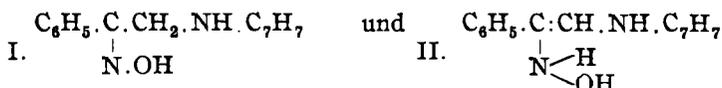


**148. Theodora P. Raikowa: Bemerkungen zu der Abhandlung der HHrn. M. Busch und R. Kämmerer: „Zur Kenntnis der Oxim-Isomerie“.**

(Eingegangen am 10. Februar 1931.)

Vor einiger Zeit haben die HHrn. M. Busch und R. Kämmerer<sup>1)</sup> eine interessante Abhandlung veröffentlicht, in welcher sie über zwei isomere Oxime berichten, die sie aus dem *N*-Phenacyl-*p*-toluidin erhalten haben, und nach deren eingehender Untersuchung sie zu dem Schluß kommen, daß die beiden Oxime struktur-isomer sind, und zwar ist das eine ein echtes Oxim (I), das andere ein Pseudoxim (II) im Sinne meiner Auffassung:



Da das Oxim eine Methylengruppe unmittelbar neben der Oximgruppe enthält, sind Busch und Kämmerer der Ansicht, daß die Existenz zweier Oxime im Widerspruch mit den kürzlich von mir aufgestellten Regeln steht, und schreiben: „Die von Raikowa in ihrer letzten Abhandlung aufgestellten Leitsätze müssen eine wesentliche Modifikation erfahren: Die Nachbarstellung von Methyl oder Methylen zur Oximgruppe bedingt keineswegs das Fehlen von Isomerie, und, wenn nur ein Oxim auftritt, so muß dies nicht ein Pseudoxim sein . . . Die Desmotropierung dieser Oxime hängt also von besonderen Faktoren in den beider, mit der Carbonylgruppe verbundenen Alkylen ab.“

In meinen beiden Arbeiten über Oxime<sup>2)</sup> habe ich versucht, die Ausnahmen in ihrem Verhalten zur Hantzsch-Wernerschen Theorie durch Annahme einer Desmotropierung der Oxime mit Methyl- oder Methylengruppen neben der Oximgruppe zu Pseudoximen zu erklären. In Anbetracht der großen Unsicherheit, die noch über die stereochemische Struktur der Oximgruppe, ihr Verhalten bei der Beckmannschen Umlagerung usw. herrscht, war ich mir klar darüber, daß es Ausnahmen von den von mir aufgestellten Regeln geben würde, was auch aus Anm. 3 zu S. 1634 hervorgeht, wo es heißt: „In Anbetracht des großen Einflusses, den die unmittelbar mit der Carbonylgruppe verbundenen Radikale auf ihre Reaktionsfähigkeit ausüben, kann man a priori sagen, daß sie einen ähnlichen Einfluß auch auf die Oximgruppe ausüben werden . . . Darum ist es nicht ausgeschlossen, daß die Beeinflussung der Oximgruppe in einigen Fällen soweit geht, daß ein Oxim, trotzdem es CH<sub>3</sub>- oder CH<sub>2</sub>-Gruppen unmittelbar an dem Kohlenstoffatom der Oximgruppe enthält, keine Desmotropierung zu einem Pseudoxim erleidet und deshalb ausnahmsweise in zwei stereoisomeren Formen auftreten kann.“ Ob aber deshalb Anlaß zu einer „wesentlichen Modifikation“ der von mir aufgestellten Regeln gegeben ist, mag dahingestellt bleiben. Jedenfalls dürften die CH<sub>3</sub>- und CH<sub>2</sub>-Gruppen solange wichtige Faktoren im Sinne der erwähnten Regel bleiben, bis uns die von den HHrn. Busch und Kämmerer erwähnten „besonderen Faktoren“ bekannt sein werden.

<sup>1)</sup> B. 63, 649 [1930].

<sup>2)</sup> B. 62, 1626, 2142 [1929].

Das von Busch und Kämmerer dargestellte Pseudoxim des Phenacyl-*p*-toluidins ist einmal interessant als erster Vertreter der von mir vorausgesagten Pseudoxime, dann auch als ein Fall von teilweiser Desmotropierung der Oxime, wo nur ein Oxim sich zum Pseudoxim desmotropiert, das andere aber durch strukturelle Ursachen daran gehindert wird.

Ich habe nicht gesagt, daß bei Oximen mit  $\text{CH}_3$ - und  $\text{CH}_2$ -Gruppen neben der Oximgruppe keine Isomerie auftreten könne, weil die Moleküle sich in diesem Fall stets in die Form des Oxamins (Pseudoxim) einstellen würden. Ich betrachte die Pseudoxime nicht als Endform, in welche die beiden stereoisomeren Oxime übergehen, wenn sie der Hantzsch-Wernerschen Theorie nicht entsprechen, sondern nur als intermediäre Formen, die den Übergang *syn*- zu *anti*-Modifikation vermitteln. Sie sind nach meiner Auffassung in flüssigem Zustande „Gemische von *syn*-, *anti*- und Pseudoximen, die sich im dynamischen Gleichgewicht befinden“. Aus einem solchen Gemisch entsteht bei Abwesenheit besonderer Hindernisse in festem Zustande stets nur eine Oximform, deren Konfiguration unbekannt ist.

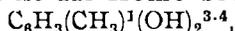
Für den Hinweis auf die von mir übersehenen Arbeiten von Meisenheimer und Mitarbeitern bin ich den HHrn. Busch und Kämmerer dankbar. Diese Untersuchungen wollen den Mechanismus der Beckmannschen Umlagerung mit Hilfe der Ringschluß-Methode aufklären; ihre Resultate sind noch nicht ganz eindeutig und beeinflussen die auf Grund meiner Untersuchungen aufgestellten Regeln nicht, da meine Resultate unabhängig davon sind, auf welche Weise die Beckmannsche Umlagerung erfolgt.

Sofia, Chem. Institut d. Universität, Februar 1931.

#### 149. Wilhelm Steinkopf und Oskar Klopfer: Über das 4-Oxy-3-äthoxy-1-methyl-benzol.

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]  
(Eingegangen am 23. Februar 1931.)

Iso-kreosol,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OH})^3(\text{OCH}_3)^4$ , schmilzt bei  $37-39^\circ$ , Kreosol,  $\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)^3(\text{OH})^4$ , bei  $5.5^\circ$ , das Äthyl-Analoge des Iso-kreosols, 3-Oxy-4-äthoxy-1-methyl-benzol, bei  $58^{01}$ ), während das Äthyl-Analoge des Kreosols, das 4-Oxy-3-äthoxy-1-methyl-benzol, angeblich ein Öl vom Sdp.  $226-227^\circ$  ist. Das ist sehr unwahrscheinlich. 4-Oxy-3-äthoxy-1-methyl-benzol ist aus Homo-brenzcatechin,



und Jodäthyl dargestellt worden<sup>2)</sup>. Man weiß, daß mit Jodmethyl Kreosol und Iso-kreosol nebeneinander entstehen, und daß die Reindarstellung beider auf diesem Wege sehr schwierig ist. So war es wahrscheinlich, daß auch das 4-Oxy-3-äthoxy-1-methyl-benzol durch sein Isomeres verunreinigt war und deshalb nicht krystallisierte. Unsere Versuche haben das bewiesen.

Methyliert man Homo-brenzcatechin mit Dimethylsulfat in alkalischer Lösung, so entsteht nur Kreosol<sup>3)</sup>. Wir haben zum Äthylieren

<sup>1)</sup> Kalle & Co., Dtsch. Reichs-Pat. 103146.

<sup>2)</sup> Cousin, Ann. Chim. [7] 13, 480 [1898]; C. 1898, I 1025.

<sup>3)</sup> Fahlberg, List & Co., Dtsch. Reichs-Pat. 258105.