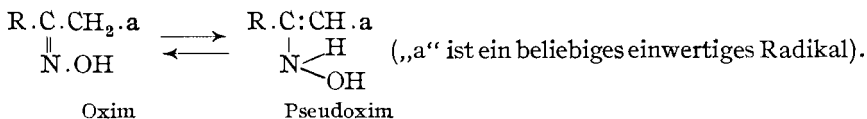


344. Theodora P. Raikowa: Zur Konfigurations-Bestimmung der Oxime.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Sofia, Bulgarien.]

(Eingegangen am 24. Juni 1929.)

Durch die vor kurzem¹⁾ von mir gegebene Erklärung für die Ursachen der Ausnahmen von der Hantzsch-Wernerschen Theorie sind gewisse Unklarheiten aus der Gruppe der Oxime beseitigt. Nach dieser Erklärung verdanken alle dieser Theorie widersprechenden Oxime ihre Ausnahme-Stellung der Fähigkeit, sich durch Desmotropierung in isomere „Pseudoxime“ nach der folgenden Gleichung zu verwandeln:



Und da gleichzeitig mit der Desmotropierung die Doppelbindung zwischen dem Stickstoffatom und dem Kohlenstoffatom der Oximgruppe in eine einfache übergeht, so verschwindet damit auch die Bedingung der Stereoisomerie selbst. Ferner ist in der genannten Abhandlung gezeigt worden, daß nur diejenigen Oxime sich zu Pseudoximen desmotropieren, die wenigstens eine Methyl- oder eine Methylengruppe unmittelbar mit dem Kohlenstoffatom der Oximgruppe verbunden enthalten.

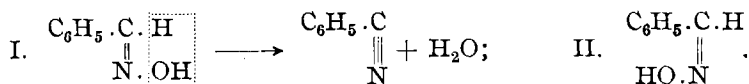
In Zusammenhang mit dieser Erklärung für die Ursachen der Ausnahmen von der Hantzsch-Wernerschen Theorie stehen auch folgende zwei Fragen aus der Gruppe der Oxime: Die Fragen nach der Gültigkeit der „Nitril-Methode“ zur Bestimmung der Konfiguration der Aldoxime und der „Beckmannschen Umlagerungs-Methode“ zur Bestimmung der Konfiguration der Ketoxime. Die Versuchs-Ergebnisse dieser Methoden haben zu gewissen empirischen Regeln geführt, von denen aber manche nicht ohne weiteres klar und annehmbar sind. So z. B. erhält man bei der Bestimmung der Konfiguration der aliphatischen Aldoxime nach der Nitril-Methode stets solche Resultate, als ob diese Aldoxime ohne Ausnahme nur *syn*-Konfiguration besitzen. Für die fettaromatischen Ketoxime werden nach der Beckmannschen Umlagerungs-Methode solche Resultate erhalten, die erfordern, daß diese Ketoxime ohne Ausnahme nur *anti*-Alkyl-Konfiguration besitzen. Demnach müssen die aliphatischen *anti*-Aldoxime und die fett-aromatischen *syn*-Alkyl-ketoxime für absolut existenzunfähig gehalten werden, was theoretisch betrachtet, wie unten gezeigt werden wird, höchst unwahrscheinlich ist. Weiter hat man gefunden, daß die asymmetrischen aliphatischen Ketoxime, die entgegen der Hantzsch-Wernerschen Theorie nur in je einer Konfiguration bekannt sind, bei ihrer Konfigurations-Bestimmung nach der Beckmannschen Umlagerungs-Methode sich stets wie Gemische aus *syn*- und *anti*-Konfigurationen verhalten. Demgegenüber verhalten sich, wie bekannt, die aliphatischen Aldoxime, die ebenfalls nur in je einer Konfiguration existieren, ohne Ausnahme wie einheitliche Körper mit *syn*-Konfiguration. Alle diese empirisch gefundenen Tatsachen, die bisher einer befriedigenden Erklärung entbehren, zeigen deutlich, daß die beiden Methoden zur Bestimmung der Konfiguration von Oximen nicht unbeschränkt auf alle Oxim-Gruppen anwendbar sind.

¹⁾ B. 62, 1626 [1929].

In der vorliegenden Mitteilung wollen wir vom Standpunkt der neuen Erklärung der Ausnahmen von der Hantzsch-Wernerschen Theorie die Grenze der Anwendbarkeit der beiden Konfigurations-Bestimmungsmethoden feststellen und allen mit ihrer Hilfe gefundenen empirischen Regeln eine gemeinsame und einheitliche theoretische Erklärung geben.

* * *

Die Methoden zur Bestimmung der Konfiguration von Oximen gründen sich auf der Regel von J. Wislicenus (1887), welche besagt: Wenn zwei Teile (Atome oder Atomgruppen) in dem Molekül einer Verbindung auf einander wirken — sei es, daß sie sich von dem Molekül lostrennen oder ihre Plätze vertauschen —, so ist die Wirkung desto stärker, je näher räumlich die beiden Teile zueinander stehen und umgekehrt. So liefert das eine von den beiden Benzaldoximen beim Behandeln mit Essigsäure-anhydrid und darauf mit Alkalilauge quantitativ Benzonitril, während das zweite Benzaldoxim unter denselben Bedingungen kein Nitril bildet, sondern als Endprodukt wieder dasselbe Oxim erhalten wird. Dieses ungleiche Verhalten der beiden Oxime wird auf Grund der Wislicenusschen Regel damit erklärt, daß in dem ersten Falle die Elemente des Wassers (H und OH) räumlich nahe aneinander stehen (I), während sie im zweiten Fall räumlich weit voneinander entfernt sind (II), wodurch ihre gemeinsame Lostrennung von dem Oxim-Molekül erschwert wird:



Durch systematische Untersuchung der Aldoxime, die, der Hantzsch-Wernerschen Theorie entsprechend, in je zwei stereoisomeren Modifikationen existieren, hat man mit dieser „Nitril-Methode“ bestimmt, welche von den beiden Modifikationen eines aromatischen Aldoxims die *syn*-Konfiguration und welche die *anti*-Konfiguration besitzt. Dabei wird, gemäß der Wislicenusschen Regel, die leicht in Nitril übergehende Modifikation als *syn*-Konfiguration und die andere als *anti*-Konfiguration betrachtet.

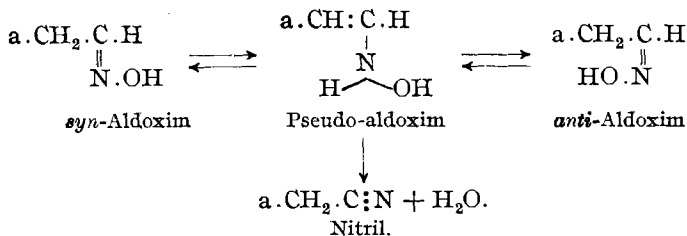
Nachdem festgestellt war, daß die Nitril-Methode im allgemeinen einwandfrei verwendbar zur Konfigurations-Bestimmung derjenigen Aldoxime ist, die der Hantzsch-Wernerschen Theorie entsprechen, dehnte man sie auf die Aldoxime aus, die eine Ausnahme von dieser Theorie machen und nur in je einer Modifikation existieren. Dies sind bekanntlich die aliphatischen Aldoxime. Es hat sich dabei ergeben, daß die Wasser-Abspaltung hier meist so leicht vor sich geht, daß bei vielen dieser Oxime die Bildung $\text{C}_n\text{H}_{2n+1} \cdot \text{C} \cdot \text{H}$ eines Zwischenproduktes nicht zu beobachten ist und die $\begin{array}{c} \parallel \\ \text{N} \cdot \text{OH} \end{array}$ Reaktion so verläuft, als ob die Wasser-Abspaltung unmittelbar aus dem Aldoxim-Molekül stattfindet. Daraus schloß man, gemäß der Wislicenusschen Regel, daß alle aliphatischen Aldoxime ohne Ausnahme *syn*-Konfiguration haben im Sinne der nebenstehenden allgemeinen Formel.

Dieser Schluß auf die Konfiguration der aliphatischen Aldoxime ist aber sehr unwahrscheinlich; denn wenn von den aromatischen Aldoximen stets beide Konfigurationen beständig und bekannt sind, so ist kein objektiver

Grund dafür vorhanden, warum die *anti*-Modifikation der aliphatischen Aldoxime absolut existenzunfähig sein und sich unter keinen Umständen bilden soll. Man erklärt diese interessante Anomalie bei den aliphatischen Aldoximen mit der Annahme, daß das Alkyl des Aldoxims eine äußerst starke abstoßende Wirkung auf die Hydroxylgruppe ausübt, wodurch die Bildung der *anti*-Aldoxim-Modifikation verhindert und die Bildung der *syn*-Aldoxim-Modifikation begünstigt wird. Daß das Alkyl eines Oxims nicht ganz ohne Einfluß auf sein Hydroxyl ist, erscheint selbstverständlich; es ist aber ebenso klar, daß sein Einfluß kein absoluter sein kann, wie es sich tatsächlich auch aus den Versuchs-Resultaten ergibt. Die Erfahrungen auf verschiedenen Gebieten der organischen Chemie, unter anderem auch in der Gruppe der asymmetrischen aliphatischen Ketoxime, haben gezeigt, daß die Stärke des Einflusses eines Alkyls in hohem Grade von seiner Molekulargröße und von seiner Struktur abhängig ist²⁾. Im Gegensatz hierzu macht sich aber bei den aliphatischen Aldoximen der Einfluß dieser beiden Faktoren nirgends auch nur im minimalsten Ausmaß geltend. Dieser Umstand zeigt deutlich, daß der Einfluß des Alkyls auf die Konfiguration eines aliphatischen Aldoxims nicht mechanisch-physikalischer, sondern chemischer Natur sein muß und mit gewissen Veränderungen der Struktur des Oxims selbst verbunden sein wird. Diese Veränderungen werden im besonderen von dem ersten Gliede (α) des Alkyls abhängen. Nur in einem solchen Falle können die Größe und die Struktur eines Alkyls ohne Einfluß bleiben. Als einfachste und wahrscheinlichste Veränderung dieser Art in der Struktur eines Aldoxims erscheint seine Desmotropierung zu einem Pseudo-aldoxim nach folgender Gleichung:



Wie in der oben erwähnten Abhandlung näher erörtert wurde, ist es zu einer solchen Desmotropierung erforderlich, daß das Kohlenstoffatom der Oxingruppe unmittelbar mit einer Methyl- oder einer Methylengruppe abgesättigt ist. Durch die Desmotropierung verwandeln sich die beiden möglichen Aldoxim-Modifikationen in ein und dasselbe Pseudo-aldoxim, welches dann durch Wasser-Abspaltung in ein Nitril übergeht:



Aus dem über den Mechanismus der Nitril-Reaktion bei den aliphatischen Aldoximen Gesagten folgt, daß es für das Endresultat bei der Konfigurations-Bestimmung eines aliphatischen Aldoxims ganz ohne Bedeutung ist, ob dasselbe konfigurativen einen einheitlichen Körper mit *syn*- oder mit *anti*-Konfiguration darstellt, oder ob es ein Gemisch dieser beiden stereoisomeren Formen ist, wie Hantzsch annimmt, oder endlich, ob dasselbe ein Gemisch von

²⁾ B. 24, 4018, 4025 [1891].

syn-, *anti*- und Pseudo-Aldoximen bildet, die unter sich im dynamischen Gleichgewicht stehen, wovon letztere Voraussetzung am besten mit den Tatsachen übereinstimmt.

Wenn die Verwandlung der Aldoxime, die der Hantzsch-Wernerschen Theorie nicht entsprechen, in Nitrile nicht direkt, sondern durch die Vermittlung der Pseudo-aldoxime vor sich geht, so wird dadurch die Wislicenusche Regel für solche Oxime bedeutungslos. Daraus folgt, daß die Nitril-Methode, die sich auf dieser Regel gründet, und nach welcher allein die Aldoxim-Konfigurationen bestimmt werden, keine Gültigkeit zur Bestimmung der Konfigurationen der mit der Hantzsch-Wernerschen Theorie nicht harmonisierenden Aldoxime haben kann.

Die Schlüsse, die aus der obigen Auseinandersetzung über die Aldoxime zu ziehen sind, lassen sich kurz in folgenden Punkten zusammenfassen:

1. Die bekannten Versuchs-Resultate mit den aliphatischen Aldoximen stehen in bestem Einklang mit der Annahme einer Desmotropierung dieser Oxime zu Pseudo-aldoximen.

2. Durch die Desmotropierung zu Pseudo-aldoximen wird es klar, warum diese Aldoxime nicht mit der Hantzsch-Wernerschen Theorie harmonisieren und nur in je einer Form auftreten.

3. Da die beiden stereoisomeren Modifikationen eines aliphatischen Aldoxims sich zu einem und demselben Pseudo-aldoxim desmotropieren, welches seinerseits durch Wasser-Abspaltung in ein Nitril übergeht, so ist die Nitril-Methode ganz unbrauchbar zur Bestimmung der Konfigurationen aliphatischer Aldoxime. Darum ist auch die bisher allgemein anerkannte Regel, daß die aliphatischen Aldoxime *syn*-Konfiguration besitzen, unbegründet und unwahrscheinlich.

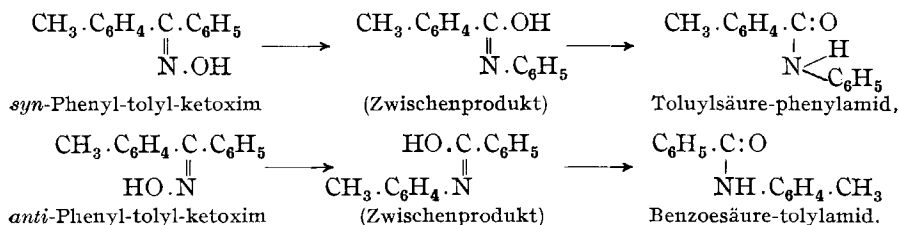
4. Über die wahre Konfiguration der aliphatischen Aldoxime wissen wir zur Zeit nichts Bestimmtes; ihre leichte Verwandlung in Nitrile ist kein Beweis dafür, daß sie *syn*-Konfiguration besitzen; sie ist aber auch kein Beweis für die Nicht-Existenz aliphatischer Aldoxime mit *anti*-Konfiguration.

5. Sehr wahrscheinlich ist, daß die aliphatischen Aldoxime — die gewöhnlich ölige Substanzen sind — konstitutiv keine einheitlichen Körper darstellen, sondern Gemische aus *syn*-, *anti*- und Pseudo-aldoximen bilden, die unter sich im dynamischen Gleichgewicht stehen.

* * *

Die „Nitril-Methode“, welche zur Bestimmung der Konfigurationen der mit der Hantzsch-Wernerschen Theorie harmonisierenden Aldoxime mit Erfolg benutzt wird, kann nicht zur Bestimmung der Konfigurationen von asymmetrischen Ketoximen dienen. Zur Konfigurations-Bestimmung der letzteren bedient man sich einer anderen Methode, die ebenfalls auf der bekannten Wislicenuschen Regel beruht, die aber das ungleiche Verhalten der *syn*- und der *anti*-Modifikationen von Ketoximen bei der Beckmannschen Umlagerung ausnutzt. Der Mechanismus dieser interessanten Umlagerung, die sich unter dem Einfluß von PCl_5 , Acylchloriden usw. vollzieht, ist noch nicht endgültig aufgeklärt. Das Endresultat dieser Umlagerung ist, daß das Ketoxim sich in ein substituiertes Acylamid

verwandelt. Bei den asymmetrischen aromatischen Ketoximen z. B. vollzieht sich die Beckmannsche Umlagerung nach folgenden Gleichungen:



Wie aus diesen Beispielen ersichtlich ist, wandert zu dem Stickstoffatom stets dasjenige Kohlenwasserstoff-Radikal, welches dem Hydroxyl gegenüber liegt, sich also in *syn*-Stellung zu diesem Hydroxyl befindet. Dieser Umstand erlaubt nach den Resultaten der Beckmannschen Umlagerung eines aromatischen asymmetrischen Ketoxims, auf Grund der Wislicenuschen Regel, auf seine Konfiguration zu schließen.

Nach dieser Methode, die als „Beckmannsche Umlagerungs-Methode“ bezeichnet werden kann, hat man die Konfigurationen der asymmetrischen aromatischen Ketoxime bestimmt, die bekanntlich der Hantzsch-Wernerschen Theorie Genüge leisten und in zwei stereoisomeren Formen existieren.

Im Einklang mit der bisherigen Ansicht über die Ursachen der Ausnahmen von der Hantzsch-Wernerschen Theorie hat man die „Beckmannsche Umlagerungs-Methode“ auch zur Bestimmung der Konfigurationen der fettaromatischen Ketoxime für geeignet gehalten, die bekanntlich mit der Hantzsch-Wernerschen Theorie nicht harmonieren und nur in je einer Form existieren. Sehr eingehende Untersuchungen hatten ergeben,

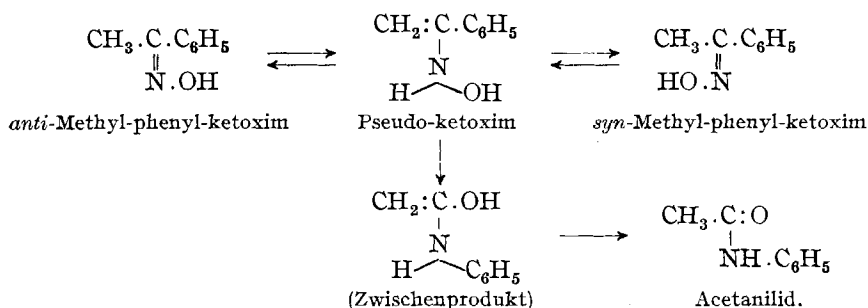
$\text{R} \cdot \text{C} \cdot \text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ (R = Aryl) daß bei allen fettaromatischen Ketoximen ohne Ausnahme stets das aromatische Radikal zu dem Stickstoffatom wandert und niemals das Alkyl. Daraus schloß man, auf Grund der Wislicenuschen Regel, daß die fettaromatischen Ketoxime nur die *anti*-Alkyl-Konfiguration besitzen und nebenstehende allgemeine Formel haben.

Die Nicht-Existenz von fettaromatischen Ketoximen mit *syn*-Alkyl-Konfiguration wurde mit der Annahme erklärt, daß die Alkyle das Oxim-Hydroxyl stark von sich abstoßen, welches andererseits von den Arylen stark angezogen wird. „Überall ist also der Widerstand des Alkyls gegen die Nachbarschaft des Oxim-Hydroxyls so groß, daß die zweite Konfiguration (*syn*-Alkyl-Form) überhaupt nicht besteht“ (Smith, 1891).

Dieser Schluß auf die Konfiguration der fettaromatischen Ketoxime ist aber sehr unwahrscheinlich nicht nur aus theoretischen Gründen, sondern auch auf Grund der Ergebnisse der eingehenden experimentellen Untersuchungen von Hantzsch und besonders von A. Smith (1891), die den Beweis erbracht haben, daß die Größe und die Struktur eines Alkyls in hohem Grade die Stärke seiner abstoßenden Wirkung auf das Oxim-Hydroxyl beeinflussen, indem die Abstoßung mit der Größe des Alkyls und mit der Unverzweigkeit seiner Kohlenstoffkette stark abnimmt. Danach sollten eigentlich die fettaromatischen Ketoxime nur ausnahmsweise in einer Stereoform auftreten, gewöhnlich aber sollten sie Gemische von den beiden Konfigurationen

bilden, wie das in der Tat bei den rein aliphatischen asymmetrischen Ketoximen auch der Fall ist, die bei der Beckmannschen Umlagerung stets Gemische von den beiden möglichen substituierten Säure-amiden liefern.

Dieser Widerspruch zwischen den theoretischen Schlüssen und den Versuchs-Resultaten läßt sich durch die Annahme einer Desmotropierung der fettaromatischen Ketoxime zu Pseudoximen ungezwungen beseitigen. Dann wird die Beckmannsche Umlagerung z. B. des Methyl-phenyl-ketoxims sich in folgender Weise vollziehen:



Bei dieser Desmotropierung wandert stets ein α -Wasserstoffatom des Alkyls zu dem Stickstoffatom hin; infolgedessen wird das Alkyl in dem gebildeten Pseudo-ketoxim durch Doppelbindung mit der Pseudoximgruppe verbunden. Dieser Umstand ist von entscheidender Bedeutung für den Gang der weiteren Umgestaltung des Ketoxims bei der Beckmannschen Reaktion. Denn, wie bekannt, sind die mehrfach gebundenen Radikale im allgemeinen keiner Wanderung fähig. Darum kann unter den obwaltenden Versuchs-Verhältnissen nur das stets einfach mit der Pseudoximgruppe verbundene Aryl seinen Platz mit dem Oxim-Hydroxyl austauschen. Dadurch wird klar, warum — entgegen der allgemeinen Regel, daß je größer ein Radikal ist, desto schwieriger es seinen Platz wechselt — bei den fettaromatischen Ketoximen stets das Aryl zu dem Stickstoff hinwandert, obgleich es gewöhnlich vielfach größer ist als das Alkyl. So z. B. liefert das Methyl-mesityl-ketoxim stets nur Mesityl-acetamid, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{CH}_3)_3$, aber kein *N*-Methyl-2.4.6-trimethyl-benzamid, $(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_3$.

Da bei der Beckmannschen Umlagerung der fettaromatischen Ketoxime nach dem Platzwechsel zwischen dem Aryl und dem Hydroxyl das letztere an das ungesättigte Kohlenstoffatom der Oximgruppe gebunden bleibt, so befindet sich das Molekül des Pseudoxims in einem labilen Zustande. Zur Stabilisierung des Moleküls muß — wie es als Regel bei den aliphatischen Verbindungen gilt — eine Desmotropierung im Molekül des Pseudoxims eintreten, indem das Wasserstoffatom des Hydroxyls zu dem benachbarten ungesättigten Kohlenstoffatom wandert. Dadurch verwandelt sich das labile Pseudoxim in das stabile substituierte Acylamid, womit die Beckmannsche Umlagerung ihren Abschluß erreicht.

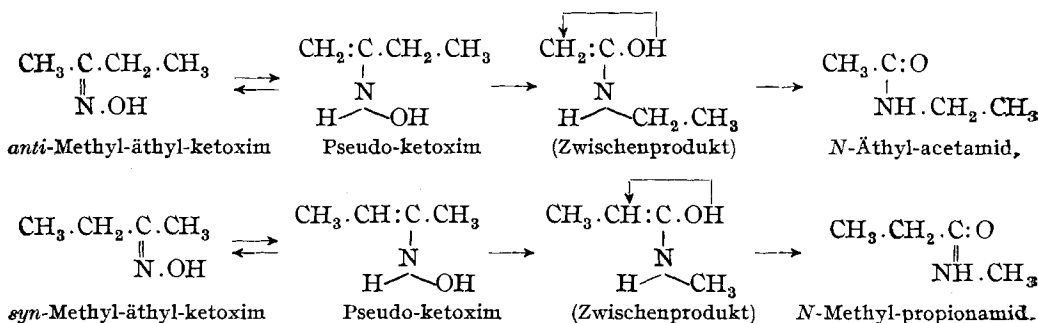
Aus dem Gesagten über die fettaromatischen Ketoxime folgt:

1. Die „Beckmannsche Umlagerungs-Methode“ kann nicht zur Bestimmung der Konfiguration von fettaromatischen Ketoximen dienen.
2. Die jetzige Ansicht, daß die fettaromatischen Ketoxime stets *anti*-Alkyl-Konfiguration haben, ist unbegründet und sehr unwahrscheinlich.

3. In Übereinstimmung mit dem Verhalten der fettaromatischen Ketoxime steht die Annahme, daß sie im flüssigen Zustande Gemische von *syn*-, *anti*- und Pseudo-Ketoximen darstellen, die unter sich im dynamischen Gleichgewicht stehen.

* * *

Zum Schluß mögen einige Worte auch über die aliphatischen asymmetrischen Ketoxime angefügt werden. Diese Ketoxime sind in freiem Zustande nur in je einer Modifikation bekannt, trotzdem aber liefern sie bei der Beckmannschen Umlagerung stets Gemische der beiden theoretisch möglichen alkylierten Acylamide. Die Vorgänge dieser Umwandlung bei der Beckmannschen Reaktion können z. B. für Methyl-äthyl-ketoxim durch folgende Gleichungen veranschaulicht werden:



Im Gegensatz zu den fettaromatischen Ketoximen, deren beide stereoisomeren Formen sich stets zu einem und demselben Pseudo-ketoxim desmotropieren, desmotropieren sich die beiden stereoisomeren Formen der asymmetrischen aliphatischen Ketoxime stets zu zwei verschiedenen Pseudo-ketoximen, die durch weitere Desmotropierung in zwei verschiedene, strukturisomere, substituierte Acylamide übergehen. Die relativen Mengen der letzteren hängen in hohem Grade von den relativen Größen der beiden Alkyle und von ihrer Struktur ab. Es ist durch eingehende Untersuchungen von Hantzsch, Smith und anderen festgestellt worden, daß je größer das Alkyl ist, desto mehr von demselben zur Alkylierung der Amidgruppe und desto weniger zur Bildung des Acyls verwendet wird und umgekehrt.

Der Versuch, die beiden aliphatischen stereoisomeren Ketoxim-Formen aus dem Gemisch getrennt voneinander zu erhalten, kann aus folgendem Grunde gewöhnlich zu keinem positiven Resultat führen: Infolge der Unsymmetrie des Moleküls muß die eine Konfiguration unter den gegebenen Verhältnissen stets stabiler sein als die andere. Wenn durch Entfernung eines Teils aus dem Gemisch, z. B. durch Auskrystallisierenlassen der stabileren Konfiguration, das Gleichgewicht zwischen den beiden Konfigurationen gestört wird, so wird zu seiner Wiederherstellung ein Teil von der anderen (labileren) Konfiguration sich über das Pseudoxim in die erste Konfiguration umwandeln. Bei fortgesetztem Auskrystallisieren wird sich die Umwandlung fortwährend wiederholen, bis die beiden stereoisomeren Formen des Ge-

misches schließlich nur in einer einzigen Form erhalten werden, als ob also das ursprüngliche Gemisch ausschließlich aus dieser bestanden hätte³⁾.

Zusammenfassung: Aus den obigen Auseinandersetzungen folgt:

1. Die „Nitril-Methode“ kann zur Bestimmung der Konfiguration nur derjenigen Aldoxime dienen, die sich nicht zu Pseudo-aldoximen desmotropieren und demnach, der Hantzsch-Wernerschen Theorie entsprechend, in je zwei stereoisomeren Formen existieren. Hierher gehören alle diejenigen Aldoxime, deren Oximgruppe nicht unmittelbar mit einer Methyl- oder Methylengruppe verbunden ist, z. B. die aromatischen Aldoxime mit aromatisch gebundener Oximgruppe usw.

2. Die „Nitril-Methode“ kann nicht zur Konfigurations-Bestimmung der Aldoxime dienen, die sich zu Pseudo-aldoximen desmotropieren. Dies sind diejenigen Aldoxime, deren Oximgruppe unmittelbar mit einer Methyl- oder Methylengruppe abgesättigt ist, und die demnach, mit der Hantzsch-Wernerschen Theorie nicht übereinstimmend, nur in je einer Modifikation existieren. Alle diese Aldoxime entsprechen der allgemeinen Formel:

a. $\text{CH}_2 \cdot \text{C} \begin{array}{l} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{N}-\text{OH} \end{array}$ in welcher a ein beliebiges einfaches oder zusammengesetztes Radikal sein kann.

3. Die „Beckmannsche Umlagerungs-Methode“ kann zur Bestimmung der Konfiguration nur derjenigen Ketoxime dienen, die sich nicht zu Pseudo-ketoximen desmotropieren und demnach, der Hantzsch-Wernerschen Theorie entsprechend, in je zwei stereoisomeren Formen existieren. Dies sind alle diejenigen Ketoxime, deren Kohlenstoffatom der Oximgruppe beiderseits nicht unmittelbar mit Methyl- oder Methylengruppen abgesättigt ist. Zu dieser Gruppe gehören z. B. die Ketoxime, deren Oximgruppe unmittelbar mit zwei verschiedenen aromatischen Radikalen verbunden ist usw.

4. Die „Beckmannsche Umlagerungs-Methode“ kann nicht zur Konfigurations-Bestimmung derjenigen Ketoxime dienen, die sich zu Pseudo-ketoximen desmotropieren und demnach, mit der Hantzsch-Wernerschen Theorie nicht harmonisierend, nur in je einer Form existieren. In diese Gruppe gehören diejenigen Ketoxime, die wenigstens eine Methyl- oder Methylengruppe unmittelbar mit der Oximgruppe verbunden enthalten.

5. Zur Bestimmung der Konfiguration der Aldoxime und derjenigen Ketoxime, die, entgegen der Hantzsch-Wernerschen Theorie, nur in je einer Form existieren, gibt es noch keine Methode. Darum wissen wir über die Konfigurationen dieser Gruppe von Oximen noch nichts Bestimmtes.

Sofia, Juni 1929.

³⁾ Dieser Fall ist ähnlich demjenigen, wenn man das racemische Gemisch von Methyl-äthyl-propyl-stannijodid in seine beiden optisch aktiven Modifikationen trennen will, z. B. vermittelt der *d*-Campher-sulfonsäure. Da die *l*-aktive Modifikation sich sehr leicht in die *d*-aktive umwandelt, erhält man beim Eindampfen der Lösung der racemischen Modifikation von Anfang bis zu Ende stets Krystalle nur von der *d*-aktiven Modifikation, gerade so, als ob die ursprüngliche inaktive Lösung nur aus der *d*-Modifikation bestanden hätte.