

Aehnliche Versuche nahmen wir auch mit Silberoxyd vor. Ein Schlamm von Silberoxyd und Wasser wurde mit Wasserstoff in eine Röhre eingeschlossen und im Dunkeln geschüttelt. Angewandt wurde ein grosser Ueberschuss von Silberoxyd und eine Temperatur von 17°. Es verschwanden:

in 16 Stunden	2 ccm,
» 48 »	5 »
» 56 »	7 »
» 80 »	10 »

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

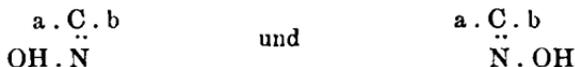
**346. Victor Meyer und W. Scharvin:
Ueber Hexahydrobenzophenon und seine Oxime.**

(Eingegangen am 24. Juli.)

Eine auffallende, bisher noch ganz unerklärliche Thatsache ist es, dass unsymmetrische Ketone der Formel



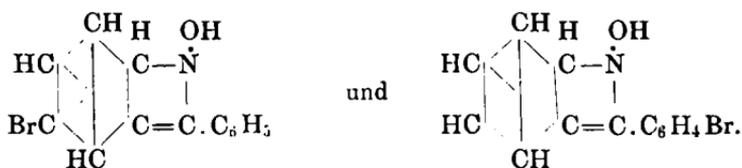
in welchen a und b Kohlenwasserstoffreste darstellen, nur dann zwei raumisomere Ketoxime der Formel:



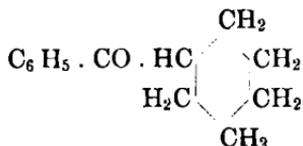
bilden, wenn a und b beide aromatische Kohlenwasserstoffreste sind; die Isomerie bleibt aus, wenn einer derselben oder beide Kohlenwasserstoffreste aliphatischer Natur sind. Diese Thatsache suchte man dadurch verständlicher zu machen, dass man sie auf die Kleinheit der Fettradicale gegenüber den aromatischen zurückführte und annahm, dass die kleineren Radicale eine grössere Beweglichkeit haben, daher leichter ihre Plätze vertauschen und die Isomerie nicht zum Vorschein kommen lassen. Diese Annahme ist indessen nicht richtig, da, wie Claus¹⁾ gezeigt hat, auch bei sehr kohlenstoffreichen, also grossen Fettradicale die Isomerie ausbleibt. So geben z. B. das Stearylbenzol und seine Homologen stets nur ein Oxim, obwohl hier das aliphatische Radical viel grösser ist, als das aromatische. Claus erblickt hierin eine Stütze seiner Ansicht, dass die Isomerie der Oxime nicht als eine räumliche aufzufassen sei, sondern mit der

¹⁾ Journ. f. pract. Chem. N. F. 54, 391 ff.

Natur des Benzolkerns zusammenhänge. Er drückt die isomeren Oxime (z. B. des Brombenzophenons) durch folgende Formeln aus:



Da die Umgestaltung des Benzolkerns in eine neue Bindungsform hier einmal auf der einen, das andere Mal auf der anderen Seite des Moleküls angenommen wird und diese Umgestaltung nach Claus' Auffassung bei der Bildung der isomeren Oxime nöthige Vorbedingung ist, so müsste die Isomerie in der That ausbleiben, wenn nur ein Benzolkern vorhanden wäre. Diese Annahme stimmt indessen nicht zu den im Folgenden mitgetheilten Thatsachen. Wir haben nämlich gefunden, dass auch dann Isomerie eintritt, wenn nur ein Benzolkern vorhanden ist, gleichzeitig aber der zweite Kern ein hexahydroaromatischer ist, bei welchem also gleiche Bindungen vorliegen, wie bei aliphatischen Resten und jene von Claus angenommene, speciell »aromatische« Verschiebung nicht möglich ist. Mit einem Worte, wir haben das Keton



dargestellt und gefunden, dass dies, gerade wie die beiderseitig aromatischen Ketone, zwei isomere Oxime liefert.

Warum die aliphatischen, offenen Ketten die Bildung isomerer Oxime nicht gestatten, ist nach wie vor unerklärt; auch ist es recht überraschend, dass das Radical Hexahydrophenyl sich in Bezug auf die vorliegende Frage dem Phenyl, nicht aber den aliphatischen Radicals anschliesst.

Chlorid der Hexahydrobenzoësäure.

Die zu den folgenden Versuchen erforderliche Säure wurde nach der Vorschrift von Markownikow bereitet. Sie wurde gründlich mit übermangansaurem Kali behandelt, um alle ungesättigten Säuren zu entfernen. Die Säure erwies sich als ganz rein. Die Umwandlung in das Chlorid erfolgt in der bekannten Weise durch Phosphorpentachlorid. Das Chlorid kochte bei 175—181°, der bei weitem grösste Theil ging indessen bei 179° über, so dass wir letztere Temperatur als Siedepunkt bezeichnen. Es ist eine stechend riechende Flüssigkeit, dem Chlorbenzoyl ganz ähnlich.

Analyse: Ber. für $C_6H_{11} \cdot CO \cdot Cl$.

Procente: Cl 24.23.

Gef. » » 24.37.

Das Chlorid giebt, in der üblichen Weise mit Benzol und Aluminiumchlorid behandelt, das gewünschte Keton:



farblose Nadeln von süßlichem Geruch, leicht aus Aether oder Petroläther umzukrystallisiren. Es schmilzt bei 54° .

Analyse: Ber. Procente: C 82.98, H 8.51.

Gef. » » 83.32, » 8.56.

Oximirung des Hexahydrobenzophenons.

Diese Operation wird am Besten in der Weise vorgenommen, dass gleiche Gewichtstheile des Ketons und salzsauren Hydroxylamins in verdünntem Alkohol gelöst werden und nach dem Hinzufügen einer wässrigen Lösung von 2 Theilen Aetznatron über Nacht stehen bleiben. Bei der Neutralisation mit verdünnter Salzsäure erhält man alsdann ein Oxim, welches zunächst einen unscharfen Schmelzpunkt aufweist. Durch fractionirte Fällung der essigsäuren Lösung mit Wasser gelingt es jedoch ohne besondere Schwierigkeit, das rohe Oxim in zwei scharf von einander unterschiedene Formen zu trennen, welche wir mit α und β bezeichnen. Dies geschieht in der Weise, dass man die angereicherten leicht-, bezw. schwerlöslichen Niederschläge einzeln aus Alkohol unkrystallisirt. Das schwerlösliche Oxim, die α -Form, schmilzt alsdann scharf bei 158° , während das leichter lösliche β -Oxim bei 111° schmilzt.

α -Hexahydrobenzophenonoxim

krystallisirt in dünnen, schräg abgeschnittenen, glänzenden Nadeln.

β -Hexahydrobenzophenonoxim

bildet kurze Prismen von sehr charakteristischem Habitus. Die Verschiedenheit der Krystallform ermöglicht es, Gemische der α - und β -Form auf mechanischem Wege durch Auslesen mit der Pincette zu trennen.

Analyse:	Ber. N	Gefunden
α -Oxim	6.89	7.14
β -Oxim	6.89	7.17.

Nach diesem überraschenden Ergebnisse schien es uns wichtig, noch einmal die ursprüngliche Frage zu prüfen, ob nicht auch Ketone der Formel



isomere Oxime geben können, wenn man, wie oben geschehen, die Oximirung ganz in der Kälte durchführt. Wir haben deswegen

die folgenden Versuche angestellt, welche aber negative Resultate ergaben und sich also den Ergebnissen von Claus durchaus anschliessen: Wir bereiteten — um ein aliphatisches Radical von etwas grösserem Molekulargewicht zu verwenden — das noch unbekannte Keton Octanoylbenzol, $C_7H_{15} \cdot CO \cdot C_6H_5$ [Heptylphenylketon] aus dem Chlorid der Caprylsäure (von Kahlbaum) mit Benzol nach der üblichen Methode. Das neue Keton bildet farblose Nadeln, die in Alkohol und Aether leicht löslich sind, bei 22° schmelzen und bei 15 mm Druck den Siedepunkt 164° zeigen.

Analyse: Ber. Procente: C 82.30, H 9.80.

Gef. » » 82.60, » 9.75.

Das Keton wurde vollständig in der Kälte oximirt, ganz wie es oben beschrieben, und lieferte so nur ein Oxim, welches Nadeln vom Schmp. 50° bildet, leicht löslich in Alkohol und Aether.

Analyse: Ber. Procente: N 6.39.

Gef. » » 6.65.

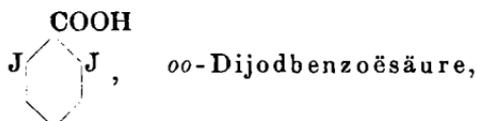
Die sorgfältigste Untersuchung liess keine Spur eines Isomeren darin erkennen.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

347. H. Kretzer: Zur Kenntniss der Jodosobenzoësäuren.

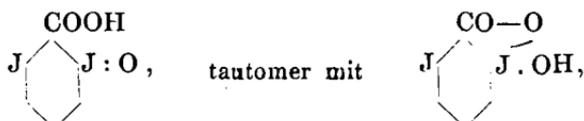
(Eingegangen am 24. Juli.)

Nach den bisherigen Untersuchungen über Esterbildung und Jodososäuren war es von Interesse, die Säure



darzustellen.

Es war zu erwarten, dass dieselbe 1) bei der Behandlung mit Salzsäure und Alkohol keinen Ester bilden, 2) trotz der Anwesenheit von zwei orthoständigen Jodatomen bei der Oxydation mit HNO_3 oder $KMnO_4$ nur ein Atom Sauerstoff aufnehmen würde, um die Jodososäure



zu bilden.

Aus diesem Grunde beauftragte mich Hr. Geb. Rath Victor Meyer diese Säure darzustellen.