

und nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum destilliert. Sdp._{1.5} 164—165°. Farbloses Öl.

Säure: Aus dem Ester durch Verseifen mit 40-proz. Natronlauge. Farblose Krystalle aus Äther durch Fälln mit Petroläther. Schmp. 227°. Ausbeute: 1.2 g.

3.018 mg Sbst.: 7.660 mg CO₂, 2.159 mg H₂O.

C₁₆H₂₂O₄. Ber. C 69.02, H 7.97. Gef. C 69.23, H 8.00.

Für die liebenswürdige Überlassung des für die Versuche nötigen Isoprens sagen wir der I.-G. Farbenindustrie A.-G., Werk Elberfeld, auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank.

217. K. v. Auwers und H. Wunderling: Weiteres über die Oxydation des Benzophenon-oxims.

(Eingegangen am 3. Mai 1935.)

In unserer ersten Veröffentlichung¹⁾ über diesen Gegenstand teilten wir mit, daß durch Einwirkung von Ferricyankalium auf Benzophenon-oxim in alkalischer Lösung bei tiefer Temperatur ein blauer Körper entsteht, für den wir die Formeln (C₆H₅)₂C:N.O⁻ oder (C₆H₅)₂C:N:O in Betracht zogen. Daneben entstand eine gelbe Verbindung, die in besserer Ausbeute erhalten wurde, wenn die Oxydation bei 15—20° durchgeführt wurde. Diese zweite Substanz wurde als Diphenylketazin-oxyd erkannt²⁾; dagegen konnte für die Konstitution der ersten kein sicherer Beweis erbracht werden. Auch unsere neueren Versuche haben dies Ziel nicht erreicht. Da wir aber aus äußeren Gründen die Arbeit abbrechen mußten und nicht in der Lage sein werden, sie wieder aufzunehmen, soll im folgenden über die neuen Beobachtungen kurz berichtet werden.

Zunächst bemühte man sich, die oxydierende Wirkung der blauen Substanz quantitativ zu bestimmen. Zu diesem Zweck versetzte man frisch bereitete, ätherische Lösungen des Oxydationsproduktes mit angesäuerter Jodkalium-Lösung und titrierte das frei gemachte Jod mit Natriumthiosulfat. Die so erhaltenen Werte schwankten zwischen 45% und 57% der Menge, die sich berechnet, wenn die fragliche Substanz ein Atom Sauerstoff abgibt und dadurch 2 Mol. Jodwasserstoff oxydiert. Der große Fehlbetrag kann z. T. dadurch bedingt sein, daß das ursprüngliche Oxim nicht vollständig oxydiert wurde. Der Hauptgrund wird jedoch sein, daß das Oxydationsprodukt sich sofort zu zersetzen beginnt, und dieser Prozeß je nach den äußeren Umständen verschieden rasch fortschreitet. Auch wurde mehrfach festgestellt, daß eine Lösung, die nach beendeter Titration einige Stunden gestanden hatte, auf Zusatz angesäuerter Jodkalium-Lösung von neuem Jod frei machte. Dies konnte sich mehrfach wiederholen.

Versuche, Anlagerungsprodukte, z. B. mit Triphenylmethyl, Diazomethan, Stickoxyd, Stickstoffdioxyd usw., zu gewinnen, gelangen nicht, vielmehr bildeten sich, soweit überhaupt eine Umsetzung eintrat, andere Produkte.

¹⁾ B. 66, 538 [1933].

²⁾ B. 67, 497 [1934].

Ein Beweis dafür, daß bei der Oxydation des Oxims tatsächlich 1 Wasserstoffatom herausgenommen wird, zunächst also ein Rest übrig bleibt, der den obigen Formeln entsprechen könnte, liegt darin, daß der blaue Körper durch vorsichtige Behandlung mit Zinkstaub und Eisessig in das Oxim zurückverwandelt werden kann.

Als man versuchte, diese Reduktion durch Schwefelwasserstoff zu bewirken, färbte sich die anfangs rotstichig-blaue Lösung sogleich tief indigblau, und es konnte im Reaktionsgemisch u. a. Thio-benzophenon nachgewiesen werden. Möglicherweise war diese Substanz aus intermediär gebildeten Benzophenon-imid entstanden, denn diese Verbindung tritt mit Schwefelwasserstoff sofort zum Thio-keton zusammen, während Benzophenon unter den gleichen Versuchs-Bedingungen unverändert bleibt. Auch Anlagerung von Schwefel an die durch Abspaltung von Sauerstoff und Stickstoff entstandenen Reste $(C_6H_5)_2C<$ würde zum Thio-benzophenon führen. Für das zeitweilige Vorhandensein dieser Reste spricht der Umstand, daß im Destillat des Rohproduktes ziemlich reichliche Mengen von Tetraphenyläthylen gefunden wurden, doch mag diese Substanz erst bei der Destillation gebildet worden sein.

Freie Halogene und Halogenwasserstoffsäuren verwandeln den blauen Körper rasch in ein Gemisch, dessen Hauptbestandteile Benzophenon und die betreffenden Salze des Benzophenon-imids sind; auch kann Diphenyl-ketazin-oxyd beigemengt sein. Daß das Oxydationsprodukt dazu neigt, sich unter Abspaltung von Stickstoff in Benzophenon zu verwandeln, wurde schon früher berichtet. Andererseits gibt es bei der Einwirkung auf oxydierbare Substanzen Sauerstoff ab. Die dadurch entstehenden Reste $(C_6H_5)_2C:N-$ können durch Vereinigung mit noch unverändertem Ausgangsmaterial Diphenyl-ketazin-oxyd bilden. Der größte Teil jener Reste lagert dagegen Halogen an, also beim Arbeiten mit Salzsäure Chlor, und das so entstandene Benzophenon-chlorimid, $(C_6H_5)_2C:N.Cl$, wird durch den überschüssigen trocknen Chlorwasserstoff in salzsaures Benzophenon-imid übergeführt³⁾.

Ist eine der oben für den blauen Körper gegebenen Formulierungen zutreffend, so sollte man erwarten, durch Einwirkung von Jod auf das Natriumsalz des Benzophenon-oxims zu der gleichen Verbindung zu gelangen. Diese Reaktion ist bereits von Hunter und Dyer⁴⁾ studiert worden. Diese Forscher erhielten bei ihren, unter verschiedenen Bedingungen ausgeführten Versuchen, neben teerigen Massen, nur Benzophenon. Einmal beobachteten sie bei einem auf trockenem Wege dargestellten Produkt eine grünlich-blaue Färbung, die rasch in gelb überging.

Bei unseren Versuchen trat in keinem Fall eine Blaufärbung auf. In der Hauptsache erhielten auch wir regelmäßig Benzophenon, jedoch daneben meist Diphenyl-ketazin-oxyd. Von der mit Ferricyankalium erhaltenen Substanz unterscheidet sich das Oxydationsprodukt aus dem Natriumsalz nicht nur durch die fehlende Färbung, sondern auch dadurch, daß es längeres Erwärmen verträgt, ohne sich wesentlich zu verändern. Dagegen macht es ähnliche Mengen Jod frei wie die erste Substanz und gleicht ihr auch in anderen Beziehungen. Dies legt den Schluß nahe, daß aus

³⁾ vergl. Peterson, Amer. chem. Journ. **46**, 330 [1911].

⁴⁾ Journ. Amer. chem. Soc. **55**, 5053 [1933].

dem Benzophenon-oxim 2 verschiedene Oxydationsprodukte entstehen können: ein unbeständiges, blau gefärbtes und ein beständiges, farbloses. Bei der Behandlung des Oxims mit Ferricyankalium würde danach ein Gemisch von beiden gebildet werden. Weitere Versuche, zu denen wir leider nicht mehr gekommen sind, müssen hier Klarheit bringen. Erwähnt sei nur noch, daß in einem vereinzelt Fall aus dem Natriumsalz und Jod ein Produkt erhalten wurde, das keine oxydierende Wirkung besaß; dabei waren die Arbeits-Bedingungen nicht wesentlich geändert.

Eine Reihe von Vorversuchen zeigte, daß auch andere Monoxime mit Ferricyankalium mehr oder weniger stark gefärbte Produkte liefern, die aus angesäuerter Jodkalium-Lösung Jod in Freiheit setzen. Untersucht wurden diese Substanzen noch nicht.

Der I.-G. Farbenindustrie A.-G. danken wir bestens für die Unterstützung, die sie dem einen von uns durch ein Stipendium gewährte.

Beschreibung der Versuche.

Darstellung des Oxydationsproduktes.

Ein Teil der Präparate wurde nach dem früher⁵⁾ angegebenen Verfahren in wäßriger Kalilauge durch Ferricyankalium bei tiefer Temperatur dargestellt. Hierbei bleibt ein Teil des Oxims unverändert, weil es sich als Kaliumsalz außerhalb der Lösung befindet. Um festzustellen, wieweit Oxydation erfolgt war, bestimmte man in einer Reihe von Versuchen die Menge des verbrauchten Ferricyankaliums, indem man das noch vorhandene nach dem Verfahren von E. Müller und O. Diefenthaler mit Jodkalium und Natriumthiosulfat titrierte. Beispielsweise wurde bei einem Versuch mit 1 g Oxim, 3,4 g Ferricyankalium und 2,5 g Ätzkali nur 1 g = 60% der zur vollständigen Oxydation erforderlichen Menge an Ferrisalz verbraucht.

Glatter verläuft der Prozeß, wenn man nach dem Vorgang der amerikanischen Forscher in alkoholisch-wäßriger Lösung arbeitet. So waren z. B. bei einem Versuch, bei dem man 2 g Oxim in 20 ccm Alkohol und etwas 50-proz. Natronlauge bei -8° zu 4 g Ferricyankalium und 4 g Ätznatron in 100 ccm Wasser gab, nach 2-stdg. Rühren 3,07 g = 92% der theoretisch erforderlichen Menge Ferricyankalium verbraucht.

Für die Darstellung des Oxydationsproduktes aus dem Natriumsalz des Oxims bereitete man erst dieses nach den Angaben von Hunter und Dyer und schüttelte es dann auf der Maschine mit einer Lösung der äquivalenten Menge Jod in trockenem Äther oder Xylol, bis der feste Rückstand sich klar in Wasser löste, also aus reinem Jodnatrium bestand. Dies pflegte nach etwa 2 Stdn. der Fall zu sein.

Bestimmung der Oxydations-Wirkung.

Von den zahlreichen Versuchen führen wir hier als Beispiele je einen für die nach dem verschiedenen Verfahren erhaltenen oxydierenden Lösungen an. Die Prozentzahlen sind unter der Annahme berechnet, daß das abgespaltene Sauerstoffatom 2 Atome Jod in Freiheit setzen sollte.

a) Zu einer wäßrigen Lösung von 2 g Oxim und 5 g Ätzkali gab man bei -8° 3,4 g Ferricyankalium, ätherte aus und versetzte die blaue Lösung mit der ange-

⁵⁾ B. 66, 542 [1933].

säuerten Lösung von 4 g Jodkalium. Zur Entfärbung des ausgeschiedenen Jods wurden 93 ccm n_{10} -Natriumthiosulfat verbraucht. Das entspricht 1.18 g Jod = 45.5% d. Th. — b) Auf 2 g Oxim in 4 g wäßrig-alkohol. Natronlauge ließ man bei -6° 4 g Ferricyanalkalium einwirken und verfuhr dann wie oben. Verbraucht wurden von einem Drittel der Lösung 31.15 ccm n_{10} -Thiosulfat, entspr. 0.3957 g Jod oder 46.3% d. Th. — c) Eine Aufschlammung von 2 g Natriumsalz des Oxims in absol. Äther schüttelte man 2 Stdn. bei -7° mit einer ätherischen Lösung von 1.2 g Jod, filtrierte vom entstandenen Jodnatrium ab, entfernte überschüssiges Jod durch Thiosulfat und gab dann zu einem Drittel der gelblich gefärbten Lösung angesäuerte Jodkalium-Lösung mit etwas Stärke. Bei der Titration wurden 34.15 ccm Thiosulfat verbraucht, was 0.4337 g Jod = 56.7% d. Th. entspricht.

Der in der Einleitung erwähnte, abnorm verlaufene Versuch war mit 1 g Natriumsalz in der gleichen Weise durchgeführt worden. Da man etwas weniger Jod angewandt hatte, enthielt die gelbliche Reaktionsflüssigkeit kein freies Jod mehr. Auf Zusatz von angesäuertes Jodkalium- und Stärke-Lösung trat keine Blaufärbung ein. Auch wurde durch Chlorwasserstoff weder salzsaures Benzophenon-imid, noch Diphenyl-ketazin-oxyd ausgefällt. Bei der Aufarbeitung erhielt man ein Gemisch von festem Körper und Öl. Ersteres wurde aus Alkohol umkrystallisiert und erwies sich als Benzophenon-oxim; das Öl erstarrte nach der Reinigung beim Impfen mit Benzophenon, war also dieses Keton.

Versuche zur Darstellung von Anlagerungsprodukten.

Versuche mit Triphenylmethyl: Ein bei etwa -10° mit Ferricyanalkalium dargestelltes Reaktionsprodukt wurde in Äther aufgenommen und in Anteilen mit einer gleichen Lösung von Triphenylmethyl versetzt. Nach 15 Min. war die blaue Farbe noch nicht verschwunden. Beim Stehen über Nacht in einer offenen Schale hatte sich ein fester, weißer Körper abgeschieden. Aus dem Filtrat wurde noch eine weitere Menge gewonnen. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz die Substanz bei $156-158^{\circ}$. Analyse, Molekulargewichts-Bestimmung nach Rast und Misch-Schmelzpunkt zeigten, daß Triphenyl-carbinol vorlag. Ähnlich verlief ein zweiter Versuch.

Versuch mit Diazo-methan: 5 g Oxim oxydierte man mit Ferricyanalkalium, trocknete den ätherischen Auszug über Chlorcalcium und fügte Diazo-methan aus 6 g Nitroso-methylurethan hinzu, wobei sich Gas entwickelte. Die über Nacht braun gewordene Lösung schüttelte man mit Salzsäure durch, trocknete und verdunstete sie. Es hinterblieben 3.5 g eines Öls, das der Hauptsache nach aus Benzophenon bestand. Um es von etwa vorhandenen anderen Produkten zu trennen, verwandelte man es in sein Oxim und behandelte dieses in Petroläther mit Claisenscher Lauge. Fast alles ging in die Lauge hinein. Der Petroläther hinterließ eine geringe Menge eines stickstoff-haltigen Öles, das im Vakuum unter starker Zersetzung destillierte und nicht weiter untersucht wurde.

Versuche mit Stickoxyd: In die auf übliche Weise erhaltene blaue ätherische Lösung leitete man in 3 Versuchen $\frac{1}{2}$, 2 und 3 Stdn. reines Stickoxyd ein. Entfärbung war in keinem Fall zu beobachten. Es schieden sich regelmäßig geringe Mengen von Diphenyl-ketazin-oxyd ab; das Hauptprodukt war stets Benzophenon. Wurde bei einem Versuch der Sauerstoff nicht sorgfältig ausgeschlossen, so bildete sich auch etwas salpetersaures Benzophenon-imid (s. unten).

Versuche mit Stickstoffdioxyd: Bei Verarbeitung von 2 g Oxim wurde die blaue Lösung des Oxydationsproduktes durch das Dioxyd in 5—10 Min. entfärbt; bei Anwendung von 5 g dauerte es etwa $\frac{1}{2}$ Stde. Bei allen Versuchen fiel während des Einleitens ein fester, weißer Körper aus, der nach dem Waschen mit Äther bei 167—168° schmolz, jedoch bereits früher erweichte. Seine wäßrige Lösung färbte Diphenylamin in Schwefelsäure blau und ließ auf Zusatz von Alkali Benzophenon-imid fallen. Der Schluß, daß die Substanz das salpetersaure Salz dieser Base war, wurde durch Vergleich mit einer aus Benzophenon-imid dargestellten Probe und Stickstoff-Bestimmungen von Präparaten verschiedener Darstellung bestätigt.

6.00 mg Sbst.: 0.581 ccm N (19°, 744 mm). — 6.19 mg Sbst.: 0.628 ccm N (23°, 750 mm). — 5.09 mg Sbst.: 0.515 ccm N (20°, 750 mm).

$C_{13}H_{12}O_3N_2$. Ber. N 11.5. Gef. N 11.1, 11.5, 11.6.

Reduktionsversuche.

a) Mit Zinkstaub und Eisessig: Beim ersten Versuch wurde die über Chlorcalcium getrocknete ätherische Lösung des blauen Körpers aus 2 g Oxim erst mit Eisessig und dann mit Zinkstaub versetzt. Die Flüssigkeit entfärbte sich rasch. Man filtrierte, gab zum Filtrat Natronlauge, bis das Zinkhydroxyd in Lösung gegangen war, und schüttelte dann mit Äther durch. Das nach dem Verdunsten des getrockneten ätherischen Auszuges hinterbliebene Öl behandelte man mit Claisenscher Lauge und Petroläther. Aus der Lauge fielen beim Ansäuern 0.2 g Oxim aus; der Rückstand der petrolätherischen Lösung bestand aus einem Gemisch verschiedener Produkte, unter denen Benzophenon vorwaltete.

Beim zweiten Versuch ließ man den Eisessig langsam zu der mit Zinkstaub versetzten blauen Lösung tropfen und arbeitete in gleicher Weise auf. Neben Oxim (0.15 g) und Benzophenon (1.0 g) konnte diesmal Diphenylketazin-oxyd (0.1 g) nachgewiesen werden.

Beim dritten Versuch stellte man den blauen Körper nach der amerikanischen Vorschrift dar und teilte die ätherische Lösung in 2 Hälften. Die eine wurde direkt verdunstet und im Rückstand die Abwesenheit von Oxim festgestellt. Das ursprüngliche Oxim war also restlos oxydiert worden. Die andere Hälfte versetzte man mit Zinkstaub und 1 ccm Eisessig und arbeitete dann wie gewöhnlich auf. Man erhielt 0.1 g Oxim, das nur durch Reduktion des Oxydationsproduktes entstanden sein konnte. Schließlich wurde der Versuch noch einmal in genau der gleichen Weise wiederholt, wobei das Ergebnis das gleiche war.

Mit Schwefelwasserstoff: In eine getrocknete ätherische Lösung des Oxydationsproduktes leitete man $1\frac{1}{2}$ Stdn. Schwefelwasserstoff ein. Schon nach wenigen Augenblicken schlug die rötlich-blaue Farbe in indigblau um und änderte sich dann nicht weiter. Die Entstehung eines neuen Körpers erkannte man auch daran, daß die blaue Farbe sowohl beim Durchschütteln der Lösung mit Salzsäure als auch beim Eindampfen erhalten blieb. Das Reaktionsprodukt stellte eine blaue, etwas ölige Substanz dar, die schwefelhaltig war und auf Ton allmählich farblos wurde. Als man Schwefelwasserstoff in eine ätherische Lösung von Benzophenon-imid leitete, trat der gleiche Farbton auf, während das Gas auf Benzophenon nicht einwirkte. Die weitere Untersuchung ergab, daß jenes Reaktionsprodukt aus einem Gemisch von

Benzophenon und Thio-benzophenon bestand. Eine Schwefel-Bestimmung zeigte an, daß vom Thio-keton etwa 16% vorhanden waren.

Bei einem zweiten Versuch, zu dem 5 g Oxim verwendet wurden, destillierte man das Reaktionsgemisch im Vakuum. Nachdem Benzophenon und das Thioderivat übergegangen waren, folgte bei weit höherer Temperatur ein farbloser Körper, der z. T. im Abflußrohr erstarrte. Es wurde als Tetraphenyl-äthylen erkannt.

Versuche mit Halogenen und Halogenwasserstoffsäuren.

Mit Brom: Zu einer getrockneten ätherischen Lösung des Oxydationsproduktes, das aus dem Oxim mit Ferricyankalium bei -8° dargestellt worden war, ließ man eine Lösung von Brom in Chloroform tropfen. Die Farbe der Lösung wurde bald gelblich, und es schied sich auf dem Boden des Gefäßes ein Öl ab, das beim Reiben erstarrte. Das Filtrat von dieser Substanz hinterließ beim Verdampfen Benzophenon. Der ausgeschiedene weiße Körper wurde in Chloroform aufgenommen und durch Petroläther wieder gefällt. Er schmolz dann zwischen 270° und 280° , verfärbte sich aber bereits von 240° an. Ein Vergleichs-Präparat von reinem bromwasserstoffsäuren Benzophenon-imid schmolz bei 285° .

Daß jenes Reaktionsprodukt annähernd reines Bromid war, zeigte eine Stickstoff-Bestimmung: 6.78 mg Sbst.: 0.349 ccm N (20° , 750 mm). — $C_{13}H_{12}NBr$. Ber. N 5.3. Gef. N 5.9.

Mit Chlorwasserstoff: Über die Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die blaue Lösung ist schon früher berichtet worden⁶⁾. Der Schmelzpunkt des dabei entstehenden salzsauren Benzophenon-imids wurde damals zu 272° angegeben. Inzwischen haben G. E. P. Smith jr. und Bergstrom⁷⁾ mitgeteilt, daß das Salz in rohem Zustand bei 250° schmilzt, in reinem aber noch nicht bei 310° . Erwähnt sei noch, daß eine durch Schütteln mit Salzsäure entfärbte ätherische Lösung des Oxydationsproduktes aus angesäuerter Jodkalium-Lösung ungefähr ebenso viel Jod frei macht wie die ursprüngliche Lösung. Während die blauen Lösungen durch Salzsäure in wenigen Minuten entfärbt werden, verschwindet die Farbe beim Schütteln mit Schwefelsäure erst nach etwa $1/2$ Stde.

Versuche mit dem Oxydationsprodukt aus dem Natriumsalz.

Die Einzelheiten dieser Versuche brauchen nicht mitgeteilt zu werden, da die Behandlungen mit angesäuerter Jodkalium-Lösung, Chlorwasserstoff und Stickstoffdioxid in derselben Weise durchgeführt wurden wie bei dem mit Ferricyankalium erhaltenen Produkt und im wesentlichen gleichartig verliefen. Nur fiel beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung in der Regel Diphenyl-ketazin-oxyd aus, das roh meist bei $135-140^{\circ}$ schmolz, durch Umkrystallisieren aus Methyl- oder Äthylalkohol jedoch auf den Schmp. $158-159^{\circ}$ gebracht werden konnte.

Besondere Erwähnung verdient das verschiedene Verhalten beim Erwärmen: 2 g Natriumsalz wurden in ausgekochtem, luft-freiem Xylol aufgeschlämmt und mit 1.2 g Jod bis zur Vollendung der Umsetzung geschüttelt. Das Filtrat vom Jodnatrium, das durch Quecksilber von Jod

⁶⁾ B. 66, 542 [1933].

⁷⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 56, 2095 [1934].

befreit wurde, hatte eine gelbliche Farbe. Dann verband man das Gefäß, in der sich die Lösung befand, einerseits mit einem Kippschen Apparat zur Entwicklung von Kohlendioxyd, andererseits mit einem Azotometer, verdrängte die Luft aus der Apparatur und erwärmte die Flüssigkeit auf 90°. Nur etwa 2 ccm Gas wurden entwickelt. Als man die wieder erkaltete Lösung mit angesäuerter Jodkalium- und Stärke-Lösung versetzte, färbte sie sich erst rot, dann blau und verbrauchte 24.2 ccm n_{10} -Thiosulfat bis zur Entfärbung.

Diphenyl-ketazin-oxyd wurde teils bei der Aufarbeitung der einzelnen Versuche erhalten, teils schied es sich bereits beim Schütteln des Natriumsalzes mit Jod aus. Ein bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff gewonnenes Präparat wurde der Sicherheit halber analysiert.

3.63 mg Sbst.: 0.242 ccm N (21°, 750 mm). — $C_{26}H_{20}ON_2$. Ber. N 7.4. Gef. N 7.6.

Versuche mit anderen Oximen.

Alle Oxime wurden in alkalischer Lösung durch Ferricyankalium bei tiefer Temperatur oxydiert, worauf man in ätherischer Lösung die oxydierende Wirkung der Produkte bestimmte.

p-Methyl-benzophenon-oxim: Es entstand, wie aus der Stammsubstanz, ein intensiv blau gefärbtes Produkt. Ein Bruchteil der Lösung, der 0.2 g Ausgangsmaterial entsprach, wurde mit angesäuerter Jodkalium-Lösung versetzt. Zur Entfärbung wurden 15 ccm n_{10} -Thiosulfat verbraucht.

o-Methyl-benzophenon-oxim: Das Rohprodukt sah grünlich aus und ging mit rötlicher Farbe in Äther hinein. Auf 0.4 g Ausgangsmaterial wurden bei der schließlichen Titration 23 ccm n_{10} -Thiosulfat verbraucht.

p-Chlor-benzophenon-oxim: Das Oxydationsprodukt von 1.8 g Oxim und seine ätherische Lösung sahen gelb aus. Verbrauch an Thiosulfat bei der Schluß-Titration der einen Hälfte der Lösung: 60.2 ccm. Die andere Hälfte der Lösung wurde mit Chlorwasserstoff behandelt. Es konnte nur zurückgebildetes Oxim nachgewiesen werden.

Acetophenon-oxim: Oxydationsprodukt und ätherische Lösung waren grünlich gefärbt. Auf 1 g Ausgangsmaterial wurden 34.3 ccm Thiosulfat verbraucht.

tert.-Butyl-phenyl-ketoxim: Farbe wie beim vorigen Körper. Verbrauch an Thiosulfat auf 1 g Oxim: 9 ccm.

Dibenzyl-ketoxim: Farbe ebenso. Thiosulfat-Verbrauch auf 1 g: 35.4 ccm.

Marburg, Chemisches Institut.
