

**158. K. v. Auwers und O. Jordan: Über die Oxime
des *o*-Amino-benzophenons und die Beckmannsche Umlagerung.**

(Eingegangen am 14. März 1924.)

Meisenheimer¹⁾ hat bekanntlich festgestellt, daß die Konfiguration der beiden Benzil-monoxime gerade umgekehrt ist, als man bisher angenommen hatte, und hat daraus weiter den Schluß gezogen, daß bei der Beckmannschen Umlagerung nicht die in *cis*-, sondern die in *trans*-Stellung befindlichen Teile des Moleküls ihre Plätze wechseln. Bei der großen theoretischen Bedeutung dieses Befundes erschien es notwendig, die Richtigkeit der neuen Anschauung an weiteren Oximen nachzuprüfen, deren Konfiguration ohne Hilfe jener Umlagerung auf andere Weise zweifelsfrei festgestellt werden konnte. Zu diesen Oximen gehören die beiden *o*-Amino-benzophenon-oxime, die v. Meyenburg und Auwers²⁾ vor längerer Zeit dargestellt haben. Auch Meisenheimer und Meis³⁾ haben sich mit einer dieser beiden Verbindungen beschäftigt und kürzlich darüber berichtet. Unsere Versuche bestätigen das Ergebnis jener Forscher in erwünschter Weise; da sie aber in etwas anderer Art durchgeführt wurden und sich auf beide Isomeren erstrecken, seien sie im Folgenden beschrieben.

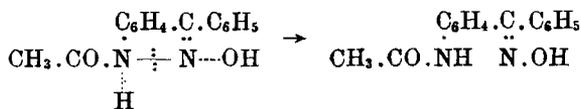
Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf *o*-Amino-benzophenon in Gegenwart von Alkali entsteht ganz überwiegend das Isomere vom Schmp. 156° — im folgenden kurz *h*-Oxim genannt —, das auch aus dem bei 127° schmelzenden *n*-Oxim durch Einwirkung von Lauge erhalten wird. Umgekehrt läßt sich das *h*-Oxim durch Säuren in das *n*-Isomere verwandeln; besonders geeignet hierfür ist Ameisensäure, die schon bei kurzem Kochen die Umlagerung bewirkt.

Nach den von Beckmann⁴⁾ entwickelten Ansichten kommen danach den beiden Oximen folgende Raumformeln zu:



Das ist dieselbe Formulierung, zu der schon v. Meyenburg⁵⁾ auf Grund der von ihm festgestellten Tatsache gelangte, daß nur das *h*-Oxim beim Diazotieren und Verkochen in Phenyl-indoxazen übergeht.

Endlich folgt die Konfiguration der beiden Oxime auch daraus, daß bei der Aufspaltung des 1-Acetyl-3-phenyl-indazols mit Natronlauge das *N*-Acetylderivat des *n*-Oxims (Schmp. 178—180°) entsteht; denn der Vorgang wird sich nach dem Schema:



abspielen, in dem gebildeten Oxim muß also das Hydroxyl der unsubstituierten Phenylgruppe zugewandt sein. An dem räumlichen Bau der beiden Oxime kann demnach kein Zweifel sein.

¹⁾ B. 54, 3206 [1921].

²⁾ E. 24, 2382 [1891], 29, 1264 [1896].

³⁾ B. 57, 289 [1924].

⁴⁾ B. 56, 341 [1923].

⁵⁾ B. 26, 1657 [1893].

Nicht ganz so sicher läßt sich die Konfiguration der Oxime umgekehrt aus ihrer verschiedenen Neigung zur Indazol-Bildung erschließen. Die naheliegende Vermutung, daß nur das h-Oxim zu diesem Ringschluß befähigt sei, trifft nämlich nicht zu; denn beide Isomeren liefern beim Stehen mit Eisessig, der mit Chlorwasserstoff gesättigt ist, ungefähr gleich gute Ausbeuten an Phenyl-indazol. Jedoch wandelt sich das h-Oxim wesentlich rascher um; außerdem zeigen die beiden Körper gegen siedenden Eisessig unterschiedliches Verhalten; denn das n-Oxim wird durch ihn ausschließlich in seine Acetylverbindung vom Schmp. 178—180° verwandelt, während das h-Oxim zum allergrößten Teil in das Indazol übergeht; als Nebenprodukt entsteht eine kleine Menge des eben erwähnten Acetylderivates. Im allgemeinen bestätigten also auch diese Reaktionen die oben festgestellten Raumformeln.

Die Tatsache, daß das n-Oxim unter dem Einfluß von Chlorwasserstoff-Eisessig, wie das Isomere, Indazol bildet, läßt sich nicht durch vorhergehende Umlagerung erklären, da ja Säuren, wie oben bemerkt, in umgekehrter Richtung wirken. Man muß vielmehr annehmen, daß auch in der *anti*-Stellung von Amino- und Hydroxylgruppe unter günstigen Bedingungen eine direkte Wasserabspaltung möglich ist, und eine Betrachtung am Modell bestärkt in dieser Ansicht. Daß die Bedeutung von Ringschließungen für Konfigurationsermittlungen hierdurch geschwächt wird, liegt auf der Hand; wir kommen auf diesen Punkt unten nochmals kurz zurück.

Von den früheren Versuchen her war bekannt, daß das n-Oxim unter verschiedenen Bedingungen, beispielsweise beim Erhitzen mit Alkohol und einigen Tropfen Salzsäure auf 130—140°, leicht in Benzenyl-phenylenamidin übergeht, das seinerseits aus zunächst gebildetem Benzoyl-*o*-phenyldiamin entsteht. Es galt zu entscheiden, ob dieses Produkt einer Beckmannschen Umlagerung unmittelbar aus dem h-Oxim hervorgeht, oder ob dieses sich zuvor in das n-Isomere umlagert.

Zu diesem Zweck haben wir das Verhalten der beiden Oxime gegen Säuren systematisch untersucht und dabei u. a. folgendes festgestellt: Unter den oben angegebenen Bedingungen liefern beide Oxime das Amidin, doch ist das Reaktionsprodukt bei Verwendung von n-Oxim reiner. Genau dasselbe war der Fall, als man die Oxime mit 4—5-proz. Ameisensäure im Rohr auf 140° erhitze. Ging man aber mit der Temperatur nur bis auf 120°, so erhielt man das h-Oxim neben kleinen Mengen *o*-Amino-benzophenon und Benzenylbase größtenteils unverändert zurück, während aus dem n-Isomeren außer geringen Mengen von Keton glatt reine Benzenylbase entstand.

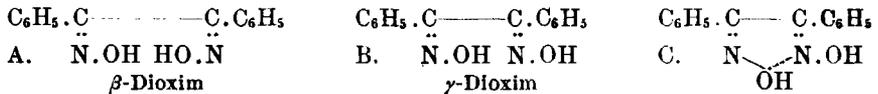
Daraus geht klar hervor, daß diese Base das Umlagerungsprodukt des n-Oxims darstellt, und da inzwischen Meisenheimer und Meis gefunden haben, daß das h-Derivat durch Phosphorpentachlorid in Anthranilsäure-anilid verwandelt wird, sind folgende Umlagerungsschemata bewiesen:



Die Beckmannsche Umlagerung verläuft also bei diesen Oximen im Sinne der Meisenheimerschen Anschauung.

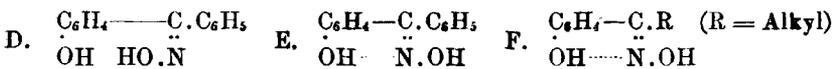
Nachdem dies nunmehr in 2 Fällen — bei den Benzil-monoximen und den hier behandelten Substanzen — mit Sicherheit festgestellt ist, wird

die überzeugende Kraft der anderen von Beckmann und von Meisenheimer untersuchten Beispiele, bei denen vorläufig nur Wahrscheinlichkeitsbeweise vorliegen, verstärkt, und man könnte geneigt sein, die Meisenheimersche Regel als feststehend und allgemein gültig anzusehen, Wir sind jedoch der Ansicht, daß dies verfrüht sein würde, da noch gewichtige Bedenken entgegenstehen. Beispielweise kommt Meisenheimer in folgerichtiger Anwendung seiner Regel zu dem Schluß, daß das β -Benzil-dioxim die *syn*-Form (A) und das γ -Derivat die *amphi*-Form (B) darstelle, obwohl das erstere bei hoher Temperatur unverändert sublimiert,



während das andere samt seinen Derivaten in ausgesprochenem Maße zur Wasserabspaltung neigt. Meisenheimer selber hat früher in Übereinstimmung mit allgemeinen Anschauungen und im Gegensatz zu seiner jetzigen Ansicht stark betont, daß das *syn*-Dioxim am leichtesten Wasser abspalten müsse. Wenn er auch jetzt, nachdem er erkannt hat, daß entsprechend der Ansicht von V. Meyer und Auwers^{5a)} das γ -Dioxim, nicht das β -Derivat, am leichtesten von den 3 Isomeren Anhydrid bildet, an der *syn*-Form für das β -Dioxim festhält und die leichte Wasserabspaltung aus dem γ -Dioxim durch vorausgehende Nebervalenz-Bindung (C) verständlich zu machen sucht, so können wir ihm hierin fürs erste nicht folgen, zumal dabei unerklärt bleibt, warum die *syn*-Form so auffallend beständig sein soll.

Ganz ähnliche Schwierigkeiten liegen bei den Oximen *ortho*-substituierter Benzophenone vor. In den Oximen der *o*-Benzoyl-benzoesäure, des *o*-Chlor- und des *o*-Brom-benzophenons erblickt Meisenheimer *syn*-Formen, weil diese Substanzen unter Abspaltung von Wasser oder Halogenwasserstoff leicht neue Ringe zu bilden vermögen, die Oximidogruppe sich also in räumlicher Nähe zum Carboxyl oder Halogen befinden wird. Unter diesen Voraussetzungen findet Meisenheimer bei diesen Oximen seine Regel bestätigt. Beim *o*-Oxy-benzophenon-oxim muß er aber, um die Regel aufrecht zu erhalten, wiederum zu der Annahme greifen, daß nicht die *syn*-Form (D) leicht den Ring schließt, sondern das — vorläufig unbekannte — *anti*-Isomere (E), und zwar wiederum infolge von Restvalenz-Betätigung.



Wir empfinden diese Hypothese nicht als überzeugend; auch läßt sie sich kaum mit der Tatsache vereinigen, daß man bei den Oximen von *o*-Aceto-phenolen und ähnlichen Verbindungen, denen man auf Grund der Meisenheimerschen Regel und Hypothese das Schema F erteilen müßte, von einer Neigung zur Wasserabspaltung bisher nichts bemerkt worden ist.

Daß die Fähigkeit zur Wasserabspaltung nicht auf *cis*-Formen beschränkt ist und demgemäß nicht als untrügliches Hilfsmittel zur Konfigurationsbestimmung verwendet werden kann, geht aus dem Verhalten der *o*-Aminobenzophenon-oxime und manchen anderen Beispielen hervor. Aber jene

^{5a)} B. 22, 716 [1889].

Eigenschaft hat doch so häufig wertvollste Dienste geleistet, daß man Bedenken tragen muß, in Fällen von Widersprüchen dieses Kriterium ohne weiteres der neuen Regel zu opfern. Es ist sehr wohl möglich, daß die Meisenheimersche Regel sich als allgemein gültig erweist, und wir möchten dies im Interesse der stereochemischen Forschung wünschen. Aber so lange dies noch nicht feststeht, muß man andererseits mit der Möglichkeit rechnen — mag man sie nun für wahrscheinlich halten oder nicht —, daß die Beckmannsche Umlagerung nicht stets nach dem gleichen Schema vor sich geht, ähnlich wie beispielsweise Anlagerungs- und Abspaltungs-Reaktionen bei Olefin-Derivaten in räumlich verschiedener Weise verlaufen können. Eine sichere Entscheidung scheint uns in den oben berührten Fällen vorläufig nicht möglich zu sein; es ist daher zunächst eine weitere Prüfung der Meisenheimerschen Regel auf einwandfreier Grundlage erforderlich, an der wir uns selber zu beteiligen gedenken.

Einstweilen haben wir noch eine Reihe von Versuchen über die Eigenschaften und Umwandlungen der beiden Oxime und deren Acylderivate angestellt, die im folgenden Teil der Arbeit beschrieben werden. Hervorgehoben sei hier nur, daß im allgemeinen eine größere Neigung zur Bildung von Abkömmlingen des *n*-Oxims besteht. Zwar lassen sich die *N*-Benzoate beider Formen ohne Schwierigkeit gewinnen, aber schon die Darstellung des *N*-Acetats des *h*-Oxims gelingt nur unter bestimmten Bedingungen, und das *N*-Formylderivat dieses Oxims konnte überhaupt noch nicht erhalten werden. Ebenso wenig war es möglich, die *O,N*-Diacylverbindungen in raumisomeren Formen zu gewinnen, vielmehr entstanden bei allen Versuchen ausschließlich die Derivate des niedrigschmelzenden *anti*-Oxims. Auch wenn verschiedenartige Radikale in die Amino- und Oximido-Gruppe eingeführt werden sollen, treten anscheinend ähnliche Unterschiede auf: Als nämlich die *N*-Benzoate der isomeren Oxime in ihre Methyläther verwandelt werden sollten, gelang dies bisher nur bei dem *anti*-Derivat glatt, während die Methylierung der *syn*-Verbindung regelmäßig zu Gemischen führte, von denen es zweifelhaft blieb, ob sie etwas von dem normalen Reaktionsprodukt enthielten. Aus den mitgeteilten Tatsachen könnte man schließen, daß die anscheinende Nichtexistenzfähigkeit gewisser Derivate des *syn*-Oxims einerseits durch Raum-mangel, andererseits durch gegenseitige Abstoßung gleichartiger oder verwandter Gruppen bedingt ist, doch läßt sich hierüber noch nichts Sicheres sagen.

Bemerkenswert sind diese Erscheinungen deswegen, weil sie im Gegensatz zu den Beobachtungen an den Benzil-dioximen stehen; denn bei diesen sind beispielsweise alle 3 Reihen von Diacylverbindungen bekannt. Dies deutet darauf hin, daß die gegenseitige Lage der Amino- und Oximido-gruppe im einen und die der beiden Oximidogruppen im anderen Fall nicht gleichartig ist, sondern das *syn*-Benzil-dioxim, vermutlich infolge des lockeren Gefüge seines Moleküls, eine Lage annehmen kann, die den Eintritt zweier Säure-Reste ohne Änderung der Konfiguration gestattet. Ob dabei etwa



an eine Lage gedacht werden könnte, die der Formel $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \text{---} \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$,
 $\text{N} \cdot \text{OH}$

entspricht und durch verminderte oder aufgehobene Rotationsfähigkeit der

zentralen Kohlenstoffatome ermöglicht sein könnte, lassen wir dahingestellt. Seit der Auffindung raumisomerer Substitutionsprodukte des Diphenyls, deren Isomerie auf eine verschiedene Lage der beiden durch eine einfache Bindung zusammengehaltenen Benzolkerne zurückgeführt wird ⁶⁾, liegen solche Gedanken näher als früher. Beiläufig würde eine Formulierung des *syn*-Oxims, wie die oben angeführte, es eher verstehen lassen, daß es nach Meisenheimer nicht die *syn*-Form ist, die am leichtesten Wasser abspaltet. Bemerkte sei noch, daß bereits Garner ⁷⁾, soweit das kurze Referat im »Zentralblatt« erkennen läßt, um die verschiedene Leichtigkeit der Abspaltung von Wasser aus den Benzil-dioximen zu erklären, für diese Verbindungen Raumformeln, die von den üblichen abweichen, in Betracht gezogen hat.

Beschreibung der Versuche.

o-Amino-benzophenon-oxime.

Darstellung: Eine Lösung von *o*-Amino-benzophenon (1 Mol.), Ätznatron (2 Mol.) und salzsaurem Hydroxylamin ($\frac{5}{4}$ Mol.) in heißem Alkohol wird so lange gekocht, bis eine Probe beim Verdünnen mit wäßriger Natronlauge klar bleibt. Man verjagt darauf den Alkohol, filtriert eine kleine Menge unangegriffenes Keton ab und leitet Kohlendioxyd in die Flüssigkeit ein. Krystallisiert man das Rohprodukt einmal aus etwa 90-proz. Alkohol um, so scheidet sich das *h*-Oxim fast rein ab; der Schmelzpunkt liegt in der Regel bereits über 152°. Die Ausbeute beträgt 85—90% d. Th. an Rohprodukt und 55—60% an reinem *h*-Oxim vom Schmp. 156°.

Die Mutterlauge der ersten Krystallisation liefert beim Einengen und Verdünnen mit Wasser ein Gemisch der beiden Oxime, das durch fraktioniertes Krystallisieren kaum zu trennen ist und am besten auf *n*-Oxim verarbeitet wird. Hierzu stehen 2 Wege zur Verfügung. Der eine führt über das 1-Acetyl-3-phenyl-indazol und ist länger, liefert aber bei sorgfältigem Arbeiten ein reineres Produkt und bessere Ausbeuten. Der andere beruht auf der umlagernden Wirkung kochender Ameisensäure.

a) Zur Überführung in das Acetyl-phenyl-indazol löst man das Oxim-Gemisch in 92—99-proz. Essigsäure, sättigt mit Chlorwasserstoff und läßt 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen. Beim Eintragen der Mischung in eiskalte Natronlauge scheidet sich das Indazol ohne eine Spur ölicher Beimengungen krystallinisch ab und pflegt schon im Rohzustand bei 180—182° zu schmelzen. Einmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol bringt die Substanz auf den richtigen Schmp. 185°. Die Ausbeute beträgt 80% von der angewandten Menge Oxim.

Um das Indazol-Derivat aufzuspalten und das entstandene Acetylderivat des Oxims zu verseifen, erwärmt man die Substanz etwa 3 Stdn. auf dem Wasserbade mit verd. wäßriger Natronlauge, bis auf Zusatz überschüssiger Salzsäure sich nach kurzem Stehen oder Reiben kurze, weiße Nadelchen des Oxim-Chlorhydrates ausscheiden, die sich charakteristisch von den Blättchen des bei unvollständiger Reaktion ausfallenden *N*-Acetylderivates unterscheiden. Man fällt alsdann wieder durch Kohlensäure aus und krystallisiert den Niederschlag 1—2-mal aus 80-proz. Alkohol um. Die Aus-

⁶⁾ vergl. Kenner und Stubbings, Soc. 119, 503 [1921]; Kenner und Christie, Soc. 121, 614 [1922]; Brady und Mc Hugh, Soc. 123, 2047 [1923].

⁷⁾ C. 1913, I 262.

beute an reinem n-Oxim beträgt 60—65% d. Th., bezogen auf die Menge des angewandten Indazols.

b) Man kocht das Gemisch der Oxime 3 Stdn. unter Rückfluß mit 88—92-proz. Ameisensäure. Beim Eintragen in gut gekühlte Natronlauge fällt das *N*-Formiat des n-Oxims aus, das man aus wenig Alkohol umkrystallisiert. Die Ausbeute schwankte bei den einzelnen Versuchen zwischen 60—80% d. Th. Aus dem alkalischen Filtrat kann man durch Einleiten von Kohlendioxyd kleine Mengen von n-Oxim gewinnen.

Zur Verseifung wird das Formylderivat in wenig Alkohol gelöst und mit überschüssiger Natronlauge 10—15 Min. gekocht. Man verdünnt mit Wasser, fällt durch Kohlensäure und krystallisiert 1-mal aus 80-proz. Alkohol um.

Eigenschaften. a) Oxim vom Schmp. 156°: Die Verbindung löst sich in kalter Salzsäure auf. Nach längerem oder kürzerem Stehen — je nach der Konzentration der Säure — scheiden sich aus dieser Lösung allmählich derbe, farblose Prismen des Chlorhydrats ab. Durch heiße Salzsäure wird das Oxim nicht umgelagert, sondern gespalten. Eine Umlagerung des Oxims in das n-Isomere durch mehrstündiges Erhitzen mit absol. Alkohol im Rohr auf 160°, die auch bei früheren Versuchen nicht regelmäßig eintrat, haben wir nicht beobachtet. Zusatz eines einzigen Tropfens verdünnter Salzsäure genügt, um unter den gleichen Bedingungen die Umwandlung des Oxims in das Benzenyl-phenylen-amidin herbeizuführen. Dagegen blieb das Oxim unverändert, als man es in 3-proz. absol. alkohol. Lösung 3 Tage auf dem Wasserbade erhitzte. Kocht man das Oxim 2—3 Stdn. mit Eisessig, so wird es zum größten Teil in das 1-Acetyl-3-phenyl-indazol verwandelt; im Filtrat finden sich kleine Mengen des bei 178—180° schmelzenden *N*-Acetates vom n-Oxim.

Das salzsaure Salz des Oxims beginnt unter Braunfärbung bei etwa 205° zu sintern und zersetzt sich bei 215° unter lebhaftem Aufschäumen. Krystallisiert man das entstandene Produkt aus Eisessig um, so erhält man eine stark halogenhaltige Substanz, die bei 325—328° schmilzt und beim Erwärmen mit Natronlauge und etwas Alkohol das Benzenyl-phenylen-amidin vom Schmp. 291° liefert. Das Salz des Oxims erleidet also in trockenem Zustand bei hoher Temperatur die Beckmannsche Umlagerung und geht dabei in das Chlorhydrat der Benzenylbase über.

b) Oxim vom Schmp. 127°: Es löst sich, wie das Isomere, in kalter verd. oder konz. Salzsäure, jedoch scheidet sich das gebildete Chlorhydrat sofort in feinen Nadelchen ab. Durch heiße Salzsäure wird es gleichfalls verseift, aber langsamer als das h-Oxim. Beim Erhitzen mit absol. Alkohol auf 160° verschmiert das Oxim; Zusatz eines Tropfens Salzsäure wirkt ebenso wie bei dem Isomeren. Beim Erhitzen mit 3-proz. alkohol. Salzsäure auf dem Wasserbade wird es allmählich verändert; näher untersucht wurden die z. T. öligen Reaktionsprodukte nicht. Kochende 20-proz. Natronlauge wandelt das Oxim im Laufe von etwa 4 Stdn. in das h-Isomere um; mit verd. Lauge verläuft der Prozeß wesentlich langsamer. Als man eine Probe n-Oxim in Natronlauge bei Zimmertemperatur stehen ließ, war die Isomerisierung nach etwa 2 Monaten vollendet.

Das salzsaure Salz verhält sich beim Erhitzen ebenso wie das Isomere, nur treten Umsetzung und Beckmannsche Umlagerung schon bei etwa 180° ein, und zwar plötzlich, ohne vorhergehendes Sintern.

Verhalten der Oxime gegen Ameisensäure: Die Aufarbeitung geschah bei den im Folgenden erwähnten Versuchen in der Art, daß man

zunächst von etwa vorhandenen unlöslichen Produkten abfiltrierte und darauf die Flüssigkeit unter Eiskühlung alkalisch machte. Ausfallende Niederschläge wurden abfiltriert; aus dem Filtrat fällt man etwa noch vorhandene Reste von Oximen mit Kohlensäure aus.

a) Als die Oxime 3 Stdn. mit etwa 80-proz. Ameisensäure gekocht wurden, lagerte sich das h-Oxim glatt in das n-Isomere um. Das n-Oxim blieb z. T. unverändert, z. T. wurde es in ein nitrilartig riechendes, zähes Öl verwandelt.

Bei Wiederholungen dieser Versuche wurde aus dem h-Oxim meist in guter Ausbeute das *N*-Formylderivat des n-Oxims erhalten. Vermutlich war die Konzentration der benutzten Ameisensäure etwas höher, doch ist dies nicht festgestellt worden.

Kochte man das h-Oxim 5 Stdn. mit wasserfreier Ameisensäure und ließ die Lösung über Nacht stehen, so entstand als Hauptprodukt das gleiche Formiat; daneben erhielt man aber eine alkali-unlösliche Substanz, die sich als das 1-Formyl-3-phenyl-indazol⁸⁾ erwies.

b) Ähnlich war das Ergebnis, wenn man eine Lösung des h-Oxims in 90- oder 100-proz. Ameisensäure unter guter Kühlung mit Chlorwasserstoff sättigte und mehrere Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen ließ; nur war die Menge des Indazol-Derivates bei dieser Arbeitsweise noch geringer.

c) Die Oxime wurden 3 Stdn. mit 4—5-proz. Ameisensäure im Rohr auf 140° erhitzt. In beiden Fällen bestand der Rohrinhalt aus einer schwach gelben Flüssigkeit und einem dunklen, zähen Öl. Die Aufarbeitung lieferte neben wenig *o*-Amino-benzophenon die bekannte Benzenylbase; Ausbeute und Reinheit dieser Base waren bei Anwendung von n-Oxim besser.

d) Die Oxime wurden 2 Stdn. mit 4—5-proz. Ameisensäure im Rohr auf 120° erhitzt. Aus dem h-Oxim war ein dunkles Öl entstanden, das im wesentlichen unreines *o*-Amino-benzophenon war. Aus der wäßrigen Flüssigkeit schied sich auf Zusatz von überschüssiger Lauge eine geringe Menge nicht ganz reiner Benzenylbase ab; aus dem Filtrat wurde durch Einleiten von Kohlendioxyd etwas unverändertes h-Oxim zurückgewonnen.

Aus dem n-Oxim hatte sich nur eine ganz geringe Menge Keton gebildet; aus der wäßrigen Flüssigkeit gewann man reine Benzenylbase in vorzüglicher Ausbeute.

Acylderivate der beiden Oxime.

N-Formylderivat des n-Oxims: Alle Versuche, eine Formylverbindung des h-Oxims darzustellen, mißlingen; denn es bildete sich regelmäßig das isomere n-Oxim-Derivat. Am sichersten und bequemsten gewinnt man den Körper in der oben angegebenen Weise aus dem h- oder n-Oxim mit Hilfe von Chlorwasserstoff-Ameisensäure bei Zimmertemperatur.

Feine Nadelchen aus Alkohol. Schmilzt bei 165° unter Zersetzung. Leicht löslich in Eisessig und Äther, schwer in kaltem Alkohol, sehr schwer in Benzol.

0,0919 g Sbst.: 9,9 ccm N (20°, 736 mm). — $C_{14}H_{12}O_2N_2$. Ber. N 11,7. Gef. N 11,9.

Die Verbindung wird durch alkoholische Lauge leicht zum n-Oxim verseift.

N-Acetylderivat des h-Oxims: Diese Substanz erhält man nur bei vorsichtigem Arbeiten; andernfalls bildet sich, wie bei der Formylierung, ausschließlich das Derivat des n-Oxims. Beispielsweise konnte die Verbindung folgendermaßen gewonnen werden: Zu einer Lösung des h-Oxims in eiskaltem Äther, die mit 1 Mol.

⁸⁾ Diese Substanz soll zusammen mit anderen 1-Acyl-indazolen später beschrieben werden.

Pyridin versetzt war, ließ man langsam 1 Mol. Acetylchlorid, mit Äther verdünnt, tropfen. Der ausgeschiedene Niederschlag hinterließ beim Verreiben mit Wasser einen Rückstand, der aus dem *N*-Acetat vom Schmp. 178—180° bestand und anzeigte, daß trotz aller Vorsicht z. T. Umlagerung eingetreten war. Das ätherische Filtrat schüttelte man mit Natronlauge durch; beim Einleiten von Kohlendioxyd fiel aus der alkalischen Flüssigkeit eine Substanz, die aus Alkohol in langgestreckten Blättchen kristallisierte und bei 154—155° zu einer trüben Flüssigkeit schmolz. Da der Körper durch alkohol. Lauge zum *h*-Oxim verseift wurde, lag in ihm das gewünschte *N*-Acetat dieses Oxims vor, doch war es anscheinend nicht vollkommen rein.

0.0880 g Sbst.: 8.5 ccm N (11°, 743 mm). — $C_{15}H_{14}O_2N_2$. Ber. N 11.0. Gef. N 11.2.

Das bereits bekannte *N*-Acetat des *n*-Oxims vom Schmp. 178—180° entsteht bei der Aufspaltung des 1-Acetyl-3-phenyl-indazols oder durch längeres Kochen des *n*-Oxims mit Eisessig.

Auch das *O,N*-Diacetat des *n*-Oxims, das bei 218° schmilzt, ist bereits früher beschrieben worden. Es bildet sich regelmäßig, wenn man eines der Oxime oder eine ihrer Monoacetylverbindungen in der Kälte oder Wärme mit Essigsäureanhydrid behandelt. Die Zugehörigkeit dieses Körpers zum *n*-Oxim ergibt sich daraus, daß er bei vorsichtiger partieller Verseifung in das Mono-acetat vom Schmp. 178—180° übergeht.

Um wenn möglich die Diacetylverbindung des *h*-Oxims zu gewinnen, gab man zu einer unter —5° abgekühlten Lösung dieses Oxims in Pyridin 4 Mol. Acetylchlorid und trug nach einigem Stehen das Gemisch in gleichfalls stark gekühlte Schwefelsäure ein. Aber auch auf diese Weise wurde nur das bei 218° schmelzende Acetat in nahezu quantitativer Ausbeute gewonnen.

N-Benzoylderivat des *h*-Oxims: Der Körper entsteht in der Regel neben dem Dibenzoat bei der Benzoylierung nach Schotten-Baumann oder in Pyridin. Man verreibt die Rohprodukte mit Natronlauge und etwas Alkohol, filtriert vom Ungelösten ab, säuert das Filtrat an und kristallisiert den Niederschlag aus Alkohol um.

Seidenglänzende, filzig verwachsene Nadelchen vom Schmp. 175—176°. Sehr leicht löslich in Äther, ziemlich leicht in Eisessig, schwer in Alkohol und Benzol. Das Natriumsalz kristallisiert aus heißer verd. Natronlauge in haarfeinen Nadeln.

0.1185 g Sbst.: 9.65 ccm N (19°, 736 mm). — $C_{20}H_{16}O_2N_2$. Ber. N 8.9. Gef. N 9.0.

Die Verseifung zum *h*-Oxim geht nur schwierig vor sich, denn nach 7 $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit alkohol. Lauge war ein Teil der Substanz noch unverändert.

N-Benzoat des *n*-Oxims: Diese Substanz entsteht als einziges Reaktionsprodukt, wenn man auf das *n*-Oxim in Pyridin die berechnete Menge Benzoylchlorid einwirken läßt oder zu einer Lösung äquimolekularer Mengen von *n*-Oxim und Pyridin in absol. Äther Benzoylchlorid fügt. Glänzende, weiße Tafeln aus Alkohol. Schmp. 201°. Ziemlich leicht löslich in Äther, mäßig in Eisessig, schwer in Alkohol und Benzol.

0.1000 g Sbst.: 0.2779 g CO₂, 0.0454 g H₂O. — 0.0954 g Sbst.: 7.9 ccm N (17°, 740 mm).

$C_{20}H_{16}O_2N_2$. Ber. C 75.9, H 5.1, N 8.9. Gef. C 75.8, H 5.1, N 9.3.

In fein verteiltem Zustand wird die Verbindung von Laugen aufgenommen; durch 6-stdg. Kochen mit alkohol. Natronlauge wurde sie in das *n*-Oxim zurückverwandelt.

O,N-Dibenzoat des *n*-Oxims: Entsteht aus beiden Oximen nach der Schotten-Baumannschen Methode. Lange, seidenglänzende Nadeln aus Alkohol. Schmp. 165—166°. Leicht löslich in Benzol, mäßig in Äther und Eisessig, schwer in Methyl- und Äthylalkohol.

0.1182 g Sbst.: 7.15 ccm N (16°, 740 mm). — $C_{27}H_{20}O_4N_2$. Ber. N 6.7. Gef. N 6.8.

Durch kaltes alkohol. Alkali wird der Körper in Lauge einiger Stunden zum *N*-Benzoat des *n*-Oxims, Schmp. 201°, verseift.

Methyläther vom *N*-Benzoat des *n*-Oxims: Als man eine Lösung des Benzoylderivates vom Schmp. 201° in wenig Alkohol und verd. Natronlauge bei Zimmertemperatur mit Dimethylsulfat schüttelte, schied

sich ein farbloses Öl aus, das rasch erstarrte. Farblose, schmale Prismen aus Alkohol. Schmp. 142—143°. Leicht löslich in Benzol und Eisessig, ziemlich schwer in Alkohol und Benzin.

0.0925 g Subst.: 6.55 ccm N (6°, 753 mm). — $C_{21}H_{18}O_2N_2$. Ber. N 8.5. Gef. N 8.5.

Bei ähnlichen Versuchen mit dem bei 175° schmelzenden *N*-Benzozat des *h*-Oxims entstanden harzige Produkte, aus denen keine einheitliche Substanz isoliert werden konnte.

Marburg, Chemisches Institut.

159. A. Lottermoser und F. Friedrich: Beitrag zur Kenntnis des Aluminiumoxyd-Geles und -Soles.

(Eingegangen am 2. April 1924.)

Die Beschaffenheit des Aluminiumoxydes in wasserhaltigem Zustand, also als Gel, hängt von den Umständen seiner Entstehung ab. Diese sind: die Art der Reaktion, die Konzentration der Reagenzien und die Temperatur. Es ist eine jedem Analytiker wohlbekannte Tatsache, daß man das Gel aus Aluminiumsalzen durch Ammoniak bei Temperaturen zwischen 60° und 70° fällen soll, da bei Siedehitze dasselbe in einen schleimigen Zustand übergeht, in dem es nur sehr schwierig weiter zu behandeln, vor allem auszuwaschen ist. Weiter ist von Kohlschütter¹⁾ gezeigt worden, daß durch Einbringen von Alaun-Krystallen in Ammoniak-Lösung des Gel in Pseudomorphosen nach jenen entsteht. Es ist ferner bekannt, daß das Aluminiumoxyd-Gel meist seinen Zustand mit der Zeit verändert, daß es einem Alterungsprozesse unterworfen ist, welcher durch Temperatursteigerung beschleunigt wird. Dieser Prozeß besteht, kurz gesagt, in einer Abnahme der wirksamen Oberfläche des Gels, welche sich vor allen Dingen in einer Erschwerung des Lösungsvorganges äußert. Arthur Müller²⁾ empfiehlt deshalb bei seinen Peptisationsversuchen das für den Peptisationsvorgang vorzubereitende Gel »in einem Zuge« auszuwaschen, weil es sonst unter Umständen im Peptisationsmittel unlöslich werden kann.

Wir haben nun versucht, ein Gel mit möglichst großer Oberfläche und zartestem Bau herzustellen, welches diese Beschaffenheit möglichst lange, vielleicht praktisch unbegrenzte Zeit beibehält und deshalb ohne Gefahr der Veränderung einem möglichst intensiven Waschprozesse unterworfen werden kann. Die erste zu erfüllende Bedingung war hier die Anwendung geringer Konzentration der Reagenzien, die zweite die Fällung in der Kälte. Wenn man aber z. B. Ammoniak zur Lösung des Aluminiumsalzes zusetzt, wie man in der Regel zu tun pflegt, so ist man vor schneller Alterung des Gels nicht geschützt. Das D. R. P. 333 388 gibt nun eine Methode an, ein nicht alterndes Aluminiumoxyd-Gel darzustellen durch Einbringen einer Alaun-Lösung bei tiefer Temperatur in die äquivalente Menge Ammoniak-Lösung unter sanftem Umrühren und Vermeidung jeglicher schlagender Erschütterung des Gels. Wir haben nun absichtlich nicht Alaun als Ammoniumsalz verwendet, weil wir mit Recht fürchteten, daß das Sulfat-Ion nur sehr schwierig aus dem Gel auszuwaschen sein würde, sondern wir haben von Kahlbaum bezogenes, reinstes Aluminiumchlorid benutzt. Es ist des-

¹⁾ Z. a. Ch. 105, 1—25 [1918].

²⁾ Z. a. Ch. 57, 311—322 [1908].