

dieser Salze erhitzt werden, weil das Halogensilber schmilzt und die Silberschiffchen beim Erkalten am Glasrohr anbacken.

Man vermeidet den Fehler jedoch in sehr einfacher Weise dadurch, dass man die Silberschiffchen, ehe man sie nach der Verbrennung in die Wäggläschen zurückbringt, vorsichtig mit der Pincette fasst und in der Bunsenflamme bis zum Schmelzen des Halogensilbers erhitzt; man beobachtet dabei stets die charakteristische gelblichgrüne Färbung der Bunsenflamme, wie sie durch die Oxyde des Stickstoffs hervorgerufen wird.

Auch bei der Verbrennung nicht stickstoffhaltiger Substanzen, namentlich wenn Brom vorhanden ist, zeigen die Silberschiffchen manchmal eine grauschwarze Färbung und die Halogenbestimmung fällt dann auch meist um einige Zehntel zu hoch aus; auch hier kann durch kurzes Erhitzen in der Bunsenflamme der Fehler vermieden werden.

Ich erhitze daher in allen Fällen die Silberschiffchen noch einmal in der geschilderten Weise nach der Verbrennung und kontrollire nach der ersten Wägung, ob durch wiederholtes Erhitzen noch Gewichtabnahme eintritt; die Halogenbestimmung entfallen dann immer genügend genau aus.

## 502. W. Scharvin: Ueber die Oxime des Hexahydrobenzophenons und Hexahydropropiophenons.

(Eingegangen am 1. December.)

Die nachfolgenden Versuche stellen eine Ergänzung und Fortsetzung der Untersuchung<sup>1)</sup> vor, bei deren Ausführung ich das Glück gehabt habe, ein Mitarbeiter von Victor Meyer zu sein; ein Glück, welches mir so plötzlich und unerwartet nur zu theurer Erinnerung geworden ist.

### Configuration der Hexahydrobenzophenonoxime.

Die beiden, in der erwähnten Abhandlung beschriebenen Oxime, welche nach ihrem Schmelzpunkt<sup>2)</sup>, ihrer Löslichkeit und Krystallform sehr verschieden sind, unterscheiden sich nicht weniger in Bezug auf die Beckmann'sche Umlagerung.

Das hochschmelzende  $\alpha$ -Oxim, in absolutem Aether gelöst, reagirt mit Phosphorpentachlorid sehr langsam und giebt dabei ein Chlorid,

<sup>1)</sup> Victor Meyer und W. Scharvin, diese Berichte **30**, 1940.

<sup>2)</sup> Für das  $\alpha$ -Oxim ist in jener Abhandlung in Folge eines Druckfehlers der Schmp. zu 158° statt 155° angegeben.

welches durch Wasser nur allmählich zerlegt wird; schliesslich erhält man jedoch einen festen Körper, welcher aus verdünntem Alkohol in seideglänzenden Nadeln krystallisirt und schon nach einmaligem Umkrystallisiren sehr scharf bei 147° schmilzt.

Das niedrigschmelzende  $\beta$ -Oxim reagirt bei denselben Bedingungen momentan unter stürmischer Entwicklung von Salzsäure und Erwärmung der Flüssigkeit; das hier entstehende Chlorid wird auch durch Wasser momentan zerlegt und giebt ein beim Stehen erstarrendes Oel, welches, nach wiederholtem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol, schöne weisse Nadeln vom Schmp. 130—131° bildet.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{17}NO$ .

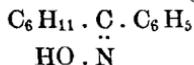
Procente: N. 6.89.

Gef. » » 6.83.

Der Schmelzpunkt des Umlagerungsproductes des  $\alpha$ -Oxims sowie sein Aussehen liessen in demselben das schon früher von Baeyer beschriebene Benzoylhexamethylenamin vermuthen, welches von diesem Forscher aus Hexamethylenamin mit Hilfe der Schotten-Baumann'schen Reaction dargestellt wurde<sup>1)</sup>. Zur völligen Identificirung wurde eine Verseifung ausgeführt, welche nicht ohne Schwierigkeit gelang.

Weder langes Kochen mit Alkali oder mit verdünnter Salzsäure, noch fünfständiges Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 100°, führten zum Ziele, indem nur eine theilweise Verharzung eintrat. Am wirksamsten erwies sich concentrirte Schwefelsäure: nach fünfständigem Erhitzen auf 100° waren kleine Mengen von Benzoësäure nachzuweisen, und der nach dem Verdampfen des ätherischen Extractes der alkalischen Lösung bleibende Rückstand, der hauptsächlich die unveränderte Substanz enthielt, zeigte intensiven Coniingeruch, der nach Baeyer für Hexamethylenamin charakteristisch ist.

Diesen Rückstand kochte ich dann 2 Stunden lang mit Essigsäureanhydrid<sup>2)</sup>, wobei ich, neben etwas Harz, Benzoësäure und einen in seideglänzenden Nadeln krystallisirenden Körper vom Schmp. 104° erhielt, der sich mit Baeyer's Acetylhexamethylenamin identisch erwies<sup>3)</sup>. Nach diesen Versuchen kann man es für bewiesen erachten, dass das Umlagerungsproduct des hochschmelzenden (155°)  $\alpha$ -Oxims Benzhexahydroanilid ist und dass also das Oxim selbst im Sinne der Hantzsch-Werner'schen Theorie die folgende Configuration besitzt:

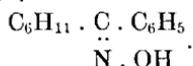


<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 278, 104.

<sup>2)</sup> Vgl. Cohen. Dieser Forscher hat nämlich durch Kochen mit Essigsäureanhydrid Benzanilid in Acetanilid verwandelt. Journ. Chem. Soc. 59, 71.

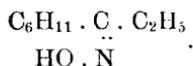
<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 278, 104.

Das Umlagerungsproduct des zweiten Oxims ist noch nicht beschrieben worden. Seine Verseifung durch concentrirte Schwefelsäure hat keine Schwierigkeit geboten. Es ist zu bemerken, dass schon bei der Zerlegung des Chlorids durch Wasser Anilin und Hexahydrobenzoëssäure gebildet werden, welche im Filtrat vom Anilid nachgewiesen werden können. Der dargestellte Körper ist demnach Hexahydrobenzanilid,  $C_6H_{11} \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$ , und die Configuration des niedrigschmelzenden (111<sup>6</sup>)  $\beta$ -Oxims ist die folgende:



Nach diesen Ergebnissen schien es mir von Interesse zu sein, ein Keton in Bezug auf Oximbildung zu untersuchen, welches neben einem hydroaromatischen ein aliphatisches Radical enthielt. Für ein solches Keton könnte das Vorhandensein von zwei isomeren Oximen als möglich erscheinen, da das Keton den beiderseits aliphatischen Ketonen ähnlich sein muss, für jene aber nach Hantzsch<sup>1)</sup> die Existenz zweier isomerer Oxime sehr wahrscheinlich ist. Ich habe deshalb das noch unbekannte Hexahydropropiophenon,  $C_6H_5H_6 \cdot CO \cdot C_2H_5$ , dargestellt und in Bezug auf Oximierung untersucht.

Es bildet nur ein Oxim, welches bei der Beckmann'schen Umlagerung ein Product liefert, dessen Configuration im Sinne der Hantzsch-Werner'schen Theorie durch folgende Formel auszudrücken ist:



Die Hydroxylgruppe befindet sich also in der Nähe vom hydroaromatischen Kern. Das Keton schliesst sich in Bezug auf die vorliegende Frage den aliphatisch-aromatischen Ketonen an, und das Hexahydrophenyl fungirt dem Phenyl ähnlich.

#### Hexahydropropiophenon

wurde durch Einwirkung von Hexahydrobenzoylchlorid auf Zinkäthyl dargestellt. Die beste Ausbeute wurde bei Anwendung von 2 Mol. Zinkäthyl auf 1 Mol. Chlorid erhalten. Es stellt eine farblose, stark lichtbrechende, angenehm riechende Flüssigkeit dar, welche bei 195<sup>0</sup> siedet. Mit Natriumbisulfit vereinigt es sich nicht.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{16}O$ .

Procente: C 77.14, H 11.43.

Gef. » » 76.83, » 11.58.

Dieses Keton, in der üblichen Weise in der Kälte oximirt, giebt ein zuerst als Oel sich abscheidendes Oxim. Nach einigem Stehen in der Kälte wird dasselbe jedoch fest. Ich habe mich bemüht, nach

<sup>1)</sup> Diese Berichte 24, 4018.

verschiedenen Methoden in diesem Körper zwei Isomere aufzufinden, aber ohne Erfolg.

Hexahydropropioiphenonoxim,  
aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, stellt gut ausgebildete, durchsichtige Tafeln vor, welche bei 72–73° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{17}NO$ .

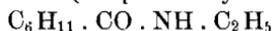
Procente: N 9.03.

Gef. » » 9.26.

Die Beckmann'sche Umlagerung konnte, je nach der Constitution des gefundenen Oxims, zwei Producte geben: entweder



Propionylhexamethylenamin (Propiohexahydroanilid) oder



Hexahydrobenzoyläthylamin. Ich erhielt einen Körper, welcher aus Alkohol in seideglänzenden Nadeln krystallisirte und den Schmp. 88° zeigte.

Analyse: Ber. für  $C_9H_{17}NO$ .

Procente: N 9.03.

Gef. » » 9.10.

Bei der Umlagerung wurde er theilweise verseift, und der Geruch nach Propionsäure war bemerkbar. Es lag demnach in dem Umlagerungsproduct mit grosser Wahrscheinlichkeit das Propionyl-derivat des Hexamethylenamins vor. Um dies sicher zu erweisen, kochte ich den Körper mit Essigsäureanhydrid, wobei ich, wie zu erwarten, das bekannte und bereits oben erwähnte Acetylhexamethylenamin erhielt. Dem Oxim kommt demnach die oben angeführte Configuration zu.

Heidelberg. Laboratorium von Dr. Dittrich.

### 503. J. E. Gerock: Zur Frage der Fehling'schen Lösung.

(Eingegangen am 24. November.)

Diese Zeitschrift enthält (S. 2431 des gegenwärtigen Jahrgangs) einen Aufsatz: M. G. Jovitschitsch: Ueber die Fehling'sche Lösung, auf den ich einige Bemerkungen machen möchte, vornehmlich aus dem Grunde, weil es als unstatthaft erscheint, den Werth einer solchen chemischen Reaction, welche einem wichtigen Untersuchungsmittel zu Grunde liegt, auch nur scheinbar erschüttern oder verdächtigen zu lassen.

Die als Ausgangspunkt mitgetheilte Beobachtung von Prof. Siegfried, die im Grunde darauf hinausgeht zu behaupten, dass normale, frische, aus reinen Bestandtheilen dargestellte Feh-