

THEODOR PYL, HELMUT LAHMER<sup>1)</sup> und HANS BEYER  
Über 2-Phenylhydrazino-imidazole und deren benzidinartige  
Umlagerung<sup>2)</sup>

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald  
(Eingegangen am 17. Mai 1961)

Anilino-guanidin reagiert mit  $\omega$ -Brom-acetophenon und dessen im Phenylkern substituierten Derivaten in guter Ausbeute zu den entsprechenden 2-Phenylhydrazino-imidazolen, die sich mit konz. Salzsäure benzidinartig umlagern lassen. Ihre Struktur konnte durch Umlagerung des 2-Phenylhydrazino-4(5)-phenyl-imidazols zum 2-Amino-4-phenyl-5-[*p*-amino-phenyl]-imidazol und anschließende Desaminierung zu dem bereits bekannten 2-Amino-4.5-diphenyl-imidazol bewiesen werden. — Das Fehlen reduzierender Eigenschaften der 2-Phenylhydrazino-imidazole deutet auf das Vorliegen der tautomeren Imidazol-(2)-phenylhydrazon-Form hin.

Zur Synthese von 2-Amino-imidazolen sind nur wenige Methoden bekannt. Erstmals stellten F. L. PYMAN und Mitarbb.<sup>3,4,5)</sup> durch reduktive Spaltung der beim Kuppeln von in 2-Stellung unsubstituierten Imidazolen mit Diazoniumsalzen erhaltenen 2-Azo-Verbindungen Vertreter dieser Stoffklasse dar. Hierbei ergab sich, daß bei Verwendung von Zinn(II)-chlorid und Salzsäure als Reduktionsmittel eine benzidinartige Umlagerung der intermediär auftretenden, jedoch damals nicht isolierbaren 2-Hydrazino-Verbindung erfolgt. Weitere 2-Amino-imidazole wurden von A. LAWSON<sup>6)</sup> durch Umsetzung von  $\alpha$ -Amino-acetalen mit Cyanamid synthetisiert, wobei als Zwischenprodukte  $\alpha$ -Guanidino-acetale auftreten, die spontan cyclisieren.

Es war daher naheliegend, durch Umsetzen von Guanidin und seinen Derivaten mit  $\alpha$ -Halogenketonen zu 2-Amino-imidazolen zu gelangen. Diese Möglichkeit wurde bereits von R. BURTLESS und F. L. PYMAN<sup>5)</sup> erkannt, die Guanidin mit 3-Brombutanon-(2) kondensierten, aber die gesuchte Substanz unter den Reaktionsprodukten nicht mit Sicherheit nachweisen konnten. Sie begründeten dies damit, daß das stark basische Guanidin das alkaliempfindliche  $\alpha$ -Halogenketon rasch zersetzt. Auch wir beobachteten bei der Einwirkung von Guanidincarboxylat bzw. Formylguanidin auf  $\omega$ -Brom-acetophenon, daß letzteres unter intermolekularer Abspaltung von Bromwasserstoff in  $\alpha$ -Brom-diphenacyl übergeht.

Erfolgreich verliefen dagegen unsere Versuche bei Einsatz von Anilino-guanidin. Da die Salze des Anilino-guanidins nicht mit  $\alpha$ -Halogenketonen reagierten, war es notwendig, vorher die relativ unbeständige Base in Freiheit zu setzen. Dies wird am besten durch Zufügen der berechneten Menge Natriummethylat zu der alkoholischen

1) Vgl. H. LAHMER, Diplomarb. Univ. Greifswald 1960.

2) Vgl. auch H. BEYER, H.-J. HAASE und W. WILDGRUBE, Chem. Ber. 91, 247 [1958].

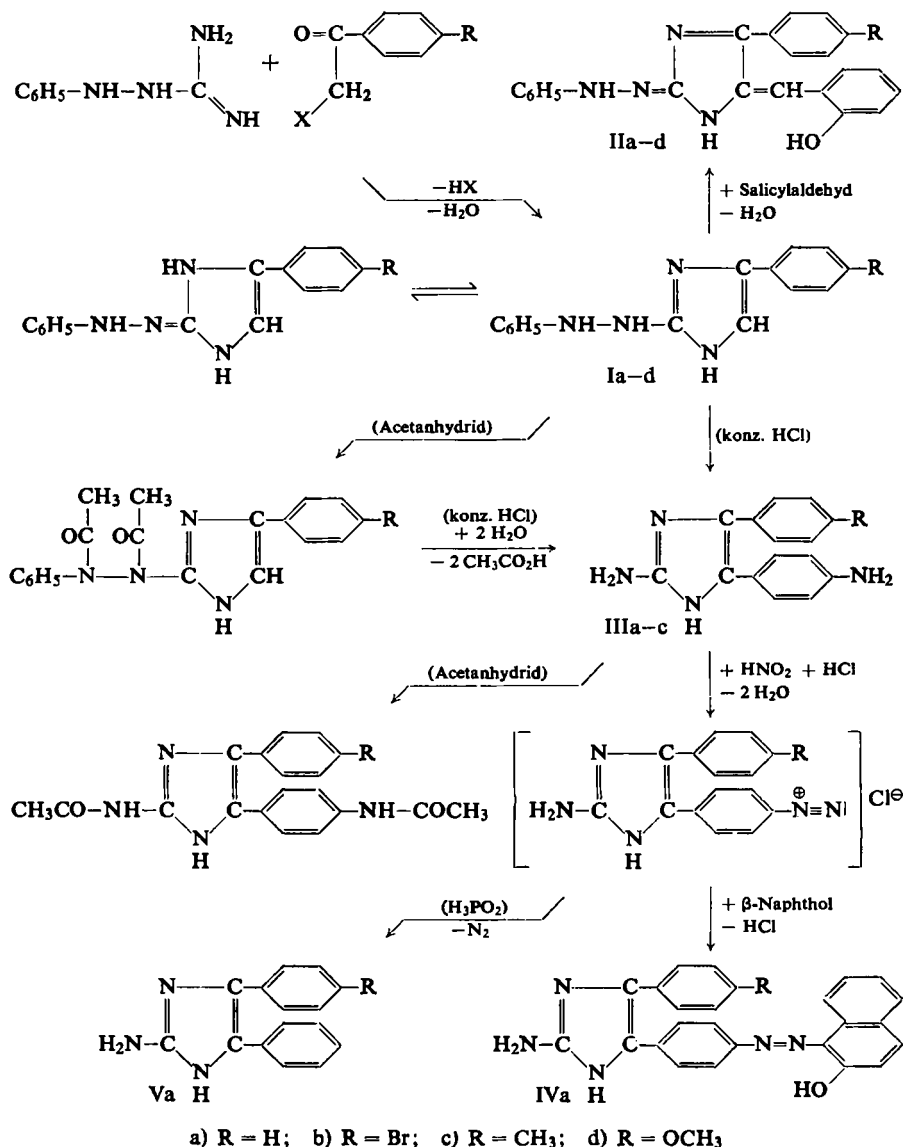
3) R. G. FARGHER und F. L. PYMAN, J. chem. Soc. [London] 115, 217 [1919].

4) F. L. PYMAN und L. A. RAVALD, J. chem. Soc. [London] 117, 1426 [1920].

5) R. BURTLESS und F. L. PYMAN, J. chem. Soc. [London] 127, 2012 [1925].

6) J. chem. Soc. [London] 1956, 307.

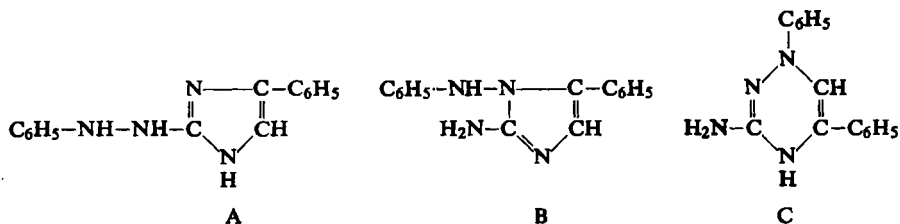
Lösung des Hydrochlorids unter Eiskühlung erreicht. Gibt man zu 2 Moll. Anilino-guanidin 1 Mol. in Methanol oder Aceton gelöstes  $\omega$ -Brom-acetophenon, wobei das zweite Mol. Base die freiwerdende Bromwasserstoffsäure bindet, so fällt sofort eine



in feinen, rötlichen Nadeln kristallisierende Substanz (Ia) aus, der nach der Analyse die Molekularformel C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub> zukommt. Analog reagieren *p*- $\omega$ -Dibrom-acetophenon,  $\omega$ -Chlor-*p*-methyl-acetophenon und  $\omega$ -Brom-*p*-methoxy-acetophenon zu Ib-d. Mit Desylbromid und aliphatischen  $\alpha$ -Halogenketonen erfolgte dagegen keine Umsetzung.

Ia—d fallen aus n-Butanol in farblosen Nadeln an, die sich an der Luft oberflächlich gelb bis rosa färben, in den meisten organischen Lösungsmitteln schwerlöslich sind und mit verd. Salzsäure definierte Monohydrochloride bilden. Durch Acylierung mit Acetanhydrid bzw. Benzoylchlorid in Pyridin erhält man die Diacetyl- und Dibenzoyl-Derivate. Beim Erhitzen mit überschüssigem Salicylaldehyd entstehen fast quantitativ die Monosalicyliden-Verbindungen (II a—d) in Form tiefgelber Nadeln.

Theoretisch ist bei der Reaktion von Anilino-guanidin mit  $\omega$ -Brom-acetophenon mit dem Auftreten folgender drei Strukturisomeren (A, B, C) zu rechnen, wobei die Stellung der Phenylgruppe nicht in Betracht gezogen wird.



Gegen die Hydrazinstruktur A sprach vorerst die Tatsache, daß die Verbindungen Ia—d gegenüber Fehlingscher Lösung und alkoholisch-ammoniakalischer Silbernitratlösung keine reduzierenden Eigenschaften aufweisen, während beispielsweise 2-Phenylhydrazino-pyridin<sup>2)</sup> mit letzterer bereits in der Kälte unter Abscheidung eines Silber spiegels reagiert; auch die 2-Phenylhydrazino-thiazole<sup>7)</sup> zeigen ein ausgeprägtes Reduktionsvermögen.

Daß sich dieses Kriterium jedoch nicht ohne weiteres verallgemeinern läßt, bewies das Verhalten der Diacetylverbindung von Ia gegen konz. Mineralsäuren. Als wir diese mit konz. Salzsäure mehrere Stunden erhitzen, bildete sich eine dunkelgrüne Lösung, die nach dem Einengen beim Erkalten zu einem Kristallbrei erstarrte. Durch Lösen in Äthanol und Fällen mit Äther ließ sich hieraus ein in farblosen Nadeln kristallisierendes Dihydrochlorid isolieren. Die diesem zugrundeliegende freie Base, die sich aus der wäßrigen Lösung ihres Salzes mit Ammoniak ausfällen läßt, besitzt zwar die gleiche Summenformel wie Ia, unterscheidet sich von dieser jedoch in ihren physikalischen Eigenschaften (Schmp., Löslichkeit). Mit Acetanhydrid entsteht hieraus ebenfalls eine Diacetylverbindung, die jedoch bei 261°, also 29° höher als die von Ia schmilzt.

Dieses Ergebnis läßt sich nur so deuten, daß in der Tat das 2-Phenylhydrazino-4(5)-phenyl-imidazol (A) vorgelegen hat, das unter Abspaltung der beiden Acetylreste durch eine benzidinartige Umlagerung in das isomere 2-Amino-4-phenyl-5-[p-amino-phenyl]-imidazol (IIIa) übergegangen ist. Das gleiche Resultat, allerdings mit geringer Ausbeute, erzielten wir beim Erhitzen von Ia—c mit konz. Salzsäure. Das Vorliegen einer primären Aminogruppe am Benzolring in IIIa konnte dadurch gesichert werden, daß bei der Umsetzung mit salpetriger Säure ein Diazoniumsalz entsteht, das in alkalischer Lösung mit  $\beta$ -Naphthol zu einem weinroten Azofarbstoff (IVa) kuppelt. Läßt man die Diazoniumsalzlösung in unterphosphorige Säure einfließen, so beginnt

7) H. BEYER und G. HENSEKE, Chem. Ber. 83, 247 [1950].

bereits bei Raumtemperatur eine stürmische Stickstoffentwicklung, und schon nach kurzer Zeit kristallisiert eine farblose Substanz aus, die durch Schmelzpunkt und Vergleich der IR-Spektren mit einer authentischen Probe als das bereits bekannte 2-Amino-4.5-diphenyl-imidazol<sup>8)</sup> identifiziert wurde. Der von uns gefundene Schmelzpunkt lag auch bei dem nach der Originalvorschrift dargestellten Produkt mit 243° (Zers.) um 11° höher als dort angegeben. Damit war der Beweis erbracht, daß es sich bei Ia—c um 2-Phenylhydrazino-imidazole handelt, da nur bei diesen eine benzidinartige Umlagerung zu erwarten ist. Die Strukturisomeren B und C scheinen sich unter den obigen Reaktionsbedingungen nicht zu bilden.

Das Fehlen reduzierender Eigenschaften von Ia—d ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß diese in der tautomeren Imidazolon-(2)-phenylhydrazon-Form vorliegen.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

*2-Phenylhydrazino-4(5)-phenyl-imidazol (Ia)*: 3.73 g (0.02 Mol) *Anilino-guanidin-hydrochlorid* werden in 25 ccm Methanol gelöst und unter guter Kühlung mit einer Lösung von 0.46 g (0.02 Mol) Natrium in 20 ccm Methanol versetzt. Nach einiger Zeit wird von dem ausgeschiedenen Natriumchlorid abfiltriert und 2 g (0.01 Mol) *ω-Brom-acetophenon* in Aceton zugegeben. Beim Anreiben kristallisieren 1.5 g (56% d. Th.) orangefarbene Nadeln aus. Nach dem Waschen mit Aceton erhält man aus n-Butanol farblose Nadeln vom Schmp. 225–226° (Zers.), die sich an der Luft gelb bis rosa färben.

$C_{15}H_{14}N_4$  (250.3) Ber. C 71.98 H 5.64 N 22.39 Gef. C 72.09 H 5.65 N 22.20

*Hydrochlorid*: Beim Erhitzen von Ia mit verd. *Salzsäure* erhält man farblose Stäbchen, die aus n-Butanol umkristallisiert, bei 201° (Zers.) schmelzen.

$C_{15}H_{14}N_4 \cdot HCl$  (286.8) Ber. C 62.82 H 5.27 N 19.54 Gef. C 63.07 H 5.30 N 19.74

*Diacetylverbindung*: Ia wird mit überschüss. *Acetanhydrid* in Pyridin 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Der auf Zugabe von Wasser ausfallende Niederschlag ergibt aus n-Butanol/Äthanol (1 : 1) farblose, rhombische Blättchen, Schmp. 232° (Zers.).

$C_{19}H_{18}N_4O_2$  (334.4) Ber. C 68.24 H 5.42 N 16.76 Gef. C 68.12 H 5.64 N 16.93

*Dibenzoylverbindung*: Ia gibt mit *Benzoylchlorid* in Pyridin ein gelbliches Pulver, das sich oberhalb von 230° unter Dunkelfärbung zersetzt.

$C_{29}H_{22}N_4O_2$  (458.5) Ber. N 12.22 Gef. N 12.22

*2-Phenylhydrazino-4(5)-[p-brom-phenyl]-imidazol (Ib)*: Die Darstellung erfolgt wie bei Ia aus 3.73 g (0.02 Mol) *Anilino-guanidin-hydrochlorid* und 2.78 g (0.01 Mol) *p.ω-Dibrom-acetophenon*. Aus n-Butanol 1.5 g (46% d. Th.) farblose Nadeln, die bei 227° (Zers.) schmelzen.

$C_{15}H_{13}BrN_4$  (329.2) Ber. C 54.72 H 3.98 N 17.02 Gef. C 54.83 H 3.71 N 16.97

*Hydrochlorid*: Ib wird in verd. *Salzsäure* heiß gelöst; beim Erkalten scheiden sich farblose Stäbchen ab, Schmp. 215° (Zers.).

$C_{15}H_{13}BrN_4 \cdot HCl$  (365.7) Ber. N 15.33 Gef. N 15.19

*Diacetylverbindung*: Durch Erhitzen von Ib mit überschüss. *Acetanhydrid* in Pyridin und anschließendes Fällen mit Wasser erhält man einen Niederschlag, der aus verd. Äthanol ein gelbliches, feinkristallines Pulver bildet, Schmp. 155–156°.

$C_{19}H_{17}BrN_4O_2$  (413.3) Ber. N 13.56 Gef. N 13.51

<sup>8)</sup> A. DE CAT und A. VAN DORMAEL, *Bull. Soc. chim. belges* **59**, 573–587 [1950].

*2-Phenylhydrazino-4(5)-[p-tolyl]-imidazol (Ic)*: Die Darstellung erfolgt analog aus 3.73 g (0.02 Mol) *Anilino-guanidin-hydrochlorid* und 1.86 g (0.01 Mol)  $\omega$ -Chlor-*p*-methyl-acetophenon. Aus *n*-Butanol 1.5 g (57% d. Th.) farblose Nadeln, die sich bei 223–224° zersetzen.

$C_{16}H_{16}N_4$  (264.3) Ber. C 72.70 H 6.10 N 21.20 Gef. C 72.91 H 6.16 N 21.21

*Hydrochlorid*: Nach dem Lösen von *Ic* in heißer verd. *Salzsäure* scheiden sich in der Kälte farblose Stäbchen ab, Schmp. 198° (Zers.).

$C_{16}H_{16}N_4 \cdot HCl$  (300.8) Ber. N 18.63 Gef. N 18.77

*Diacetylverbindung*: Darstellung, wie bei *Ia* angegeben. Aus verd. Äthanol farblose Stäbchen vom Schmp. 272–273°.

$C_{20}H_{20}N_4O_2$  (348.4) Ber. N 16.08 Gef. N 16.10

*2-Phenylhydrazino-4(5)-[p-methoxy-phenyl]-imidazol (Id)*: Wie bei *Ia* angegeben, erhält man aus 3.73 g (0.02 Mol) *Anilino-guanidin-hydrochlorid* und 2.3 g (0.01 Mol)  $\omega$ -Brom-*p*-methoxy-acetophenon nach dem Umkristallisieren aus Äthanol 1.6 g (57% d. Th.) farblose Nadeln, Schmp. 215–216° (Zers.).

$C_{16}H_{16}N_4O$  (280.3) Ber. C 68.55 H 5.75 N 19.99 Gef. C 68.65 H 5.84 N 20.23

*Hydrochlorid*: Die Darstellung erfolgt in der oben angegebenen Weise. Aus *n*-Butanol farblose Stäbchen, Schmp. 213–214° (Zers.).

$C_{16}H_{16}N_4O \cdot HCl$  (316.8) Ber. N 17.69 Gef. N 17.72

*Diacetylverbindung*: Darstellung wie bei *Ia*. Aus verd. Äthanol gelbliches Kristallpulver vom Schmp. 172–173°.

$C_{20}H_{20}N_4O_2$  (364.4) Ber. N 15.38 Gef. N 15.31

*4-Phenyl-5-salicyliden-imidazol-(2)-phenylhydrazon (IIa)*: 0.5 g *Ia* werden in 3 ccm *Salicylaldehyd* kurze Zeit zum Sieden erhitzt und nach dem Abkühlen mit der doppelten Menge Äthanol versetzt. Das Kondensationsprodukt scheidet sich nahezu quantitativ in gelben Nadeln ab, die, aus Äthanol umkristallisiert, bei 230° (Zers.) schmelzen.

$C_{22}H_{18}N_4O$  (354.4) Ber. C 74.55 H 5.11 N 15.81 Gef. C 74.50 H 5.13 N 16.02

*4-[p-Brom-phenyl]-5-salicyliden-imidazol-(2)-phenylhydrazon (IIb)*: Darstellung wie bei *IIa*. Aus Äthanol gelbe Nadeln, Schmp. 213° (Zers.).

$C_{22}H_{17}BrN_4O$  (433.3) Ber. C 60.98 H 3.95 N 12.93 Gef. C 61.12 H 4.27 N 13.18

*4-[p-Tolyl]-5-salicyliden-imidazol-(2)-phenylhydrazon (IIc)*: Darstellung wie bei *IIa*. Aus Äthanol gelbe Nadeln vom Schmp. 234° (Zers.).

$C_{23}H_{20}N_4O$  (368.4) Ber. C 74.98 H 5.47 N 15.21 Gef. C 74.96 H 5.56 N 14.89

*4-[p-Methoxy-phenyl]-5-salicyliden-imidazol-(2)-phenylhydrazon (IId)*: Darstellung wie unter *IIa*. Aus Äthanol gelbe Nadeln vom Schmp. 211° (Zers.).

$C_{23}H_{22}N_4O_2$  (384.4) Ber. C 71.86 H 5.24 N 14.58 Gef. C 72.03 H 5.24 N 14.61

*2-Amino-4-phenyl-5-[p-amino-phenyl]-imidazol (IIIa)*

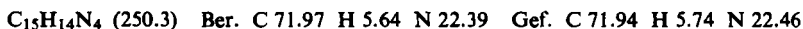
*Dihydrochlorid*: a) 4 g der *Diacetylverbindung* von *Ia* werden mit 40 ccm konz. *Salzsäure* 5 Stdn. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Nach dem Erkalten wird der grünliche Kristallbrei abgesaugt, in Äthanol gelöst und mit Äther wieder gefällt. Nach mehrfachem Wiederholen dieser Operation erhält man farblose Nadeln vom Schmp. 310° (Zers.). Ausb. 2 g (52% d. Th.).

b) 30 g *Ia* werden mit 250 ccm konz. *Salzsäure* unter Rückfluß erhitzt. Die Substanz wird zuerst ölig und löst sich dann mit dunkelgrüner Farbe. Nach weitgehendem Einengen erhält

man einen krist. Niederschlag, der mit wenig Aceton und Äther gewaschen wird. Zur weiteren Reinigung löst man in wenig Wasser und versetzt mit konz. Salzsäure, wobei sich farblose Nadeln abscheiden. Schmp. und Misch-Schmp. 310° (Zers.). Ausb. 8 g (21% d. Th.).



*Freie Base:* Das Dihydrochlorid von IIIa wird in viel Wasser gelöst und mit verd. Ammoniak versetzt. Die Verdünnung ist notwendig, weil der Niederschlag sonst als Harz anfällt. Man löst in wenig Äthanol und versetzt mit dem gleichen Volumen Wasser, worauf nach mehrstdg. Stehenlassen feine, gelbliche Stäbchen auskristallisieren, Schmp. 265° (Zers.).



*Diacetylverbindung:* IIIa wird in Pyridin mit überschüss. Acetanhydrid 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Man verdünnt mit viel Wasser und kristallisiert den erhaltenen Niederschlag aus Äthanol um; farblose Nadeln vom Schmp. 261°.



*2-Amino-4-[p-brom-phenyl]-5-[p-amino-phenyl]-imidazol (IIIb)*

*Dihydrochlorid:* 25 g Ib werden in 250 ccm konz. Salzsäure 5 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Anfangs scheidet sich das Hydrochlorid von Ib kristallin ab, das nur sehr langsam wieder in Lösung geht. Nach dem Erkalten setzt sich eine größere Menge eines braungrünen Harzes ab, von dem dekantiert wird. Aus der wäbr. Lösung fällt nach einiger Zeit eine weitere Menge des Hydrochlorids von Ib aus. Nach dem Abfiltrieren engt man weitgehend ein und reinigt den anfallenden Kristallbrei durch Lösen in wenig kaltem Wasser, wobei das Hydrochlorid von Ib ungelöst bleibt, und fällt dann mit konz. Salzsäure. Nach dreimaligem Wiederholen dieser Operation erhält man 3 g (10% d. Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 220° (Zers.).



*Freie Base:* Sie wird aus wäbr. Lösung des Dihydrochlorids mit verd. Ammoniak gefällt und aus verd. Äthanol umkristallisiert. Farbloses Pulver, das sich oberhalb von 310° zersetzt.

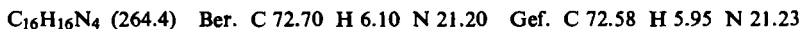


*2-Amino-4-[p-tolyl]-5-[p-amino-phenyl]-imidazol (IIIc)*

*Dihydrochlorid:* 26 g Ic werden in 200 ccm konz. Salzsäure 5 Stdn. erhitzt. Nach dem Abkühlen wird von dem harzigen Bodensatz dekantiert und die Lösung bis zur Kristallisation eingengt. Der Niederschlag wird mit Aceton und Äther gewaschen, in wenig Wasser gelöst und mit konz. Salzsäure wieder gefällt. 8 g (25% d. Th.) farblose Nadeln vom Schmp. 305° (Zers.).



*Freie Base:* Aus der wäbr. Lösung des Dihydrochlorids fällt mit verd. Ammoniak ein Niederschlag aus, der aus n-Butanol farblose Prismen bildet, die sich bei 303° zersetzen.



*Diacetylverbindung:* Darstellung wie bei IIIa. Aus Äthanol gelbliches Kristallpulver vom Schmp. 296°.



*2-Amino-4-phenyl-5-[p-(β-naphtholazo)-phenyl]-imidazol (IVa):* 2 g IIIa werden in 5 ccm konz. Salzsäure und 50 ccm Wasser gelöst und bei 0° mit einer Lösung von 0.6 g Natriumnitrit in 5 ccm Wasser diazotiert. Beim Eintragen in eine Lösung von 1 g β-Naphthol in 100 ccm 20-proz. Natronlauge scheidet sich violette Flocken ab. Diese werden mit Wasser alkalifrei gewaschen, in 100 ccm Äthanol heiß gelöst und nach dem Filtrieren mit Wasser unter Zusatz einiger Tropfen Salzsäure ausgefällt. Man erhält 0.8 g (25% d. Th.) eines braunvioletten

Pulvers, das sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit rotvioletter Farbe löst und bei höheren Temperaturen zersetzt, ohne vorher zu schmelzen.

$C_{25}H_{20}N_5O$  (406.4) Ber. C 73.87 H 4.86 N 17.23 Gef. C 73.89 H 5.16 N 17.00

*2-Amino-4.5-diphenyl-imidazol (Va)*: Beim Eintragen der wie oben bereiteten *Diazonium-salzlösung* in eine frisch hergestellte wäbr. Lösung von *unterphosphoriger Säure* scheidet sich unter lebhafter Stickstoffentwicklung ein farbloses, krist. Produkt ab, das aus verd. Salzsäure umkristallisiert wird. Es wird in Methanol gelöst und nach Zusatz verd. Natronlauge mit Wasser gefällt. Aus wäbr. Methanol in Gegenwart von Aktivkohle erhält man farblose Prismen vom Schmp. 243° (Zers.) (Lit.<sup>8)</sup>: 232°). Die Verbindung ist auf Grund der Mischprobe und des IR-Spektrums mit dem nach der Originalvorschrift dargestellten Produkt identisch.

$C_{15}H_{13}N_3$  (235.3) Ber. C 76.57 H 5.57 N 17.86 Gef. C 76.78 H 5.72 N 18.11

KURT WIECHERT und HANS-HUBERT HEILMANN<sup>1)</sup>

## Über die Oximierung der Ketone in wasserfreiem, flüssigem Fluorwasserstoff

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald

(Eingegangen am 18. Mai 1961)

Die Oximierung von Ketonen in wasserfreiem, flüssigem Fluorwasserstoff wird als erstes Beispiel einer nucleophilen C—N-Kondensation in diesem Medium beschrieben.

Wasserfreier, flüssiger Fluorwasserstoff\*) wurde in sehr vielen Fällen mit gutem Erfolg als Kondensationsmittel verwendet. Jedoch ist bisher noch nichts über C—N-Kondensationen bekannt. Kürzlich erschienene Referate über die Oximierung von Ketonen und direkt anschließende Beckmannsche Umlagerung in Schwefelsäure<sup>2)</sup> veranlassen uns, über eigene Arbeiten zu berichten<sup>1)</sup>.

Wir stellten fest, daß die Ketoxime zwischen etwa +50° und +150° durch HF eine Beckmannsche Umlagerung erleiden. Jedem Oxim läßt sich eine charakteristische Umlagerungstemperatur zuordnen. Hingegen konnten wir die Ergebnisse von M. HUDLICKY sowie J. H. SIMONS und Mitarbb.<sup>3)</sup> nicht reproduzieren, die eine Beckmannsche Umlagerung schon bei 0° bzw. 25° erzielt haben wollen. Wir stellten fest, daß bei den Versuchen dieser Autoren die Umlagerung erst bei der Aufarbeitung der Ansätze erfolgt ist<sup>1)</sup>. Auf die Beckmannsche Umlagerung in HF werden wir in einer späteren Mitteilung eingehen. Hier sei über unsere Versuche berichtet, die der Beckmannschen Umlagerung vorausgehende Oximierung ebenfalls in HF auszuführen.

Die Oximierung ist eine nucleophile Reaktion, bei der das freie Elektronenpaar des Hydroxylamin-Stickstoffs den positivierten Carbonyl-Kohlenstoff angreift. In

\*) Im folgenden kurz als HF bezeichnet.

1) H.-H. HEILMANN, Diplomarb. Univ. Greifswald 1959.

2) T. URBÄNSKI und A. PIOTROWSKI, Bull. Acad. polon. Sci., Cl. III 5, 543 [1957]; BADISCHE ANILIN- & SODA-FABRIK AG, D. A. S. 1089761 v. 20. 9. 1957, ref. C. 1961, 5614.

3) J. H. SIMONS, S. ARCHER und D. I. RANDALL, J. Amer. chem. Soc. 62, 485 [1940]; M. HUDLICKY, Chem. Listy 46, 92 [1952].