

77. Über das Verhalten von Acetoxim in Deuteriumoxyd, ein Beitrag zur Stereochemie der Ketoxime

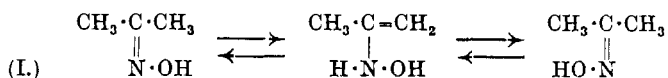
von H. Erlenmeyer und H. M. Weber.

(2. IV. 38.)

Von den meisten unsymmetrischen Ketonen $R \cdot CO \cdot R'$ können zwei isomere Oxime gewonnen werden, die nach der Theorie von A. Hantzsch und A. Werner¹⁾ als stereoisomere Verbindungen — syn- und anti-Form — aufgefasst werden müssen.



Im Widerspruch hierzu zeigte es sich aber, dass bei einer Reihe von unsymmetrischen Ketonen stets nur eine Form sich finden lässt. Da diese Ausnahme fast immer Ketone betraf, bei denen R' von einer Methyl- bzw. CH_2R -Gruppe besetzt war, wurde Th. P. Ráikowa²⁾ zu der Vermutung geführt, dass bei den Oximen dieser Ketone ein Gleichgewicht (I) zwischen tautomeren Formen vorliegt:



Bei dieser Annahme wäre, da in der Pseudo-oxim-Form freie Drehbarkeit um die C-N-Bindung anzunehmen ist, eine rasche Isomerisation der beiden theoretisch möglichen Formen über die Pseudoform zu erwarten. Chemische Überlegungen³⁾ und optische Untersuchungen⁴⁾ machen die Existenz eines solchen Pseudo-oxims unwahrscheinlich. Das Vorhandensein einer derartigen Form in einigen Fällen in geringer Konzentration wäre jedoch mit den üblichen Methoden schwer nachzuweisen und würde doch genügen, um eine solche Isomerisation zu ermöglichen und könnte damit eine Isolierung von syn- und anti-Form verhindern.

Im Folgenden bringen wir einen Beitrag zur Lösung dieses für die Stereochemie der doppelten Bindung prinzipiell wichtigen Problems unter Verwendung von Deuterium als Indikator. Erfahrungs-

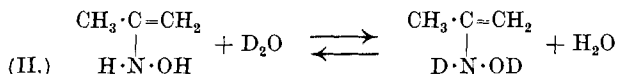
¹⁾ B. **23**, 11 (1890).

²⁾ B. **62**, 1626, 2142 (1929); **64**, 989 (1931).

³⁾ Siehe J. Meisenheimer und W. Theilacker „Stereochemie des Stickstoffs“, S. 1024 in „Stereochemie“, herausgeg. von K. Freudenberg 1933; und besonders W. Hückel und M. Sachse, A. **498**, 166 (1932).

⁴⁾ K. v. Auwers und H. Wunderling, B. **64**, 1806 (1931).

gemäss tauschen N—H-Bindungen in Deuteriumoxyd sehr schnell aus¹⁾, so dass beim Vorliegen eines tautomeren Gleichgewichts (I) von einem solchen Acetoxim in Deuteriumoxyd durch das Zusammenwirken des Gleichgewichts (I) mit einem Austauschgleichgewicht (II)



alle sieben Wasserstoffatome austauschen müssten.

Wir stellten das Oxim des Acetons nach *V. Meyer* und *A. Janny*²⁾ her und reinigten die Krystalle durch dreimaliges Umkrystallisieren aus absolutem Äther. Smp. 61°.

1 g dieses reinen Oxims wurden in 3 g Deuteriumoxyd (99,7% D₂O) gelöst. Nach 48 Stunden wird aus dieser Deuteriumoxyd-Lösung das Oxim durch Extraktion mit absolutem Äther isoliert und die aus der ätherischen Lösung erhaltene Substanz erneut dreimal aus absolutem Äther umkrystallisiert. Die Isotopen-Analyse nach *H. Erlenmeyer* und *H. Gärtner*³⁾ ergab:

0,1512 g Subst. gaben $a = 0,01814$ g D₂O

Hieraus berechnet sich $x = 0,905$ und die Zahl der austauschenden Wasserstoffatome zu $t = 0,93$.

Das Ergebnis zeigt, dass von den sieben Wasserstoffatomen des Acetoxims nur das eine Atom der N—OH-Gruppe austauscht und dass somit für die Existenz der von *Th. P. Raikowa* vermuteten Pseudoform des Acetoxims aus diesem Austauschversuch kein Anhaltspunkt gewonnen werden kann.

Basel, Anstalt für anorganische Chemie.

¹⁾ *Erlenmeyer, Epprecht, Lobeck und Gärtner, Helv. 19, 354 (1936); Williams, Am. Soc. 58, 1819 (1936); Goldfinger und Lasareff C.r. 200, 1671 (1935).*

²⁾ *B. 15, 1324 (1892).*

³⁾ *Helv. 19, 129, 354 (1936).*