

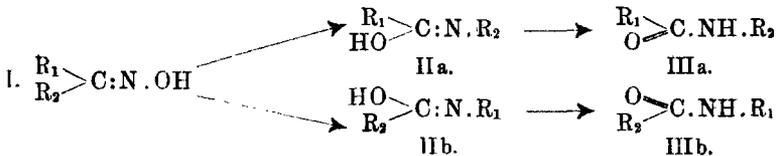
lauf der Reaktion zwischen Diphenylamin-Schwefelsäure¹⁾ und Salpetersäure. Beim Nachweis von ganz kleinen Nitratmengen, wozu ja dieses Reagens gebraucht wird, tritt die Reaktion bei Abwesenheit von Chlorid gleichfalls nicht, oder höchstens sehr langsam ein. Selbst wenn Chloride gegenwärtig sind, verläuft die Reaktion, welche in der Regel bei Zimmertemperatur ausgeführt wird, nur langsam, und die blaue Farbe erreicht erst in 1 Stde. ihre maximale Intensität.

47. Ernst Beckmann, Otto Liesche und Erich Correns: Bildung und Umlagerung der Naphthylketoxime.

[Aus d. Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 17. Mai 1922.)

Unabhängig von jeder Theorie kann die experimentelle Tatsache der Umlagerung von Ketoximen der allgemeinen Form I in substituierte Säure-amide darin gesehen werden, daß eines der beiden Radikale (R_1 oder R_2) seinen Platz mit der OH-Gruppe austauscht, und die zunächst entstehende Enolform IIa bzw. IIb in die stabile Form IIIa bzw. IIIb umschlägt:



Weil die Oxime der Form I meist in 2 Isomeren gefunden werden, von denen die eine bei der Umlagerung zu der Form IIIa, die andere zu der Form IIIb führt, nahmen A. Hantzsch und A. Werner²⁾ Veranlassung, den Unterschied der beiden Oximformen stereochemisch nach dem Vorbild der Äthylen-Isomerie zu deuten und ihnen folgende sterische Formeln beizulegen (IVa und IVb):



Der Konfigurationsbestimmung der beiden Oxime wurde nur die willkürliche, aber zunächst plausible Annahme zugrunde

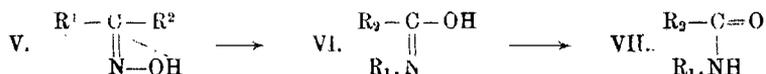
¹⁾ J. Tillmanns Z. Unters. Nahrungs- u. Genußm. **20**, 676 [1910]; J. Smith. Fr. 56, 28 [1917].

²⁾ B. **23**, 11 [1890].

gelegt, daß die OH-Gruppe ihren Platz mit dem jeweils benachbarten Radikal austauscht.

Diese Deutung ist bis in die neueste Zeit allgemein angenommen worden; sie wurde durch die von S. Hoogewerff und W. A. van Dorp¹⁾, J. Stieglitz²⁾, G. Schröter³⁾ und P. J. Montagne⁴⁾ gegebenen Erklärungen des Umlagerungsmechanismus nicht betroffen. Neuerdings machen sich jedoch Anschauungen geltend, die auf eine entgegengesetzte Deutung hinweisen.

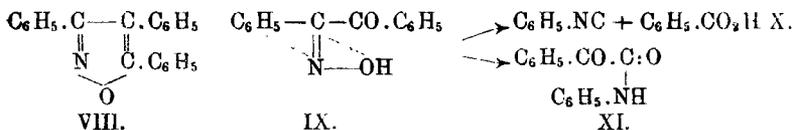
H. Bucherer hat bereits in seinem »Lehrbuch der Farbenchemie« (1914) S. 202 für die Beckmannsche Umlagerung das folgende Schema gegeben:



In der Formel V eines Ketoximes machen sich Nebervalenzen im Sinne der punktiert gezeichneten Linien geltend, die unter den Umlagerungsbedingungen zu Hauptvalenzen erstarken und ein Umklappen in die Form VI bewirken, worauf leicht die stabile Form VII des Umlagerungsproduktes entsteht. Der Umlagerungsprozeß würde dann darin bestehen, daß die OH-Gruppe mit dem entgegengesetzt gelagerten Radikal in Austausch tritt.

Eine ähnliche Vorstellung haben H. Biltz und R. Robl⁵⁾ entwickelt auf Grund ihrer umfassenden Studien über Austausch-Umlagerungen im allgemeinen. Sie bezeichnen die Lockerung bestehender Hauptvalenzen und das gleichzeitige Auftreten von Nebervalenzen, die in dem Umlagerungsprozeß die Hauptbindung übernehmen, als »Abrollen«. Verwandt hiermit scheint die Darstellung, die L. H. Buning⁶⁾ von Umlagerungsreaktionen gegeben hat.

J. Meisenheimer⁷⁾ hat durch Oxydation des Triphenyl-isoxazols (VIII) mit Ozon das früher von E. Beckmann und K. Sandel⁸⁾ beschriebene Benzoylderivat des β -Benzil-monoxims (IX) erhalten, welches seinerseits bei der Beckmannschen Umlagerung Phenylcarbylamin (X) und das Phenylamid der Benzolketocarbonsäure (XI) gibt:



Unter Voraussetzung, daß der Oxim-Sauerstoff in (IX) noch nach der gleichen Seite gerichtet ist, wie es zwangsweise im Ringsystem (VIII) war, hat IX gerade die entgegengesetzte Struktur derjenigen, die man bisher für das β -Benzil-monoxim angenommen hatte. Die Umlagerung

¹⁾ R. 6, 373 [1887]. ²⁾ Ann. 18, 751 [1896]; 29, 49 [1903].

³⁾ B. 42, 2337, 3356 [1909]; 44, 1201 [1911].

⁴⁾ B. 43, 2014 [1910]; 51, 1479 [1918].

⁵⁾ B. 54, 2441 [1921]. ⁶⁾ R. 40, 327 [1921].

⁷⁾ B. 54, 3206 [1921]. ⁸⁾ A. 296, 284 [1897].

müßte also im Sinne der punktiert angedeuteten Nebervalenzen erfolgt sein. Meisenheimer gibt hierfür eine formal etwas verschiedene Deutung, die jedoch prinzipiell und in ihrem Resultat das Gleiche sagt. Bei der Studie, die wir kürzlich¹⁾ über den Hofmannschen Abbau im Vergleich zur Beckmannschen Umlagerung angestellt haben, bedienten wir uns gleichfalls einer solchen Nebervalenz, die das »Abrollen« eines Radikals vom Kohlenstoff- zum Stickstoffatom verdeutlichen soll²⁾.

Die so nahe gelegte Umkehrung der bisherigen Deutung hat den Vorzug, daß bei der Umlagerung das Molekül in jedem Augenblick seinen valenzchemischen Zusammenhang bewahrt, während man bei einem direkten Platzwechsel zweier benachbarter Gruppen schwer ohne die Annahme einer vorübergehenden totalen Loslösung auskommt.

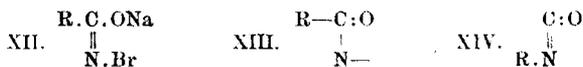
J. Meisenheimer (l. c.) betont ferner, daß die Widersprüche, die sich bei den Umlagerungsreaktionen der Benzil-dioxime ergeben hatten, durch die neue Auffassung sich weitgehend beseitigen lassen.

Der schon von A. Hantzsch³⁾ und A. W. Smith⁴⁾ bei Feststellung der Stabilitätsverhältnisse isomerer Ketoxime empfundene Widerspruch, daß gerade Formen sich oft als die stabileren zu erweisen scheinen, bei denen die negative Hydroxylgruppe mit dem stärker negativen Radikal vicinal steht, würde gleichfalls durch Umkehrung der bisher angenommenen Formeln gelöst werden.

Nach der von R. Abegg⁵⁾ gegebenen elektrochemischen Deutung der Stabilitätsverhältnisse würden die »alkalibeständigen« Oxime Säure-Charakter haben, d. h. am Oxim-Sauerstoff die negative Ladung eines Anions tragen. Die »säurebeständigen« Formen dagegen nehmen die positive Ladung eines Kations auf.

¹⁾ B. 55, 848 [1922].

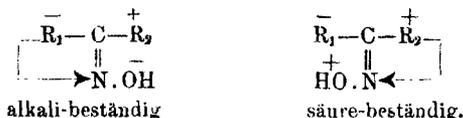
²⁾ Wir hatten leider übersehen, worauf Hr. H. Biltz uns freundlichst aufmerksam macht, daß seine Theorie der Austausch-Umlagerung ausdrücklich auch die Beckmannsche Umlagerung und den Hofmannschen Abbau umfaßt. Wir sind auch dankbar für den Hinweis, daß dem bromhaltigen Zwischenprodukt wohl richtiger die Formel XII zukommt, und durch Abspaltung von NaBr in die Vorstufe XIII vor der Umlagerung



übergeht, wodurch die Umlagerung in XIV bedingt wird. Übrigens spielt die besondere Konstitution des bromhaltigen Zwischenproduktes selbst für unsere Erörterung keine wesentliche Rolle. Für den eigentlichen Umlagerungsvorgang stimmt unsere Formulierung mit derjenigen von Hrn. Biltz weitgehend überein. Wir erkennen gern den Vorzug der letzteren an, der darin besteht, daß die Umlagerung mit der Abspaltung des NaBr nach dem von Hrn. Biltz gebrauchten Ausdruck »zwangsläufig« verknüpft erscheint.

³⁾ B. 25, 2168 [1892]. ⁴⁾ B. 24, 4025 [1891]. ⁵⁾ B. 32, 291 [1899].

Wenn also von 2 Radikalen R_1 (mit $-$ bezeichnet) negativer als R_2 (mit $+$ bezeichnet) ist, werden die beiden Isomeren des Oxims $(R_1)(R_2)C=N.OH$ in bezug auf Säure-Alkali-Stabilität folgende Konfiguration besitzen:



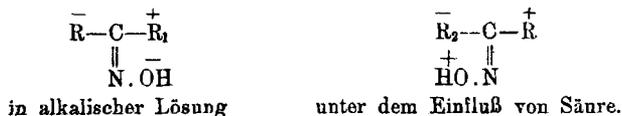
Es sei besonders hervorgehoben, daß für die Radikale die Worte »positiver« und »negativer« ebenso wie die verwendeten Zeichen $+$ $-$ nur einen graduellen Unterschied, nicht aber unbedingt Heteropolarität bedeuten sollen. Der Unterschied zwischen alkali-beständiger und säure-beständiger Form wird sich um so stärker ausprägen, je verschiedenartiger der Charakter der beiden Radikale R_1 und R_2 ist.

Eine Stütze für die neue Auffassung der Beckmannschen Umlagerung würde nun dadurch beigebracht werden, daß folgende Sätze sich experimentell beweisen lassen:

1. Bei der alkali-beständigen Form wandert das stärker negative (schwächer positive) Radikal R_1 .
2. Bei der säure-beständigen Form wandert das schwächer negative (stärker positive) Radikal R_2 .

In der Beurteilung des elektrochemischen Charakters seines Radikals ist jedoch nach D. Vorländer¹⁾ und R. Abegg²⁾ Vorsicht geboten, da je nach der Natur des mit dem Radikal verbundenen Molekülrestes starke Schwankungen möglich sind, ja in vielen Fällen entgegengesetzte Polarität eintreten kann. Tatsächlich haben die Arbeiten W. Schlenks³⁾ die Existenz der Alkalialkyle sichergestellt, in denen den sonst als positiv betrachteten CH_3 und C_2H_5 negativer Charakter zuzuschreiben ist, und W. Nernst und K. Mörs⁴⁾ haben bei der Elektrolyse des Lithiumhydrides LiH den Wasserstoff als negativen Bestandteil an der Anode zur Abscheidung gebracht.

Unter dem Einfluß der jeweiligen Ladung der Oximidogruppe wird in alkalischer Lösung dem vicinalen Radikal R_1 ein positiver Charakter aufgezwungen werden, unter dem Einfluß von Säure wird dagegen das vicinale Radikal R_2 einen negativeren Charakter annehmen, so daß selbst für sog. symmetrische Ketoxime mit zwei gleichen Radikalen R ein Unterschied zwischen ihnen resultiert:



Für stark negative Radikale R, R_1, R_2 , dürfte die durch Säure begünstigte Form (rechts) auch die im freien Zustand begünstigtere sein

1) A. 320, 99 [1902].

2) Z. a. Ch. 39, 369 [1904]; B. 38, 4112 [1905].

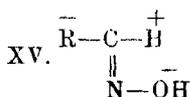
3) s. z. B. W. Schlenk und H. Meyer, B. 46, 4060 [1913].

4) Z. El. Ch. 26, 323 [1920].

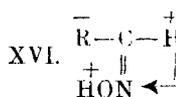
Die durch Alkali begünstigte Form (links) wird namentlich im freien Zustand um so labiler und schwerer zu erhalten sein, je weniger der an sich stark negative Charakter des Radikals sich gegenüber der negativen Hydroxylgruppe als schwächer verhält, d. h. je weniger das Radikal verhältnismäßig positiver werden kann.

Wenn dagegen positivere Radikale vorhanden sind, z. B. Alkylgruppen, wird die alkali-beständige Form die begünstigtere sein. So fällt beim Acetophenon-oxim das eine Isomere ganz fort, und das einzig bestehende ist dasjenige, bei dem die negative Phenylgruppe wandert. Besonders interessant ist im Vergleich hiermit das von G. Schröter¹⁾ untersuchte Pivalophenon-oxim. Es wird durch alkalische Oximierung erhalten, läßt sich jedoch nur durch das stärkere Mittel der Beckmannschen Mischung bei 100° normal in dem zu erwartenden Sinne umlagern, daß die Phenylgruppe wandert, während PCl_5 merkwürdigerweise zu keiner Reaktion unter Abspaltung der tertiären Butylgruppe führt.

Schwierigkeiten scheint man auf den ersten Blick zu begreifen, wenn man auch die Aldoxime unter diesem Gesichtspunkt betrachten will. Da die leicht nitril-bildenden, im allgemeinen höher schmelzenden Aldoxime durch Säure-Wirkung begünstigt werden, müßte man ihnen in folgendem Schema die Konfiguration XVI zuschreiben: Die linke Konfiguration käme den

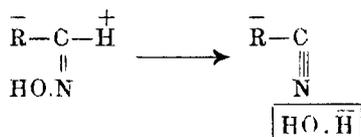


Ester bildende Form.



Nitril bildende Form.

Isomeren zu, die sich ohne Zerfall verestern und wieder verseifen lassen. Hiermit steht jedoch im Widerspruch die eingewurzelte Meinung, daß die Nitril-Bildung durch Abspaltung von H und OH nach derselben Seite der $\text{C}=\text{N}$ -Doppelbindung stattfinden müsse. Trotzdem ist auch folgendes Schema der Nitril-Bildung denkbar und erscheint bei näherer Betrachtung recht natürlich:



In Form der Additionsprodukte mit Kupferbromür erleiden die vermeintlichen Synaldoxime nach der Beobachtung von W. J. Comstock²⁾ sogar die normale Beckmannsche Umlagerung; z. B. wird aus Benzaldoxim Benzamid erhalten:

¹⁾ B. 44, 1204 [1911].

²⁾ Am. 19, 485 [1897].



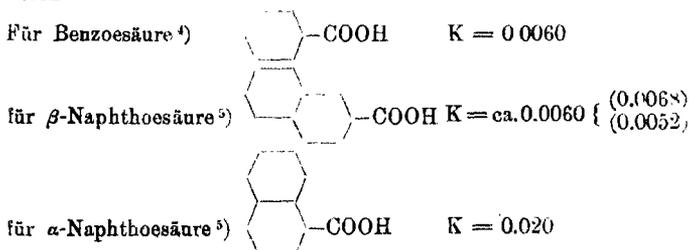
ein Vorgang, der sich ohne weiteres auch in unser Schema fügt. Jedenfalls ist für die Aldoxime der oben postulierte Satz erwiesen: In der säure-beständigen Form (bisher als Synform angesehen) wandert der Wasserstoff als positives Radikal, sei es unter Nitril-Bildung oder unter dem normalen Verlauf einer Beckmannschen Umlagerung.

Auch für die Oxime aromatischer Ketone läßt sich an Hand der zahlreichen Untersuchungen über die Umwandlung eines stereoisomeren in das andere, sowie über den Verlauf der Beckmannschen Umlagerung die Geltung der aufgestellten Sätze und somit das neue Schema der Beckmannschen Umlagerung wahrscheinlich machen.

Wir haben es unternommen, die beiden symmetrischen Oxime und das asymmetrische mit α - und β -Naphthyl-Radikalen in ihrer Bildung und dem Verlauf der Beckmannschen Umlagerung zunächst rein empirisch zu verfolgen und mit dem Verhalten der Phenyl-naphthyl-ketoxime zu vergleichen, wie sie von M. Betti und P. Poccianti¹⁾, M. Betti und A. Becciolini²⁾, sowie von P. Poccianti³⁾ untersucht worden sind.

Es stellte sich heraus, daß die vergleichbaren, aromatischen isocyclischen Ringradikale ein geeignetes Material zur Prüfung der Theorie boten, zumal sie keine Substituenten oder heterocyclischen Glieder haben, deren Einfluß von der Stellung abhängt und manchmal, wie die Messungen der Affinitätskonstanten ihrer Carbonsäuren gezeigt haben, recht kompliziert ist.

Wenn wir die Affinitätskonstanten der Carbonsäuren der drei genannten Radikale miteinander vergleichen, so ergibt sich:



¹⁾ G. 45, I 372 [1915].

²⁾ G. 45, II 219 [1915].

³⁾ G. 45, II 111 [1915].

⁴⁾ Ph. Ch. 3, 418 [1889].

⁵⁾ Ph. Ch. 5, 399 [1890].

Es handelt sich also nach der von W. Ostwald entwickelten Vorstellung bei Phenyl- und β -Naphthyl um zwei annähernd gleich stark negative Radikale, so daß ein bedeutender Stabilitätsunterschied zwischen den beiden Isomeren eines β -Naphthylphenylketons nicht zu erwarten ist. Das α -Naphthyl ist jedoch in dem Maße stärker negativ, daß die gemischten Ketoxime mit einem α -Naphthyl-Radikal eine bedeutend größere Säure-Beständigkeit erwarten lassen. Bei der säure-beständigen Form müßte nach Satz 2 das weniger negative Radikal (Phenyl oder β -Naphthyl) in der Beckmannschen Umlagerung wandern.

Insoweit sich ein deutlicher Unterschied darin zeigt, ob die Oximierung in saurer oder alkalischer Lösung vorgenommen wird, ist also bei saurer Oximierung der gemischten α -Naphthylketone die Form zu erwarten, bei der der Phenyl- oder der β -Naphthylrest wandert. Bei der verhältnismäßigen Negativität der drei in Betracht gezogenen Radikale ist die säure-beständige Form auch im freien Zustand als stabiler anzusehen.

Die Voraussetzungen sind von M. Betti und Mitarbeitern, sowie von uns vollauf bestätigt. Das alkalisch oximierte α -Naphthylphenylketoxim ist äußerst unbeständig und läßt sich nur unter großer Vorsicht bei 0° so umlagern, daß der α -Naphthylrest wandert. Beim α -Naphthyl- β -naphthylketoxim haben wir überhaupt nur eine, der Säure-Stabilität entsprechende Form erhalten können.

Sogar für die symmetrischen Ketone mit 2 α -Naphthyl-Radikalen einerseits, mit 2 β -Naphthyl-Radikalen andererseits ist ein etwa auftretender Unterschied in der Oximierbarkeit seiner Richtung nach vor auszusehen. Falls eines der Ketone vorzugsweise oder ausschließlich in saurer Lösung oximiert wird, während das andere dagegen mehr oder weniger indifferent ist, so darf im Sinne unserer Theorie das erstere nur dasjenige mit den negativen Radikalen, also das Di- α -naphthylketon sein. Auch dies hat die experimentelle Prüfung bestätigt.

Allerdings sind wir nur schrittweise an der Hand des früheren und des neu hinzugenommenen experimentellen Materials zur Ausbildung der Theorie gelangt. Es wurde trotzdem hier die deduktive Entwicklung gewählt, nicht nur der größeren möglichen Kürze und Klarheit halber, sondern weil es Zweck jeder brauchbaren Theorie ist, sich in der Deduktion zu bewähren.

Das experimentelle Tatsachenmaterial ist verhältnismäßig so einfach, daß es in folgende kurze Übersicht zusammengedrängt werden kann. Zum Verständnis der Übersichts-Tabelle ist kaum

<p>Umlagerung ↓</p> <p>Ia.</p> <p>β-Naphth.-C-β-Naphth. \parallel N.OH ↓ Schmp. 180°</p> <p>leicht darstellbar in alkalischer, saurer, neutraler Lösung.</p> <p>β-Naphth.-NH ↓ Schmp. 239°</p> <p>(Umlagerung über fahbares Zwischenprodukt)</p>	<p>Umlagerung ↓</p> <p>Ib.</p> <p>α-Naphth.-C-α-Naphth. \parallel HO.N ↓ Schmp. 200°</p> <p>darstellbar nur in saurer Lösung</p> <p>α-Naphth.-CO ↓ HN-α-Naphth.</p> <p>Schmp. 241°</p>
<p>Umlagerung ↓</p> <p>IIa.</p> <p>(α-Naphth.-C-β-Naphth.) \parallel N.OH ↓ Schmp. 157°</p> <p>Oxim nicht erhalten</p> <p>CO-β-Naphth. ↓ α-Naphth.-NH</p> <p>Schmp. 157°</p>	<p>Umlagerung ↓</p> <p>IIb.</p> <p>α-Naphth.-C-β-Naphth. \parallel HO.N ↓ Schmp. 171°</p> <p>darstellbar vorzugsweise in saurer Lösung</p> <p>α-Naphth.-CO ↓ HN-β-Naphth.</p> <p>Schmp. 200°</p>
<p>Umlagerung ↓ nur in der Kälte</p> <p>IIIa.</p> <p>α-Naphth.-C-Phenyl \parallel N.OH ↓ Schmp. 127°</p> <p>darstellbar in alkal. Lösung; wird beim Aufarbeiten, schneller durch alkohol. HCl in das Isomere verwandelt</p> <p>CO-Phenyl ↓ α-Naphth.-NH</p> <p>Schmp. 158-161°</p>	<p>Umlagerung ↓</p> <p>IIIb.</p> <p>α-Naphth.-C-Phenyl \parallel HO.N ↓ Schmp. 161°</p> <p>darstellbar in saurer Lösung</p> <p>α-Naphth.-CO ↓ HN-Phenyl</p> <p>Schmp. 161°</p>
<p>Umlagerung ↓</p> <p>IVa.</p> <p>β-Naphth.-C-Phenyl \parallel N.OH ↓ Schmp. 157°</p> <p>entsteht bei verschiedener Oximierung immer Gemischt mit dem Isomeren</p> <p>CO-Phenyl ↓ β-Naphth.-NH</p> <p>Schmp. 157°</p>	<p>Umlagerung ↓</p> <p>IVb.</p> <p>β-Naphth.-C-Phenyl \parallel HO.N ↓ Schmp. 174°</p> <p>entsteht bei verschiedener Oximierung immer Gemischt mit dem Isomeren</p> <p>HN-Phenyl ↓ β-Naphth.-CO</p> <p>Schmp. 170-173°</p>

etwas hinzuzufügen. Die Naphthyl-phenyl-ketoxime und ihre Umlagerungsprodukte sind zum Vergleich angeführt; die entsprechenden Daten wurden den erwähnten Untersuchungen von M. Betti, P. Poccianti und A. Becciolini (l.c.) entnommen. Unsere experimentellen Feststellungen an den Dinaphthylketoximen sind im Schlußteil kurz beschrieben.

Die hier im Anschluß an R. Abegg durchgeführte elektrochemische Theorie der Oxime möge etwas einseitig erscheinen, und sie soll auch nicht so verstanden werden, daß sie andere Deutungen ausschließt. Was hier als elektrochemischer Charakter der Oxim-Radikale gedeutet wurde, steht natürlich im funktionellen Zusammenhang mit anderen hervortretenden Eigenschaften und daraus gebildeten Begriffen. Dem zunehmenden Grade der Negativität entspricht oft weitgehend der zunehmende Grad der Ungesättigtheit, diesem wieder die »Valenz-Beanspruchung des Oxim-Kohlenstoffatoms, ähnlich wie dies S. Skraup¹⁾ an Alkyl-benzoxazolen gezeigt hat.

Im Hinblick auf die leichtere oder schwierigere Oximierbarkeit des angewandten Ketons ist eine entsprechende Deutung H. Staudingers²⁾ von Interesse, die kürzlich von A. Schönberg und O. Krämer³⁾ wieder aufgenommen wurde. Allerdings stößt die Durchführung solcher Parallelen auf Schwierigkeiten, die besonders D. Vorländer⁴⁾ hervorgehoben hat, sobald man einem Radikal eine bestimmte unveränderliche Stelle in einer elektrischen Spannungsreihe zuweisen will. So kommt die Valenz-Beanspruchung in den Gomberg'schen und Schlenk'schen Hexaaryl-äthanen und den Wieland'schen Tetraaryl-hydrazinen durch deren Dissoziationsvermögen mit besonderer Stärke zum Ausdruck, ist jedoch mit einem von vornherein feststehenden elektrochemischen Charakter der Aryle nach A. Werner⁵⁾ nicht vereinbar.

Die »Valenz-Beanspruchung« ist in Parallele zu setzen mit einer wachsenden Haftfestigkeit und geringeren Wanderfähigkeit des betreffenden Radikals in der von H. Meerwein⁶⁾ bei der Pinakolin-Umlagerung gezeigten Weise. Für die Oxime wird zudem die Möglichkeit einer stabileren Konjugation des ungesättigteren Radikals mit der C:N-Doppelbindung nahegelegt.

Im Widerspruch hierzu scheint das eigentümliche Verhalten der tertiären Butylgruppe in den Derivaten des Pivalophenons nach den erwähnten Untersuchungen G. Schröters (l.c.) zu stehen. Es scheint

¹⁾ A. 419, 1 [1919]. ²⁾ B. 46, 3530 [1913].

³⁾ B. 55, 1180 [1922]. ⁴⁾ A. 320, 99 [1902].

⁵⁾ B. 39, 1278 [1906]. ⁶⁾ A. 419, 121 [1919].

hier, bei der stark positiven Gruppe der Konflikt sich dadurch zu klären, daß vielleicht gerade wegen ihrer geringen Haftfestigkeit die Neigung zur Abspaltung manchmal die Kräfte überwindet, die sie bei normalem Reaktionsverlauf an dem Carbonyl-Sauerstoff festhalten würden. Jedemfalls wirkt die tertiäre Butylgruppe in der Pivalinsäure (Trimethyl-essigsäure) sehr schwächend auf die Acidität der Carboxylgruppe ($K = 0,00098$)¹⁾.

Schließlich erinnert die schwierige Oximierbarkeit (nur im Bombenrohr bei höherer Temperatur) der Ketone mit α -Naphthylrest an analoge experimentelle Erfahrungen, die man als »sterische Hinderungen« gedeutet hat. Die vielen, namentlich von V. Meyer²⁾ auf die Frage der sterischen Hinderung gerichteten und auch auf die Oximierung ausgedehnten Untersuchungen haben aber ergeben, daß neben der Raumerfüllung die Natur der beeinflussenden Radikale eine Rolle spielt³⁾. In diesem Zusammenhang ist ferner von Interesse, daß sowohl die CN-Gruppe des α -Naphthonitrils (XVII) nach F. Tiemann und R. Richter⁴⁾ als auch die CN-Gruppe des γ -Cyan-chinolins (XVIII) nach H. Meyer⁵⁾ in ihrer Reaktionsfähigkeit behindert ist.



Bei der letztgenannten Verbindung, γ -Cyan-chinolin, darf aber noch ein merkwürdiger Widerspruch nicht verschwiegen werden, der darin besteht, daß die entsprechende Säure, die Cinchoninsäure, nach den Ostwaldschen⁶⁾ Messungen die sehr kleine Affinitätsgröße ($K = 0,0013$) aufweist, der γ -Chinolyrest demnach als verhältnismäßig positiv anzusehen ist. Der Anschluß an unsere Theorie ist aber doch dadurch wieder hergestellt, daß das Oxim des Cinchoniums, welches das gleiche Radikal besitzt, nach P. Rabe⁷⁾ nur eine alkali-beständige Form zu haben scheint, da in saurer Lösung eine vollständige Oximierung nicht erreicht wurde.

Mithin scheint es, daß eine elektrochemische Deutung doch am weitgehendsten durchführbar ist. Freilich stellen sich vorläufig manche scheinbaren Widersprüche in den Weg, und es bedarf wohl noch der Klärung unserer geläufigen Vorstellungen vom Wesen der Valenz, wie es namentlich von J. Stark⁸⁾, H. Pauly⁹⁾, H. Kauffmann¹⁰⁾ und W. Kossel¹¹⁾ schon erfolgreich ange-

¹⁾ J. Billitzer, zitiert nach Landolt-Börnstein-Roth, 4. Aufl., S. 1151.

²⁾ B. 28, 182 [1895]; 29, 830 [1896]. ³⁾ R. 21, 385 [1902].

⁴⁾ B. 22, 2449 [1889]. ⁵⁾ M. 23, 904 [1902].

⁶⁾ Ph. Ch. 3, 395 [1889]. ⁷⁾ B. 41, 62 [1908].

⁸⁾ Die Elektrizität der Atome, Leipzig 1914. ⁹⁾ A. 383, 251 [1911].

¹⁰⁾ Die Valenzlehre, Stuttgart 1911; Ph. Ch. 100, 238 [1922].

¹¹⁾ Z. El. Ch. 26, 314 [1920].

bahnt worden ist. Die Entwicklung zu einer widerspruchslosen Darstellung scheint dahin zu gehen, daß der umstrittene und schwankende elektrische Charakter der Radikale bzw. Atome an sich in den Hintergrund tritt und die Art der Bindung selbst durch Begriffe, wie »elektrisches Moment«, »Valenz-Zersplitterung«, »Absättigung der Valenz-Elektronen« im Sinne Kauffmanns und Starks klar erfaßt wird. Dann dürfte auch der funktionelle Zusammenhang mit den Begriffen »Haftfestigkeit«, »Valenz-Beanspruchung«, »Ungesättigtheit« eindeutig hervortreten.

Absichtlich ist die Diskussion vorläufig auf die Ausgangsformen der Oxime und die Formen der Umlagerungsprodukte beschränkt worden. Der Reaktionsmechanismus der Umlagerung selbst, wie er in neuerer Zeit von C. H. Sluiter¹⁾, sowie Stieglitz, Schröter, Montagne, Biltz (l.c.) diskutiert worden ist, und zu dem J. Houben in einem Vortrag vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft (Ende 1920) interessante Beiträge gebracht hat, läßt besonders die Frage nach etwaigen Zwischenprodukten der Beckmannschen Umlagerung in den Vordergrund treten. Ein solches chlorhaltiges Zwischenprodukt trat in den hier neu bearbeiteten Fällen nur einmal in deutliche Erscheinung, nämlich beim Di- β -naphthylketoxim, so daß auch die Beständigkeit und Faßbarkeit der Zwischenprodukte wohl von dem elektrochemischen Charakter der Radikale bzw. ihrer Bindungsart abhängt und sich in den Rahmen der hier entwickelten Theorie einordnen dürfte. Derartige nicht näher untersuchte Zwischenprodukte haben auch G. Schröter²⁾ beim Pivalophenon-oxim, sowie F. Henrich und K. Ruppenthal³⁾, ebenso J. Houben beobachtet. Die nähere Diskussion soll im Zusammenhang mit Untersuchungen erfolgen, die in unserem Laboratorium im Gange und darauf gerichtet sind, die Zwischenprodukte in analysierbarer Form zu fassen.

Experimentelle Belege.

(Die römischen Ziffern entsprechen denjenigen der Übersichtstabelle im theoretischen Teil.)

Ia. Di- β -naphthylketoxim.

Ausgangsprodukt: Di- β -naphthylketon, dargestellt nach A. Tschitschibabin und S. Korjagin⁴⁾, Schmp. 163°, aus Chloroform durch Fällen mit Äther oder aus heißem wäßrigem Alkohol. — Oximierung: 2 g Keton, 1 g Hydroxylamin-Chlorhydrat in 30 cem Alkohol mit

¹⁾ R. 24, 372 [1905].

²⁾ B. 44, 1204 [1911].

³⁾ B. 44, 1533 [1911].

⁴⁾ C. 1914, II 1658

oder ohne 3 ccm 20-proz. NaOH auf dem Wasserbade oder im Bombenrohr bei 100°. Nadeln vom Schmp. 180—181° aus Tetrachlorkohlenstoff,

0.1770 g Sbst.: 7.3 ccm N (20°, 752 mm).

$C_{21}H_{15}ON$. Ber. N 4.72. Gef. N 4.75.

Umlagerung: 2 g Oxim und 2 g feingepulvertes PCl_5 24 Stdn. in absol. Äther stehen gelassen. Es entsteht ein Niederschlag, der nach Verjagen des Äthers, Waschen mit Wasser und Sodalösung sich als chlorhaltig erwies und aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert werden konnte (Schmp. 167—168°). Erst durch kurzes Aufkochen mit 10-proz. NaOH wurde ein chlorfreies Produkt erhalten, das nach dem Umkrystallisieren aus Chloroform scharf bei 239° schmolz und mit dem Oxim isomer war.

0.1636 g Sbst.: 7.3 ccm N (21°, 746.7 mm).

$C_{21}H_{15}ON$. Ber. N 4.72. Gef. N 5.09.

Identifizierung des Umlagerungsproduktes als β -Naphthoe- β -naphthylamid durch Synthese aus β -Naphthoylchlorid und β -Naphthylamin in Benzol. Das β -Naphthoylchlorid wurde mit Hilfe von Thionylchlorid nach H. Meyer¹⁾ bequem und quantitativ aus β -Naphthoesäure erhalten. Das β -Naphthoyl- β -naphthylamid fällt bei der Bildung aus dem Benzol aus und läßt sich durch Umkrystallisieren aus heißem Chloroform rein gewinnen. Schmp. 238°; schneeweiße, seidenglänzende Nadelchen.

0.2510 g Sbst.: 10.95 ccm N (21°, 745.4 mm).

$C_{21}H_{15}ON$. Ber. N 4.72. Gef. N 4.97.

Der Schmelzpunkt eines Gemisches von Umlagerungsprodukt und synthetischem Produkt war 239°.

Ib. Di- α -naphthylketoxim.

Ausgangsprodukt: Di- α -naphthylketon, dargestellt nach A. Tschibabin und S. Korjagin (l. c.). Schmp. 97°, aus heißem Eisessig.

Oximierung: 2 g Keton, 1 g Hydroxylamin-Chlorhydrat, 30 ccm Alkohol ergaben wieder mit oder ohne Zusatz von 3 ccm 20-proz. NaOH auf dem Wasserbade eine Reaktion. Die Oximierung wurde nur im Bombenrohr bei 135—140° erzielt bis zu einer Ausbeute von 30%, ohne Zusatz von Alkali. Erhöhung der Temperatur steigerte die Ausbeute nicht, Zusatz größerer oder geringerer Mengen Alkali setzte die Ausbeute herab. Von unverändertem Keton wurde das Oxim durch Umkrystallisieren aus siedendem CCl_4 getrennt, worin das Keton beim Abkühlen gelöst bleibt. Das Oxim bildet schneeweiße, kleine Nadelchen vom Schmp. 200°.

0.2388 g Sbst.: 9.65 ccm N (20°, 742.2 mm).

$C_{21}H_{15}ON$. Ber. N 4.72. Gef. N 4.71.

Umlagerung: 1 g Oxim, 1 g feingepulvertes PCl_5 24 Stdn. in absol. Äther stehen gelassen. Es trat vollständige Lösung ein. Äther abdestilliert, Rückstand mit Eiswasser zersetzt. Nach zwei-

¹⁾ Analyse und Konstitutionsbestimmung, 3. Aufl., Berlin 1916, S. 555.

maligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurden farblose Krystalle vom Schmp. 241° erhalten, die sich identisch mit den von A. W. v. Hofmann¹⁾ dargestellten des α -Naphthoe- α -naphthyl-amids erwiesen (Schmp. 244°).

0.1711 g Sbst.: 7.25 ccm N (20.5°, 749.2 mm).

$C_{21}H_{15}ON$. Ber. N 4.72. Gef. N 4.86.

II. α -Naphthyl- β -naphthyl-ketoxim.

Ausgangsprodukt: α -Naphthyl- β -naphthyl-keton, Schmp. 135°, dargestellt nach A. Tschitschibabin und S. Korjagin (l. c.) nach der Grignard-Blaischeschen Reaktion aus α -Brom-naphthalin und β -Naphthonitril.

Bei dieser Gelegenheit wurde die noch nicht näher beschriebene als Zwischenprodukt auftretende BrMg-Verbindung: $\alpha, \beta(C_{10}H_7)_2C:N.MgBr$ isoliert und untersucht. Sie scheidet sich bei der Reaktion als gelbes Öl ab, erstarrt beim Behandeln mit Eiswasser zu gelb gefärbten Krystallen, die, durch Lösen in Chloroform und Fällen mit Äther gereinigt, bei 255° schmelzen.

0.1978 g Sbst.: 0.0980 g Ag Br.

$C_{21}H_{14}NBrMg$. Ber. Br 20.79. Gef. Br 21.08.

Eine Molekulargewichts-Bestimmung in siedendem Eisessig ($K = 38$) ergab die Hälfte des theoretischen Molekulargewichtes, nämlich 192.5 statt 384.5.

0.0722 g Sbst. gaben in 23.365 g Eisessig eine Siedepunktserhöhung von 0.061°.

Tatsächlich wurde aus der Eisessig-Lösung durch Zerlegen mit Wasser das Keton selbst erhalten, das auch durch Erwärmen der BrMg-Verbindung mit 10-proz. H_2SO_4 dargestellt werden kann. Das Keton wurde durch öfteres Umkrystallisieren aus Alkohol rein gewonnen.

Oximierung: Trotz der Asymmetrie des α -Naphthyl- β -naphthyl-ketons konnte daraus nur ein Oxim vom Schmp. 171° erhalten werden, und zwar quantitativ nur in saurer Lösung und im Bombenrohr bei erhöhter Temperatur: 2 g Keton, 1 g Hydroxylamin-Chlorhydrat in 30 ccm Alkohol 8 Stdn. im Bombenrohr auf 135–140° erhitzt; Reaktionsgemisch in heißem Wasser aufgenommen. Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert, Schmp. 171°.

0.2472 g Sbst.: 10.6 ccm N (21°, 747 mm).

$C_{21}H_{15}ON$. Ber. N 4.72. Gef. N 4.89.

Der gleiche Versuch unter Zusatz von 3 ccm 20-proz. NaOH ergab nur etwa die halbe Ausbeute desselben Oxims vom Schmp. 171°. In neutraler Lösung, d. h. mit HCl-freiem Hydroxylamin (dargestellt nach A. Wohl und C. Neuberg²⁾), trat keine Oximierung ein, und es konnte nur unverändertes Keton zurückgewonnen werden.

Umlagerung: Gleiche Mengen Oxim und PCl_5 in absol. Äther 24 Stdn. stehen gelassen; vollständige Lösung. Äther ab-

¹⁾ B. I, 38 [1868].

²⁾ B. 33, 3105 (1900).

destilliert, Rückstand mit Eiswasser zersetzt, aus absol. Alkohol umkrystallisiert. Farblose Nadeln vom Schmp. 200°.

0.2232 g Sbst.: 9.10 ccm N (20°, 740.7 mm).

$C_{21}H_{15}ON$. Ber. N 4.72. Gef. N 4.63.

Identifizierung des Umlagerungsproduktes: Das erhaltene Umlagerungsprodukt ist nicht identisch mit dem von P. Vieth¹⁾ hergestellten β -Naphthoe- α -naphthylamid vom Schmp. 157°, konnte aber mit dem bisher noch nicht beschriebenen in folgender Weise leicht erhältlichen α -Naphthoe- β -naphthylamid identifiziert werden: α -Naphthoylchlorid (mittels Thionylchlorids nach H. Meyer (l. c.) gewonnen), wird mit β -Naphthylamin in Benzol-Lösung zur Reaktion gebracht, wobei das Reaktionsprodukt sich sofort fest abscheidet; es kann durch Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle rein gewonnen werden und schmilzt, auch gemischt mit dem oben erhaltenen Umlagerungsprodukt, bei 200°.

0.1270 g Sbst.: 5.27 ccm N (23°, 762.5 mm).

$C_{21}H_{15}ON$. Ber. N 4.72. Gef. N 4.82.

Somit ist erwiesen, daß bei der Umlagerung des als einziges erhaltenen α -Naphthyl- β -naphthyl-ketoxims der β -Naphthyl-Rest gewandert ist.

48. Erich Benary und Rudolf Schinkopf: Über eine Synthese von Muconsäure-Derivaten.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 9. Dezember 1922.)

Über die Einwirkung von α, β -Dichlor-äthyläther, $CH_2Cl \cdot CH(O C_2 H_5) Cl$, auf Natrium-malonester findet sich unseres Wissens in der Literatur nur eine kurze Äußerung von J. Wislicenus²⁾, der gelegentlich der Untersuchung von Reaktionen des Dichlor-äthers angibt, daß er mit Natrium-malonester reagiert. Über Ausführung und Produkte der Reaktion wird aber ein Aufschluß nicht erteilt. Wie wir fanden, verläuft die Reaktion in Äther leicht und glatt. In alkoholischer Lösung ist die Umsetzung nicht ausführbar, weil hier der Dichlor-äther lediglich, wie gelegentlich festgestellt wurde, Chlor-acetal³⁾ ohne Beteiligung des Malonesters liefert. Bei der Reaktion in Äther wurden zwei flüssige, durch fraktionierte Destillation leicht trennbare Verbindungen isoliert, deren Mengenverhältnis stark von dem des angewandten Malonesters und Dichlor-äthers, sowie von der Temperatur abhängt. Die eine niedriger siedende war chlorhaltig

¹⁾ A. 180, 325 [1876]. ²⁾ A. 226, 262 [1884].

³⁾ Lieben, A. 146, 193 [1868].