

Die prinzipiell so verschiedenen und meistens entgegengesetzten Wirkungen der Säureaddition einerseits am Chromophor, andererseits am Auxochrom treten hier mit wunderbarer Klarheit hervor¹⁾.

Wir haben zu Vergleichszwecken noch das Meldola-Blau in das Bereich der Untersuchung gezogen und festgestellt, daß es sich spektroskopisch in normaler Weise, d. h. wie ein *N*-Dimethylderivat des 3-Amins, verhält.

Im Ultraviolett ergeben alkoholische Lösungen der einsäurigen Salze der Monamine sehr nahe übereinstimmende Auslöschungen, welche denselben allgemeinen Charakter aufweisen. Das Spektrum ist charakterisiert durch je zwei nahe beieinander liegende Banden $\lambda = 265$ und $285 \mu\mu$, welche in einem Falle fast zusammenfließen ($\lambda = 275 \mu\mu$), und eine weiter davon entfernte Bande bei $\lambda = 330 \mu\mu$ ungefähr ($320 \mu\mu$ beim Diamin).

Lausanne, 26. November 1917. Organ. Labor. d. Universität.

100. Leopold Semper²⁾ und Leo Lichtenstadt: Über *N*- und *O*-Methyläther von Ketoximen. Die 4 isomeren Methyläther des *p*-Tolyl-phenyl-ketoxims.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Kgl. Landw. Hochschule zu Berlin.]
(Eingegangen am 8. März 1918.)

Während die Darstellung *N*-alkylierter Aldoxime, sogenannter *N*-Äther, gar keine Schwierigkeiten bietet, waren zur Zeit, als diese Untersuchung begonnen wurde, *N*-Äther von Ketoximen in freiem Zustande mit Sicherheit nicht bekannt³⁾.

Nun machten wir bei mehrfachen Darstellungen von Benzophenonoxim-*O*-methyläther (Schmp. 102°) aus Benzophenon-oxim und Dimethylsulfat in alkalischer Lösung nach der Vorschrift von G. Ponzio und G. Charrier⁴⁾ die Beobachtung, daß dabei zwei verschiedene Methyläther nebeneinander entstehen, von denen der angebliche *O*-Methyläther (Schmp. 102 — 103°) von G. Ponzio und G. Charrier sich als *N*-Äther erwies, während nebenbei noch der wirkliche

¹⁾ Vergl. besonders B. 46, 3036 [1913]. Konstitution und Farbe. III. Mitt.

²⁾ Diese Arbeit wurde auf Anregung L. Sempers begonnen und bereits im Juli 1914 experimentell zu Ende geführt. Die Veröffentlichung hat sich durch den Tod L. Sempers, der am 13. Juni 1915 bei Korzenica in Galizien fiel, bisher verzögert.

³⁾ Vergl. die Arbeiten von V. Meyer u. K. Auwers, B. 21, 3510 [1888]; B. 22, 565 [1889]; M. Dittrich, B. 23, 3606 [1890]; K. Auwers u. M. Dittrich, B. 22, 1996 [1889]; Ch. M. Luxmoore, Soc. 69, 185; W. Dunstan u. E. Gouilding, Soc. 71, 573; 79, 628; E. Beckmann u. Joh. Scheiber, A. 355, 241; Joh. Scheiber, A. 362, 54.

⁴⁾ G. 37, I 504.

O-Methyläther vom Schmp. 60—61° gebildet wird. Nach Abschluß unserer Arbeit erschien, wie erst jetzt gefunden wurde, eine Mitteilung von Luigi Alessandri¹⁾, in welcher dieselbe Beobachtung beschrieben wird. Da aber unser Versuchsmaterial weitgehender als dasjenige Alessandris ist, so entschlossen wir uns, es neben den weiter unten zu besprechenden Versuchen über die isomeren *p*-Tolylphenyl-ketoxim-methyläther zu veröffentlichen.

Die beiden isomeren Benzophenonoxim-methyläther entstehen in fast gleichen Mengen bei der Behandlung einer alkoholisch-wässrig-alkalischen Lösung von Benzophenon-oxim mit überschüssigem Dimethylsulfat (beim Anwenden von Jodmethyl sind die Ausbeuten schlecht). Die Trennung der beiden Äther läßt sich auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit in kaltem Petroläther vom Sdp. 30—50° bewerkstelligen, in welchem der *N*-Äther sehr schwer, der *O*-Äther dagegen sehr leicht löslich ist. Eine weitere Trennung erzielt man durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in die ätherische Lösung der beiden Isomeren, wobei nur der *N*-Methyläther als Chlorhydrat gefällt wird. Zuweilen bildet sich infolge unvollständiger Methylierung eine in kaltem Petroläther ebenfalls unlösliche Additionsverbindung vom Benzophenonoxim-*N*-methyläther mit Benzophenonoxim vom Schmp. 108—109°. Schon kleine Beimengungen dieser Additionsverbindung drücken den Schmelzpunkt des *N*-Methyläthers stark herunter und erschweren dessen Reinigung ungemein. Es empfiehlt sich in solchem Falle, den in Petroläther unlöslichen Anteil in Alkohol zu lösen und nach Zugabe von verdünntem Alkali nochmals mit Dimethylsulfat zu behandeln.

Der Benzophenonoxim-*N*-methyläther krystallisiert aus Ligroin vom Sdp. 60—70° in langen Nadeln vom Schmp. 102—103°. Schon durch kurzes Erwärmen mit verdünnten Säuren oder Alkalien wird er hydrolytisch gespalten. Mit verschiedenen Körpern, wie Wasser, Benzophenon-oxim, Hydrochinon, Phenylisocyanat und auch Anilin, verbindet er sich beim bloßen Zusammengeben zu Additionsverbindungen, welche, wie die Molekulargewichtsbestimmungen ergaben, in Lösung stark dissoziiert sind. Die Verbindungen werden daher beim Umkrystallisieren teilweise zersetzt. Es wurden folgende Additionsverbindungen rein dargestellt:

Benzophenonoxim- <i>N</i> -methyläther	+ $\frac{1}{2}$ Wasser	Schmp. 78—80°
»	»	»
»	+ Benzophenon-oxim	» 108—109.°
»	+ $\frac{1}{2}$ Hydrochinon	» 186—186.5°
»	+ Phenylisocyanat	» 141—142°

Aus dem Additionsprodukt von Benzophenonoxim-*N*-methyläther mit Benzophenon-oxim lassen sich, infolge der basischen Eigenschaften

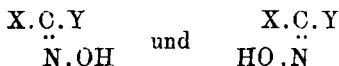
¹⁾ R. A. L. [5] 23, 129, 216, 347.

des ersteren und den mehr sauren des letzteren, durch abwechselndes Behandeln mit verdünnten Säuren und Alkalien die beiden Komponenten rein isolieren.

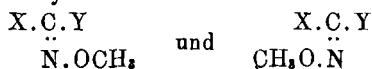
Der Benzophenonoxim-*O*-methyläther kommt aus Petroläther oder Alkohol in derben Krystallen vom Schmp. 60—61° heraus. Im Gegensatz zum *N*-Äther ist er außerordentlich beständig. Erst durch langes Erhitzen mit konzentrierten Säuren wird er zersetzt; mit konzentrierter Schwefelsäure wird dabei infolge eintretender Verseifung und Beckmannscher Umlagerung ein Gemisch von Benzamid, Benzoessäure, Anilin und Benzoessäureester erhalten; nimmt man dagegen rauchende Salzsäure, so tritt Hydrolyse an der Stickstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung ein, und man erhält als einzige Produkte: Benzophenon und α -Methyl-hydroxylamin-Chlorhydrat.

Der *O*-Methyläther bildet keine Additionsprodukte.

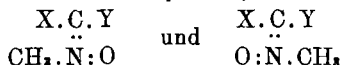
Die oben gezeigte Leichtigkeit der Darstellung der beiden Benzophenonoxim-methyläther legte den Gedanken nahe, den Versuch zu unternehmen, durch Methylieren der beiden stereoisomeren Formen asymmetrischer Ketoxime von der Form:



vier isomere Methyläther zu erhalten; denn nach der Hantzsch-Wernerschen Theorie¹⁾ müßten diese Ketoxime neben den beiden stereoisomeren *O*-Methyläthern:

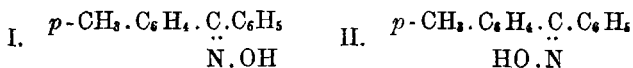


auch zwei stereoisomere *N*-Methyläther, nach der Oxydformel also:



liefern. Während nun stereoisomere *O*-Äther sowohl von Aldoximen wie auch von Ketoximen verschiedentlich dargestellt worden sind, sind stereoisomere *N*-Oximäther bisher unbekannt geblieben.

Als asymmetrisches Ketoxim wurde das *p*-Tolyl-phenylketoxim gewählt. Aus diesem lassen sich nach A. Hantzsch²⁾ die beiden stereoisomeren Formen: das α -Oxim (I) vom Schmp. 153—154° und das β -Oxim (II) vom Schmp. 115—116° durch fraktionierte Fällung



lung der Eisessiglösung des Gemisches mit Wasser gewinnen.

¹⁾ B. 23, 17 [1890].

²⁾ B. 23, 2326 [1890].

Wir beobachteten nun, daß der Schmelzpunkt der Fraktion 115—116° zwar bei weiterem Fraktionieren zuerst ziemlich konstant blieb; aber die Schmelze, die durch kleine Kryställchen getrübt war, wurde erst bei einer höheren Temperatur klar, und dieser Klärungspunkt stieg bei weiterem Fraktionieren bis ca. 130°, wobei auch der Schmelzpunkt allmählich höher wurde. Das angeblich reine β -Oxim vom Schmp. 115—116° war also nicht einheitlich. Dafür sprach auch der Umstand, daß das bei der Oximierung von *p*-Tolyl-phenylketon entstehende Gemisch von α - und β -Oxim bei 115—130° schmilzt, während es, läge der Schmelzpunkt des β -Oxims wirklich bei 115—116°, entsprechend dem allgemeinen Verhalten von Gemischen niedriger schmelzen müßte.

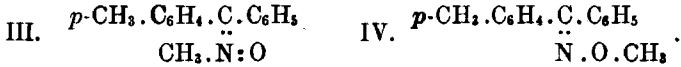
Die Trennung der Isomeren mittelst Eisessig und Wasser erwies sich aber noch aus einem anderen Grunde als unzweckmäßig. Trotz sorgfältigen Auswaschens läßt sich die Substanz nicht von den letzten Spuren der Essigsäure befreien, und diese bewirkt bei längerem Stehen, auch im Vakuum, die Zersetzung des Oxims unter Entwicklung von Stickoxyden.

Doch gelang es uns bald, mit Hilfe der fraktionierten Krystallisation aus verdünntem Alkohol, aus dem Gemisch der Oxime die beiden stereoisomeren *p*-Tolyl-phenyl-ketoxime rein zu isolieren. Übereinstimmend mit A. Hantzsch fanden wir den Schmelzpunkt des α -*p*-Tolyl-phenyl-ketoxims (I) bei 153—154°; das β -*p*-Tolyl-phenyl-ketoxim (II) hingegen schmilzt nicht, wie Hantzsch angibt, bei 115—116°, sondern bei 136.5—137.5°. Eine Mischprobe der beiden Stereoisomeren beginnt schon bei 117° zu schmelzen.

Die Methylierung der beiden stereoisomeren Oxime wurde genau wie beim Benzophenon-oxim mit Dimethylsulfat ausgeführt, und die Trennung der *O*-Methyläther von den *N*-Methyläthern mit Petroläther bewerkstelligt. Da aber die *N*-Methyläther der *p*-Tolyl-phenylketoxime große Neigung zur Bildung von Additionsverbindungen zeigen, so erhält man sie, neben den *O*-Äthern, meist in Form ihrer Additionsprodukte mit dem entsprechenden Oxim. Aus diesen lassen sich die freien *N*-Äther auf Grund ihrer, basischen Eigenschaften folgendermaßen isolieren: Die alkoholisch-wäßrig-alkalische Lösung des Additionsproduktes wird unter Eiskühlung mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert, wobei nur das Oxim gefällt wird; der *N*-Methyläther bleibt als basischer Körper in Lösung und kann aus dieser nach dem Versetzen mit Alkali ausgeäthert werden.

Aus dem α -*p*-Tolyl-phenyl-ketoxim (Schmp. 153—154°) wurden auf diese Weise der α -*p*-Tolyl-phenyl-ketoxim-*N*-methyläther (III) in durchsichtigen Täfelchen vom Schmp. 91—92° und der

α -*p*-Tolyl-phenyl-ketoxim-*O*-methyläther (IV) in Nadelchen vom Schmp. 70.5—72° erhalten.



Die Methylierung des β -*p*-Tolyl-phenyl-ketoxims (Schmp. 136.5—137.5°) ergab: β -*p*-Tolyl-phenyl-ketoxim-*N*-methyläther (V), lange Prismen vom Schmp. 113—114°, und β -*p*-Tolyl-phenyl-ketoxim-*O*-methyläther (VI), farbloses Öl, Sdp. 184—185° bei 16 mm.



Die vier Substanzen gaben bei der analytischen Untersuchung Werte, die bei allen auf die Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{ON}$ stimmten.

Sowohl der aus α -Oxim erhaltene Körper vom Schmp. 91—92° (III), wie auch der aus dem β -Oxim gewonnene Körper (Schmp. 113—114°) (V), werden beim Kochen mit verdünnter Salzsäure quantitativ gespalten in *p*-Tolyl-phenyl-keton vom Schmp. 58—59° und β -Methyl-hydroxylamin-Chlorhydrat, $\text{CH}_3 \cdot \text{N}(\text{OH})\text{H} \cdot \text{HCl}$, vom Schmp. 87—89°. Beide Äther geben bei der Reduktion identische Produkte, deren Chlorhydrate bei 199—201° schmelzen, und deren analytischer Befund mit der Formel $\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{NCl}$ übereinstimmt. Die beiden Körper haben also dieselbe Struktur und können sich nur durch räumliche Lagerung im Sinne der Formel (III) und (V) unterscheiden.

Die beiden stereoisomeren *p*-Tolyl-phenyl-ketoxim-*N*-methyläther zeigen ein dem Benzophenonoxim-*N*-methyläther ähnliches Verhalten: 1. Sie lösen sich in verdünnten Säuren, und die Lösungen werden beim Erwärmen hydrolytisch gespalten, 2. sie sind sehr schwer löslich in kaltem Petroläther, Sdp. 30—50° und 3. sie bilden Additionsverbindungen.

Folgende Verbindungen wurden rein dargestellt:

1. α -*p*-Tolyl-phenyl-ketoxim-*N*-methyläther (III) + $\frac{1}{2}$ Wasser Schmp. 66—67.5°
2. α -*p*-Tolyl-phenyl-ketoxim-*N*-methyläther (III) + α -*p*-Tolyl-phenyl-ketoxim (I) » 106—107°
3. α -*p*-Tolyl-phenyl-ketoxim-*N*-methyläther (III) + β -*p*-Tolyl-phenyl-ketoxim (II) » 90—92°
4. β -*p*-Tolyl-phenyl-ketoxim-*N*-methyläther (V) + β -*p*-Tolyl-phenyl-ketoxim (II) » 81—82°
5. β -*p*-Tolyl-phenyl-ketoxim-*N*-methyläther (V) + α -*p*-Tolyl-phenyl-ketoxim (I) » 124—125°

Die stereoisomeren *p*-Tolyl-phenyl-ketoxim-*O*-methyläther, Formeln (IV) und (VI), sind in ihren Eigenschaften dem Benzophenonoxim-*O*-methyläther ähnlich: 1. Sie sind unlöslich in verdünnten Säuren und werden durch diese beim Erwärmen nicht zersetzt, 2. sie lösen

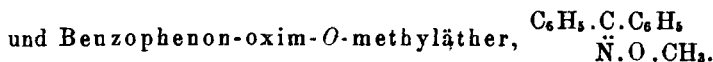
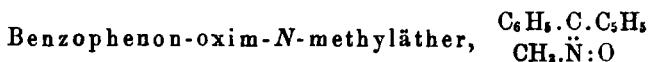
sich leicht in kaltem Petroläther (Sdp. 30—50°) und 3. sie bilden keine Additionsverbindungen.

Die Tatsache der Existenz zweier stereoisomerer *N*-Methyläther des *p*-Tolyl-phenyl-ketoxims spricht zugunsten der Oxyd-Formel (VII) für die *N*-Äther:



Im Verlauf unserer Untersuchung wurden auch noch weitere Beobachtungen gemacht, welche im selben Sinne gedeutet werden müssen. Da aber diese Versuche noch nicht zum Abschluß gekommen sind, so sei eine Erörterung über die Konstitutionsfrage der Oxim-*N*-äther einer späteren Mitteilung überlassen.

Versuche.



40 g Benzophenon-oxim werden mit 70 ccm Methylalkohol gut verrieben und in einer Lösung von 33 g Natriumhydroxyd in 180 ccm Wasser unter schwachem Erwärmen gelöst. Die mit Eis gekühlte Lösung wird unter Rühren tropfenweise mit 40 g Dimethylsulfat versetzt. Dauer der Zugabe ca. 2 Stunden. Über Nacht in Eis gestellt. Am anderen Tag nimmt man das Reaktionsprodukt in Äther auf und trocknet die Ätherlösung mit Natriumsulfat. Der nach dem Abdestillieren des Äthers zurückbleibende Rückstand, ca. 42 g, wird mit 300 ccm Petroläther (Sdp. 30—50°) so lange verrieben, bis er ganz pulvrig geworden ist. Rohausbeute: ca. 22 g, aus welchen beim Umkrystallisieren aus Ligroin (Sdp. 60—70°) ungefähr 20 g Benzophenonoxim-*N*-methyläther vom Schmp. 102—103° in langen Nadeln gewonnen werden. Der *N*-Methyläther löst sich leicht in Alkohol, Äther, Benzol und Chloroform, schwieriger in Ligroin und sehr wenig in Petroläther.

0.1559 g Sbst.: 0.4563 g CO₂, 0.0885 g H₂O. — 0.1918 g Sbst.: 11.9 ccm N (21°, 753 mm).

C₁₄H₁₄ON (211). Ber. C 79.60, H 6.20, N 6.64.

Gef. » 79.82, » 6.35, » 6.96.

0.3120 g Sbst. in 21.4 g Benzol: 0.37° Gefrierpunktserniedrigung.

Ber. Mol.-Gew. 211. Gef. Mol.-Gew. 201.

Das Chlorhydrat des *N*-Methyläthers, dargestellt durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in eine ätherische Lösung des *N*-Äthers, bildet eine krystallinische Masse vom Schmp. 140—143°.

Die Spaltung des *N*-Methyläthers mit kochender verdünnter Salzsäure ergab für 2 g Substanz: 1.68 g Benzophenon, Schmp. 47—48° (Theorie: 1.72 g) und 0.75 g β -Methyl-hydroxylamin-Chlorhydrat, Schmp. 87—89° (Theorie: 0.786 g).

Bei der Reduktion des *N*-Methyläthers mit Eisessig und Zinkstaub wurde als einziges Produkt Methyl-benzhydrilamin erhalten. Aus 1 g Substanz wurden 0.7 g Methyl-benzhydrilamin-Chlorhydrat vom Schmp. 237—238° gewonnen.

Das Petroläther-Filtrat vom *N*-Methyläther, welches den Benzophenoxim-*O*-methyläther enthält, wird durch Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas von kleinen Mengen beigemengten *N*-Methyläthers befreit, der Petroläther abdestilliert, und der ölige Rückstand, ca. 20 g, aus 30 ccm Alkohol umkrystallisiert. Der *O*-Methyläther kommt in derben Krystallen vom Schmp. 60—61° heraus. Ausbeute 18—20 g.

Der *O*-Methyläther ist in allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Von konzentrierten Säuren wird er, besonders beim Erwärmen, gelöst und fällt beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder aus.

0.1368 g Sbst.: 0.4001 g CO₂, 0.0758 g H₂O. — 0.1453 g Sbst.: 8.57 ccm N (18°, 755 mm).

C₁₄H₁₈ON (211). Ber. C 79.60, H 6.20, N 6.64.

Gef. » 79.76, » 6.20, » 6.73.

0.3135 g Sbst. in 25.2 g Benzol: 0.29° Gefrierpunktserniedrigung.

Ber. Mol.-Gew. 211. Gef. Mol.-Gew. 218.

Die hydrolytische Spaltung des *O*-Methyläthers wurde durch langes Kochen mit rauchender Salzsäure bewerkstelligt, dabei wurden aus 3.4 g Sbst. 2.91 g (Theorie 2.93 g) Benzophenon und 0.7 g α -Methyl-hydroxylamin-Chlorhydrat vom Schmp. 149—150° erhalten.

Die Reduktion des *O*-Methyläthers mit Eisessig und Zinkstaub ergab als einziges Reaktionsprodukt Benzhydrilamin vom Sdp. 288—289°, aus welchem zur weiteren Identifizierung noch das Chlorhydrat vom Schmp. 270—271° dargestellt wurde.

Additionsprodukte des Benzophenoxim-*N*-methyläthers.

Benzophenoxim-*N*-methyläther + Benzophenon-oxim.

0.54 g *N*-Methyläther und 0.5 g Benzophenon-oxim wurden zusammen aus wenig absolutem Äther umkrystallisiert. Es kamen 0.6 g kleiner, gut ausgebildeter Würfel heraus. Schmp. 108—109°. Die Mutterlauge ergab beim Einengen noch 0.3 g vom Schmp. 106—108°. Eine Mischprobe der Substanz vom Schmp. 108—109° mit Benzophenoxim-*N*-methyläther (Schmp. 102—103°) schmilzt schon bei 79—85°.

0.2077 g Sbst.: 12.92 ccm N (24°, 758 mm).

$C_{27}H_{24}O_7N_2$ (408). Ber. N 6.86. Gef. N 6.92.

0.2929 g Sbst. in 18.3 g Benzol: 0.300° Gefrierpunktserniedrigung.

0.3227 g > > 20.2 g > 0.301 >

0.6587 g > > 20.2 g > 0.533° >

Mol.-Gew. Ber. 408. Gef. 272, 271, 312.

Zerlegung der Substanz, Schmp. 108—109°, in ihre Komponenten.

7.5 g Sbst. wurden in 150 ccm Alkohol gelöst, mit 300 ccm 1.5-prozentiger Natronlauge versetzt und zu der ganz klaren, mit Eis gekühlten Lösung unter Rühren 40 ccm kalter, 30-prozentiger Schwefelsäure hinzugefügt. Die zuerst ölig abgeschiedene Masse wurde beim Reiben schnell krystallin. Nach 10 Minuten abgesaugt 3.5 g, Schmp. 132—139°; nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 140—141°. Eine Mischprobe mit Benzophenon-oxim schmilzt ebenfalls bei 140—141°.

Das saure Filtrat wurde unter Eiskühlung mit 15-prozentiger Natronlauge alkalisch gemacht, ausgeäthert und die Ätherlösung nach dem Trocknen mit Natriumsulfat abgedampft. Aus dem Rückstand, 3.9 g, wurden nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin 3.2 g Benzophenonoxim-*N*-methyläther vom Schmp. 102—103° gewonnen.

Benzophenonoxim-*N*-methyläther + $\frac{1}{2}$ Wasser.

1 g *N*-Methyläther wurde in wasserhaltigem Alkohol gelöst und in einem Schälchen bei Zimmertemperatur abgedunstet. Die herausgekommenen, ganz durchsichtigen Blättchen schmelzen bei 78—80°. Die auf 120° erhitzte Schmelze schmilzt nach dem Erstarren bei 102—103°.

Genau dasselbe Resultat ergab eine Probe des *N*-Äthers, die mit alkoholfreiem, wasserhaltigem Äther abgedunstet wurde.

Die Krystallflächen der Substanz blieben auch nach 40-tägigem Liegen an der Luft glänzend, und auch der Schmelzpunkt hatte sich nicht verändert.

0.3463 g Sbst.. verloren beim Erhitzen auf 110° 0.0144 g.

$C_{14}H_{12}ON + \frac{1}{2}H_2O$ (220). Ber. H_2O 4.09. Gef. H_2O 4.16.

2 Benzophenonoxim-*N*-methyläther + Hydrochinon.

0.5 g *N*-Methyläther und 0.25 g Hydrochinon wurden gesondert in absolutem Äther gelöst und dann zusammengegeben. Nach einiger Zeit begann sich ein weißer, fein krystalliner Niederschlag abzuscheiden. Abgesaugt und mit wenig Äther gewaschen: 0.6 g, Schmp. 186—186.5°.

0.1979 g Sbst.: 9.25 ccm N (19°, 757 mm).

$(C_{14}H_{12}ON)_2, C_6H_6O_2$. Ber. N 5.26. Gef. N 5.33.

Benzophenonoxim-*N*-methyläther + Phenylisocyanat.

5 g *N*-Methyläther wurden in absolutem Äther gelöst und mit 2.8 g frisch destilliertem Phenylisocyanat versetzt. Über Nacht stehen gelassen, schied die Lösung 6.9 g gut ausgebildeter Krystalle vom Schmp. 141—142° aus. Aus der Mutterlauge wurden beim Einengen noch 0.6 g, Schmp. 136—139°, gewonnen. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol fällt der Schmelzpunkt um einige Grade.

0.1400 g Sbst.: 0.3929 g CO₂, 0.0699 g H₂O. — 0.1844 g Sbst.: 14.03 ccm N (19°, 759 mm).

C₂₁H₁₈O₂N₂ (330). Ber. C 76.36, H 5.45, N 8.49.
Gef. » 76.54, » 5.58, » 8.69.

 α - und β -*p*-Tolyl-phenyl-ketoxim.

Das Gemisch der beiden stereoisomeren Oxime wurde nach Hantzsch¹⁾ folgendermaßen dargestellt: 50 g reines *p*-Tolyl-phenylketon (Schmp. 58—59°) werden in 800 ccm Alkohol gelöst, mit den Lösungen von 85 g Natriumhydroxyd und 50 g Hydroxylamin-Chlorhydrat in je 250 ccm Wasser zusammengemischt und das Ganze, welches vollkommen klar sein muß, über Nacht stehen gelassen. Am andern Tag neutralisiert man unter Eiskühlung mit verdünnter Salzsäure, saugt das ausgefallene Oxim nach 2 Stdn. ab, wäscht mit viel Wasser gut aus und trocknet zuerst auf Ton und dann längere Zeit in einem säurefreien Vakuumexsiccator. Ausbeute fast quantitativ. Schmp. 114—131°.

Die Trennung der beiden stereoisomeren Oxime wird am besten durch fraktionierte Krystallisation aus verdünntem Alkohol bewerkstelligt. Die Ausbeuten an reinem α - und β -Oxim sind wechselnd. Als Beispiel sei hier eine vollständige Fraktionierung gegeben.

Unter Schmelzpunkt ist der Punkt vom ersten Erweichen bis zum Zerfließen zu einem Tropfen zu verstehen. Die Schmelze ist aber meistens noch durch kleine Kryställchen getrübt, die erst bei einer höheren Temperatur verschwinden. Dieser Punkt ist mit »klar bei X°« angegeben.

45 g *p*-Tolyl-phenyl-ketoxim (Rohprodukt) wurden aus 250 ccm 90-proz. Alkohol umkrystallisiert.

Fraktion I 29.5 g, Schmp. 118—131°, klar bei 140°.

Die Mutterlauge wurde heiß mit 150 ccm heißem Wasser gefällt und nach vollständigem Erkalten abgesaugt.

Fraktion II 11 g, Schmp. 116—117°, klar bei 119°.

Zur Mutterlauge wie oben 250 ccm Wasser zugegeben.

Fraktion III 3.6 g, Schmp. 116—118°, klar bei 130°.

¹⁾ B. 23, 2326 [1890].

Zur Mutterlauge wie oben 400 ccm Wasser zugegeben.

Fraktion IV 0.5 g, Schmp. 116—128°, klar bei 134°.

Aus der Fraktion I wurde durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol reines α -Oxim gewonnen.

29.5 g aus 150 ccm absolutem Alkohol 9.2 g, Schmp. 143—149°.

9.2 » » 70 » » » 6.7 », » 149—152°.

6.7 » » 40 » » » 5.5 », » 151—153°.

5.5 » » 35 » » » 4.5 », » 152—154°.

4.5 » » 30 » » » 3.8 », » 153—154°.

Das α -Oxim krystallisiert in langen, feinen Nadeln. In reinem Zustande hält es sich monatelang.

Aus der Fraktion II, bei der Schmelz- und Klärungspunkt nahe bei einander liegen (116—117—119°), konnte das reine β -Oxim isoliert werden.

11 g aus 40 ccm absolutem Alkohol 6.2 g, Schmp. 116—118°, klar 124°.

6.2 » » 25 » » » 2.9 », » 126—132°, » 134°.

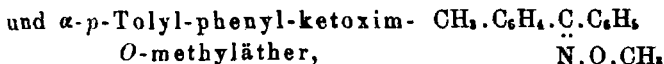
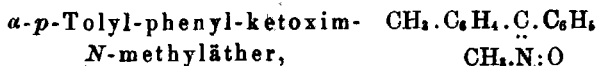
2.9 » » 10 » » » 1.8 », » 136—137.5°.

1.8 » » 5 » » » 1.4 », » 136.5—137.5°.

Das β -Oxim krystallisiert in derben, durchsichtigen Prismen. In Alkohol ist es leichter löslich, als das α -Oxim.

Eine Mischprobe des β -Oxims, Schmp. 136.5—137.5°, mit α -Oxim vom Schmp. 153—154° schmilzt bei 117—134°. Dagegen schmilzt ein Gemisch aus reinem α -Oxim, 153—154°, und unreinem α -Oxim, Schmp. 132—141°, erst bei 137—146°.

Aus den anderen Fraktionen und Mutterlauge lassen sich ohne Schwierigkeit weitere Mengen von α -Oxim isolieren. Dagegen ist die Aufarbeitung auf reines β -Oxim äußerst mühselig. Es ist daher vorteilhafter, die nicht einheitlichen Fraktionen durch Kochen mit Salzsäure zu zerstören, und das dabei wiedergewonnene Keton auf Oxim zu verarbeiten.



20 g α -Tolyl-phenyl-ketoxim (Schmp. 151—154°) wurden in einer Lösung von 20 g Ätznatron in 240 ccm Alkohol und 140 ccm Wasser gelöst und unter Rühren mit 22 g Dimethylsulfat tropfenweise versetzt. Die Temperatur wurde dauernd auf ca. 20° gehalten. Dauer der Zugabe 3 Stdn. Dann wurde mit viel Wasser verdünnt, ausgeäthert, mit Wasser gewaschen und die Ätherlösung nach dem Trocknen mit Natriumsulfat abdestilliert. Der ölige Rückstand, 22 g, wurde

beim Verreiben mit Petroläther, Sdp. 30—50°, krystallin. Ausbeute 10.6 g, Schmp. 99—106°. Die Petrolätherlösung schied bei längerem Stehen noch 0.4 g vom Schmp. 87—101° ab. Durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Ligroin, Sdp. 60—70°, wurde aus beiden Anteilen 8.2 g der Additionsverbindung von α -*N*-Methyläther mit α -Oxim vom Schmp. 106—107° gewonnen. Aus dieser wurde der *N*-Methyläther folgendermaßen isoliert: Die Substanz wurde in 150 ccm Alkohol gelöst, mit 5 g Ätznatron in 300 ccm Wasser versetzt, und die eisgekühlte Lösung mit 50 ccm kalter 30-prozentiger Schwefelsäure angesäuert. Die zuerst ölig ausfallende Masse wird beim Reiben bald krystallin. Nach einigen Minuten abgesaugt, 4 g, die sich als fast reines α -*p*-Tolyl-phenyl-ketoxim erwiesen.

Das saure Filtrat wurde sofort nach dem Absaugen unter Eiskühlung alkalisch gemacht, ausgeäthert, mit Wasser gewaschen und die Ätherlösung nach dem Trocknen mit Natriumsulfat abgedampft. Der ölige Rückstand, 3.8 g, aus Ligroin umkrystalliert: 2.2 g, Schmp. 90—92°. Aus der Mutterlauge wurden weitere 1.2 g, Schmp. 89—91°, gewonnen.

Der so erhaltene α -*p*-Tolyl-phenyl-ketoxim-*N*-methyläther krystallisiert aus Ligroin in durchsichtigen Täfelchen vom Schmp. 91—92°, die sich in Alkohol, Äther und Benzol leicht, schwieriger in Ligroin und sehr schwer in Petroläther lösen.

0.1328 g Sbst.: 0.3904 g CO₂, 0.0799 g H₂O. — 0.1293 g Sbst.: 0.3784 g CO₂, 0.0770 g H₂O. — 0.2012 g Sbst.: 11.06 ccm N (22°, 763 mm).

C₁₅H₁₅ON (225). Ber. C 80.00, H 6.27, N 6.22.
Gef. » 80.17, 79.81, » 6.73, 6.66, » 6.22.

0.3190 g Sbst. in 22.4 g Benzol: 0.34° Gefrierpunktserniedrigung.

0.6139 » » » 22.4 » • : 0.65° »

Mol.-Gew. Ber. 225. Gef. 214, 215.

Dunstet man die Lösung des α -*N*-Methyläthers in wasserhaltigem Äther bei Zimmertemperatur ab, so kommt er in durchsichtigen, rhombischen Täfelchen vom Schmp. 66—67.5° heraus. Der Schmelzpunkt bleibt beim Umkrystallisieren aus Ligroin konstant.

0.4225 g Sbst. verloren beim Erhitzen im Vakuum auf 56° 0.0159 g.
— 0.5988 g Sbst. verloren 0.0230 g.

C₁₅H₁₅ON + ½ H₂O (234). Ber. H₂O 3.85. Gef. H₂O 3.78, 3.84.

Der Petroläther-Auszug vom Rohprodukt der Methylierung wurde durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas von in ihm gelösten basischen Anteilen befreit. Vom ausgefallenen Chlorhydrat abgesaugt: 1.6 g. Das eingedampfte Filtrat hinterließ einen farblosen, öligen Rückstand, 7.3 g, der beim Stehen vollständig zu schönen Nadeln vom Schmp. 64—68° erstarrte. Der so gewonnene α -*p*-Tolyl-phenyl-ketoxim-(*o*-

methyläther schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus 75-prozentigem Alkohol konstant bei 70.5—72°. Er ist leicht löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln, unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Von konzentrierten Säuren wird er gelöst und fällt beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder aus.

0.1903 g Sbst.: 0.5583 g CO₂, 0.1124 g H₂O. — 0.2106 g Sbst.: 11.93 ccm N (22°, 762 mm).

C₁₅H₁₅ON (225). Ber. C 80.00, H 6.67, N 6.22.
Gef. > 80.01, • 6.61, > 6.40.

0.8035 g Sbst. in 18.2 g Benzol: 0.39° Gefrierpunktserniedrigung.
Mol.-Gew. Ber. 225. Gef. 218.5.

β-p-Tolyl-phenyl-ketoxim- CH₃.C₆H₄.C.C₆H₅,
N-methyläther, O:N.CH₃'

und *β-p*-Tolyl-phenyl-ketoxim- CH₃.C₆H₄.C.C₆H₅,
O-methyläther, CH₃.O.N

3.5 g *β*-Tolyl-phenyl-ketoxim, Schmp. 136—137.5°, wurden in einer Lösung von 8 g Ätznatron in 30 ccm Alkohol und 15 ccm Wasser gelöst und mit 4 g Dimethylsulfat, wie oben beim *α*-Oxim angegeben, behandelt. Das ölige Methylierungsprodukt, 3.4 g, wurde mehrere Male mit kaltem Petroläther, Sdp. 30—50°, verrieben, bis es fest war. Abgesaugt: 1.5 g, Schmp. 77—82°. Das eingedampfte Filtrat gab beim nochmaligen Verreiben mit Petroläther weitere 0.4 g vom Schmp. 78—81°. Aus beiden Portionen konnten durch Umkrystallisieren aus Ligroin 1.7 g des Additionsproduktes von *β-N*-Methyläther mit *β*-Oxim vom Schmp. 81—82.5° gewonnen werden. Aus diesem wurde der freie *β-N*-Methyläther genau auf dieselbe Weise wie der *α*-Äther isoliert; das Additionsprodukt wurde in 50 ccm Alkohol gelöst, mit 100 ccm 2-prozentiger Natronlauge versetzt und unter Eiskühlung mit 15 ccm kalter, 30-prozentiger Schwefelsäure angesäuert. Die ausgefallene, beim Reiben fest werdende Masse wurde nach 5 Minuten abgesaugt: 0.8 g, die sich als *β*-Oxim erwiesen. Das Filtrat wurde sofort nach dem Absaugen unter Eiskühlung alkalisch gemacht, ausgeäthert, die Ätherlösung mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und abgedampft. Der ölige Rückstand, 0.7 g, gab beim Umkrystallisieren aus Ligroin 0.4 g vom Schmp. 111—113°. Aus der eingeeengten Mutterlauge kamen noch 0.23 g, Schmp. 106—111°, heraus.

Der *β-p*-Tolyl-phenyl-ketoxim-*N*-methyläther schmilzt nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Ligroin konstant bei 113—114°. Er bildet lange, glänzende Prismen, die in Alkohol, Äther und Benzol leicht, in Ligroin etwas schwerer löslich sind.

0.1248 g Sbst.: 0.3664 g CO₂, 0.0745 g H₂O. — 0.1315 g Sbst.: 0.3849 g CO₂, 0.0800 g H₂O. — 0.1644 g Sbst.: 9.05 ccm N (19°, 757 mm).

C₁₅H₁₈ON (225). Ber. C 80.00, H 6.67, N 6.22.
Gef. » 80.07, 79.83, » 6.68, 6.81, » 6.25.

0.3098 g Sbst. in 18.3 g Benzol: 0.40⁰ Gefrierpunktserniedrigung.

0.2403 » » » 19.2 » » : 0.28⁰ »
Mol.-Gew. Ber 225. Gef. 215, 227.

Die Petroläther-Auszüge, die den *O* Methyläther enthielten, wurden durch Einleiten von Chlorwasserstoffgas von basischen Bestandteilen befreit, filtriert und abgedampft. Der vollkommen farblose, ölige Rückstand, 1.3 g, konnte auf keinerlei Weise, auch nicht durch Abkühlen auf -80° , zum Krystallisieren gebracht werden. Im Vakuum destilliert, siedet der β -*p*-Tolyl-phenyl-ketoxim-*O*-methyläther konstant unter 16 mm Druck bei 184—185°. Im Hochvakuum von 0.5 mm geht er bei 135—136° über.

0.1216 g Sbst.: 0.3564 g CO₂, 0.0724 g H₂O.

C₁₅H₁₈ON (225). Ber. C 80.00, H 6.67.
Gef. » 79.94, » 6.66.

Hydrolytische Spaltung der beiden isomeren *N*-Methyläther.

0.5 g α -Tolyl-phenyl-ketoxim-*N*-methyläther, Schmp. 91—92°, wurden unter Rühren in 10 ccm 8 prozentiger Salzsäure 15 Minuten zum Sieden erhitzt. Das abgeschiedene Öl wurde in Petroläther aufgenommen und dieser nach dem Trocknen mit Chlorcalcium abgedampft. Der Rückstand erstarrte vollständig zu schönen Krystallen von *p*-Tolyl-phenyl-keton vom Schmp. 58—59°. Ausbeute 0.4 g.

Die wäßrig-saure Lösung hinterließ, im Vakuum zur Trockne eingedampft, 0.18 g langer Nadeln vom Schmp. 77—82°. Diese wurden in wenig absolutem Alkohol gelöst und vorsichtig mit absolutem Äther gefällt: 0.15 g feiner, seidiger Nadelchen, Schmp. 86—89°, identisch mit β -Methyl-hydroxylamin-Chlorhydrat, welches bei der Spaltung von Benzophenonoxim-*N*-methyläther erhalten wurde.

0.5 g β -Tolyl-phenyl-ketoxim-*N*-methyläther, Schmp. 113—114°, wurden genau, wie oben beim α -*N*-Methyläther angegeben, mit verdünnter Salzsäure gespalten und ergaben 0.42 g *p*-Tolyl-phenyl-keton, Schmp. 58—59°, und 0.14 g β -Methyl-hydroxylamin-Chlorhydrat vom Schmp. 87—89°.

Reduktion der beiden isomeren *N*-Methyläther.

0.5 g α -Tolyl-phenyl-ketoxim-*N*-methyläther wurden in 10 ccm Eisessig gelöst und mit 1 g Zinkstaub in kleinen Portionen reduziert. Nachdem alles Zink verbraucht war, wurde unter Kühlung mit 100 ccm

Wasser verdünnt, stark alkalisch gemacht, ausgeäthert und die Ätherlösung nach dem Trocknen mit Natriumsulfat abdestilliert. Der Rückstand, 0.4 g, wurde in 5 ccm Essigester gelöst, mit ätherischer Salzsäure versetzt und die Lösung auf dem Wasserbade eingedunstet. Der Rückstand in 5 ccm Essigester gelöst und mit Petroläther unter beständigem Reiben vorsichtig versetzt, ließ 0.38 g eines krystallinischen Chlorhydrats vom Schmp. 176—185° fallen. Nach mehrmaligem Umfällen aus Essigester-Petroläther schmolz dieses Chlorhydrat konstant bei 199—201°.

0.1819 g Sbst.: 9.1 ccm N (22°, 761 mm).

$C_{15}H_{18}NCl$ (247.5). Ber. N 5.66. Gef. N 5.65.

0.5 g β -Tolyl-phenyl-ketoxim-*N*-methyläther, Schmp. 113—114°, wurden genau wie der α -*N*-Methyläther mit Eisessig und Zinkstaub reduziert. Ausbeute 0.37 g Chlorhydrat vom Schmp. 179—186°, welches nach dem Umfällen aus Essigester-Petroläther konstant bei 199—201° schmolz. Die Substanz ist identisch mit dem bei der Reduktion des α -*N*-Methyläthers erhaltenen Produkt, was durch Mischschmelzpunkt bestätigt wurde.

Additionsprodukte.

α -*p*-Tolyl-phenyl-ketoxim-*N*-methyläther + α -*p*-Tolyl-phenyl-ketoxim.

0.21 g α -*N*-Methyläther, Schmp. 91—92°, und 0.2 g α -Oxim, 151—154°, wurden in 10 ccm Äther gelöst. Nach dem Einengen auf ca. 5 ccm kamen 0.39 g farbloser Nadeln vom Schmp. 106—107° heraus. Eine Mischprobe der Substanz mit dem Körper vom Schmp. 106—107°, welcher bei der Methylierung des α -Oxims erhalten wurde, schmilzt ebenfalls bei 106—107°.

0.1492 g Sbst.: 0.4368 g CO₂, 0.0856 g H₂O. — 0.1869 g Sbst.: 10.92 ccm N (21°, 758 mm).

$C_{29}H_{38}O_2N_2$ (436). Ber. C 79.82, H 6.42, N 6.42,
Gef. > 79.84, > 6.42, > 6.60.

0.2950 g Sbst. in 18.2 g Benzol: 0.28° Gefrierpunktniedrigung.

0.5845 • „ > 18.2 • „ : 0.52° „

Mol.-Gew. Ber. 436. Gef. 295, 309.

α -*p*-Tolyl-phenyl-ketoxim-*N*-methyläther + β -*p*-Tolyl-phenyl-ketoxim.

0.21 g α -*N*-Methyläther, Schmp. 91—92°, und 0.2 g β -Oxim, Schmp. 134—137°, wurden in 10 ccm Äther gelöst. Die auf ca. 5 ccm eingeeengte Lösung schied nach Zugabe von 10 ccm Petroläther, Sdp.

30—50°, 0.3 g kurzer, durchsichtiger Prismen vom Schmp. 90—92 aus. Eine Mischprobe dieser Substanz mit α -Tolyl-phenyl-ketoxim-*N*-methyläther vom Schmp. 91—92° schmolz bereits bei 71—80°.

*β -p-Tolyl-phenyl-ketoxim-*N*-methyläther + β -p-Tolyl-phenyl-ketoxim.*

0.21 g β -*N*-Methyläther, Schmp. 113—114°, und 0.2 g β -Oxim vom Schmp. 134—137° wurden in 10 ccm Äther gelöst. Die auf ca. 5 ccm eingeeengte und mit 10 ccm Petroläther versetzte Lösung schied nach längerem Stehen 0.28 g derber Prismen vom Schmp. 81—82° aus. Die Identität dieses Körpers mit der Substanz vom Schmp. 81—82.5°, welche bei der Methylierung des β -Tolyl-phenyl-ketoxims erhalten wurde, konnte durch Mischschmelzpunkt bewiesen werden.

0.2832 g Sbst. in 18.0 g Benzol: 0.27° Gefrierpunktserniedrigung.
Mol.-Gew. Ber. 436. Gef. 297.

*β -p-Tolyl-phenyl-ketoxim-*N*-methyläther + α -p-Tolyl-phenyl-ketoxim.*

0.21 g β -*N*-Methyläther, Schmp. 113—114°, und 0.2 g α -Oxim, Schmp. 151—154°, wurden in 10 ccm warmen Äthers gelöst und auf ca. 5 ccm eingeeengt. Nach einiger Zeit kamen 0.3 g kleiner, würfelförmiger Krystalle vom Schmp. 124—125° heraus.

**101. Hans Wislicenus: Die Reduktion
der Kohlensäure durch Hydroperoxyd als Grundlage der
pflanzlichen Assimilation.**

(Eingegangen am 9. März 1918.)

In einer vorläufigen Mitteilung über »Wasserstoffsperoxyd als Reduktionsmittel«¹⁾ geht M. Kleinstück von der gewiß nicht überraschenden Beobachtung aus, daß, wie Chlorgold, so auch Chlorsilber²⁾ in Gegenwart ätzender Alkalien durch Wasserstoffsperoxyd reduziert wird, und überträgt diese von Alkali unterstützte Hydroperoxyd-Reaktion auf organische Säurechloride und besonders auf das Phosgen als Säurechlorid der Kohlensäure, das zu Formaldehyd reduziert wird. Dieser Aldehyd wird vermutet, weil ammo-

¹⁾ B. 51, 108 [1918].

²⁾ Frischgefälltes Chlorsilber wird von Kalilauge oberflächlich rasch angegriffen unter Bildung von Silberoxyd, dessen Reaktion mit Hydroperoxyd wohlbekannt ist.