

Das Oxim läßt sich unzersetzt sublimieren und einige Zeit im Sieden erhalten. Erhitzt man es über  $250^{\circ}$ , 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  $200^{\circ}$  dargestellt wurde. Haarfeine Nadeln aus Alkohol. Schmp.  $120-121^{\circ}$ .

0.0698 g Sbst.: 4.4 ccm N ( $21^{\circ}$ , 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 worden<sup>1)</sup>, 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.

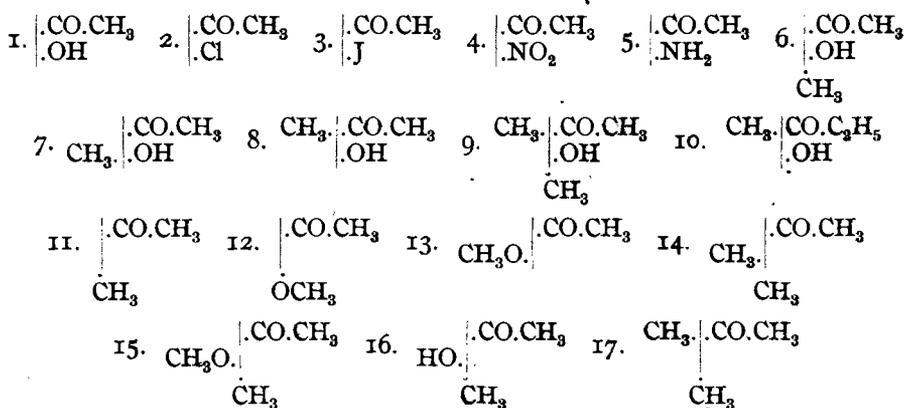
Zur Prüfung auf ihre Umlagerungsfähigkeit wurden die Oxime regelmäßig 1—1½ Stdn. mit der 20-fachen Menge 17—18-proz. Salzsäure gekocht. Dem Reaktionsgemisch entzog man zurückgebildetes Keton durch Äther, trocknete, verdampfte den Äther und wog den Rückstand, der erforderlichenfalls noch durch ein Derivat (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

<sup>1)</sup> Auwers und E. Borsche, B. 48, 1704 f. [1915].

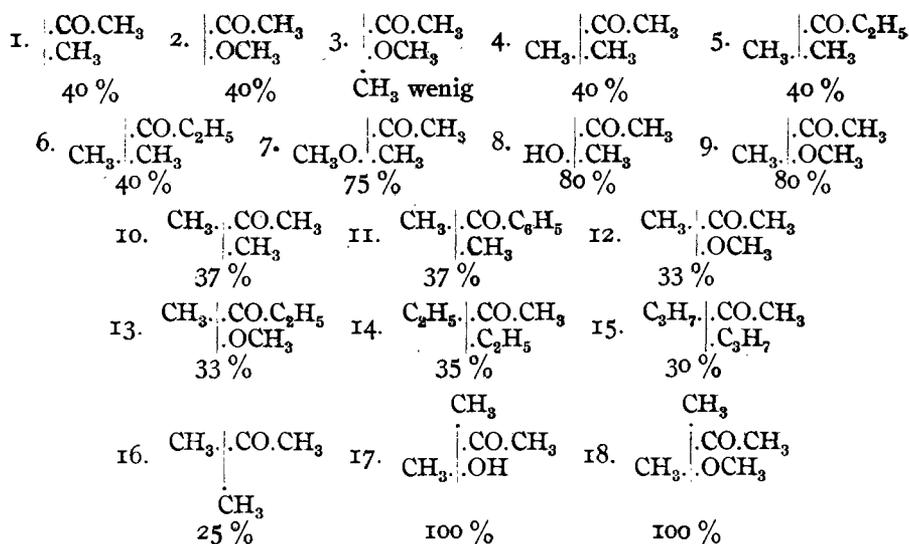
nach ihrer Darstellung zu erwartende Konstitution besaßen; auch schien es eine Zeitlang, als ob unter besonderen Umständen bei der Umlagerung die Aminogruppe nicht an die zuvor vom Carbonyl eingenommene Stelle trete. Aus beiden Gründen war es daher erforderlich, die Natur der entstandenen Base jeweils festzustellen. Es sei übrigens bemerkt, daß sich die zweite Vermutung nicht bestätigt hat.

Um einen knappen Überblick über die Ergebnisse unserer Versuche zu geben, stellen wir im Folgenden die Ketone, deren Oxime untersucht wurden, zusammen. Die beigefügten Prozentzahlen geben an, wieviel Prozent Amin in dem Reaktionsgemisch enthalten war; 40% bedeutet also, daß von den Spaltprodukten 40% Amin und 60% Keton waren. Nur das Mengenverhältnis der Umwandlungsprodukte soll durch die Zahlen zum Ausdruck gebracht werden; die Menge etwa unverändert gebliebenen Oxims ist nicht in Rechnung gestellt.

### I. Ketone, deren Oxime kein Amin lieferten:



### II. Ketone, deren Oxime Amine lieferten:



Die Übersicht lehrt zunächst, daß nur die Oxime *ortho*-substituierter Ketone unter den eingehaltenen Bedingungen die Beckmannsche Umlagerung in mehr oder weniger ausgeprägtem Maß erleiden, daß aber nicht jeder Substituent diese Wirkung ausübt. Denn die Verbindungen mit einem *ortho*-ständigem Halogenatom, einer Hydroxyl-, Nitro- und Aminogruppe werden sämtlich ebenso hydrolytisch gespalten, wie dies bei den Ketoximen ohne *ortho*-Substituenten der Fall ist. Befindet sich dagegen ein Alkyl oder Methoxyl<sup>2)</sup> in Nachbarschaft der Seitenkette mit der Oximido-Gruppe, dann treten regelmäßig Basen auf, ein Zeichen dafür, daß zum mindesten ein Teil der Oxim-Moleküle der Beckmannschen Umlagerung verfallen ist.

Gegenüber diesem Hauptunterschied treten alle sonstigen Verschiedenheiten stark zurück. Im allgemeinen neigen von den zweifach im Kern substituierten Verbindungen anscheinend diejenigen mehr zur Umlagerung, bei denen sich der zweite Substituent in *para*-Stellung zur Oximido-Seitenkette befindet (II, 7–9 im Vergleich zu II, 10–15), doch ist dies nicht durchweg der Fall (II, 4–6). Dazu stimmt gut, daß glatte Umlagerung ohne nennenswerte hydrolytische Spaltung bei denjenigen Oximen beobachtet wurde, in denen beide *ortho*- und die *para*-Stellung besetzt sind (II, 17 u. 18). Auf weitere Einzelheiten gehen wir nicht ein, zumal man den gefundenen Zahlenwerten keine allzu große Bedeutung beilegen darf, denn die meisten stammen von Einzelversuchen her, zu denen mitunter nur geringe Substanzmengen verwendet werden konnten; die möglichen Verlustquellen bei der Aufarbeitung der einzelnen Produkte bis zu ihrer Wägung können daher das Zahlenverhältnis in manchen Fällen ziemlich beeinflußt haben. Andererseits spricht für die Zuverlässigkeit der Versuche, daß bei analog gebauten Oximen meist auch innerhalb der Fehlerquellen übereinstimmende Verhältniszahlen gefunden wurden; auch fielen die bei einer Reihe von Substanzen ausgeführten Kontrollversuche regelmäßig befriedigend aus. Die in die Tabelle eingesetzten — meist abgerundeten — Werte werden daher im großen und ganzen die Verhältnisse richtig wiedergeben.

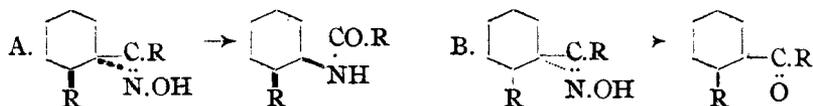
Die Frage, ob der oben hervorgehobene Hauptgegensatz in aller Schärfe besteht, möchten wir bejahen. Jedenfalls scheinen nach den bisherigen, bereits ziemlich ausgedehnten Untersuchungen Ausnahmen, wenn sie überhaupt vorkommen, recht selten zu sein.

Unter den Oximen, von denen nach der festgestellten Gesetzmäßigkeit Umlagerungsfähigkeit zu erwarten war, schien anfangs das Oxim des *o*-Aceto-*o*-kresol-methyläthers (II, 3) der Regel nicht zu gehorchen. Eine Wiederholung des Versuches ergab indessen, daß auch aus dieser Verbindung beim Kochen mit Salzsäure neben der Hydrolyse zum Teil auch Umlagerung eintritt. Allerdings war die Menge der entstandenen Base — genau wurde sie nicht bestimmt — verhältnismäßig gering. Daß beim ersten Versuch überhaupt kein Amin gefunden wurde, lag vermutlich daran, daß die nur schwer erfolgende Methylierung des *o*-Aceto-*o*-kresols unvollständig geblieben war, das verwendete Präparat also zum großen Teil aus dem Oxim des freien Oxyketons, das keine Base liefern konnte, bestanden hatte. Auch der umgekehrte Fall, daß nämlich das Oxim eines Ketons ohne Alkyl oder Methoxyl in *ortho*-Stellung gegen die Regel zum Teil umgelagert wurde, schien einmal aufzutreten, wurde jedoch später als Irrtum erkannt. Hierüber soll in anderem Zusammenhang berichtet werden.

<sup>2)</sup> Andere Alkoxyde werden aller Voraussicht nach ähnlich wirken, doch wurde dies noch nicht experimentell geprüft.

Versucht man die Ursache des verschiedenen Verhaltens der hier besprochenen Oxime zu ergründen, so ist zunächst festzustellen, daß die Natur des zweiten mit der Carbonyl- bzw. C:NOH-Gruppe verbundenen Radikals nichts damit zu tun hat. Denn nach unseren Versuchen ändert der Ersatz von Acetyl durch Propionyl oder Benzoyl nicht das geringste an dem Mengenverhältnis, in dem Keton und Base aus den betreffenden Oximen entstehen (vergl. II, 4—6; II, 10—11; II, 12—13). Es kommt also lediglich Natur und Stellung der Substituenten in dem anderen Radikal in Frage.

Betrachtet man diese, so ergibt sich, daß der elektro-positive oder -negative Charakter der verschiedenen Substituenten gleichfalls ohne Einfluß ist, denn sonst könnten nicht beispielsweise  $\text{NO}_2$  und  $\text{NH}_2$  die gleiche, OH und  $\text{OCH}_3$  aber eine verschiedenartige Wirkung ausüben. Sterische Einflüsse kommen auch nicht in Betracht, wie ein Blick auf die oben zusammengestellten Formeln lehrt. Man wird somit auch in diesem Fall zu der in neuester Zeit immer stärker hervortretenden Vorstellung gedrängt, daß in der ungleichen Valenzbeanspruchung der einzelnen Elemente und Gruppen die Erklärung für die beobachteten Erscheinungen zu suchen ist. Haftet am *ortho*-Kohlenstoff ein Atom oder Radikal, das viel von der Affinität jenes Kohlenstoffs verbraucht, so kann dieser nur entsprechend wenig für die Bindung des benachbarten Kohlenstoffatoms, von dem die Kette  $-\text{C}(\text{NOH})\cdot\text{R}$  abzweigt, verwenden, an diesem bleibt somit ein größerer Affinitätsbetrag übrig. Dieser kann entweder zur festeren Bindung der Seitenkette verwendet werden, oder er bleibt in Form von Restvalenz verfügbar. Nun erscheint unter den verschiedenen Vorstellungen, die im Laufe der Zeit über das Zustandekommen der Beckmannschen Umlagerung entwickelt worden sind, uns diejenige am einleuchtendsten, nach der dieser Prozeß in einer allmählichen Umkehr eines Systems von Haupt- und Nebervalenzen in den entgegengesetzten Zustand besteht (vergl. die voranstehende Arbeit). Macht man sich diese Auffassung zu eigen, so geben die nachfolgenden Formeln ein angedeutetes Bild von der verschiedenen Wirkung zweier *ortho*-Substituenten von ungleicher Valenzbeanspruchung:



Je größer der Betrag von freier Valenz an der entscheidenden Stelle des Benzolkerns ist, um so leichter wird sich eine feste Bindung zwischen dem betreffenden Kohlenstoffatom und dem Stickstoff herstellen, d. h. es kommt unter gleichzeitiger Lösung der Seitenkette zur Beckmannschen Umlagerung (A). Sind aber die Nebervalenzbeziehungen nur schwach entwickelt, so findet die Vereinigung von Kernkohlenstoff und Stickstoff unter den Versuchsbedingungen nicht statt, und das Oxim verfällt in üblicher Weise der Hydrolyse (B). Diese Deutung der Vorgänge beruht, wie nicht weiter ausgeführt zu werden braucht, auf der Meisenheimerschen Theorie der Beckmannschen Umlagerung und kann ihr umgekehrt zur Stütze dienen.

Ist auch die zweite *ortho*-Stellung durch einen Substituenten von großer Affinitätsbeanspruchung besetzt, so wird am mittleren Kohlenstoffatom noch mehr Valenz zur Anziehung und Bindung des Stickstoffs zur Verfügung

stehen, und darum findet, wie gezeigt, bei den Oximen derartiger Ketone die Umlagerung besonders leicht und vollständig statt.

Wenn die vorgeschlagene Erklärung in ihrem Grundgedanken richtig ist, so folgt aus ihr, daß die oben unter I aufgeführten Substituenten im Gegensatz zu denen von Gruppe II wenig von der Valenz des Kohlenstoffatoms beanspruchen. Für den größeren Teil dieser Elemente und Radikale stimmt dies mit der allgemeinen Erfahrung überein, jedoch erheben sich auch Zweifel. Bedenkt man z. B., wie fest Kohlenwasserstoffreste am Stickstoff der Amine haften und wie verhältnismäßig leicht dagegen die Spaltung von Äthern erfolgt, so könnte man überrascht sein, die Aminogruppe unter den Substituenten erster Ordnung neben der Nitrogruppe zu finden. Andererseits könnte man aber die außerordentliche Reaktionsfähigkeit von aromatischen Aminen und Phenolen darauf zurückführen, daß infolge geringer Valenzbeanspruchung von  $\text{NH}_2$  und  $\text{OH}$  Anlagerungsvorgänge bei diesen Körpern besonders leicht eintreten können; auch die von K. H. Meyer erkannte „Aktivierung“ von Doppelbindungen durch Hydroxyl ließe sich in dieser Weise deuten. Wir verzichten auf die weitere Ausspinnung dieser Gedanken, da man, wie in ähnlichen Fällen, sehr bald auf Widersprüche stößt; namentlich bereitet die Tatsache Schwierigkeiten, daß Valenzbeanspruchung und Haftfestigkeit keineswegs unter allen Umständen Hand in Hand zu gehen brauchen<sup>3)</sup>. Wir sehen daher unseren Erklärungsversuch nur als eine Arbeitshypothese an, die bei weiteren Versuchen über das Wesen der Beckmannschen Umlagerung und die Frage der Valenzbeanspruchung vielleicht von einigem Nutzen sein kann.

In erster Linie ist beabsichtigt, die Oxime solcher Acetophenone zu untersuchen, bei denen sich in *ortho*-Stellung Substituenten befinden, deren relative Affinitätsbeanspruchung bereits einigermaßen sicher festgestellt ist. Hierunter fallen die bereits angestellten Versuche mit den Oximen des *o*-Aceto-*p*,*p'*-dimethyl-, -diäthyl- und -dipropyl-benzol (II, 10, 14, 15), doch haben sie nichts Wesentliches ergeben, denn die Unterschiede in den erhaltenen Mengen von Amin sind verhältnismäßig gering und gestatten, zumal bei der Unsicherheit der Zahlenwerte, keine Schlüsse. Der Grund hierfür liegt vermutlich darin, daß die 3 Alkyle sich trotz gewisser Unterschiede doch in ihrer Valenzbeanspruchung im allgemeinen zu ähnlich sind, als daß man starke Abweichungen in ihrer Wirkung erwarten könnte. Man wird daher versuchen müssen, an die betreffende Stelle Radikale von ausgeprägterem valenzchemischen Charakter, wie etwa Benzyl und Phenyl, zu bringen und mit deren Oximen zu arbeiten.

#### Beschreibung der Versuche<sup>4)</sup>.

Die meisten der für die Untersuchung erforderlichen Substanzen waren bekannt oder konnten nach bekannten Methoden dargestellt werden. Es genügt daher im allgemeinen, das jeweils benutzte Verfahren und die Konstanten der einzelnen Verbindungen anzugeben. Ausführliche Beschreibungen der Versuche finden sich in den beiden dieser Mitteilung zugrunde liegenden Dissertationen<sup>5)</sup>.

<sup>3)</sup> vergl. B. 57, 1054 [1924].

<sup>4)</sup> Die im folgenden beschriebenen Versuche sind bis zum *o*-Benzoyl-*p*-xylole schließlich im wesentlichen von Frl. Lechner, vom *o*-Aceto-*p*-diäthyl-benzol bis zum Schluß im wesentlichen von Hrn. Bundesmann ausgeführt worden.

<sup>5)</sup> M. Lechner, Marburg 1921; H. Bundesmann, Marburg 1923.

## I. Derivate von Phenolen und Phenoläthern.

*o*-Oxy-acetophenon: Wurde aus Phenylacetat nach Fries dargestellt<sup>6)</sup> und zur Entfernung beigemengten Phenols über das Semicarbazon gereinigt. Sdp. 218°, in Übereinstimmung mit der Angabe von Feuerstein und v. Kostanecki<sup>7)</sup>. Das Oxim schmolz bei 112–112,5°; Dunstton und Henry<sup>8)</sup>: 112°; Anschütz und Scholl<sup>9)</sup>: 117°. Spaltung: 1,7 g Oxim lieferten 1,45 g Keton zurück; Amin war nicht entstanden.

*o*-Methoxy-acetophenon. Aus dem zugehörigen Phenol mit Natronlauge und Dimethylsulfat. Sdp.: 239–240°; Klages<sup>10)</sup>: Sdp.<sub>757</sub>: 239°.

$d_4^{19,7} = 1.0897$ . —  $d_4^{20} = 1.089$ . —  $n_D = 1.53339$ ,  $n_{H_0} = 1.53936$ ,  $n_B = 1.55476$ ,  $n_\gamma = 1.56945$  bei 19,7°. —  $n_{H_0}^{20} = 1.5392^{11)}$ .

	$M_x$	$M_D$	$M_\beta - M_x$	$M_\gamma - M_x$
Ber. für $C_9H_{10}O(O'')_3$ (150.08)	41.53	41.81	0.93	1.50
Gef. . . . .	42.77	43.17	1.42	2.38
EM . . . . .	+ 1.24	+ 1.36	+ 0.49	+ 0.88
ES. . . . .	+ 0.88	+ 0.91	+ 53 %	+ 59 %

Die Werte stimmen mit früheren Beobachtungen<sup>12)</sup> befriedigend überein.

Das Oxim wurde nach der Vorschrift von Klages (a. a. O.) dargestellt und gereinigt. Schmp.: 79,5°, statt 83°. Spaltung: Aus 0,45 g Oxim erhielt man 0,15 g Keton zurück und 0,1 g Amin. Bei einem zweiten, mit größeren Mengen angestellten Versuch reinigte man das Oxim durch Umkrystallisieren aus Benzin, wodurch sich der Schmelzpunkt auf 96–96,5° erhöhte. Das bei der Spaltung entstandene, bei Eiskühlung erstarrende *o*-Anisidin führte man zur sicheren Identifizierung in sein Pikrat über, das bei 196° schmolz. Ein Vergleichspräparat aus reinem *o*-Anisidin zeigte den Schmelzpunkt 198° und krystallisierte, wie das andere, aus Wasser in kleinen, glänzenden, gelben Nadeln.

*m*-Methoxy-acetophenon: Wurde aus *m*-Methoxy-benzaldehyd nach Klages und Eppelsheim<sup>13)</sup> gewonnen. Sdp.<sub>17</sub>: 129–130°. Das Oxim blieb ölig und ging unter 9 mm Druck bei 159° über. Leicht löslich in Säuren. 0,1855 g Sbst.: 14,1 ccm N (12°, 740,5 mm). —  $C_9H_{10}O_2N$ . Ber. N 8,5. Gef. N 8,9.

Bei der Spaltung bildete sich nur Keton zurück, das an seinem bei 182–183° schmelzenden Semicarbazon erkannt wurde.

*p*-Methoxy-acetophenon: Dargestellt nach Gattermann<sup>14)</sup>. Schmp.: 38°, wie angegeben. Bei der Bereitung des Oxims schied sich zunächst dessen Natriumsalz in schimmernden, langen Prismen ab. Das durch Essigsäure in Freiheit gesetzte Oxim wurde aus Leichtbenzin umkrystallisiert. Glänzende, weiße Nadelchen vom Schmp. 86–87°. Im allgemeinen leicht löslich.

0,0954 g Sbst.: 6,9 ccm N (13°, 741 mm). —  $C_9H_{11}O_2N$ . Ber. N 8,5. Gef. N 8,4.

Spaltung: Neben etwas unverändertem Oxim wurde nur das ursprüngliche Keton zurückgewonnen.

*o*-Aceto-*o*-kresol (1-Methyl-2-oxy-3-aceto-benzol). Aus *o*-Kresylacetat (Sdp.<sub>18</sub>: 87°) und Aluminiumchlorid; durch Destillation mit Wasserdampf von dem gleichzeitig entstandenen *para*-Derivat getrennt. Zur weiteren

<sup>6)</sup> vergl. A. 408, 245 [1915]. <sup>7)</sup> B. 31, 715 [1898]. <sup>8)</sup> Soc. 75, 69 [1899].

<sup>9)</sup> A. 379, 337 [1911]. <sup>10)</sup> B. 36, 3589 [1903].

<sup>11)</sup> Bestimmungen von Hrn. Dr. Ottens. <sup>12)</sup> A. 408, 222, 246 [1915].

<sup>13)</sup> B. 36, 3591 [1903]. <sup>14)</sup> B. 23, 1201 [1890].

Reinigung versetzte man das aus dem Destillat isolierte Öl mit 20-proz. Natronlauge, saugte das abgeschiedene Natriumsalz des Oxy-ketons scharf ab, zersetzte es mit Salzsäure und destillierte das nunmehr reine *o*-Aceto-*o*-kresol. Ausbeute: 42 g aus 235 g Kresylacetat. Sdp.: 235–237°. Sdp.<sub>9</sub>: 103–104°; Anschütz und Scholl<sup>15</sup>): Sdp.<sub>10.5</sub> 106–107°.

$d_4^{16.1} = 1.1010$ . —  $d_4^{20} = 1.097$ . —  $n_D = 1.54933$ ,  $n_{He} = 1.55655$ ,  $n_B = 1.57601$ ,  $n_\gamma = 1.58095$  bei 16.1°. —  $n_{He}^{20} = 1.5548$ .<sup>16</sup>).

	$M_x$	$M_D$	$M_\beta - M_\gamma$	$M_\gamma - M_x$
Ber. für $C_9H_{10}O''$ 3 (150.08).	41.41	41.70	0.93	1.49
Gef. . . . .	43.38	43.85	1.73	2.04
EM . . . . .	+ 1.97	+ 2.15	+ 0.80	+ 1.45
EΣ . . . . .	+ 1.81	+ 1.48	+ 86 %	+ 97 %

Die spezifischen Exaltationen entsprechen denen ähnlich gebauter Oxy-ketone.

Das Oxim, dessen Darstellung den eben genannten Autoren nicht gelang, bildet sich über Nacht, wenn man das Keton in wäßrig-alkoholischer Lösung mit 3 Molgew. Hydroxylamin-Chlorhydrat und 6 Molgew. Ätznatron stehen läßt. Der Körper krystallisiert aus verd. Alkohol in Nadelchen, aus Leichtbenzin in Blättchen, die anfangs bläulich weiß sind, sich am Licht aber gelblich färben. Schmp.: 132–133°. Im allgemeinen leicht löslich. 0.1063 g Sbst.: 8.15 ccm N (14°, 737 mm). —  $C_9H_{11}O_2N$ . Ber. N 8.5. Gef. N 8.7.

Spaltung: Es bildete sich ausschließlich das Keton zurück; sein Semicarbazon besaß den von Anschütz und Scholl angegebenen Schmelzpunkt 228°.

*o*-Aceto-*o*-kresol-methyläther: Ein reines Präparat wurde folgendermaßen gewonnen<sup>17</sup>): 20 g *o*-Aceto-*o*-kresol in 160 ccm 10-proz. Natronlauge schüttelte man mit 40 g Dimethylsulfat  $\frac{1}{2}$  Stde. kräftig im Scheidetrichter, trennte das ausgeschiedene Öl mit Petroläther ab und schüttelte die wäßrige Schicht nochmals mit 80 ccm Natronlauge und 20 g Dimethylsulfat, worauf man das neugebildete Öl wiederum in Petroläther aufnahm. Die vereinigten petrolätherischen Auszüge wurden erst mehrere Male mit Ammoniak, dann 6-mal mit 10-proz. wäßriger Kalilauge und schließlich 4-mal mit Claisen-scher Lauge durchgeschüttelt. Nach dem Verjagen des Petroläthers hinterließ ein gelbliches Öl, das bei 240° überging. Ausbeute: 6.5 g. Sdp.<sub>12</sub>: 115°.

0.2031 g Sbst.: 0.5428 g CO<sub>2</sub>, 0.1339 g H<sub>2</sub>O.

$C_{10}H_{12}O_3$ . Ber. C 73.1, H 7.4. Gef. C 72.9, H 7.4.

$d_4^{19.1} = 1.0610$ . —  $d_4^{20} = 1.060$ . —  $n_D = 1.51930$ ,  $n_{He} = 1.52441$ ,  $n_B = 1.53707$ ,  $n_\gamma = 1.54869$  bei 19.1°. —  $n_{He}^{20} = 1.5240$ .<sup>18</sup>).

	$M_x$	$M_D$	$M_\beta - M_\gamma$	$M_\gamma - M_x$
Ber. für $C_{10}H_{12}O''$ $\frac{1}{3}$ (164.10).	46.12	46.43	1.01	1.61
Gef. . . . .	46.96	47.35	1.34	2.21
EM . . . . .	+ 0.84	+ 0.92	+ 0.33	+ 0.60
EΣ . . . . .	+ 0.51	+ 0.56	+ 88 %	+ 87 %

Die spezifischen Exaltationen sind nicht unwesentlich niedriger als bei ähnlichen Substanzen; der Grund wird in der vizinalen Stellung der Substituenten liegen.

Das Oxim bildete sich bei einer Temperatur von etwa 60° im Laufe von 12 Stunden. Das Rohprodukt schmolz bei 95°; nach 2-maligem Umkrystalli-

<sup>15</sup>) a. a. O., S. 342. <sup>16</sup>) Bestimmungen von Hrn. Dr. Krollpfeiffer.

<sup>17</sup>) Dieses Präparat wurde von Hrn. Schulz dargestellt.

<sup>18</sup>) Bestimmungen von Hrn. Dr. Ottens.

sieren aus Benzin lag der Schmelzpunkt konstant bei 96—97°. Kleine, weiße Nadeln; leicht löslich in Alkohol und Benzol, mäßig in Benzin.

0.0426 g Sbst.: 2.95 ccm N (14°, 756 mm). —  $C_{10}H_{12}O_2N$ . Ber. N 7.8. Gef. N 8.1.

Bei der Spaltung wurde überwiegend das Keton zurückgebildet. Daneben war eine kleine Menge einer Base entstanden, deren Pikrat aus Wasser in bräunlich-gelben Nadeln kristallisierte und nach Bräunung und Sintern bei 180° schmolz. Genau so verhielt sich das Pikrat einer Probe von 1-Methyl-2-methoxy-3-amino-benzol, die nach der Vorschrift von A. W. Hofmann aus *o*-Nitro-*o*-kresol gewonnen worden war; nur führte man die Methylierung des Nitrokresols nicht mit Jodmethyl, sondern mit Dimethylsulfat durch<sup>19)</sup>. Auch bei der Mischprobe erwiesen sich die beiden Pikrate identisch.

*p*-Aceto-*o*-kresol (1-Methyl-2-oxy-5-aceto-benzol): Darstellung s. oben. Schmp.; 104°, wie angegeben<sup>20)</sup>. Das Oxim fiel aus der alkalischen Lösung beim Einleiten von Kohlendioxyd ölig aus, erstarrte aber nach 2—3-tägigem Stehen an der Luft zu büschelförmig verwachsenen Nadeln, die sich aus Benzol umkristallisieren ließen. Schmp.: 92.5—93.5°. Leicht löslich. 0.0848 g Sbst.: 6.1 ccm N (14°, 756 mm). —  $C_{10}H_{11}O_2N$ . Ber. N 8.5. Gef. N 8.4.

Spaltung: Das Reaktionsprodukt bestand aus einem Gemisch von unangegriffenem Oxim und zurückgebildetem Keton; Amin war nicht entstanden.

*p*-Aceto-*o*-kresol-methyläther: Aus dem Oxy-keton mit Dimethylsulfat und Natronlauge. Schweres Öl vom Sdp.<sub>14</sub> 145—146°.

0.1504 g Sbst.: 0.4014 g CO<sub>2</sub>, 0.0998 g H<sub>2</sub>O.

$C_{10}H_{12}O_2$ . Ber. C 73.1, H 7.4. Gef. C 72.8, H 7.4.

Das Oxim kristallisiert aus Leichtbenzin in weißen, glänzenden Nadeln, schmilzt bei 101.5—102.5° und ist im allgemeinen sehr leicht löslich.

0.0944 g Sbst.: 6.4 ccm N (14°, 746 mm). —  $C_{10}H_{13}O_2N$ . Ber. N 7.8. Gef. N 7.8.

Die Spaltung verlief ebenso, wie beim Oxim der nicht methylierten Stammsubstanz.

*as. o*-Aceto-*m*-kresol (1-Methyl-3-oxy-4-aceto-benzol): Aus 50 g *m*-Kresyl-acetat erhielt man durch Erhitzen mit Aluminiumchlorid 35 g *o*-Aceto-derivat und nur 2 g der *para*-Verbindung; das zum Hydroxyl *meta*-ständige Methyl übt also seinen bekannten Einfluß aus. Das *o*-Aceto-*m*-kresol ging unter 8 mm Druk bei 101° über; Eykman<sup>21)</sup> fand Sdp.<sub>7</sub> 103°.

Bei der Spaltung des Oxims, das in Übereinstimmung mit Eykmans Angabe bei 103° schmolz, entstand lediglich das ursprüngliche Keton, das zur Identifizierung in sein bei 233° schmelzendes Semicarbazon übergeführt wurde.

0.0569 g Sbst.: 9.6 ccm N (12°, 759 mm). —  $C_{10}H_{13}O_2N_2$ . Ber. N 20.3. Gef. N 20.3<sup>22)</sup>.

*as. o*-Aceto-*m*-kresol-methyläther: Wurde mit Dimethylsulfat dargestellt. Sdp.: 261°; Eykman: 265°. Die Spaltung des Oxims — Schmp.: 133—134°; Eykman: 136° — lieferte neben wenig Keton ein Amin, dessen Acetylderivat aus Alkohol in feinen, weißen Blättchen vom Schmp. 128.5° bis 129° kristallisierte. In der Literatur wird der Schmelzpunkt des 1-Methyl-3-methoxy-4-acetamino-benzols etwas höher, nämlich zu 131—131.5° angegeben<sup>23)</sup>. Zur Sicherheit wurde der Körper analysiert:

0.0607 g Sbst.: 4.0 ccm N (13°, 752.5). —  $C_{10}H_{13}O_2N$ . Ber. N 7.8. Gef. N 7.7.

<sup>19)</sup> Präparat von Hrn. Rübmann.      <sup>20)</sup> Klingel, B. 18, 2699 [1885].

<sup>21)</sup> Chem. Weekbl. 1, 456 [1904].      <sup>22)</sup> Analyse von Hrn. R. Weller.

<sup>23)</sup> Khotinsky und Jacopson-Jacopman, B. 42, 3103 [1909].

*p*-Aceto-*m*-kresol (1-Methyl-3-oxy-6-aceto-benzol). Darstellung s. oben. Schmp.; 128<sup>0</sup>, wie angegeben<sup>24</sup>). Eykman versuchte vergeblich das Keton in neutraler Lösung zu oximieren; setzt man überschüssiges Alkali hinzu, so bildet sich das Oxim ohne Schwierigkeit. Glänzende Nadeln aus Benzol oder verd. Alkohol. Schmp.: 153—154<sup>0</sup>. Im allgemeinen leicht löslich.

0,0248 g Sbst.: 2,0 ccm N (20<sup>0</sup>, 746 mm). — Ber. N 8,5. Gef. N 9,1<sup>25</sup>).

Spaltung: Der größte Teil des Oxims wurde in ein Amin verwandelt, das bei 172,5—173<sup>0</sup> schmolz. Es lag also das *p*-Amino-*m*-kresol vor, für das Staedel und Kolb<sup>26</sup>) den Schmelzpunkt 174<sup>0</sup> fanden. Daneben war etwas Keton zurückgebildet worden.

*p*-Aceto-*m*-kresol-methyläther: Wurde gleichfalls mit Dimethylsulfat dargestellt. Sdp.<sub>14</sub>: 140—141<sup>0</sup>; Eykman: Sdp.<sub>20</sub> 150<sup>0</sup>. Das Oxim, das Eykman in neutraler Lösung nicht gewinnen konnte, entsteht bei Anwesenheit von überschüssigem Alkali im Laufe von 2—3 Tagen. Glänzende, weiße, flache Prismen aus Petroläther. Schmp.: 81,5—82<sup>0</sup>. Sehr leicht löslich.

0,0932 g Sbst.: 6,7 ccm N (14<sup>0</sup>, 749 mm). — C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. N 7,8. Gef. N 8,3.

Semicarbazon: Farblose Nadeln aus Alkohol. Schmp.: 194—195<sup>0</sup> unter vorhergehendem Erweichen.

0,1871 g Sbst.: 30,1 ccm N (11<sup>0</sup>, 756 mm). — Ber. N 19,0. Gef. N 19,0<sup>27</sup>).

Spaltung: Neben Keton entstand in überwiegender Menge eine ölige Base, deren Acetylderivat aus Benzol in feinen, weißen Nadelchen kristallisierte und bei 131—131,5<sup>0</sup> schmolz. Die Base war ohne Frage der *p*-Amino-*m*-kresol-methyläther, dessen Acetylverbindung nach Friedländer<sup>28</sup>) bei 134<sup>0</sup> schmilzt.

*o*-Aceto-*p*-kresol (1-Methyl-4-oxy-3-aceto-benzol): Dargestellt aus *p*-Kresol-methyläther und Acetylchlorid<sup>29</sup>). Schmp.: 50<sup>0</sup>. Sdp.<sub>15</sub>: 112<sup>0</sup>. Das Oxim entsteht leicht, auch bei Anwendung von salzsaurem Hydroxylamin. Schmp.: 145<sup>0</sup>, wie angegeben<sup>30</sup>). Bei der Spaltung mit Salzsäure wurde das Keton zurückgebildet. Zum Vergleich lagerte man das Oxim in bekannter Weise mit Phosphorpentachlorid um. Die entstandene Anhydrobase, das 2,5-Dimethyl-benzoxazol, wurde durch kurzes Kochen mit verd. Salzsäure aufgespalten und darauf die Acetylverbindung zum freien *o*-Amino-*p*-kresol verseift, das durch sein Dibenzoylderivat — Schmp.: 189<sup>0</sup> bis 190<sup>0</sup>, statt 190—191<sup>0</sup> — identifiziert wurde<sup>31</sup>).

*o*-Aceto-*p*-kresol-methyläther: Mit Dimethylsulfat dargestellt. Sdp.<sub>20</sub>: 145—145,5<sup>0</sup><sup>32</sup>). Das Oxim kristallisiert aus Leichtbenzin in feinen Nadelchen vom Schmp. 89—90<sup>0</sup>. Im allgemeinen leicht löslich.

0,0602 g Sbst.: 4,2 ccm N (13<sup>0</sup>, 751 mm). — C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. N 7,8. Gef. N 8,1.

Bei der Spaltung lieferte 1 g Oxim 0,4 g Keton, dessen Semicarbazon bei 198<sup>0</sup> statt 199<sup>0</sup><sup>33</sup>) schmolz, und gegen 0,3 g einer Base vom Schmp.

<sup>24</sup>) Eykman, a. a. O., S. 458.

<sup>25</sup>) Die Analyse ist nicht genau, weil der Stickstoff über Kalilauge aufgefangen wurde und die angewandte Substanzmenge für eine Makroanalyse sehr gering war. Zu einer Wiederholung fehlte es an Material.

<sup>26</sup>) A. 259, 217 [1890]. <sup>27</sup>) Analyse von Hrn. Weller.

<sup>28</sup>) B. 49, 963 [1916]. <sup>29</sup>) A. 408, 247 [1915].

<sup>30</sup>) Anschütz und Scholl, a. a. O., S. 348.

<sup>31</sup>) Auwers und Czerny, B. 31, 2695 [1898].

<sup>32</sup>) vergl. Auwers, B. 45, 988 [1912]; A. 408, 248 [1915].

<sup>33</sup>) Auwers, a. a. O.

36—38°. Diesen Schmelzpunkt geben A. W. Hofmann und v. Miller<sup>34)</sup> für den Methyläther des *o*-Amino-*p*-kresol-methyläthers an, während ihn Limpach<sup>35)</sup> bei 51.5° fand.

*o*-Aceto-*p*-kresol-äthyläther: Mit Diäthylsulfat dargestellt. Derbe, weiße Prismen aus Methylalkohol oder Petroläther. Schmp. 44—45°.

0.1419 g Sbst.: 0.3837 g CO<sub>2</sub>, 0.0987 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 74.1, H 7.9. Gef. C 73.8, H 7.8.

Das Oxim<sup>36)</sup> läßt sich gleichfalls aus Methylalkohol umkrystallisieren und sieht ähnlich wie das Keton aus. Schmp.: 107°. Im allgemeinen leicht löslich.

0.1279 g Sbst.: 8.25 ccm N (19°, 752 mm). — C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. N 7.3. Gef. N 7.3.

Semicarbazon: Weiße Nadelchen aus Alkohol. Schmp.: 195—196°. Leicht löslich in Methylalkohol, schwerer in Benzol.

0.0965 g Sbst.: 15.15 ccm N (20°, 749.5 mm). — C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 17.9. Gef. N 17.6.

*o*-Aceto-*p*-kresol-isopropyläther. Das staubtrockene Natriumsalz des Oxy-ketons (10 g) wurde mit der 2-fach molekularen Menge Isopropylbromid 5 Stdn. im Rohr auf 120—130° erhitzt. Nach der üblichen Aufarbeitung blieben nur 2 g = 15% d. Th. reiner Isopropyläther zurück. Gelbliches Öl vom Sdp.<sub>15</sub> 136—137°. Das Semicarbazon schied sich aus Alkohol in weißen Blättchen ab und schmolz bei 174—175°.

0.0524 g Sbst.: 8.05 ccm N (21°, 751.5 mm). — C<sub>13</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 16.9. Gef. N 17.2.

Das Oxim entstand bei 40-stdg. Erwärmen des üblichen Gemisches auf 40°. Schwach gelblich gefärbte Nadelchen aus Benzol. Schmp.: 93°.

*o*-Propio-*p*-kresol: Aus *p*-Kresol-methyläther, Propionylchlorid und Aluminiumchlorid. Gelbliches Öl vom Sdp.<sub>15</sub> 128.5—129°. In einer Kältemischung, deren Temperatur —10° betrug, erstarrte die Substanz zu einer weißen Masse<sup>37)</sup>.

Oxim: Kleine, derbe, weiße Prismen aus Methylalkohol. Schmp.: 134° bis 135°. Im allgemeinen leicht löslich.

0.1275 g Sbst.: 9.1 N (22°, 750 mm). — C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. N 7.8. Gef. N 7.9.

Semicarbazon: Weiße Nadelchen aus Alkohol. Schmp.: 211—212°.

0.0753 g Sbst.: 13.0 ccm N (20°, 749.5 mm). — C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 19.0. Gef. N 19.3.

Durch kochende Salzsäure wurde das Oxim glatt in das Keton zurückverwandelt, das als Semicarbazon isoliert wurde.

*o*-Propio-*p*-kresol-methyläther: Mit Dimethylsulfat dargestellt. Öl vom Sdp.<sub>13</sub> 139—140°. Klages: Sdp.<sub>17</sub>: 149—151°. Oxim: Derbe, weiße Platten aus Benzin. Schmp.: 90—90.5°; Klages: 92°. Leicht löslich.

Spaltung: 0.8 g Oxim lieferten 0.45 g Keton und 0.2 g *o*-Amino-*p*-kresol-methyläther, der bei 48.5° schmolz (vergl. oben).

*o*-Aceto-*as*-*m*-xylenol (1,3-Dimethyl-4-oxy-5-aceto-benzol): Aus dem Essigsäure-ester des *as*-*m*-Xylenols durch 6-stdg. Erhitzen mit Aluminiumchlorid auf 120°. Bei der Destillation mit Wasserdampf erstarrte die Substanz bereits im Kühler zu plattenförmigen Krystallen. Schmp.: 53—54°. Sdp.<sub>16</sub>: 124.5—126°. Gibt mit Eisenchlorid eine tiefblaue Färbung.

<sup>34)</sup> B. 14, 573 [1881].      <sup>35)</sup> B. 22, 349 [1889].

<sup>36)</sup> Das Verhalten dieses und des folgenden Oxims gegen Salzsäure ist noch nicht untersucht worden.

<sup>37)</sup> Literatur vergl. B. 47, 3319 [1914].      <sup>38)</sup> B. 37, 3994 [1904].

0.1861 g Sbst.: 0.5014 g CO<sub>2</sub>, 0.1259 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 73.1, H 7.4. Gef. C 73.5, H 7.6.

Das Oxim scheidet sich aus Petroläther in derben, weißen, kleinen Krystallen ab und schmilzt bei 139.5–141°. Sehr leicht löslich.

0.0998 g Sbst.: 7.0 ccm N (19°, 749.5 mm). — C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. N 7.8. Gef. N 7.9.

Aus 0.9 g Oxim erhielt man bei der Spaltung 0.63 g Keton zurück; Amin war nicht entstanden.

*o*-Aceto-*as*-*m*-xylenol-methyläther: Sdp.<sub>14</sub>: 132–133°. Das Oxim fiel erst ölig aus, wurde aber bald fest und konnte aus Schwerbenzin umkrystallisiert werden. Feine, glänzende Nadelchen vom Schmp. 86–86.5°. Im allgemeinen leicht löslich.

0.1010 g Sbst.: 6.4 ccm N (14°, 751 mm). — C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. N 7.3. Gef. N 7.3.

Spaltung: 1.2 g Oxim lieferten 0.75 g Keton und 0.25 g eines Amins, das nach Analogien als das *o*-Amino-*as*-*m*-xylenol anzusehen war. Von der sicheren Identifizierung der Substanz wurde in diesem Fall abgesehen, weil die Darstellung eines Vergleichspräparates zu umständlich erschien.

*o*-Aceto-*symm*-*m*-xylenol-methyläther (1.3-Dimethyl-5-methoxy-4-aceto-benzol): Das bereits bekannte Oxim<sup>39)</sup> dieses Ketons wurde durch Kochen mit Salzsäure glatt in eine Base vom Schmp. 31–32° verwandelt, die den Methyläther des *o*-Amino-*symm*-*m*-xylenols darstellte, denn das Acetylderivat der Base schmolz bei 149–150° und gab mit einem Vergleichspräparat vom Schmp. 150.5° keine Schmelzpunktserniedrigung.

## II. Derivate von Kohlenwasserstoffen.

*o*-Methyl-acetophenon: Aus *o*-Tolyl-magnesiumbromid und Acetaldehyd stellte man das Methyl-*o*-tolyl-carbinol dar und oxydierte dieses mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure zum Keton<sup>40)</sup>. Das Oxim krystallisiert aus Leichtbenzin in schwach gelblichen, kleinen Oktaedern. Schmp.: 61.5–63°. Leicht löslich.

0.0817 g Sbst.: 6.5 ccm N (14°, 744 mm). — C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>ON. Ber. N 9.4. Gef. N 9.1.

Spaltung: Aus 0.8 g Oxim wurden 0.35 g Keton und 0.3 g *o*-Toluidin gewonnen.

*m*-Methyl-acetophenon: Wurde wie die *ortho*-Verbindung gewonnen<sup>41)</sup>. Bei der Darstellung des Oxims schied sich nach dem Verdampfen des Alkohols dessen Natriumsalz in seidenglänzenden Nadeln ab. Man saugte es scharf ab, preßte auf Ton, löste in wenig Wasser, entfernte durch Äther Spuren unangegriffenen Ketons und säuerte mit Salzsäure an. Das Oxim schied sich in strahlenförmig verwachsenen Nadeln ab, die aus Leichtbenzin umkrystallisiert wurden. Derbe, kleine Nadeln vom Schmp. 54–56°. Im allgemeinen leicht löslich.

0.0784 g Sbst.: 6.15 ccm N (14°, 760 mm). — C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>ON. Ber. N 9.4. Gef. N 9.2.

Spaltung: Es wurde nur Keton zurückerhalten.

*as*-Aceto-*o*-xylol: Aus *o*-Xylol und Acetylchlorid nach Claus<sup>42)</sup> Das Rohprodukt des Oxims zeigte bereits den richtigen Schmelzpunkt 85<sup>0</sup><sup>43)</sup> es wurde daher ohne weitere Reinigung verwendet.

<sup>39)</sup> Auwers und Borsche, B. 48, 1706 f. [1915].

<sup>40)</sup> Literatur vergl. A. 408, 242 [1915].

<sup>41)</sup> Literatur vergl. A. 408, 242 f. [1915]. <sup>42)</sup> J. pr. [2] 41, 409 [1890].

<sup>43)</sup> Armstrong und Kipping, Soc. 63, 81 [1893].

Spaltung: Es entstand nur Keton.

*as*-Aceto-*m*-xylol: Analog dargestellt<sup>44)</sup>. Das ölige Oxim wurde im Vakuum destilliert. Sdp.<sub>16.5</sub>: 146°; Sdp.<sub>21</sub>: 155°. Ishizaka<sup>45)</sup> erhielt das Oxim gleichfalls zunächst als Öl. Sein Präparat siedete unter 15 mm Druck bei 153–156°, erstarrte darauf und schmolz bei 63–64°.

0.1480 g Sbst.: 11.6 ccm N (22°, 748.5 mm). — C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>ON. Ber. N 8.6. Gef. N 8.6.

Spaltung: Aus 3 g Oxim erhielt man 1.5 g Keton und 1 g Base. Das Keton wurde durch sein Semicarbazon charakterisiert, das bei 185–187° schmilzt.

0.1140 g Sbst.: 21.3 ccm N (20°, 740.5 mm). — C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. N 20.5. Gef. N 20.7.

Die Base wurde in ihr Benzoylderivat übergeführt, das bei 191–192° schmolz. Den gleichen Schmelzpunkt zeigten eine aus reinem *as*-*m*-Xylidin dargestellte Probe und ein Gemisch beider Präparate<sup>46)</sup>.

*as*-Propio-*m*-xylol: Dargestellt nach Claus<sup>47)</sup>. Das anfangs ölige Oxim ging unter 18.5 mm Druck bei 164.5° über und erstarrte zu einer salbenartigen Masse, die vielleicht ein Gemisch von Isomeren darstellte. Claus erhielt ein festes Oxim vom Schmp. 73°. Spaltung: 4 g Oxim lieferten 1.9 g Keton und 1.2 g Amin. Das Semicarbazon des Ketons schmolz bei 157–159°, ein Vergleichspräparat bei 159–160°, ein Gemisch beider bei 158.5–160°. Feine, büschelförmig verwachsene Nadelchen aus Alkohol. Leicht löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol, schwer in Äther und Benzin.

0.0965 g Sbst.: 15.5 ccm N (10°, 750.5 mm). — C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. N 19.2. Gef. N 18.9.

Das bei anderer Gelegenheit von Hrn. K. Ziegler dargestellte *p*-Nitro-phenylhydrazon des Ketons krystallisiert aus Alkohol in feinen, gelben Nadeln und schmilzt bei 154–155°. Leicht löslich in Aceton, mäßig in Alkohol, unlöslich in Benzin.

0.0510 g Sbst.: 6.2 ccm N (14°, 742 mm). — C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 14.1. Gef. N 13.9.

Das entstandene *as*-*m*-Xylidin wurde wie oben identifiziert.

*as*. Benzoyl-*m*-xylol: Aus *m*-Xylol und Benzoylchlorid nach Elbs<sup>48)</sup>. Sdp.<sub>15</sub>: 182°. Das Oxim blieb lange Zeit salbenartig; durch Verreiben mit Alkohol wurde ein Präparat vom Schmp. 121° gewonnen. Nach Smith<sup>49)</sup> liegen die Schmelzpunkte der beiden stereoisomeren Formen bei 126° und 152°.

Spaltung: Es wurden wiederum Keton und Base nebeneinander erhalten. Ein krystallisiertes Semicarbazon konnte aus dem Keton nicht gewonnen werden.

*symm*-Aceto-*m*-xylol. Zu 2.7 g Magnesiumspänen, die mit 15 ccm absol. Äther überschichtet und mit etwas Jodmethyl angeätzt waren, ließ man 18.5 g reines *symm*. Brom-xylol in 18 ccm Äther tropfen und gab nach beendeter Reaktion unter starker Kühlung nach und nach 6.6 g Acetaldehyd hinzu. Nach 1 Stde. zersetzte man das Reaktionsprodukt mit Eiswasser, trieb das gebildete Carbinol mit Wasserdampf ab, trocknete in ätherischer Lösung über Natriumsulfat und rektifizierte es zum Schluß im Vakuum.

Das *symm*. Methyl-*m*-xylyl-carbinol ist ein farbloses Öl, das unter 12 mm Druck bei 115–116° siedet.

0.2498 g Sbst.: 0.7319 g CO<sub>2</sub>, 0.2054 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>O. Ber. C 79.9, H 9.4. Gef. C 79.9, H 9.2.

Durch Oxydation mit Beckmannscher Mischung gewann man aus dem Carbinol das Aceto-xylol. Gelbliches Öl vom Sdp. 236–237°.

<sup>44)</sup> Claus, B. 19, 230 [1886]. <sup>45)</sup> B. 47, 2460 [1914].

<sup>46)</sup> vergl. Hübner, A. 208, 319 [1881]. <sup>47)</sup> J. pr. [2] 43, 140 [1891].

<sup>48)</sup> J. pr. [2] 35, 469 [1887]. <sup>49)</sup> B. 24, 4048 [1891].

0.1456 g Sbst.: 0.4315 g CO<sub>2</sub>, 0.1053 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>O. Ber. C 81.1, H 8.2. Gef. C 80.9, H 8.1.

Das Oxim krystallisiert aus Methylalkohol in glänzenden, weißen Nadelchen vom Schmp. 114—114.5°. Im allgemeinen leicht löslich.

0.0865 g Sbst.: 6.7 ccm N (14°, 752 mm). — C<sub>10</sub>H<sub>12</sub>ON. Ber. N 8.6. Gef. N 9.0.

*p*-Nitro-phenylhydrazon: Feine, gelbe Nadeln aus Xylol oder Eisessig. Schmp.: 179—180°. Im allgemeinen schwer löslich.

0.0892 g Sbst.: 11.3 ccm N (13°, 751 mm). — C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 14.8. Gef. N 14.7.

Bei der Spaltung durch Salzsäure wurde das Oxim in das Keton zurückverwandelt, das man an dem eben beschriebenen Derivat erkannte.

*o*-Aceto-*p*-xylol: Aus *p*-Xylol und Acetylchlorid. Sdp.: 223°; Claus<sup>50</sup>): 224—225°. Das anfangs ölige Oxim ging unter 15 mm Druck bei 148—149° über, erstarrte dann und schmolz bei 57°. Claus<sup>51</sup>) gibt 58° an. Bei der Spaltung erhielt man 5 Tle. Keton und 3 Tle. *p*-Xylidin, das durch sein Benzoylderivat (Schmp.: 137—138°, statt 140°) identifiziert wurde.

*o*-Benzoyl-*p*-xylol: Aus *p*-Xylol und Benzoylchlorid<sup>52</sup>). Schmp.: 36°, wie angegeben. Das Oxim schied sich ölig aus, erstarrte und schmolz nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 135—135.5°. Weiße, derbe Nadeln. Im allgemeinen leicht löslich.

0.1177 g Sbst.: 6.45 ccm N (12°, 752 mm). — C<sub>15</sub>H<sub>15</sub>ON. Ber. N 6.2. Gef. N 6.4.

Spaltung: Es entstanden 5 Tle. Keton und 3 Tle. *p*-Xylidin.

*o*-Aceto-*p*-diäthyl-benzol. *p*-Äthyl-acetophenon wurde nach Clemmensen reduziert, und das entstanden *ep*-Diäthyl-benzol nach Friedel-Crafts mit Acetylchlorid kondensiert. Das über das Semicarbazon gereinigte Keton ging unter 22 mm Druck bei 137° über; Klages und Pierstorff<sup>53</sup>) fanden Sdp.<sub>17</sub> 136—139°. Das Oxim wurde nur in flüssigem Zustand erhalten. Dickes, gelbliches Öl. Sdp.<sub>16</sub>: 168°.

0.1824 g Sbst.: 11.9 ccm N (20.5°, 742 mm). — C<sub>12</sub>H<sub>17</sub>ON. Ber. N 7.3. Gef. N 7.2.

Spaltung: 2.75 g Oxim lieferten 1.54 g Keton zurück. Daneben war eine Base entstanden, die unter 11 mm Druck bei 128—130° siedete. Ausbeute: 0.85 g. Für das 1-Amino-2.5-diäthyl-benzol gibt Voswinkel<sup>54</sup>) den Sdp.<sub>20</sub> 140—142° an, was gut mit unserer Beobachtung übereinstimmt. Das Benzoylderivat der Base schmolz nach 3-maligem Umkrystallisieren nicht ganz scharf bei etwa 130°.

0.1280 g Sbst.: 0.3791 g CO<sub>2</sub>, 0.0860 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>19</sub>ON. Ber. C 80.6, H 7.6. Gef. C 80.8, H 7.5.

*o*-Aceto-*p*-dipropyl-benzol: Zunächst stellte man das *p*-Dipropyl-benzol durch Reduktion von *p*-Propyl-propiofenon nach Clemmensen dar. Sdp.<sub>22</sub>: 109°.

$d_4^{19.4} = 0.8563$ . —  $d_4^{20} = 0.856$ . —  $n_D = 1.48775$ ,  $n_{He} = 1.49167$ ,  $n^B = 1.50136$ , bei 19.4°. —  $n_{He}^{20} = 1.4914$ .

	M <sub>z</sub>	M <sub>D</sub>	M <sub>β</sub> —M <sub>z</sub>
Ber. für C <sub>12</sub> H <sub>18</sub> (162.14).	53.66	54.01	1.12
Gef. . . . .	54.53	54.90	1.29
EM . . . . .	+ 0.87	+ 0.89	+ 0.17
EΣ . . . . .	+ 0.54	+ 0.55	+ 15 %

<sup>50</sup>) B. 18, 1857 [1885]. <sup>51</sup>) J. pr. [2] 46, 479, Anm. [1892].

<sup>52</sup>) Elbs, B. 17, 2847 [1884].

<sup>53</sup>) B. 36, 1634 [1903].

<sup>54</sup>) B. 22, 316 [1889].

Die spezifischen Exaltationen des Brechungsvermögens sind etwas höher als beim *p*-Xylol und beim *p*-Diäthyl-benzol.

Zur Bereitung des Ketons ließ man ein Gemisch von 1 Molgew. des Kohlenwasserstoffs,  $1\frac{1}{2}$  Molgew. Acetylchlorid und 1 Mol. Aluminiumchlorid in Schwefelkohlenstoff 2 Tage bei Zimmertemperatur stehen, erwärmte zum Schluß auf dem Wasserbad und arbeitete dann auf. Bei der zweiten Destillation des Reaktionsproduktes ging die Hauptmenge unter 14 mm Druck bei 140—141° über. Das Aceto-dipropyl-benzol ist ein farbloses, leicht bewegliches Öl von angenehmem Geruch.

0.1615 g Sbst.: 0.4860 g CO<sub>2</sub>, 0.1471 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O. Ber. C 82.3, H 9.9. Gef. C 82.1, H 10.2<sup>56</sup>).

Das Oxim ist ein dickliches Öl vom Sdp.<sub>18</sub> 182°.

0.3158 g Sbst.: 17.65 ccm N (18°, 740 mm). — C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>ON. Ber. N 6.4. Gef. N 6.3.

Spaltung: Aus 1 g Oxim erhielt man 0.75 g Keton zurück und daneben 1-Amino-2.5-dipropyl-benzol. Zur Charakterisierung wurde die Base in ihr Benzoylderivat verwandelt, das nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Leichtbenzin bei 81—83° schmolz. Kleine Nadeln. Leicht löslich in Alkohol.

0.0164 g Sbst.: 0.8 ccm N (16°, 736 mm). — C<sub>19</sub>H<sub>25</sub>ON. Ber. N 5.0. Gef. N 5.5.

### III. Derivate von Halogen-, Nitro- und Aminoverbindungen.

*o*-Chlor-acetophenon: Zu einer Lösung von Magnesiumbrommethyl aus 3.6 g Magnesium und überschüssigem Brommethyl in 30 ccm absol. Äther ließ man unter Eiskühlung und Umschütteln eine ätherische Lösung von 21.1 g reinem *o*-Chlor-benzaldehyd tropfen, zersetzte am nächsten Tag mit Salmiaklösung, schüttelte die ätherische Schicht nacheinander mit Bisulfitleuge, Soda und Wasser, trocknete über Natriumsulfat und rektifizierte nach dem Verjagen des Äthers das zurückgebliebene Öl zweimal im Vakuum. Ausbeute: 16.5 g.

Das so erhaltene Methyl-*o*-chlorphenyl-carbinol ist eine wasserhelle, farblose, schwer bewegliche Flüssigkeit von angenehmem Geruch. Sdp.<sub>12</sub>: 115—116°.

0.2417 g Sbst.: 15.44 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>. — 0.2596 g Sbst.: 16.75 ccm  $n_{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.  
C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>OCl. Ber. Cl 22.7. Gef. Cl 22.7, 22.9.

Durch Beckmannsches Gemisch wurde das Carbinol zum Keton oxydiert. Sdp.<sub>18</sub>: 113°.

$d_4^{16.6} = 1.2016$ . —  $d_4^{20} = 1.198$ . —  $n_D = 1.54453$ ,  $n_{He} = 1.54982$ ,  $n_B = 1.56311$ ,  
 $n_\gamma = 1.57504$  bei 16.6°. —  $n_{He}^{20} = 1.5483$ .

	M <sub>x</sub>	M <sub>D</sub>	M <sub>B</sub> -M <sub>x</sub>	M <sub>γ</sub> -M <sub>x</sub>
Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>9</sub> O'Cl $\bar{3}$ (154.52).	40.13	40.42	0.94	1.50
Gef. . . . .	40.63	40.96	1.14	1.87
EM . . . . .	+ 0.50	+ 0.54	+ 0.20	+ 0.37
EΣ . . . . .	+ 0.33	+ 0.35	+ 21 %	+ 25 %

Das *ortho*-ständige Chlor wirkt in bekannter Weise etwas deprimierend<sup>56</sup>).

Das Oxim besaß als Rohprodukt den in der Literatur<sup>57</sup>) angegebenen Schmelzpunkt 103°; nach 2-maligem Umkrystallisieren aus heißem Wasser

<sup>56</sup>) Analyse von Hrn. Dr. Ottens. <sup>56</sup>) vergl. A. 422, 172 [1921].

<sup>57</sup>) Thorp und Brunskill, Am. Soc. 37, 1260 [1915].

schmolz es jedoch bei 112—113<sup>0</sup>. Lange, weiße, seidenglänzende Nadeln. Wenig löslich in kaltem Wasser, leicht in Alkohol und Benzol, sehr leicht in Äther und Chloroform. Spaltung: Aus 1.5 g Oxim wurden 1.35 g Keton zurückerhalten; Amin konnte nicht nachgewiesen werden.

**o-Jod-acetophenon:** Zu einer Diazolösung aus 2 g o-Amino-acetophenon in 10 ccm konz. Salzsäure und 30 ccm Wasser und 2 g Natriumnitrit in 10 ccm Wasser gab man 2.5 g Jodkalium in 5 ccm Wasser, überließ die Mischung einige Stunden sich selber, erwärmte dann auf dem Wasserbade bis zum Aufhören der Stickstoff-Entwickelung, machte alkalisch und trieb das Reaktionsprodukt mit Wasserdampf über. Unter 12 mm Druck ging das Jod-acetophenon bei 139—140<sup>0</sup> als hellgelbes Öl über, färbte sich aber bald braun. Ausbeute: 2.2 g.

0.3185 g Sbst.: 0.3088 g AgJ. — C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>OJ. Ber. J 51.6. Gef. J 52.4.

$d_4^{18.1} = 1.7487$ . —  $d_4^{20} = 1.746$ . —  $n_D = 1.61634$ ,  $n_{He} = 1.61816$  bei 18.1<sup>0</sup> <sup>58</sup>). —  $n_{He}^{20} = 1.6173$ .

	M <sub>r</sub>	M <sub>p</sub>
Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>7</sub> O''J $\sqrt[3]{245.98}$ .	47.95	48.35
Gef. . . . .	49.18	49.29
EM . . . . .	+ 1.23	+ 0.94
EΣ . . . . .	+ 0.50	+ 0.88

Zur Darstellung des Oxims kochte man eine konz. alkoholische Lösung von äquimolekularen Mengen Keton und Hydroxylamin-Chlorhydrat 1½ Stdn. auf dem Wasserbad. Beim Erkalten krystallisierte ein Teil aus; die Hauptmenge wurde durch verd. Salzsäure ausgefällt. Dünne, weiße, glänzende Blättchen vom Schmp. 130—132<sup>0</sup>. Leicht löslich in Alkohol und Äther

0.1918 g Sbst.: 9.2 ccm N (21<sup>0</sup>, 745 mm). — C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>ONJ. Ber. N 5.4. Gef. N 5.3.

Spaltung: 0.24 g Oxim lieferten quantitativ 0.22 g Keton zurück.

**o-Chlor-benzophenon:** Aus Benzol und o-Chlor-benzoylchlorid. Sdp.<sub>13</sub>: 185—188<sup>0</sup>. Das wasserklare Destillat erstarrte bald zu nadelförmigen Krystallen, die nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 52—56<sup>0</sup> schmolzen. Montagne und Koopal<sup>59</sup>) geben ebenso wie Graebe und Keller<sup>60</sup>) 45.5<sup>0</sup> als Schmelzpunkt an. Das Oxim wurde durch 1-tägiges Erhitzen des Ketons mit der äquimolekularen Menge Hydroxylamin-Chlorhydrat in Alkohol auf 125<sup>0</sup> erhalten und aus Schwerbenzin umkrystallisiert. Montagne und Koopal<sup>61</sup>): 121<sup>0</sup>. Bei der Spaltung wurde nur Keton zurückerhalten.

**o-Brom-benzophenon:** Das Oxim wurde ähnlich wie das Chlorderivat gewonnen, jedoch erhitze man das Gemisch 2 Tage im Rohr auf 135<sup>0</sup>. Schmp.: 129—130<sup>0</sup>; V. Meyer: 132—133<sup>0</sup>. Bei der Spaltung entstand nur Keton.

**o-Nitro-acetophenon:** Das Oxim, das zuerst aus o-Nitro-äthylbenzol und Isoamylnitrit dargestellt wurde<sup>62</sup>), entstand, als das Keton mit der 2-fach theoretischen Menge Hydroxylamin-Sulfat in alkoholisch-wäßriger Lösung 1 Tag gekocht wurde. Das Rohprodukt schied sich beim Erkalten in schönen, langen Nadeln aus, die bei 111—112.5<sup>0</sup> schmolzen, und wurde

<sup>58</sup>) H<sub>β</sub> und H<sub>γ</sub> konnte nicht abgelesen werden; auch die anderen Beobachtungen sind etwas unsicher.

<sup>59</sup>) R. 29, 139 [1910]. <sup>60</sup>) B. 32, 1687 [1899]. <sup>61</sup>) a. a. O., S. 143.

<sup>62</sup>) Höchster Farbwerke, D. R. P. 109663.

in diesem Zustand verarbeitet. Der Schmelzpunkt der reinen Verbindung wird zu 115° angegeben. Die Spaltung lieferte nur Keton.

*o*-Nitro-benzophenon: Das Oxim wurde nach V. Meyer<sup>63)</sup> dargestellt. Den Schmelzpunkt der Substanz gibt V. Meyer nicht an; nach unseren Beobachtungen liegt er bei 122–123°. Kleine, weiße, spitze Nadeln aus verd. Alkohol. Leicht löslich in Alkohol und Äther, schwerer in Benzol. Spaltung: Aus 1 g Oxim wurden 0.883 g Keton zurückgewonnen; Amin hatte sich nicht gebildet.

*o*-Amino-acetophenon: Das Oxim wurde nach Auwers und v. Meyenburg<sup>64)</sup> dargestellt. Es erwies sich als viel widerstandsfähiger als die anderen Oxime, denn nach 1½-stdg. lebhaftem Kochen mit Salzsäure (1:1) war es nur wenig angegriffen.

*o*-Amino-benzophenon: Über das Verhalten der beiden stereoisomeren Oxime dieses Ketons gegen Säuren ist kürzlich eingehend berichtet worden<sup>65)</sup>.

Marburg, Chemisches Institut.

### 8. K. W. Rosenmund und G. Jordan: Über den Reaktionsmechanismus bei der katalytischen Reduktion von Oximen und Nitrilen und über eine neue Methode zur Gewinnung sekundärer Amine.

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

(Eingegangen am 7. November 1924.)

Die katalytische Reduktion von Oximen und Nitrilen ist in den letzten Jahren von den verschiedensten Seiten<sup>1)</sup> bearbeitet worden, und ebenso verschieden waren die Erklärungen, welche die einzelnen Autoren für die Tatsache gaben, daß neben primären Aminen auch sekundäre gebildet werden. Da in der Arbeit von Gulewitsch<sup>2)</sup> eben erst die diesbezüglichen Anschauungen näher erörtert sind, so sei auf diese hingewiesen, um Wiederholungen zu vermeiden.

Da Gulewitsch die Theorie von Rosenmund und Pfankuch, nach welcher sekundäre Amine durch Katalysatorwirkung aus primären Aminen entstehen sollten:  $2 R.NH_2 \rightarrow R_2NH + NH_3$ , experimentell geprüft hat und zu einem negativen Ergebnis gelangte, so erscheint es uns zweckmäßig, schon jetzt, vor Abschluß unserer Arbeiten zu zeigen, daß der von uns vorausgesehene Vorgang so glatt und leicht verläuft, daß man auf ihn eine neue Methode zur Gewinnung sekundärer Amine aufbauen kann.

Gulewitsch hat bei seinem experimentum crucis, das unsere Theorie prüfen sollte, übersehen, daß wir ausdrücklich darauf hingewiesen hatten, daß der in Frage kommende Vorgang stattfinden soll, solange sich das Reaktionsprodukt noch innerhalb der Wirkungssphäre des Katalysators befindet, sich also noch nicht aus dem Komplex

<sup>63)</sup> B. 26, 1250 [1893].      <sup>64)</sup> B. 24, 2373 [1891].

<sup>65)</sup> Auwers und Jordan, B. 57, 800 [1924].

<sup>1)</sup> Paal und Gerum, B. 42, 1554 [1909]; Mignonac, C. r. 170, 923 [1920]; 171, 114 [1920]; Rosenmund und Pfankuch, B. 55, 2357 [1922], 56; 2259 [1923]; Skita, B. 56, 2234 [1923]; v. Braun, B. 56, 1988 [1923]; Rupe und Glanz, Helv. 5, 937 [1922]; Rupe und Hodel, Helv. 6, 865 [1923]; Rupe und Becherer, Helv. 6, 880 [1923].

<sup>2)</sup> Gulewitsch, B. 57, 1645 [1924].