

des bei 249° schmelzenden Isomeren. Die Verarbeitung und Trennung erfolgte wie bei der zuerst beschriebenen Verbindung; gewogen sind die Rohprodukte.

Mit Eisessig-Bromwasserstoff bei gewöhnlicher Temperatur behandelt, gibt das Dioxyd unter Bromabscheidung sofort Thianthren vom Schmp. 158°. Auch durch Kochen mit Zinkstaub in Eisessiglösung tritt leicht Reduktion zum Thianthren ein. Oxydiert man mit Chromsäure in Eisessiglösung, dann entsteht Thianthrendisulfon. Salpetersäure dagegen wirkt nicht weiter oxydierend auf das Dioxyd.

98. Johannes Scheiber: Zur Kenntnis der *N*-Alkyl-aldoxime.

[Mitteilung aus dem Laboratorium f. angew. Chemie der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 7. März 1911.)

Die allgemein anerkannte Formel der *N*-Alkyl-aldoxime, $R \cdot \underset{\text{O}}{\text{CH}} - \text{N} \cdot \text{R}'$, setzt nicht nur das Auftreten *N*-stereoisomerer Formen

voraus¹⁾, sondern läßt wegen des asymmetrischen Charakters des Kohlenstoffatoms der Carbazoxygruppe auch Spaltbarkeit in optisch-aktive Formen erwarten. Da nun der Nachweis der *N*-Stereoisomeren bislang nicht gelungen ist²⁾, so schien Aufsuchung der eventuell existierenden, optisch-aktiven Konfigurationen einiges Interesse zu bieten.

Historisch ist zu bemerken, daß die theoretische Möglichkeit der Spaltung von Isoximen und deren Derivaten schon von W. J. Pope³⁾, sowie M. R. Zimmermann⁴⁾ erkannt worden ist. Beide scheinen indes keine diesbezüglichen Untersuchungen angestellt zu haben. Denn über solche liegt lediglich von F. S. Kipping und A. H. Salway⁵⁾ ein Bericht vor, demzufolge die betreffenden Bemühungen übrigens negativen Erfolg hatten.

¹⁾ A. Hantzsch und A. Werner, B. **23**, 11, 1243, 2764 [1890]. Über einen experimentellen Beweis der Richtigkeit der Grundlage dieser Theorie vergl. W. H. Mills und Alice M. Bain, Soc. **98**, 1866 [1910].

²⁾ Vergl. hierüber Joh. Scheiber, A. **365**, 215 [1909], wo auch die frühere Literatur angegeben ist.

³⁾ Soc. **75**, 1109 [1899]. ⁴⁾ J. pr. [2] **66**, 356 [1902].

⁵⁾ P. Ch. S. **20**, 39; C. **1904**, I, 954.

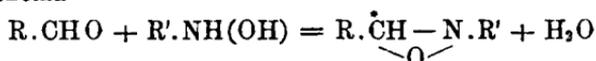
Die spezifische Drehung einer alkoholischen Lösung (0.4319 g Sbst. in 25 ccm, $\alpha = +2.70^\circ$) ergab sich zu

$$[\alpha]_D^{20} = +78.15^\circ.$$

Beim Versetzen einer wäßrigen Lösung des Salzes mit Ammoniak schied sich das Cinchonin quantitativ ab. Die filtrierte Lösung erwies sich als völlig inaktiv, ein Beweis dafür, daß dem Salz kein aktiver *N*-Äther zugrunde lag. An diesem Ergebnis wurde auch nichts geändert, als in mannigfachster Weise erzeugte Salzpräparate untersucht wurden. Es war auf keine Weise möglich, für das Auftreten aktiven *N*-Äthers auch nur den geringsten Anhalt zu finden.

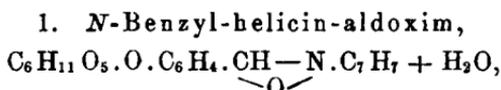
B.¹⁾ Da weitere Versuche der eben angedeuteten Art nicht besonders aussichtsvoll erschienen, wurde nunmehr in anderer Weise verfahren.

Nach den Feststellungen von E. Fischer²⁾ u. a.³⁾ erfolgt die Ausbildung eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms an bereits aktiven Komplexen oft unter Bevorzugung der einen oder der anderen Lagerungsmöglichkeit. Vereinigte man deshalb einen aktiven Aldehyd mit einem β -substituierten Hydroxylamin, so war gemäß folgendem Bildungsschema



mit der eventuellen Entstehung eines Gemisches von optisch isomeren *N*-Äthern zu rechnen, deren Trennung durch fraktionierte Krystallisation möglich sein konnte.

Zwecks experimenteller Prüfung der tatsächlichen Verhältnisse wurden aus Helicin mittels β -Benzyl- und Phenyl-hydroxylamin derartige *N*-Äther hergestellt:



entstand beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung der Komponenten. Die Reinigung erfolgte durch Umlösen aus Alkohol oder

¹⁾ Zum Teil nach Versuchen von K. Kloppe, Dissertation, Leipzig 1910.

²⁾ B. 27, 3209 [1894]; s. a. 21, 2174 [1888]; 22, 370 [1889]; A. 272, 190 [1892]; B. 34, 629 [1901]; 36, 2581 [1903].

³⁾ Cohen und Witheley, P. Ch. S. 16, 212 [1900]; Soc. 1901, 1305. — Mc. Kenzie, Soc. 85, 1249 [1904]; 89, 365, 688 [1906]; 91, 1215 [1907]; 95, 544 [1909]. — Marckwald, B. 37, 349, 1368 [1904]. — Rosenthaler, Ar. 246, 365 [1908]; Bio. Z. 14, 238 [1909]; 17, 257 [1909]. — K. Löffler, B. 42, 929 [1909] usw.

Wasser und führte zu kleinen, weißen, verfilzten Nadelchen vom Schmp. 165°, die sich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform und Wasser nur in der Wärme reichlicher lösten.

0.2000 g Sbst.: 0.4301 g CO₂, 0.1120 g H₂O. — 0.3040 g Sbst.: 10.3 ccm N (17°, 749 mm). — 0.2500 g Sbst.: 8.2 ccm N (18°, 749 mm).

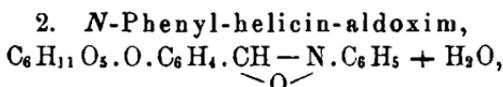
C₂₀H₂₃NO₇ + H₂O. Ber. C 58.98, H 6.14, N 3.44.

Gef. » 58.64, » 6.21, » 3.8, 3.7.

Die spezifische Drehung betrug in alkoholischer Lösung (0.2970 g Sbst. in 25 ccm, α = -1.35°)

$$[\alpha]_D^{20} = -56.82^{(1)}.$$

Die Verbindung erwies sich trotz beliebiger Variation der Krystallisationsbedingungen als vollkommen einheitlich.



wurde in analoger Weise wie das Benzylderivat erhalten und stellte kurze, weiße Krystallnadelchen vom Schmp. 180° dar. Die Löslichkeitsverhältnisse sind wie bei dem vorstehend beschriebenen Produkt.

0.2000 g Sbst.: 0.4250 g CO₂, 0.1060 g H₂O. — 0.2000 g Sbst.: 0.4234 g CO₂, 0.1081 g H₂O. — 0.2000 g Sbst.: 6.9 ccm N (20°, 753 mm).

C₁₉H₂₁NO₇ + H₂O. Ber. C 58.0, H 5.8, N 3.56.

Gef. » 57.95, 57.90, » 5.9, 6.0, » 3.8.

Die spezifische Drehung einer alkoholischen Lösung (0.6370 g Sbst. in 50 ccm, α = -1.51°) betrug

$$[\alpha]_D^{20} = -59.27^{(1)}.$$

Auch dieser *N*-Äther war vollkommen einheitlich und widerstand allen Versuchen, ihn durch Krystallisation unter den verschiedensten Bedingungen in isomere Bestandteile zu spalten.

Bemerkenswert ist die Fähigkeit des Stoffes zur Aufnahme von 2 Mol. H₂O, die bereits beim Liegen an der Luft erfolgt und am

¹⁾ Helicin selbst zeigt in alkoholischer Lösung nach Sorokin, J. pr. [2] 37, 332 [1888], eine spezifische Drehung $[\alpha]_D = -47.04^\circ$. Das Oxim, welches von F. Tiemann und Kees, B. 18, 1662 [1885], dargestellt ist, dreht erheblich stärker, indem gefunden wurde (0.2825 g in 25 ccm alkoholischer Lösung, α = -1.77°): $[\alpha]_D^{20} = -78.32^\circ$. Für das ebenfalls nach F. Tiemann und Kees (l. c.) erhältliche Helicin-phenylhydrazon ergab sich (0.4080 g in 25 ccm alkoholischer Lösung, α = -1.27°): $[\alpha]_D^{20} = -38.91^\circ$. Diese Werte zeigen also, daß aus dem Betrage der Drehungen der *N*-Alkylhelicinnoxime kein Rückschluß auf deren Symmetrieverhältnisse möglich ist.

besten durch Krystallisation aus Wasser erzielt wird. Das Trihydrat hat den Schmp. 125°.

0.1200 g Sbst.: 0.2330 g CO₂, 0.0702 g H₂O.

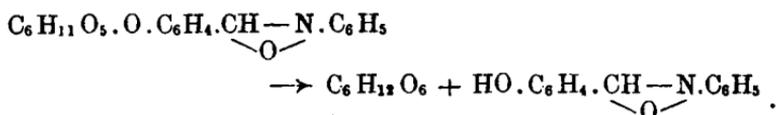
C₁₉H₂₁NO₇ + 3 H₂O. Ber. C 53.2, H 6.1.

Gef. » 52.9, » 6.5.

Im Exsiccator werden die aufgenommenen 2 Mol. H₂O wieder abgegeben, was mit Ansteigen des Schmelzpunktes auf 180° verbunden ist.

Obwohl — die Richtigkeit des Schemas der *N*-Alkylaldoxim-Bildung vorausgesetzt — das einheitliche Verhalten der *N*-Alkylhelicin-oxime nicht für Bevorzugung der einen oder anderen Lagerungsmöglichkeit der am neuen asymmetrischen C-Atom befindlichen Gruppen zu sprechen schien, so konnten doch auch andere Gründe für das Versagen der Krystallisationsmethoden vorliegen. So war z. B. mit einer zu geringen Differenz der Löslichkeiten zu rechnen¹⁾.

Es wurde daher versucht, ob Abspaltung der Glucose aus dem Helicinrest zu einem aktiven *N*-Äther des Salicylaldoxims führen würde:



Der Versuch wurde mit *N*-Phenyl-helicin-aldoxim ausgeführt und ergab die Möglichkeit der Abspaltung des Zuckers mittels Emulsin²⁾.

Je 2 g *N*-Äther und 0.8 g Emulsin wurden in 150 ccm Wasser suspendiert und mehrere Tage lang unter öfterem Umschütteln bei 40—45° gehalten. Während dieser Zeit war der weiße Bodensatz von ungelöstem Helicin-*N*-äther vollkommen verschwunden. An seiner Stelle befanden sich jetzt die gelben Nadeln des *N*-Phenyl-salicylaldoxims. Diese wurden abfiltriert, auf Ton getrocknet, dann aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert. Ihr Schmelzpunkt lag bei 117°, gleich also dem des aus Salicylaldehyd mittels Phenylhydroxylamin erhältlichen Produkts durchaus³⁾. Die alkoholische Lösung des Stoffes zeigte keine Spur einer Drehung.

Wiederholung der Spaltungsversuche ergab kein anderes Resultat: Der entstehende *N*-Phenyläther des Salicylaldoxims war in jedem Fall inaktiv.

¹⁾ Vergl. E. Fischer und M. Slimmer, B. 36, 2582 [1903].

²⁾ Bei Verwendung von Säuren erfolgte nicht nur Abspaltung des Zuckers, sondern auch Zersetzung des *N*-Alkylaldoxims.

³⁾ Guntrum, Diss., Erlangen 1896, fand Schmp. 116°; Plancher und Piccinini, C. 1905, II, 764, gaben 118° als Schmelzpunkt an.

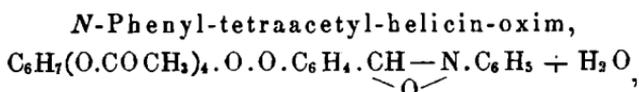
Trotzdem die bei der Hydrolyse mittels Emulsin eingehaltenen Bedingungen so milde wie nur möglich waren, konnte eine Racemisierung ev. primär entstandenen aktiven *N*-Äthers nicht als ausgeschlossen gelten, wengleich besondere Versuche dargetan haben, daß gerade *N*-Phenyl-salicylaldoxim gegen Wasser nicht besonders empfindlich ist und insbesondere keine Neigung zur Hydratbildung besitzt. Um aber ein von Nebenerscheinungen möglichst unbeeinflusstes Resultat zu erlangen, haben wir endlich noch folgenden Versuch ausgeführt:

Es wurde Tetraacetyl-helicin-*N*-phenyloxim nach zwei Methoden erzeugt und zwar

1. durch Kondensation von Tetraacetyl-helicin und β -Phenylhydroxylamin,

2. durch Umsetzung von β -Acetobromglucose mit dem Natriumsalz des *N*-Phenyl-salicylaldoxims.

Sofern das bei der Anlagerung des Phenylhydroxylamins an die Aldehydgruppe des Tetraacetylheliciens entstehende, neue, asymmetrische C-Atom unter Bevorzugung der einen oder anderen möglichen Konfiguration gebildet wurde, war Verschiedenheit der nach 1 und 2 entstehenden Produkte zu erwarten. Die Versuche führten indes zu Stoffen von völliger Identität.



bildete sich sehr leicht beim Zusammenbringen molekularer Mengen Tetraacetyl-helicin¹⁾ und Phenylhydroxylamin in Benzollösung. Der neue *N*-Äther stellte weiße, bei 166° schmelzende Krystalle dar, die sich in Benzol leicht lösten.

0.2000 g Sbst.: 4.5 ccm N (18°, 750 mm).

$\text{C}_{27}\text{H}_{29}\text{NO}_{11} + \text{H}_2\text{O}$. Ber. N 2.49. Gef. N 2.55.

Die spezifische Drehung in Benzollösung betrug:

(1.4822 g Sbst. in 25 ccm, $\alpha = -3.52^\circ$)

$$[\alpha]_D^{20} = -29.68^\circ.$$

Sie ist innerhalb weiter Grenzen ziemlich konstant, denn eine ungefähr zehnmal geringere konzentrierte Lösung lieferte:

(0.1494 g Sbst. in 25 ccm, $\alpha = -0.34^\circ$)

$$[\alpha]_D^{20} = -28.45^\circ.$$

¹⁾ Dargestellt nach E. Fischer und M. Slimmer, B. 36, 2578 [1903].

Zwecks Gewinnung der Substanz aus β -Acetobromglucose¹⁾ und Natrium-*N*-phenyl-salicylaldoxim mußte erst letzteres hergestellt werden. Dies gelang durch Versetzen einer absolut alkoholischen Lösung von *N*-Phenyl-salicylaldoxim mit der berechneten Menge Natriumäthylat und Fällen des gebildeten Natriumsalzes mittels viel trocknen Äthers. Nach dem Absaugen und Abpressen auf Ton bildete das Salz hellgelbe Blättchen, die sich in Wasser spielend leicht auflösten. Auf Zusatz von Säure wurde aus dieser Lösung sofort *N*-Phenyl-salicylaldoxim vom Schmp. 117° abgeschieden. Die Analyse ergab die erwartete Zusammensetzung:

0.2500 g Sbst.: 0.0735 g Na₂SO₄.

C₁₃H₁₀NO₂Na. Ber. Na 9.81. Gef. Na 9.42.

Die Vereinigung der Natriumsalzes (1 g) mit β -Acetobromglucose (1.5 g) gelang nach anfänglichen Mißerfolgen durch anhaltendes Schütteln der Komponenten mit 30 ccm Äther und 15 ccm Wasser²⁾. Die zuerst rein gelbe, wäßrige Schicht wurde im Verlauf von 2–3 Tagen ziemlich dunkel. Nach Ablauf dieser Zeit wurde die Reaktionsmasse aufgearbeitet. Zu diesem Zweck haben wir mit Natronlauge kurz durchgeschüttelt, um das in reichlicher Menge abgeschiedene *N*-Phenyl-salicylaldoxim in wäßrige Lösung zu bringen, dann der ätherische Teil abgetrennt und zur Trockne verdunstet. Hierbei resultierte eine harzige Masse, deren Reinigung nur durch mehrmaliges Behandeln mit wenig Äther, Lösen in Benzol und Fällen mittels Ligroin möglich war. Schließlich wurde eine geringe Menge weißer, bei 166° schmelzender Krystalle erhalten, die ihrem ganzen Verhalten nach als das gleiche *N*-Phenyl-tetraacetyl-helicinnoxim angesehen werden mußten als auf dem vorstehend angegebenen Wege gewonnen war. So zeigte ein Gemisch beider Produkte ebenfalls scharf den Schmp. 166°. Auch für die spezifische Drehung wurde ein gleicher Wert gefunden, nämlich:

0.1252 g Sbst., in 20 ccm benzolischer Lösung, $\alpha = -0.35^\circ$.

$[\alpha]_D^{20} = -28^\circ$.

¹⁾ Dieses Produkt ließ sich nach der von J. Moll van Charante, R. 21, 42 [1902], angegebenen Vorschrift leicht bereiten; vergl. auch W. Königs und E. Knorr, B. 34, 961 [1901].

²⁾ In Anlehnung an die von E. Fischer und K. Raske, B. 42, 1473 [1909], mitgeteilte Arbeitsweise für die Umsetzung von Acetobromglucose mit Vanillinnatrium bezw. -kalium zwecks Synthese des Gluco-vanillins. Versuche zur Umsetzung der Komponenten in trockenem Benzol, in Alkohol und Alkohol-Äther-Mischung mißlingen.

Endlich ergab auch die Analyse die berechneten Zahlen:

0.1240 g Sbst.: 0.2160 g CO₂, 0.0628 g H₂O.

C₂₇H₂₉NO₁₁ + H₂O. Ber. C 57.7, H 5.52.

Gef. » 57.4, » 5.63.

Die mitgeteilten Versuche haben eine Neigung zur Entstehung optisch-aktiver *N*-Alkylalldoxime nicht erkennen lassen. Wenn man diesen Befund mit der völligen Ergebnislosigkeit aller Bemühungen zur Gewinnung der *N*-stereoisomeren Formen¹⁾ dieser Stoffe zusammenhält, so könnte wohl der Gedanke an eine andere als die bislang angenommene Konstitution auftauchen²⁾. Aber dem stehen doch Bedenken entgegen. So ist die Carbazoxygruppe, welche ja der Träger der vermuteten *N*-Stereoisomerie ist, nur wenig beständig. Sie braucht daher nicht unbedingt imstande zu sein, die ev. primär bei entsprechenden Umsetzungen gebildeten labilen *N*-Stereoisomeren gegen Umwandlung bei selbst sehr milden Versuchsbedingungen zu schützen³⁾. Es ist deshalb auch möglich, daß das asymmetrische Kohlenstoffatom dieser Gruppe ziemlich hohe Racemisierungsgeschwindigkeit aufweist, wodurch Isolierung aktiver Formen von *N*-Äthern mindestens sehr erschwert werden würde. Auch andere Gründe sind unter Umständen für den negativen Ausfall der Versuche in Betracht zu ziehen. So scheint insbesondere die Spaltbarkeit einer Substanz noch von anderen konstitutiven Einflüssen abhängig zu sein, als nur von der Anwesenheit eines asymmetrischen Atoms. Es sind nämlich Stoffe bekannt, deren Molekül zweifellos asymmetrischen Kohlenstoff enthält, ohne daß ihre Spaltung möglich gewesen wäre⁴⁾. Angeblich soll dies eintreten, wenn nicht mindestens zwei Valenzen des asymmetrischen Kohlenstoffatoms durch Kohlenstoff abgesättigt sind⁵⁾.

¹⁾ J. Scheiber, A. 365, 215 [1909].

²⁾ Diese Möglichkeit wurde aus anderer Ursache schon — wenn auch nur unter Vorbehalt — diskutiert. Vergl. A. Angeli und V. Castellana, C. 1906, I, 552.

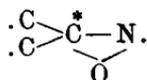
³⁾ Die geringe Beständigkeit der Carbazoxygruppe ergibt sich u. a. aus der Tatsache der geringen Säurebeständigkeit der *N*-Alkylalldoxime; ferner aus der großen Neigung mancher von ihnen zum Übergang in Hydrate, zur Addition von Salzen usw.

⁴⁾ So versuchten W. J. Pope und J. Read vergeblich, Chlorsulfoessigsäure, sowie Chlorbrommethansulfosäure in die aktiven Komponenten zu spalten. Sie schlossen daraus, daß die Gegenwart eines asymmetrischen C-Atoms allein ev. noch nicht genügen möchte, eine optische Aktivität zu veranlassen (Soc. 93, 794 [1908]).

⁵⁾ Eine theoretische Begründung dieser Ansicht versuchte P. Möller, Jahrbuch der Chemie 1893, 140.

Wenngleich diese Ansicht auch nicht vollkommen richtig sein dürfte, wie die Spaltbarkeit der Chlorbromfluoressigsäure andeutet¹⁾, so mag sie doch im allgemeinen zutreffen, denn weitere Ausnahmen sind tatsächlich nicht bekannt²⁾. Eine in diesem Sinne ungünstige Valenzbetätigung findet sich nun aber auch am asymmetrischen Kohlenstoffatom der *N*-Alkylaldoxime.

Weitere Versuche sind beabsichtigt. Insbesondere soll die Untersuchung derartiger *N*-Äther fortgesetzt werden, die sich wie *N*-Phenyl-tetraacetylhelicin-oxim auf zwei solchen Wegen darstellen lassen, bei denen ev. Symmetrieunterschiede zur Geltung gelangen können. Weiterhin sollen Komplexe der Formel



auf ihre Spaltbarkeit geprüft werden, damit über das Verhalten der Carbazoxygruppe unter günstigeren Bedingungen Aufschluß erlangt wird.

99. Th. Zincke: Über eine neue Reihe aromatischer Schwefelverbindungen.

[Vorläufige Mitteilung aus dem Chemischen Institut zu Marburg.]

(Eingegangen am 11. März 1911.)

Bei der Fortsetzung der Untersuchungen über aromatische Mercaptane hat sich ergeben, daß die Einwirkung von Chlor auf die Benzyläther der Mercaptane in ganz anderer Weise verläuft wie bei den Methyläthern. Während diese in Verbindungen vom Typus $\text{Ar}\cdot\text{S}\cdot\text{CCl}_3$ übergehen³⁾, zersetzen sich die Benzyläther unter Abspaltung von Benzalchlorid und Bildung eigenartiger Schwefelverbindungen, welche der Formel $\text{Ar}\cdot\text{S}\cdot\text{Cl}$ entsprechen. Wie bei den Methyläthern, dürfte es sich auch hier um eine allgemein gültige Reaktion handeln.

Weiter hat sich ergeben, daß diese Chlorverbindungen auch durch Einwirkung von Chlor auf die Mercaptane bzw. die Disulfide dargestellt werden können.

¹⁾ Swarts, Bull. de l'Acad. de Belg. [3] 31, 28 [1896].

²⁾ Vergl. J. H. van 't Hoff, Lagerung der Atome im Raum, III. Aufl., S. 9.

³⁾ B. 42, 2735 [1909]; 43, 845, 3444 [1910].