

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 wemöglich 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.

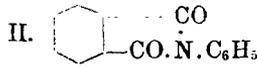
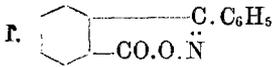
²⁰⁾ B. 54, 3211 [1921].

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.

Eine Reihe solcher von uns neu bearbeiteter Reaktionen soll im Folgenden besprochen werden.

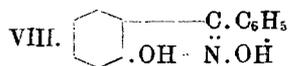
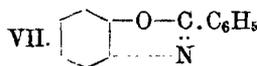
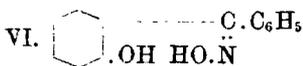
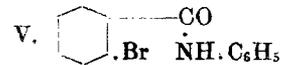
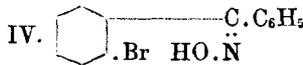
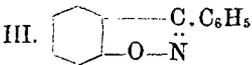
Die *o*-Benzoyl-benzoesäure bildet mit Hydroxylamin ein Oxim-anhydrid, das nur der Formel I entsprechen kann. Die gewöhnlichen



Agenzien der Beckmannschen Umlagerung (Phosphorpentachlorid, Acetylchlorid usw.) sind auf dieses Oxim-anhydrid ohne Einwirkung, durch konz. Schwefelsäure aber wird es in Phthalanil (II) umgelagert, d. h. es tauscht der Oximido-Sauerstoff mit der gegenüber stehenden Phenylgruppe den Platz. Der Reaktionsverlauf spricht also für die neue Auffassung der Beckmannschen Umlagerung, doch ist der Schluß nicht zwingend, da es leider nicht gelingt, ein stereoisomeres Oxim der Benzoyl-benzoesäure darzustellen, welches natürlich kein inneres Anhydrid bilden dürfte und sich in anderem Sinne umlagern müßte. A. Hantzsch und A. Miolati³⁾, welche die Umsetzung zuerst studiert haben, deuten denn auch die Reaktion, um sie mit dem von ihnen angenommenen Verlauf der Beckmannschen Umlagerung in Einklang zu bringen, in der Tat so, daß die konz. Schwefelsäure in erster Phase nach Öffnung des Anhydrid-Rings die Umlagerung des Oximido-Hydroxyls aus der *syn*- in die *anti*-Form veranlasse.

o-Chlor- und *o*-Brom-benzophenon-oxim⁴⁾ spalten beim Erwärmen mit starker Natronlauge Halogenwasserstoff ab und gehen in Phenyl-indoxazen (III) über: Danach wird man geneigt sein, ihnen die *syn*-Formel IV zu geben. Behandlung mit Phosphorpentachlorid in Äther verwandelt sie in *o*-Chlor⁵⁾- bzw. *o*-Brom-benzanilid (V); das Umlagerungsprodukt enthält keine Spur *o*-Chlor(Brom)-anilid der Benzoesäure, das im Sinne der alten Auffassung allein aus Formel IV zu erwarten ist. Die Beweiskraft ist auch hier keine vollständige, weil das isomere *anti*-Oxim sich nicht darstellen läßt, und die Möglichkeit einer der Halogenwasserstoff-Abspaltung vorausgehenden räumlichen Umlagerung nicht vollkommen ausgeschlossen werden kann. Die letztere wird allerdings dadurch sehr unwahrscheinlich, daß nach stundenlangem Erwärmen der *o*-Halogen-benzophenon-oxime mit Natronlauge der noch nicht in das Indoxazen umgewandelte, als schwer lösliches Natriumsalz abgeschiedene Anteil mit Säuren das unveränderte Ausgangsmaterial zurückliefert.

Dem auch nur in einer Form isolierten *o*-Oxy-benzophenon-oxim wird man aus Analogiegründen gleichfalls die *syn*-Formel VI zu-



teilen. Durch Phosphorpentachlorid wird es in Salicylsäure-anilid umgelagert; daneben entstehen Spuren von Anhydro-[benzoyl-*o*-amino-phenol] (VII), das nur aus dem stereoisomeren Oxim entstanden

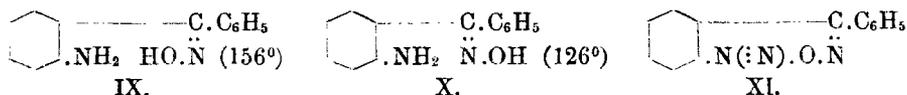
³⁾ Ph. Ch. 11, 747 [1893].

⁴⁾ V. Meyer und R. Cathcart, B. 25, 1498, 3293 [1892].

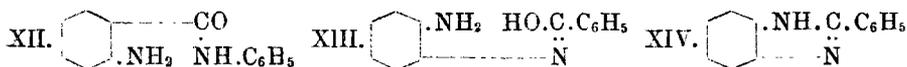
⁵⁾ P. J. Montagne und S. A. Koopal. R. 29, 143 [1910].

sein kann. Die Beckmannsche Umlagerung gibt also in der Hauptsache das Resultat, das nach dem Verhalten der *o*-Halogen-benzophenon-oxime zu erwarten war. Überraschenderweise aber läßt sich das *o*-Oxy-benzophenon-oxim nicht durch Wasser-Abspaltung in das Indoxazen III verwandeln. Wir glauben trotzdem an die Richtigkeit der *syn*-Formel VI und nehmen an, daß die Verhältnisse hier ähnlich liegen wie bei den Benzildioximen⁶⁾, d. h. also, daß gerade die (nicht isolierbare) *anti*-Form VIII infolge Restvalenz-Betätigung des Kern-Hydroxyl-sauerstoffs gegenüber dem Oximido-Stickstoff besonders zur Wasser-Abspaltung neigen müßte. Es ist leicht einzusehen, daß bei den *o*-Halogen-benzophenon-oximen die Voraussetzungen für die Indoxazen-Bildung ganz andere sind.

Von allen für unsere Versuche in Betracht kommenden *o*-substituierten Benzophenon-oximen⁷⁾ ist nur das *o*-Amino-benzophenon-oxim⁸⁾ in zwei stereoisomeren Formen bekannt. Die Raumformeln sind aus dem



Verhalten bei der Diazotierung erschlossen. Das hochschmelzende Oxim (IX) liefert nach F. v. Meyenburg⁹⁾ glatt Phenyl-indoxazen, vermutlich über ein Diazo-anhydrid XI hinweg, das niedrig schmelzende X tut das nicht. Erstere Angabe können wir bestätigen; zur Nachprüfung der letzteren fehlte es uns vorläufig an Material. Durch Phosphorpentachlorid wird das hochschmelzende Oxim, wie unten gezeigt werden wird, in Anthranilsäure-anilid (XII) umgelagert, aus dem niedrig schmelzenden konnten wir bisher keine krystallisierten Produkte erhalten. Beim Erhitzen mit Alkohol im Rohr auf 160—170° erhält man aus dem hoch



schmelzenden Oxim manchmal das niedrig schmelzende¹⁰⁾, bei Gegenwart geringer Mengen Salzsäure aber wird dieses gleich noch weiter in Benzenyl-phenylen-amidin (XIV)¹¹⁾ umgewandelt, welches ohne Zweifel aus Benzoyl-*o*-phenylendiamin (XIII) sekundär entstanden und so als das normale Produkt einer hier sich schon beim Überhitzen mit Alkohol und Spuren von Salzsäure vollziehenden Beckmannschen Umlagerung des Oxims X zu betrachten ist. Die beobachteten Tatsachen sprechen also zugunsten der von uns vertretenen Auffassung vom Verlauf der Beckmannschen Umlagerung; eine volle Beweiskraft wird man ihnen aber erst dann zusprechen, wenn es gelungen sein wird, das äußerst schwer zugängliche niedrig schmelzende Oxim genauer zu untersuchen.

Man konnte vermuten, daß bei den *o*-substituierten Benzophenon-oximen die beiden Stereoisomeren wieder stabil würden, wenn man in beide Kerne einen *o*-Substituenten einführte. In dieser Hoffnung haben wir das Oxim der 2,4-Dimethyl-benzophenon-2'-carbonsäure

⁶⁾ s. die erste der beiden voranstehenden Mitteilungen.

⁷⁾ A. W. Smith, B. 24, 4057 [1891]; A. Hantzsch, B. 25, 2164 [1892].

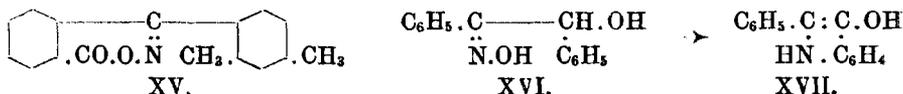
⁸⁾ K. Auwers und F. v. Meyenburg, B. 24, 2383 [1891], 29, 1264 [1896].

⁹⁾ B. 26, 1657 [1893]. ¹⁰⁾ K. Auwers, B. 29, 1265 [1896].

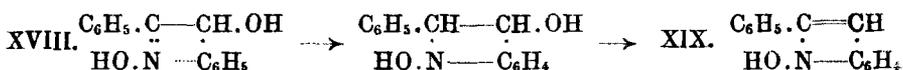
¹¹⁾ K. Auwers und F. v. Meyenburg, B. 24, 2386 [1891].

dargestellt, aber auch in diesem Falle nur eine Form, das Anhydrid XV, erhalten, das in seinem Verhalten genau der methylofreien Verbindung entsprach.

Fassen wir das Ergebnis der Versuche mit den Benzophenon-oximen zusammen, so müssen wir sagen, daß keiner von ihnen endgültig die neue Auffassung der Beckmannschen Umlagerung beweist, daß sie aber doch in ihrer Gesamtheit sehr zu ihren Gunsten sprechen. Es gibt in der Literatur nur eine Tatsache, welche die Konfiguration eines Oxims so festzulegen scheint, daß sie mit der alten Auffassung der Beckmannschen Umlagerung im Einklang steht, nämlich die von E. Fischer und E. Hütz¹²⁾ entdeckte Umwandlung des α -Benzoin-oxims in ein Indol-Derivat unter der Einwirkung von konz. Schwefelsäure. Genannte Autoren formulierten den Vorgang als Übergang von XVI in XVII. Da das β -Oxim, wie auch



wir uns überzeugten¹³⁾, nicht in analoger Weise reagiert, so schien damit die Konfiguration beider Benzoin-oxime eindeutig bestimmt¹⁴⁾; die Raumordnung war die gleiche, zu der auch die Beckmannsche Umlagerung der Benzoin-oxime führte. Bald aber kamen E. Fischer¹⁵⁾ Bedenken, ob der Wasser-Austritt tatsächlich in dem angegebenen Sinne erfolgte. Die Eigenschaften des entstandenen Körpers sprachen mehr für ein *N*-Oxyphenyl-indol (XIX). Für letztere Formel traten auch A. Angeli und F. Angelico¹⁶⁾ ein, wichtiger aber ist, daß L. Kalb und J. Bayer¹⁷⁾ das Phenyl-indoxyl XVII dargestellt und von dem Fischerschen Stoff verschieden gefunden haben. Die Wasser-Abspaltung aus dem α -Benzoin-oxim kann sich demnach nur so vollziehen, daß zunächst eine Anlagerung des einen Benzolkerns an den Oximido-Stickstoff, dessen Hydroxylgruppe ihm abgekehrt ist, erfolgt:



Durch diese veränderte Auffassung des Reaktionsverlaufs wird leicht verständlich, daß weder Desoxybenzoin-oxim noch Phenyl-acet-oxim mit Schwefelsäure ein Indol liefern und daß aus Methyl-benzoin-oxim das gleiche Produkt entsteht wie aus Benzoin-oxim selbst. Aus der eben angestellten Überlegung ergeben sich aber gerade die entgegengesetzten Raumformeln für die Benzoin-oxime, wie sie bisher üblich waren, nämlich XVIII für das α -Oxim und XVI für das β -Oxim. Das Acetyl- β -benzoin-oxim läßt sich zum Acetyl- β -benzil-oxim oxydieren¹⁸⁾.

¹²⁾ B. 28, 585 [1895].

¹³⁾ Wir begnügen uns mit der Feststellung, daß das β -Benzoin-oxim durch konz. Schwefelsäure in einen schwierig krystallisierenden, in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslichen, anscheinend hochmolekularen Stoff umgewandelt wird.

¹⁴⁾ vergl. A. Werner, Lehrbuch der Stereochemie, Jena 1904, S. 250.

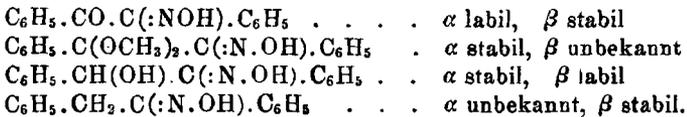
¹⁵⁾ B. 29, 2062 [1896]. ¹⁶⁾ C. 1904, I 1356; 1907, I 732.

¹⁷⁾ B. 45, 2150 [1912].

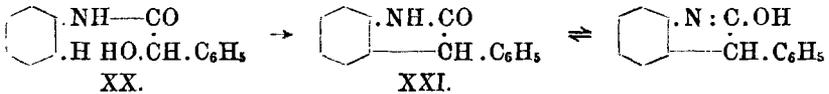
¹⁸⁾ A. Werner und Th. Detscheff, B. 38, 77 [1905].

Dadurch ist die Verbindung zwischen den Benzoin- und den Benzil-oximen hergestellt. Alle Tatsachen, die in beiden Reihen beobachtet sind, stimmen aufs beste überein, stützen sich daher gegenseitig und führen zu den gleichen Raumformeln. Für die Beckmannsche Umlagerung aber steht nunmehr mit Sicherheit fest, daß ihr Verlauf, ebenso wie bei den Benzil-oximen, so auch bei den Benzoin-oximen der in der ersten Mitteilung wiedergegebenen Auffassung entspricht¹⁹⁾.

Für die Oxime der vom Diphenyl-äthan sich herleitenden Ketone ergibt sich folgende Reihe, in der sich vorläufig eine Gesetzmäßigkeit nicht erkennen läßt; unter α -Formen sind dabei diejenigen zu verstehen, welche Phenyl- und Hydroxylgruppe in *syn*-Stellung enthalten:



Im Anschluß an die Versuche über das Verhalten der Benzoin-oxime gegen konz. Schwefelsäure haben wir auch die Stoffe, die durch Beckmannsche Umlagerung aus den stereoisomeren Benzoin-oximen entstehen könnten, Mandelsäure-anilid aus β - und ein Gemenge von Benzamid und Benzaldehyd aus dem α -Oxim, der Behandlung mit konz. Schwefelsäure unterzogen und dabei festgestellt, daß das letztere, wie zu erwarten, dabei nicht verändert wird, während das Mandelsäure-anilid (XX) unter Wasserverlust in ein Phenyl-oxindol (XXI) übergeht:



Beim Anilid sind infolge nebenherlaufender Sulfurierung die Ausbeuten schlecht, quantitativ dagegen beim *p*-Toluid, so daß sich die Methode sehr gut zur Darstellung in 3-Stellung phenylierter Oxindole eignen dürfte. Glykolsäure-anilid kondensiert sich unter ähnlichen Bedingungen nicht zu Oxindol.

Beschreibung der Versuche.

Das Anhydrid des *o*-Benzoyl-benzoesäure-oxims ist von A. Hantzsch und A. Miolati²⁰⁾ und von F. H. Thorp²¹⁾ durch Erwärmen von Benzoyl-benzoesäure mit Hydroxylamin in stark alkalischer Lösung erhalten worden. Derselbe Stoff entsteht langsam in der Kälte, in sehr guter Ausbeute beim 5-stdg. Kochen mit überschüssigem Hydroxylamin-Chlorhydrat und Bariumcarbonat in alkohol. Lösung. Den Schmp. fanden wir etwas höher, bei 163—164°. Andeutungen für das Auftreten eines Isomeren waren bei keinem Verfahren zu beobachten. Durch konz. Schwefelsäure wird es in Phthalanil bzw. dessen Spaltprodukte umgewandelt; wir konnten nach etwa 20—30-stdg. Stehen des Anhydrids mit der 4-fachen Menge konz. Schwefelsäure bis zu 90% d. Th. an Phthalsäure isolieren, während die

¹⁹⁾ Seit Erscheinen der ersten Mitteilung ist von E. Beckmann, O. Liesche und E. Correns, B. 56, 341 [1923], eine Reihe von Versuchen veröffentlicht worden, die von ihnen auch im Sinne meiner Auffassung gedeutet werden.

²⁰⁾ Ph. Ch. 11. 747 [1893]. ²¹⁾ B. 26, 1261, 1795 [1893].

erhältliche Menge Anilin, offenbar infolge Verlusten durch Sulfurierung, geringer war. Dieselben Produkte erhielt F. H. Thorp beim Erhitzen mit konz. Salzsäure auf 130°, sowie beim Erhitzen von *o*-Benzoyl-benzoesäure mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol auf 130°. Auch wir fanden keine Spur des zweiten möglichen Umlagerungsproduktes Benzoyl-anthraniensäure, was die Annahme von Hantzsch und Miolati, daß bei dieser Reaktion zunächst die Umwandlung des einen Stereoisomeren in das andere erfolge, also im Reaktionsgemisch beide möglichen Formen vorhanden seien, sehr wenig wahrscheinlich macht.

Der Äthylester der *o*-Benzoyl-benzoesäure²²⁾ bleibt beim 7-stdg. Kochen mit Hydroxylamin-Chlorhydrat und Bariumcarbonat in Alkohol. Lösung unverändert, beim Erhitzen damit auf 120–130° geht er teilweise in Oxim-anhydrid über, ebenso beim mehrtägigen Stehen mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholisch-alkalischer Lösung in der Kälte. Auch durch Kochen des Oxim-anhydrids mit absol. Alkohol. Salzsäure wird der erwartete Ester der Oximidosäure nicht gebildet. Säuert man die Lösung des Anhydrids in Natronlauge mit Salzsäure an, so läßt sich die Oximidosäure unverändert mit Äther ausschütteln; denn die ätherische Lösung bildet mit Soda das Natriumsalz zurück, während eine ätherische Lösung des Oxim-anhydrids an Sodalösung nichts abgibt. Beim Behandeln der gut getrockneten ätherischen Lösung der Säure aber mit Phosphorpentachlorid entsteht nur Oxim-anhydrid; die Beckmannsche Umlagerung erfolgt nicht.

2.4-Dimethyl-benzophenon-2'-carbonsäure

läßt sich nach F. Meyer²³⁾ in guter Ausbeute erhalten. Die aus Eisessig umkrystallisierte Säure schmilzt bei 143°. Zur Umwandlung in das Oxim werden 5 g mit 4.5 g (3 Mol.) Hydroxylamin-Chlorhydrat, 6 g Bariumcarbonat und 75 ccm Alkohol 4–6 Stdn. gekocht. Man filtriert heiß von den Bariumsalzen ab, beim Erkalten scheidet sich das Oxim-anhydrid (3 g) in würfelförmigen Krystallen ab; durch Einengen der Mutterlauge wird noch 1 g der gleichen Substanz gewonnen, andere Produkte finden sich nicht.

0.2424 g Sbst.: 0.6772 g CO₂, 0.1210 g H₂O. — 0.1575 g Sbst.: 7.8 ccm trockner N (22°, 760 mm).

C₁₆H₁₄O₂N (251.2). Ber. C 76.49, H 5.21, N 5.57. Gef. C 76.22, H 5.58, N 5.73.

Schmp. 133–134° aus Alkohol; schwer löslich in kaltem Alkohol, Äther, Benzol. Ersetzt man das Bariumcarbonat durch die berechnete Menge Ätznatron, so entsteht in sehr guter Ausbeute dasselbe Anhydrid. Umlagerung: 5 g Oxim-anhydrid löst man in 20 ccm konz. Schwefelsäure durch häufiges Schütteln auf. Nach mehreren Stunden gießt man auf Eis, macht alkalisch, treibt das entstandene Amin mit Wasserdampf ab und nimmt es in Äther auf. Der Äther-Rückstand scheidet auf Zusatz von 2.5 ccm Eisessig sofort 0.8 g Krystalle vom Schmp. 70° ab, die sich als 1.2.4-Xylidinacetat erwiesen, denn ein aus reinem 1.2.4-Xylidin und Eisessig hergestelltes Vergleichspräparat zeigte denselben Schmp. (Mischprobe). Kocht man die Mutterlauge davon einige Stunden und gießt dann in Wasser, so erhält man 1 g 1.2.4-Acetylylid²⁴⁾, das nach einmaligem Krystallisieren aus Benzol sofort den richtigen Schmp. 129–130° zeigt. Der Rückstand der Dampfdestillation liefert 1.5 g Phthalsäure.

Methylester: 5 g der Säure werden mit 60 ccm 3-proz. methylalkoholischer Salzsäure 5 Stdn. gekocht, der Alkohol zum großen Teil abdestilliert, der Rest in

²²⁾ H. Plaskuda, B. 7, 987 [1874]. ²³⁾ B. 15, 637 [1882].

²⁴⁾ E. Nölting und S. Forel, B. 18, 2677 [1885].

Wasser gegossen, mit Soda versetzt und ausgeäthert. Die Reinigung erfolgt vorteilhaft durch Vakuum-Destillation; Sdp.₁₀ 209—210°. Das Destillat erstarrt rasch und wird aus Alkohol umkrystallisiert.

0.2378 g Sbst.: 0.6611 g CO₂, 0.1336 g H₂O.

C₁₇H₁₆O₃ (268.2). Ber. C 76.10, H 6.01. Gef. C 75.84, H 6.28.

Derbe, farblose Krystalle, Schmp. 69—70°. Eine Oximierung gelang nicht.

o-Chlor-benzophenon-oxim

ist von P. J. Montagne und S. A. Koopal²⁵⁾ in siedender, stark ätzalkalischer Lösung dargestellt worden. Wir haben das Oxim auch bei Gegenwart von Natronlauge dargestellt, fanden aber den Schmp. bei 133—134° (statt 121°). Dieselbe Substanz entsteht mit guter Ausbeute auch in saurer Lösung, wenn man 10 g Keton mit 9 g Hydroxylamin-Chlorhydrat und 50 ccm Alkohol 3 Stdn. im Rohr auf 130° erhitzt. Das Oxim krystallisiert aus Benzol mit Krystallbenzol, welches an der Luft abgegeben wird; es ist in Alkohol leicht löslich. Durch tagelanges Erhitzen mit starker wäßriger Kalilauge wird es in Phenyl-indoxazen übergeführt. Die Reaktion vollendet sich in 6 Stdn., wenn man 1 g des Oxims mit 20 ccm 30-proz. methylalkoholischem Kali am Rückflußkühler kocht. Verdünnt man dann mit Wasser, so fällt das Indoxazen als rasch erstarrendes Öl in sehr guter Ausbeute aus. Beim Erwärmen des Oxims mit konz. wäßriger Natronlauge scheidet sich ein schwer lösliches Natriumsalz in Nadeln ab. Durch Kochen mit Phosphor-pentachlorid in ätherischer Lösung haben Montagne und Koopal das Oxim in *o*-Chlor-benzoesäure-anilid vom Schmp. 118° umgelagert. Wir stellten fest, daß die Reaktion selbst bei Eiskühlung sehr rasch verläuft, fanden den Schmp. des Anilids etwas tiefer, bei 114°, wie er auch von H. Hübner²⁶⁾ angegeben wird, und isolierten weiterhin als Nebenprodukt eine geringe Menge von Anilin.

o-Brom-benzophenon-oxim

haben schon W. R. Cathcart und V. Meyer²⁷⁾ vergebens in Isomeren darzustellen versucht. Auch wir konnten nur eine Form auffinden. Beim Erwärmen mit konz. Natronlauge scheidet sich neben einem Öl, dem Indoxazen, ein Natriumsalz in schönen Nadeln aus, das in Wasser und Alkohol äußerst leicht löslich ist und daher nur mit Äther gewaschen werden konnte. Zwischen Filtrierpapier scharf abgepreßt, wies es einen etwas zu geringen Natriumgehalt auf (für C₁₃H₉ONBrNa ber. Na 7.7, gef. 7.0); mit Kohlensäure wird daraus das unveränderte Oxim zurückerhalten. — 5 g Oxim wurden in 75 ccm Äther gelöst und unter Eiskühlung mit 6 g Phosphor-pentachlorid versetzt. Nach 10 Min. wurde mit Eiswasser zerlegt, die ätherische Lösung mit Calciumchlorid getrocknet und der Äther abdestilliert. Der Rückstand (5 g) schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 123—124° (Präp. I). Die Substanz ist *o*-Brom-benzoesäure-anilid²⁸⁾, wie die Synthese zeigte:

20 g durch Vakuum-Destillation gereinigtes *o*-Brom-benzoylchlorid werden mit einer Mischung von 30 g Anilin und 30 ccm Benzol 2 Stdn. am Rückflußkühler erwärmt. Nach Zugabe von Natronlauge und Abdestillieren von Benzol und Anilin mit Wasserdampf hinterbleibt ein farbloses, bald erstarrendes Öl, das sehr gut aus Alkohol krystallisiert; Schmp. 123—124° (Präp. II).

²⁵⁾ R. 29, 143 [1910]. ²⁶⁾ A. 222, 194 [1884] ²⁷⁾ B. 25, 3293 [1892].

²⁸⁾ Die Angabe in Beilsteins Handbuch der organischen Chemie, II, 1221 [1896], daß der Schmp. des Anilids der *o*-Brom-benzoesäure bei 141° liege, ist falsch.

I. 0.1454 g Sbst.: 0.3013 g CO₂, 0.0498 g H₂O. — 0.1674 g Sbst.: 7.3 ccm trockner N (22°, 757 mm). — II. 0.1802 g Sbst.: 0.3737 g CO₂, 0.0627 g H₂O. — 0.1993 g Sbst.: 9.0 ccm trockner N (22°, 763 mm).

C₁₃H₁₀ONBr (276.1). Ber. C 56.55, H 3.65, N 5.07.
Gef. » 56.53, 56.58, » 3.83, 3.89, » 5.02, 5.24

In Benzol und Äther wenig löslich, leichter in Alkohol. Durch 2-stdg. Kochen mit konz. methylalkoholischem Kali wird es nur spurenweise verseift.

Wie schon V. Meyer²⁹⁾ angegeben hat, verläuft die Halogenwasserstoff-Abspaltung zum Indoxazen bei der Jodverbindung am leichtesten, bei der Chlorverbindung am langsamsten, wie es der üblichen Reaktionsfähigkeit der Halogene entspricht. Es liegt also kein Grund vor, mit Montagne und Koopal den Widerstand des *o*-Chlor-benzophenon-oxims gegen die Indoxazen-Bildung in der Konfiguration der Oximidgruppe zu suchen.

o-Oxy-benzophenon-oxim

vom Schmp. 133—134° ist von P. Cohn³⁰⁾ aus dem zugehörigen Keton in alkalischer Lösung zuerst dargestellt worden. Wir erhielten dieselbe Substanz bei Gegenwart von Bariumcarbonat in alkohol. Lösung. Den Schmp. fanden wir um 1° höher. Es ist in Alkohol und Äther leicht, in Benzol schwerer löslich und spaltet weder beim kurzen Stehen mit konz. Schwefelsäure, noch beim Erhitzen im Vakuum auf 170° Wasser ab. — 3 g Oxim werden in 100 ccm absol. Äther gelöst und nach Zugabe von 4.5 g Phosphorpentachlorid 10 Min. stehen gelassen. Die Äther-Lösung hinterläßt nach dem Zersetzen mit Eis und Waschen mit Salzsäure einen bald fest werdenden Rückstand, der sich beim Erwärmen zum weitaus größten Teil in verd. Natronlauge auflöst. Aus der Lösung wird durch Kohlendioxyd Salicylsäureanilid (1.9 g) vom Schmp. 133° ausgefällt; die Identität wurde durch Mischprobe mit einem synthetisch³¹⁾ hergestellten Präparat sichergestellt.

Der alkali-unlösliche Anteil (0.1—0.2 g) läßt sich am besten aus Aceton umkrystallisieren und krystallisiert daraus in großen Platten vom Schmp. 100—103°. Nach diesen Eigenschaften liegt die Anhydroverbindung des Benzoyl-*[o*-amino-phenols]³²⁾ vor.

o-Amino-benzophenon-oxim.

3 g nach K. Auwers und F. v. Meyenburg³³⁾ dargestelltes hochschmelzendes Oxim werden in ätherischer Lösung mit 4.5 g Phosphorpentachlorid unter Eiskühlung behandelt. Nach dem Zersetzen mit Eiswasser und Waschen mit Salzsäure ist in der Äther-Lösung so gut wie nichts mehr enthalten. Der salzsaure Auszug wird alkalisch gemacht und ausgeäthert. In den Äther gehen nun etwa 2 g feste Substanz, die sich aus Alkohol umkrystallisieren lassen. Die erste Krystallisation ist reines Anthranilsäureanilid; die Identität wurde durch Mischprobe mit einem synthetischem Präparat³⁴⁾ erwiesen. Aus der Mutterlauge läßt sich neben weiterem Anthranilsäureanilid nur unverändertes hochschmelzendes Oxim gewinnen, ein Beweis, daß der Umlagerung in das Anilid nicht die Bildung des niedrig schmelzenden Oxims vorausgeht.

²⁹⁾ B. 25, 3295 [1892]. ³⁰⁾ M. 17, 109 [1896].

³¹⁾ H. Kupferberg, J. pr. [2] 16, 443 [1877].

³²⁾ A. Ladenburg, B. 9, 1526 [1876]; H. Hübner, A. 210, 385 [1889].

³³⁾ B. 24, 2382 [1891].

³⁴⁾ A. Pictet und A. Gonset, C. 1897, I 413.

β-Phenyl-oxindol.

35 g Mandelsäure-anilid³⁵⁾ werden mit 175 ccm konz. Schwefelsäure übergossen. Es tritt bei Zimmertemperatur bald Lösung ein. Nach 3—5 Stdn. gießt man die schwach braune Flüssigkeit auf Eis, nimmt die ausfallenden weißen Flocken mit Äther auf, trocknet die Äther-Lösung mit Chlorcalcium und verdampft den Äther. Es hinterbleiben 12—14 g Substanz, die nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 185—187° schmelzen.

0.1198 g Sbst.: 0.3508 g CO₂, 0.0548 g H₂O. — 0.1140 g Sbst.: 6.6 ccm trockner N (13°, 752 mm).

C₁₄H₁₁ON (209.2). Ber. C 80.38, H 5.30, N 6.70. Gef. C 79.89, H 5.11, N 6.83.

Farblose, würfelige Krystalle, schwerlöslich in kaltem Alkohol, Benzol, Äther. Beim Erwärmen mit methylalkoholischem Kali gehen sie in Lösung, die Lösung bleibt beim Verdünnen mit Wasser klar und wird durch Säuren gefällt.

5-Methyl-3-phenyl-oxindol.

10 g Mandelsäure-*p*-toluid³⁶⁾ werden mit 50 ccm konz. Schwefelsäure 4 Stdn. stehen gelassen und dann die schwach hellbraune Lösung auf Eis gegossen. Am andern Morgen saugt man ab, wäscht die Fällung durch Verreiben mit Wasser gut aus und trocknet im Vakuum; Ausbeute quantitativ. Zum Umkrystallisieren eignet sich am besten Benzol.

0.1107 g Sbst.: 0.3172 g CO₂, 0.0595 g H₂O. — 0.1198 g Sbst.: 6.9 ccm trockner N (12°, 722 mm).

C₁₆H₁₉ON (223.2). Ber. C 80.69, H 5.87, N 6.28. Gef. C 80.63, H 6.1, N 6.55.

Schneeweiße, kleine Krystalle vom Schmp. 211°, die in Alkohol, Eisessig, Benzol gut, in Wasser nicht löslich sind.

49. Olof Svanberg und Karl O. Josephson: Über α- und β-Formen einiger Monosaccharide.

(Eingegangen am 14. November 1923.)

Nach dem neuerdings veröffentlichten gemeinsamen Vorschlage von A. Wohl und K. Freudenberg »Über die Bezeichnung sterischer Reihen« braucht man nicht länger im Unklaren zu sein, wie die Wahl über die Einreihung eines Zuckers in der *d*- oder *l*-Reihe zu treffen ist. Dagegen scheint uns noch etwas Willkür betreffs der Frage vorhanden zu sein, welche Form eines der *d*- oder *l*-Reihe zugehörigen Zuckers, welcher Mutarotation zeigt, als α- oder als β-Zucker bezeichnet werden soll, und zwar sind wir auf zwei voneinander völlig verschiedenen Wegen zu dieser Auffassung gekommen.

Bisher wurden zu dieser Charakterisierung der verschiedenen Formen eines Zuckers fast ausschließlich die von Hudson aufgestellten Regeln über die Relation zwischen optischer Drehung und Konfiguration benutzt. Dieser Weg zu der vorliegenden Charakterisierung scheint uns wegen ihrer hypothetischen Natur nicht völlig einwandfrei.

Nach den vorwiegend von Böeseken studierten Erscheinungen der gesteigerten oder verkleinerten elektrischen Leitfähigkeit einer Borsäure-

³⁵⁾ C. A. Bischoff und P. Walden, A. 279, 123 [1894].

³⁶⁾ A. 279, 126 [1894].

¹⁾ B. 56, 309 [1923].