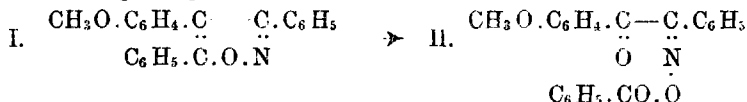


daß man durch Auskochen mit Aceton oder auch durch nicht allzu langes Erhitzen mit Alkohol unter Druck den gewöhnlich angegebenen Schmp. des α -Dioxims (237⁰) noch in die Höhe treiben kann. Daß das nach Atack vorbehandelte Präparat sich besonders zur Darstellung ganz reinen α -Dioxims eignet, dürfte auf dessen feine, das Auskochen besonders wirksam machende Verteilung zurückzuführen sein. Das Benzoylderivat des » δ -Dioxims« wurde ebenfalls nach Atacks Angaben dargestellt. Das Rohprodukt schmolz unscharf bei 180–190⁰, schon durch einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol aber wurde nahezu der Schmelzpunkt des reinen Dibenzoyl- α -dioxims erreicht. Das Nickelsalz des δ -Dioxims, auf dessen Verschiedenheit von der Nickelverbindung des α -Dioxims Atack und Whinyates besonderen Wert legen, haben wir auch dargestellt. Es ist in der Tat, wenn die Darstellung in natron-alkalischer Lösung erfolgt, ein wenig brauner gefärbt, als das kupferrote Nickelsalz des α -Dioxims, aber der etwas unreine Farbton erklärt sich leicht daraus, daß auch das » δ -Dioxim«, das ja nicht gereinigt werden kann, nicht ganz rein weiß ist. Bei Verwendung alkoholischer Lösungen konnten wir überhaupt keinen Farbunterschied feststellen. All die kleinen Abweichungen in den Eigenschaften des » δ -Dioxim-nickels« von denen des α -Dioxim-nickels erklären sich ungezwungen durch die Annahme einer geringen Verunreinigung im ersteren Salz.

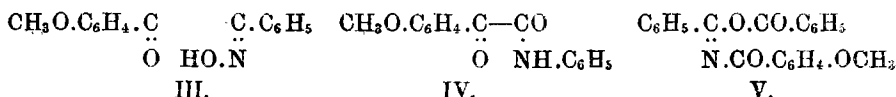
47. Jakob Meisenheimer und Hans Lange¹⁾: Zur Kenntnis der Beckmannschen Umlagerung (III).

[Aus d. Chem. Instituten d. Universitäten Greifswald u. Tübingen.
Eingegangen am 3. Dezember 1923.]

Ebenso wie das α, β, γ -Triphenyl-isoxazol²⁾ läßt sich auch das α, γ -Diphenyl- β -anisyl isoxazol (I) durch Oxydation mit Ozon unter Ringöffnung aufspalten; das gebildete Benzoyl-4'-methoxy-benzil-7 oxim muß einerseits seiner Entstehung nach die in Formel II aufgezeichnete *syn*-Konfiguration besitzen und andererseits, wenn die in der ersten Mitteilung entwickelten Ansichten über die Beckmannsche Umlagerung allgemeine Gültigkeit haben, sich durch Beckmannsche Umlagerung als der β -Reihe zugehörig erweisen lassen.



Von den beiden theoretisch möglichen 4'-Methoxy-benzil-7 oximen ist eins vor Jahren von J. Meisenheimer und L. Jochelson³⁾ dargestellt worden. Es liefert in Pyridin-Lösung mit Benzoylchlorid ein Benzoylderivat, das mit dem durch oxydative Aufspaltung des α, γ -Diphenyl- β -anisyl-isoxazols erhaltenen Stoff II identisch ist. Durch Behandlung mit Phosphorpentachlorid wird das Oxim (III) in Anisoyl-ameisensäure anilid (IV) umgelagert; es ist demnach als β 4' Methoxy-benzil-7 oxim zu bezeichnen.



Das entsprechende α -Oxim läßt sich aus dem *p*-Methoxy-des oxy-benzoin von Meisenheimer und Jochelson⁴⁾ durch Einwir-

¹⁾ vergl. Dissertation von Hans Lange, Tübingen 1924.
²⁾ B. 54, 3207 [1921]. ³⁾ A. 355, 282 [1907]. ⁴⁾ A. 355, 291 [1907]

kung von Natrium-äthylat und Amylnitrit⁵ in normaler Reaktion gewinnen, am besten aber erhält man es aus dem 4'-Methoxy-benzil-7-oxim 7'-7'-dimethylacetal⁶) durch Kochen mit Eisessig. Durch diese Reaktion ist zugleich das genannte Acetal-oxim als der α -Reihe zugehörig erwiesen; die früher nachgewiesene Umwandlung des Acetal-oxims in das β -Oxim⁷ durch konz. Salzsäure ist demnach auf eine Umlagerung zurückzuführen. Die beiden *p*-Methoxy-benzil-oxime entsprechen nicht nur, wie oben gezeigt, in ihren Bildungsweisen, sondern auch in allen ihren Reaktionen den Oximen der einfachen Benzil-Reihe. Das α -Oxim läßt sich leicht in das β -Oxim umlagern; die Acylderivate zeigen die gleichen merkwürdigen Unterschiede bei der Verseifung wie die der gewöhnlichen Benzil-monoxime: beide Acetyl- und das β -Benzoylderivat liefern glatt das Oxim zurück, das α -Benzoylderivat dagegen zerfällt schon mit kalter Natronlauge in Benzonitril, Benzoe- und Anissäure. Es wurde daher dafür zunächst ebenfalls die Isobenzamid-Formel V in Betracht gezogen; deren Unrichtigkeit ergab sich aber in diesem Falle daraus, daß dieselbe Substanz auch aus dem ohne Zweifel normal konstituierten Benzoylderivat des α -Acetal-oxims durch Abspaltung der Acetalgruppen mit kaltem Eisessig hervorgeht. Über die Umwandlung in die Dioxime wird in einer späteren Mitteilung berichtet werden.

Beschreibung der Versuche.

β -4'-Methoxy-benzil-7-oxim (III)

wurde nach den Angaben von J. Meisenheimer und L. Jochelson⁸ aus 4'-Methoxy-7-nitro-stilben gewonnen. Zur Reinigung eignet sich Schwefelkohlenstoff besonders gut, da es darin verhältnismäßig schwer löslich ist und rasch und leicht auskrystallisiert. Es entsteht ferner aus dem α -Oxim (vergl. u.) beim Stehen mit kalter konz. Salzsäure; durch stundenlanges Kochen mit Natronlauge und Erhitzen mit Alkohol im Rohr auf 100–120° wird es nicht verändert. Zwecks Durchführung der Beckmannschen Umlagerung werden 2 g des reinen bei 130–131° schmelzenden Oxims in 60 ccm absol. Äther gelöst und unter Kühlung mit fließendem Wasser mit 2 g (1.2 Mol.) Phosphorpentachlorid versetzt. Nach 20 Min. gießt man von der geringen Menge ungelösten Phosphorpentachlorids ab, schüttelt die gelbe ätherische Lösung mit überschüssiger Sodalösung und trocknet mit geglühtem Natriumsulfat. Nach Abdampfen des Äthers im Vakuum verbleibt eine beim Anreiben sofort erstarrende Substanz (1.2 g), die sich zwischen 98° und 103° bis auf Spuren verflüssigt. Durch Umlösen aus 10 ccm Alkohol gewinnt man 1.1 g feine, gelbe Nadeln, deren Schmp. nach nochmaligem Umkrystallisieren bei 106–107° konstant wird.

0.1457 g Sbst.: 0.3779 g CO₂, 0.0388 g H₂O. 0.1529 g Sbst.: 7.6 ccm trockner N 12°, 722 mm.).

C₁₅H₁₃O₃N (255.2). Ber. C 70.59, H 5.09, N 5.50. Gef. C 70.76, H 5.28, N 5.66.

Die Substanz ist reines Anisoyl-ameisensäure-anilid (IV), wie durch Vergleich und Mischprobe mit einem synthetisch hergestellten Präparat sichergestellt wurde. Als Nebenprodukt treten Anissäure und Anisoyl-ameisensäure auf.

⁵ L. Claisen, B. 20, 656 [1887]; V Meyer und L. Oelkers, B. 21, 1304 [1888].

⁶ A. 355, 286 [1907]

⁷) A. 355, 289 [1907]

⁸) A. 355, 289 [1907].

Zur Synthese des Anisoyl-ameisensäure-anilids machten wir uns die von E. Beckmann und A. Köster⁹⁾ beim Benzoyl-ameisensäure-anilid gemachten Erfahrungen zu Nutze und beschritten von vornherein den Weg, der über das Anilinsalz der Anisoyl-ameisensäure führt. Anisoyl-ameisensäure wurde durch Verseifung des Anisoyl-cyanids¹⁰⁾ mit konz. Salzsäure in ziemlich schlechter Ausbeute gewonnen. Wir erhielten aus 5 g Cyanid nur etwa 1 g nahezu reine, bei 90–92° (statt 93°) schmelzende Säure, die Hauptmenge (3 g) war in das Säure-amid umgewandelt, das wir indessen im Gegensatz zu den Angaben Mauthners in Äther schwer löslich fanden. Die Anisoyl-ameisensäure ist recht unbeständig und spaltet schon beim Kochen mit Benzol Kohlenoxyd ab; wir haben sie durch vorsichtiges Lösen in 50° warmem Benzol umkrystallisiert.

0.6 g der so gewonnenen Ketonensäure wurden in wenig Benzol gelöst und langsam 0.6 ccm Anilin zugetropft. Sogleich begann die Bildung eines reichlichen, farblosen Niederschlags, der nach einigen Minuten abgesaugt und getrocknet wurde. Ausbeute 0.55 g Anilinsalz. Dieses wurde in 20 ccm absol. Äther gelöst und mit überschüssigem Phosphorpentachlorid 20 Min. geschüttelt. Vom festen Rückstand wurde abgossen und die klare Flüssigkeit mit Sodalösung gewaschen. Nach Verdampfen der getrockneten Äther-Lösung unter vermindertem Druck blieb eine feste, hellgelbe Masse zurück, die durch vorsichtiges Umkrystallisieren aus warmem Alkohol in citronengelben, in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslichen Nadeln (0.35 g) vom Schmp. 106–107° erhalten wurde.

0.1572 g Sbst.: 7.9 ccm trockner N (12°, 724 mm).

$C_{15}H_{13}O_3N$ (255.2). Ber. N 5.50. Gef. N 5.73.

Benzoyl- β -4'-methoxy-benzil-7-oxim (II).

Die Benzoylierung des β -4'-Methoxy-benzil-7-oxims erfolgt genau nach der für β -Benzil-monoxim gegebenen Vorschrift¹¹⁾. Aus 5 g Oxim erhält man beim Eingießen der Pyridin-Lösung in verd. Schwefelsäure ein hellbraunes Öl, das rasch zu einer erst klebrigen, dann harten Masse erstarrt; 6.9 g vom Schmp. 93°. Durch 2-maliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol steigt der Schmp. auf 95.5–96.5°.

0.1840 g Sbst.: 0.4943 g CO_2 , 0.0809 g H_2O . — 0.1937 g Sbst.: 6.82 ccm trockner N 23°, 764 mm).

$C_{22}H_{17}O_4N$ (359.3). Ber. C 73.52, H 4.77, N 3.90. Gef. C 73.29, H 4.92, N 4.08.

Die Benzoylverbindung ist in etwa 3 Tln. siedendem Methylalkohol löslich, viel schwerer in kaltem und krystallisiert daraus in derben, prismatischen, farblosen Tafeln. Zwecks Feststellung der Verseifungsprodukte wurden 2.5 g mit überschüssiger, mäßig konz. Natronlauge einige Minuten auf 40° erwärmt, wobei der größte Teil der Substanz bereits in Lösung ging, der Rest löste sich bei mehrstündigem Stehen bei Zimmer-temperatur. In die dann klare, gelbe Lösung wurde nach Verdünnen mit Wasser Kohlensäure eingeleitet, wodurch 1.6 g reines β -Monoxim ausgefällt wurden; das Filtrat schied auf Zusatz von Salzsäure 0.75 g Benzoesäure vom Schmp. 121° in glitzernden Nadeln ab.

Acetyl- β -4'-methoxy-benzil-7-oxim.

Gleiche Gewichtsmengen β -Oxim und Acetanhydrid werden miteinander aufgeköcht und die entstandene Lösung nach Zusatz der mehrfachen Menge Wasser kurze Zeit zur Zerstörung des Acetanhydrids weiter erhitzt. Das ausgefallene Öl erstarrt nach dem Erkalten allmählich, wesentlich rascher beim Anreiben der halbfesten Masse mit Methylalkohol. Das Pro-

⁹⁾ A. 274, 11 [1893].

¹⁰⁾ F. Mauthner, B. 42, 190 [1909].

¹¹⁾ B. 54, 3212 [1921].

dukt ist nahezu rein, die Ausbeute fast quantitativ. Zur völligen Reinigung genügt einmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol.

0.1133 g Sbst.: 0.2858 g CO₂, 0.0524 g H₂O. — 0.1383 g Sbst.: 6.1 ccm trockner N (24°, 736 mm).

C₁₇H₁₅O₄N (297.2). Ber. C 68.67, H 5.09, N 4.71. Gef. C 68.82, H 5.18, N 4.91.

Das acetylierte Oxim bildet derbe, bei 85—86° schmelzende Krystalle, die bei längerem Liegen an der Luft einen schwach rosafarbenen Schimmer annehmen, und ist in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Beim Erwärmen mit wäßriger Natronlauge liefert es das β-Oxim zurück.

α-4'-Methoxy-benzil-7-oxim

wurde nach zwei verschiedenen Verfahren gewonnen.

a) Aus *p*-Methoxy-desoxybenzoin, C₆H₅.CH₂.CO.C₆H₄.OCH₃: Letztere Substanz wurde sowohl nach den Angaben von J. Meisenheimer und L. Jochelson¹²⁾ wie nach dem Verfahren von H. Jörländer¹³⁾ dargestellt, in beiden Fällen mit gleich gutem Erfolg. Als Krystallisationsmittel ist Äthylalkohol besser geeignet als Methylalkohol, weil der Unterschied im Lösungsvermögen in der Hitze und in der Kälte größer ist. Unabhängig von der Darstellungsweise und dem Lösungsmittel krystallisiert das Keton meist der Beobachtung von Meisenheimer und Jochelson entsprechend in feinen oder derben Nadeln, seltener in Blättern, wie Jörländer angibt; die Behauptung Jörländers, daß die Angabe der erstgenannten Autoren falsch sei, entbehrt also der Begründung. Die Umwandlung in Methoxy-benzilmonoxim gelingt nach der Claisenschen Methode¹⁴⁾, die von V. Meyer und L. Oelkers¹⁵⁾ bereits zur Darstellung des α-Benzilmonoxims aus dem gewöhnlichen Desoxybenzoin angewandt wurde:

2 g Keton werden in 20 ccm absol. Alkohol aufgenommen und mit einer Lösung von 0.25 g Natrium in 8 ccm absol. Alkohol versetzt. Dazu gibt man unter Kühlung mit Eiswasser 1.5 g Amylnitrit in kleinen Portionen. Die Flüssigkeit färbt sich rotgelb; sie wird nach 24-stdg. Stehen bei 0° mit 60 ccm 10-proz. Natronlauge verdünnt und unter Kühlung mit Kohlendioxyd gesättigt. Unter Entfärbung der anfangs intensiv gelben Lösung fällt ein hellgelbes Öl, das nach dem Aufnehmen in Äther, Trocknen und Abdampfen des Äthers im Vakuum beim Anreiben mit Methylalkohol erstarrt; 1.7 g vom Schmp. 85—88°. Durch 2-maliges Umkrystallisieren aus 20 ccm Schwefelkohlenstoff erhält man die Substanz völlig rein.

0.1217 g Sbst.: 0.3151 g CO₂, 0.0563 g H₂O. — 0.1529 g Sbst.: 7.6 ccm trockner N (10°, 722 mm).

C₁₅H₁₃O₃N (255.2). Ber. C 70.59, H 5.09, N 5.50. Gef. C 70.63, H 5.18, N 5.70.

Feine, rein weiße Nadeln vom Schmp. 87.5—89°. Aus dem Filtrat der Kohlensäure-Fällung können 0.1 g unreine Anissäure isoliert werden; ihre Menge wächst erheblich, wenn man die Einwirkung des Amylnitrits nicht bei 0°, sondern bei höherer Temperatur vor sich gehen läßt. Trotz genauester Einhaltung der Bedingungen führte die Methode nicht immer so glatt zum Ziel, wie oben angegeben, sondern häufig entstanden Gemische von α- und β-Monoxim, die sich durch Schwefelkohlenstoff trennen ließen (das β-Oxim ist wesentlich schwerer löslich). Daher verdient die gleich zu beschreibende zweite Methode der Darstellung des α-Oxims entschieden den Vorzug.

b) Aus α-4'-Methoxy-benzil-7-oxim-7'.7'-dimethylacetal: Das Acetal wird mit der 4-fachen Menge Eisessig 6—8 Min. auf dem Wasserbade erwärmt, wobei rasch klare Lösung eintritt. Die Lösung bleibt noch 15—20 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen und wird dann in dünnem Strahl in Eiswasser gegossen. Das

¹²⁾ A. 355, 291 [1907].

¹³⁾ B. 50, 415 [1917].

¹⁴⁾ B. 20, 656 [1887].

¹⁵⁾ B. 21, 1304 [1888].

Oxim scheidet sich als voluminöser, weißer Niederschlag in fast quantitativer Ausbeute und so gut wie völlig rein aus. Es schmilzt bei 88—89°, der Schmp. liegt also tiefer als der des β -Oxims (130—131° im Gegensatz zu den Monoximen des einfachen Benzils (α : 138°, β : 114°). Es ist in allen üblichen Lösungsmitteln leicht löslich, schwer nur in Petroläther und verhältnismäßig schwer auch in Schwefelkohlenstoff; die Löslichkeit ist immer größer als die des β -Oxims, was deshalb besonders hervorzuheben sei, weil die Verhältnisse bei den Monoximen des gewöhnlichen Benzils gerade entgegengesetzt liegen. In Ätzalkalien löst es sich leicht mit gelber Farbe, in der Intensität der Färbung der alkalischen Lösungen war zwischen dem α - und dem β -Oxim kein Unterschied¹⁶⁾ festzustellen. Durch 24-stdg. Stehen mit der 20-fachen Menge konz. Salzsäure bei Zimmertemperatur wird das α -Oxim vollständig in das β -Oxim umgewandelt, ebenso durch 10-stdg. Erhitzen mit der 7-fachen Menge Alkohol auf 90—100°.

Acetyl α -4'-methoxy-benzil-7-oxim.

1. Acetylierung mit Essigsäure-anhydrid wie beim β -Oxim: Das Rohprodukt erstarrt sehr rasch und ist nach einmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol rein. 2. In Pyridin-Lösung: 3 g α -Oxim werden in 10 ccm Pyridin gelöst, auf —10° gekühlt und mit 1.5 g ebenfalls vorgekühltem, frisch destilliertem Acetylchlorid versetzt. Das Reaktionsgemisch, in dem sich eine feste, weiße Masse abgeschieden hat, bleibt über Nacht bei 0° stehen und wird dann in eiskalte verd. Schwefelsäure gegossen. Das rasch erstarrende Öl wird aus Methylalkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute ist nach beiden Methoden gleich gut.

0.1517 g Sbst.: 0.3808 g CO₂, 0.0707 g H₂O. 0.1091 g Sbst. 4.8 ccm trockner (23°, 739 mm).

C₁₇H₁₅O₃N (297.2) Ber. C 68.67 H 5.09, N 4.71. Gef. C 68.48, H 5.22, N 4.93.

Derbe, farblose Krystalle vom Schmp. 133—134°, in den üblichen organischen Lösungsmitteln in der Kälte wenig, in der Hitze ziemlich leicht löslich; die Löslichkeit ist geringer als die des Acetylderivates des β -Oxims. Durch kurzes Erwärmen mit Natronlauge wird es glatt zum zugehörigen Oxim verseift.

Benzoylierung des α -4'-Methoxy benzil-7-oxims.

1. Die Benzoylierung in Pyridin-Lösung wird wie beim β -Oxim vorgenommen. Das mit Wasser gründlich ausgewaschene und alsdann farblose Rohprodukt wird aus Methylalkohol umkrystallisiert. 2. 3 g α -Oxim werden mit der berechneten Menge Benzoesäure-anhydrid einige Minuten auf 40—50° erwärmt, die klare Schmelze mit 50 ccm Wasser versetzt und noch $\frac{1}{4}$ Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Das nach dem Erkalten erstarrte Öl wird mit Methylalkohol angerieben, ausgewaschen und aus dem gleichen Lösungsmittel umkrystallisiert. Das Produkt ist mit dem nach der 1. Methode gewonnenen identisch. Die Ausbeuten sind fast quantitativ.

0.1230 g Sbst.: 0.3315 g CO₂, 0.0542 g H₂O. — 0.1851 g Sbst.: 6.8 ccm trockner N (13°, 721 mm).

C₂₂H₁₇O₄N (359.3) Ber. C 73.52, H 4.77, N 3.90. Gef. C 73.52, H 4.93, N 4.16.

Feine, weiße Nadeln vom Schmp. 137.5—138.5°. In Methylalkohol sind sie in der Kälte kaum, in der Hitze ziemlich leicht löslich; sie sind in allen Lösungsmitteln schwerer löslich als das Benzoylderivat des β -Oxims.

Verhalten bei der Verseifung: 4 g werden in 100 ccm heißem Alkohol gelöst, mit 25 ccm Wasser und dann 50 ccm 2-n. Natronlauge versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich beim Zugeben der Natronlauge schwach gelb. Beim weiteren Verdünnen

¹⁶⁾ vergl. dazu J. Meisenheimer, B. 54. 3213 Anm. [1921].

mit 300 ccm Wasser tritt eine Trübung auf, welche durch Einleiten von Kohlendioxyd keine Vermehrung erfährt. Die Trübung wird durch Ausschütteln mit Äther gesammelt, die Äther-Lösung zur Entfernung des Alkohols mit Wasser ausgewaschen, getrocknet und der Äther abdestilliert. Es hinterbleibt ein charakteristisch nach Benzotrinitril riechendes Öl, welches durch Kochen mit Natronlauge in Ammoniak und Benzoesäure zerlegt wird (erhalten roh 1.1 g Benzoesäure vom Schmp. 120°). Die nach Ausschütteln des Benzotrinitrils verbleibende alkalische Lösung wird mit Salzsäure angesäuert und erneut ausgeäthert. Nach Trocknen und Verdampfen des Äthers hinterbleibt eine feste, weiße Masse, die durch fraktionierte Krystallisation aus Benzol und Petroläther in Anissäure (1.3 g) und Benzoesäure (1.1 g) getrennt werden kann.

Methyl- α -4'-methoxy-benzil-7-oxim.

5 g α -Oxim werden mit 20 ccm Methylalkohol, 6.5 ccm 30-proz. methylalkoholischem Kali und 12 g Methyljodid $\frac{3}{4}$ Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Die dann neutral reagierende Flüssigkeit wird in Wasser gegossen, das abgeschiedene Öl in Äther aufgenommen und der erstarrte Rückstand des Ätherauszugs aus Methylalkohol umkrystallisiert; Ausbeute 85—90% d. Th.

0.1293 g Sbst.: 0.3375 g CO₂, 0.0664 g H₂O. — 0.1523 g Sbst.: 7.3 ccm trockner N (24°, 730 mm).

C₁₆H₁₅O₃N (269.2). Ber. C 71.35, H 5.62, N 5.20. Gef. C 71.21, H 5.75, N 5.36.

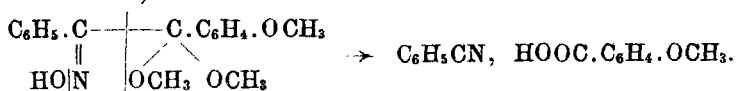
Der Methyläther krystallisiert in durchsichtigen, farblosen Tafeln vom Schmp. 62—63°; er ist leicht löslich in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Durch mehrstündiges Erhitzen mit konz. Salzsäure wandelt er sich in Methyl- β -4'-methoxy-benzil-7-oxim um. Der gleiche α -Methyläther wird auch erhalten, wenn man Methyl- α -4'-methoxy-benzil-7'.7'-dimethylacetal mit der 5-fachen Menge Eisessig 5—10 Min. auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Eingießen der erkalteten Lösung in Eiswasser fällt der Methyläther sofort rein aus.

Über das α -4'-Methoxy-benzil-7-oxim-7'.7'-dimethylacetal.

Wie bei den Monoximen des einfachen Benzils, so ist auch bei den hier untersuchten Derivaten des Methoxy-benzils die β -Form die beständigere. Gerade entgegengesetzt aber ist die Beständigkeit der entsprechenden Acetal-oxime. Für die einzig bekannte Form des Benziloxim-dimethylacetals ist schon früher¹⁷⁾ bewiesen, daß sie der α -Reihe angehört. Für das 4'-Methoxy-benzil-7-oxim-7'.7'-dimethylacetal ergibt sich der gleiche Schluß aus der Tatsache, daß es ebenso wie sein Methyläther und Benzoylderivat mit Eisessig unter Verseifung der Acetalgruppe in das α -Oxim (bzw. dessen Derivate) übergeht. Zum selben Ergebnis führt sein Verhalten bei der Beckmannschen Umlagerung. Leider läßt sich diese wegen der Schwerlöslichkeit des Acetal-oxime in Äther nicht wie üblich mit Phosphorpentachlorid in ätherischer Lösung durchführen, wohl aber gelingt sie mit Beckmannschem Gemisch: 1 Tl. Acetal-oxim wurde in 10 Tln. Eisessig in gelinder Wärme gelöst, mit 2 Tln. Essigsäure-anhydrid versetzt und die eisgekühlte Flüssigkeit mit Chlorwasserstoff gesättigt. Schon dabei krystallisierte eine geringe Menge Anissäure aus. Nach 5-tägigem Stehen wurde in überschüssige Sodalösung eingegossen usw. Als einzige Reaktionsprodukte wurden Benzotrinitril und Anissäure isoliert. Offenbar wird durch den Eisessig zunächst die Verseifung der Acetalgruppe bewirkt,

¹⁷⁾ J. Meisenheimer und F. Heim, A. 355, 272 [1907]; natürlich ist die dort angenommene Raumformel (*syn*-) nunmehr in ihr Gegenteil (*anti*-) zu verkehren.

und das gebildete α -Oxim erleidet sodann die Beckmannsche Umlagerung zweiter Art¹⁸⁾:



Alle Versuche, das α -Acetal-oxim in eine stereoisomere Form umzuwandeln, waren erfolglos. Die Beständigkeit gegen Alkali ergibt sich aus der Darstellungsweise, Säuren sind wegen der so leicht eintretenden Verseifung der Acetylgruppe nicht anwendbar. Beim Erhitzen mit absol. Alkohol im Rohr auf 100° bleibt es unverändert, mit wäßrigem Alkohol tritt allmähliche Verseifung zu einem Gemisch von α - und β -Oxim ein. Bei 12-stdg. Erhitzen mit Wasser auf 120—140° entsteht β -Oxim, Benzoxim und Anissäure.

Benzoyl- α -4'-methoxy-benzil-7-oxim-7,7'-dimethyl-acetal.

Die Benzoylierung des Acetal-oxims gelingt nur bei Verwendung eines großen Überschusses von Benzoylchlorid: 4 g Acetal-oxim werden in etwa 35 ccm Pyridin gelöst und unter Eiskühlung mit Benzoylchlorid versetzt, wobei vorübergehend geringe Krystallabscheidung stattfindet. Die allmählich rot werdende Lösung bleibt 5 Tage stehen. Trägt man nun das dickflüssige, dunkelrote Reaktionsgemisch in kalte verd. Schwefelsäure ein, so fällt ein bald zu einer harten Masse erstarrendes Öl. Die Masse wird nach Entfernung der Mutterlauge zerkleinert, gründlich mit Wasser ausgewaschen und getrocknet. Schmp. des Rohprodukts 80—100°. Das Umkrystallisieren erfordert große Vorsicht. Man erwärmt Portionen von 2 g mit der genügenden Menge Methylalkohol, Aceton oder Benzol eben bis zum Sieden und läßt erkalten. Bei eintägigem Stehen scheiden sich aus der roten Lösung je 0,3—0,4 g farblose Nadeln oder Prismen vom Schmp. 127—128° aus. Aus den Mutterlauge ist durch freiwilliges Verdunsten nur noch wenig (je 0,1 g) reines Material zu isolieren, so daß die Gesamtausbeute 20—30% d. Th. beträgt. Weiteres Umkrystallisieren erhöht den Schmp. nicht.

0.1572 g Sbst.: 0.4087 g CO₂, 0.0836 g H₂O. — 0.2317 g Sbst.: 7.4 ccm trockner N (21°, 758 mm).

C₂₄H₂₃O₅N (405.3). Ber. C 71.08, H 5.72, N 3.46. Gef. C 70.93, H 5.95, N 3.70.

Der Schmp. ist stark von der Art des Erhitzens abhängig. Bei langsamem Anheizen findet man den oben angegebenen Schmp., bei raschem Erhitzen fängt die Substanz bei 128° erst an zu schmelzen und verflüssigt sich bei 134° vollständig. Sie ist in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther leicht löslich und zersetzt sich bei längerem Erwärmen mit Alkohol oder Benzol unter Abspaltung der Benzoylgruppe und Rückbildung des Acetal-oxims. Sehr leicht und vollkommen glatt erfolgt dieselbe Spaltung beim Erwärmen mit verd. Natronlauge. Läßt man dagegen eine kalt bereitete konz. Lösung in Eisessig über Nacht stehen, so tritt Verseifung der Acetalgruppe ein und es krystallisiert ganz reines Benzoyl- α -methoxy-benzil-oxim aus.

α, γ -Diphenyl- β -anisyl-isoxazol (I).

Diese schon von J. Meisenheimer und K. Weibezahn¹⁹⁾ dargestellte Substanz wird in besserer Ausbeute folgendermaßen gewonnen:

¹⁸⁾ A. Werner und A. Piguet, B. 37, 4298 [1904]. ¹⁹⁾ B. 54, 3200 [1921].

10 g 4'-Methoxy-7-nitro-stilben werden mit 100 ccm 50-proz. Natronlauge 3 Stdn. am Rückflußkühler bis fast zum Aufhören der Ammoniak-Entwicklung gekocht. Der gelbe Nitrokörper verwandelt sich rasch in eine bräunliche Masse, welche nach dem Verdünnen der Lösung mit Wasser abgesaugt, gründlich ausgewaschen und schließlich aus heißem Eisessig, in dem sie recht leicht löslich ist, oder aus viel Methylalkohol umkrystallisiert wird; Ausbeute an reinem Material vom Schmp. 189° 75—80% d. Th.

Aufspaltung des Isoxazols mit Ozon.

Die Ozonisierung wurde genau wie die des Triphenyl-isoxazols in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung vorgenommen. Dreimal je 1 g wurden nach der dort gegebenen Vorschrift²⁰⁾ mit Ozon behandelt; die Erscheinungen waren vollkommen analog. Nach der Zerlegung wurden die 3 Portionen vereinigt. Das Waschwasser hinterließ beim Eindampfen eine halb feste, gelbe Masse, aus der etwas Oxalsäure isoliert werden konnte. Als Hauptreaktionsprodukt ergab sich nach Abdampfen der Tetrachlorkohlenstoff-Lösung ein braunes Öl, das nach 8-wöchigem Stehen zum größten Teil krystallisiert war und sich nun gut aus Methylalkohol umkrystallisieren ließ; Ausbeute 1.6 g vom Schmp. 95° (50% d. Th.). Durch nochmaliges Umkrystallisieren stieg der Schmp. auf 95.5—96.5°. Die Mutterlauge enthielt ein braunschwarzes Harz, aus dem sich nichts weiter isolieren ließ.

0.1658 g Sbst.: 0.4457 g CO₂, 0.0738 g H₂O. — 0.2048 g Sbst.: 7.3 ccm trockner N (23°, 763 mm).

C₂₂H₁₇O₄N (359.3). Ber. C 73.52, H 4.77, N 3.90. Gef. C 73.34, H 4.98, N 4.13.

Ein Vergleich mit dem synthetischen Benzoyl-β-4'-methoxybenzil-7-oxim bewies die völlige Identität.

48. Jakob Meisenheimer und Helmut Meis¹⁾: Zur Kenntnis der Beckmannschen Umlagerung (IV).

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

(Eingegangen am 3. Dezember 1923.)

Durch die Aufspaltung der Triaryl-isoxazole mit Hilfe der Ozon-Oxydation ist die Konfiguration der Benzil-monoxime eindeutig festgelegt und somit gezeigt, daß bei diesen Oximen die Beckmannsche Umlagerung in einem der seither üblichen Auffassung gerade entgegengesetzten Sinne sich abspielt²⁾. Man wird zwar danach einen analogen Verlauf dieser Umlagerung auch in allen anderen Fällen für wahrscheinlich erachten, aber es trotzdem für erwünscht halten, auch noch bei anderen Oximen und wozüglich nach anderen Methoden den räumlichen Aufbau zu bestimmen und mit den Produkten der Beckmannschen Umlagerung in Beziehung zu setzen. Bei einer Durchsicht der Literatur findet man eine ganze Anzahl von Beispielen, besonders bei o-substituierten Benzophenonoximen, die als Stütze der neuen Auffassung herangezogen werden können.

²⁰⁾ B. 54, 3211 [1921].

¹⁾ vergl. Dissertation von H. Meis, Greifswald 1922.

²⁾ Die Möglichkeit, daß die ursprüngliche, von A. Hantzsch, B. 24, 13 [1891], eingeführte Betrachtungsweise der Beckmannschen Umlagerung falsch sei, ist öfter erörtert worden, vergl. z. B. P. Pfeiffer, Ph. Ch. 48, 62 [1904]; H. Bucherer Lehrbuch der Farbenchemie, Leipzig 1914, S. 202.