -Oxim ein, führt jedoch zu keinen isomeren Verbindungen, sondern zu den gleichen Producten, die aus dem α -Oxim gewonnen werden. Aus beiden Oximen entsteht z. B. durch Anilin ein



vom Schmelzpunkt 211°.

Die Leichtigkeit, mit der salzsaures wie freies Hydroxylamin, Phenylhydrazin und Anilin auf das α -Oxim einwirken, lässt diese Verbindung im Gegensatz zu der Auffassung von Minunni und Nef¹⁾ ohne Zweifel als das »normale« Monoxim des Benzils und gleichzeitig als echtes Keton erscheinen, wie dies auch Claus²⁾ annimmt.

Folgt nun aus der geringeren Reactionsfähigkeit des β -Oxims den genannten Agentien gegenüber mit Nothwendigkeit, dass dieser Körper kein »normales« Oxim des Benzils und kein echtes Keton ist?

Bekanntlich sind im Laufe der Zeit bereits eine ganze Anzahl von Substanzen entdeckt worden, an deren Ketonnatur niemals gezweifelt worden ist, die sich jedoch dem Hydroxylamin gegenüber völlig indifferent verhalten. An dieser Stelle mögen ausser jenen bekannten Verbindungen einige in nächster Beziehung zu den Benziloximen stehende Substanzen herangezogen werden, deren Verhalten gegen Hydroxylamin wir selbst geprüft haben. Man kennt bis jetzt nur ein Benzilmonohydrazon, welches durch anhaltendes Kochen mit überschüssigem Phenylhydrazin in das Dihydrazon oder Benzilosazon

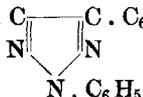
¹⁾ Ann. d. Chem. 270, 325.

²⁾ a. a. O.

übergeführt wird. Naturgemäss giebt man dem Monohydrason die

Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
 $\text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$, wonach es als echtes Keton erscheint.

Dieser Körper reagirt nun weit schwieriger mit Hydroxylamin als das β -Monoxim, denn während dieses in der Kälte von alkalischem Hydroxylamin rasch in ein Dioxim übergeführt wird, bleibt das Hydrason unter den gleichen Bedingungen völlig unangegriffen; ebenso wenn man es mit salzsaurem Hydroxylamin in der Kälte lange Zeit stehen lässt. Auch auf dem Wasserbade und selbst im Rohr bei höherer Temperatur findet eine Einwirkung nur sehr langsam und unvollkommen statt; wir haben niemals das Benzilhydrasonoxim, welches sich aus dem α -Oxim und Phenylhydrazin so leicht bildet, erhalten können, sondern nur in einzelnen Versuchen geringe Mengen des Triphenylototriazons, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Da dieser Körper aus dem Hy-



drazonoxim durch Wasserabspaltung entsteht, lässt sein Auftreten indirect auf die vorübergehende Entstehung des Hydrasonoxims schliessen, von einer auch nur einigermaassen glatten Umsetzung des Hydrasons mit Hydroxylamin war jedoch in keinem Falle die Rede.

Man könnte nun, um dieses Verhalten des Hydrasons zu erklären, leicht für dasselbe eine Formel ohne Ketongruppe construiren, darum ist es wichtig, dass auch das Monanil des Benzils, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
 $\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$,

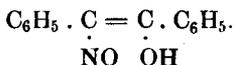
sich ebenso wenig reactionsfähig gegen Hydroxylamin erweist. Es ist uns niemals gelungen, eine Oximidogruppe in den Körper einzuführen und auf diese Weise das aus Anilin und α -Benziloxim gewonnene Benziloximanil darzustellen, vielmehr blieb entweder das Anil unverändert, oder es war durch Verdrängung des Anilinrestes je nach den Versuchsbedingungen das β -Monoxim oder das β -Dioxim des Benzils entstanden. Dieser Fall ist völlig analog dem erwähnten Verhalten des β -Monoxims gegen Phenylhydrazin: wie dort das Phenylhydrazin anstatt die Ketongruppe anzugreifen zunächst die Oximidogruppe verdrängt, so treibt hier das Hydroxylamin erst den Anilinrest aus, ehe es sich mit dem Carbonyl umsetzt.

Beiläufig sei bemerkt, dass die »Haftenergie« der drei Reste $= \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$, $= \text{N} \cdot \text{OH}$ und $= \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ am Kohlenstoff in der gegebenen Reihenfolge abnimmt, denn soweit unsere Versuche über diesen Gegenstand reichen, wird regelmässig der Anilinrest durch die Oximidogruppe, und ebenso regelmässig letztere durch den Rest des Phenylhydrazins verdrängt, während wir eine Verdrängung im umgekehrten Sinne niemals beobachtet haben.

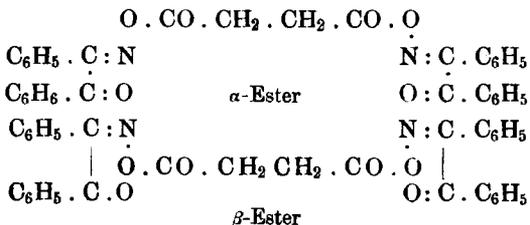
Dass die Reactionsfähigkeit eines Körpers gegen Hydroxylamin durch Veränderungen seines Moleküls, welche die Ketonnatur des-

selben völlig unberührt lassen, wesentlich beeinträchtigt werden kann, zeigt folgende Thatsache: Das α -Benzilmonoxim reagirt bekanntlich besonders leicht mit Hydroxylamin, sein Benzyläther jedoch nur sehr schwierig; selbst andauerndes Erhitzen mit einer alkoholischen Lösung freien Hydroxylamins auf dem Wasserbade vermag ihn nur langsam in ein Oxim überzuführen.

Man darf daher unseres Erachtens dem β -Benzilmonoxim keineswegs die Ketonnatur absprechen, zumal es ja thatsächlich mit alkalischem Hydroxylamin leicht reagirt. Auch die glatte Bildung seines Methyl- und Benzyläthers aus Benzil und salzsaurem Methyl- bezw. Benzilhydroxylamin halten wir nach wie vor für einen gültigen Beweis seiner von uns angenommenen Constitution und besonders als ein gewichtiges Argument gegen die Claus'sche Nitrosoformel,



Eine zweite Reihe von Versuchen betrifft die Ester der Benziloxime mit zweibasischen Säuren. Nimmt man die Hantzsch'sche Theorie der Oxime an, so erhalten beispielsweise die Bernstein säureester des α - und β -Benzilmonoxims folgende Formeln:

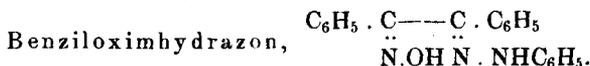


Ob man eine derartige, verschiedenartige räumliche Lagerung der Kette, welche die beiden Oximmoleküle verbindet, für wahrscheinlich erachten will, oder lieber annimmt, dass für derartige Gebilde sich nur eine Art der räumlichen Lagerung als stabil erweisen wird, ist Ansichtssache. Wir persönlich neigen mehr der letzteren Ansicht zu, erwarteten also, dass beide Oxime identische Ester liefern würden. Das ist indessen nicht der Fall, denn es konnten zwei bestimmt von einander verschiedene Kohlensäureester und ebenso zwei Bernstein säureester dargestellt werden, die bei der Zersetzung durch Alkali die ursprünglichen Oxime zurücklieferten.

Ein grösseres Interesse bietet die Darstellung der analogen Ester der Dioxime des Benzils. Da hierbei ringförmige Gebilde entstehen würden, so verlangt die Hantzsch'sche und ebenso die V. Meyer'sche Theorie in diesem Fall bestimmt die Entstehung identischer Säureester, gerade so, wie es nur ein Anhydrid und ein Oxydationsproduct der Dioxime giebt, und ferner müssten diese Ester bei der Spaltung mit Alkali das Anhydrid der Dioxime liefern. Versuche zur

Gewinnung dieser Substanzen sind bereits unternommen worden, haben aber noch keine brauchbaren Resultate geliefert, da die Reindarstellung der gesuchten Ester mit bedeutend grösseren Schwierigkeiten verbunden zu sein scheint, als die der Monoximester. Diese Versuche sollen unter veränderten Bedingungen wieder aufgenommen werden. Auch ist zur Zeit eine eingehendere Untersuchung über die Bedingungen der Umlagerung der Benziloxime und ihrer Salze im Gange.

Experimenteller Theil.



Das Oximhydrazon des Benzils erhält man am leichtesten, wenn man zu einer mässig concentrirten alkoholischen Lösung von α -Benzilmonoxim¹⁾ etwas mehr als 1 Mol. Phenylhydrazin zufügt, mit Essigsäure ansäuert und das Ganze in gelinder Wärme — etwa 30°—40° — stehen lässt. Schon nach kurzer Zeit beginnt eine Abscheidung weisser Nadeln, die schliesslich die ganze Masse breiartig erfüllen. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol liegt der Schmelzpunkt des Körpers constant bei 173°—174°.

Die Substanz ist in heissem Alkohol mässig löslich, in kaltem sehr schwer; sie wird leicht von Chloroform und Aether in der Kälte aufgenommen, weniger leicht von Benzol und Eisessig, nur spurenweise von Ligroin.

In alkoholischem Kali löst sich das Oximhydrazon mit gelber Farbe, wird jedoch durch Zusatz von viel Wasser wieder ausgefällt.

Die Lösung des Körpers in concentrirter Schwefelsäure hat eine braunrothe Farbe, die auf Zusatz einer Spur Natriumnitrit tiefgrün wird.

Die Bildung des Oximhydrazons findet auch bei niederer Temperatur, 15°—20°, statt, geht jedoch dann langsamer vor sich. Bei

¹⁾ Zur Darstellung des α -Monoxims ist es nicht nöthig, das Benzil in Alkohol aufzulösen, vielmehr rührt man zweckmässiger das sehr fein gepulverte Benzil mit Alkohol zu einem dünnen Brei an, fügt eine concentrirte wässrige Lösung der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins hinzu und lässt zu diesem Gemisch, das durch Eis gekühlt und durch eine Turbine umgerührt wird, langsam eine concentrirte wässrige Lösung von 3 Mol. Natron oder Kali eintropfen. Man fährt mit dem Rühren fort, bis eine Probe des tief gelb gefärbten Breies auf Zusatz von Wasser nahezu vollständig in Lösung geht, verdünnt mit Wasser, filtrirt, und fällt durch Säure das Gemisch der Monoxime aus. Ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol genügt, um reines α -Oxim in guter Ausbeute zu erhalten.

Erwähnt sei noch, dass bei der Einwirkung von Amylnitrit auf Natriumdesoxybenzoin in alkoholischer Lösung fast ausschliesslich α -Benzilmonoxim neben Spuren der β -Verbindung gebildet wird.

höherer Temperatur, z. B. auf dem Wasserbade, verschlechtern sich die Ausbeuten, da zunehmende Verharzung und Bildung von Benzilosazon eintritt.

Behandelt man das β -Monoxim in genau derselben Weise mit essigsaurem Phenylhydrazin, so bleibt die Lösung völlig klar, höchstens scheidet sich im Laufe mehrerer Tage ein sehr geringer Niederschlag ab. Das Oxim bleibt unverändert, als einziges Reactionsproduct erhält man bei langem Stehen etwas Acetylphenylhydrazin, $C_6H_5NH \cdot NH \cdot C_2H_3O$, welches durch seinen Schmelzpunkt 128° — 129° und durch eine Stickstoffbestimmung (gef. 19.23 pCt. N statt ber. 18.67 pCt) identificirt wurde.

Digerirt man das Gemisch auf dem Wasserbade, so verharzt das Oxim zum grossen Theil, gleichzeitig wird Benzilosazon gebildet. Ebenso verläuft der Versuch, wenn man die alkoholische Lösung von β -Oxim und Phenylhydrazin ohne Zusatz von Essigsäure kocht. Wendet man salzsaures Phenylhydrazin an, so beginnen sehr bald sich reichliche Mengen des Benzilosazons abzuscheiden, der Rest des Oxims wird unverändert zurückgewonnen.

Es wurde weiter eine Reihe von Versuchen angestellt, um das Benzilmonohydrazon¹⁾, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(N_2HC_6H_5) \cdot C_6H_5$, durch Einwirkung von Hydroxylamin in ein identisches oder isomeres Oximhydrazon überzuführen, jedoch ohne Erfolg. Bei gewöhnlicher Temperatur wird das Hydrazon weder von salzsaurem noch von freiem Hydroxylamin angegriffen, ebenso bleibt es im Wesentlichen unverändert, wenn man es andauernd auf dem Wasserbade mit einer alkoholischen Lösung von freiem Hydroxylamin digerirt. Wendet man dagegen salzsaures Hydroxylamin an, so findet unter diesen Bedingungen eine langsam fortschreitende Bildung von Triphenylosotriazon statt. Bei höherer Temperatur im Rohr — 120° , 160° , 180° bis 200° — vollzieht sich diese Reaction rascher und glatter, und man erhält das Triazon in guter Ausbeute.

Auch das fertig gebildete Oximhydrazon wird sehr leicht unter Abspaltung von Wasser in das Triazon umgewandelt, z. B. durch einmaliges Aufkochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid. Das Triazon wurde in allen Fällen durch seinen Schmelzpunkt 121° , seine Krystallform und seine Löslichkeitsverhältnisse identificirt. Ausserdem wurde in Proben, die von verschiedenen Bildungsweisen herrühren, der Stickstoffgehalt bestimmt.

Analyse: Ber. für $C_{20}H_{15}N_3$.

Procente: N 14.17.

Gef. » » 14.58, 14.52, 14.37.

¹⁾ Dass nach Bülow's (Ann. d. Chem. 236, 197) Vorschrift dargestellte Product schmolz constant bei 134° , während Bülow 128° — 129° angiebt.

als nicht gangbar, denn in der Kälte reagirte das Anil weder mit salzsaurem noch mit freiem Hydroxylamin, auf dem Wasserbade oder bei höherer Temperatur aber verdrängte das Hydroxylamin zunächst den Anilinrest, und es entstand je nach den Versuchsbedingungen und den Mengenverhältnissen das β -Monoxim, α - oder β -Dioxim des Benzils.

Dagegen erhält man das oben beschriebene Benziloximanil, wenn man feingepulvertes Benzildianil und salzsaures Hydroxylamin in Alkohol suspendirt und je nach den Mengen 1—3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt. Nach dieser Zeit hat sich das ursprünglich intensiv gelb gefärbte Pulver in eine schwach gelbliche Masse verwandelt, die aus reinem Oximanil besteht. Das abgespaltete Anilin kann durch die Chlorkalkreaction nachgewiesen werden. Während sich somit der eine der beiden Anilinreste des Dianils leicht durch die Oximidogruppe verdrängen lässt, ist dies bei dem zweiten nicht in gleichem Maasse der Fall, denn wenn man das Dianil auch mit einem sehr grossen Ueberschuss von salzsaurem Hydroxylamin stehen lässt, so schreitet die Reaction doch nur bis zur Bildung des Oximanils vor, die Verdrängung des zweiten Anilinrestes erfolgt erst bei erhöhter Temperatur, z. B., wie oben angeführt, bei Digestion des Gemisches auf dem Wasserbade.

Das dem Dianil entsprechende Dihydraxon des Benzils wird durch Hydroxylamin weder in der Kälte noch in der Wärme angegriffen.

Acetylverbindung.

Essigsäureanhydrid verwandelt das Benziloximanil in eine Monoacetylverbindung, die aus heissem Alkohol in gelblich-weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 135° — 136° krystallisirt. Gegen kaltes wässriges Alkali ist sie ziemlich besändig, in der Wärme jedoch oder von kaltem alkoholischen Alkali wird sie rasch verseift, wobei das ursprüngliche Oximanil zurückgewonnen wird.

Wider Erwarten gelang es nicht, die Acetylverbindung durch Einwirkung von Anilin auf die Acetylderivate der beiden Monoxime zu gewinnen. Als die α -Verbindung acht Tage in alkoholisch-essigsaurer Lösung mit Anilin bei gewöhnlicher Temperatur gestanden hatte, war unter Abspaltung der Acetylgruppe das Oximanil vom Schmp. 211° entstanden (gef. Proc.: N 9.36; ber. Proc.: N 9.33). Die β -Verbindung blieb unter den angegebenen Bedingungen unverändert, lieferte aber auf dem Wasserbade gleichfalls das Oximanil.

Ueber die ganz analoge Darstellung des Benziloxim-*p*-tolil und seiner Acetylverbindung ist bereits in der vorläufigen Notiz das Nöthige gesagt.

Kohlensäureester der Benzilmonoxime,



Die Kohlensäureester der Benzilmonoxime wurden durch Behandeln der trocknen Natriumsalze der Oxime mit Phosgen dargestellt. Eine Lösung der Oxime in der berechneten Menge wässrigen Alkalis wird auf dem Wasserbade zur Trockne gedampft, das rückständige Salz möglichst fein gepulvert und 24 Stunden im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet. Die so erhaltenen Salze suspendirt man in trockenem Benzol und fügt unter Eiskühlung in kleinen Portionen unter Umschütteln und Reiben mit einem Glasstab eine Lösung von Phosgen in Benzol hinzu, bis die orangegelbe Farbe der Salze in Weiss übergegangen ist, und der Geruch des Phosgens nicht mehr verschwindet. War die Menge des Benzols genügend gross, so gehen die neu gebildeten Ester vollständig in Lösung, und es hinterbleibt nur ein Rückstand von Kochsalz. Man filtrirt ab, wäscht das Kochsalz mehrfach mit Chloroform aus, in dem die Ester sehr leicht löslich sind, saugt durch die Benzollösung einen starken Luftstrom, um das überschüssige Phosgen zu entfernen, und lässt die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur etwa auf die Hälfte eindunsten. Setzt man darauf Ligroin hinzu, so scheiden sich die Ester je nach dem Grade ihrer Reinheit als mehr oder weniger krystallinische weisse Pulver ab. Durch mehrfaches Umkrystallisiren aus warmem Essigester erhält man sie rein in Form kleiner, glänzender, weisser Nadeln; die α -Verbindung schmilzt bei 122° , der β -Körper bei 163° .

Beide Ester sind in Alkohol und Aether schwer löslich, mässig in Essigester, leicht in Benzol und Eisessig, sehr leicht löslich in Chloroform.

Die Ausbeute beträgt bei beiden etwa 60 pCt. der Theorie.

Analyse des α -Esters: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5$.

Procente: C 73.11, H 4.20, N 5.88.

Gef. » » 73.57, » 4.48, » 6.28.

Analyse des β -Esters: Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_5$.

Procente: C 73.11, H 4.20, N 5.88.

Gef. » » 73.08, » 4.68, » 6.23.

Dass beide Verbindungen echte Kohlensäureester des α -, bezw. β -Monoxims sind, wurde durch ihre Spaltung durch Alkali bewiesen. Setzt man wässriges Alkali zu den fein verriebenen, mit Alkohol angefeuchteten Estern, so beginnt sich die Masse sofort gelb zu färben und allmählich zu lösen. Bei der α -Verbindung ist die Zersetzung bereits nach etwa $\frac{1}{2}$ Stunde vollendet, während sie bei dem β -Ester 5—6 Stunden beansprucht. Säuert man an, so scheiden sich die freien Oxime ab, die durch ihre Schmelzpunkte sowie die ihrer Acetate als α - bezw. β -Oxim erkannt wurden.

