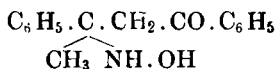


111. Ferd. Henrich und A. Wirth: Ueber stereoisomere Oxime des Dypnons<sup>1)</sup>.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 15. Februar 1904.)

Vor kurzem haben C. Harries und F. Gollnitz<sup>2)</sup> ein Einwirkungsproduct von Hydroxylamin auf Dypnon beschrieben. Sie gaben Dypnon zu einer Lösung von freiem Hydroxylamin in Alkohol, liessen die Mischung mehrere Tage stehen und dampften dann den Alkohol im Vacuum ab. Es hinterblieb eine schwach gelb gefärbte, feste Substanz, welche durch entsprechende Reinigung weiss wurde und bei 109–110° schmolz. Die Untersuchung ergab, dass sich ein Additionsproduct von Hydroxylamin an Dypnon gebildet hatte, das die beiden Forscher »Dypnonhydroxylamin« nannten und dem sie die Formel:



zuertheilen.

Einen ähnlichen Versuch, wie Harries und Gollnitz, hatte Delacre<sup>3)</sup> 1890 mit anderem Erfolge angestellt. Auch er liess eine alkoholische Lösung von freiem Hydroxylamin auf Dypnon bei Zimmertemperatur einwirken. Nach 10 Tagen wurde die Hauptmenge des Alkohols bei gewöhnlichem Druck abdestillirt und der Rückstand zur Krystallisation gestellt. Es schied sich eine Masse ab, die nach dem Trocknen auf Thon aus Petroläther umkrystallisirt wurde und dann einen Schmelzpunkt von 65° zeigte. Obwohl also Delacre unter ähnlichen Bedingungen gearbeitet hatte, wie Harries und Gollnitz, war ein anderer Körper entstanden, den der belgische Forscher als ein Oxim des Dypnons ansprach. Die Stickstoffbestimmung stimmte freilich schlecht auf diese Annahme, denn Delacre erhielt 7 pCt. statt 5–9 pCt.

Wir fanden, dass man den Körper von Delacre im Laufe weniger Stunden und in fast quantitativer Ausbeute erhält, wenn man die Oximierung des Dypnons in alkalisch-alkoholischer Lösung nach den Angaben von Auwers<sup>4)</sup> vornimmt.

2.2 g Dypnon wurden in Alkohol gelöst, mit alkoholischen Lösungen von 0.72 g salzsaurem Hydroxylamin und 2.2 g Aetzkali ver-

<sup>1)</sup> Eine ausführlichere Publication erfolgt a. a. O.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. **330**, 229.

<sup>3)</sup> Bulletins de l'Academie Royale des sciences etc. de Belgique **20**, 471, 3. Serie [1890].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **22**, 604 [1889].

setzt und die Reactionsmasse ein bis zwei Stunden unter Rückfluss gekocht. Nachdem der Alkohol zum grössten Theil abdestillirt war, wurde mit Wasser versetzt, ausgeäthert, die ätherische Lösung gewaschen, getrocknet und dann verdunstet. Es hinterblieb eine Masse, die nach öfterem Umkrystallisiren in weisse, dünne Nadelchen überging, die bei  $78^{\circ}$  schmolzen. Als wir nach Delacre's Vorschrift den Körper vom Schmp.  $65^{\circ}$  herstellen wollten, erhielten wir jene Nadelchen, die gereinigt bei  $78^{\circ}$  schmolzen. Delacre hatte die Verbindung also in unreinem Zustande erhalten.

Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ergaben, dass in der That ein Oxim des Dypnons vorlag:

0.1329 g Sbst.: 0.394 g  $\text{CO}_2$ , 0.077 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1728 g Sbst.: 9.2 ccm N ( $20^{\circ}$ , 746 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ON}$ . Ber. C 81.00, H 6.30, N 5.90.  
Gef. » 80.86, » 6.49, » 6.09.

0.1095 g Sbst. erhöhten den Siedepunkt von 15 g Aether um  $0.065^{\circ}$ .  
0.4036 g » » » » » » » »  $0.27^{\circ}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ON}$ . Ber. M 237. Gef. M 243 und 215.

Es gelang uns nur noch, ein zweites, von dem beschriebenen verschiedenes Oxim des Dypnons herzustellen, als wir Dypnon mit etwas mehr als der berechneten Menge salzsauren Hydroxylamins in alkoholischer Lösung fünf Stunden lang unter Rückfluss kochten. Nachdem dann der Alkohol zum grössten Theil abdestillirt war, krystallisirten grosse, derbe Platten aus dem Rückstande aus. Mehrmals umkrystallisirt, zeigten sie einen Schmelzpunkt von  $134^{\circ}$ , nachdem vorher starke Sinterung eingetreten war. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ergaben, dass sich auf diesem Wege ein dem vorher beschriebenen isomeres Oxim gebildet hatte.

0.1988 g Sbst.: 0.587 g  $\text{CO}_2$ , 0.1145 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1895 g Sbst.: 9.8 ccm N ( $20^{\circ}$ , 740 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ON}$ . Ber. C 81.0, H 6.3, N 5.9.  
Gef. » 80.9, » 6.4, » 5.9.

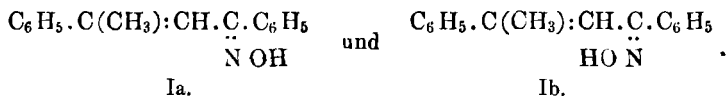
0.1274 g Sbst. erhöhten den Siedepunkt von 20 g Aether um  $0.055^{\circ}$ .  
0.2567 g » » » » » » » »  $0.115^{\circ}$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ON}$ . Ber. M 237. Gef. M 250 und 241.

Wenn man dieses neue Oxim vom Schmp.  $134^{\circ}$ , in concentrirter Schwefelsäure gelöst, eine Stunde lang auf dem Wasserbade erhitzt und die Masse dann in Wasser giesst, so scheidet sich das isomere Oxim vom Schmp.  $78^{\circ}$  ab.

Es kann wohl keinem Zweifel unterliegen, dass die Isomerie dieser beiden Oxime auf eine verschiedene, räumliche Anordnung der gleichen Atomgruppen zurückzuführen ist. Auf dieser Annahme fussend,

gibt es zwei Möglichkeiten der Deutung. Von vornherein am wahrscheinlichsten ist Stereoisomerie im Sinne der Hantzsch-Werner'schen Theorie:



Andererseits ist aber auch eine verschiedene, räumliche Gruppierung um die Aethylengruppe in folgender Art:

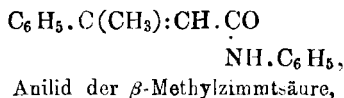


denkbar.

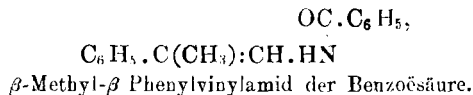
Von einem Oxim der Configuration IIb könnte man erwarten, dass es intramolekular Wasser abzuspalten vermag und dabei in *d*-Phenyllepidin übergeht. Diese Wasserabspaltung gelang aber trotz mehrfacher Versuche nicht. Aus diesem Grunde und wegen der Ähnlichkeit der beiden Dyponoxime mit Oximen, deren Isomerie allgemein nach der Hantzsch-Werner'schen Theorie gedeutet wird, glauben wir auch die Isomerie der Dyponoxime auf dieser Grundlage erklären zu sollen, zumal mehr als zwei structuridentische Oxime des Dypons bisher nicht aufgefunden wurden.

Drückt man aber den Unterschied der beiden Dyponoxime durch die Formeln Ia und Ib aus, so erhebt sich zunächst die Frage, welche Configuration dem einen, welche dem anderen Oxim zukommt. Sie konnte durch die Beckmann'sche Umlagerung leicht beantwortet werden. Bei dieser Reaction mussten sich folgende Anilide bilden:

Aus Ia:



aus Ib:



Bisher gelang es nach den üblichen Methoden nur, das Oxim vom Schmp. 134° glatt umzulagern.

5 g Dyponoxim vom Schmp. 134° wurden in 50 ccm absolutem Aether gelöst und allmählich fein zerriebenes Phosphorpentachlorid in die Lösung eingetragen. Während der Reaction erwärmte sich die

Masse, Salzsäure wurde abgespalten, und es schied sich ein intensiv gelb gefärbter Körper ab. Als dessen Menge nicht weiter zunahm und das Phosphorpentachlorid nicht mehr verschwand, wurde die Reaction als beendet angesehen. Nach kurzem Stehen kam Eiswasser zu der Masse, die ätherische Lösung wurde abgehoben, gewaschen, getrocknet und verdampft. Es hinterblieb eine schmutzigweisse Masse, die durch öfteres Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol oder Ligroin gereinigt wurde. Die so erhaltenen schneeweissen Blättchen schmolzen bei  $121^{\circ}$ , gaben die Tafel'sche Farbenreaction auf Anilide und zeigten die gleiche Zusammensetzung wie die Dyponnoxime.

0.1886 g Sbst.: 0.5617 g  $\text{CO}_2$ , 0.1063 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1549 g Sbst.: 8.4 ccm N ( $18^{\circ}$ , 738 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{ON}$ . Ber. C 80.00, H 6.3, N 5.9.  
Gef. » 81.21, » 6.3, » 6.1.

Als diese Anilid mit concentrirter Salzsäure mehrere Stunden auf  $150^{\circ}$  erhitzt wurde, enthielt die Salzsäure in beträchtlicher Menge Anilin. Daraus folgt, dass aus dem Dyponnoxim vom Schmp.  $134^{\circ}$  durch die Beckmann'sche Umlagerung  $\beta$ -Methylzimmtsäureanilid entstanden war, dass ihm somit die Configuration Ia zukommen muss. Für das Dyponnoxim vom Schmp.  $78^{\circ}$  bleibt dann die Configuration Ib. In Uebereinstimmung damit liess sich unter seinen Spaltungsproducten beim Umlagerungsprocesse Benzoësäure in beträchtlichen Mengen nachweisen.

Der besseren Uebersicht wegen geben wir eine vergleichende Nebeneinanderstellung der Oxime und ihrer wichtigsten Eigenschaften:

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{N}}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$	$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\underset{\cdot\cdot}{\text{C}}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$
N · OH	HO · N
Syn-Dyponnoxim, Schmp. $134^{\circ}$ , farblose, grosse, derbe Krystalle, schwerer löslich.	Anti-Dyponnoxim, Schmp. $78^{\circ}$ , weisse, dünne, lange Nadelchen, leichter löslich.
Labil. Lagert sich beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure in das Isomere vom Schmp. $78^{\circ}$ um.	Stabil. Lagert sich nicht in sein Isomeres um.
Erleidet die Beckmann'sche Umlagerung glatt.	Konnte bisher nach Beckmann's Methoden nicht glatt umgelagert werden.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.