

Körpers beobachtet hat, jedoch ging er der Erscheinung nicht weiter nach und ist auch später nicht auf sie zurückgekommen.

Schon die intensiv blaue Farbe deutet darauf hin, daß man es mit einer Substanz von Radikal-Charakter zu tun hat. Versuche, ihre Zusammensetzung analytisch zu bestimmen, scheiterten vorläufig. Zwar ist der Körper in Lösung leidlich beständig, denn erst nach einigen Stunden beginnen Lösungen von ihm in Äther oder Kohlenwasserstoffen zu verblassen, aber mit zunehmender Konzentration nimmt allem Anschein nach die Zersetzlichkeit der Verbindung zu, und von Lösungsmitteln völlig befreit, ist sie bei Zimmer-Temperatur überhaupt nicht haltbar. Vermindert man den auf ihr lastenden Druck, so kann eine explosions-artige Zersetzung erfolgen. Man wird daher auf die Analyse passender Anlagerungsprodukte angewiesen sein, doch ist der Körper nach dieser Richtung hin bisher nur flüchtig untersucht worden.

Erwärmt man Lösungen der Substanz, so zerfällt sie; beispielsweise entwickelte eine auf 70–80° erwärmte Lösung in Xylol einen regelmäßigen, langsamen Strom von Stickstoff. Natürlich entsteht bei allen solchen Versuchen als zweites Hauptspaltungsprodukt Benzophenon.

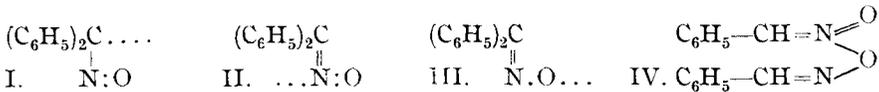
Gegen Säuren ist der blaue Körper empfindlich. Schüttelt man eine ätherische Lösung mit verd. Salzsäure, so ist sie schon nach wenigen Minuten entfärbt. Verd. Schwefelsäure wirkt wesentlich langsamer. Benzophenon wird auch bei dieser Art der Zersetzung gebildet, daneben jedoch in beträchtlicher Menge Benzophenon-imid und weiter salpetrige Säure. Der Prozeß dürfte darnach im wesentlichen nach der Gleichung: $2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CNO} + \text{H}_2\text{O} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO} + (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C:NH} + \text{HNO}_2$ verlaufen. Jedoch tritt als Nebenprodukt auch der gelbe Körper auf.

Erwähnt sei noch, daß eine ätherische Lösung des blauen Körpers, die durch Schütteln mit Lauge von etwa beigemengter salpetriger Säure befreit ist, aus angesäuertem Jodkalium-Lösung Jod frei macht.

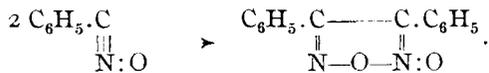
Der gelbe Körper kann wegen seiner Schwerlöslichkeit in Äther leicht isoliert werden. Er schmilzt bei 157–157.5° und hat weder sauren, noch basischen Charakter. Die besten Ausbeuten — etwa 25% des Gewichts vom angewandten Oxim — erhält man, wenn man bei Zimmer-Temperatur arbeitet. Im Gegensatz zum blauen Körper verändert er sich nicht von selber. Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{ON}_2$, d. h. er enthält 1 Mol. Wasser weniger als 2 Mol. Oxim, bzw. 1 Atom Sauerstoff weniger als 2 Mol. des primären Oxydationsproduktes. Aus diesem kann er gleichfalls gewonnen werden, beispielsweise durch Einwirkung von Salzsäure, doch war die Ausbeute bei den bisherigen Versuchen stets gering. Läßt man auf die Substanz bei gewöhnlicher Temperatur Hydroxylamin in alkalischer Lösung einwirken, so bildet sich Benzophenon-oxim; es ist jedoch fraglich, ob das Hydroxylamin hierbei den Körper direkt angreift, denn ein Gegenversuch zeigte, daß unter gleichen Bedingungen Alkali allein aus dem Körper Benzophenon bilden kann. Ob daneben noch andere Produkte entstehen, wurde noch nicht geprüft.

Eine interessante Zersetzung erleidet der gelbe Körper bei höherer Temperatur, denn oberhalb seines Schmelzpunktes geht er unter Entwicklung von reinem Stickstoff in ein Gemisch ungefähr gleicher Teile von Benzophenon und Diphenyl-ketazin (Schmelz- und Misch-Schmp. 162–164°) über. Die Zersetzung verläuft also im wesentlichen nach der Gleichung: $2\text{C}_{26}\text{H}_{20}\text{ON}_2 = 2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{CO} + (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C:N.N:C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 + \text{N}_2$.

Die mitgeteilten Tatsachen erlauben bereits einigermaßen ein Urteil über die Konstitution des blauen und des gelben Körpers: Für den ersten, der durch Verlust von 1 Wasserstoffatom aus dem Benzophenon-oxim entsteht, lassen sich die Formeln I—III konstruieren³⁾. Die erste scheidet aus. Denn



ein derartiges Radikal würde vermutlich empfindlich gegen den Sauerstoff der Luft sein; auch sollte man erwarten, daß er sich mehr oder weniger leicht zum Dinitrosokörper $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}(\text{NO}) \cdot \text{C}(\text{NO})(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ polymerisieren werde, ähnlich wie das einigermaßen verwandte Benzonnitril-oxyd leicht in das 3.4-Diphenyl-furoxan übergeht:



Daß die Substanz nicht etwa jene Dinitrosoverbindung, die ebenfalls tiefblau sein wird, selber ist, geht ohne weiteres aus ihren physikalischen Eigenschaften und chemischen Umsetzungen hervor.

Die Entscheidung zwischen den beiden anderen Symbolen läßt sich zur Zeit noch nicht treffen. Das dritte trägt am besten der Entstehung des Körpers Rechnung, während die Bildung des gelben Körpers auf das zweite hinweist. Denn diese Verbindung wird vermutlich ein Diphenyl-ketazin-oxyd, $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{C}:\text{N}(\text{:O}) \cdot \text{N}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$, sein, das durch Zusammentreten von 2 Radikalen unter Abspaltung von 1 Atom Sauerstoff zustande kommt. Daß seine Bildung aus dem entstehenden Radikal leichter erfolgt als aus dem fertig gebildeten, spricht nicht gegen diese Auffassung, ebensowenig der Verlust des einen Sauerstoffatoms, denn von den Furazanen und den Azokörpern kennt man bis jetzt auch nur Monoxyde.

Die Zersetzung des gelben Körpers in der Hitze in 2 Mol. Benzophenon und 1 Mol. Diphenyl-ketazin ist eine Stütze für die angenommene Formel. Ebenso ist das spektrochemische Verhalten des gelben Körpers gut mit ihr vereinbar, wie folgende Zusammenstellung lehrt:

	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_b$	$E(\Sigma\beta-\Sigma_a)$
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}:\text{N}:\text{N}:\text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \dots \dots \dots$	+3.91	+4.24	+167%
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5):\text{N}:\text{N}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \dots \dots \dots$	+2.19	+2.32	+87%
$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5):\text{N}(\text{:O})\text{N}:\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \dots \dots \dots$	+1.56	+1.69	+93%

Das Benzal-azin weist infolge seiner aus 4 Doppelbindungen zusammengesetzten, allerdings zweimal gestörten, gehäuften Konjugation sehr hohe Exaltationen des Brechungs- und Zerstreungs-Vermögens auf. Durch den Eintritt zweier Phenyle als weiterer störender Substituenten werden diese

³⁾ Diese Formeln sind natürlich, so lange die prozentische Zusammensetzung der Verbindung nicht auf irgendeine Art analytisch sicher festgestellt ist, hypothetisch. Da aber die physikalischen Eigenschaften des Körpers ein wesentlich höheres Molekulargewicht ausschließen und seine chemischen Umsetzungen dafür sprechen, daß er außer dem Rest des Benzophenons je 1 Sauerstoff- und Stickstoff-Atom enthält, glauben wir schon jetzt jene Formeln den Betrachtungen zugrunde legen zu dürfen. Immerhin bleibt die Richtigkeit der angenommenen empirischen Zusammensetzung noch zu beweisen.

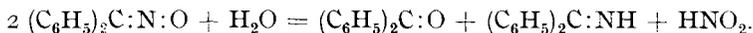
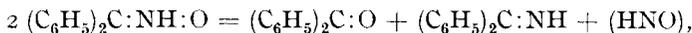
Überschüsse im Diphenyl-ketazin fast auf die Hälfte herabgedrückt. Sein vermutliches Oxyd schließt sich ihm an, etwa in der Art, wie es bei den Azo- und Azoxy-benzolen — von bestimmten Ausnahmen abgesehen — der Fall ist⁴⁾. Sichere Schlüsse lassen sich allerdings aus den optischen Konstanten des gelben Körpers auf seine Struktur nicht ziehen, weil in dieser Beziehung die Unterschiede zwischen Substanzen mit einer Gruppe N:O und ihren sauerstoff-freien Stammkörpern zu wechselnd sind⁵⁾.

Wir würden die Formel des gelben Körpers als gesichert ansehen, wenn nicht die Leichtigkeit, mit der er durch Laugen gespalten wird, und sein Verhalten gegen Phosphorpentachlorid Bedenken erwecken. Durch dieses Reagens werden bekanntlich Furoxane und Azoxykörper zu Furanen und Azoverbindungen reduziert. Jener Körper lieferte jedoch mit dem Chlorid wider Erwarten nicht Diphenyl-ketazin, sondern eine andere Substanz, deren Untersuchung noch aussteht. Wenn wir auch trotzdem die vorgeschlagene Formel für wahrscheinlich halten, so können wir sie doch nur mit Vorbehalt geben.

Was die Formulierung des blauen Radikals⁶⁾ betrifft, so kann man natürlich auch annehmen, daß die Formen II und III in wechselndem Gleichgewicht nebeneinander bestehen, oder daß eine von ihnen je nach dem einwirkenden Agens in dem einen oder anderen Sinne reagiert. Die Tatsache, daß bei der Zersetzung des Radikals sowohl Körper mit einem C:O, wie solche mit einer Gruppe C:N entstehen, ließe sich als ein Hinweis dahin auffassen, daß am zentralen Kohlenstoff sowohl der Stickstoff wie der Sauer-

stoff haftet, dem Radikal also die Formulierung $(C_6H_5)_2C < \begin{matrix} N \dots \\ | \\ O \end{matrix}$ zukäme. In-

dessen sind Formeln mit solchen Dreiringen gegenüber denen mit 5-wertigen Stickstoff stark in den Hintergrund getreten, und notwendig ist ihre Annahme im vorliegenden Falle keineswegs. Denn Lachman⁷⁾ hat festgestellt, daß das Benzophenon-oxim bei der trocknen Destillation neben Stickstoff, Stickoxyden und Wasser äquimolekulare Mengen von Benzophenon und Benzophenon-imid liefert. Schreibt man die Formel des Benzophenon-oxims in der desmotropen Form, so erscheinen der thermische Zerfall des Oxims und die Zersetzung des Radikals durch Wasser als ganz analoge Vorgänge:



Zum Schlusse sei noch auf das Verhalten des Benzaldoxims gegen Ferricyankalium hingewiesen. Auch dieses Oxim gibt bei der Oxydation 1 Atom Wasserstoff ab, die entstehenden ungesättigten Reste treten aber sofort zum sogen. Benzaldoxim-peroxyd zusammen⁸⁾, dem die Formel IV zukommt. Eine derartige Polymerisation wäre bei dem Radikal aus dem

⁴⁾ B. **61**, 1032, 1037 [1928].

⁵⁾ vergl. B. **61**, 1042f. [1928].

⁶⁾ Als Namen kämen nach freundlichen Vorschlägen von Hrn. B. Prager etwa Bezeichnungen wie „Benzophenon-oximyl“ oder „Diphenylmethylen-stickstoffoxyd“ in Betracht, doch wollen wir bis zur genaueren Untersuchung die Substanz weiter den „blauen Körper“ nennen.

⁷⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **46**, 1518 [1924].

⁸⁾ Beckmann, B. **22**, 1589 [1889].

Benzophenon-oxim an sich auch möglich; daß sie unterbleibt, muß demnach eine Wirkung der Anhäufung von Phenylgruppen sein.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, sowie der Justus-Liebig-Gesellschaft sind wir für die gewährte Unterstützung zu großem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des blauen Körpers.

Die Durchführung der Oxydation des Benzophenon-oxims bei tiefer Temperatur bietet wegen der Löslichkeits-Verhältnisse des Oxims in wäßrigen Laugen und des Ferrocyankaliums in Wasser gewisse Schwierigkeiten. Schließlich blieben wir bei folgender Arbeitsweise stehen: Man reibt das Oxim mit etwas Alkohol an, gibt die 5-fachmolekulare Menge Ätzkali in Form einer etwa 10-proz. Lösung hinzu und läßt bei -8° bis -12° unter kräftigem Schütteln die äquimolekulare Menge einer etwa 25-proz. Lösung von Ferricyanalkalium langsam zutropfen. Unter diesen Umständen findet entweder gar keine oder nur eine ganz geringfügige Gasentwicklung statt. Zu Beginn der Oxydation zeigt sich eine grünliche Trübung; später sieht man zwischen den Krystallen des ausgeschiedenen Ferrocyankaliums kleine, dunkelblaue Körner, doch ist die Erscheinung nicht immer gut zu beobachten. Nach Beendigung der Oxydation gibt man Wasser hinzu, um das Salz aufzulösen, und nimmt das Reaktionsprodukt in Äther auf. Die Farbe dieser Lösung ist meist rein blau, spielt jedoch mitunter ins Violette.

Bei den Versuchen zur Gewinnung des blauen Körpers in reinem Zustand trocknete man die Lösung mit Chlorcalcium und saugte dann den Äther unter Kühlung in einem Strom trockner Luft ab. So erhielt man dunkelblaue Präparate, die bei tiefer Temperatur halbfest oder zähe waren, bei Zimmer-Temperatur jedoch sofort zerfließen und sich unter schwachem, aber deutlichem Aufperlen zersetzen. Wurde der Äther in einem Vakuum-Exsiccator abgesaugt, so trat gegen Schluß plötzlich eine stürmische Gasentwicklung ein; der Rückstand war im wesentlichen Benzophenon.

Ließ man eine ätherische Lösung in einem lose verschlossenen Gefäß stehen, so wurde sie allmählich violett; im Laufe weiterer Stunden ging dann die Farbe über rosa in gelb über. Lösungen, die über Nacht gestanden hatten, sahen regelmäßig gelb aus.

Um die Natur des Gases kennen zu lernen, das bei der Zersetzung des blauen Körpers entsteht, schüttelte man das aus 0.5 g Oxim, 1.25 g Ätzkali und 0.85 g Ferricyanalkalium entstandene Oxydationsprodukt mit Xylol aus, trocknete die Lösung über Chlorcalcium, verband sie mit einem Kohlensäure-Entwickler und einem Azotometer und verdrängte die Luft aus der Apparatur. Als man dann die Lösung auf $70-80^{\circ}$ erwärmte, entwickelte sich ein regelmäßiger, langsamer Gasstrom, der Stickstoff war. Erhalten wurden 17.4 ccm (18° , 746 mm); das ist etwas mehr als die Hälfte der Menge, die hätte entstehen müssen, wenn das angewandte Oxim verlustlos in die Verbindung $(C_6H_5)_2CNO$ und diese dann weiter gleichfalls ohne Nebenreaktion in Benzophenon übergegangen wäre.

Zersetzung des blauen Körpers durch Säuren: Eine ätherische Lösung von frisch dargestelltem blauen Körper wurde mit ungefähr dem gleichen Volumen verd. Salzsäure durchgeschüttelt, bis nach wenigen Minuten die Flüssigkeit gelblich geworden war. Von einer Gasentwicklung war dabei nichts zu bemerken. Die ätherische Schicht vereinigte man mit dem ätherischen Auszug der ursprünglichen, bei der Oxydation entstandenen Lösung

und leitete Wasserdampf ein. Es ging reines Benzophenon über, das durch Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt identifiziert wurde. Aus dem salzsauren Auszug schieden sich auf Zusatz von überschüssigem Alkali farblose Öltröpfchen ab. Man nahm sie in Äther auf, trocknete über Natriumsulfat und leitete dann Chlorwasserstoff ein. Es fiel ein weißer Körper aus, der sich in kaltem Wasser anfangs klar löste, jedoch begann sich die Flüssigkeit bald zu trüben, und es bildeten sich — beim Erwärmen rasch — Benzophenon und Salmiak. Danach mußte jener Niederschlag salzsaures Benzophenon-imid sein, was durch eine Analyse bestätigt wurde.

0.1684 g Sbst.: 0.1111 g AgCl. — $C_{13}H_{12}NCl$. Ber. Cl 16.3. Gef. Cl 16.3.

Der Schnmp. des Salzes lag bei 272° . Das aus der freien Base in ätherischer Lösung hergestellte Pikrat schmolz, wie angegeben, bei 170° .

Aus 2 g Oxim, die mit 5 g Ätzkali und 3.4 g Ferricyankalium behandelt worden waren, erhielt man 1.0 g reines Benzophenon und 0.4 g salzsaures Benzophenon-imid. Ein anderer, mit 5 g Oxim, 12.5 g Ätzkali und 8.5 g Ferricyankalium durchgeführter Versuch lieferte das Salz in besserer Ausbeute, denn man gewann 1.2 g davon. Bei einem dritten Versuch setzte man das Benzophenon-imid in Freiheit. Unter 10 mm Druck ging es bei $151-153^{\circ}$ über. Moureu und Mignonac⁹⁾ fanden Sdp.₆ $136-138^{\circ}$.

Konstanten des Imids: $d_4^{20} = 1.0836$; daraus $d_4^{20} = 1.086$; Moureu u. Mignonac: $1.084^{10)}$. — $n_D = 1.60865$, $n_{Hc} = 1.61590$, $n_B = 1.63473$ bei 22.3° . — $n_{Hc}^{20} = 1.6169$; Moureu u. Mignonac: $n_D^{20} = 1.6191^{10)}$.

	M_{α}	M_D	$M_{\beta}-M_{\alpha}$
Ber. für $C_{13}H_{11}-H-N=C \left \frac{2}{6} \right. (181.10)$	56.52	56.98	1.49
Gef.	57.84	58.39	1.98
EM	+1.32	+1.41	+0.49
EΣ	+0.73	+0.78	+33 %

Moureu und Mignonac fanden $M_D = 58.54$. Die spezif. Exaltationen des Benzophenon-imids ähneln denen des analog gebauten Benzophenons. Auf die spektrochemische Verwandtschaft zwischen Ketonen und Ketimiden wurde bereits in anderem Zusammenhang hingewiesen¹¹⁾.

Bei einem jener 3 Versuche schüttelte man nach der Behandlung mit Salzsäure die ätherische Schicht mehrfach mit Wasser durch. Hierbei schied sich der Rest des bei der Oxydation entstandenen gelben Körpers aus, während in das Wasser eine Substanz hineinging, die aus angesäuerter Jodkalium-Lösung Jod frei machte. Man neutralisierte die wäßrigen Auszüge mit Natronlauge und dampfte zur Trockne. Der Rückstand erwies sich als Natriumnitrit.

Oxydation des Benzophenon-oxims bei Zimmer-Temperatur: Zu den meisten Versuchen nahm man 5 g Oxim, $8.35 \text{ g} = 1 \text{ Molgew. Ferricyankalium}$ und $3 \text{ g} = 3 \text{ Molgew. Ätznatron}$. Mitunter wurde die 2-fach-molekulare Menge Ferricyankalium verwendet, doch änderte dies nicht viel an den Versuchs-Ergebnissen. Beim Zutropfen des Ferricyankaliums erwärmte sich die Flüssigkeit, und es setzte eine Gasentwicklung ein, die bis gegen Ende der Operation anhielt. Gleichzeitig schied sich ein gelbes Öl ab.

⁹⁾ Ann. Chim. Phys. [9] **14**, 337 [1920]. ¹⁰⁾ Aus den Originaldaten berechnet.

¹¹⁾ Auwers, Ztschr. physikal. Chem. (A) **147**, 440.

Um die Menge des frei werdenden Gases zu bestimmen, oxydierte man 1 g Oxim und maß das durch das entwickelte Gas verdrängte Luft-Volumen. Es waren 40.5 ccm (17°, 751 mm). Danach waren knapp $\frac{2}{3}$ des im Oxim enthaltenen Stickstoffs in Freiheit gesetzt worden.

Zur Feststellung der Natur des Gases oxydierte man 0.4 g Oxim in einer Apparatur, in der das Gas direkt aufgesammelt werden konnte, ohne mit Luft in Berührung zu kommen. Nach Zusatz von 1 Molgew. Ferricyankalium betrug das entstandene Gasvolumen 16.0 ccm (22°, 749 mm); Zusatz eines zweiten Molgew. erhöhte es auf 18.0 ccm. Diese Menge entspricht ungefähr der beim ersten Versuch erhaltenen. Durch alkalische Pyrogallol-Lösung wurde das Gasvolumen nicht verringert, ebensowenig durch Schütteln mit Wasser oder Alkohol. Sauerstoff oder Stickoxydul waren danach nicht vorhanden; das Gas war also reiner Stickstoff¹²⁾.

Nach Beendigung der Oxydation schüttelte man das Reaktionsgemisch mehrfach mit Äther durch. Hierbei ging das Öl in Lösung, ungelöst blieben gelbe Krystalle, die man abfiltrierte. Die ätherischen Auszüge hinterließen beim Eindunsten ein Öl, das zum größten Teil aus Benzophenon bestand. Die Menge des Rohöls betrug meist annähernd $\frac{2}{3}$ des Gewichts vom Oxim. Beispielsweise wurden aus 5 g Oxim einmal 3.27 g, ein andermal 3.0 g, aus 11.3 g Oxim 7 g Öl erhalten. Bei längerem Stehen, rascher beim Reiben mit einem Glasstab oder Impfen mit Benzophenon, erstarrten diese Öle nahezu vollständig. Um den Gehalt an Benzophenon zu bestimmen, behandelte man entweder die Produkte mit Wasserdampf, oder man verwandelte das Keton in sein Oxim, wobei stets gute Ausbeuten erhalten wurden. Beispielsweise lieferten 3 g Rohöl 2.7 g Oxim. Bei diesen Oximierungen trat regelmäßig in geringer Menge ein weißer, stickstoff-haltiger Körper vom Schmp. 193—194° auf, der bis jetzt nicht weiter untersucht wurde.

Ein Versuch, bei dem man das Oxim auf dem Wasserbad oxydierte, verlief im wesentlichen ähnlich, jedoch war die Menge des gelben Körpers erheblich geringer, denn aus 3 g Oxim erhielt man nur 0.2 g von ihm.

Der gelbe Körper.

Schon das Rohprodukt ist annähernd rein. Aus viel Äther kommt der Körper in kleinen, glasglänzenden Prismen heraus. In gleicher Gestalt wird er durch Petroläther aus einer Lösung in wenig Benzol gefällt. Aus Methyl- oder Äthylalkohol, in denen er mäßig löslich ist, scheidet er sich dagegen in büschelförmig verwachsenen, seideglänzenden, feinen Nadeln ab. Das Rohprodukt ist grünstichig-gelb; durch Umkrystallisieren wird die Farbe rein gelb und gleichzeitig schwächer. Die Substanz schmilzt scharf bei 157—157.5° unter lebhafter Gasentwicklung.

0.1783 g Sbst.: 0.5432 g CO₂, 0.0828 g H₂O. — 0.0480 g Sbst.: 3.20 ccm N (20°, 743 mm).

C₂₆H₂₀ON₂. Ber. C 82.9, H 5.4, N 7.4. Gef. C 83.1, H 5.2, N 7.6.

7.377-proz. Lösung in Chinolin: $d_4^{21.1} = 1.0993$. — $n_D = 1.62166$, $n_{He} = 1.63046$, $n_B = 1.65360$ bei 21.1°.

Chinolin: $d_4^{21.4} = 1.0929$. — $n_D = 1.61753$, $n_{He} = 1.62622$, $n_B = 1.64854$ bei 21.1°.

¹²⁾ Hrn. Kollegen W. Strecker sage ich für seine freundliche Hilfe bei diesen Bestimmungen besten Dank. Auwers.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{26}H_{20}O''N-N_2=C _{12}^{\overline{\overline{}}}$ (376.18)	113.80	114.79	3.19
Gef.	119.66	121.13	6.17
EM	+5.86	+6.34	+2.98

2 g Substanz wurden in einer mit Kohlendioxyd gefüllten Apparatur auf 170° erhitzt. Im Azotometer wurden 49.15 ccm (18.5°, 743 mm) Gas aufgefangen. Das sind etwas mehr als $\frac{2}{3}$ der Menge, die der Abgabe des halben Stickstoff-Gehaltes entsprechen würde. Beim Durchpressen des Gases durch eine alkalische Pyrogallol-Lösung blieb das Volumen unverändert, es war also sauerstoff-freier Stickstoff.

Den Rückstand verrieb man mit Methylalkohol. Ungelöst blieben 0.7 g einer farblosen Substanz, die bei 162–164° schmolz und durch die Mischprobe als Diphenyl-ketazin identifiziert wurde. Als das Filtrat mit Wasserdampf behandelt wurde, gingen 0.7 g reines Benzophenon über.

Eine alkoholisch-wäßrige Lösung von 1 g des gelben Körpers, 0.34 g = 2 Molgew. salzsaurem Hydroxylamin und 0.4 g = 4 Molgew. Ätznatron blieb 12 Stdn. stehen. Man destillierte darauf den Alkohol zum größten Teil ab und goß in Wasser. Es schied sich ein weißer Körper aus, der nach dem Umkrystallisieren aus Schwerbenzin bei 142–143° schmolz und durch Mischprobe und Analyse als Benzophenon-oxim erkannt wurde. Die Ausbeute betrug nur 0.3 g.

Eine Lösung von 1 g gelbem Körper und 0.4 g Ätznatron wurde in ähnlicher Weise behandelt. Das entstandene gelbe Öl ging unter 25 mm Druck bei 153° über. Seine Menge betrug 0.4 g. Mit *p*-Nitrophenyl-hydrazin lieferte es das bei 152–153° schmelzende *p*-Nitrophenyl-hydrazon des Benzophenons.

Außerdem wurde noch festgestellt, daß Benzophenon-oxim stundenlang mit Natronlauge gekocht werden kann, ohne sich zu verändern.

Spektrochemische Untersuchung des Benzal-azins und des Diphenyl-ketazins.

I. 13.501-proz. Lösung von Benzal-azin in Chinolin: $d_4^{17.7} = 1.0936$. — $n_\alpha = 1.62579$, $n_{He} = 1.63535$, $n_\beta = 1.66054$ bei 17.7°.

Chinolin: $d_4^{17.7} = 1.0958$. — $n_\alpha = 1.61907$, $n_{He} = 1.62776$, $n_\beta = 1.65008$ bei 17.7°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{14}H_{12}N-N_2=C _6^{\overline{\overline{}}}$ (208.12)	63.80	64.37	1.83
Gef.	71.93	73.20	4.89
EM	+8.13	+8.83	+3.06

II. 5.751-proz. Lösung von Diphenyl-ketazin in Chinolin: $d_4^{21.8} = 1.0947$. — $n_\alpha = 1.62033$, $n_{He} = 1.62915$, $n_\beta = 1.65200$ bei 21.8°.

Chinolin: $d_4^{21.8} = 1.0925$. — $n_\alpha = 1.61722$, $n_{He} = 1.62591$, $n_\beta = 1.64823$ bei 21.8°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{26}H_{20}N-N_2=C _{12}$ (360.18)	111.61	112.58	3.14
Gef.	119.51	120.95	5.87
EM	+7.90	+8.37	+2.73

Marburg, Chemisches Institut.