

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 Kammerer 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

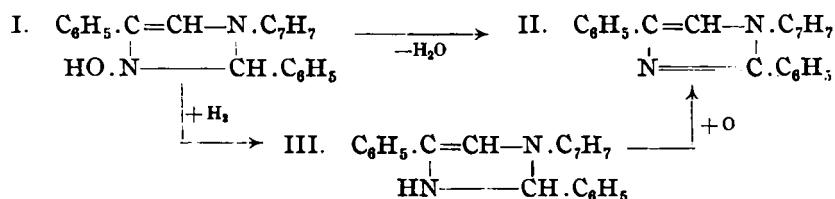
1) B. 63, 649 [1930].

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

erfahren müssen, damals allerdings angenommen, daß die tatsächlichen Angaben der Autorin über das Verhalten der aufgestellten zwei Hauptgruppen von Oximen gegen Eisenchlorid der Wirklichkeit entsprechen. In Übereinstimmung mit K. v. Auwers konnten wir uns aber an einigen Stichproben<sup>3)</sup> überzeugen, daß Raikowa einer uns bisher nicht erklärlichen Täuschung anheimgefallen, jedenfalls kann die Eisenchlorid-Reaktion nicht als Grundlage für die Beurteilung der Konstitution eines Oxims dienen<sup>4)</sup>.

In diesen Fehler sind wir bei Aufstellung der Hydroxylamin-Formel für unser *n*-Phenacyl-toluidin-oxim allerdings nicht verfallen, sondern in unserer Mitteilung ist bereits erwähnt, daß wir auf Grund des chemischen Verhaltens der Oxime zu unserer Ansicht geführt wurden. In dem Auftreten der Eisenchlorid-Reaktion bei unserem *n*-Oxim haben wir lediglich eine Bestätigung unserer Anschauung zu finden geglaubt, nachdem damals kein Anlaß vorlag, die Ausführungen Raikowas zu bezweifeln. Wenn jetzt die verdienstvolle spektro-chemische Untersuchung einer ganzen Reihe von Oximen durch K. v. Auwers und H. Wunderling auch für unsere isomeren Phenacylamin-oxime normale Struktur, d. h. Stereoisomerie, annehmen läßt, so erhebt sich die Frage, wie dann das chemische Verhalten des *n*-Oxims, das wir als Pseudoxim angesprochen, mit dem spektrochemischen Befunde in Einklang zu bringen ist.

Als wesentliche Momente kommen in Betracht das Versagen des *n*-Oxims bei der Beckmannschen Umlagerung, das zwar auch bei anderen Oximen schon beobachtet worden ist<sup>5)</sup>, sodann die Bildung des Oxyimidazols (I) bei der Kondensation mit Aldehyd, die die Hydroxylamino-Form („Pseudoxim“) zur Voraussetzung hat. Daß die Hydroxylgruppe bei dem Kondensationsprozeß intakt geblieben, dürfte aus den folgenden Umwandlungen des Imidazols mit Sicherheit zu schließen sein, und damit muß der Aldehyd bei der Kondensation ein weiteres Wasserstoffatom am Hydroxylamin-Stickstoff vorgefunden haben:



Sieht man das Ergebnis der spektrochemischen Untersuchung als ausschlaggebend für die Struktur des Oxims an, so bleibt meines Erachtens zur Erklärung des chemischen Verhaltens des *n*-Oxims nur die Annahme übrig, daß letzteres bei gewissen Umwandlungen in der tautomeren Form des

<sup>3)</sup> Zum Beispiel geben die Oxime des Acetons und Acetophenons, nach Raikowa typischer Vertreter der Pseudoxim-Gruppe, weder frisch dargestellt, noch nach monatelangem Lagern die geringste Rotfärbung mit Eisenchlorid.

<sup>4)</sup> Auch Hrr. J. Meisenheimer bestätigt mir den gleichen Befund.

<sup>5)</sup> vgl. z. B.: J. Meisenheimer, Zimmermann u. v. Kummer, A. 446, 207!

Pseudoxims in Reaktion treten kann. Das Ergebnis der inzwischen weiter geführten Untersuchung läßt eine weitere Klärung der Verhältnisse (auch hinsichtlich der Eisenchlorid-Reaktion) erhoffen.

### Beschreibung der Versuche.

(Mit Karlhugo Küspert.)

Reduktion des Oxy-diphenyl-tolyl-imidazol-dihydrids.

Wie Busch und Kämmerer bereits berichtet haben, gibt das oben genannte Oxy-imidazol-dihydrid leicht die Elemente des Wassers ab und geht in das Imidazol II über. Reduziert man das Oxy-imidazol mit Zinkstaub und Eisessig, so entsteht das sauerstoff-freie Dihydrid III.

5 g Oxy-imidazol vom Schmp. 206<sup>0</sup>) wurden in Eisessig bei gewöhnlicher Temperatur gelöst und unter Kühlung mit Leitungswasser Zinkstaub im Überschuß eingetragen. Nach 1 Stde. wurde der Zinkstaub abfiltriert und die Flüssigkeit mit reichlich Wasser verdünnt. Das in feiner Suspension anfallende Reduktionsprodukt hatte sich über Nacht als gut filtrierbares, gelbliches Krystallpulver abgesetzt (2.6 g). Das durch Waschen mit Äther fast farblos werdende Produkt erhielten wir durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol in vollkommen farblosen, feinen Nadeln vom Schmp. 152<sup>0</sup> bis 153<sup>0</sup>. Die Verbindung zeigt basische Natur; aus ihrer alkohol. Lösung wird durch alkohol. Salzsäure ein orangefarbenes Salz zur Abscheidung gebracht, das mit Ammoniak die farblose Base zurückliefert. Die Daten der Analyse entsprechen denen des sauerstoff-freien Imidazol-dihydrids III.

0.1301 g Sbst.: 0.4028 g CO<sub>2</sub>, 0.0767 g H<sub>2</sub>O. — 0.1288 g Sbst.: 10.2 ccm N (16<sup>0</sup>, 733 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 84.62, H 6.41, N 8.97. Gef. C 84.44, H 6.59, N 9.02.

### Dehydrierung des Imidazol-dihydrids (III).

0.25 g Dihydrid wurden in 10 ccm Alkohol gelöst und 0.3 g FeCl<sub>3</sub> in 5 ccm Alkohol hinzugefügt. Nachdem die Flüssigkeit 6 Stdn. gestanden, ließ man den Alkohol verdunsten, wobei ein gelbliches Produkt auskrystallisierte. Durch Waschen mit Wasser von Eisensalz befreit, dann aus Alkohol umkrystallisiert, lieferte das Oxydationsprodukt farblose Nadeln vom Schmp. 148<sup>0</sup>, die sich identisch erwiesen mit dem Diphenyl-tolyl-imidazol (II).

<sup>0</sup>) B. 63, 657 [1930].