

346. T. S. Patterson und Andrew Mc Millan: Über eine neue Methode zum Studium intramolekularer Umwandlungen.

(Eingegangen am 8. Mai 1907.)

Es ist eine wohlbekannte Tatsache, daß die von einer aktiven Substanz hervorgerufene Drehung oft in sehr beträchtlichem Maße von dem Solvens abhängig ist, in welchem die betreffende Verbindung gelöst wurde. Man wird demgemäß erwarten dürfen, daß isomere Lösungsmittel, z. B. Normal- und Isopropylalkohol, das Drehungsvermögen einer in ihnen gelösten aktiven Substanz in verschiedener Weise beeinflussen; ferner wird man erwarten dürfen, daß, wenn eine zur intramolekularen Veränderung befähigte inaktive Substanz in einem aktiven Solvens, beispielsweise Äthyltartrat, gelöst wird, Umlagerungen im Molekül dieses inaktiven Stoffes eine schrittweise Veränderung des Drehungsvermögens des aktiven Lösungsmittels zur Folge haben, da die beiden Modifikationen der betreffenden Substanz die Aktivität des Lösungsmittels in verschiedenem Grade beeinflussen werden. Schließlich war dann noch zu erwarten, daß man durch Beobachtung der Veränderungen im Drehungsvermögen des aktiven Lösungsmittels einen Maßstab für das Fortschreiten der molekularen Veränderung des gelösten inaktiven Stoffes gewinnen würde.

Wir haben die Richtigkeit dieser Schlußfolgerungen bereits an einer Reihe von Beispielen geprüft und die ersten hierbei erhaltenen, durchaus zufriedenstellenden Resultate schon an anderer Stelle¹⁾ publiziert.

In der zitierten Mitteilung zeigten wir, daß, wenn 5% Benz-*syn*-aldoxim in Äthyltartrat gelöst werden, bei Anwendung eines 100-mm-Rohres die anfängliche Drehung $+13.95^\circ$ ist, daß sich im Laufe von 48 Stunden aber diese Drehung allmählich ändert, um schließlich einen Endwert von $+10.7^\circ$ zu erreichen. Dieser gleiche Drehungswert konnte aber auch beobachtet werden, wenn die Lösung mit ebenfalls 5 g Benz-*anti*-aldoxim hergestellt wurde. Es ergibt sich hieraus, daß beim Übergang einer 5-prozentigen Lösung des *syn*-Oxims in eine solche des *anti*-Oxims das Drehungsvermögen des als Solvens dienenden Äthyltartrats sich hierbei um 3.25° , also um einen recht erheblichen Betrag, ändert. Wenn wir nun innerhalb der Zeit, in welcher sich die in Rede stehende Umlagerung vollzieht, mehrmals das Drehungsvermögen der Lösung feststellen, so gewinnen wir hierdurch einen Maßstab für die Geschwindigkeit, mit welcher das *syn*- in das *anti*-Oxim übergeht. Dies muß um so erwünschter erscheinen.

¹⁾ Journ. Chem. Soc. **91**, 504 [1907].

als es bisher an einer Reaktion fehlte, die das Bestimmen der Geschwindigkeit derartiger Umlagerungen ermöglicht hätte.

Wir haben nunmehr den gleichen Vorgang auch beim Anis-*syn*-aldoxim verfolgt und hier ebenfalls Werte erhalten, die mit der nach der Gleichung für unimolekulare Reaktionen berechneten Geschwindigkeit in guter Übereinstimmung stehen. Das gleiche Verfahren ermöglicht gleichzeitig auch, den Einfluß der Temperatur auf die Geschwindigkeit dieser Reaktion zu bestimmen; beim Benz-*syn*-aldoxim fanden wir bei 32.5° und 42.8° besser mit der Geschwindigkeitskonstante übereinstimmende Zahlen als bei 20°. Weiterhin konnten wir dann noch zeigen, daß unser Verfahren auch in dem Fall zur Beobachtung der Umlagerungen geeignet erscheint, wenn das aktive Solvens mit einem inaktiven Stoff verdünnt ist; so erhielten wir gute Zahlen für die Geschwindigkeitskonstante, als wir von Zeit zu Zeit das Drehungsvermögen von Lösungen bestimmten, die beispielsweise enthielten 2.5 % Oxim, 24.3 % Äthyltartrat und 73.2 % Benzol, wobei sich gleichzeitig herausstellte, daß durch die Gegenwart des Benzols die Geschwindigkeit der Umlagerung vergrößert wurde. Durch eine andere Versuchsreihe erbrachten wir schließlich noch den Beweis, daß man auf dem gleichen Wege auch den Übergang der Enol- in die Aldoform beim Phenyl-formyl-essigester messend verfolgen kann.

Durch die angedeuteten Versuche ist der Nachweis dafür erbracht, daß die von uns aufgefundene Methode die quantitative Untersuchung intramolekularer Veränderungen gestattet — wenigstens gilt dies für die beiden von uns untersuchten Oxime bei verschiedenen Temperaturen und in wechselnden Lösungsmitteln und weiterhin auch für den Phenyl-formyl-essigester; wenn nun jetzt auch noch nicht feststeht, ob dieses Verfahren in allen Fällen, wo man es zur Anwendung bringt, gute Resultate geben wird oder nicht, so darf doch schon heute gesagt werden, daß es einer Verallgemeinerung fähig erscheint und ein sorgfältiges Studium, auch in anderer Richtung hin, wohl verdient.

Bei unseren früheren Versuchen beschränkten wir uns auf die Verwendung des Äthyltartrats als aktives Lösungsmittel; da es nun aber von Interesse erschien, zu ermitteln, in welcher Weise das Drehungsvermögen anderer optisch-aktiver Stoffe durch den Übergang eines *syn*-Oxime in die *anti*-Form beeinflußt werden würde, so führten wir noch eine Reihe von analogen Versuchen aus, die in der vorliegenden Abhandlung ebenfalls beschrieben werden sollen. Wir studierten den Einfluss des Anis-*syn*-aldoxims auf das Drehungsvermögen des Methyl-, Äthyl- und Propyltartrats, und ebenso auch auf Methyl-, Äthyl- und Propylmalat, um die Verände-

rungen des Drehungsvermögens bei allen diesen verschiedenen optisch-aktiven Medien kennen zu lernen und mit einander vergleichen zu können. Schließlich haben wir uns dann noch mit der Einwirkung des *m*-Nitrobenz-*syn*-aldoxims auf das Drehungsvermögen des Propyltartrats beschäftigt; über das Ergebnis dieser Versuche soll ebenfalls in der vorliegenden Abhandlung berichtet werden.

Bei den nachstehend beschriebenen Versuchen enthielten die betreffenden optisch-aktiven Solvenzien so genau wie möglich 5 g Oxim in 100 g Lösung. Um die genannte Menge Oxim in Lösung zu bringen, war durchgängig gelindes Erwärmen der Lösungsmittel erforderlich. Hiernach aber wurde das Gemisch wieder abgekühlt und seine Drehungsgröße, nachdem es in das Polarimeterrohr übergeführt worden war, von Zeit zu Zeit ermittelt. Durch Anwendung eines großen Wassermantels konnte hierbei die Temperatur fast genau auf 20° festgehalten werden.

Das erste, von uns untersuchte, aktive Solvens war das bei 48° schmelzende Methyltartrat, in welchem das Anis-*syn*-aldoxim die in der nachstehenden Tabelle Nr. 1 zusammengestellten Zahlen gab.

Tabelle Nr. 1.

Anis-*syn*-aldoxim in Weinsäure-dimethylester.Drehungsvermögen des Esters: $\alpha_D^{20} = +2.76^\circ$. $p = 95.65$ $a = 1.68^\circ$ Temperatur = 20°

T (Minuten)	α_D^{20} (100 nm)	a-x	1000 k
0	+ 5.3 °	—	—
95	4.858	1.238°	3.21
150 *	4.68	1.06	3.07
205	4.524	0.904	3.02
300 *	4.32	0.70	2.92
500 *	4.00	0.38	2.97
650 *	3.85	0.23	3.05
∞	3.62	—	—

In dieser Tabelle bedeutet: p die Gramme Methyltartrat in 100 g der Lösung, a die gesamte Veränderung der Drehung, x diejenige Menge *syn*-Aldoxim, die nach T Minuten umgelagert war. Der Anfangswert des Drehungsvermögens wurde durch graphische Extrapolation aus den experimentell ermittelten Werten abgeleitet; k wurde nach der Gleichung berechnet:

$$k = \frac{1}{T} \cdot \log_e \frac{x}{a-x} .$$

In dem hier in Rede stehenden Fall war es schwierig, eine größere Zahl von Beobachtungen innerhalb längerer Zeiträume zu

machen, da das Methyltartrat allzu leicht wieder krystallisierte; immerhin blieb das Gemisch doch solange flüssig, daß nach 95 und 205 Minuten noch Ablesungen vorgenommen werden konnten. Als das Tartrat dann krystallisierte, erhitzen wir, um den Endwert zu erhalten, das Gemisch 2—3 Stunden im Dampfbade. Auf diesem Wege gelang es, die *syn*-Form rasch und vollständig in die *anti*-Form überzuführen; der alsdann bei 20° beobachtete Wert entsprach der Veränderung des Drehungsvermögens, die beim Methyltartrat durch das *anti*-Oxim allein hervorgerufen wird.

In der Tabelle Nr. 1 sind die mit einem Stern versehenen Zahlen mit Hilfe einer Kurve gefunden, die auf Grund der experimentell festgestellten Zahlen konstruiert werden konnte. Der für 1000 k ermittelte Wert ist praktisch = 3.

Tabelle Nr. 2.

Anis-*syn*-aldoxim in Weinsäure-diäthylester.Drehungsvermögen des Esters: $\alpha_D^{20} = + 9.43^\circ$ $p = 95.02$ $a = 3.008^\circ$ Temperatur = 20°.

T (Minuten)	α_D^{20} (100 mm)	a—x	1000 k
0	+ 14.16°	—	—
25	14.02	2.868°	1.91
70	13.76	2.608	2.03
130	13.532	2.380	1.80
330	12.86	1.708	1.71
1215	11.52	0.368	1.81
1330	11.42	0.268	1.81
1495	11.36	0.208	1.78
∞	11.152	—	—

In dem durch Tabelle Nr. 2 erläuterten Beispiel sind alle Werte für 1000 k aus den experimentellen Daten abgeleitet. Es sei darauf aufmerksam gemacht, daß die Gesamtveränderung der Drehung hier beträchtlich größer ist als beim Methyltartrat, und daß die Konstanz der in der letzten Kolonne aufgeführten Zahlen eine recht zufriedenstellende ist. Die Konstante k hat hier nach 1500 Minuten praktisch noch den gleichen Wert wie nach 130 Minuten; ihr Mittelwert ist = 1.8 anzunehmen. Diese Zahl ist erheblich kleiner als die früher¹⁾ gefundene (3.9); wir glauben, diese Differenz darauf zurückführen zu sollen, daß bei den ersten Versuchen ein nicht ganz so reines Oxim als jetzt angewendet wurde. Wir haben nämlich bemerkt, daß der Reinheitsgrad sowohl des Oxims als auch des Lösungsmittels von sehr wesentlichem Einfluß auf die Geschwindigkeit der intramolekularen Veränderung ist. Nichtsdestoweniger sind alle in unserer ersten Mit-

¹⁾ Journ. Chem. Soc. **91**, 516 [1907].

teilung für das Anisaldoxim gegebenen Werte unter einander durchaus vergleichbar, und dasselbe gilt auch für die in der vorliegenden Abhandlung veröffentlichten Zahlen.

Tabelle Nr. 3.

Anis-*syn*-aldoxim in Weinsäure-di-*n*-propylester.

Drehungsvermögen des Esters: $\alpha_D^{19} = + 14.40^\circ$.

$p = 95.07$ $a = 3.16^\circ$ Temperatur = 20° .

T (Minuten)	α_D^{20} (100 mm)	a-x	1000 k
0	+ 19.36 °	—	—
45	19.212	3.012°	1.06
80	19.072	2.872	1.19
160	18.88	2.68	1.03
240	18.692	2.492	0.99
330	18.48	2.28	0.99
1355	17.02	0.82	1.00
1490	16.906	0.706	1.00
1665	16.812	0.612	0.99
1920	16.732	0.532	0.93
2785	16.44	0.23	0.93
∞	16.20	—	—

In diesem Fall erscheint die Gesamtänderung im Drehungsvermögen etwas größer als beim Äthyltartrat, und auch hier läßt die Konstanz der Zahlen in der letzten Kolonne wenig zu wünschen übrig; selbst nach 2785 Minuten, als die Veränderungen im Drehungsvermögen bereits nur noch sehr geringfügige waren, konnte für die Konstante noch ein recht guter Wert abgeleitet werden. Der Durchschnittswert für 1000 k ist = 1 zu setzen.

Wir wandten uns nunmehr den Estern der Äpfelsäure zu und erhielten hier die in den Tabellen Nr. 4—6 mitgeteilten Resultate.

Tabelle Nr. 4.

Anis-*syn*-aldoxim in Äpfelsäure-dimethylester.

Drehungsvermögen des Esters: $\alpha_D^{21} = - 8.5^\circ$

$p = 95.05$ $a = 1.328^\circ$ Temperatur = 20° .

T (Minuten)	α_D^{20} (100 mm)	a-x	1000 k
0	- 8.70°	—	—
25	8.52	1.148°	5.83
95	8.172	0.800	5.33
150	8.00	0.628	4.99
205	7.86	0.488	4.88
255	7.766	0.394	4.76
∞	7.372	—	—

Die in der voranstehenden Tabelle vereinigten Zahlen bedürfen kaum einer Erläuterung. Die Veränderung des Drehungsvermögens ist 1.328° , mithin etwas kleiner als beim Methyltartrat. Bemerkenswert ist, daß sich hier die Veränderung in entgegengesetzter Richtung bewegt: der negative Wert des Drehungsvermögens wird in dem Maße, wie die Umlagerung fortschreitet, schwächer negativ. Die Geschwindigkeit der Reaktion ist dagegen merklich größer als beim Methyltartrat: für 1000 k ergibt sich als Durchschnittswert ungefähr 5.

Tabelle Nr. 5.

Anis-*syn*-aldoxim in Äpfelsäure-diäthylester.Drehungsvermögen des Esters: $\alpha_D^{20} = -11.5^\circ$. $p = 95.02$ $a = 1.54^\circ$ Temperatur = 20° .

T (Minuten)	α_D^{20} (100 mm)	a-x	1000 k
0	-11.70 ⁰	—	—
40	11.286	1.126 ⁰	7.83
85	10.98	0.82	7.41
180	10.66	0.50	6.24
280	10.46	0.30	5.84
350	10.332	0.172	6.26
∞	10.16	—	—

In diesem Fall ist die gesamte Änderung im Drehungsvermögen etwas größer als beim Methylmalat, aber deutlich kleiner als beim Äthyltartrat; andererseits ist der Durchschnittswert für 1000 k = 6.7 ein wesentlich größerer.

Tabelle Nr. 6.

Anis-*syn*-aldoxim in Äpfelsäure-di-*n*-propylester.Drehungsvermögen des Esters: $\alpha_D^{20} = -12.377^\circ$. $p = 94.98$ $a = 1.348^\circ$ Temperatur = 20° .

T (Minuten)	α_D^{20} (100 mm)	a-x	1000 k
0	-12.30 ⁰	—	—
35	11.94	0.988 ⁰	8.87
90	11.60	0.648	8.13
145	11.38	0.428	7.91
255	11.166	0.214	7.22
345	11.00	0.048	9.66
∞	10.952	—	—

Beim Propylmalat ist die Gesamtveränderung des Drehungsvermögens etwas kleiner als beim Äthylmalat, der Durchschnittswert für die Geschwindigkeit (1000 k = 8.4) aber ein größerer.

Für die Zwecke des Vergleichs sind in der folgenden Tabelle Nr. 7 die bei den Estern der Weinsäure und der Äpfelsäure für die Geschwindigkeitskonstante gewonnenen Werte zusammengestellt.

Tabelle Nr. 7.

	1000 k		1000 k
Weinsäure-methylester . . .	3.0	Äpfelsäure-methylester . . .	5.0
» -äthylester . . .	1.8	» -äthylester . . .	6.7
» - <i>n</i> -propylester . . .	1.0	» - <i>n</i> -propylester . . .	8.4

Die Größenordnung von k verändert sich in diesen beiden Reihen gerade im entgegengesetzten Sinne: Mit wachsendem Molekulargewicht der Ester nimmt sie bei der Weinsäure ab, bei der Äpfelsäure dagegen zu. Von Interesse ist auch die bei unseren Versuchen gemachte Erfahrung, daß die Geschwindigkeit der Oxim-Umlagerung in keiner Weise von der Viscosität des Mediums abzuhängen scheint, da sie bei dem stark viscosen Methyltartrat schneller vor sich geht, als bei dem verhältnismäßig leicht beweglichen *n*-Propyltartrat.

Die Versuche, über welche wir auf den vorangehenden Seiten berichtet haben, zeigen, daß die Empfindlichkeit des Drehungsvermögens aktiver Stoffe gegen Veränderungen im molekularen Bau in ihnen gelöster inaktiver Verbindungen sich nicht nur beim Äthyltartrat, bei welchem wir sie zuerst feststellten, zu erkennen gibt, sondern auch bei den übrigen fünf Estern, auf die wir unsere Versuche inzwischen ausgedehnt haben, wiedergefunden wird.

Es erschien nicht uninteressant, unsere Methode nunmehr auf eine Substanz zu übertragen, bei welcher die Konstitutionsfrage zur Zeit als noch nicht definitiv gelöst angesehen werden muß. Ein Problem dieser Art bot sich bei den Oximen des *m*-Nitro-benzaldehyd; dar; wenn die hier vorhandenen Zweifel auch nicht mehr als erheblich zu bezeichnen sind, so mußte doch die Herbeischaffung weiteren experimentellen Beweismaterials nicht unerwünscht sein.

Auf dem gewöhnlichen Wege dargestelltes und durch zweimalige Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol gereinigtes *m*-Nitrobenz *anti*-aldoxim schmilzt bei 121—122°; das zuerst von Goldschmidt¹ beschriebene *syn*-Oxim wird, aus warmem Benzol umgelöst, bei 118—119° flüssig. Nun ist aber bei den isomeren Formen andere Oxime die Differenz im Schmelzpunkt gewöhnlich erheblich größer und außerdem pflegt das *syn*-Oxim höher zu schmelzen als die *ant*. Form. Aus diesem Grunde mußte die Beobachtung, daß die Schmelzpunkte der beiden *m*-Nitro-benzaldoxime so dicht bei einander liegen Zweifel darüber erwecken, ob es sich bei diesen Verbindungen wirk

¹) Diese Berichte **23**, 2163 [1890].

lich um gesonderte chemische Individuen handelt oder nicht. Hierzu kommt noch, daß in bezug auf die Frage, welches der beiden Stereoisomeren zur *syn*- und welches zur *anti*-Reihe gehöre, eine gewisse Verwirrung bestanden hat. Ciamician und Silber¹⁾ kamen bei ihren Untersuchungen über die Einwirkung des Lichtes auf die beiden Oxime zu der Folgerung, daß in der bei 121—122° schmelzenden Substanz das stabile *syn*-Oxim vorliegt; dagegen machte Goldschmidt²⁾ alsbald darauf aufmerksam, daß eine solche Annahme weder mit der Tatsache in Übereinstimmung zu bringen sei, daß das bei 121—122° schmelzende Oxim eine schwächere Säure ist als das von ihm³⁾ direkt aus dem Aldehyd dargestellte Isomere, noch mit der Beobachtung, daß bei der Zersetzung des dem Oxim vom Schmp. 118—119° entsprechenden Acetats Essigsäure und ein Nitril gewonnen werden⁴⁾. Im Sinne der letzterwähnten Beweisführung sprach sich dann auch Ciusa⁵⁾ aus; wie dieser zeigen konnte, läßt sich der Körper vom Schmp. 118—119° zwar unter Zuhilfenahme des Lichtes in sein Isomeres umwandeln, diese Umwandlung verläuft aber so langsam, daß nach 6 Monaten noch 53 % unverändert geblieben sind. Unter diesen Umständen erschien es von Interesse, festzustellen, in welcher Weise *m*-Nitrobenz-*syn*-aldoxim das Drehungsvermögen einer aktiven Substanz beeinflussen würde.

Wir stellten das *syn*-Oxim durch Ausfällen einer ätherischen Lösung des *anti*-Oxims mit Chlorwasserstoff dar und zerlegten das so gewonnene Salz mit Sodalösung. Das auf diesem Wege erhaltene Produkt wurde im Exsiccator auf porösem Ton getrocknet und dann von neuem in Äther gelöst, wiederum mit Chlorwasserstoff ausgefällt und das Hydrochlorid genau so wie beim ersten Mal mit Soda zerlegt; schließlich wurde das zuvor getrocknete Oxim aus warmem Benzol umkristallisiert. Hiernach schmolz das Präparat bei 118—119°. Wir haben die Ansicht gewonnen, daß das zweite Ausfällen mit Salzsäure unerlässlich ist, falls man ein reines *syn*-Oxim zu erhalten wünscht; das bei der ersten Fällung gewonnene Salz erwies sich nämlich noch als ein Gemisch der Hydrochloride beider Oxime; durch die Wiederholung der Chlorwasserstoff-Fällung wurde dagegen auch der Rest der *anti*-Verbindung in das Salz der *syn*-Modifikation umgewandelt und so schließlich ein einheitliches *syn*-Oxim erzielt. Auch das für die weiter oben beschriebenen Versuche verwendete Anis-*syn*-aldoxim war durch doppelte Fällung seines Hydrochlorids gereinigt worden.

¹⁾ Diese Berichte **36**, 4270 [1903]. ²⁾ Diese Berichte **37**, 183 [1904].

³⁾ Diese Berichte **28**, 2019 [1895].

⁴⁾ Hantzsch, Ztschr. für physikal. Chem. **13**, 525 [1894].

⁵⁾ Atti R. Accad. Lincei [5] **15**, II, 721—728 [1906].

Es wurde nunmehr eine ungefähr 5 % *m*-Nitrobenz-*syn*-aldoxim vom Schmp. 118—119° enthaltende Lösung in *n*-Propyltartrat hergestellt und im Polarimeter wie weiter oben beschrieben untersucht. Hierbei ergaben sich die in der nachstehenden Tabelle Nr. 8 zusammengestellten Zahlen:

Tabelle Nr. 8.

m-Nitrobenz-*syn*-aldoxim in Weinsäure-di-*n*-propylester.
 $p = 94.95$ $a = 3.46^\circ$ Temperatur = 20°.

T (Minuten)	α_D^{20} (100 mm)	$a-x$	1000 k
0	+ 18.14°	—	—
75	18.00	3.32°	0.55
140	17.892	3.212	0.53
310	17.646	2.966	0.50
480	17.44	2.76	0.47
665	17.28	2.60	0.43
1620	16.366	1.686	0.44
2895	15.62	0.94	0.45
3240	15.446	0.766	0.47
4235	14.992	0.312	0.57
∞	14.68	—	—

Als dann eine gleich starke Lösung des *m*-Nitrobenz-*anti*-aldoxims untersucht wurde, ergab sich bei der polarimetrischen Prüfung folgendes Resultat:

$$p = 94.96; \alpha_D^{19.8}(100\text{mm}) = +14.68^\circ.$$

Wie man erkennt, steht diese Zahl mit dem Endwert des vorangehenden Versuchs in vollkommener Übereinstimmung.

Bei dem *m*-Nitrobenz-*syn*-aldoxim ist die Gesamtänderung im Drehungsvermögen (3.46°) etwas größer als beim Anis-*syn*-aldoxim beobachtet wurde; die Konstanz des Wertes für 1000 k ist aber auch in ersterem Fall eine zufriedenstellende, da sie sich nur wenig von der Durchschnittszahl 0.5 entfernt. Die Geschwindigkeit der intramolekularen Umlagerung ist also in diesem Fall eine wesentlich langsamere als bei den anderen, von uns untersuchten Beispielen.

Das allgemeine Verhalten des *m*-Nitrobenz-*syn*-aldoxims ist im übrigen durchaus analog wie beim Benz- und Anisaldoxim, so daß die von uns gewonnenen Ergebnisse in völlig schlüssiger Weise die Strukturanalogie zwischen dem bei 118—119° schmelzenden *syn*-Oxim und den entsprechenden Formen des Benz- und Anisaldoxims dartun. Es läßt sich hiernach mit Sicherheit voraussehen, daß auch in anderen Fällen das von uns zur Entscheidung herangezogene Kriterium sich als sehr nutzbringend bei der Beantwortung von Konstitutions- bzw. Konfigurationsfragen erweisen wird.

Die Umwandlung vollzieht sich beim *m*-Nitrobenz-*syn*-aldoxim so außerordentlich langsam, daß selbst nach Verlauf von etwa 3 Tagen (4235 Minuten) die Konstanz des Wertes für 1000 k noch eine recht befriedigende ist. Diese Beobachtung steht in guter Übereinstimmung mit dem von Ciusa studierten Einfluß des Lichtes, sowie auch mit den Ergebnissen der bereits zitierten Arbeit von Hantzsch, der gefunden hat, daß die Geschwindigkeitskonstante für die Umwandlung des *m*-Nitrobenz-*syn*-aldoxim-acetat in das Nitril bei 25° nur 0.000128 ist, während der entsprechende Wert beim Anis-*syn*-aldoxim-acetat = 0.000412 beträgt (l. c., S. 517). Unsere Konstanten sind für das Nitrooxim 0.5 und für das Anisoxim 1.0, so daß in beiden Fällen das Verhältnis wenigstens von der gleichen Größenordnung ist.

Das experimentelle Material, das wir in der vorliegenden und in der eingangs zitierten früheren Arbeit mitgeteilt haben, läßt mit voller Deutlichkeit erkennen, daß die neue Methode ganz allgemein für die Untersuchung intramolekularer Umlagerungen brauchbar ist; wir beabsichtigen demgemäß, das Verfahren noch auf eine größere Zahl von analogen Reaktionen auszudehnen. Wir hoffen, schon in nächster Zeit über das Verhalten einer erheblichen Menge anderer Oxime in aktiven Medien berichten zu können, und zwar sollen die betreffenden Medien bei diesen Versuchen sowohl für sich als auch im Gemisch mit anderen Lösungsmitteln untersucht werden. Im besonderen erwarten wir, den Nachweis erbringen zu können, daß mit Hilfe dieses Verfahrens genaue Messungen der Geschwindigkeit durchzuführen sein werden, mit welcher sich tautomere Veränderungen im Bau der Moleküle von Verbindungen vollziehen, die von hervorragenderem allgemeinem Interesse sind.

Glasgow, Universitätslaboratorium.

347. Alfred Stock und Haas Grüneberg: Über den Phosphorstickstoff.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 14. Mai 1907.)

Phosphorstickstoff, P_3N_5 , wurde zum ersten Male vor einigen Jahren durch Erhitzen von Imido- und Nitrilo-Thiophosphaten, wie sie bei der Reaktion von Phosphorpentasulfid mit flüssigem Ammoniak entstehen, in einer Stickstoff- oder Wasserstoffatmosphäre dargestellt¹⁾. Das umständliche Verfahren lieferte ein ziemlich unreines Produkt in

¹⁾ Stock und Hoffmann, diese Berichte **36**, 314 [1903].