

Über Stereoisomerie bei den Oximen des Dyprons (Diphenyl-1-Methylpropenons-3)

von

Privatdozent Dr. **Ferd. Henrich**

in Gemeinschaft mit

A. Wirth.

Aus dem chemischen Institute der Universität in Erlangen.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Februar 1904.)

Vor mehreren Jahren ließ der eine von uns, aus ferner liegenden Gründen Acetophenon auf Anilin einwirken, indem er ungefähr gleiche Mengen beider im Rohre zehn Stunden lang auf 250 bis 260° erhitzte. Die Reaktionsflüssigkeit hatte sich nach dieser Zeit dunkel gefärbt und einen großen Tropfen Wasser abgeschieden. Das Rohr öffnete sich unter Druck und es entwich ein mit leuchtender Flamme brennendes Gas. In ganz geringer Menge war außerdem ein fester Körper in der Flüssigkeit suspendiert. Seine Menge betrug nach ein- bis zweitägigem Stehen 0·4 bis 0·5 g. Bisher wurde nur eine Menge von 3 bis 4 g dieses festen Körpers untersucht. Nachdem er zweimal aus Eisessig und noch einmal aus Benzol kristallisiert war, änderte sich sein Schmelzpunkt nicht mehr. Mehrfach schieden sich aus den Lösungen zwei Arten von Kristallen ab: 1. Schön ausgebildete, lang prismatische, farblose Kristalle und 2. daneben dichtgelagerte, radial verwachsene lange Nadelchen von weißer Farbe. Beide Arten von Kristallen zeigten denselben Schmelzpunkt und dieselbe chemische Zusammensetzung. Im reinen Zustande beginnt der Körper bei 225° zu sintern und schmilzt bei 229°.

In Alkohol, Äther und Ligroin ist die Verbindung sowohl in der Kälte, wie in der Wärme schwer löslich. Eisessig, Essigäther und Benzol lösen in der Kälte schwer, in der Wärme leichter auf und können als Kristallisationsmittel dienen.

Konzentrierte Schwefelsäure löst die Substanz mit intensiv gelber Farbe auf, welche beim Verdünnen wieder verschwindet. Nach kurzer Zeit scheiden sich weiße Flocken ab, die vermutlich unveränderte Substanz sind.

Der Körper enthält Stickstoff und ergab bei der Analyse folgende Resultate:

- I. 0·1163 g Substanz gaben 0·3777 g CO₂ und 0·064 g H₂O.
 0·2177 g Substanz gaben 9·7 cm³ N bei 728 mm und 19° C.
 II. 0·1937 g Substanz gaben 0·6327 g CO₂ und 0·1028 g H₂O (Bajonettrohr).
 III. 0·1509 g Substanz gaben 0·493 g CO₂ und 0·0881 g H₂O (Bajonettrohr).

In 100 Teilen:

	Gefunden		
	I	II	III
C	88·57	89·08	89·10
H	6·17	5·95	6·54
N	4·91	—	—

Die Analyse stimmt auf die Formel einer Verbindung, die aus zwei Molekülen Acetophenon und einem Molekül Anilin durch Austritt von zwei Molekülen Wasser entstanden ist:



In 100 Teilen:

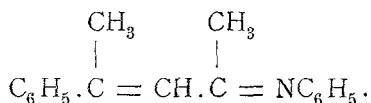
	Berechnet für	Mittel aus drei Analysen
	$\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{N}$	gefunden
C	88·9	88·84
H	6·4	6·22
N	4·7	4·91

Eine Molekulargewichtsbestimmung bestätigte diese Annahme.

0·802 g Substanz erhöhten den Siedepunkt von 57·5 g Benzol um 0·13°.

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{19}N$
Mol.	279	297

Unter den Möglichkeiten für die Konstitution dieser Substanz war folgende Formel zu berücksichtigen:



Bei der Bemühung, diese Verbindung aus dem Dypnon herzustellen, stießen wir auf ein neues Oxim dieses Ketons. Diese Tatsache veranlaßte uns, die Stereoisomerie der Oxime dieses Ketons näher zu untersuchen und die Frage nach der Konstitution des oben beschriebenen Einwirkungsproduktes von Acetophenon auf Anilin einstweilen zurückzustellen.

Eine Vorschrift zur Herstellung von Dypnon und Dypnonoxim hat Delacre 1890 an einem nicht ganz leicht zugänglichen Orte gegeben.¹ Da wir diese Vorschrift nicht gleich erhalten konnten, erhitzen wir Dypnon mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung einige Stunden unter Rückfluß. In der Tat ließ sich aus der Reaktionsmasse ein Oxim isolieren, das in schönen, großen Kristallen vom Schmelzpunkt 134° kristallisierte. Delacre gibt an, daß sein Oxim bei 65° schmilzt und als wir, der inzwischen gefundenen Vorschrift Delacre's folgend, das Oxim nach seiner Methode darstellten, erhielten wir in der Tat einen von dem unseren verschiedenen Körper. Delacre hatte Dypnon mit einer, durch Natriumalkoholat von der Säure befreiten, salzsauren Hydroxylaminlösung versetzt und die Reaktionsflüssigkeit zehn Tage bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Er erhielt so ein Oxim, das bei 65° schmolz. Dieses Oxim war aber unrein, wie schon die Analyse Delacre's beweist. Er fand 7·9% Stickstoff, während

¹ Bulletins de l'Académie royale de Belgique, III^e Ser., Bd. 20, p. 465.

sich 5.90% berechnen. Durch mehrfaches Umkristallisieren stieg der Schmelzpunkt des nach Delacre's Vorschrift gewonnenen Oxims auf 78° und es zeigte dann die richtige Zusammensetzung. Wir fanden nun in Betreff der Oximbildung beim Dypnon folgende Gesetzmäßigkeit: In schwach saurer Lösung reagiert Hydroxylamin auf Dypnon unter Bildung eines Oxims vom Schmelzpunkte 134°, während in alkalischer Lösung eine Isonitroso-Verbindung vom Schmelzpunkte 78° entsteht.

Auch das vorzugsweise in saurer Lösung entstehende Oxim scheint Delacre in sehr geringer Menge und in sehr unreinem Zustand in Händen gehabt zu haben, denn l. c. p. 471 heißt es: »Dans certains cas j'ai obtenu, en même temps que cette oxime, des cristaux très nets et brillants, qui fondent nettement à 113.5°. Ils sont plus lourds que les premiers; cette propriété permet de les séparer lorsque la cristallisation a été suffisamment lente. Ils sont moins solubles dans l'éther. Ce corps, qui est peut-être un isomère du précédent, ne se forme jamais qu'en très petit quantité, cela m'a empêché d'en aborder l'étude.«

Besser und viel rascher als nach der Vorschrift von Delacre stellt man das niedriger schmelzende Oxim nach der Methode von Auwers¹ dar, indem man eine alkalische alkoholische Lösung von Hydroxylamin mit Dypnon etwa eine Stunde lang erhitzt.

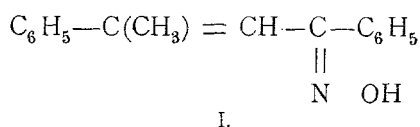
Zunächst wurde durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung bestätigt, daß das Oxim vom Schmelzpunkt 134° und das, welches bei 78° schmilzt, die gleiche chemische Zusammensetzung und Molekulargröße besitzen.

Da die Bildungsweisen und das ganze chemische Verhalten eine strukturelle Verschiedenheit beider Oxime ausschließen, so müssen sie stereoisomer sein.

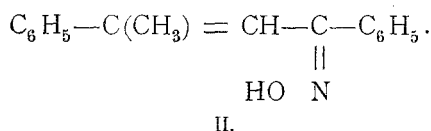
Nach der Theorie von Hantzsch und Werner² wäre die räumliche Isomerie der beiden Oxime durch folgende Formeln auszudrücken:

¹ Berichte der deutschen chem. Ges., Bd. 22, 606.

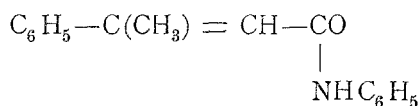
² Berichte der deutschen chem. Ges., Bd. 23, 11.



und

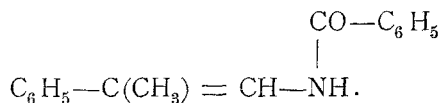


Die Beckmann'sche Umlagerung mußte entscheiden, welche Formel dem einen, welche dem anderen zukommt, denn aus beiden Oximen waren zwei verschiedene Anilide zu erwarten, nämlich:



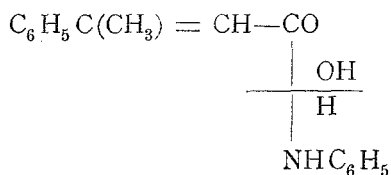
I a. Anilid der β -Methylzimtsäure

und

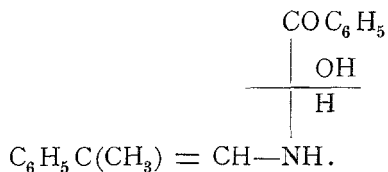


II a. β - β -Methyl-Phenylvinylamid der Benzoesäure.

Durch Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure mußten die beiden Anilide nach folgendem Schema gespalten werden:



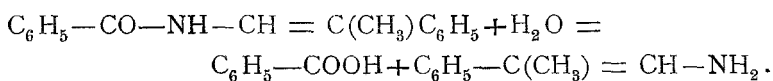
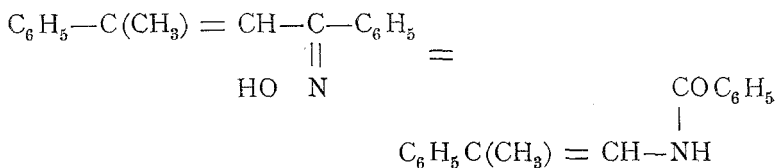
und



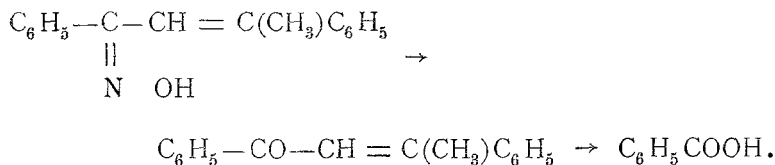
Das Oxim, welches auf diesem Wege β -Methylzimtsäure und Anilin lieferte, mußte die Konfiguration I besitzen, dem, welches Benzoesäure und β - β -Methyl-Phenylvinylamin gab, war die Konfiguration II zu erteilen.

Als beide Oxime der Beckmann'schen Reaktion unterworfen wurden, zeigte es sich, daß nur das Oxim vom Schmelzpunkte 134° diese Umlagerung glatt erleidet und in ein gut charakterisiertes Säureanilid übergeht. Dieses Säureanilid spaltet beim Erhitzen mit Salzsäure im Rohre soviel Anilin ab, als der Formel Ia entspricht. Somit muß dem Dypnonoxim vom Schmelzpunkte 134° die Formel I zukommen. Dann bleibt für das Oxim vom Schmelzpunkte 78° nur die Formel II übrig. Eine Umlagerung dieses zweiten Oxims war mit den bekannten Umlagerungsmitteln bisher nicht zu erreichen. Die Gewinnung eines Anilids war nach den üblichen Methoden ganz unmöglich, doch konnten beträchtliche Mengen Benzoesäure nachgewiesen werden, als das Oxim vom Schmelzpunkte 78° mit konzentrierter Salzsäure im Rohre auf 180° erhitzt wurde. Zuerst waren wir geneigt anzunehmen, daß hier eine Umlagerung im Sinne der Formel II a mit folgender Spaltung des Anilids stattgefunden habe. Es zeigte sich indessen, daß auch beim Erhitzen des Dypnons mit konzentrierter Salzsäure, unter gleichen Verhältnissen, Benzoesäure gebildet wird, wenn auch nicht in so bedeutenden Mengen, wie beim Oxim. Man kann somit die Einwirkung von konzentrierter Salzsäure auf Dypnonoxim vom Schmelzpunkte 78° bei 180° in zweierlei Weise erklären:

1. Das Oxim erleidet unter dem Einflusse der Salzsäure zuerst die Beckmann'sche Umlagerung und darauf die Säureamidspaltung:



2. Das Oxim wird zunächst in Dyptonon und Hydroxylamin gespalten und ersteres wird dann zu Benzoesäure zerlegt:



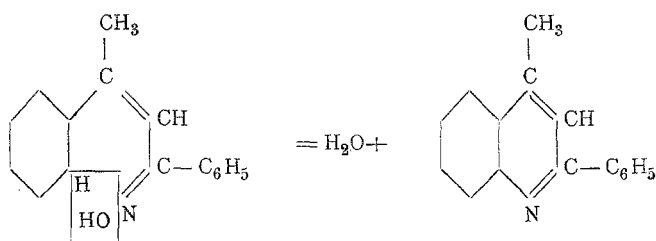
Was die Nomenklatur beider Oxime anbelangt, so ist es nach einem Vorschlage von Hantzsch¹ üblich, in dem Falle, wo nur eines der Radikale des Oxims, z. B. bei der Beckmann'schen Umlagerung mit der Hydroxylgruppe reagiert, dieses Oxim als »Syn«-Oxim zu bezeichnen. Demnach wäre das Oxim vom Schmelzpunkte 134° das Syn-Dyptonnoxim, das vom Schmelzpunkte 78° das Anti-Dyptonnoxim.

Außer der besprochenen Art von Stereoisomerie ist aber noch eine zweite möglich, die sich auf die räumlichen Verhältnisse bei einer doppelten Kohlenstoffbindung gründet. Nach dieser Auffassung wäre die Isomerie der Dyptonnoxime durch die zwei folgenden Formeln auszudrücken:



In diesem Falle ist die Gruppe $-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NOH} \\ \searrow \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$ einmal dem Methyl, das andere Mal dem Phenyl gegenüber fixiert. Im letzteren Falle müßte sich durch wasserentziehende Mittel ein Chinolinderivat herstellen lassen im Sinne folgender Gleichung:

¹ Berichte der deutschen chem. Ges., Bd. 24, 3481.



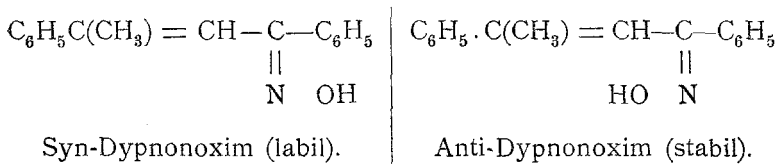
Allein, mehrere Versuche, die Oxime durch Abspaltung von Wasser in ein Chinolinderivat überzuführen, ergaben bisher kein Anzeichen, daß eine Tendenz zur Bildung eines solchen vorhanden wäre.

Außerdem wäre bei einer Isomerie im Sinne der Formel III und IV nicht einzusehen, warum sich nur das eine Oxim glatt nach Beckmann's Methode umlagern läßt und nicht auch das andere.

Diese letztere Tatsache ist auffallend, steht aber in Fällen, wo räumliche Isomerie auf Grund der Kohlenstoffdoppelbindung nicht möglich ist und wo nur die Hantzsch-Werner'sche Erklärungsweise in Betracht kommt, keineswegs vereinzelt da. Es sind eine ganze Anzahl von Fällen bekannt, wo die Beckmann'sche Umlagerung bei Ketoximen nach den bisher bekannten Methoden versagt.¹

Da nun bisher nicht mehr als 2 Oxime des Dypnons aufgefunden worden sind, so scheint uns als plausibelste Erklärung ihrer Isomerie die nach der Hantzsch-Werner'schen Theorie zu sein.

Hervorgehoben sei sodann noch die Trägheit, mit der das Oxim vom Schmelzpunkte 78° im Gegensatze zu dem vom Schmelzpunkte 134° reagiert. Schließlich lassen wir noch eine Nebeneinanderstellung der Eigenschaften beider Oxime folgen:



¹ Siehe Liebig's Annalen, 252, 43; Journal für prakt. Chemie, 66, 371 u. a. O.

Fp. = 134°.	Fp. = 78°.
In saurer Lösung sich bildend.	In alkalischer Lösung sich bildend.
Große, derbe, schön ausgebildete Kristalle.	Dünne, feine, lange Nadelchen.
Lagert sich mit PCl_5 nach Beckmann's Reaktion in ein Anilid um.	Läßt sich nicht in ein Anilid umlagern.
Lagert sich beim Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure in das isomere Oxim vom Schmelzpunkt 78° um.	Spaltet beim Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure beträchtliche Mengen Benzoesäure ab.
In Lösungsmitteln schwerer löslich.	In Lösungsmitteln leichter löslich.
Gibt leicht eine Acetylverbindung und ein Urethan.	Acetylverbindung und Urethan entstehen unter den üblichen Reaktionsbedingungen nicht.

Darstellung von Dypnon.

Es gibt zwei Methoden, nach denen man Dypnon (dis-Hypnon, d. i. dis-Acetophenon) in reichlicherer Menge darstellen kann. Entweder läßt man Zinkäthyl auf einen großen Überschuß von Acetophenon einwirken oder man sättigt Acetophenon mit trockener gasförmiger Salzsäure. In letzterem Falle geht nur ein Teil des Acetophenons in Dypnon über und es stellt sich nach etwa 24 Stunden ein Gleichgewichtszustand ein. Das Reaktionsgemisch enthält dann ein Gemisch von Acetophenon in größter Menge, etwas weniger Dypnon und sehr wenig Triphenylbenzol. Man kann diese drei Verbindungen sehr gut durch fraktionierte Destillation voneinander trennen. Das zurückgewonnene Acetophenon von neuem mit

Salzsäure gesättigt, gibt nach einiger Zeit denselben Gleichgewichtszustand an den drei Ingredienzien, die dann wieder durch fraktionierte Destillation getrennt werden. Man setzt dies solange fort, bis die Menge des Acetophenons verschwindend klein geworden ist und erhält so in einer Ausbeute von 45 bis 50% das Dypnon. Wir führten die Darstellung des Dypnons in Anlehnung an Delacre's Vorschrift¹ in folgender Weise aus:

Acetophenon wurde unter mäßiger Kühlung mit trockener gasförmiger Salzsäure gesättigt und 24 Stunden stehen gelassen. Dann wurde alles, was bis 220° überging, bei gewöhnlichem Drucke abdestilliert und der Rest im Vakuum der fraktionierten Destillation unterworfen. Bei 25 mm wurden die folgenden zwei Fraktionen aufgefangen:

Fraktion I. bis 230°
 » II. 230 » 250°

Das bei gewöhnlicher Temperatur abdestillierte unveränderte Acetophenon und die Fraktion I wurden immer wieder vereinigt, mit Salzsäure gesättigt und, wie oben angegeben, in Fraktionen zerlegt.

In dem Maße, wie das Acetophenon verschwand, reicherte sich die Fraktion II, welche sehr reich an Dypnon ist, an. Nach mehrmaliger Destillation im Vakuum siedet sie unter 25 mm Druck bei 240° und besteht dann aus reinem Dypnon, wie eine Analyse bestätigte.

- I. 0·1895 g Substanz gaben 0·5997 g CO₂ und 0·1103 g H₂O.
 II. 0·1538 g Substanz gaben 0·4658 g CO₂ und 0·0899 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	C ₁₆ H ₁₄ O
C	86·31	86·15	86·46
H	6·51	6·54	6·3

¹ Bulletins de l'Académie royale de Belgique, III^e Ser., Bd. 20, p. 467 (1890).

Syn-Dypnonoxim.

11 g salzsaures Hydroxylamin wurden in 600 cm^3 absolutem Alkohol gelöst, 20 g Dypnon zugefügt und die Reaktionsmasse 5 Stunden unter Rückfluß gekocht. Nun destillierte man rasch 400 cm^3 Alkohol ab und ließ den Rückstand kristallisieren. Nach einigen Stunden hatten sich große, derbe Kristalle abgeschieden (9 g), die indessen noch salzsaures Hydroxylamin enthielten. Um sie davon zu befreien, wurde die ganze Masse mit Äther extrahiert und das in Äther Unlösliche vernachlässigt. Die ätherische Lösung schied beim Verdunsten schön ausgebildete Kristalle ab. Um das Oxim völlig zu reinigen, empfahl es sich, es mehrmals aus Alkohol umzukristallisieren, im Anfange unter Zuhilfenahme von Tierkohle. Nach mehrmaligem Umkristallisieren schmolz das Oxim schließlich konstant bei 134°. Die Analyse stimmte auf die angenommene Formel:

- I. 0·1633 g Substanz gaben 0·4843 g CO_2 und 0·0983 g H_2O .
 0·1895 g Substanz gaben 9·8 cm^3 N bei 740 mm und 20° C.
- II. 0·1988 g Substanz gaben 0·587 g CO_2 und 0·1145 g H_2O .
 0·1523 g Substanz gaben 7·9 cm^3 N bei 738 mm und 20° C.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{15}ON$
	I	II	
C	80·88	80·90	81·00
H	6·74	6·44	6·3
N	5·91	5·89	5·9

Eine Molekulargewichtsbestimmung, die nach der Siedemethode in Äther ausgeführt wurde, ergab ein auf die angenommene Formel stimmendes Molekulargewicht:

- I. 0·1274 g Substanz erhöhten den Siedepunkt von 20 g Äther um 0·055°.
 II. 0·2576 g » » » » » 20 g » » 0·115°.
 III. 0·3719 g » » » » » 20 g » » 0·195°.

In 100 Teilen:

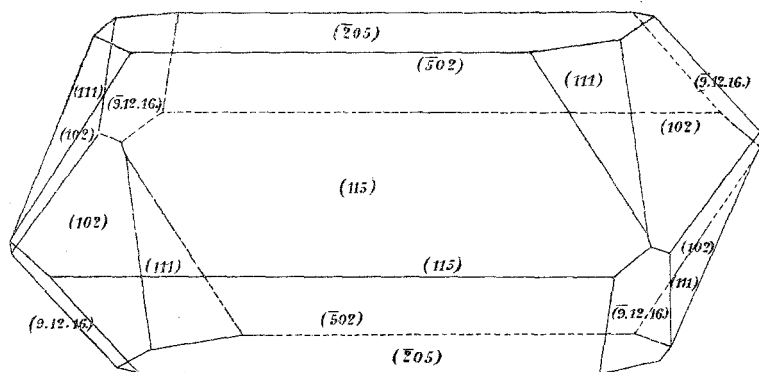
	Gefunden			Berechnet für $C_{16}H_{15}ON$
	I	II	III	
Mol.	250	241	206	237

Was die Löslichkeit in den gebräuchlichen Mitteln an-betrifft, so nehmen Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig bereits in der Kälte die Ver-bindung leicht auf.

In Alkali löst sich das Oxim nicht.

Obwohl Syn- und Antioxim in ihrer Löslichkeit nicht viel differieren, ist doch das früher beschriebene Synoxim durch-wegs schwerer löslich, als sein Isomeres. Besonders gut zeigte sich das in Gasolin. Das neue Oxim (Fp. 134°) ist darin in der Kälte schwer, in der Hitze leicht löslich und kristallisiert beim Erkalten aus der heißen Lösung wieder aus. Delacré's Oxim löst sich dagegen bereits in der Kälte in Gasolin leicht auf und scheidet sich erst beim Verdunsten der Lösung ab.

Aus der Mutterlauge von diesem Oxim scheidet sich nach längerem Stehen noch eine zweite Kristallisation ab, aus der man in der beschriebenen Weise noch eine weitere Menge Oxim vom Schmelzpunkte 134° gewinnen kann. Die Mutter-laugen hievon liefern zuweilen noch kleine Mengen des Oxims vom Schmelzpunkte 78°.



Herr R. Schröder hatte die Liebenswürdigkeit, das aus Äther umkristallisierte Syn-Dyponoxim im mineralogisch-geologischen Institute der Universität Erlangen zu messen. Das Kristallsystem ist monoklin:

$$a : b : c = 0.87711 : 1 : 0.86656,$$

$$\sphericalangle \beta = 76^\circ 50'.$$

$$\begin{aligned}
 -P &= (111) \\
 +\frac{4}{3}P\frac{3}{4} &= (\bar{9}.12.16.) \\
 -5P\infty &= (115) \\
 +\frac{3}{3}P\infty &= (\bar{2}05) \\
 +\frac{5}{2}P\infty &= (\bar{5}02) \\
 2P\infty &= (102).
 \end{aligned}$$

Es sei mir gestattet, Herrn R. Schröder auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Antidyponoxim.

Dies von Delacre bereits 1890 entdeckte Oxim erhielt dieser Forscher, indem er 22 g Dypnon in eine Lösung von 7 g salzsaurem Hydroxylamin und 2·3 g Natrium in absolutem Alkohol eintrug und diese Flüssigkeit 10 Tage stehen ließ. Dann wurde der Alkohol abdestilliert und der Rückstand zur Kristallisation gestellt, wobei man hauptsächlich Antioxim erhält.

In 1 bis 2 Stunden kann man aber, wie wir fanden, dieses Oxim auf zweierlei Weise darstellen.

1. Indem man das Synoxim vom Schmelzpunkte 134° in der zehnfachen Menge konzentrierter Schwefelsäure gelöst, eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Gießt man dann diese Lösung in Wasser, so scheidet sich in quantitativer Ausbeute das isomere Oxim ab.

2. 2·2 g Dypnon wurden mit einer alkoholischen Lösung von 0·72 g salzsaurem Hydroxylamin und 2·2 g Ätzkali versetzt. Die Flüssigkeit erwärmte sich und wurde noch 1 bis 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nachdem dann der Alkohol zum größten Teil abdestilliert war, schied sich auf Zusatz von Wasser zum Rückstande das Oxim aus. Es wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung getrocknet und verdunstet. So hinterbleibt das Oxim in feinen, weißen, büschelförmig vereinigten Nadelchen. Durch mehrmaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol wird es völlig gereinigt und zeigt dann einen Schmelzpunkt von 78°, während Delacre 65° angab. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung bestätigen die angenommene Formel:

0·1329 g Substanz gaben 0·394 g CO₂ und 0·077 g H₂O.

0·1728 g Substanz gaben 9·2 cm³ N bei 746 mm und 20° C.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₆ H ₁₅ ON
C	80·86	81·00
H	6·49	6·3
N	6·09	5·9

Das Molekulargewicht wurde nach der Siedemethode in Äther als Lösungsmittel bestimmt.

Angewendet 15 g Äther (K = 21·6):

- I. 0·1095 g Substanz erhöhten den Siedepunkt um 0·065° (0·73% Lös.)
 II. 0·2606 g » » » » » 0·135° (1·74% »)
 III. 0·4036 g » » » » » 0·27° (2·69% »)

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für C ₁₆ H ₁₅ ON
	I.	II.	III.	
Mol.	243	278	215	237

Es kann also kein Zweifel an der Isomerie des Oxims von Delacre mit unserem mehr obwalten.

Wie schon erwähnt, ist dieses Oxim von Delacre durchweg leichter löslich als das vom Schmelzpunkte 134°. Von Alkohol, Benzol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig wird es schon in der Kälte leicht aufgenommen. In Alkali ist das Oxim unlöslich, auch von verdünnten Säuren wird es nicht gelöst.

Acetylderivat des Syn-Dyponoxims.

2 g Oxim wurden mit 5 g frisch destilliertem Essigsäureanhydrid übergossen und ein Tropfen konzentrierte Schwefelsäure zu dem Gemisch gegeben. Nach mehrstündigem Stehen gab man Wasser zu und neutralisierte mit Soda. Das gebildete

Oxim wurde ausgeäthert und der Äther verdampft. Es hinterblieb ein bald erstarrendes Öl, das sich aus Eisessig umkristallisieren ließ, wenn man die Lösung nicht zu lange erhitzte. Die Analyse ergab Zahlen, die auf das erwartete Acetylderivat stimmten.

0·1896 g Substanz gaben 8·4 cm^3 N bei 749 mm und 20° C.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{17}O_2N$
N	5·01	5·00

Das Acetylderivat bildet feine, radial angeordnete Nadelchen vom Schmelzpunkte 74°. In Benzol, Eisessig, Essigäther und Schwefelkohlenstoff lösen sie sich in der Kälte momentan in Alkohol und Äther leicht auf. Ligroin nimmt in der Kälte eine mäßige Menge, in der Wärme mehr auf und scheidet die Verbindung beim Erkalten kristallisiert wieder ab. Es dürfte das beste Kristallisationsmittel für den Körper sein.

Durch Erhitzen mit alkoholischer Kalilauge wird das Acetylderivat wieder zum Oxim vom Schmelzpunkte 128° verseift.

Einwirkung von Phenylcyanat auf Syn-Dypnonoxim.

1·2 g Oxim wurden mit 0·6 g Phenylcyanat und 5 g Benzol gelinde erwärmt. Beim Erkalten schieden sich schöne weiße Kriställchen ab, welche bei 149 bis 150° schmolzen und sich dabei zersetzten.

0·2196 g Substanz gaben 0·6246 g CO_2 und 0·114 g H_2O .

0·2129 g Substanz gaben 15·6 cm^3 N bei 734 mm und 20° C.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{33}H_{20}O_2N_2$
C	77·57	77·5
H	5·8	5·6
N	8·08	7·9

Die Verbindung ist ziemlich leicht löslich in Benzol, schwerer in Ligroin, sehr schwer in Alkohol und Äther.

Reduktion des Syn-Dyptonoxims mit Natrium und Alkohol.

3 g Dyptonoxim in 20 g absolutem Alkohol gelöst, wurden nach und nach mit 3 g metallischem Natrium in kleinen Stückchen versetzt und solange gekocht, bis alles Natrium verschwunden war. Dann wurde mit Wasser versetzt, abgekühlt, angesäuert und der Alkohol abdestilliert. Aus der sauren Flüssigkeit wurde die Base durch Alkali in Freiheit gesetzt und mit Äther aufgenommen. Sie hinterblieb als ein rötliches Öl, das in Berührung mit konzentrierter Salzsäure zu einem Chlorhydrat erstarrt. Letzteres wurde aus verdünnter Salzsäure bis zum konstanten Schmelzpunkte umkristallisiert.

Da auf diesem Wege die Ausbeute an Amin zu wünschen übrig ließ, wurde die Reduktion mit Natrium und Amylalkohol vorgenommen. 10 g Oxim in 150 g Amylalkohol gelöst, wurden tropfenweise zu einem siedenden Gemisch von 10 g Natrium in 50 g Amylalkohol zufließen lassen. Nachdem alles Natrium verbraucht war, kamen nach und nach nochmals 10 g Natrium in die siedende Flüssigkeit, die noch etwa 2 Stunden gekocht wurde. Nun wurde mit Wasser versetzt und Salzsäure zugegeben. Da das Chlorhydrat desamins im Amylalkohol verblieb, wurde dieser im Ölbade abdestilliert und das zurückbleibende, feste, salzsaure Amin durch Ausziehen mit Äther vom Amylalkohol befreit. Aus 10 g Oxim waren aber nur 2 g salzsaures Amin gebildet worden. Die Analyse des Chlorhydrats ergab Werte, die auf das ungesättigte Amin stimmten.

I. 0·1897 g Substanz gaben 9·3 cm^3 N bei 739 mm und 20° C.

0·1627 g Substanz gaben 0·4417 g CO_2 und 0·1054 g H_2O .

0·2011 g Substanz gaben 0·1093 g AgCl.

II. 0·1426 g Substanz gaben 6·9 cm^3 N bei 741 mm und 21° C.

0·1834 g Substanz gaben 0·4984 g CO_2 und 0·1112 g H_2O .

0·1495 g Substanz gaben 0·0802 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{15}NH_2 \cdot HCl$
	I	II	
C	74·05	74·10	74·13
H	7·25	7·10	6·94
N	5·6	5·54	5·4
Cl	13·44	13·28	13·71

Pikrat des 1-3-Diphenyl-3-Methylallylamins.

0·5 g salzsaures Amin, in 50 cm^3 Wasser gelöst, wurden mit einer Lösung von 1 g Pikrinsäure in 200 cm^3 Wasser in der Kälte vermischt. Sofort schieden sich schöne gelbe Kristalle aus, die aus verdünntem Alkohol bis zum konstanten Schmelzpunkt umkristallisiert wurden.

- I. 0·2122 g Substanz gaben 24·3 cm^3 N bei 729 mm und 23° C.
 II. 0·1869 g Substanz gaben 21·5 cm^3 N bei 743 mm und 21° C.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{15}NH_2 \cdot HOC_6H_2(NO_2)_3$
	I	II	
N	12·36	12·45	12·38

Das Pikrat desamins zeigt in reinem Zustande einen Schmelzpunkt von 191°. Es ist leicht löslich in Alkohol heißem Wasser und Eisessig, unlöslich in Äther und Benzol.

Platinchlorwasserstoffsäures 1-3-Diphenyl-3-Methylallylamin.

0·3 g salzsaures Amin wurden in Wasser gelöst und mit 0·6 g Platinchlorid in wässriger Flüssigkeit versetzt. Sofort entstand ein gelber Niederschlag, der aus verdünntem Alkohol kristallisiert wurde. In reinem Zustande schmilzt das Platindoppelsalz bei 198°.

0·0956 g Substanz gaben 0·0219 g Pt.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $[C_{16}H_{15}NH_2]_2H_2PtCl_6$
	Pt	22·59

Auch mit Goldchlorid gibt die Lösung des salzsauren Amins einen Niederschlag.

Beckmann'sche Umlagerung des Syn-Dyponoxims mit Phosphorpentachlorid.

Um zum Anilid zu gelangen, lagert man am besten in ätherischer Lösung mit Phosphorpentachlorid um: 5 g Oxim wurden in 50 cm^3 absolutem Äther gelöst und in die filtrierte Flüssigkeit Phosphorpentachlorid in kleinen Portionen allmählich eingetragen. Nach jedem Zusatz tritt Gasentwicklung unter Erwärmung ein und bald scheidet sich ein weißes Pulver, vermutlich das Chlorhydrat des Oxims, ab. Wenn man etwa die Hälfte der nötigen Menge Phosphorpentachlorid eingetragen hat, beginnt bei weiterem Zusatz von Chlorid der weiße Körper zu verschwinden und einem gelben Platz zu machen. Als kein Phosphorpentachlorid mehr verschwand, war die Reaktion beendet und nach kurzem Stehen wurde die Reaktionsmasse mit Eiswasser zersetzt. Unter heftiger Reaktion verschwanden die Chloride und in der ätherischen Lösung hinterblieb das Anilid. Nachdem die ätherische Lösung gewaschen und getrocknet war, wurde sie verdunstet. Der weiße, noch etwas grünlich gefärbte Rückstand wurde mehrmals aus verdünntem Alkohol, zuletzt aus Benzol-Ligroin umkristallisiert. So entstanden schneeweiße, glänzende, feine Nadelchen vom Schmelzpunkte 121°. Die Analysen ergaben die gleiche Zusammensetzung wie das Oxim.

- I. 0·1727 g Substanz gaben 0·5095 g CO_2 und 0·0995 g H_2O .
 0·1927 g Substanz gaben 10·1 cm^3 N bei 740 mm und 20° C.
- II. 0·1886 g Substanz gaben 0·5617 g CO_2 und 0·1063 g H_2O .
 0·1549 g Substanz gaben 8·4 cm^3 N bei 738 mm und 18° C.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{15}ON$
	I	II	
C	80·5	81·21	81·00
H	6·46	6·30	6·30
N	5·98	6·07	5·90

Das Anilid ist in Alkohol, Äther, Benzol, Eisessig und Chloroform bereits in der Kälte leicht löslich. Gasolin löst in der Kälte schwer, in der Wärme besser und kann als Kristallisationsmittel dienen. Auch aus Schwefelkohlenstoff, der in der Kälte mäßig leicht, in der Hitze leicht löst, kann man den Körper umkristallisieren.

Wie bei gewöhnlicher Temperatur verläuft diese Umagerung auch unter Nullgrad, nur wesentlich langsamer.

Das Anilid zeigt sehr schön die Tafel'sche Reaktion. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich farblos. Gibt man ein Körnchen Bichromat zu und schüttelt um, so entsteht eine rosenrote Färbung, welche in der Ruhe rasch verschwindet und beim Schütteln immer wieder entsteht.

Spaltung des Anilids.

Um die Konfiguration des Anilids zu beweisen, wurde es mit konzentrierter Salzsäure gespalten.

1 g Anilid wurde mit 5 g konzentrierter Salzsäure 4 Stunden im Rohre auf 150° erhitzt. Dann wurde der Röhreninhalt mit Wasser verdünnt, ausgeäthert und die ätherische Lösung nach dem Trocknen verdampft. Benzoesäure konnte nicht nachgewiesen werden, aber auch die zu erwartende Säure konnte bisher nicht in reinem Zustande isoliert werden, da sie mit Produkten verunreinigt war, die durch Anlagerung von Salzsäure an die doppelte Bindung entstanden sind.

Zur Isolierung der Base wurde das Reaktionsprodukt alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Dem Destillat konnten mit Äther zirka 0·4 bis 0·5 g einer Base entzogen werden, welche durch die Chlorkalkprobe und durch die Überführung in ein Acetat, das den Schmelzpunkt 112° zeigte, als Anilin erkannt wurde.

Damit dürfte bewiesen sein, daß die angenommene Konfiguration dem Oxime wirklich zukommt, d. h., daß die Hydroxylgruppe und die Phenylgruppe sich räumlich am nächsten sind.

Während das Syn-Dypnonoxim vom Schmelzpunkte 134° eine recht große Reaktionsfähigkeit zeigte, war es bei seinem Isomeren meist nicht möglich, analoge Derivate zu erhalten.

Zunächst versagte die Beckmann'sche Umlagerung, Phosphorpentachlorid blieb ohne Einwirkung, als es in die kalte und in die siedende ätherische Lösung eingetragen wurde. Selbst ein Gemisch von Phosphoroxychlorid und Phosphorpentachlorid war nicht im stande, das Oxim vom Schmelzpunkte 78° beim Siedepunkte des Oxychlorids umzulagern. Zur Spaltung mit Salzsäure wurden 1 g Oxim mit 10 g konzentrierter Salzsäure im Rohre 6 Stunden auf 180° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasserdämpfen destilliert, wobei Benzoesäure in beträchtlicher Menge überging.

Als 1 g Dypnon analog behandelt wurde, konnte ebenfalls Benzoesäure, wenn auch in geringerer Menge, nachgewiesen werden.

Phenylcyanat, in analoger Weise zur Einwirkung gebracht, wie beim isomeren Oxime, erzeugte kein Urethan.

Ein Acetylderivat des Antidyponoxims entstand selbst dann nicht, als es mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat in der Bombe erhitzt wurde.