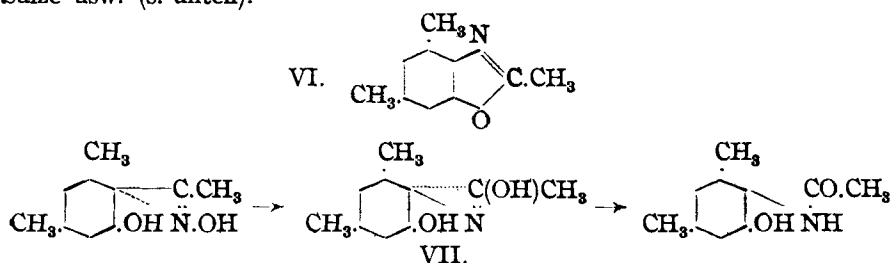


Verbindungen in 2 Formen erhalten werden kann. Als nämlich das früher³⁾ beschriebene Oxim vom Schmp. 143° für bestimmte Zwecke in großen Mengen dargestellt wurde, gelang es Hrn. Dr. Vogt ein Isomeres zu isolieren, das bei 121° schmilzt und durch Natronlauge in die höher schmelzende Verbindung umgewandelt werden kann. Nach der von Beckmann⁴⁾ aufgestellten Theorie kommt daher dem alkali-stabilen *h*-Oxim die Formel Va, dem säure-stabilen *n*-Oxim dagegen die Formel Vb zu. Allerdings ist es uns nicht gelungen, die *h*-Form durch Säuren in die *n*-Form überzuführen, da das hochschmelzende Oxim schon unter milden Bedingungen durch Säuren die Beckmannsche Umlagerung erleidet. Selbst in der Kälte wird es nämlich durch Ameisensäure oder Chlorwasserstoff-Eisessig oder starke wäßrige Salzsäure in die bereits beschriebene Anhydrobase VI, das 2.4.6-Trimethyl-benzoxazol, verwandelt, während das *n*-Isomere unter denselben Umständen unverändert bleibt. Ähnliche Unterschiede beobachtet man bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf die beiden Oxime, beim Erhitzen ihrer salzsauren Salze usw. (s. unten).



Nimmt man die oben für die Isomeren aufgestellten Raumformeln als zutreffend an, so ist die glatte Bildung der Anhydrobase ein neuer Beweis für die Richtigkeit der Meisenheimerschen Regel. Freilich entsteht auch aus dem *n*-Oxim, sobald es von Beckmannschen Mitteln umgelagert wird, gleichfalls jene Anhydrobase, wenn auch in der Regel weniger glatt. Um dies zu erklären, kann man annehmen, daß sich 2 Umlagerungsprozesse nacheinander abspielen, indem zunächst das *n*-Isomere das *h*-Oxim wird. Ungezwungen erscheint diese Annahme beispielsweise bei dem Übergang des salzsauren Salzes vom *n*-Oxim in das Oxazol, da hierbei auf höhere Temperatur erhitzt werden muß, und das Oxim vom Schmp. 121° sich schon bei kurzem Erwärmen über seinen Schmelzpunkt zum größten Teil in das Isomere verwandelt. Mehr Schwierigkeiten bietet die Tatsache, daß auch bei der Behandlung mit Phosphorpentachlorid aus dem *n*-Oxim neben dem Hauptprodukt, einer phosphorhaltigen Substanz, eine kleine Menge von Anhydrobase entsteht; denn da bei der Reaktion Chlorwasserstoff entsteht und das *n*-Oxim die säure-beständige Modifikation darstellt, ist eine partielle Umlagerung in die hochschmelzende Form unter diesen Umständen weniger zu erwarten. Es sei jedoch daran erinnert, daß nach zahlreichen Beobachtungen an stereoisomeren Aldoximen Chlorwasserstoff in Abwesenheit von Wasser grade umgekehrt wirkt wie wäßrige Salzsäure⁵⁾, dies also auch hier der Fall sein kann. Die Möglichkeit, daß das verwendete *n*-Oxim noch gewisse Mengen des Isomeren enthalten haben könne, möchten wir als weniger wahrscheinlich be-

³⁾ Auwers und E. Borsche, B. 48, 1708 [1919].

⁴⁾ B. 56, 341 [1923].

⁵⁾ vgl. Werner, Lehrb. d. Stereochemie, S. 278 [1904].

zeichnen. Theoretisch denkbar wäre schließlich noch, daß die Beckmannsche Umlagerung hier z. T. „abnorm“, d. h. im Sinne der alten Anschauung verlaufen sei.

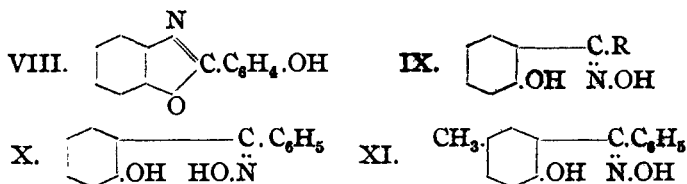
Wie dem auch sei, das Hauptergebnis unserer Untersuchung dieser isomeren Oxime spricht jedenfalls dafür, daß sich die Beckmannsche Umlagerung von Ketoximen normalerweise im Sinne der Meisenheimerschen Vorstellung vollzieht. Auch läßt diese Theorie die größere Neigung des *h*-Oxims zur Umlagerung ohne weiteres verstehen; denn da am Benzolkern verhältnismäßig starke Nebervalenzen anzunehmen sind, ein an Kohlenstoff gebundenes Methyl dagegen kaum verfügbare Affinität besitzen wird, sind in der *anti*-Form Va von vornherein Beziehungen zwischen dem Stickstoff und dem aromatischen Rest vorhanden, die zu einer Umwandlung des Moleküls im Sinne des Schemas VII führen können, während das Isomere Vb mangels ähnlicher Beziehungen zwischen Stickstoff und Methyl zu dieser Art von Umlagerung weniger befähigt ist.

Träfe Meisenheimers Vermutung, daß die *anti*-Formen der Oxime von *o*-Acyl-phenolen besonders zur Wasserabspaltung neigen, zu, so müßte sich das Oxim (I43⁰) in dieser Beziehung vor dem Isomeren (I21⁰) auszeichnen. Dies ist aber nicht der Fall, denn es geht im Vakuum ohne Veränderung über, bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck aber erleidet es die Beckmannsche Umlagerung. Das Raumisomere verwandelt sich bereits bei der Vakuum-Destillation zum größten Teil in das *h*-Oxim, verhält sich daher im allgemeinen ähnlich wie dieses. Wasserabspaltende Mittel sind entweder wirkungslos oder rufen gleichfalls die Beckmannsche Umlagerung hervor. Erwähnt sei, daß namentlich Kaliumbisulfat ein vortreffliches Mittel ist, um durch kurzes Erhitzen derartige Oxime glatt in die zugehörigen Oxazol-Derivate umzuwandeln.

Um zu prüfen, ob sich bei besonders hierzu geeignet erscheinenden Verbindungen die Indoxazen-Bildung erzwingen läßt, haben wir das Oxim des *o*, *o'*-Dioxy-benzophenons nach dieser Richtung hin untersucht, doch ließ sich auch hier die Reaktion nicht verwirklichen. Denn im Vakuum siedet die Substanz unzersetzt; bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck tritt aber, wie in analogen Fällen, die Beckmannsche Umlagerung ein, die zum 2-[*o*-Oxyphenyl]-benzoxazol (VIII) führt.

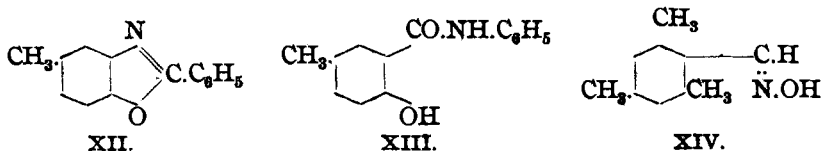
In Übereinstimmung mit den Ergebnissen mannigfaltiger früherer Versuche besitzen demnach die Oxime aromatischer *o*-Oxyketone allgemein keine Neigung zur Indoxazen-Bildung. Ob etwa Lockerung des Phenol-Hydroxyls durch Eintritt negativer Substituenten in den Kern hieran etwas ändert, wäre noch zu untersuchen. Für die Meisenheimersche Annahme, daß bei gewissen Oximen die Wasserabspaltung durch Betätigung von Restvalenzen erleichtert werden könne, haben die bisherigen Untersuchungen keinen Anhalt ergeben.

Nach den Erfahrungen bei den Oximen des Aceto-xylenols darf man mit Sicherheit annehmen, daß auch Oxime von ähnlichen *o*-Acyl-phenolen, die nur in einer Form bekannt sind und bei höherer Temperatur oder unter dem Einfluß umlagernder Agenzien in Oxazole übergehen, nach dem Schema IX gebaut sind, bei der Beckmannschen Umlagerung also der Meisenheimerschen Regel gehorchen. Dies gilt in erster Linie für den Fall, daß R ein Alkyl ist, wie wir am Beispiel des *o*-Aceto-*p*-kresol-oxims feststellten (vergl. Versuche).



Nicht ganz so klar liegen die Verhältnisse bei den entsprechenden Benzophenon-Derivaten ($R = C_6H_5$). Meisenheimer und Meis erhielten bei der Behandlung des Oxims vom *o*-Oxy-benzophenon mit Phosphorpentachlorid als Hauptprodukt der Umlagerung Salicylsäure-anilid und daneben kleine Mengen von 2-Phenyl-benzoxazol. Sie schließen daraus, daß dem genannten Oxim die Formel X zukommt; die Bildung des Oxazols führen sie auf das stereoisomere Oxim zurück, äußern sich aber nicht darüber, ob dieses von vornherein zugegen gewesen oder erst im Laufe der Umsetzung entstanden sein soll.

Beobachtungen, die sich hiermit berühren, sind von Auwers und Czerny⁶⁾ am Oxim des *o*-Benzo-*p*-kresols (XI) gemacht worden. Beim Erhitzen oder bei der Einwirkung wasserentziehender oder umlagernder Mittel erhielt man damals entweder ausschließlich 5-Methyl-2-phenyl-benzoxazol (XII) oder daneben, jedoch nicht nur in Spuren, sondern mitunter in reichlicher Menge das Anilid der *p*-Kresotinsäure (XIII); auch ein Phosphorsäure-ester dieser Verbindung trat unter den Reaktions-



produkten auf. Bei der Nachprüfung dieser Angaben stellten wir fest, daß reinstes Oxim vom Schmp. 134–135° mit Phosphorpentachlorid bei –10° im wesentlichen die genannte Anhydrobase liefert, daneben etwas *N*-Benzoat des *o*-Amino-*p*-kresols und Spuren eines Phosphorsäure-esters, jedoch kein Kresotinsäure-anilid. Bei einem anderen Versuch, der bei Zimmertemperatur mit einem bei 130–131° schmelzenden Präparat ausgeführt wurde, bestand dagegen das Reaktionsgemisch nur zu etwa zwei Dritteln aus dem Oxazol; den Rest bildeten das Kresotinsäure-anilid und ein Phosphorsäure-ester, dessen Struktur nicht aufgeklärt wurde.

Als das salzsaure Salz des Oxims überhitzt wurde, entstand als Hauptprodukt wieder die Anhydrobase; daneben wurden unverändertes Oxim, *N*-Benzoyl-*o*-amino-*p*-kresol und sehr geringe Mengen von Kresotinsäure-anilid erhalten.

Versuche, aus dem freien Oxim durch Erhitzen ein Indoxazen zu gewinnen, verliefen ebenso ergebnislos wie die früheren, denn es trat regelmäßig Beckmannsche Umlagerung unter Bildung der Anhydrobase ein.

Das Ergebnis der älteren und neueren Versuche erweckt nicht den Eindruck, als ob der schwankende Verlauf der Beckmannschen Reaktion durch einen wechselnden Gehalt des Ausgangsmaterials an einem stereoisomeren

⁶⁾ B. 31, 2692 [1898].

Oxim bedingt sei. Näher liegt u. E. der Gedanke, daß entweder die isomere Form erst während der Reaktion vorübergehend entstanden ist, oder daß die Umlagerung gleichzeitig nach verschiedenen Richtungen verlaufen kann und das Mengenverhältnis der so entstehenden Produkte je nach den Versuchsbedingungen verschieden ist. Gegen die erste Annahme spricht bis zu einem gewissen Grade die Tatsache, daß alle Versuche, ein zweites Oxim des Benzo-*p*-kresols zu isolieren, bisher keinen Erfolg gehabt haben. Es erscheint mißlich, die Entstehung einer labilen Verbindung annehmen zu wollen, die mit den üblichen Hilfsmitteln zur Gewinnung isomerer Oxime nicht gefaßt werden könnte. Man darf daher u. E. die Möglichkeit eines verschiedenen Verlaufs der Beckmannschen Umlagerung bei gleichem Ausgangsmaterial nicht völlig von der Hand weisen, so lange nicht einwandfrei das Vorhandensein oder die vorhergehende Bildung eines isomeren Oxims nachgewiesen ist. Die praktische Bedeutung der Beckmannschen Reaktion und die Richtigkeit der Meisenheimerschen Regel werden durch diesen Zweifel nur wenig beeinträchtigt, da man in den allermeisten Fällen in der Lage sein wird, durch passende Wahl der Versuchsbedingungen den „normalen“ Verlauf der Reaktion zu sichern, und aus ihm dann Schlüsse ziehen kann.

Im vorliegenden Falle ergibt sich, daß das Oxim des *o*-Benzo-*p*-kresols im Gegensatz zu der entsprechenden methylofreien Verbindung (X) als *anti*-Form (XI) anzusehen ist. Betrachtet man es auf Grund seiner tatsächlich erwiesenen Beständigkeit gegen Alkali als das „alkali-beständige“ Isomere einer noch nicht isolierten „säure-beständigen“ Form, so entspricht sein Verhalten bei der Beckmannschen Umlagerung der von Beckmann aufgestellten Regel, nach der bei den alkali-beständigen Formen das stärker negative (schwächer positive) Radikal wandern soll, denn *p*-Kresotinsäure ist nach ihrer Leitfähigkeit ($k = 8.4 \times 10^{-6}$)⁷⁾ eine stärkere Säure als Benzoesäure ($k = 6.6 \times 10^{-6}$). Ebenso wird die Regel für das alkali-stabile Acetoxylenol-oxim (Vb) zutreffen; denn die in Frage kommende Xylenol-carbonsäure, deren Radikal wandert, wird stärker als Essigsäure ($k = 1.8 \times 10^{-6}$) sein. Bei den Oxy-benzophenon-oximen versagt dagegen die Beckmannsche Regel, denn bei den alkali-beständigen Formen des *p*-Oxy-benzophenon-oxims wandert das Phenyl, und ebenso ist es bei dem bisher nur in einer Form bekannten Oxim des *ortho*-Derivates. Von den betreffenden Säuren ist aber die *p*-Oxy-benzoesäure ($k = 2.8 \times 10^{-6}$) schwächer, die Salicylsäure ($k = 1.05 \times 10^{-6}$) stärker als die Benzoesäure. Man kann daher auf Grund der Beckmannschen elektrochemischen Betrachtungen das Verhalten eines Oxims bei der Beckmannschen Umlagerung nicht mit Sicherheit voraussagen, und ebenso unsicher ist entsprechend die Konstruktion von Raumformeln auf dieser Grundlage. Übrigens hat Beckmann selber schon auf gewisse Schwierigkeiten, die seiner Auffassung entgegenstehen, hingewiesen und eine weitere Entwicklung der Theorie für erforderlich erachtet.

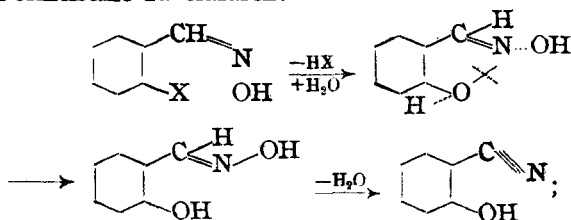
Bei der Untersuchung der stereoisomeren Acetoxylenol-oxime fanden wir, daß die *anti*-Form (Va) ein schwerlösliches, die *syn*-Form (Vb) dagegen ein leichtlösliches Nickelsalz bildet. Einige vorläufige Versuche ergaben, daß auch andere raumisomere Oxime von Oxyketonen und -aldehyden sich in ähnlicher Weise unterscheiden; doch bleibt noch zu untersuchen, ob stets die gleichen Beziehungen zwischen Konfigu-

⁷⁾ Die Angaben über Leitfähigkeiten sind den Landolt-Börnsteinschen Tabellen (4. Aufl.) entnommen.

ration und Löslichkeit bestehen. Ob vielleicht schon von anderer Seite entsprechende Beobachtungen an derartigen Oximen gemacht worden sind, konnten wir nicht feststellen. Bekannt ist, daß nach den Untersuchungen von Tschugaeff⁸⁾ das Verhalten der Mono- und Di-oxime von Diketonen gegen die Salze von Nickel und anderen Metallen in gesetzmäßiger Weise von ihrer Konfiguration abhängen soll, doch werden die von ihm aufgestellten Regeln von anderer Seite bestritten⁹⁾.

Die neue Theorie über den Verlauf der Beckmannschen Umlagerung ist — wenigstens in der Öffentlichkeit — bisher nur an Ketoximen geprüft worden; ob die Meisenheimersche Regel auch für Aldoxime zutrifft, scheint uns noch eine offene Frage zu sein. Erschwert wird ihre Beantwortung einmal durch die große Leichtigkeit, mit der die eine Art von Aldoximen Wasser abspaltet, und zweitens dadurch, daß die labilen Formen meist sehr dazu neigen, in die stabilen Formen überzugehen. So wird in vielen Fällen bereits eine dieser Reaktionen eingetreten sein, ehe ein Beckmannsches Agens seine Wirkung ausüben kann.

Es gibt aber einige Fälle, in denen man die Konfiguration von Aldoximen ohne die üblichen Mittel mit einiger Sicherheit bestimmen kann. Bekanntlich entsteht aus den in *ortho*-Stellung halogenierten oder nitrierten Benzaloximen und Alkali an Stelle des zu erwartenden Indoxazens Salicylsäurenitril. Nach dem, was man über die Bildung der Acyl-indoxazene und das Verhalten des einfachsten Indoxazens weiß, liegt es nahe, diesen Prozeß durch folgende Formelreihe zu erklären:



d. h. die Lauge sprengt den Isoxazol-Ring des zunächst gebildeten Indoxazens wieder auf, und die so entstehende unbeständige Form des Salicylaloxims spaltet unter der weiteren Einwirkung des Alkalis sofort Wasser ab. Die Annahme, daß die Ringspaltung durch Anlagerung von Wasser bzw. Alkali erfolgt, und zwar in der oben angedeuteten Weise, darf zwar nicht als bewiesen, wohl aber, zumal bei der Betrachtung am Modell, als wahrscheinlich bezeichnet werden. Dann ist aber das noch unbekannte labile Salicylaloxim die *syn*-Form und das gewöhnliche Oxim das *anti*-Derivat, was mit der bisherigen Auffassung übereinstimmt. Bei der Beckmannschen Umlagerung des Salicylaloxims sollte daher nach der Meisenheimerschen Regel Salicylsäureamid entstehen. Tatsächlich läßt sich das Oxim durch Acetylchlorid in diesem Sinn umlagern; allerdings findet die Reaktion erst bei längerem Erhitzen auf 100° statt¹⁰⁾, so daß vorhergehende Umlagerung nicht ausgeschlossen ist.

Als ein weiteres Beispiel führen wir das Oxim des Benzoyl-acetaldehyds an. Wie Claisen und Stock¹¹⁾ feststellten, liefert dieser Aldehyd

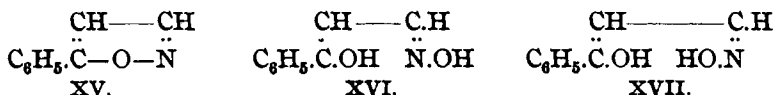
⁸⁾ B. 41, 1678 [1908].

⁹⁾ vergl. z. B. Ponzio, C. 1922, III 874.

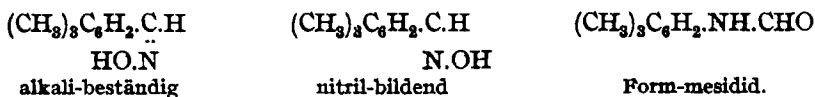
¹⁰⁾ Claisen und Stock, B. 24, 138 [1891].

¹¹⁾ a. a. O., S. 132 ff.

unter geeigneten Versuchsbedingungen ein ganz beständiges Oxim, das auch von Natronlauge in der Kälte nicht — oder nicht sofort — verändert wird. Erwärmt man es aber mit Lauge, so geht es unter Wasserabspaltung erst in das 5-Phenyl-isoxazol (XV) und dann in das ω -Cyan-acetophenon über. Auch in diesem Fall wird als Zwischenprodukt ein isomeres Oxim auftreten, dem gemäß seiner Entstehung die Formel XVI eines *syn*-Aldoxims zu erteilen ist. Für das beständige Oxim bleibt darnach die Formel XVII übrig, die auch dem leichten Übergang des Oxims in das Isoxazol gerecht wird.



Die Tatsache, daß die beiden besprochenen labilen *syn*-Oxime durch überschüssiges Alkali in Nitrile verwandelt werden, ist von besonderem Interesse, weil die gleiche Erscheinung bei einem der raumisomeren Mesityl-aldoxime beobachtet worden ist. Hantzsch und Lucas¹²⁾ haben gezeigt, daß das Isomere vom Schmp. 179° ungewöhnlich leicht Wasser abspaltet, u. a. auch beim Erwärmen seiner alkalischen Lösung. Nach den oben gegebenen Darlegungen und im Einklang mit den bisherigen Anschauungen wird man daher den beiden Oximen folgende Raumformeln geben.



Nun haben aber die genannten Autoren weiter gefunden, daß das alkali-beständige Oxim vom Schmp. 124° bei vorsichtiger Behandlung mit Phosphor-pentachlorid, wenigstens zum Teil, in Form-mesidid, übergeführt wird, während das Isomere, wie zu erwarten, auch bei dieser Reaktion sich glatt in Trimethyl-benzonitril verwandelt. Die Entstehung von Form-mesidid aus jenem Oxim bedeutet aber, daß in diesem Fall die Beckmannsche Umlagerung nach dem alten Schema verlaufen ist, vorausgesetzt, daß die gegebenen Raumformeln richtig sind. Auf Grund der bei den Isoxazolen beobachteten Erscheinungen neigen wir zu dieser Annahme, ohne sie jedoch für bewiesen zu halten. Da der Frage, ob die Meisenheimersche Regel allgemein gültig ist oder Ausnahmen zuläßt, grundsätzliche Bedeutung zukommt, ist die Beibringung weiteren Materials erforderlich; die Untersuchung soll daher nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt werden.

Beschreibung der Versuche.

Oxime des *o*-Aceto-*symm.*-*m*-xylenols.

Zu einer Lösung von 247 g Aceto-xylenol in 4200 ccm 10-proz. Natronlauge gab man 250 g Hydroxylamin-Chlorhydrat, ließ 4 Tage stehen, filtrierte von Verunreinigungen ab und fügte so viel konz. Salzsäure zu, daß die Flüssigkeit nur noch schwach alkalisch reagierte. Das ausgeschiedene Produkt, das nach scharfem Absaugen und Abpressen feucht 280 g wog, war das bekannte Oxim vom Schmp. 143°. Das Filtrat zog man 4-mal mit Äther aus, trocknete über Natriumsulfat und dampfte den Äther ab. Es hinterblieben 38 g einer bräunlichen, mit Öl durchsetzten Krystallmasse, die man mit kaltem Benzol verrieb, absaugte und mit Benzol nachwusch. So erhielt man 15 g rein weiße

¹²⁾ B. 28, 744 [1895].

Krystalle, die bei 121—121.5° schmolzen und ihren Schmelzpunkt beim Umkrystallisieren aus Benzol oder verd. Methylalkohol nicht änderten. Feine, verfilzte Nadelchen. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwer in kaltem Benzol. Auf Zusatz von Nickelsulfat zu einer alkoholisch-ammoniakalischen Lösung tritt nur eine geringe Trübung ein, während unter gleichen Bedingungen das *h*-Oxim sofort einen dichten, lichtgrauen Niederschlag fallen läßt.

0.2348 g Subst.: 17.0 ccm N (23°, 756^{mm}). — C₁₀H₁₃O₂N. Ber. N 7.8. Gef. N 8.1.

Das nach Schotten-Baumann erhältliche Dibenzoylderivat krystallisiert in glänzenden Blättchen und flachen Nadeln und schmilzt bei 109—110°.

0.1648 g Subst.: 5.6 ccm N (21°, 765 mm). — C₂₂H₂₁O₄N. Ber. N 3.6. Gef. N 3.9.

Das Dibenzozat des *h*-Oxims hat fast den gleichen Schmelzpunkt wie die Stammsubstanz, denn er liegt bei 143.5—144°. Kleine, weiße, glänzende Blättchen. Beide Benzozate lassen sich aus Alkohol umkrystallisieren.

0.5262 g Subst.: 18.0 ccm N (22°, 756 mm). — C₂₄H₂₁O₄N. Ber. N 3.6. Gef. N 3.9.

Verhalten der Oxime gegen Lauge: Proben beider Oxime wurden einmal 4, das andere Mal 8 Stdn. mit verd. Natronlauge gekocht. Das *h*-Oxim blieb unverändert, das *n*-Oxim war beide Male zum größten Teil in das Isomere umgewandelt worden. Der Schmelzpunkt der Rohprodukte lag zwischen 133° und 135°.

Verhalten der Oxime gegen Säuren: Sämtliche Proben blieben mit der betreffenden Säure 24 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen.

50-proz. Ameisensäure: *h*-Oxim: fast unverändert, ganz wenig Anhydrobase;

n- „ : unverändert.

88—92-proz. Ameisensäure: *h*-Oxim: etwa 80% unverändert, 20% Anhydrobase;

n- „ : unverändert.

Chlorwasserstoff-Eisessig: *h*-Oxim: 60% unverändert, 40% Anhydrobase;

n- „ : unverändert.

Salzsäure 1 : 1: *h*-Oxim: fast unverändert, wenig Anhydrobase;

n- „ : unverändert.

Beckmannsche Umlagerung: Das *h*-Oxim wurde durch Beckmannsches Gemisch bei Zimmertemperatur in 1/2 Stde. quantitativ in die Anhydrobase verwandelt. Das Rohprodukt schmolz bei 25—27°, statt 28.5°. Aus dem *n*-Oxim bildeten sich im Laufe von 24 Stdn. nur geringe Mengen der gleichen Base; zum größten Teil wurde das Ausgangsmaterial unverändert zurückgewonnen. Als man Phosphorpentachlorid zu einer eiskalten ätherischen Lösung des *h*-Oxims gab, waren nach 10 Min. nur noch Spuren des Oxims vorhanden; in nahezu quantitativer Ausbeute erhielt man die Anhydrobase. *n*-Oxim lieferte bei der gleichen Behandlung nur mäßige Mengen des Oxazols; in der Hauptsache war eine alkali-lösliche, phosphorhaltige Verbindung entstanden, die nicht näher untersucht wurde.

Destillation: Das *h*-Oxim ging unter 10 mm Druck bei 180° so gut wie unzersetzt über. Unter gewöhnlichem Druck spaltete es zwischen 180° und 210° Wasser ab; das Destillat war ein schwach gelb gefärbtes, mit Wasser vermischtes Öl, das sich durch seinen Geruch und die Bildung einer Doppelbindung mit Quecksilberchlorid als die Anhydrobase erwies. Das *n*-Oxim siedete unter 10 mm Druck bei 180—185°; das anfangs ölige Destillat erstarrte allmählich und wurde mehrfach aus Benzol umkrystallisiert. Der Schmp. 138° und die Mischprobe mit *h*-Oxim zeigten an, daß diese Substanz vorlag. Unter gewöhnlichem Druck entstand ein Gemisch von Anhydrobase

und einem dickflüssigen, alkali-löslichen Produkt, auf dessen nähere Untersuchung verzichtet wurde.

Salzsaure Salze: Sie wurden durch Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung der Oxime dargestellt. Das Salz des *h*-Oxims blieb auf dem Wasserbad unverändert; bei 128–130° schmolz es unter explosionsartiger Gasentwicklung zusammen. Zur Reinigung verrieb man das entstandene Öl mit Natronlauge, zog mit Äther aus und verdampfte den Äther. Der Rückstand erstarrte in einer Kältemischung und bestand aus dem oft erwähnten Oxazol. Die Quecksilberchlorid-Verbindung des Körpers krystallisiert in weißen Nadeln und schmilzt bei 155°. Auch das Salz des *n*-Oxims veränderte sich auf dem Wasserbad nicht. Bei stärkerem Erhitzen begann es bei etwa 145° zu sintern und schmolz gegen 150° unter Gasentwicklung. Auch in diesem Fall wurde Anhydrobase in guter Ausbeute gewonnen.

Oxim des *o*-Aceto-*p*-kresols.

Dieses Oxim wurde zuerst von Anschütz und Scholl¹³⁾ beschrieben und schmilzt bei 145°. Unter 14 mm Druck siedet es unzersetzt bei 168–170°. Auch unter gewöhnlichem Druck geht es, bei 265–267°, größtenteils unverändert über; nur gegen Ende der Destillation tritt leicht etwas Verkohlung und Ammoniak-Entwicklung ein.

Als man das Oxim in Benzol 4 Stdn. mit Phosphorpentoxyd erhitzte, blieb es zum größten Teil unverändert; nur eine geringe Menge war in ein Oxazol (s. unten) verwandelt worden. Ein Versuch, bei dem ein Gemisch von Oxim und Chlorzink 3 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt wurde, hatte ein gleiches Ergebnis.

Man erhitzte das Oxim mit einem Überschuß von Kaliumbisulfat 5 Min. auf 150–160°, destillierte dann das ölige Reaktionsprodukt im Vakuum über, reinigte es durch Behandlung mit Natronlauge und Äther und destillierte es schließlich nochmals im Vakuum. Unter 10 mm Druck ging die Substanz bei 100–102° über und wurde durch kurzes Erwärmen mit Schwefelsäure in das *N*-Acetylderivat des *o*-Amino-*p*-kresols verwandelt. Das Öl stellte also das bekannte 2,5-Dimethyl-benzoxazol¹⁴⁾ dar. Die Ausbeute war gut. Die Verbindung mit Quecksilberchlorid bildet schneeweiße Nadelchen, ist in Alkohol ziemlich löslich und schmilzt, rasch erhitzt, bei 194.5–195.5°.

Durch Phosphorpentachlorid wurde das Oxim in ätherischer Lösung zum größten Teil in das gleiche Oxazol verwandelt.

Oxim des *o*-Benzoyl-*p*-kresols.

Das Keton erhält man bequem in quantitativer Ausbeute, wenn man *p*-Kresyl-benzoat mit Aluminiumchlorid $\frac{3}{4}$ Stdn. auf 120–130° erhitzt. Auwers und Czerny haben den größten Teil ihrer Versuche mit Oxim-Präparaten ausgeführt, die bei 126–128.5° schmolzen, beobachteten aber einmal an einer Probe den Schmp. 135–137°. Auch geben sie an, daß die Reinigung größerer Mengen des Oxims mitunter Schwierigkeiten bot. Zur Gewinnung gut schmelzender Präparate sind wir ihren Angaben gefolgt, indem wir das Rohprodukt zunächst aus Eisessig umkrystallisierten, dann das Chlorhydrat darstellten und dieses mit Soda zersetzten. Der Schmelzpunkt lag dann bei 134–135° und änderte sich beim Umkrystallisieren nicht mehr.

¹³⁾ A. 379, 348 [1911].

¹⁴⁾ Noeltling und Kohn, B. 17, 361 [1884].

Um wenn möglich ein isomeres Oxim zu isolieren, fällte man die alkalische Lösung eines Rohproduktes durch Kohlendioxyd, filtrierte den Niederschlag, der bei 131—133° schmolz, ab, fügte zum Filtrat Salzsäure und zog mit Äther aus. Das Produkt (131—133°) versetzte man in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung mit Nickelsulfat und saugte den sofort entstandenen dicken Niederschlag ab. Das Filtrat enthielt nur winzige Spuren von Öl; aus dem Nickelsalz wurde durch Salzsäure das Oxim vom Schmp. 132—133° zurückerhalten. Der ätherische Auszug hinterließ nach dem Verdunsten eine kleine Menge einer braunen, mit Krystallen durchsetzten Schmiere, die gleichfalls mit Nickelsulfat behandelt wurde. Das ausgeschiedene, anfangs etwas harzige Salz war identisch mit dem bereits erhaltenen; aus dem angesäuerten Filtrat ließ sich kein isomeres Oxim gewinnen.

Beckmannsche Umlagerung: Als 1.8 g Oxim in ätherischer Lösung mit Phosphorpentachlorid behandelt wurden, hinterließ nach dem Zusatz von Eis die ätherische Schicht beim Eindunsten ein zähes, gelbes Harz, das man in Alkohol aufnahm und mit etwas Natronlauge versetzte. Beim Verdünnen mit Wasser schied sich 1.1 g 5-Methyl-2-phenyl-benzoxazol ab; Schmp. 101—102°, statt 104°. Aus dem Filtrat fielen auf Zusatz von Essigsäure 0.2 g *p*-Kresotinsäure-anilid; die Substanz schmolz auch nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol noch unscharf bei 145—152°, statt 158—159¹⁵⁾, doch zeigte der Misch-Schmp. 152—155°, daß jenes Anilid vorlag. Durch Salzsäure wurden schließlich 0.4—0.5 g eines Phosphorsäure-esters gefällt, der bei 203—204° schmolz; ob diese Substanz identisch war mit dem von Auwers und Czerny erhaltenen Ester vom Schmp. 187—189°, wurde nicht festgestellt.

Über den zweiten Versuch mit einem Präparat vom Schmp. 134° bei —10° vergl. den allgemeinen Teil.

Salzsaures Salz: 3 g des Salzes wurden 5 Min. auf 150° erhitzt. Beim Verreiben des Reaktionsproduktes mit Methylalkohol und Natronlauge blieben etwa zwei Drittel ungelöst zurück und erwiesen sich durch ihren Schmp. 103°—105° als Anhydrobase. Aus dem Filtrat schied sich bei vorsichtigem Zusatz von Essigsäure zunächst etwas Oxim vom Schmp. 130—133° aus; die dann fallenden Anteile (0.35 g) stellten ein Gemisch dar. Nach ½-stdg. Kochen mit 25-proz. Schwefelsäure ließen sich *o*-Benzoyl-*p*-kresol, Benzoesäure, *p*-Kresotinsäure und Anilin nachweisen; es war also neben dem Oxazol auch etwas Kresotinsäure-anilid gebildet worden.

Oxim des *o,o'*-Dioxy-benzophenons.

Das nach Richter¹⁶⁾ dargestellte Keton wurde mit der äquivalenten Menge salzsaurem Hydroxylamin und überschüssiger Natronlauge $\frac{3}{4}$ Stdn. in alkohol. Lösung gekocht. Beim Ansäuern fielen weiße Nadelchen aus, die nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Benzol bei 104—105° schmolzen, wenn man durch Abkühlen der Lösung und Kratzen dafür sorgte, daß die Abscheidung in feinen Krystallen erfolgte; andernfalls schloß die Substanz Benzol ein und schmolz unscharf. Graebe¹⁷⁾ gibt den Schmelzpunkt zu 90° an.

¹⁵⁾ Ein Vergleichspräparat wurde in vorzüglicher Ausbeute aus *p*-Kresotinsäure, Anilin und Phosphortrichlorid gewonnen.

¹⁶⁾ J. pr. [2] 28, 285 [1883]. ¹⁷⁾ B. 10, 2610 [1886].

Das Oxim läßt sich unzersetzt sublimieren und einige Zeit im Sieden erhalten. Erhitzt man es über 250° , so geht es in das 2-[*o*-Oxy-phenyl]-benzoxazol über, das zum Vergleich durch 1-stdg. Erhitzen eines Gemisches von Salol und *o*-Amino-phenol auf 200° dargestellt wurde. Haarfeine Nadeln aus Alkohol. Schmp. $120-121^{\circ}$.

0.0698 g Sbst.: 4.4 ccm N (21° , 763 mm). — $C_{13}H_9O_2N$. Ber. N 6.6. Gef. N 7.2.

Marburg, Chemisches Institut.

7. Karl v. Auwers, Margarete Lechner und Helmut Bundesmann: Zur Kenntnis der Beckmannschen Umlagerung (III.).

(Eingegangen am 5. November 1924.)

Es ist seinerzeit berichtet worden¹⁾, daß die Oxime des *o*-Aceto-symm.-*m*-xyleneols und dessen Methyläthers ungewöhnlich leicht die Beckmannsche Umlagerung erleiden. Kocht man z. B. diese Substanzen mit verd. Salzsäure, so werden sie nicht wie andere Oxime hydrolytisch gespalten, sondern in das *o*-Amino-symm.-*m*-xyleneol oder dessen Methyläther verwandelt; sogar siedendes Essigsäure-anhydrid bewirkt die Bildung von Acetylderivaten des genannten Amino-phenols.

Um den Grund dieses eigenartigen Verhaltens zu ermitteln, haben wir die Oxime einer großen Zahl aliphatisch-aromatischer und rein aromatischer Ketone auf ihre Fähigkeit zur Beckmannschen Umlagerung untersucht. Die meisten dieser Ketone waren Derivate des Acetophenons, die im Benzolkern durch Alkyle, Hydroxyl, Methoxyl, Halogene, die Nitro- oder Aminogruppe in verschiedener Stellung, z. T. mehrfach, substituiert waren. Daneben kamen vereinzelte Abkömmlinge des Propio- und des Benzophenons zur Untersuchung.

Die Oxime wurden fast ausnahmslos in Gegenwart von überschüssigem Alkali bei gewöhnlicher oder wenig erhöhter Temperatur dargestellt; nur bei den Benzophenon-Derivaten empfahl es sich, die Ketone mit salzsaurem Hydroxylamin und Alkohol im Rohr auf höhere Temperatur zu erhitzen. In manchen Fällen stellten die erhaltenen Produkte vermutlich Gemische von Stereoisomeren dar und wurden als solche für die Untersuchung verwendet.

Zur Prüfung auf ihre Umlagerungsfähigkeit wurden die Oxime regelmäßig 1—1½ Stdn. mit der 20-fachen Menge 17—18-proz. Salzsäure gekocht. Dem Reaktionsgemisch entzog man zurückgebildetes Keton durch Äther, trocknete, verdampfte den Äther und wog den Rückstand, der erforderlichenfalls noch durch ein Derivat (Semicarbazon, *p*-Nitro-phenylhydrazon) identifiziert wurde. Zur Gewinnung der basischen Spaltprodukte engte man die salzsaure Flüssigkeit erst stark ein und setzte die Base dann in Freiheit. Soweit sie nicht an ihren eigenen Eigenschaften mit Sicherheit erkannt werden konnte, stellte man die Acetyl- oder Benzoylverbindung oder das Pikrat dar; nur ganz ausnahmsweise wurde aus praktischen Gründen auf eine besondere Identifizierung verzichtet. Diese Bemühungen könnten überflüssig erscheinen, da bei bekannter Struktur des Ketons die Natur der Spaltbase aus dem gleichfalls bekannten Verlauf der Beckmannschen Umlagerung entnommen werden konnte. Es stellte sich indessen heraus, daß in gewissen Fällen, wie später mitgeteilt werden soll, die angewandten Ketone nicht die

¹⁾ Auwers und E. Borsche, B. 48, 1704 f. [1915].