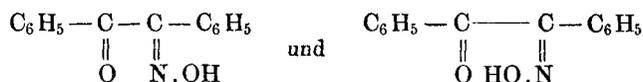


57. K. Auwers: Ueber das Oxim des *p*-Tolyphenylketons.

(Eingegangen am 14. Februar.)

Die jüngst veröffentlichte Theorie von Hantzsch und Werner¹⁾ erklärt die Verschiedenheit der isomeren Oxime des Benzils und Benzaldehyds in durchaus anderer Weise als dies von Seiten V. Meyer's und Beckmann's geschehen ist; speciell für die Benzilmonoxime sucht sie den Grund der Isomerie lediglich in der unsymmetrischen Structur dieser Substanzen, wie es folgende Formeln ausdrücken:



Wenn diese Auffassung richtig ist, so sollten nicht nur Benzil-derivate, sondern auch die Oxime gewisser Monoketone stereochemischer Isomerie fähig sein.

Ein Keton von der Form $\text{X}-\text{CO}-\text{X}$ kann sowohl nach V. Meyer wie nach Hantzsch-Werner nur ein Oxim bilden. Dem entspricht vollkommen die Thatsache, dass, wie früher mitgetheilte²⁾ Versuche gezeigt haben, es auf keine Weise gelingt, ein zweites Oxim des Benzophenons, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, darzustellen.

Anders liegt die Sache bei Ketonen des allgemeinen Typus $\text{X}-\text{CO}-\text{Y}$. Im Sinne der V. Meyer'schen Auffassung sollen auch solche Körper nicht im Stande sein, stereochemisch isomere Oxime zu liefern³⁾. Im Gegensatz dazu sieht die Hantzsch-Werner'sche Theorie auch bei diesen Ketonen zwei räumlich verschiedene Oxime voraus, welchen die Formeln

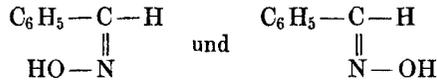


entsprechen.

Gelänge es mithin, zwei structurgleiche stereochemisch isomere Monoxime eines unsymmetrischen Monoketons darzustellen, so würde dadurch die Theorie von Hantzsch und Werner eine kräftige Stütze erfahren, während das Ausbleiben derartiger Isomerien zu Gunsten der V. Meyer'schen Hypothese sprechen würde.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 11.²⁾ Diese Berichte XXII, 549.³⁾ Für den Fall, dass X oder Y eine monosubstituirte Phenylgruppe darstellt, gilt dieser Satz mit Sicherheit nur für Paraderivate, da bei Ortho- und Metaderivaten räumliche Isomerien wenigstens nicht undenkbar sind, die jedoch anderer Natur sein würden als die hier in Frage stehenden.

Bemerkt sei dabei, dass die von H. Goldschmidt¹⁾ ausgesprochene, von Hantzsch und Werner adoptirte Ansicht, die Verschiedenheit der beiden Benzaldoxime, beruhe nicht auf Structurverschiedenheit, sondern auf räumlicher Isomerie im Sinne der Formeln



nach den früheren, wie nach den neuesten Untersuchungen sowohl Beckmann's²⁾, als auch M. Dittrich's²⁾ keineswegs einwandfrei erscheint. Damit kommt aber das einzige auf die Oxime bezügliche Beispiel, welches ausserhalb der Benzilreihe die Hantzsch-Werner'sche Theorie stützen würde, in Wegfall. Die, übrigens noch niemals näher untersuchte, Isomerie der von Hantzsch und Werner citirten Oximidoätherbernsteinsäure ist wohl jedenfalls auf dieselbe Ursache zurückzuführen wie die der Benzilmonoxime.

Im Folgenden mögen einige Versuchsreihen über die Oximierung eines unsymmetrischen Monoketons, des *p*-Tolylphenylketons, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$, mitgetheilt werden. Da das eigenartige Verhalten des gewonnenen Oxims zunächst das Vorliegen von Isomeren nicht auszuschliessen schien, und nur durch eine ziemlich langwierige Untersuchung das Gegentheil festgestellt werden konnte, erscheint es geboten, etwas ausführlicher auf die Einzelheiten der Versuche einzugehen.

p-Tolylphenylketoxim.

Das Oxim des *p*-Tolylphenylketons ist zuerst von Beckmann und Wegerhoff³⁾ dargestellt worden, welche es als einen in langen, farblosen Nadeln krystallisirenden Körper vom Schmelzpunkt 140° beschreiben.

Es wurde nun zunächst versucht, ob wie beim Benzil Hydroxylamin unter wechselnden Bedingungen das Keton in verschiedene Oxime überführt. Zu diesem Zweck wurden folgende 4 Versuche angestellt, welche den zur Gewinnung isomerer Benziloxime führenden nachgebildet sind:

1. Gleiche Gewichtsmengen von Keton⁴⁾ und salzsaurem Hydroxylamin wurden in wässrig-alkoholischer Lösung bei Zimmertemperatur

¹⁾ Diese Berichte XXII, 3101, 3112.

²⁾ Privatmittheilungen an Hrn. Prof. V. Meyer.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 252, 11.

⁴⁾ Für die Versuche diente zum Theil ein besonders schönes Präparat des *p*-Tolylphenylketons, welches Hr. Prof. V. Meyer der Güte des Hrn. Prof. Merz in Zürich verdankt; der grössere Theil des Ausgangsmaterials war aus der Th. Schuchardt'schen Fabrik gleichfalls in sehr reinem Zustande (Schmp. 59 — 60°) bezogen worden.

stehen gelassen. Die Umsetzung war in diesem Falle erst nach einigen Tagen vollendet.

2. Derselbe Versuch wurde auf dem Wasserbade angestellt. Nach mehrstündiger Digestion liess sich kein unverändertes Keton mehr nachweisen.

3. 1 Th. Keton, 1 Th. salzsaures Hydroxylamin und 1.7 Th. Aetznatron blieben in wässrig-alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht stehen. Die Umwandlung hatte sich während dieser Zeit vollständig vollzogen.

4. Der gleiche Versuch wurde auf dem Wasserbade wiederholt. Die Reaction war nach wenigen Minuten vollendet.

Bei dem ersten Versuche hatte sich das Oxim allmählich in hübschen Krystallen ausgeschieden, welche filtrirt wurden und direct zur Untersuchung gelangten. In den anderen Fällen wurden die Reactionsflüssigkeiten in überschüssiges wässriges Alkali gegossen, und aus den filtrirten Lösungen das Oxim durch Salzsäure niedergeschlagen.

Die auf diese Weise erhaltenen vier Rohproducte verhielten sich völlig gleich. Alle waren leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroin, machten unter dem Mikroskop betrachtet einen durchaus einheitlichen Eindruck und zeigten das gleiche, unregelmässige Verhalten beim Schmelzen. Bei dem ersten Erhitzen begannen nämlich die Proben bereits gegen 120° zu sintern, waren jedoch erst bei etwa 135° vollständig geschmolzen. Wurden darauf die wieder erstarrten Massen abermals erhitzt, so schmolzen sie sämmtlich glatt bei $130-132^{\circ}$. Einmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem heissem Alkohol rief keine wesentliche Aenderung hervor, denn sowohl die zuerst ausgeschiedenen Krystalle, wie die aus den Mutterlaugen durch Wasser ausgefällten Producte zeigten beim Schmelzen dieselben Erscheinungen.

Das Ergebniss dieser Versuche konnte somit zunächst zweifelhaft erscheinen. Die Thatsache, dass bei der Einwirkung des Hydroxylamins auf das Keton unter den wechselndsten Bedingungen stets das nämliche Product entsteht, sprach, zumal im Hinblick auf das entgegengesetzte Verhalten des Benzils, für die Existenz nur eines Oxims; die Beschaffenheit der erhaltenen Substanz liess dagegen die Annahme möglich erscheinen, dass in allen Fällen ein Gemisch isomerer Verbindungen entstanden sei.

Um diese Möglichkeit zu prüfen, wurden grössere Mengen des Oxims nach dem Verfahren 4. dargestellt, und das erhaltene Product, welches in jeder Beziehung den früher erhaltenen kleinen Proben gleich, einer systematischen fractionirten Krystallisation unterworfen. Hierbei stellte es sich heraus, dass durch fortgesetztes Umkrystallisiren aus warmem Alkohol der Schmelzpunkt des Oxims allmählich noch

beträchtlich über den von Beckmann und Wegerhoff angegebenen Schmelzpunkt, 140° , erhöht werden kann, nämlich bis auf 153° bis 154° . Bei dieser Temperatur wurde der Schmelzpunkt constant, und die betreffenden Präparate schmolzen glatt ohne merkliche vorhergehende Erweichung.

Man könnte denken, dass durch das häufige Erhitzen mit Alkohol allmählich eine Umwandlung des Oxims erfolgt. Indessen bleibt die Krystallform des Körpers, schräg abgeschnittene Nadeln, ungedändert, nur dass die einzelnen Individuen derber ausgebildet sind. Auch wurde dasselbe Resultat erzielt, als die Substanz mehrfach aus nur gelinde erwärmtem Benzol umkrystallisirt wurde, und ebenso konnte die erwähnte Steigerung des Schmelzpunktes durch Umkrystallisiren aus siedendem Ligroin bewirkt werden.

Aus den letzten Mutterlaugen liessen sich gleichgültig welches der drei Lösungsmittel angewandt wurde, Producte gewinnen, deren Schmelzpunkt unscharf zwischen 120 und 130° lag. Alle Bemühungen, aus denselben eine Substanz von einheitlichem Schmelzpunkt, also ein isomeres, niedriger schmelzendes Oxim, zu isoliren, waren vergeblich. Auch unterschieden sich diese Producte ihrem Aussehen und sonstigen Verhalten nach in keiner Weise von den höher schmelzenden Krystallen, wie überhaupt in den verschiedenen Fractionen unter dem Mikroskop niemals abweichende Krystallformen, sondern lediglich Unterschiede in der Stärke der Ausbildung beobachtet werden konnten.

Die Ursache dieser niedrigen Schmelzpunkte ist wohl in der geringen Beständigkeit des *p*-Tolylphenylketoxims zu suchen. Das Oxim zersetzt sich nämlich, wie bereits Beckmann und Wegerhoff (a. a. O.) beobachtet haben, schon beim Liegen an der Luft allmählich unter Rückbildung des *p*-Tolylphenylketons. Vermuthlich wird auch bei häufigem Umkrystallisiren ein Theil des Oxims diese Spaltung erleiden; die aus den letzten Mutterlaugen gewonnenen Krystalle sind daher durch Spuren des Ketons verunreinigt und schmelzen deshalb niedriger.

Bezüglich der Eigenschaften des *p*-Tolylphenylketoxims sei noch erwähnt, dass dasselbe nur sehr schwach saure Natur besitzt und daher nur in einem grossen Ueberschuss starken wässerigen Alkalis dauernd in Lösung bleibt. Verdünnt man eine alkalische Lösung des Oxims mit Wasser, so scheidet sich das freie Oxim aus, ja, dasselbe lässt sich aus heisser Lauge bequem umkrystallisiren. Das gleiche Verhalten zeigen das Oxim des Desoxybenzoïns, des *p*-Brombenzophenons und wahrscheinlich noch eine ganze Reihe anderer Monoxime¹⁾. Bei den stärker sauren Monoximen der Diketone treten dagegen, soweit bekannt, diese Erscheinungen nicht auf.

¹⁾ Vgl. Beckmann, Ann. Chem. Pharm. 250, 332.

Acetylcster des *p*-Tolylphenylketoxims.

Den entscheidenden Beweis dafür, dass jene, aus den Mutterlaugen gewonnenen, unscharf schmelzenden Producte, abgesehen von der erwähnten kleinen Beimengung, identisch sind mit den Krystallen von höherem Schmelzpunkt, liefert das Verhalten derselben gegen Essigsäureanhydrid. Uebergiesst man nämlich irgend ein Präparat des Ketons von beliebigem Schmelzpunkt mit dem doppelten Gewicht Essigsäureanhydrid, so löst sich dasselbe unter schwacher Erwärmung auf, und nach einiger Zeit scheiden sich derbe, glänzende Prismen aus, welche den Acetylcster des Oxims darstellen.

0.1470 g Substanz gaben 7.5 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 755 mm Druck.

Ber. für $C_{16}H_{15}NO_2$	Gefunden
N 5.53	5.85 pCt.

Aus Oximproben verschiedenster Reinheit wurde stets der gleiche Acetylcster gewonnen, welcher in allen Fällen nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol constant und scharf bei 123 — 124° schmolz. Dass hierbei etwa eine Umlagerung des Oxims stattfindet, ist nicht anzunehmen, da sogar das so ausserordentlich labile γ -Benzildioxim sich ohne Schwierigkeit in die zugehörigen Säureester überführen lässt.

Verseift man den Ester bei gewöhnlicher Temperatur mit wässrigem Alkali, so erhält man das Oxim zurück und zwar im Zustande grosser Reinheit, denn zwei- bis dreimaliges Umkrystallisiren aus Alkohol genügt, um den Schmelzpunkt 153 — 154° herzustellen.

Die Einwirkung umlagernder Agentien auf das *p*-Tolylphenylketoxim ist schon von Beckmann und Wegerhoff (a. a. O.) studirt worden, welche gezeigt haben, dass dabei kein isomeres Oxim, sondern *p*-Toluylsäureanilid entsteht.

Es blieb daher nur übrig, zu versuchen, ob vielleicht durch Alkohol bei höherer Temperatur das Oxim in eine isomere Oximidoverbindung umgelagert werde, indessen ist der Versuch, wie zu erwarten war, negativ verlaufen.

Gleich dem Benzophenon vermag mithin auch das *p*-Tolylphenylketon unter mannigfach abgeänderten Bedingungen nur ein Oxim zu bilden. Dieses Ergebniss entspricht völlig den Voraussetzungen der V. Meyer'schen Theorie; indessen können natürlich negative Resultate auch die gegentheilige Ansicht nicht in entscheidender Weise widerlegen. Weiteres thatsächliches Material muss durch fortgesetzte Untersuchungen in möglichst weitem Umfange herbeigeschafft werden, um eine endgültige Entscheidung zu gestatten. Im hiesigen Laboratorium werden deshalb z. Z. unsymmetrische, substituirte Benzophenone mit möglichst verschiedenartigen Gruppen (Mononitro-, Monobrombenzophenon etc.) systematisch auf ihre Fähigkeit, isomere Oxime zu bilden, geprüft.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.