Ueber stereoisomere Oxime des Dypnons und Benzalacetophenons;

von Professor Dr. *Ferdinand Henrich*.

(Eingelaufen beim Redactions-Comité der Lieben-Festschrift
am 25. Mai 1906.)

Vor zwei Jahren theilten A. Wirth und ich¹⁾ mit, dass zwei isomere Formen des Dypnonoxims existiren. Die eine, von Delacre bereits dargestellt, entsteht durch Einwirkung einer alkalischen Lösung von Hydroxylamin auf Dypnon; sie hat einen Schmelzpunkt von 78°. Die zweite, von Wirth und mir entdeckte, bildet sich beim Kochen des Ketons mit einer alkoholischen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin und schmilzt nach ein- bis zweimaligem Umkrystallisiren in der Regel bei 128°. Durch sehr häufiges Umkrystallisiren konnte der Schmelzpunkt bis auf 134° gebracht werden. Die Beckmann'sche Umlagerung liess sich nur mit dem höher schmelzenden Oxim durchführen und ergab glatt ein Anilid. Daraufhin ertheilten wir den beiden Dypnonoximen im Sinne der Hantzsch-Werner'schen Theorie folgende Configurationen:

¹⁾ Monatsh. f. Chem. 1904; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 731 (1904).

In ihrem chemischen Verhalten zeigten beide Oxime einen wesentlichen Unterschied. Während das labile alle zu erwartenden Reactionen gab, verhielt sich das stabile auffallend träge. Jenes liess sich mit allen Methoden nach Beckmann umlagern, gab ein Acetylderivat und Phenylcyanatadditionsproduct, und wurde von Natrium und Alkohol leicht zu einem Amin reducirt. Dieses gab keine von allen diesen Reactionen. Herr Professor Dr. G. Goldschmidt-Prag hatte daraufhin die Liebenswürdigkeit, mich privatim darauf aufmerksam zu machen, dass Dypnon und Hydroxylamin unter Wasserabspaltung auch zu einem Isoxazolin von folgender Formel zusammentreten können:

In der That stimmte das chemische Verhalten des Körpers vom Schmelzp. 78° viel besser auf diese, als auf die Oximformel. Um eine Entscheidung zwischen beiden Möglichkeiten zu treffen, nahm ich zusammen mit Herrn Ruppenthal die Reduction des fraglichen Körpers wieder auf. Ein Oxim hätte durch Abspaltung von Wasser und Anlagerung von vier Atomen Wasserstoff das Amin:

das Isoxazolin aber ohne Wasser abzuspalten den Amidoalkohol:

liefern müssen.

Entgegen den früheren Angaben von Wirth und mir²⁾

²⁾ Monatsh. f. Chem. 1904; Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 731 (1904).

zeigte es sich bei Abänderung der Versuchsbedingungen, dass sich auch der Körper vom Schmelzp. 78° reduciren lässt. Sowohl durch Natriumamalgam in essigsaurer Lösung, als auch durch Natrium und Alkohol gelang es, Wasserstoff an die Verbindung anzulagern. Die Analyse des Chlorhydrats des Reductionsproductes stimmte auf Formel I, und deshalb halte ich es für das Wahrscheinlichste, dass das Einwirkungsproduct von Dypnon auf eine alkalische Lösung von Hydroxylamin das Antioxim des Dypnons ist. Diese Auffassung wird noch dadurch gestützt, dass das Dypnonoxim vom Schmelzp. 134° , unter analogen Bedingungen reducirt wie sein Isomeres, ein Amin von derselben Zusammensetzung liefert, wie der Körper vom Schmelzp. 78° .

Zuweilen entstanden bei der Reduction beider Oxime Amine, die bei fast gleicher Zusammensetzung (entsprechend Formel I) einigen Reagentien, wie Goldchlorid, Pikrinsäure u. a., gegenüber kleine Unterschiede zeigten. Zuerst dachte ich, dass die Verschiedenheit durch optische Isomerie bedingt wäre, da das Amin (I) zwei asymmetrische Kohlenstoffatome enthält. Indessen gelang es bisher weder direct, noch durch Spaltungsversuche mit Rechtsweinsäure, optische Activität nachzuweisen. Die etwas abweichenden Reactionen waren wohl dadurch bedingt, dass das eine Amin mit kleinen Mengen des ungesättigten Amins: $C_6H_5.C(CH_3):CH.CH(NH_2).C_6H_5$ verunreinigt war, worauf denn auch der etwas höhere Kohlenstoffgehalt der betreffenden Amine hinwies.

Um zu sehen, wie die Verhältnisse bei dem analog constituirten Benzalacetophenon liegen, veranlasste ich Herrn Raab bereits vor mehr als zwei Jahren die Einwirkung von Hydroxylamin auf dieses Keton zu studiren.

Es sind in der Literatur bereits verschiedene Producte der Reaction von Benzalacetophenon auf Hydroxylamin beschrieben. Da sich aber nach privater Mittheilung Herr Professor Rupe die Aufklärung dieser Verhältnisse vorbehalten hat, verzichtete

ich auf die Weiterführung dieser Untersuchung und veröffentliche nur das, was mit Rücksicht auf die obige Untersuchung von Interesse ist.

Lässt man Hydroxylamin unter analogen Bedingungen wie beim Dypnon auf Benzalacetophenon einwirken, so entstehen unter Wasserabspaltung Körper von ähnlichen Eigenschaften. In alkalischer Lösung bildet sich eine Verbindung vom Schmelzpunkt 75° , in saurer eine, die nach vorherigem Sintern bei 116° schmilzt. Beide Körper sind in ihrem Verhalten den Dypnonoximen ähnlich und zwar so, dass die Verbindung vom Schmelzp. 116° dem Dypnonoxim vom Schmelzp. 134° gleicht, die vom Schmelzp. 75° dem bei 78° schmelzenden Dypnonoxim analog ist.

Auch hier war das niedriger schmelzende Oxim bei weitem reactionsträger als sein Isomeres vom höheren Schmelzpunkt. So gelang die Beckmann'sche Umlagerung glatt nur mit dem höher schmelzenden Oxim und führte zu Zimmtsäureanilid. Das Benzalacetophenonoxim vom Schmelzp. 116° ist somit ein Synoxim. Leichter als bei den Dypnonoximen gelang es Herrn Ruppenthal die entsprechenden Einwirkungsproducte von Hydroxylamin auf Benzalacetophenon zu reduciren. Unter Abspaltung von Wasser und Anlagerung von vier Atomen Wasserstoff entstanden aus beiden Benzalacetophenonoximen Amine, welche durchaus identische Eigenschaften hatten. Darum erscheint mir auch hier die Annahme am meisten Berechtigung zu haben, dass die oben erwähnten Reactionsproducte von Benzalacetophenon und Hydroxylamin Oxime sind, denen im Sinne der Hantzsch-Werner'schen Theorie folgende Configuration zukommt:

Experimenteller Theil.

Reduction des Anti-dyponoxims, Schmelzp. 78°.

(In Gemeinschaft mit Herrn Ruppenthal.)

a. Mit Natriumamalgam in essigsaurer Lösung.

5 g Oxim wurden in 150 ccm Alkohol gelöst und die Lösung mit 30 ccm Eisessig versetzt. Unter Erwärmen auf dem Wasserbade kamen 400 g 2¹/₂-procentiges Natriumamalgam in kleinen Mengen, im Laufe eines halben Tages, hinzu. Nach beendeter Reaction wurde die Flüssigkeit vom Quecksilber abgegossen, mit 50 ccm concentrirter Salzsäure versetzt und der Alkohol auf dem Wasserbade abdestillirt. Der Rückstand wurde nach Zusatz von Wasser ausgeäthert und damit unverändertes Oxim entfernt. Die wässrige Flüssigkeit schied auf Zusatz von viel Alkali ein gelbes Oel ab, das durch Ausäthern getrennt und dann wieder vom Aether befreit wurde. Mit Salzsäure erstarrte es zu einer weissen Krystallmasse, die sich durch Umkrystallisiren aus verdünnter Salzsäure reinigen liess. Es entstanden so Nadelchen vom Schmelzp. 226°.

b. Durch Reduction des Dyponoxims vom Schmelzp. 48° mit *Natrium und Alkohol* wurde das gleiche Chlorhydrat in wesentlich besserer Ausbeute erhalten.

10 g Oxim in 250 ccm absolutem Alkohol gelöst, wurden auf dem Wasserbade unter Rückfluss gekocht und allmählich mit 30 g Natrium versetzt. Nachdem alles aufgelöst und noch eine Stunde lang erhitzt war, wurde mit concentrirter Salzsäure angesäuert und der Alkohol abdestillirt. Aus dem mit Wasser versetzten Rückstande liessen sich noch kleine Mengen unveränderten Oxims ausäthern. Die wässrige Flüssigkeit schied, in oben angegebener Weise behandelt, die Base ab, die in das Chlorhydrat übergeführt und so durch Umkrystallisiren gereinigt wurde. Die Ausbeute betrug 70—80 pC.

- I. 0,1688 g gaben 0,4566 CO₂ und 0,1100 H₂O.
 0,1840 g „ 8,8 ccm Stickgas bei 19° und 741 mm Druck.
 II. 0,1644 g „ 0,4425 CO₂ und 0,1062 H₂O.
 0,1732 g „ 8,4 ccm Stickgas bei 21° und 739 mm Druck.
 0,2543 g „ 0,1368 AgCl.

	Berechnet für		Gefunden	
	C ₁₆ H ₁₉ N.HCl	C ₁₆ H ₁₉ ON.HCl	I.	II.
C	73,42	69,19	73,77	73,42
H	7,65	7,20	7,35	7,18
N	5,35	5,04	5,36	5,38
Cl	13,58	12,79	—	13,08

Ohne Zweifel stimmen diese Analysen am besten auf die Formel C₁₆H₁₉N.HCl, das ist aber:

Als das Dynponoxim vom Schmelzp. 134° in gleicher Weise reducirt wurde, entstand nach beiden Methoden ein dem vorigen durchaus ähnliches Chlorhydrat vom Schmelzp. 228°. Gereinigt gab es bei der Analyse folgende Resultate:

- I. 0,1502 g gaben 0,4045 CO₂ und 0,1076 H₂O.
 0,1529 g „ 7,4 ccm Stickgas bei 21° und 739 mm Druck.
 II. 0,1475 g „ 0,3964 CO₂ und 0,1077 H₂O.
 0,1564 g „ 7,5 ccm Stickgas bei 19° und 741 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden	
	C ₁₆ H ₁₉ N.HCl	I.	II.
C	73,42	73,45	73,30
H	7,65	8,03	8,18
N	5,35	5,37	5,38

Die aus beiden Oximen erhaltenen salzsauren Salze zeigen die gleiche Krystallform und gleiche Löslichkeit in verdünnter Salzsäure. Eine Lösung von 0,2 g in 10 ccm Wasser gelöst gab folgende Reactionen:

1) Mit *Platinchlorid* einen weisslichgelben Niederschlag, der sich beim Erwärmen auflöst und beim Erkalten in gelben Nadeln auskrystallisirt.

2) Mit *Goldchlorid* und Salzsäure einen gelben Niederschlag, der ebenfalls beim Erhitzen in Lösung geht und nach dem Abkühlen auskrystallisiert.

3) Mit *Pikrinsäure* einen rein gelben Niederschlag.

4) Mit *Quecksilberchlorid* einen weissen, in Nadeln krystallisirenden Niederschlag.

Oxalsaures Salz der Base. Concentrirte Lösungen von 2,2 g Chlorhydrat mit 1 g Oxalsäure wurden einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und dann erkalten gelassen. Der abgeschiedene Krystallbrei wurde nach dem Absaugen aus Wasser öfters umkrystallisiert. Das Salz bildet feine Nadelchen und schmilzt bei 136° . Die Analyse stimmte auf ein saures Oxalat: $C_{16}H_{19}N.C_2O_4H_2$. (Gefunden $N = 4,33$; berechnet $N = 4,44$).

Das gleiche Salz entstand, als die freie Base mit überschüssiger Oxalsäure behandelt wurde.

Pikrat der Base. 2 g salzsaure Base in 10 ccm Wasser gelöst, mit überschüssiger kalt gesättigter Pikrinsäurelösung versetzt und erwärmt, schieden nach dem Erkalten eine gelbe Masse aus, die mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert wurde. Gelbe Nadeln vom Schmelzp. 187° . Die Analyse ergab, dass ein Mol. Pikrinsäure mit ein Mol. Base zusammengetreten war: $C_{16}H_{19}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$. (Gefunden $N = 12,78$; berechnet $N = 12,33$.)

Chloroplatinat der Base. 2 g Chlorhydrat in 10 ccm Wasser gelöst wurden mit drei Tropfen concentrirter Salzsäure und überschüssiger Platinchlorwasserstoffsäure versetzt. Der entstehende gelbe Niederschlag liess sich aus Wasser umkrystallisiren und zeigte gereinigt den Schmelzp. 195° . Die Analyse erwies ein normal zusammengesetztes Salz: $(C_{16}H_{19}N)_2H_2PtCl_6$. (Gefunden $Pt = 22,57$; berechnet $Pt = 22,65$; 0,1077 g hinterliessen 0,0243 Pt.)

Weinsaures Salz. Als wir das Chlorhydrat der Base in üblicher Weise mit d-Weinsäure behandelten, wurde keine

wesentliche Menge Tartrat rein erhalten. Wir erwärmten deshalb die freie Base mit einer fünfprocentigen Weinsäurelösung und erhielten so einen Krystallbrei, der abgesaugt und aus Wasser öfters umkrystallisirt in weisse Nadelchen vom Schmelzpunkt 234° überging. Die Analyse stimmte auf das saure Salz.

0,1365 g gaben 0,3199 CO_2 und 0,0802 H_2O

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{16}\text{H}_{19}\text{N} \cdot \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	
C	64,0	63,91
H	6,7	6,6

Als das Salz mit Natronlauge zerlegt, die Base wieder in das Chlorhydrat verwandelt und dieses in wässriger Lösung im Polarisationsapparat untersucht wurde, zeigte sich keine Activität.

Oxime des Benzalacetophenons.

(In Gemeinschaft mit den Herren Raab und Ruppenthal.)

Benzalacetophenon wurde aus Acetophenon, Benzaldehyd und zehnprocentiger Natronlauge nach der Vorschrift von Claisen³⁾ dargestellt.

1) *Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzalacetophenon in alkalischer Lösung* (Raab). 10 g Benzalacetophenon wurden in 30 ccm Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 6 g salzsaurem Hydroxylamin und 10 g Aetzkali in Alkohol versetzt. Nachdem eine Stunde unter Rückfluss gekocht worden war, wurde der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt und ausgeäthert. Die ätherische Lösung hinterliess nach dem Verdampfen einen Rückstand, der aus Alkohol krystallisirt weisse Nadeln vom Schmelzp. 75° lieferte. Die Analyse stimmte auf das Oxim des Benzalacetophenons.

³⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 657.

0,2258 g gaben 13,5 ccm Stickgas bei 20° und 731 mm Druck.
 0,1419 g „ 0,4182 CO₂ und 0,0781 H₂O.

	Berechnet für C ₁₅ H ₁₃ ON	Gefunden
C	80,70	80,38
H	5,80	6,17
N	6,30	6,59

Das Anti-benzalacetophenonoxim ist in kaltem Benzol, Essigäther, Chloroform und Schwefelkohlenstoff momentan, in Aether und Eisessig in der Kälte leicht löslich. Alkohol und Ligroin nehmen in der Kälte eine mässige Menge, in der Wärme viel auf. Die zwei letzteren Lösungsmittel können zum Umkrystallisiren verwendet werden. Bei einem Versuche, dies Oxim nach Beckmann's Methoden umzulagern, wurde das Ausgangsmaterial zurückgewonnen.

Reduction dieses Oxims (Ruppenthal). 10 g Oxim vom Schmelzpt. 75° wurden in 250 ccm absolutem Alkohol gelöst und 20 g Natrium in kleinen Stücken in die siedende Lösung allmählich eingetragen. Nachdem noch einige Zeit im Sieden erhalten war, wurde concentrirte Salzsäure bis zur sauren Reaction zugefügt und dann der Alkohol abdestillirt. Der Rückstand wurde mit Wasser aufgenommen und ausgeäthert, um unverändertes Oxim zu entfernen. Dann schieden wir aus der wässrigen Flüssigkeit die Base mit Alkali ab, zogen sie mit Aether aus und verwandelten sie mit concentrirter Salzsäure in das Chlorhydrat. Es entstand eine weisse Krystallmasse, die aus verdünnter wässriger Salzsäure (1:2) umkrystallisirt wurde. Nach zweimaligem Umkrystallisiren lag der Schmelzpunkt bei 195°.

- I. 0,1831 g gaben 0,4861 CO₂ und 0,1216 H₂O.
 0,1850 g „ 9,3 ccm Stickgas bei 18° und 744 mm Druck.
 II. 0,1830 g „ 0,4873 CO₂ und 0,1281 H₂O.
 0,1665 g „ 8,3 ccm Stickgas bei 20° und 743 mm Druck.
 0,2638 g „ 0,1523 AgCl.

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_{15}H_{17}N.HCl$	$C_{15}H_{16}N.HCl$	I.	II.
C	72,73	73,32	72,41	72,61
H	7,27	6,52	7,44	7,85
N	5,66	5,70	5,69	5,59
Cl	14,34	14,46	—	14,27

Die Analyse stimmt somit auf die Formel $C_{15}H_{17}N.HCl$,

Das Chlorhydrat des 1,3-Diphenylpropylamins-(1) bildet lange, farblose Nadelchen und ist in kaltem Wasser ziemlich schwer, in heissem leichter löslich. Die mässig concentrirte, wässrige Lösung giebt mit Platinchlorid eine hellorange, mit Goldchlorid eine hellgelbe, mit Quecksilberchlorid eine weisse Fällung. Das Pikrat ist hellgelb und in Wasser schwer löslich.

Pikrat der Base. 1 g salzsaures Salz wurde in heissem Wasser gelöst und mit einer heissen Lösung von Pikrinsäure versetzt. Die entstehende Trübung wird durch Alkohol gerade zum Verschwinden gebracht. Beim Erkalten scheidet sich das Pikrat in langen Nadeln oder Blättchen ab. Nach öfterem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol schmilzt es bei 155° . Die Analyse stimmte auf das normale Pikrat, $C_{15}H_{17}N.C_6H_2(NO_2)_3OH$. (Gefunden $N = 12,8$; berechnet $N = 12,73$; 0,1643 g gaben 18,7 ccm Stickgas bei 19° und 743 mm Druck.)

Chloroplatinat der Base. Durch Vermischen concentrirter Lösungen des Chlorhydrats der Base mit überschüssiger Platinchlorwasserstoffsäure entsteht ein gelbes Chloroplatinat von der normalen Zusammensetzung $(C_{15}H_{17}N)_2H_2PtCl_6$. (Gefunden $Pt = 23,82$; berechnet $Pt = 23,4$; 0,1562 g hinterliessen 0,0372 Pt.)

Weinsaures Salz des 1,3-Diphenylpropylamins-(1). Die freie Base wurde mit einer concentrirten wässrigen Lösung von

d-Weinsäure kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten erstarrte die Lösung zu einer festen, weissen Krystallmasse, die abgesaugt und aus Wasser mehrmals umkrystallisirt wurde. Weisse Nadeln; Schmelzp. 168° .

0,1470 g gaben 0,3398 CO_2 und 0,0843 H_2O .

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N.C}_4\text{H}_6\text{O}_6$	
C	63,16	63,04
H	6,37	6,43

Es liegt somit das saure weinsaure Salz der Base vor. Da die Base ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, so war es möglich, dass an die Weinsäure eine optisch active Componente der ursprünglich inactiven Base gebunden war. Darum wurde das weinsaure Salz in die Componenten zerlegt, die Base in das Chlorhydrat verwandelt und dieses im Polarisationsapparate untersucht; es war inactiv. Ebenso konnte bei einer ätherischen Lösung der freien Base eine Drehung der Polarisationssebene nicht constatirt werden.

2. Einwirkung einer alkoholischen Lösung von salzsaurem Hydroxylamin auf Benzalacetophenon (Raab).

20 g Benzalacetophenon und 13 g salzsaures Hydroxylamin wurden in 400 g absolutem Alkohol unter Zusatz von einem Tropfen Salzsäure acht Stunden lang auf dem Wasserbade unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde der Rückstand mit viel Wasser geschüttelt, mit Aether aufgenommen und die ätherische Lösung vom Aether befreit. Es hinterbleibt eine zähflüssige Masse, die allmählich erstarrt. Die so erhaltene Krystallmasse wurde aus Alkohol umkrystallisirt. Nach öfterem Krystallisiren schmilzt die Substanz constant bei $115-116^{\circ}$, unter vorherigem Sintern. Auch hier stimmte die Analyse auf Benzalacetophenonoxim.

0,1950 g gaben 0,5770 CO_2 und 0,1114 H_2O .

0,3057 g „ 17,7 ccm Stickgas bei 21° und 730 mm Druck.

	Berechnet für $C_{15}H_{13}ON$	Gefunden
C	80,70	80,70
H	5,80	6,40
N	6,30	6,34

Das Syn-benzalacetophenonoxim löst sich in kaltem Aether, Benzol, Essigäther, Chloroform, Aceton und Schwefelkohlenstoff momentan, in Alkohol in der Kälte leicht auf. Zum Umkrystallisieren verwendet man verdünnten Alkohol oder Lignoïn, in welchem es in der Kälte schwer, in der Wärme leichter löslich ist.

Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure geht dies Oxim leicht in das isomere vom Schmelzp. 75° über.

Chlorhydrat des Oxims vom Schmelzpunkt 116° (Raab). Während das Anti-oxim nicht in ein Chlorhydrat übergeführt werden konnte, gelang es leicht das Syn-Isomere in ein solches zu verwandeln, als wir es in absolutem Aether lösten und trockne Salzsäure einleiteten. Der weisse, nadel-förmige Niederschlag wurde sofort abgesaugt, über Kalk und Schwefelsäure im Vacuum getrocknet und analysirt.

0,1996 g gaben 0,1070 AgCl.

	Berechnet für	Gefunden
Cl	13,9	13,4

Phenylcyanatadditionsproduct des Syn-benzalacetophenon-oxims. 1,2 g Oxim werden in 5 ccm trockenem Benzol gelöst und mit 0,6 g Phenylcyanat versetzt. Nach gelindem Erwärmen und darauf folgendem Abkühlen scheiden sich weisse, nadel-förmige Krystalle aus, die in Alkohol und Aether schwer löslich sind und sich aus Benzol oder Gasolin umkrystallisiren lassen. Der Schmelzpunkt wurde bei 165° gefunden.

0,1540 g gaben 0,4370 CO_2 und 0,0780 H_2O .

0,1670 g „ 12,6 ccm Stickgas bei 25° und 743 mm Druck.

	Berechnet für $C_{22}H_{18}O_2N_2$	Gefunden
C	77,2	77,3
H	5,3	5,6
N	8,2	8,2

Die Analyse stimmt somit auf das erwartete Urethan.

Acetylderivat des Syn-benzalacetophenonoxims. Es wurde mit Essigsäureanhydrid und einem Tropfen concentrirter Schwefelsäure in der üblichen Weise bereitet, krystallisirte aus Benzol-Ligroin in weissen Kryställchen und schmolz bei 135°.

0,1340 g gaben 0,3755 CO₂ und 0,0740 H₂O.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₇ H ₁₅ O ₂ N	
C	77,0	76,4
H	5,7	6,1

Reduction des Oxims vom Schmelzpunkt 116° (Ruppen-thal). 10 g Oxim wurden in 250 ccm absolutem Alkohol gelöst und auf dem Wasserbade am Rückflusskühler mit 20 g Natrium in üblicher Weise reducirt. Nachdem die Reaktionsmasse, wie oben angegeben, vom unveränderten Oxim befreit war, wurde die Base abgeschieden und in das Chlorhydrat verwandelt. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren schmolz es bei 192°.

0,2376 g gaben 0,6319 CO₂ und 0,1612 H₂O.

0,1385 g „ 7 ccm Stickgas bei 19° und 749 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	C ₁₅ H ₁₇ N.HCl	
C	72,73	72,53
H	7,27	7,60

Das Chlorhydrat dieser Base war in allen Eigenschaften identisch mit dem Reductionsproducte des Benzalacetophenons vom Schmelzp. 75°. Sowohl Krystallform, Löslichkeit, wie chemische Reactionen stimmten genau mit jenem überein.

Umlagerung des Oxims vom Schmelzpunkt 116° nach Beckmann's Methode (Raab). 2 g Oxim wurden in 2 ccm absolutem Aether gelöst und unter guter Kühlung 3 g Phosphorpentachlorid allmählich eingetragen. Zuerst scheidet sich weisses Chlorhydrat des Oxims ab, das auf Zusatz von mehr Phosphorpentachlorid in ein eigelbes Umlagerungsproduct übergeht. Zuletzt verschwindet das Phosphorpentachlorid nicht mehr und dann ist die Umlagerung vollzogen. Nach einigem Stehen oder

kurzem Erwärmen versetzt man die Reaktionsmasse mit Eiswasser, hebt die ätherische Lösung ab, wäscht sie mit Wasser und trocknet sie. Beim Verdunsten giebt sie einen weisslichen Rückstand, der sich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiren liess. So entstanden weisse, nadelförmige Krystalle. Schmelzpunkt 153° . Das gleiche Product entstand bei der Umlagerung nach der Methode von Werner und Piquet⁴⁾.

0,1748 g gaben 0,5220 CO_2 und 0,0980 H_2O .

0,1405 g „ 8,1 ccm Stickgas bei 23° und 737 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{ON}$	
C	80,7	81,3
H	5,8	6,2
N	6,3	6,2

Es ist also eine dem Benzalacetophenonoxim isomere Verbindung entstanden. Durch die Tafel'sche Reaction der schwefelsauren Lösung mit Bichromat konnte leicht erkannt werden, dass ein Anilid vorliegt. Bei normalem Verlaufe der Umlagerung müsste das Anilid der Zimmtsäure entstanden sein und in der That zeigte der umgelagerte Körper beim Vergleich mit dem aus Zimmtsäurechlorid und Anilin dargestellten Producte in Schmelzpunkt, Krystallform und sonstigen Eigenschaften völlige Identität. Als 1 g Anilid mit 5 ccm concentrirter Salzsäure im Einschlussrohre vier Stunden auf 150° erhitzt wurde, war es in Zimmtsäure und salzsaures Anilin gespalten, die durch ihre wichtigsten Eigenschaften identificirt wurden.

⁴⁾ Ber. d. deutsch. chem. Ges. **37**, 4295 (1904).