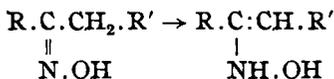


## 276. K. v. Auwers und H. Wunderling: Zur Frage nach der Struktur und Isomerie der Oxime.

(Eingegangen am 15. Mai 1931.)

Vor kurzem hat Theodora Raikowa<sup>1)</sup> die Ansicht entwickelt, daß gewisse Oxime sich in desmotrope ungesättigte Hydroxylamino-Verbindungen umlagern können<sup>2)</sup>, und hat versucht, mit Hilfe dieser Annahme das Auftreten oder Fehlen von Isomerie bei den einzelnen Gruppen von Oximen zu erklären. Zugleich verbindet sie damit eine Kritik der üblichen Methoden zur Bestimmung der Konfiguration von Oximen. Busch und Kämmerer<sup>3)</sup> haben zwar bereits darauf hingewiesen, daß die von Th. Raikowa aufgestellten Sätze eingeschränkt und abgeändert werden müssen, stimmen jedoch dem Grundgedanken jener Theorie zu und glauben, zum erstenmal bei einem Oxim jene beiden isomeren Formen isoliert zu haben. Diese bemerkenswerte Angabe hat uns veranlaßt, gleichfalls die Frage zu prüfen.

Th. Raikowa teilt die gesamten Oxime in 2 Klassen ein: in solche, die der Hantzsch-Wernerschen Theorie folgen, d. h. in stereoisomeren Formen auftreten können, und solche, bei denen das Gegenteil der Fall ist. Sie bezeichnet es dabei als eine „bis jetzt geltende Regel“, daß nur jene Aldoxime und unsymmetrischen Ketoxime der Hantzsch-Wernerschen Theorie entsprechen, bei welchen die freien Valenzen der Oximgruppe unmittelbar aromatisch gesättigt sind<sup>4)</sup>, während alle übrigen Oxime Ausnahmen von dieser Regel bilden. Diese „Regel“ hat nie bestanden, denn seit langem ist eine nicht geringe Zahl von Fällen bekannt, die ihr widersprechen. Man braucht nur an die isomeren Formen der Oxime des Zimt-aldehyds, des Mesityloxyds, des Benzoin und Benzils, an zahlreiche Oximino-carbonsäuren usw. zu denken. Th. Raikowa ändert nun die vermeintliche Regel dahin ab, daß nur solche Oxime der Hantzsch-Wernerschen Theorie Genüge leisten sollen, „die keine Methyl-, Methylen- oder Aminogruppen<sup>5)</sup> unmittelbar mit dem Kohlenstoffatom der Oximgruppe verbunden enthalten, und zwar ganz unabhängig davon, ob das Oxim der aliphatischen, aromatischen oder alicyclischen Reihe angehört. Dagegen müssen alle diejenigen Oxime, die wenigstens eine von den drei genannten Gruppen unmittelbar an das Kohlenstoffatom der Oximgruppe gebunden enthalten, eine Ausnahme von der Hantzsch-Wernerschen Theorie bilden.“ Bei diesen Substanzen soll nämlich eine Isomerisierung, beispielsweise im Sinne der Formeln



<sup>1)</sup> B. 62, 1626, 2142 [1929].

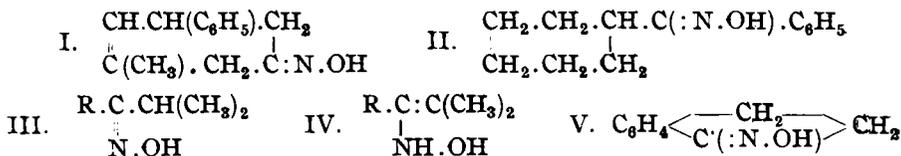
<sup>2)</sup> Diese Möglichkeit ist für einen Sonderfall bereits von Mills und A. M. Bain (Journ. chem. Soc. London 97, 1870 [1910]) erörtert, jedoch verworfen worden. Auch Ruhemann und Watson (Journ. chem. Soc. London 85, 456 [1904]), sowie Weygand und Bauer (A. 459, 127 [1927]) haben sich gelegentlich mit dieser Frage beschäftigt und für gewisse Verbindungen an Stelle von Oxim-Hydroxylamino-Formeln vorgeschlagen.

<sup>3)</sup> B. 63, 649 [1930].

<sup>4)</sup> Was in Wirklichkeit gemeint ist, braucht nicht näher erläutert zu werden.

<sup>5)</sup> Der Kürze halber sollen im folgenden die Aminoderivate beiseite bleiben.

eutreten, womit die Vorbedingung zur Bildung raumisomerer Oxime entfällt. Allerdings erörtert Th. Raikowa<sup>6)</sup> in einer Fußnote den Fall, daß die mit der Gruppe C=N.OH verbundenen Radikale unter Umständen infolge besonderer Natur jene Umlagerung nicht zulassen, und daher doch stereoisomere Formen eines solchen Oxims auftreten könnten<sup>7)</sup>, übersieht jedoch, daß diese Möglichkeit nicht nur theoretisch denkbar, sondern bereits in Wirklichkeit erfüllt ist. Außer dem bereits genannten Mesityloxyd-oxim,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}:\text{CH}.\text{C}(:\text{N}.\text{OH}).\text{CH}_3$ , gehören hierher verschiedene hydro-aromatische Ketoxime, wie z. B. die Verbindung I; das gemischt aromatisch-hydro-aromatische Hexahydro-benzophenon-oxim (II); das  $\omega$ -Bromacetophenon-oxim,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}(:\text{N}.\text{OH}).\text{CH}_2\text{Br}$ ; das Acetacrylsäure-oxim,  $\text{CH}_3.\text{C}(:\text{N}.\text{OH}).\text{CH}:\text{CH}.\text{CO}_2\text{H}$ , und sein Acetat; die Oximidobernsteinsäure,  $\text{CO}_2\text{H}.\text{C}(:\text{N}.\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$ , und ihr Äthylester; das Oxim der  $\beta$ -Benzoyl-propionsäure,  $\text{C}_6\text{H}_5.\text{C}(:\text{N}.\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CH}_2.\text{CO}_2\text{H}$  und andere mehr.



Bei so vielen Ausnahmen kann man schwerlich von einer Regel sprechen. Es kommt hinzu, daß bemerkenswerterweise Oxime mit einer Methingruppe am zentralen Kohlenstoffatom nach Th. Raikowa keine Verschiebung im Molekül erleiden sollen, obwohl der Übergang z. B. von III in IV eher als mancher andere zu erwarten wäre, da das Wasserstoffatom des Isopropyls verhältnismäßig lose gebunden ist und Doppelbindungen bekanntlich eine Neigung besitzen, nach *gem.* Gruppen hin zu wandern.

Nur beiläufig sei erwähnt, daß einige der oben aufgezählten Isomeren rein formal als raumverschiedene Äthylen-Derivate aufgefaßt werden könnten, doch widersprechen dem ihre gegenseitigen Beziehungen. Dieselbe Art von Isomerie wäre übrigens auch bei den Raikowaschen Hydroxylamino-Verbindungen denkbar; ähnlich wie dies beispielsweise für gewisse Acylderivate des  $\beta$ -Amino-crotonsäure-esters und seine Benzylverbindung festgestellt ist<sup>8)</sup>. Unter diesem Gesichtspunkt kann somit das Fehlen von Isomerie nicht als eine Stütze der Raikowaschen Formulierung angesehen werden.

Chemische Versuche zum Beweise der Hydroxylamino-Formeln werden von Th. Raikowa nicht mitgeteilt<sup>9)</sup>. Doch soll sich das Vorhandensein

<sup>6)</sup> B. 62, 1634, Anm. 8 [1929].

<sup>7)</sup> Nachdem das Manuskript dieser Arbeit bereits an Hrn. Busch abgeschickt war, erschien im Mai-Heft der „Berichte“ (S. 989) eine Notiz von Th. Raikowa, in der dieser Gedanke stärker hervorgehoben, die Gültigkeit ihrer Hypothese also etwas eingeschränkt wird. Indessen hält sie an der besonderen Bedeutung der Methyl- und Methylengruppen neben dem Carbonyl-Kohlenstoffatom fest, die, wie gezeigt werden wird, in Wirklichkeit nicht besteht. <sup>8)</sup> Hierüber wird demnächst berichtet werden.

<sup>9)</sup> Mills und A. M. Bain (a. a. O.) wiesen darauf hin, daß die Hydroxylamino-Formen von Oximen auf Fehlingsche Lösung stark reduzierend wirken sollten, was sie an der von ihnen untersuchten Verbindung nicht beobachten konnten. Einige flüchtige Versuche von uns bestätigen dies auch für solche Ketoxime, die mit Eisenchlorid eine Rotfärbung geben.

dieser Gruppe dadurch zu erkennen geben, daß die betreffenden Substanzen im Gegensatz zu den echten Oximen mit Eisenchlorid eine rote Färbung geben<sup>10)</sup>. Der Unterschied soll so scharf sein, daß man an dieser Reaktion erkennen kann, ob sich in einem Oxim neben dem zentralen Kohlenstoffatom eine Methyl- oder Methylengruppe befindet oder nicht.

Zu unserer Überraschung decken sich unsere eigenen Beobachtungen mit den Angaben der Autorin durchaus nicht. Was zunächst die Aldoxime betrifft, so haben wir bei diesen regelmäßig Rotfärbung durch Eisenchlorid festgestellt, jedoch trat sie meist erst nach einiger Zeit auf. Beispielsweise verhielt sich Acetaldoxim, das nach der Theorie und dem Befund von Th. Raikowa mit dem Chlorid reagieren soll, gegen das Reagens zunächst indifferent, wenn es aus frisch destilliertem Aldehyd bereitet war und bald nach der Darstellung untersucht wurde. Jedoch begann sich das Gemisch bald zu röten. Dagegen entwickelte sich beim Phenyl-acetaldoxim,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH:N.OH$ , erst im Laufe von Stunden eine deutliche Färbung. Isobutyraldoxim,  $(CH_3)_2CH \cdot CH:N.OH$ , das indifferent sein sollte, ähnelte in seinem Verhalten gegen Eisenchlorid ganz dem Acetaldoxim. Benzaldoxim wurde sofort rot gefärbt; die Vermutung von Th. Raikowa, daß dies auf die Entstehung einer Hydroxam- oder Hydroximsäure zurückzuführen sei, dürfte auch auf die anderen Aldoxime zutreffen. Deren Verhalten gegen Eisenchlorid besagt somit nichts über ihre ursprüngliche Struktur.

Ähnliches ergab sich bei den Ketoximen. Das Oxim des Acetons soll nach der Raikowaschen Hypothese und der von der Autorin aufgestellten Liste als „Pseudoxim“ mit Eisenchlorid reagieren. Wir haben aber trotz wechselnder Bedingungen niemals eine Rotfärbung beobachten können. Daß die Oxime des Isopropyl- und *tert.*-Butyl-phenyl-ketons gegen Eisenchlorid indifferent sind, war zu erwarten; aber in Widerspruch zu Th. Raikowas Angabe wurde auch Acetophenon-oxim durch das Reagens nicht gerötet. Dagegen trat beim Oxim des Äthyl-phenyl-ketons eine Färbung auf, doch war sie nicht rein rot, sondern nur orangefarben. Mit Methyl-benzyl-ketoxim,  $CH_3 \cdot C(:N.OH) \cdot CH_2 \cdot C_6H_5$ , entstand zunächst eine tiefgelbe Färbung, die allmählich in bräunlicholiv überging. Dibenzylketoxim und Hydrindon-oxim (V) erwiesen sich als ganz indifferent. Interessant war das Verhalten einiger ungesättigter Ketoxime. Benzalaceton-oxim,  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(:N.OH) \cdot CH_3$ , gab im Einklang mit Th. Raikowas Befund eine schöne Rotfärbung, doch blieb sie beim  $\alpha$ -Chlor- und  $\alpha$ -Brom-Derivat des Oxims aus. Ebenso färbte sich Benzalacetophenon-oxim,  $C_6H_5 \cdot CH:CH \cdot C(:N.OH) \cdot C_6H_5$  — im Widerspruch zur Hypothese — in konz. Lösung mit Eisenchlorid rot, während bei den  $\alpha$ -Halogen-Derivaten die Reaktion wiederum versagte.

Aus diesen Beispielen, die sich vermehren ließen, geht zur Genüge hervor, daß der vermeintliche Zusammenhang zwischen Struktur und Eisenchlorid-Reaktion nicht besteht<sup>11)</sup>. Wodurch die Widersprüche zwischen

<sup>10)</sup> Bemerkte sei, daß umgekehrt Ruhemann und Watson (a. a. O.) von derartigen Hydroxylamino-Verbindungen keine Färbung mit Eisenchlorid erwarten.

<sup>11)</sup> Daran ändert sich auch nichts durch die Erklärung von Th. Raikowa in ihrer jüngsten Notiz, daß sie die „Pseudoxime“ nicht als End-, sondern als Übergangsformen betrachte, die im flüssigen Zustand Gleichgewichte mit den stereoisomeren echten Oximen bilden. Denn auch bei dieser Anschauung sollten ihrer Hypothese zufolge bestimmte Oxime mit Eisenchlorid eine Rotfärbung geben und andere nicht.

Th. Raikowas und unseren Versuchen bedingt sind, vermögen wir nicht zu sagen. Bemerkte sei nur, daß wir sowohl in absolut- wie in wäßrig-alkoholischen Lösungen gearbeitet und die Konzentration wie die Menge des Eisenchlorids mannigfach verändert haben. In der Regel färbten sich die Mischungen goldgelb; diese Farbe trat mitunter auch auf, wenn eine konz. rote Lösung verdünnt wurde. Wäre wirklich die Rotfärbung für die Anwesenheit einer Hydroxylamino-Gruppe charakteristisch, so sollte man erwarten, daß sie, ähnlich wie die Reaktion auf Enole, Hydroxamsäuren und andere Stoffe, sofort auftreten und nicht allzu sehr von der Konzentration abhängen sollte. Die Gesamtheit der Erscheinungen deutet u. E. darauf hin, daß die bei manchen Oximen auftretende Rotfärbung nicht einfach auf der Bildung eines — komplexen — Salzes beruht, sondern daß das Eisenchlorid zunächst in irgendwelcher Weise chemisch auf das Oxim einwirkt.

Von Versuchen zur Aufklärung dieses Problems sehen wir ab, da Hr. Busch bereits in dieser Richtung tätig ist. Dagegen haben wir die Raikowasche Hypothese einer spektrochemischen Prüfung unterworfen. Wir haben zu diesem Zweck die in der folgenden Tabelle aufgeführten Oxime untersucht. Die spezif. Exaltationen sind unter der Voraussetzung, daß die Körper echte Oxime sind, berechnet. Für die ungesättigten Hydroxylamino-Verbindungen würden sich nur wenig abweichende Werte ergeben, denn der Unterschied in den theoretischen Mol.-Refraktionen und -Dispersionen stellt sich

für	$M_{\alpha}$	$M_D$	$M_{\beta}-M_{\alpha}$	$M_{\gamma}-M_{\alpha}$
auf	0.144	0.154	0.030	0.047.

Um diese Beträge würden die theoretischen Werte der Hydroxylamino-Verbindungen höher sein als die der Oxime, ihre EM-Werte also entsprechend niedriger. Für die E $\Sigma$ -Werte werden die Unterschiede bei den meisten Verbindungen entsprechend ihren Molekulargewichten noch geringer.

Aus den Zahlen der ersten Gruppe (Nr. 1—5) läßt sich für die Struktur der Körper nichts entnehmen. Daß die gefundenen Werte in der Nähe der theoretischen liegen, ist selbstverständlich, da ja die Atomrefraktionen für O=N=C aus den Beobachtungen an solchen Oximen abgeleitet worden sind. Die merklichen Depressionen der Refraktion des Di-isopropyl-ketoxims sind eine Folge der beiden *gem.* Dimethylgruppen. Wollte man die Verbindungen als Hydroxylamino-Derivate auffassen, so würden etwas größere Fehlbeträge herauskommen, die man jedoch nicht schlechtweg als unvereinbar mit jenen Formeln bezeichnen könnte. Etwas gewichtiger ist der Umstand, daß sich für N<sup>I</sup> Atomrefraktionen ergeben würden, die merklich geringer sind, als die aus anderen Verbindungen abgeleiteten, doch ist auch dieses Argument nicht beweisend, und es kann daher von der Wiedergabe der betreffenden Zahlen abgesehen werden.

Etwas günstiger liegen die Verhältnisse bei der zweiten Gruppe (Nr. 6 bis 10). Als Oxime enthalten die Substanzen in ihren Molekülen das konjugierte System A; als Hydroxylamino-Derivate das System B. Im ersten Fall wären die Substanzen mit dem Acetophenon<sup>12)</sup> und dessen Homologen zu vergleichen; im zweiten mit den  $\alpha$ -Oxy-styrolen<sup>13)</sup>. Die Konstanten des Anfangsgliedes, des Acetophenon-oxims, vertragen sich

<sup>12)</sup> B. 45, 2765 [1912].

<sup>13)</sup> B. 44, 3516 (1911).

Tabelle I<sup>14)</sup>.

Nr.	Substanz	t <sup>0</sup>	EΣ <sub>α</sub>	FΣ <sub>D</sub>	E(Σ <sub>β</sub> -Σ <sub>α</sub> )	FΣ <sub>D</sub> <sup>21)</sup>
1	Acetaldoxim .....	20.4	-0.15	-0.17	-6%	-0.15 <sup>15)</sup>
2	Isobutyraldoxim .....	17.0	-0.07	-0.08	-0%	-0.1
3	Methyl-äthyl-ketoxim .....	20.0	±0.00	±0.00	±0%	±0.0 <sup>16)</sup>
4	Dipropyl-ketoxim .....	20.0	-0.12	-0.12	+1%	-0.15 <sup>16)</sup>
5	Di-isopropyl-ketoxim .....	17.3	-0.27	-0.28	-1%	-0.3
6	Acetophenon-oxim .....	78.0	+0.87	+0.93	+36%	+0.75
7	Äthyl-phenyl-ketoxim .....	18.1	+0.68	+0.72	+31%	+0.7
8	n-Propyl-phenyl-ketoxim .....	17.6	+0.71	+0.76	+32%	+0.75
9	Isopropyl-phenyl-ketoxim .....	77.5	+0.55	+0.57	+19%	+0.25 <sup>17)</sup>
	desgl. in α-Methyl-naphthalin .....	14.3	+0.31	+0.35	+29%	+0.35 <sup>17)</sup>
10	tert.-Butyl-phenyl-ketoxim in Chinolin	16.5	+0.18	+0.17	+5%	+0.15 <sup>17)</sup>
11	Methyl-benzyl-ketoxim .....	18.9	+0.09	+0.10	+10%	+0.1
	desgl. in α-Methyl-naphthalin .....	19.0	+0.06	+0.06	+11%	+0.05
12	Isopropyl-benzyl-ketoxim .....	20.0	+0.08	+0.09	+8%	+0.1
13	Dibenzyl-ketoxim in Chinolin .....	15.0	+0.21	+0.26	+14%	+0.25
14	n-Zimtaldoxim in α-Methyl-naphthalin	18.6	+3.54	+3.82	+147%	+3.8
15	Benzal-aceton-oxim in α-Methyl-naphthalin .....	99.9	+2.76	+2.95	+119%	+2.65
16	Benzal-acetophenon-oxim in Chinolin	12.8	+2.16	+2.38	+107%	+2.4
17	Benzal-α-brom-acetophenon-oxim in Chinolin .....	14.9	+1.42	+1.54	+81%	+1.55
18	h-Oxim des N-Phenacyl-p-toluidins in α-Methyl-naphthalin .....	17.9	+0.81	+0.86	+36%	+0.85 <sup>17)</sup>
	desgl. in Chinolin .....	18.6	+0.87	+0.96	+52%	+0.95
19	n-Oxim des N-Phenacyl-p-toluidins in α-Methyl-naphthalin .....	17.6	+0.81	+0.86	+34%	+0.85 <sup>17)</sup>
	desgl. in Chinolin .....	17.7	+0.77	+0.86	+49%	+0.85
20	N-Phenacyl-o-toluidin in α-Methyl-naphthalin .....	17.6	+0.88	+0.94	+48%	+0.95
	desgl. in Chinolin .....	17.7	+0.97	+1.11	+55%	+1.1

mit beiden Auffassungen gleich gut. Aber das starke Absinken der Exaltationen beim Isopropyl- und mehr noch beim tert.-Butyl-phenyl-ketoxim spricht zugunsten der ersten Formulierung. Denn nach Analogien ist zu erwarten, daß in dieser Atomgruppierung der störende Substituent R mit wachsender Verzweigung immer stärker deprimierend wirkt. Im anderen Fall bleibt der störende Substituent konstant; das endständig an der Konjugation haftende Radikal kann zwar, wenn es verzweigt ist, gleichfalls die Exaltationen herabdrücken, doch sollte dies nicht in dem Maße geschehen,

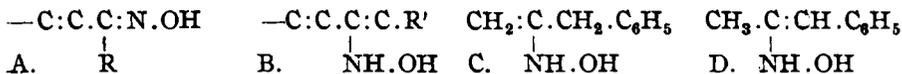
<sup>14)</sup> Werte, die für höhere Temperaturen gelten, sind durch *kursiven* Druck gekennzeichnet.

<sup>15)</sup> Berechnet aus Beobachtungen von Brühl, Ztschr. physikal. Chem. **16**, 214 f. [1895].

<sup>16)</sup> Berechnet aus Beobachtungen von Trapesonzjanz, B. **26**, 1433 [1893].

<sup>17)</sup> Mittelwerte.

wie es tatsächlich der Fall ist. Immerhin besitzt auch dieses Argument nur Wahrscheinlichkeitswert und keine durchschlagende Kraft.



Entscheidend ist die dritte Gruppe (Nr. 11–13). Beim Übergang des Methyl-benzyl-ketoxims in ein „Pseudoxim“ können die Gebilde C und D entstehen. Auf Grund vielfacher Erfahrungen ist anzunehmen, daß auch in diesem Fall die Wasserstoffatome des dem Phenyl benachbarten Methylens reaktionsfähiger, d. h. hier wanderlustiger, sein werden. Es wäre daher die Bildung von D zu erwarten. Ein solcher Körper müßte aber sehr hohe Exaltationen besitzen, da er in seinem Molekül die besonders einflußreiche Konjugation  $\text{—C:C:C:C.N:::}$  enthält. Wie stark deren Wirkung ist, zeigt das Beispiel des Styryl-carbaminsäure-äthylesters,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{:CH:CH.NH.CO}_2\text{.C}_2\text{H}_5$ , für den:

$$E\Sigma_\alpha = +2.07, E\Sigma_D = +2.22, E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha) = +93\%$$

gefunden wurde<sup>18)</sup>. Da nun aber das Brechungs- und Zerstreuungsvermögen des Methyl-benzyl-ketoxims völlig normal ist, kann in ihm nicht die Verbindung D vorliegen.

Um die Hypothese von der Umlagerung in ein „Pseudoxim“ aufrecht zu erhalten, müßte man daher zu der unwahrscheinlichen Annahme greifen, daß ausschließlich oder fast ausschließlich das Isomere C entstanden sei, bei dem keine Exaltationen zu erwarten sind. Aber auch das Isopropyl-benzyl-ketoxim ist optisch normal, obwohl es sich nach Th. Raikowa bestimmt in die Verbindung  $(\text{CH}_3)_2\text{CH.C(NH.OH):CH.C}_6\text{H}_5$  umlagern sollte. Jeder Zweifel schwindet endlich beim Dibenzyl-ketoxim, das nur in  $\text{C}_6\text{H}_5\text{:CH}_2\text{:C(NH.OH):CH.C}_6\text{H}_5$  übergehen könnte, aber gleichfalls keine Exaltationen aufweist, also ein echtes Oxim ist.

Bestätigt werden diese Ergebnisse durch die Untersuchung der vierten Gruppe (Nr. 14–17). Für Zimtaldehyd<sup>19)</sup> und Benzal-aceton<sup>20)</sup> sind seinerzeit folgende spezif. Exaltationen gefunden worden:

	$E\Sigma_\alpha$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_\beta - \Sigma_\alpha)$
$\text{C}_6\text{H}_5\text{:CH:CH:CH:O} \dots$	+3.19	+3.44	+141%
$\text{C}_6\text{H}_5\text{:CH:CH.C(CH}_3\text{):O}$	+2.62	+2.81	+118%

Ganz entsprechende Zahlenreihen haben sich für die Oxime<sup>21)</sup> (Nr. 14 und 15) der beiden Körper ergeben. Aus diesem gleichartigen spektrochemischen Verhalten darf man auf Gleichartigkeit der chemischen Konstitution schließen. Da aber für das Zimtaldoxim nur die übliche Oxim-Formel in Frage kommt, muß somit auch das Benzal-aceton-oxim eine regelrechte Oximido-Verbindung sein. Besonders beachtenswert ist, daß der Eintritt des „störenden“ Methyls in die Konjugationen der Stammsubstanzen in beiden Fällen die ursprünglichen Exaltationen in ähnlicher Weise erniedrigt, was bei Annahme der gebräuchlichen Formeln dieser Körper zu erwarten war.

<sup>18)</sup> Die Beobachtungen werden in anderem Zusammenhang veröffentlicht werden.

<sup>19)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 84, 65 [1911].

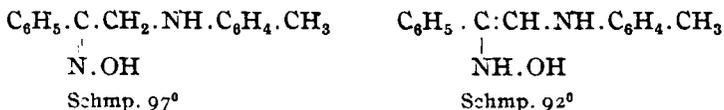
<sup>20)</sup> B. 45, 2766 [1912].

<sup>21)</sup> Wegen der geringen Löslichkeit des *h*-Zimtaldoxims in  $\alpha$ -Methyl-naphthalin mußte auf die Untersuchung dieser Verbindung verzichtet werden.

Ebenso beweisend sind die für das Benzal-acetophenon-oxim (Nr. 16) und sein  $\alpha$ -Brom-Derivat (Nr. 17) gefundenen Zahlen. Der störende Substituent setzt wieder in bekannter Weise die Exaltationen der Stammsubstanz herab, was mit der üblichen Formulierung der Oxime im Einklang ist. Die Formel  $C_6H_5 \cdot CH:C:C(NH.OH) \cdot C_6H_5$  erscheint für das Stamm-Oxim nicht nur aus chemischen Gründen ausgeschlossen, sondern würde auch nach den Anschauungen von Th. Raikowa nicht in Frage kommen. Um so bemerkenswerter ist es, daß diese Verbindung zu den Oximen gehört, die mit Eisenchlorid eine Rotfärbung geben.

Unter allen bisherigen spektrochemischen Beobachtungen ist keine einzige, die Anlaß zu einer anderen Formulierung dieser Körper gäbe. Zwar würde das optische Verhalten gewisser einfacher Oxime mit der Raikowaschen Hypothese vereinbar sein, aber in anderen Fällen widerspricht der optische Befund ihr aufs schärfste. Da nun chemische Gründe für die Annahme, daß es Gruppen von Oximen verschiedener Konstitution gibt, bis jetzt nicht vorliegen, wird man an der einheitlichen alten Auffassung festzuhalten haben<sup>22)</sup>. Das schließt natürlich die Möglichkeit von Ausnahmen in besonderen Fällen nicht aus, doch könnten nur zwingende Gründe zu ihrer Anerkennung führen.

Es fragt sich nun, ob dies für den von Busch und Kämmerer beobachteten Isomeriefall zutrifft. Bei der Oximierung des Phenacyl-*p*-toluidins erhielten die Autoren 2 isomere Verbindungen von den Schmp. 92° und 97°. Die höher schmelzende Substanz erkannten sie als ein regelrechtes Oxim; aus den Umsetzungen des Isomeren schlossen sie dagegen, daß in ihm ein Hydroxylamino-Derivat vorliege, und wurden später in dieser Ansicht dadurch bestärkt, daß es mit Eisenchlorid eine dunkelrote Färbung gibt.



War diese Auffassung richtig, so mußten sich die beiden Substanzen in ihrem spektrochemischen Verhalten charakteristisch voneinander unterscheiden. Von dem *h*-Isomeren waren nur mäßige Exaltationen zu erwarten, dagegen vom *n*-Isomeren sehr hohe, da sein Molekül das bereits oben erwähnte, stark wirkende konjugierte System  $-C:C:C:C.N:::$  enthält. Wir sind Hrn. Busch zu ganz besonderem Dank dafür verpflichtet, daß er selber die Hand zu dieser kritischen Nachprüfung bot, indem er uns freundlichst reine Präparate der beiden Isomeren zur Verfügung stellte. Die Untersuchung ergab, daß beide Substanzen innerhalb der Fehlergrenzen gleiches Brechungs- und Zerstreungsvermögen besitzen (Nr. 17 u. 18). Dieses Ergebnis wurde sowohl in  $\alpha$ -Methyl-naphthalin wie in Chinolin erzielt. Eine Zeitlang glaubten wir, daß die Übereinstimmung möglicherweise die Folge einer Umlagerung sein könne, die das *h*-Isomere während der Untersuchung

<sup>22)</sup> Die Frage, ob Gleichgewichte im Sinne der Formeln  $R.CH:NOH \rightleftharpoons R.CH:NH:O$  bestehen können, wird dadurch nicht berührt.

<sup>23)</sup> Auwers, Journ. prakt. Chem. [2] 105, 102 [1922].

erlitten habe. Beim ersten Versuch war nämlich kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt worden, um die Substanz leichter in Methyl-naphthalin zu lösen, und als nach Schluß der Bestimmungen die zuvor mit Alkohol verdünnte Lösung mit Eisenchlorid versetzt wurde, färbte sie sich rot. Es mußte also eine, wenn auch vielleicht nur sehr geringe, Umwandlung der Substanz eingetreten sein. Aber mehrfache Wiederholungen der Versuche mit beiden Isomeren, bei denen ganz in der Kälte gearbeitet wurde, lieferten genau das gleiche Ergebnis (s. exper. Teil). Überdies wurde durch besondere Versuche festgestellt, daß das labile *h*-Oxim durch 24-stdg. Verweilen in  $\alpha$ -Methyl-naphthalin oder Chinolin bei Zimmer-Temperatur keine Veränderung erlitt.

Der spektrochemische Befund schließt nach unserer Überzeugung eine Isomerie im Sinne der oben gegebenen Formeln aus, denn es wäre unverständlich, wenn eine stets kräftig exaltierende Atomgruppierung in diesem besonderen Fall ihre Wirkung verloren haben sollte. Es kommt hinzu, daß nach unseren Feststellungen die Rotfärbung mit Eisenchlorid nicht mehr als eine Reaktion auf Hydroxylamino-Verbindungen angesehen werden kann. Auf die Bedenken chemischer Natur, die gegen die Pseudoxim-Formel erhoben werden können, soll hier nicht näher eingegangen werden; nur ein Punkt mag kurz hervorgehoben sein. Der Hydroxylamino-Rest ist basischer Natur; trotzdem löst sich der Körper vom Schmp. 92°, wie sein Isomeres, in Laugen. Nun haben zwar Substanzen mit der Atomgruppierung  $-C(NH_2):C-$  regelmäßig nur schwach basischen Charakter, und der Eintritt eines Hydroxyls in die Aminogruppe könnte ihn gänzlich aufheben. Aber ob durch diese Substitution ein schwach basischer oder neutraler Körper zur Säure werden kann, erscheint fraglich. Noch in anderer Hinsicht scheint uns das Verhalten der beiden Isomeren gegen Laugen schwer mit den angenommenen Formeln vereinbar zu sein, denn daß desmotrope Formen eines Körpers in alkalischen Lösungen unverändert bleiben sollen, entspricht nicht den Erfahrungen, die man auf dem Gebiet der Tautomerie gesammelt hat.

Tabelle II.

	$t^0$	$d_4^t$	$n_\alpha^t$	$n_{He}^t$	$n_\beta^t$
$\alpha$ -Methyl-naphthalin . . . .	13.1	1.0246	1.61234	1.62079	1.64255
	15.4	1.0230	1.61136	1.61982	1.64153
	16.7	1.0215	1.61075	1.61921	1.64083
	17.1	1.0211	1.61056	1.61902	1.64064
	18.3	1.0204	1.61016	1.61854	1.64026
	18.6	1.0211	1.60994	1.61832	1.64005
	19.0	1.0197	1.60984	1.61822	1.63999
Chinolin: . . . . .	12.8	1.0988	1.62165	1.63031	1.65282
	14.2	1.0983	1.62105	1.62972	1.65216
	15.0	1.0976	1.62069	1.62936	1.65180
	15.6	1.0970	1.62042	1.62909	1.65153
	16.0	1.0967	1.62024	1.62891	1.65135
	17.0	1.0959	1.61994	1.62862	1.65098
	18.6	1.0937	1.61906	1.62766	1.65004

Nr.	Substanz	Formel	Mol.-Gew.	Proz.-Gehalt	$t^0$	$d_4^{25}$
2	Isobutyraldoxim .....	$C_4H_9O'O-N=C$	87.08	100	17.0	0.9046
5	Di-isopropyl-ketoxim .....	$C_7H_{15}O'O-N=C$	129.13	100	17.3	0.9022
5a	Di-isopropyl-keton .....	$C_7H_{14}O''$	114.11	100	19.8	0.8119
6	Acetophenon-oxim .....	$C_8H_9O'O-N=C \left  \frac{3}{3} \right $	135.08	100	78.0	1.0515
7	Äthyl-phenyl-ketoxim .....	$C_9H_{11}O'O-N=C \left  \frac{3}{3} \right $	149.10	100	18.1	1.0639
8	Propyl-phenyl-ketoxim .....	$C_{10}H_{13}O'O-N=C \left  \frac{3}{3} \right $	163.12	100	17.6	1.0377
9	Isopropyl-phenyl-ketoxim .....	$C_{10}H_{13}O'O-N=C \left  \frac{3}{3} \right $	163.12	100	77.5	1.9874
	desgl. in $\alpha$ -Methyl-naphthalin .....			100	77.4	0.9891
				8.966	15.4	1.0245
				9.943	13.1	1.0263
10	tert.-Butyl-phenyl-ketoxim in Chinolin ..	$C_{11}H_{15}O'O-N=C \left  \frac{3}{3} \right $	177.13	9.990	16.0	1.0902
				9.928	17.0	1.0895
11	Methyl-benzyl-ketoxim .....	$C_9H_{11}O'O-N=C \left  \frac{3}{3} \right $	149.10	100	18.9	1.0653
	desgl. in $\alpha$ -Methyl-naphthalin .....			13.463	19.0	1.0254
12	Isopropyl-benzyl-ketoxim .....	$C_{11}H_{15}O'O-N=C \left  \frac{3}{3} \right $	177.13	100	20.0	1.0218
13	Dibenzyl-ketoxim in Chinolin .....	$C_{15}H_{15}O'O-N=C \left  \frac{6}{6} \right $	225.13	9.935	15.0	1.0988
14	n-Zimtaldoxim in $\alpha$ -Methyl-naphthalin ..	$C_9H_9O'O-N=C \left  \frac{4}{4} \right $	147.08	9.529	18.6	1.0274
15	Benzal-aceton-oxim „ „	$C_{10}H_{11}O'O-N=C \left  \frac{4}{4} \right $	161.10	9.384	99.9	0.9668
16	Benzal-acetophenon-oxim in Chinolin...	$C_{10}H_{13}O'O-N=C \left  \frac{7}{7} \right $	223.12	10.068	12.8	1.1042
17	$\alpha$ -Brom-benzal-acetophenon-oxim in Chinolin .....	$C_{15}H_{13}O'O-N=CBr \left  \frac{7}{7} \right $	302.03	10.069	14.2	1.1250
				10.010	15.6	1.1238
18	Phenacyl-p-toluidin-h-oxim in $\alpha$ -Methyl- naphthalin .....	$C_{15}H_{15}O'N^{II}O-N=C \left  \frac{6}{6} \right $	240.15	10.535	16.7	1.0331
				9.932	17.1	1.0319
				8.764	18.3	1.0297
	desgl. in Chinolin .....			10.353	19.5	1.0322
				9.905	18.6	1.1000
19	Phenacyl-p-toluidin-n-oxim in $\alpha$ -Methyl- naphthalin .....	$C_{15}H_{15}O'N^{II}O-N=C \left  \frac{6}{6} \right $	240.15	10.720	18.0	1.0321
				9.996	17.0	1.0318
				9.958	15.8	1.0326
	desgl. in Chinolin .....			9.204	19.6	1.0312
				9.839	18.2	1.1004
20	Phenacyl-o-toluidin in $\alpha$ -Methyl-naphthalin desgl. in Chinolin .....	$C_{15}H_{15}O'N^{II} \left  \frac{6}{6} \right $	225.13	9.873	17.6	1.0312
				10.331	17.7	1.0990

Die spektrochemischen Konstanten der beiden Isomeren deuten auf gleichartige Struktur, also auf Stereoisomerie, hin. Auch die Höhe der gefundenen Exaltationen steht mit den Oxim-Formeln im Einklang, denn für ein analog gebautes Keton, das *N*-Phenacyl-*o*-toluidin<sup>24)</sup> (Nr. 20), haben sich ganz ähnliche Überschüsse des spezif. Brechungs- und Zerstreuungsvermögens ergeben, so wie es die Regel für Ketone und zugehörige Oxime

<sup>24)</sup> Die *ortho*- statt der *para*-Verbindung wurde wegen ihrer größeren Löslichkeit gewählt. In optischer Hinsicht kann der Unterschied zwischen den beiden Isomeren nur geringfügig sein.

belle III.

$n_{\alpha}^t$	$n_{He}^t$	$n_{\beta}^t$	$M_{\alpha}$		$M_D$		$M_{\beta}-M_{\alpha}$		$EM_{\alpha}$	$EM_D$	$E(M_{\beta}-M_{\alpha})$	Nr.
			Ber.	Gef.	Ber.	Gef.	Ber.	Gef.				
1.42850	1.43122	1.43790	24.85	24.79	25.00	24.93	0.48	0.48	-0.06	-0.07	$\pm 0.00$	2
1.44777	1.45030	1.45693	38.65	38.30	38.85	38.49	0.69	0.68	-0.35	-0.36	-0.01	5
1.40070	1.40286	1.40805	34.37	34.13	34.54	34.29	0.55	0.55	-0.24	-0.25	$\pm 0.00$	5a
1.54696	1.55327	1.56897	39.57	40.74	39.87	41.13	0.99	1.35	+1.17	+1.26	+0.36	6
1.55789	1.56376	1.57892	44.16	45.18	44.49	45.57	1.06	1.39	+1.02	+1.08	+0.33	7
1.54774	1.55345	1.56773	48.76	49.91	49.10	50.34	1.13	1.49	+1.15	+1.24	+0.36	8
1.51449	1.51926	1.53128	48.76	49.77	49.10	50.16	1.13	1.36	+1.01	+1.06	+0.23	9
1.51277	1.51703	1.52919		49.55		49.90		1.33	+0.79	+0.80	+0.20	
1.60491	1.61312	1.63411		49.23		49.65		1.50	+0.47	+0.55	+0.37	
1.60534	1.61346	1.63435		49.29		49.69		1.41	+0.53	+0.59	+0.28	
1.61158	1.61977	1.64093	53.36	53.72	53.72	54.06	1.20	1.26	+0.56	+0.34	+0.06	10
1.61123	1.61941	1.64051		53.62		53.99		1.26	+0.26	+0.27	+0.06	
1.54569	1.55082	1.56321	44.16	44.30	44.49	44.64	1.06	1.17	+0.14	+0.15	+0.11	11
1.60112	1.60900	1.62951		44.25		44.58		1.18	+0.09	+0.09	+0.12	
1.52942	1.53391	1.54496	53.36	53.50	53.72	53.88	1.20	1.30	+0.14	+0.16	+0.10	12
1.61775	1.62623	1.64786	68.07	68.55	68.59	69.18	1.72	1.96	+0.48	+0.59	+0.24	13
1.61304	1.62185	1.64474	43.66	48.86	44.02	49.64	1.15	2.84	+5.20	+5.62	+1.69	14
1.57279	1.58072	1.60151	48.26	52.71	48.64	53.39	1.22	2.67	+4.45	+4.75	+1.45	15
1.62650	1.63548	1.65894	67.57	72.40	68.13	73.43	1.81	3.75	+4.83	+5.30	+1.94	16
1.62580	1.63461	1.65757	75.16	79.67	75.77	80.64	1.98	3.57	+4.51	+4.87	+1.59	17
1.62494	1.63375	1.65673		79.22		80.19		3.60	+4.06	+4.42	+1.62	
1.61113	1.61950	—	71.63	73.29	72.19	73.99	1.82	—	+1.66	+1.80	—	18
1.61105	1.61933	—		73.51		74.16		—	+1.88	+1.97	—	
1.61062	1.61890	—		73.75		74.47		—	+2.12	+2.28	—	
1.61008	1.61837	1.63974		73.73		74.42		2.47	+2.10	+2.23	+0.65	
1.62019	1.62878	1.65105		73.73		74.49		2.76	+2.10	+2.30	+0.94	
1.61069	1.61898	—	71.63	73.61	72.19	74.28	1.82	—	+1.98	+2.09	—	19
1.61105	1.61941	—		73.68		74.40		—	+2.05	+2.21	—	
1.61167	1.61994	—		73.87		74.45		—	+2.24	+2.26	—	
1.60972	1.61801	1.63939		73.17		73.87		2.43	+1.54	+1.68	+0.61	
1.62019	1.62877	1.65105		73.49		74.25		2.73	+1.86	+2.06	+0.91	
1.60970	1.61799	1.63954	67.36	69.34	67.88	69.99	1.69	2.50	+1.98	+2.11	+0.81	20
1.61822	1.62682	1.64896		69.54		70.38		2.62	+2.18	+2.50	+0.93	

verlangt. In chemischer Hinsicht sind sowohl der saure Charakter beider Körper, wie ihr Unverändertbleiben in Alkalien selbstverständlich, sobald man beide als Oxime betrachtet. Die Tatsache, daß sich das eine Isomere mit Eisenchlorid färbt, das andere nicht, bildet kein Gegenargument, denn den gleichen Unterschied findet man bei den beiden Oximino-bernsteinsäuren, deren Stereoisomerie bis jetzt nicht angezweifelt worden ist.

Busch und Kämmerer haben allerdings fürs erste die Annahme von Stereoisomerie für ihre Oxime abgelehnt, weil ihnen die bemerkenswerten Umwandlungen des *n*-Isomeren mit dieser Auffassung nicht vereinbar erschienen. Wir möchten es jedoch nicht für ausgeschlossen halten, daß den

Forschern eine Lösung der zur Zeit noch bestehenden Schwierigkeiten gelingt, und wünschen ihnen besten Erfolg bei der Fortsetzung ihrer interessanten Untersuchung.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sprechen wir für gütigst gewährte Unterstützung unseren ergebenen Dank aus.

### Experimentelles Material.

Mit Ausnahme des Isopropyl-benzyl-ketoxims waren alle von uns untersuchten Oxime bekannt; ihre Eigenschaften entsprachen bis auf unbedeutende Abweichungen den Beschreibungen in der Literatur. Das genannte Oxim wurde in alkoholisch-wässriger Lösung in Gegenwart von überschüssigem Alkali dargestellt. Es scheidet sich aus Schwer-Benzin als grobkristallinisches Pulver ab und schmilzt bei 60–61°. Im allgemeinen leicht löslich, schwer in Benzin und Petroläther.

0.100 g Sbst.: 7.3 ccm N (12°, 745 mm). —  $C_{11}H_{15}ON$ . Ber. N 7.9. Gef. N 7.7.

Bei Substanzen, die wegen zu hohen Schmelzpunktes oder aus anderen Gründen nicht in homogenem Zustand untersucht wurden, verwendete man  $\alpha$ -Methyl-naphthalin und Chinolin als Lösungsmittel, nachdem ihre Eignung durch Parallelversuche mit Isopropyl-phenyl- und Methylbenzyl-ketoxim festgestellt worden war. In der Regel kamen bei gewöhnlicher Temperatur hergestellte 9–10-proz. Lösungen zur Untersuchung, nur beim Zimt- und Benzal-aceton-oxim mußte wegen der geringen Löslichkeit der Stoffe bei höherer Temperatur gearbeitet werden.

Auf die Bestimmung von  $n_D$  mußte fast stets verzichtet werden, da die benutzte Wasserstoff-Röhre nicht mehr voll leistungsfähig war. Auch die Ablesung der  $H\beta$ -Linie machte bei den Beobachtungen an Lösungen mitunter Schwierigkeiten, da die Linien des Spektrums dicht zusammenlagen und sich mitunter z. T. überdeckten. Einzelne der in die Tabelle I eingetragenen Werte von  $E(\Sigma\beta - \Sigma\alpha)$  sind daher nicht ganz sicher. Die Dichten sind in üblicher Weise auf den luftleeren Raum bezogen.

Die Konstanten der für die einzelnen Versuche benutzten Lösungsmittel sind in Tabelle II zusammengestellt. Scheinbare Unregelmäßigkeiten in ihrem Gang, die hier und da auftreten, erklären sich daraus, daß nicht stets dieselben Proben der Lösungsmittel verwendet wurden; namentlich wurde das Chinolin, so oft es nötig erschien, frisch über Zinkstaub destilliert.

Marburg, Chemisches Institut.

## 277. M. Busch: Zur Frage der Isomerie der Phenacylamin-oxime.

(Eingegangen am 15. Mai 1931.)

Hr. v. Auwers war so freundlich, mir das Manuskript der voranstehenden Abhandlung zur Einsichtnahme zuzusenden. Ich möchte mich in meiner Entgegnung auf einige kurze Bemerkungen beschränken, nachdem die weitere Untersuchung der von Kämmerer und mir<sup>1)</sup> behandelten Phenacylamin-oxime noch nicht zum Abschluß gebracht werden konnte.

Was zunächst die von Theodora Raikowa<sup>2)</sup> aufgestellten Regeln anbetrifft, so haben wir bereits erwähnt, daß sie eine wesentliche Einschränkung

1) B. 63, 649 [1930].

2) B. 62, 1626, 2142 [1929].