

ratur nach 30 Min. farblose Kristalle abzuschneiden, die nach 12 Stdn. abgetrennt und aus Methanol umkristallisiert wurden. Farblose Nadeln vom Schmp. 117–119°. Ausb. 5 g (55.5% d. Th.).

$C_{16}H_{16}N_2O_2$ (268.3) Ber. N 10.44 Gef. N 10.55

IR-Spektrum: Hauptabsorptionsbanden: NH Amid I Amid II C=N
 cm⁻¹: 3325 1725 1545 1640

26. *Versuch zur Reduktion von Benzhydroxamsäurechlorid mit Zinn(II)-chlorid in Äther:* Die Lösung von 7 g Benzhydroxamsäurechlorid¹⁶⁾ in 100 ccm Äther, der 3 g Chlorwasserstoff enthielt, wurde im Laufe von 30 Min. tropfenweise mit einer in üblicher Art bereiteten Lösung von 15 g krist. Zinn(II)-chlorid und 4 g Chlorwasserstoff in 75 ccm Äther versetzt. Dabei wurde kräftig gerührt und im Eis/Kochsalz-Bad gekühlt. Nach weiteren 3 Stdn. wurde wie üblich aufgearbeitet.

Aus der so erhaltenen ätherischen Lösung konnte nur das unveränderte Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden.

¹⁶⁾ A. WERNER und H. BUSS, Ber. dtsch. chem. Ges. 27, 2193 [1894].

ALFRED DORNOW und HEINZ DIETRICH JORDAN

Über Umsetzungen von α -Chlor-oximen, I

Die Verwendung von α -Chlor-oximen zur Darstellung höherer Oxime

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Hannover
 (Eingegangen am 4. Juli 1960)

Im basischen Medium wird aus α -Chlor-oximen Chlorwasserstoff abgespalten, wobei sich vermutlich Nitrosoolefine bilden. Diese ließen sich zwar nicht selbst isolieren, konnten aber durch Umsetzung mit reaktionsfähigen Substanzen, wie Äthylmagnesiumbromid und Verbindungen, die aktive Methylengruppen enthalten, abgefangen werden. Bei dieser 1.4-Addition entstanden höhere Oxime.

Durch unsere neue Darstellungsmethode der Reduktion von Nitroolefinen mit Zinn(II)-chlorid in ätherischer Lösung¹⁾ sind α -Chlor-oxime leicht zugänglich geworden. Eine genauere Überprüfung ihres chemischen Verhaltens lag schon deshalb nahe, weil in der Vergangenheit erst wenige Reaktionen mit ihnen durchgeführt worden sind.

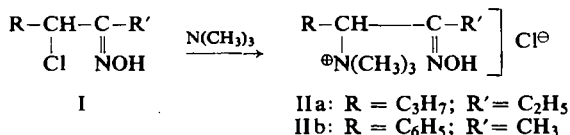
Durch Umsetzung mit Piperidin konnte der Austausch des Chloratoms gegen einen basischen Rest schon früher erreicht werden²⁾. Auch wir hatten die neuen α -Chlor-

¹⁾ A. DORNOW, H. D. JORDAN und A. MÜLLER, Chem. Ber. 94, 67 [1961], vorstehend.

²⁾ O. WALLACH, Liebigs Ann. Chem. 306, 278 [1899].

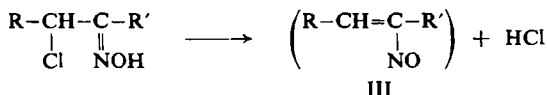
oxime¹⁾ durch Überführung in die entsprechenden Piperidinverbindungen charakterisiert. An zwei Vertretern ist die Umsetzung mit Ammoniak beschrieben, wobei tertiäre Amine gebildet wurden³⁾.

Dagegen ist über Reaktionen von α -Chlor-oximen mit tertiären Aminen noch nichts berichtet worden. Man sollte dabei die Bildung quartärer Ammoniumsalze erwarten. Bei der Behandlung der α -Chlor-oxime (I) mit Trimethylamin in Äther entstand auch in zwei Fällen das entsprechende Salz (II):



Mit Triäthylamin und Äthyl-diisopropylamin wurde aus dem Molekül Chlorwasserstoff abgespalten und das jeweilige Aminhydrochlorid isoliert. Die Lösung färbte sich während der Reaktion intensiv blaugrün, wahrscheinlich bedingt durch das Auftreten einer Nitrosoverbindung.

Man könnte die Umsetzung daher folgendermaßen formulieren:



Die hier angenommenen Nitrosoolefine (III) polymerisieren sich unter dem Einfluß des im Überschuß vorhandenen tertiären Amins vermutlich äußerst schnell, denn es konnten aus der gefärbten Lösung nach dem Abtrennen des Aminhydrochlorids keine definierten Produkte gewonnen werden.

Das verschiedene Verhalten der tertiären Amine dürfte auf sterische Gründe zurückzuführen sein. Wahrscheinlich können die Amine mit den größeren Äthyl- bzw. Isopropylresten nicht unter Bildung von Ammoniumsalzen an das Molekül herantreten. Sie besitzen aber eine ausreichende Basizität, um den abgespaltenen Chlorwasserstoff zu binden. S. HÜNIG und M. KIESSEL⁴⁾ machten vor einiger Zeit ähnliche Beobachtungen bei der Einwirkung von tertiären Aminen auf Alkylhalogenide und α -Halogenäther.

Eine blaugüne Lösung, die das durch Chlorwasserstoffabspaltung gebildete Nitrosoolefin enthielt, entstand ebenfalls, wenn das α -Chlor-oxim in ätherischer Lösung mit suspendiertem Natriumcarbonat erhitzt wurde⁵⁾.

3) a) G. MATTHAIPOULOS, Ber. dtsch. chem. Ges. **31**, 2396 [1898]; b) H. KORTEN und R. SCHOLL, ebenda **34**, 1901 [1901].

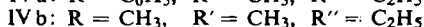
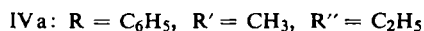
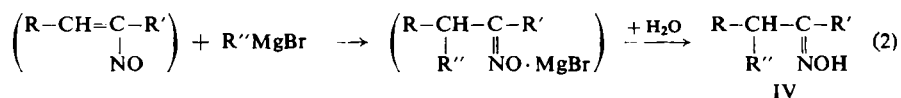
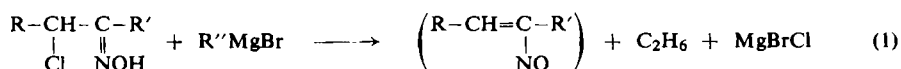
4) Chem. Ber. **91**, 380 [1958].

5) Eine andersartige Abspaltung von Chlorwasserstoff aus einem α -Chlor-oxim erreichten Ss. N. DANILOW und K. A. OGLOBIN, J. allg. Chem. (russ.) **22**, 2113 [1952]; C. **1956**, 5522. Dabei bildete sich ein ungesättigtes Oxim, die Oximinogruppe war also nicht angegriffen worden.

Nach dem Abtrennen der anorganischen Salze konnten zwar auch bei diesem Versuch nur Harze isoliert werden, ließ man aber die Lösung in mit Chlorwasserstoff gesättigten Äther eintropfen, so wurde sie sofort entfärbt, und es bildete sich z. T. wieder das ursprüngliche α -Chlor-oxim. Der Versuch hat allerdings keine allzugroße Beweiskraft, wenn man verlangt, daß das Ausgangsmaterial quantitativ zurückerhalten werden sollte. Daß dies nicht gelang, wird aber durch die starke Polymerisationsneigung der ungesättigten Nitrosoverbindung verständlich. Auch konnte ja aus der Lösung, die nicht wieder mit Chlorwasserstoff zur Reaktion gebracht wurde, überhaupt kein definiertes Produkt abgetrennt werden.

Es lag nun nahe, die im alkalischen Medium aus α -Chlor-oximen vermutlich entstehenden Nitrosoolefine auch mit anderen Stoffen, die leicht 1.4-Additionen eingehen, umzusetzen und so weitere Beweise für ihre Bildung beizubringen.

Für die Einwirkung von Grignard-Verbindungen könnte folgender Reaktionsverlauf möglich sein:



Im ersten Schritt wird durch die basische Wirkung des Grignard-Reagenzes Chlorwasserstoff abgespalten und dann an das entstehende Nitrosoolefin ein weiteres Molekül metallorganischer Verbindung angelagert. Bei der Hydrolyse müßte schließlich das substituierte Oxim IV gebildet werden.

In der Tat entsprach der Reaktionsverlauf diesen Erwartungen. Bei der Umsetzung von 1-Chlor-2-oximino-1-phenyl-propan und 2-Chlor-3-oximino-butan mit Äthylmagnesiumbromid isolierten wir die entsprechenden Oxime IVa und IVb als Endprodukte. Außerdem wurde eine lebhafte Gasentwicklung zu Beginn der Reaktion und eine schwache, schnell wieder verschwindende Grünfärbung beobachtet. Der Konstitutionsbeweis wurde erbracht durch Verseifung des Oxims IVa nach der Methode von D. NIGHTINGALE und J. R. JANES⁶⁾ zum entsprechenden, in der Literatur beschriebenen Keton⁷⁾.

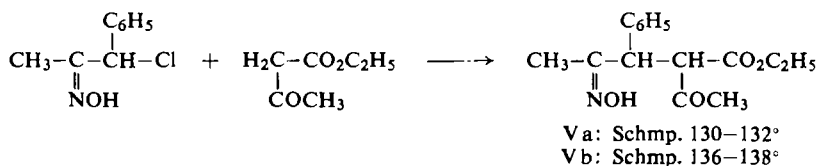
Durch den Ersatz des Chloratoms gegen einen Alkylrest kann man somit aus α -Chlor-oximen höhere Oxime aufbauen.

Daß auch Verbindungen, die aktive Methylengruppen enthalten, mit Nitrosoolefinen unter 1.4-Addition reagieren, wurde durch Umsetzung der α -Chlor-oxime mit Acetessigester, Benzoylacetone und 3-Phenyl-isoxazolone(5) in Gegenwart von Natriumäthylat gezeigt. Auch hierbei trat jeweils eine schnell wieder verschwindende Blaugrünfärbung der Reaktionsmischung auf.

6) J. Amer. chem. Soc. **66**, 352 [1944].

7) J. LÉVY und P. JULLIEN, Bull. Soc. chim. France, Mém. (4) **45**, 946 [1929].

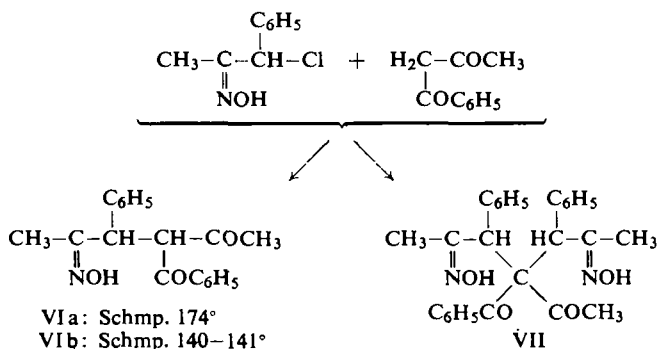
Aus dem 1-Chlor-2-oximino-1-phenyl-propan entstand so mit Acetessigester der erwartete γ -Oximino- β -phenyl- α -acetyl-*n*-valeriansäure-äthylester, und zwar in zwei Isomeren von unterschiedlichem Schmelzpunkt (Va und Vb).



Die Verbindung Va wurde erhalten, wenn man die Lösung des Natriumacetessigesters zur Lösung des α -Chlor-oxims fügte, also bis zur Beendigung der Reaktion annähernd neutrale Bedingungen einhielt. Das Isomere bildete sich bei umgekehrtem Verfahren, demnach in alkalischem Medium. Der Misch-Schmelzpunkt der beiden Ester zeigte eine starke Depression. Durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf seine ätherische Lösung konnte der Ester vom Schmp. 136–138° in den vom Schmp. 130–132° umgewandelt werden. (Bei der Umsetzung mit Acetylchlorid entstand aus Vb das gleiche Acetylderivat wie aus Va). Diese Versuchsergebnisse lassen den Schluß zu, daß es sich bei der Isomerie um eine verschiedene räumliche Anordnung der Oximinogruppen handelt; denn es wurde oft beobachtet, daß bei Oximen die eine Form im sauren, die andere im alkalischen Medium beständiger ist⁸⁾. Über die absolute Konfiguration der beiden Isomeren können vorläufig noch keine Aussagen gemacht werden.

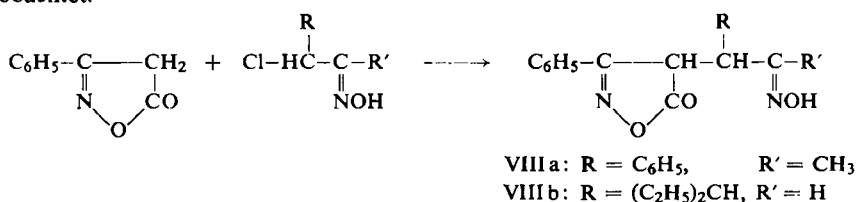
Auch bei der Umsetzung des gleichen α -Chlor-oxims mit Benzoylacetone entstanden mehrere Reaktionsprodukte.

Wenn die Lösung des α -Chlor-oxims auf einmal mit der berechneten Menge Benzoylacetone in Natriumäthylatlösung versetzt wurde, bildeten sich zwei isomere 3-Phenyl-4-benzoyl-hexandion-(2.5)-monoxime-(2), die sich auf Grund ihrer verschiedenen Löslichkeit trennen ließen (VIa und VIb). Ließ man dagegen die Lösung des Benzoylacetons langsam zutropfen, wobei vor jeder weiteren Zugabe so lange gewartet wurde, bis die auftretende Blaugrün-Färbung wieder verschwunden war, entstand das Produkt einer zweifachen Alkylierung (VII).



⁸⁾ J. MEISENHEIMER und W. THEILACKER, Stereochemie des Stickstoffs, in K. FREUDENBERG, Stereochemie, Franz Deuticke, Leipzig–Wien 1933, S. 1031.

Aus 3-Phenyl-isoxazolon-(5) und α -Chlor-oximen wurden ebenfalls die erwarteten Verbindungen VIII gewonnen. Das Auftreten von Isomeren wurde hierbei nicht beobachtet.



Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für die Überlassung der Verbrennungsapparatur.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. *Trimethyl-[\beta-oximino- α -propyl-butyl]-ammoniumchlorid (IIa)*: Die Lösung von 2 g *4-Chlor-3-oximino-heptan*¹⁾ in 40 ccm absol. Äther ließ man unter Rühren und Kühlung einer Lösung von 2 g *Trimethylamin* in 20 ccm absol. Äther zutropfen, saugte nach 1 Stde. das ausgeschiedene Salz ab und wusch mit absol. Äther. Umkristallisieren aus absol. Äthanol/absol. Äther lieferte farblose Kristalle vom Schmp. 186–188° (Zers.). Ausb. 2.1 g *IIa* (77% d. Th.).

C₁₀H₂₃ClN₂O (222.8) Ber. C 53.91 H 10.41 N 12.57 Gef. C 54.06 H 10.24 N 12.80

2. *Trimethyl-[\beta-oximino- α -phenyl-propyl]-ammoniumchlorid (IIb)*: Die Lösung von 5 g *Trimethylamin* in 50 ccm absol. Äther versetzte man unter Kühlung und kräftigem Rühren mit einer Lösung von 7.5 g *1-Chlor-2-oximino-1-phenyl-propan*¹⁾ in 30 ccm absol. Äther und verfuhr weiter wie bei *IIa*. Schmp. 145–150° (Zers.). Ausb. 7 g *IIb* (71% d. Th.).

C₁₂H₁₉ClN₂O (242.8) Ber. C 59.37 H 7.89 N 11.54 Gef. C 59.05 H 8.20 N 11.70

3. *Umsetzung von 4-Chlor-3-oximino-heptan mit Triäthylamin*: Die Lösung von 1.6 g *4-Chlor-3-oximino-heptan*¹⁾ in 10 ccm absol. Äther wurde mit einer Lösung von 2 g *Triäthylamin* in 20 ccm absol. Äther unter Kühlung versetzt. Der aus der tiefblau gewordenen Lösung ausgeschiedene Niederschlag von Triäthylamin-hydrochlorid wurde abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus absol. Äthanol/absol. Äther umkristallisiert. Schmp. 253° (Zers.). Ausb. 0.5 g (37% d. Th.). Beim Eindunsten der äther. Lösung hinterblieben nur Schmierer, aus denen sich kein definiertes Produkt gewinnen ließ.

Entsprechend verliefen Versuche, 4-Chlor-3-oximino-heptan mit Äthyl-diisopropylamin sowie 1-Chlor-2-oximino-1-phenyl-propan mit Triäthylamin oder Äthyl-diisopropylamin zusetzen.

4. *3-Phenyl-pentanon-(2)-oxim (IVa)*: Eine Lösung von 18.3 g (0.1 Mol) *1-Chlor-2-oximino-1-phenyl-propan*¹⁾ in 150 ccm absol. Äther ließ man unter kräftigem Rühren einer Lösung von 40 g (0.3 Mol) *Äthylmagnesiumbromid* in 100 ccm absol. Äther zutropfen. Dabei trat eine lebhaft Gasentwicklung ein, und bald schied sich ein feinkristalliner Niederschlag ab. Nach beendeter Zugabe wurde noch 5 Stdn. bei Raumtemperatur gerührt und die Mischung 12 Stdn. stengelassen. Anschließend wurde mit 20 ccm Wasser vorsichtig zersetzt und das dabei ausgeschiedene Magnesiumhydroxyd durch konz. Ammoniumchloridlösung wieder aufgelöst. Die äther. Phase wurde abgetrennt, mit Wasser gewaschen und dann dreimal mit je 50 ccm 5-proz. Salzsäure ausgeschüttelt. (Die vereinigten sauren Auszüge wurden mit Natrium-

carbonatlösung neutralisiert und ausgeäthert. Nach Abdampfen des Äthers verblieb eine sehr geringe Menge eines noch nicht näher identifizierten Öls.) Die zuerst erhaltene gewaschene äther. Lösung wurde nach dem Trocknen über Natriumsulfat i. Vak. eingedampft, wobei eine rötlich gefärbte Flüssigkeit zurückblieb. Rohausb. 15 g (85% d. Th.). Durch anschließende Destillation wurde das 3-Phenyl-pentanon-(2)-oxim gereinigt. Sdp._{0.8} 118°; Sdp.₁ 120°. Ausb. 10 g IVa (56.5% d. Th.).

$C_{11}H_{15}NO$ (177.2) Ber. C 74.56 H 8.53 N 7.90 Gef. C 74.60 H 8.69 N 8.27

5. 3-Phenyl-pentanon-(2): 2 g 3-Phenyl-pentanon-(2)-oxim (IVa) wurden mit 20 ccm 4 n H_2SO_4 geschüttelt. Nach 15 Min. wurden 5 ccm 30-proz. Formalinlösung hinzugefügt. Die Mischung wurde anschließend 30 Min. am Rückflußkühler erhitzt, dann mit Wasser verdünnt und ausgeäthert. Der Äther wurde über Natriumsulfat getrocknet und der nach dem Abdampfen verbleibende Rückstand i. Vak. destilliert. Ausb. 1.5 g (82% d. Th.) 3-Phenyl-pentanon-(2). Sdp.₁₂ 112° (Lit.⁷⁾: 220–225°/Normaldruck).

$C_{11}H_{14}O$ (162.2) Ber. C 81.45 H 8.70 Gef. C 81.26 H 8.85

Semicarbazon: Schmp. 189–190° (aus Benzol) (Lit.⁷⁾: 189–190°).

$C_{12}H_{17}N_3O$ (219.3) Ber. N 19.16 Gef. N 19.46

6. 3-Methyl-pentanon-(2)-oxim (IVb): Analog 4. aus 12.1 g (0.1 Mol) 2-Chlor-butanon-(3)-oxim¹⁾ in 150 ccm absol. Äther und 40 g (0.3 Mol) Äthylmagnesiumbromid in 100 ccm absol. Äther. Sdp.₁₁ 81° (Lit.⁹⁾: 89°/20 Torr). Ausb. 6 g (52% d. Th.).

$C_6H_{13}NO$ (115.2) Ber. C 62.55 H 12.46 N 12.16 Gef. C 62.47 H 12.36 N 12.35

7. γ -Oximino- β -phenyl- α -acetyl-*n*-valeriansäure-äthylester

a) Isomeres vom Schmp. 130–132° (Va): Eine Lösung von 1.1 g Natrium in 50 ccm absol. Äthanol, die nach dem Abkühlen mit 6.5 g (0.05 Mol) Acetessigester versetzt worden war, wurde auf einmal einer Lösung von 9.15 g (0.05 Mol) 1-Chlor-2-oximino-1-phenyl-propan¹⁾ in 50 ccm absol. Äthanol hinzugefügt. Sofort schied sich ein feinkristalliner Niederschlag von Natriumchlorid aus, wobei eine vorübergehende Grünfärbung der Mischung zu beobachten war. Es wurde 1 Stde. am Rückflußkühler erhitzt, nach dem Erkalten vom Natriumchlorid abfiltriert und die Lösung i. Vak. eingeengt. Der ölige Rückstand erstarrte beim Anreiben mit wenig Äther zu einem Kristallbrei. Schmp. 130–132° (Essigester). Ausb. 10 g (72.5% d. Th.) Va.

$C_{15}H_{19}NO_4$ (277.3) Ber. C 64.96 H 6.91 N 5.05 Gef. C 65.13 H 7.06 N 5.32

b) Isomeres vom Schmp. 136–138° (Vb): Der Versuch wurde mit gleichen Ausgangsstoffen und gleichen Mengenverhältnissen wie bei a) ausgeführt, mit dem Unterschied, daß die Lösung des α -Chlor-oxims der Lösung des Natriumacetessigesters hinzugefügt, also genau umgekehrt verfahren wurde wie oben. Schmp. 136–138° (Essigester). Dieser Ester ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln etwas schwerer löslich als der isomere Ester Va. Ausb. 9.5 g (69% d. Th.) Vb.

$C_{15}H_{19}NO_4$ (277.3) Ber. C 64.96 H 6.91 N 5.05 Gef. C 65.07 H 7.16 N 5.44

Der Misch-Schmp. mit dem isomeren Ester Va zeigte eine starke Depression; er lag bei 112°.

8. Isomerisierung des Esters Vb vom Schmp. 136–138°: 1 g Vb wurde mit 25 ccm Äther, der mit Chlorwasserstoff gesättigt war, übergossen und so lange geschüttelt, bis alles in Lösung gegangen war. Diese Lösung wurde 12 Stdn. bei Raumtemperatur stehengelassen, dann eingedunstet und der krist. Rückstand aus Essigester umkristallisiert. Schmp. 130–132°. Ausb. 0.9 g.

⁹⁾ E. E. BLAISE und A. COURTOT, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 140, 371 [1905].

Der Misch-Schmp. mit dem Ausgangsmaterial zeigte eine starke, der mit dem Ester Va keine Depression.

9. γ -[Acetyloximino]- β -phenyl- α -acetyl-*n*-valeriansäure-äthylester

a) Aus 1.4 g Va durch Erwärmen mit 15 ccm Acetanhydrid auf dem Wasserbade. Nach Eindampfen i. Vak. hinterblieb ein Öl, das beim Anreiben mit Methanol und Abkühlen durchkristallisierte. Schmp. 113–115° (aus Äthanol). Ausb. 1.4 g (87% d. Th.).

$C_{17}H_{21}NO_5$ (319.4) Ber. C 63.92 H 6.63 N 4.53 Gef. C 64.03 H 6.58 N 4.61

b) Aus 1 g Va durch Erwärmen mit 10 ccm Acetylchlorid auf dem Wasserbade. Ausb. 0.6 g (52% d. Th.). Schmp. 113–114°. Der Misch-Schmp. mit der nach a) gewonnenen Verbindung war ohne Depression.

c) Aus 2 g Vb durch Erwärmen mit 15 ccm Acetylchlorid. Schmp. 115°. Ausb. 1.4 g (61% d. Th.). Misch-Schmp. mit der nach 9a) gewonnenen Verbindung: keine Depression. Während der Umsetzung ist also der Ester Vb durch den entstehenden Chlorwasserstoff in Va isomerisiert worden.

10. *Isomere 3-Phenyl-4-benzoyl-hexandion-(2.5)-oxime-(2) (VIa, VIb)*: Die Lösung von 9.15 g (0.05 Mol) 1-Chlor-2-oximino-1-phenyl-propan¹⁾ in 45 ccm absol. Äthanol wurde unter Rühren und Kühlung auf einmal mit einer Lösung von 1.15 g Natrium in 100 ccm absol. Äthanol, die vorher mit 8.1 g (0.05 Mol) Benzoylacetone versetzt worden war, vermischt. Dabei war eine schnell wieder verschwindende Grünfärbung zu beobachten. Die Mischung wurde 30 Min. unter Kühlung, 30 Min. bei Raumtemperatur weitergerührt und dann 12 Stdn. bei Raumtemperatur belassen. Der gebildete Niederschlag wurde abgesaugt, durch Waschen mit Wasser vom Natriumchlorid befreit und auf Ton getrocknet. Aus Methanol umkristallisiert, lieferte das Produkt farblose Kristalle vom Schmp. 174° (Zers.). Ausb. 3.8 g (25% d. Th.) VIa.

$C_{19}H_{19}NO_3$ (309.4) Ber. C 73.77 H 6.11 N 4.53 Gef. C 73.59 H 6.27 N 4.57

Das nach dem Abtrennen dieses Produktes erhaltene äthanol. Filtrat wurde i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand kristallisierte beim Anreiben mit wenig Methanol durch. Schmp. 140–141° (aus Methanol). Ausb. 4 g (26% d. Th.) VIb.

$C_{19}H_{19}NO_3$ (309.4) Ber. C 73.77 H 6.11 N 4.53 Gef. C 73.62 H 6.59 N 4.71

11. *3-Phenyl-4-benzoyl-hexandion-(2.5)-oximacetat-(2)*: Aus 1 g VIa und 15 ccm Acetanhydrid durch 3stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade. Schmp. 132–133° (aus Methanol). Ausb. 0.7 g (61% d. Th.).

$C_{21}H_{21}NO_4$ (351.4) Ber. C 71.77 H 6.02 N 3.99 Gef. C 71.94 H 5.97 N 4.31

12. *3.5-Diphenyl-4-acetyl-4-benzoyl-heptandion-(2.6)-dioxim-(2.6) (VII)*: Eine Lösung von 9.15 g (0.05 Mol) 1-Chlor-2-oximino-1-phenyl-propan¹⁾ in 40 ccm absol. Äthanol wurde mit einer Lösung von 1.15 g Natrium in 100 ccm absol. Äthanol, die außerdem noch 8.1 g (0.05 Mol) Benzoylacetone enthielt, so versetzt, daß vor jeder weiteren Zugabe zunächst das Verschwinden der auftretenden Grünfärbung der Mischung abgewartet wurde. Dabei wurde kräftig gerührt und mit Eiswasser gekühlt. Nach ca. 30 Min. war das Eintropfen beendet, worauf noch 30 Min. unter Kühlung und 30 Min. bei Raumtemperatur weitergerührt wurde. Nach 12stdg. Aufbewahren bei Raumtemperatur wurde der Niederschlag abgetrennt und das Filtrat i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde in Äther aufgenommen und mit Petroläther bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim Kühlen dieser Mischung bildete sich langsam ein krist. Niederschlag, der durch Einengen noch vermehrt werden konnte. Ausb. 1.5 g (13% d. Th.) VII. Schmp. 154–155° (aus Methanol).

$C_{28}H_{28}N_2O_4$ (456.5) Ber. C 73.66 H 6.18 N 6.14 Gef. C 73.74 H 6.41 N 6.14

13. 4- $[\beta$ -Oximino- α -phenyl-propyl]-3-phenyl-isoxazon-(5) (VIIIa): Eine Lösung von 0.65 g Natrium in 65 ccm absol. Äthanol wurde mit 4 g (0.025 Mol) 3-Phenyl-isoxazon-(5);¹⁰⁾ versetzt und unter Kühlung und kräftigem Rühren zu einer Lösung von 4.59 g (0.025 Mol) 1-Chlor-2-oximino-1-phenyl-propan¹⁾ in 25 ccm absol. Äthanol gegossen. Die Mischung färbte sich vorübergehend blaugrün und schied Natriumchlorid aus. Sie wurde noch 1 Stde. unter Kühlung, 30 Min. bei Raumtemperatur weitergerührt und dann 12 Stdn. stengelassen. Darauf wurde abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingengt. Beim Versetzen mit absol. Äther schieden sich farblose Kristalle aus. Schmp. 174–175° (Zers.) (aus verd. Methanol). Ausb. 3.3 g (43% d. Th.) VIIIa.

C₁₈H₁₆N₂O₃ (308.3) Ber. C 70.12 H 5.23 N 9.09 Gef. C 70.28 H 5.31 N 9.33

14. 4- $[\beta$ -Acetyloximino- α -phenyl-propyl]-3-phenyl-isoxazon-(5): Aus 1 g VIIIa und 15 ccm Acetanhydrid durch 3stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade. Schmp. 134–135° unter Gasentwicklung (aus Methanol). Ausb. 0.55 g (48% d. Th.).

C₂₀H₁₈N₂O₄ (350.4) Ber. C 68.56 H 5.18 N 7.99 Gef. C 68.36 H 5.21 N 8.06

15. 4- $[\beta$ -Oximino- α -(diäthyl-methyl)-äthyl]-3-phenyl-isoxazon-(5) (VIIIb): Analog 13. aus 0.8 g Natrium, 4 g (0.025 Mol) 3-Phenyl-isoxazon-(5) in 85 ccm absol. Äthanol und 4.1 g (0.025 Mol) 2-Chlor-1-oximino-3-äthyl-pentan¹⁾ in 20 ccm absol. Äthanol. Der nach dem Eindampfen erhaltene Rückstand wurde aus Methanol umkristallisiert. Schmp. 152–154°. Ausb. 3.4 g (47% d. Th.) VIIIb.

C₁₆H₂₀N₂O₃ (288.3) Ber. C 66.65 H 6.99 N 9.72 Gef. C 66.43 H 7.20 N 9.75

¹⁰⁾ A. HANTZSCH, Ber. dtsh. chem. Ges. 24, 502 [1891].

FRIEDRICH ASINGER und KURT HALCOUR¹⁾

Über die Abhängigkeit der Reaktionsfähigkeit funktioneller Gruppen in Paraffinkohlenwasserstoffen von ihrer Stellung in der Molekel, XIV²⁾

Über die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte der Einwirkung von Distickstoff-pentoxyd bzw. weißer, rauchender Salpetersäure auf n-Octan

Aus dem Institut für Chemische Technologie
der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen
(Eingegangen am 5. Juli 1960)

Die bei direkter Nitrierung von n-Octan mit reinem Distickstoff-pentoxyd bzw. mit farbloser, rauchender, Phosphor-pentoxyd enthaltender, 100-proz. Salpetersäure entstehenden Mononitrooctane, Octylnitrate und Octanone erweisen sich als Gemische sämtlicher möglicher Stellungsisomerer. Die Fehresultate verschiedener Autoren sind auf unzulängliche Aufarbeitungs- bzw. Analysemethoden zurückzuführen.

Vor einiger Zeit wurde berichtet, daß bei der direkten Nitrierung der Paraffinkohlenwasserstoffe nach den drei wichtigsten Verfahren identische Gemische sämt-

¹⁾ Diplomarb. K. HALCOUR, Techn. Hochschule Aachen 1960.

²⁾ XIII. Mitteil.: F. ASINGER, G. GEISELER und G. MÜLLER, Chem. Ber. 93, 2491 [1960].