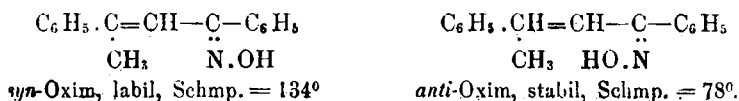


200. F. Henrich: Beiträge zur Kenntnis der Beckmannschen Umlagerung.

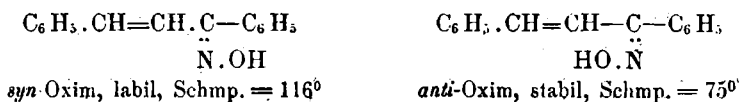
(Eingegangen am 7. Juni 1911.)

In einer Abhandlung »Über Umlagerungen« beschäftigt sich G. Schroeter im letzten Heft der Berichte¹⁾ mit dem Mechanismus der Beckmannschen Umlagerung. Seine Versuche berühren sich mit Beobachtungen, die ich bereits vor vier Jahren über den gleichen Gegenstand gemacht habe. Mein Schüler K. Ruppenthal hat darüber an schwer zugänglicher Stelle²⁾ 1907 berichtet. Da es mir bisher nicht möglich war, diese Untersuchungen auszubauen und ich sie auch aus Mangel an Mitarbeitern einstweilen nicht weiterführen kann, so veröffentliche ich meine bisherigen Beobachtungen über den Verlauf der Beckmannschen Umlagerung.

In Gemeinschaft mit A. Wirth habe ich 1904 zwei stereoisomere Oxime des Dypuons beschrieben³⁾, denen wir folgende Konfigurationen gaben:



Analog wie diese stellte ich später mit K. Ruppenthal Oxime des Benzal-acetophenons dar⁴⁾, und wir erteilten ihnen aus den gleichen Gründen folgende Konfiguration:



Von diesen beiden Paaren von Oximen ließen sich nur die *syn*-Modifikationen glatt mit den üblichen Mitteln umlagern, nicht aber die *anti*-Oxime.

Am glattesten gelang die Umlagerung mit Phosphorpentachlorid, und über sie allein haben wir bisher Erfahrungen gesammelt. Das Oxim wurde in absolutem Äther gelöst und die Lösung sukzessive mit Phosphorpentachlorid versetzt. Den Verlauf dieses Prozesses schildert Ruppenthal l. c. S. 11 wie folgt: »Auf Zusatz von wenig Phosphorpentachlorid zu der Lösung der (*syn*-)Oxime schied sich stets

¹⁾ B. 44, 1201 [1911].

²⁾ »Über 2 stereoisomere Oxime des Dypuons und Benzal-acetophenons«, Dissertation. Erlangen 1907 bei Jacob.

³⁾ B. 37, 731 [1904]. ⁴⁾ A. 351, 172 [1906].

zuerst ein weißer Körper ab, der erst nach Zusatz der genügenden Menge Phosphorpentachlorid in das gelbe Umlagerungsprodukt überging.« Bei der Umlagerung des Pivalophenon-oxims mit dem gleichen Reagens beobachtete G. Schroeter anfangs ebenfalls einen weißen Körper, als er Phosphorpentachlorid in kleinen Portionen zur Ätherlösung des Oxims gab ¹⁾, und später sagt er darüber: »sicherlich spielt ein Additionsprodukt des Oxims mit Salzsäure oder Phosphorchloriden eine Rolle bei der Umlagerung.«

Wir haben nun bei unseren Oximen festgestellt, daß das weiße Zwischenprodukt nichts anderes als das Chlorhydrat der *syn*-Oxime ist. Es entsteht auch beim Einleiten von Salzsäure in die Ätherlösung der Oxime und scheidet nach Zersetzung mit Sodälösung in der Kälte das *syn*-Oxim wieder ab.

Daß diese Chlorhydrate Zwischenprodukte der Umlagerung sind, geht aus Folgendem hervor. Auf Zusatz von Pentachlorid zur Suspension des Chlorhydrats in absolutem Äther bildet sich sofort das gelbe Umlagerungsprodukt, während dies erst nach einiger Zeit entsteht, wenn man das Chlorid zur Lösung des salzsäurefreien Oxims gibt, weil eben das Chlorhydrat erst gebildet werden muß.

Nach diesen Beobachtungen studierte ich das Verhalten des Benzophenon-oxims bei der gleichen Reaktion. Auf allmählichen Zusatz von Phosphorpentachlorid zur Lösung von Benzophenonoxim in absolutem Äther verschwand das Chlorid anfangs unter Zischen, und bald schied sich auch hier ein weißer Körper aus. Erst nach Zusatz einer bestimmten Menge Pentachlorid verschwand er unter Gelbfärbung wieder, und an seine Stelle trat allmählich das gelbe Chlorid, das bei der Zersetzung mit Wasser Benzonitril gibt. Auch hier erwies sich der weiße Körper als das Chlorhydrat des Benzophenon-oxims, das sich beim Einleiten von Salzsäure in die Ätherlösung des Oxims ausscheidet und sich durch wässrige Sodälösung in der Kälte wieder in das freie Oxim verwandelt. Auch hier bildete sich das gelbe Chlorid sofort, als statt des freien Benzophenon-oxims sein Chlorhydrat mit Phosphorpentachlorid versetzt wurde.

Es hatte also den Anschein, als ob zur Bildung des gelben Chlorids (durch dessen Zersetzung das Umlagerungsprodukt entsteht) das Chlorhydrat des betr. Oxims nötig wäre, als ob also ein Oxim nur dann umlagerbar wäre, wenn es basische (ungesättigte) Eigenschaften besitzt.

¹⁾ l. c. S. 1204—1205.

War diese Annahme richtig, so durften die oben genannten *anti*-Oxime, die sich nicht umlagern lassen, auch keine ausgesprochenen basischen Eigenschaften haben. In der Tat ließen sie sich nicht in Chlorhydrate überführen. Ich suchte nun in der Literatur nach anderen Oximen, die sich nicht in normaler Weise umlagern lassen und fand, daß das bei Benzocyanaldoxim, *o*- und *p*-Chlor-benzocyanaldoxim, *o*-Nitro-benzocyanaldoxim, sowie Phenanthrenchinondioxim der Fall ist. Keines dieser Oxime zeigt erhebliche basische Eigenschaften und es gelang Ruppenthal nicht, sie in Chlorhydrate zu verwandeln.

Aus diesen, freilich noch nicht sehr ausgedehnten Beobachtungen folgt, daß die Beckmannsche Umlagerung bei einem Oxim nur stattfindet, wenn das Oxim ungesättigten (basischen) Charakter zeigt. »Im Lichte dieser Erkenntnis verstehen wir nunmehr eine ganze Anzahl von Beobachtungen, für die man früher keinen kausalen Grund kannte. Versuche, Benzophenonoxim mit Essigsäureanhydrid umzulagern, ergaben kein günstiges Resultat. Es entstanden nur geringe Mengen des Umlagerungsproduktes¹⁾. Besser verlief die Umlagerung des gleichen Oxims mit Essigsäure unter gleichen Reaktionsbedingungen. In anderen Fällen versagte aber Essigsäure als Umlagerungsmittel²⁾. Dagegen bewährte sich eine Mischung von 1 Tl. Essigsäureanhydrid und 5 Tln. Eisessig, die mit Salzsäure gesättigt war, so gut, daß sie als Beckmannsche Mischung zu diesen Umlagerungen häufig benutzt wurde³⁾. Die Salzsäure dürfte also bei der Beckmannschen Umlagerung nicht etwa katalytisch, sondern rein chemisch wirken.

Ist das Salzsäure-Additionsprodukt gebildet, so kann die Umlagerung sofort durch wasserentziehende Mittel, wie Phosphorpentachlorid, Essigsäureanhydrid usw. unter Entstehung des gelben Chlorids vollzogen werden. Wir suchten nun zu entscheiden, woher das Chlor im gelben Chlorid, das bei der Zersetzung mit Wasser das Anilid bildet, stammt. Rührt es von der Salzsäure des Oximchlorhydrates her, oder wird es erst durch das Pentachlorid eingeführt?

Um dies zu entscheiden, stellten wir uns zuerst die salzsauren Salze der Oxime dar und ließen auf die Hydrochloride Phosphor-pentabromid einwirken. Nun konnte das entstehende gelbe Halogenid entweder Chlor oder Brom enthalten, jenachdem das Halogen vom Chlorwasserstoff oder Phosphor-pentabromid stammte, denn diese gelben Chloride enthalten nur ein Atom Halogen⁴⁾.

¹⁾ B. 20, 2583 [1887].

²⁾ B. 20, 2584 [1887].

³⁾ Ruppenthal, Dissertation 1907, 11—12.

⁴⁾ B. 19, 910 [1886].

Dann stellten wir die bromwasserstoffsäuren Salze der Oxime dar und behandelten sie mit Phosphorpentachlorid, und je nach dem Halogen, das in dem entstehenden gelben Halogenid sich vorfand, mußte das Resultat des ersten Versuches auf diesem zweiten Wege bestätigt werden.

Als diese Versuche ausgeführt wurden, zeigte es sich, daß in den erhaltenen gelben Umlagerungsprodukten stets beide Halogene nachweisbar waren. Freilich konnten die gelben Chloride, die sehr zersetzlich sind, bisher nicht durch Krystallisation gereinigt werden. Vielleicht gelingt das später mit verfeinerten Hilfsmitteln.

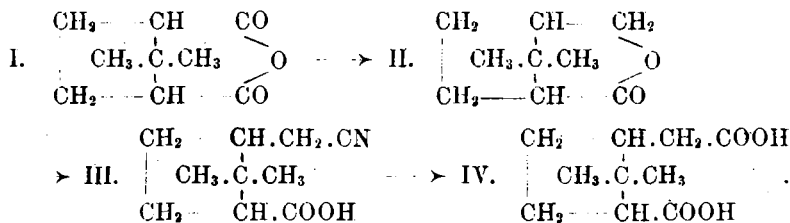
Für die Beckmannsche Umlagerung der *syn*-Oxime des Dypnons und Benzal-acetophenons, sowie des Benzophenon-oxims durch Phosphorpentachlorid ist somit nachgewiesen, daß die erste Phase der Reaktion zum Chlorhydrat der Oxime führt. Erst diese Chlorhydrate wandeln sich mit dem Pentachlorid in die gelben Chloride um, die beim Zersetzen mit Wasser die Anilide geben.

201. Gust. Komppa:

Über die Totalsynthese der Pinophensäure und die Konstitution der Ketopinsäure und Tricyclensäure.

[Mitteilung aus dem Chem. Laboratorium der Techn. Hochschule in Finnland.]
(Eingegangen am 6. Juni 1911.)

Schon vor ungefähr drei Jahren habe ich durch Reduktion des Apocampfersäure-anhydrids (Formel I) das bisher unbekannte Apocampholid (Formel II) und aus diesem, durch Addition von Cyankalium und Verseifung der entstandenen Apo-cyanampholsäure (Formel III), die Homo-apocampfersäure (Formel IV)¹⁾ dargestellt:



¹⁾ Eine kurze Notiz hierüber in den Sitzungsber. d. finnischen Akademie d. Wissensch., 1909 am 16. Jan.