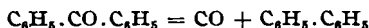


Prozente einer Fraktion 70—120° lieferte. Furan-Derivate konnten in dieser Fraktion durch die sehr scharfe Fichtenspan-Reaktion nachgewiesen werden. Die Analyse jedoch deutet auf ein Gemisch mit Kohlenwasserstoffen: C 84,51%, H 4,56%.

Der Mangel an Material erlaubte uns nicht, die günstigsten Versuchs-Bedingungen festzustellen, jedoch scheint die Versuchs-Temperatur (750°) zu hoch zu sein.

Den Ketonen mit offener Kette scheint eine glatte Abspaltung des Kohlenoxyds wie in den obigen Versuchen mit Cumarin und Xanthon im allgemeinen nicht eigen zu sein. Bei ihnen verläuft die Reaktion weniger glatt und kann nicht als Entcarbonylierung des Ausgangs-Moleküls betrachtet werden.

Wir wiederholten auch die alten Versuche von Barbier und Roux⁵⁾ über die thermische Zersetzung des Benzophenons. Zwar konnten wir dabei kleine Mengen von Diphenyl in den Reaktionsprodukten nachweisen, dessen Bildung durch die Gleichung:



ausgedrückt werden könnte. Doch selbst bei der Verwendung eines verzinnnten Eisenrohres verläuft diese Reaktion, von mehreren Nebenreaktionen begleitet, unter Ausscheidung von Kohlenstoff; es bilden sich viel Benzol-Kohlenwasserstoffe und nachweisbare Mengen von Benzaldehyd. Die Entstehung des Diphenyls kann daher eher durch pyrogene Kondensation des Benzols erklärt werden, dessen Bildung nur durch den vollständigen Zerfall eines der Benzolkerne des Ketons vor sich zu gehen vermag.

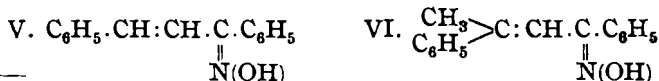
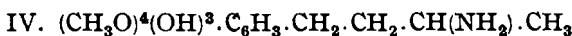
Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

454. K. W. Merz: Über das Verhalten von stereoisomeren Oximen α, β -ungesättigter Ketone bei der Hydrierung.

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

(Eingegangen am 27. Oktober 1930.)

Wie verschiedene α, β -ungesättigte Ketone bildet auch das Isovanillyliden-aceton¹⁾ zwei stereoisomere Oxime, die sich durch Schmelzpunkt und Löslichkeit unterscheiden. Bei der Oximierung mit salzsaurem Hydroxylamin in der Kälte entsteht ein Oxim vom Schmp. 168—169° (I, *syn*-Form), dessen Dibenzoylverbindung beim Verseifen nicht das ursprüngliche Oxim, sondern ein Isomeres vom Schmp. 142—143° (II, *anti*-Form) ergibt. Die Umlagerung der hochschmelzenden *syn*-Form in die niedriger schmelzende *anti*-Form vollzieht sich auch durch einfaches Erwärmen mit Eisessig quantitativ. Bei der Hydrierung mit Palladium-Tierkohle bei gewöhnlichem Druck und Zimmer-Temperatur nahm die *anti*-Form Wasserstoff nicht auf, wohl aber die *syn*-Form. Das Hydrierungsprodukt ist nicht einheitlich: es wurden in Bestätigung einer Beobachtung von Speyer²⁾ das gesättigte Keton III, dessen Oxim und das gesättigte primäre Amin IV erhalten.



⁵⁾ Bull. Soc. chim. France [2] 46, 268 [1886].

¹⁾ Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. 265, 17 [1927].

²⁾ A. 430, 17 [1922].

Das verschiedene Verhalten der beiden Stereoisomeren bei der Hydrierung schien interessant genug, noch weitere *syn*- und *anti*-Formen von Oximen α,β -ungesättigter Ketone in dieser Richtung zu untersuchen, um festzustellen, ob ihr Verhalten bei der Hydrierung eine Möglichkeit an die Hand gibt, auf diese einfache Art ihre Zugehörigkeit zu der einen oder anderen Reihe zu erkennen.

Nach Henrich¹⁾ gibt das Benzal-acetophenon ein *syn*-Oxim (V) vom Schmp. 116° und ein *anti*-Oxim vom Schmp. 75°, das Dypnon in gleicher Weise ein *syn*-Oxim (VI) vom Schmp. 134° und ein *anti*-Oxim vom Schmp. 78°. Tatsächlich ließ sich in beiden Fällen nur die *syn*-Form hydrieren, während die *anti*-Form beim Schütteln mit Palladium und Wasserstoff unangegriffen blieb. Als Hydrierungsprodukte der *syn*-Formen traten die zu erwartenden gesättigten primären Amine auf. Es ist somit in drei Fällen gezeigt worden, daß es mit Hilfe der Hydrierung möglich ist, zu entscheiden, ob stereoisomere Oxime α,β -ungesättigter Ketone der einen oder der anderen Reihe angehören.

Beschreibung der Versuche.

Oxime des 1-[3'-Oxy-4'-methoxy-phenyl]-buten-(1)-ons-(3).

syn-Form (I): Aus einer Lösung von 2 g Isovanillylden-aceton⁴⁾ und 0.9 g Hydroxylamin-Hydrochlorid in wenig 50-proz. Methanol kristallisiert nach 1 Tage mit 75% Ausbeute das salzsaure Salz des Oxims aus, das aus Methanol unter Zugabe von Äther in feinen Nadeln vom Schmp. 174° (unt. Zers.) rein erhalten wird. Das freie Oxim wird aus der alkohol. Lösung seines salzsauren Salzes durch Alkalicarbonat, auch schon durch Hydrolyse mit viel Wasser, abgeschieden. Aus absol. Alkohol erhält man es in Nadelchen vom Schmp. 168—169°.

0.1672 g Sbst.: 9.5 ccm N (21°, 775 mm). — $C_{11}H_{13}O_3N$. Ber. N 6.76. Gef. N 6.7.

anti-Form (II): Die *syn*-Form geht durch 1-stdg. Erwärmen ihrer Lösung in der 12-fachen Menge Eisessig auf dem Wasserbade in die stereoisomere *anti*-Form vom Schmp. 142—143° über. Sie kristallisiert in Blättchen und ist viel leichter löslich als die *syn*-Form.

0.1261 g Sbst.: 0.2945 g CO_2 , 0.0691 g H_2O . — 0.1571 g Sbst.: 8.9 ccm N (18°, 759 mm). — $C_{11}H_{13}O_3N$. Ber. C 63.7, H 6.32, N 6.7. Gef. C 63.7, H 6.1, N 6.6.

Dibenzoylverbindung: Beide Formen des Oxims liefern bei der Benzoylierung nach Schotten-Baumann dieselbe Dibenzoylverbindung vom Schmp. 148—149°, die aus Aceton in konzentrisch angeordneten Nadeln rein erhalten wird.

0.1474 g Sbst.: 0.3914 g CO_2 , 0.0664 g H_2O . — 0.2120 g Sbst.: 6.4 ccm N (21°, 750 mm). — $C_{26}H_{21}O_5N$. Ber. C 72.26, H 5.09, N 3.37. Gef. C 72.40, H 5.0, N 3.4.

Bei der Verseifung dieser Dibenzoylverbindung durch 2—3-stdg. Kochen mit alkohol. Natronlauge wird die *anti*-Form (II) des Oxims zurück-erhalten.

Hydrierung der *syn*-Form des Oxims: Eine unter Zusatz von wenig Eisessig bereitete absol.-alkohol. Lösung von 4.5 g Oxim nimmt bei

³⁾ A. 351, 175 [1907].

⁴⁾ Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. 265, 17 [1927].

der Hydrierung mit Palladium-Tierkohle bei gewöhnl. Druck und Zimmer-Temperatur 1200 ccm Wasserstoff auf. Das nach dem Verdunsten des Lösungsmittels hinterbleibende, sauer reagierende Öl löst sich nur teilweise in Wasser; der wasser-unlösliche Teil wird in Äther aufgenommen. Durch Behandeln mit Bisulfit-Lösung werden aus dem Äther 1.8 g gesättigtes Keton (III) ⁵⁾ ausgezogen. Der von der Bisulfit-Lösung getrennte Äther hinterläßt 0.9 g gesättigtes Oxim ⁶⁾. Der wasser-lösliche Teil des bei der Hydrierung entstandenen Öls ergibt beim Versetzen mit Kaliumcarbonat 1.6 g gesättigtes Amin (IV) ⁶⁾.

Hydrierung des Benzal-acetophenon-*syn*-oxims (V).

Nach der Vorschrift von Henrich ⁷⁾ wird sowohl das *syn*- als auch das *anti*-Oxim des Benzal-acetophenons hergestellt. Von ihnen läßt sich nur die *syn*-Form (V, Schmp. 116⁰) hydrieren: Eine Lösung von 4 g in 50 ccm absol. Alkohol nimmt bei Gegenwart von Palladium-Tierkohle bei 25⁰ unter gewöhnl. Druck im Verlauf von 14 Stdn. 1100 ccm Wasserstoff auf. Der nach dem Verdampfen des Lösungsmittels hinterbleibende basische, ölige Rückstand (3.4 g) löst sich zum größten Teil in verd. Salzsäure (der geringere, säure-unlösliche Anteil wurde nicht weiter untersucht) und erweist sich durch Schmp. (195⁰) und Analyse als salzsaures Salz des 1.3-Diphenyl-propylamins-(1) ⁸⁾.

Hydrierung des Dypnon-*syn*-oxims (VI).

Nach Angabe von Henrich und Wirth ⁹⁾ werden die beiden stereomeren Dypnon-oxime dargestellt, von denen sich wiederum nur die *syn*-Form (VI, Schmp. 134⁰) hydrieren ließ: Eine absol.-alkohol. Lösung von 6.4 g nimmt bei Gegenwart von Palladium-Tierkohle bei 18–20⁰ im Verlauf von 16 Stdn. 1900 ccm Wasserstoff auf. Das Hydrierungsprodukt ist ein basisches Öl (6.2 g), das sich bis auf einen geringen Teil klar in verd. Salzsäure löst. Es wurde in Form seines salzsauren Salzes rein dargestellt, das sich durch Schmp. (226–228⁰) und Elementaranalyse als salzsaures Salz des 1.3-Diphenyl-1-methyl-propylamins-(3) ¹⁰⁾ erweist.

⁵⁾ Arch. Pharmaz. u. Ber. Dtsch. Pharmaz. Ges. 265, 18 [1927].

⁶⁾ ebenda S. 19.

⁷⁾ A. 351, 179, 182 [1907].

⁸⁾ ebenda, S. 180.

⁹⁾ B. 37, 731–733 [1904].

¹⁰⁾ A. 351, 177 [1907].