und dabei lassen sich nun in äusserst geringer Ausbeute Anflüge einer weissen, krystallinischen Substanz sammeln, welche gegen 140° schmelzen. Diese Substanz, welche bei der Analyse einen Chlorgehalt von 49 % (48,93 %) finden liess, ist aber ihren Eigenschaften nach kein gechlortes Oxychinolin, da sie in Alkalien unlöslich ist. — Wahrscheinlich ist sie ein Produkt tiefer gehender Zersetzung, und werden darüber erst weitere Untersuchungen entscheiden können.

Jedenfalls ist soviel sicher, dass mittelst Chhlorphosphor aus der o-Oxychinolinsulfonsäure das dem o-ana β -Tribrom-o-oxychinolin entsprechende Trichlorprodukt nicht in analoger Weise wie die Bromverbindung gebildet wird. Es bestätigt sich damit von Neuem die schon wiederholt betonte Thatsache, dass die dem Brom so ausserordentlich leicht zugängliche β -Stellung des Chinolinkernes dem Chlor gegenüber diese Zugänglichkeit in so geringem Grade zeigt, dass das β -Chlorchinolin u. s. w. auf dem Wege der directen Substitution nach den gewöhnlichen Methoden bis heute nicht erhalten werden konnte.

Freiburg i./B., October 1896.

CLXX. Oxime fettaromatischer Ketone mit kohlenstoffreichem Alkyl.

Ein Beitrag zur Frage nach der sogen. Stereochemie des Stickstoffs;

von

Ad. Claus und H. Häfelin.¹⁾

In der zweiten Auflage seines Buches „Die Lagerung der Atome im Raum“ hat van't Hoff zur Begründung der Hypothese von der Stereochemie des Stickstoffs (S. 127) den Satz vorangestellt:

„es habe sich herausgestellt, dass ganz allgemein Isomerie auftritt, wenn die an den Kohlenstoff (des Oximrestes: $C=NOH$) gebundenen Gruppen verschieden sind, . . .“

¹⁾ Hermann Häfelin, Inaug.-Dissertat. Freiburg i. B. 1896.

Meinen, gegen den Inhalt dieses Satzes geltend gemachten Einwand, dass dieses thatsächlich nicht zutreffend sei, da factisch, wenn die eine Gruppe aromatischer, die andere dagegen fetter Natur ist, bisher immer nur eine Oximform beobachtet werden konnte, lehnte van't Hoff ab mit dem Bemerkten, dass, wenn eben auch nicht in allen Fällen die zwei, theoretisch zu erwartenden Isomeren dargestellt werden könnten, und daher nicht in allen Fällen bekannt wären, dadurch seine Ueberzeugung von der Richtigkeit des angeführten Satzes nicht im geringsten irritirt würde: dann ginge eben durch intramolekulare Umlagerung die eine Form sogleich wieder in die andere beständigere über und bei den einfachsten Gliedern dieser Oxime, wie z. B. bei dem Phenylmethylketoxim, erscheine ihm diese Umlagerung durch die Beweglichkeit der kleineren Reste (wie Methyl, Aethyl etc.) so sehr begünstigt, dass bei ihnen die eine Form ganz fehle.

Meiner, darauf in diesem Journal¹⁾ veröffentlichten Entgegnung, dass diese Auffassung van't Hoff's doch wohl nicht der wirklichen Sachlage entsprechen kann, da es sich nicht um vereinzelte Beispiele von solchen, nur in einer Form auftretenden, fettaromatischen Ketoximen (etwa nur um die „einfachsten Glieder“) handelt, sondern vielmehr alle bis jetzt untersuchten Glieder dieser ganzen Klasse von fettaromatischen Ketoximen und darunter auch solche mit grösserem Fettrest (z. B. mit dem Isobutylrest) immer nur in einer Form erhalten werden, — ist von Seiten van't Hoff's eine Antwort bisher nicht geworden. Aus welchem Grund? Ob van't Hoff sich inzwischen zu meiner Ansicht bekehrt hat? Ich weiss es nicht. Für alle Fälle habe ich einstweilen in der damals angekündigten²⁾ Richtung das Studium dieser Oxime wieder aufgenommen und zunächst in Gemeinschaft mit Hrn. Häfelin die Untersuchung einiger gemischter Ketoxime, welche sich von der Stearinsäure, resp. von der Palmitinsäure ableiten und also die fetten Reste, $C_{17}H_{35}$, resp. $C_{15}H_{31}$ enthalten, ausgeführt.

Die Synthese von gemischten Ketonen aus aromatischen Kohlenwasserstoffen und den Chloriden der beiden genannten

¹⁾ Dies. Journ. [2] 50, 567 ff.

²⁾ Das, S. 572 Anm.

Fettsäuren ist zuerst von Fr. Krafft¹⁾ vor etwa 10 Jahren vollzogen worden. Die Oxime dieser Ketone aber sind noch kaum bekannt, wenigstens findet sich bis jetzt nur ein solches Oxim in unserer Literatur vor: Es ist dieses das Palmito-Toluonoxim, das von Schrömbgens²⁾ in Krafft's Laboratorium dargestellt, bisher nur in seiner Dissertation aufgeführt ist, ohne jedoch einer besonderen Untersuchung unterzogen zu sein. Wir kommen auf dasselbe weiter unten noch einmal zurück.

Im Uebrigen sind wir für unsere Oximuntersuchungen zunächst von den im Folgenden beschriebenen Ketonen ausgegangen, welche bisher noch nicht dargestellt waren.

I. m-Xylyl-Heptadecylketon:
(4)-Stearo-m-Xylon)

Zur Darstellung werden 2 Gew.-Theile m-Xylol mit 1 Gew.-Theil Stearylchlorid³⁾ gemischt und dazu in einem durch Chlorcalcium-Verschluss vor dem Zutritt von Feuchtigkeit geschützten Kolben allmählich 1 Theil Aluminiumchlorid gegeben. Im Anfang thut man gut, die Einwirkung durch Eiskühlung zu mässigen, bald aber wird dieselbe so träge, dass zu ihrer Unterstützung Sonnenlicht erwünscht wird, und nach etwa 12 Stunden, wenn unter öfterem Umschütteln alles Aluminiumchlorid eingetragen ist, beginnt man langsam auf dem Wasserbad zu erwärmen, steigert die Temperatur allmählich auf 100° und erhält hierbei so lange, bis die Entwicklung von Salzsäuregas beendet ist. — Nach dem Erkalten wird die Reaktionsmasse in mit Eis gekühlte, starkverdünnte Salzsäure langsam und vorsichtig eingetragen (sonst tritt leicht Verharzung neben Abscheidung von Stearinsäure ein); der nicht gelöste Rückstand

¹⁾ Ber. 19, 2982 ff; 21, 2266 ff.

²⁾ Schrömbgens, Inaug.-Dissert., Heidelberg 1891.

³⁾ Nach Krafft's Vorschrift, Ber. 17, 1378 ff., dargestellt. Blendeweisse, krystallinische Masse, Schmelzp. 23°.

wird mit Wasser ausgewaschen und sodann mit Aether aufgenommen. Aus der ätherischen, mit Chlorcalcium getrockneten Lösung hinterbleibt nach dem Abdestilliren des Aethers als Rückstand ein Gemenge von Keton, Stearinsäure und Xylol. Um aus diesem Gemisch das reine Keton zu gewinnen, bleibt kein anderer Weg, als fractionirte Destillation im Vacuum. Bei einem Druck von 15 Mm. destillirt die Stearinsäure bei 215° , während unter dem gleichen Druck das Keton zwischen 260° — 280° übergeht. — Das so direct erhaltene, noch rohe Stearyl-m-xylol erscheint noch etwas gelb gefärbt und besitzt heiss einen fettartigen Geruch, während es kalt — wie alle diese Ketone — ohne Geruch ist. Durch event. mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt, bildet das

m-Xylyl-Heptadecylketon weisse, fettglänzende Blättchen, welche bei 39° schmelzen. Beim Erkalten dehnt sich die geschmolzene Masse aus: eine Eigenschaft, welche diese Ketone sämmtlich theilen. — In Aether, Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Eisessig u. s. w. ist die Verbindung leicht löslich, in Wasser unlöslich und bei der Oxydation mit verdünnter Salpetersäure (1,15 spec. Gew.) liefert sie (2.4)-Dimethylbenzoësäure vom Schmelzp. 126° (m-Xylyl-(4)-carbonsäure).

	Berechnet für $C_{28}H_{44}O$:	Gefunden:
C	84,91	84,70 %
H	11,56	11,83 „

Stearo-m-Xylon-Oxim:

Die Darstellung dieses Oxims, wie der Oxime dieser Klasse Ketone allgemein, bietet einige bemerkenswerthe Schwierigkeiten, einmal insofern diese Ketone in verdünntem Alkohol nur wenig löslich sind und darum die Oximirung, wenn in der Kälte überhaupt, ohne mehr oder weniger starkes Erwärmen der Reactionsflüssigkeiten nur sehr langsam erfolgt, und anderer-

seits weil diese Ketoxime der höheren Fettsäuren von wässrigen Alkalien, selbst von concentrirteren Laugen nicht gelöst werden und damit die sonst gewöhnlich angewandte, bequeme Trennungsmethode, um die Oxime von unverändertem Keton zu befreien, im Stiche lässt. — Man muss daher die Oximierung so durchzuführen suchen, dass alles Keton vollständig umgesetzt ist; und nach mancherlei Versuchen haben wir besonders in dieser Beziehung das folgende Verfahren praktisch gefunden.

Auf 1 Mol. Keton kommen zuvörderst 2 Mol. Hydroxylaminchlorhydrat und 1 Mol. Natriumcarbonat zur Reaction, und zwar werden zur Lösung des Ketons je 20 Grm. absoluter Alkohol pro Gramm Keton genommen, das Hydroxylaminsalz wird in der geringst möglichen Menge Wasser gelöst und die wasserfreie Soda wird trocken als feines Pulver zugegeben. Das ganze Gemisch wird sodann in einem locker bedeckten Kölbchen auf dem Wasserbade gelinde erhitzt, so dass die Kohlensäureentwicklung nur langsam erfolgt und die Flüssigkeit kaum siedet. Nach etwa 3 Stunden wird noch einmal die gleiche Menge Hydroxylaminchlorhydrat und Soda in der gleichen Form zugesetzt und von Neuem 2—3 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt, dann ist man sicher, dass unverändertes Keton nicht mehr vorhanden ist. — Nach dem Erkalten wird die Reaktionsmasse in die genügende Menge Wasser gegossen und das Ganze bei niederer Temperatur stehen gelassen, bis das abgeschiedene Oel sich in feste Krystallkrusten verwandelt hat. Diese werden abgesaugt, nach dem Zerkleinern gut ausgewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Immer aber scheidet sich das Oxim zuerst wieder als Oel ab, das dann erst nach längerem oder kürzerem Stehen, am besten in einem kühlen Raum, fest wird und zu mehr oder weniger zusammenhängenden Krusten erstarrt, in denen wohl kleine, körnige, rundliche Aggregate, aber keine ausgesprochenen Krystallformen zu unterscheiden oder zu erkennen sind. — Der Schmelzpunkt der festen Substanz ist 45° und bei allen anderen, in verschiedener Weise abgeänderten Darstellungen wurde immer das gleiche Oel erhalten, das allmählich zu denselben, bei 45° schmelzenden, warzigen Aggregaten erstarrt. — In den für Oxime gewöhnlichen, indifferenten Lösungsmitteln ist die Verbindung in normaler Weise löslich, dagegen löst sie sich, wie

schon erwähnt, ebenso wenig, wie in Wasser, auch in Alkalien. Das ist als eine auffallende Eigenschaft zu betonen, die jedenfalls aus den Aciditätsverhältnissen der Stearinsäure herzuleiten ist. — Eine freiwillige Zersetzung unter Entwicklung rother Dämpfe haben wir bei diesem Keton nicht beobachtet. — Die hydrolytische Aufspaltung des Oxims unter Rückbildung von Hydroxylamin und Keton gelingt quantitativ beim Erhitzen mit der etwa 8fachen Menge concentrirter Salzsäure im Rohr auf 125°–130°. Die erhaltene salzsaure Lösung zeigt ihren Gehalt an regenerirtem Hydroxylamin durch starke Reduction alkalischer Kupferoxydlösungen an, während die aus der erkalteten Salzsäurelösung abfiltrirten Krystalle den Schmelzpunkt des reinen m-Xyl-yl-Heptadecylketons 39° ergaben.

Eine Stickstoffbestimmung des Oxims ergab folgendes Resultat.

	Berechnet für $C_{26}H_{45}NO$:	Gefunden:
N	3,62	3,80 %.

Was die sogenannte Beckmann'sche Umlagerung unseres Oxims anbelangt, so haben wir dieselbe zunächst für die feste Verbindung vom Schmelzp. 45° nach den beiden üblichen Methoden, sowohl mit Chlorphosphor, wie mit Schwefelsäure (nach der Vorschrift von Claus¹⁾) wiederholt ausgeführt. Nach beiden Methoden erfolgt die Umlagerung ausschliesslich im Sinne der Bildung von:

Diese Verbindung haben wir zu ihrer Identificirung auch direct aus Stearylchlorid und m-Xylidin dargestellt: Aus dem Reactionsprodukt von 1 Mol. Chlorid auf 2 Mol. Xylidin, beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure, zunächst als Oel abgeschieden, bildet dieselbe beim Umkrystallisiren aus Alkohol eine weiche, fast gallertartig erscheinende, krystallinische Masse,

¹⁾ Dies. Journ. [2] 45, 386.

die beim Trocknen zu einem farblosen Pulver mit dem Schmelzpunkt 95° zerfällt.

Auch die aus dem Oxim bei den Reactionen mit Chlorphosphor, resp. mit Schwefelsäure erhaltenen Umlagerungsprodukte zeigten beim Umkrystallisiren aus Alkohol das gleiche Verhalten, und wenn der Schmelzpunkt dieser Präparate auch nicht scharf, sondern meistens von 84° — 94° schwankend gefunden wurde, so rührt das davon her, dass diese Produkte sich nicht so leicht ganz vollständig von geringen Mengen Verunreinigungen befreien lassen, die aus der bei der Umlagerung wohl kaum vollkommen zu vermeidenden Verseifung kleiner Mengen des Umlagerungsproduktes herrühren. Jedenfalls liefert das Letztere bei seiner Verseifung, die durch concentrirte Salzsäure im Rohr beim Erhitzen auf 150° etwa in 3 Stunden, beim Erhitzen auf 180° etwa in 1 Stunde bewirkt wird, keine Spur einer anderen Säure ausser Stearinsäure und keine Spur eines anderen Amins ausser dem m-Xylidin (CH_3 , CH_3 , NH_2 : 1, 3, 4). Und damit ist denn absolut einwandfrei festgestellt, dass das oben beschriebene feste, bei 45° schmelzende Oxim eine einheitliche Form ist.

Wie erwähnt, tritt aber dieses bei 45° schmelzende reine Oxim beim Umkrystallisiren aus Alkohol regelmässig zunächst in Form eines Oeles auf, das stets einige, event. längere Zeit braucht, um wieder in den festen¹⁾ Zustand zurückzukehren, und a priori wird man danach nicht ohne Weiteres die Annahme ablehnen können, dass in dieser flüssigen Form eine zweite eigene Modification des Oxims zu erblicken sei, dass also eine Isomerie vorliege. — Um dieser Frage, so weit sie von chemischer Bedeutung ist, näher zu treten, haben wir auch mit der noch flüssigen Form des gereinigten Oxims wiederholt die Umlagerung nach beiden Methoden ausgeführt, ohne jedoch jemals auch nur spurenweise ein abweichendes Resultat gegenüber den Versuchen mit dem festen Präparat, d. h. ein anderes Umlagerungsprodukt als Stearyl-Xylid, resp. Stearinsäure und m-Xylidin, constatiren zu können.

¹⁾ Zunächst sind diese Krusten noch weich und schmelzen schon bei Handwärme, nach einiger Zeit aber werden sie härter und bröckelig und zeigen nun den Schmelzp. 45° .

Für diese beiden Formen unseres Oxims könnte danach höchstens noch an das Vorhandensein physikalischer Isomerie gedacht werden: eine Isomerie im Sinne der sogenannten Stereochemie ist für dieselbe ausgeschlossen. — Wollte man also in letzterem Sinn den Glauben noch festhalten, dass doch eine zweite stereochemisch-isomere Modification unseres Oxims existirte, so könnte dieselbe nur noch in den flüssigen Rohprodukten zu suchen sein, wie sie direct aus den verschiedenen Oximirungs-Reactionen hervorgehen; und da die Erwartung, diese zweite Modification aus der gereinigten festen Verbindung durch Umlagerung zu erhalten, durch unsere Erfahrungen widerlegt ist, so müsste auch zunächst auf die Hoffnung, eine solche zweite Modification überhaupt zu isoliren, verzichtet werden. Dürften unsere Versuche doch zur Genüge gelehrt haben, dass, wenn das Oxim unter bestimmten Umständen bei seiner Bildung wirklich in einer isomeren Configuration(?) auftreten könnte, diese beim Reinigen und Umkrystallisiren verschwindet, wenigstens in dem gereinigten Präparat jedenfalls nicht mehr vorhanden ist, und man müsste es sich daher vor der Hand damit genügen lassen, den Nachweis dieser unbeständigen Modification auf indirectem Weg zu führen. Dazu aber ist ein durchaus sicheres und sehr scharfes Mittel in dem Umstand geboten, dass diese zweite Configuration bei der Beckmann'schen Umlagerung im Gegensatz zu der Reaction des beständigen, festen Präparates nicht Stearyl-Xylid, sondern Xyloyl-Heptadecylimid, resp. als Verseifungsprodukt derselben Xylylcarbonsäure und Heptadecylamin ergeben würde, so dass sich das Vorhandensein der geringsten Menge einer solchen stereoisomeren Modification durch das Auftreten einer entsprechenden Menge Xylylcarbonsäure unter den Verseifungsprodukten der Beckmann'schen Umlagerung kenntlich machen müsste.

In dieser Erwägung haben wir die Rohprodukte verschiedener Versuche, bei denen die Oximierung unter verschiedenen Umständen, zum Theil recht langsam und bei möglichst gelinder Temperatur ausgeführt wurde, direct zur Untersuchung gebracht, aber auch nicht einmal nur eine Spur von Xylylcarbonsäure auffinden können.

II. Phenyl-Heptadecylketon:
(Stearo-Phenon.)

Dieses bisher noch nicht beschriebene Keton wird nach der angegebenen Darstellungsmethode leicht in guter Ausbeute erhalten. Zu bemerken ist, dass bei der Destillation des getrockneten rohen Condensationsproduktes im Vacuum ein Theil des Benzols auffallend fest zurückgehalten wird, so dass die letzten Mengen Benzol unter 15 Mm. Druck erst bei 180° entweichen. Das Keton selbst geht unter dem gleichen Druck von 250°—270° über und wird nach dem Fractioniren und Umkrystallisiren aus Alkohol in schneeweissen, wenig glänzenden, kleinen Krystallblättchen erhalten, die die für Ketone normalen Löslichkeitsverhältnisse zeigen und bei 59° schmelzen.

	Berechnet für $C_{24}H_{40}O$:	Gefunden:
C	88,72	83,58 %
H	11,62	11,80 „

Stearo-Phenon-Oxim:

Wird, nach der angegebenen Vorschrift dargestellt, in krustigen Aggregaten erhalten, und bildet, aus Alkohol umkrystallisirt, farblose, blumenkohlartige Wäzchen oder auch kleine Blättchen. Schmelzpt. 53°.

	Berechnet für $C_{24}H_{41}NO$:	Gefunden:
C	3,89	4,1 %

Auch dieses Oxim haben wir als reines Präparat sowohl, wie in den verschiedensten Stadien der Reinigung und auch direct als rohes Produkt der Oximierung der Umlagerung, theils mit Chlorphosphor, theils mit Schwefelsäure unterzogen. Immer verlief die Reaction nur in dem einen Sinn, dass das

schon lange bekannte, bereits von Pebal durch Erhitzen von Stearinsäure und Anilin dargestellte

Stearinsäure-Anilid: $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N} \begin{matrix} \text{H} \\ \diagup \\ \text{CO} \cdot \text{C}_{17}\text{H}_{35} \end{matrix}$, gebildet wird. Farblose Nadelchen vom Schmelzp. 93° .

Eine Spur von Benzoëssäure, auf deren event. Auffindung gerade diese Versuche speciell angelegt waren, konnte in keinem Fall unter den Verseifungsprodukten der Umlagerung nachgewiesen werden.

III. p-Xylyl-Heptadecylketon:
(2)-Stearo-p-Xylon.

Wegen des höheren Preises des p-Xylols wurden für die Darstellung dieses Ketons andere Verhältnisse gewählt. Es bewährte sich, auf 50 Grm. Stearylchlorid nur 25 Grm. p-Xylol und, zuerst unter Eiskühlung, nach und nach 45 Grm. Aluminiumchlorid einzutragen. Im Uebrigen wurde ganz, wie oben beschrieben, verfahren. Das p-Xylyl-Heptadecylketon geht unter 15 Mm. Druck von 260° — 280° über und bildet nach dem Reinigen durch Umkrystallisiren aus Alkohol schöne, glänzende, farblose Krystallblättchen, welche bei 57° schmelzen.

	Berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{44}\text{O}$:	Gefunden:
C	84,91	84,69 $\frac{0}{10}$
H	11,56	11,69 „

(2)-Stearo-p-Xylonoxim:

Nach der angegebenen Vorschrift dargestellt, wird dieses Oxim stets zunächst als Oel erhalten, das oft erst nach längerer

Zeit fest wird und zu farblosen, körnigen Aggregaten erstarrt, deren Schmelzp. 50° ist.

	Berechnet für $C_{26}H_{45}NO$:	Gefunden:
N	3,62	3,84 %.

Bei der Beckmann'schen Umlagerung reagiert auch dieses Oxim, mag man es, in welchem Stadium seiner Reinigung man will, untersuchen, immer und ausschliesslich im Sinne der Bildung von Stearinsäure und p-Xylidin. — Von p-Xylyl-carbonsäure konnte nie eine Spur aufgefunden werden.

Endlich haben wir noch von dem bereits bekannten p-Tolyl-Heptadecylketon oder (4)-Stearo-Toluon, das uns Hr. Prof. Krafft in einem prachtvollen Präparate aus seiner Sammlung zur Verfügung stellte, das

dargestellt. — Dasselbe krystallisiert aus Alkohol in farblosen, glänzenden Nadelchen, welche bei 64° schmelzen.

	Berechnet für $C_{26}H_{49}NO$:	Gefunden:
N	3,75	3,80 %.

Auch mit diesem Oxim gelingt es nicht, eine andere Umlagerung als die zu Stearyl-p-toluid zu erreichen.

Wie schon Eingangs erwähnt, ist von hierhergehörigen Oximen eines bereits früher von Schrömbgens dargestellt und in seiner Dissertation erwähnt. Es ist das Oxim des gegenwärtig auch im Handel zu habenden p-Tolyl-Pentadecylketons oder (4)-Palmito-Toluons, das wir von Kahlbaum bezogen.

(4)-Palmito-Toluonoxim:

Von Schrömbgens ist die Oximierung etwas anders ausgeführt, indem er namentlich eine viel geringere Menge Alkohol anwendet und zur Beendigung der Reaction 3 Tage erhitzt. Uns erscheint die Methode mit viel Alkohol (20 Grm. pro 1 Grm. Keton) vortheilhafter, schon allein weil die Beendigung der Reaction in einem Tage erreicht wird. — Uebrigens entsteht nach beiden Methoden das nämliche, einheitliche Produkt, das roh oder rein bei der Beckmann'schen Umlagerung — sei es mit Chlorphosphor, sei es mit Schwefelsäure — stets nur Palmityl-p-toluid liefert, und wonach besonders geforscht wurde, unter den Verseifungsprodukten der Umlagerung niemals auch nur Spuren von Toluylsäure aufzufinden gestattete. — Wir haben, um dieses mit aller Bestimmtheit zu constatiren, in den verschiedenen Versuchen das erhaltene Umlagerungsprodukt nicht erst zu reinigen versucht, sondern die ganze Reactionsmasse der Verseifung unterworfen und nun durch Destillation mit Wasserdampf in saurer Lösung auf flüchtige organische Säure geprüft. — Daher bleiben die näheren Angaben über das Palmityl-p-Toluid etc. noch vorbehalten.

Das Palmito-Toluonoxim krystallisirt aus Alkohol in farblosen, glänzenden Nadelchen, die bei 60° schmelzen, also bemerkenswerther Weise denselben Schmelzpunkt, wie das Palmito-Toluon haben.

Berechnet für $C_{18}H_{39}NO$:
N 4,05

Gefunden:
4,29 %.

IV. Mesityl-Pentadecylketon:
(Palmito-Mesiton)

Da die Einwirkung des Aluminiumchlorids in diesem Falle eine ziemlich energische ist, so zeigte es sich vortheilhaft, die

Menge des Kohlenwasserstoffs nicht zu sehr zu beschränken; als günstig können wir das folgende Verhältniss der Ingredientien empfehlen: 50 Grm. Mesitylen, 50 Grm. Palmitylchlorid und 25 Grm. Aluminiumchlorid. — Die Reactionsmasse nimmt zunächst eine schön carmoisinrothe Farbe an, die am dritten Tag schliesslich nach dem Erwärmen auf dem Wasserbad in Braunroth übergeht. — Bei der fractionirten Destillation der abgeschiedenen und getrockneten Reactionsmasse im Vacuumapparat geht das Keton unter 15 Mm. Druck etwa bei 280° über. Beim Umkrystallisiren aus Alkohol bildet es weisse, glänzende Blättchen, die bei 35° schmelzen. — Die Analyse des so gewonnenen Präparats ergab folgendes Resultat;

	Berechnet für $C_{25}H_{42}O$:	Gefunden:
C	83,80	83,71 %
H	11,73	11,81 „ .

In vollständiger Uebereinstimmung mit dem, was für alle bis jetzt bekannten Ketone, welche einen Mesitylrest enthalten, beobachtet worden ist, haben die von uns angestellten Versuche ergeben, dass auch das Palmito-Mesiton nicht im Stande ist, sich mit Hydroxylamin unter Bildung eines Oxims umzusetzen.

Obgleich nun mit den im Vorstehenden beschriebenen Untersuchungen wohl zweifellos festgestellt ist, dass auch die Oxime derjenigen gemischten fettaromatischen Ketone, welche einen so kohlenstoffreichen (so grossen) Alkylrest, wie $C_{15}H_{31}$ und $C_{17}H_{35}$, enthalten, ebenfalls nur je in einer einzigen Form existiren, und zwar gleichfalls in der Form, welche bei der sogen. Beckmann'schen Umlagerung stets in das Fettsäure-Anilid übergeht, — so möchte ich doch fast befürchten, dass die Frage nach den Isomerieverhältnissen der Oxime als damit für die ganze Klasse der fettaromatischen Ketone erledigt am Ende doch noch nicht anerkannt werden dürfte. Denn ebenso gut, wie man den Satz aufgestellt hat, dass in den ersten Gliedern der fettaromatischen Ketoxime die kleinen Alkylreste, wie z. B. im Methylphenylketoxim der Methylrest, durch ihre Beweglichkeit(?) die Ursache bildeten, dass immer nur die beständige der beiden stereoïseren Formen in Erscheinung träte, die andere labile Form dagegen nicht bestehen bleibe

ich daher mit dem zunächst nicht zu schwierig zugänglichem Material die betreffenden Untersuchungen in Angriff genommen.

Zum Schluss seien noch die im Vorstehenden beschriebenen Verbindungen mit den zugehörigen physikalischen Constanten kurz zusammengestellt.

	Keton		Ketoxim
	Schmelzp.	Siedep.	Schmelzp.
Heptadecyl-Phenyl . .	59°	260°	58°
Heptadecyl-Tolyl . . .	67°	278°	64°
Heptadecyl-m-Xylol .	39°	270°	45°
Heptadecyl-p-Xylol .	57°	275°	50°
Pentadecyl-Tolyl . . .	60°	262°	60°
Pentadecyl-Mesityl . .	35°	280°	existirt nicht.

Freiburg i. B., Oktober 1896.

XLXXI. Zur Oximreaction des Benzylidenacetophenons;

von

Ad. Claus.

(Vorläufige Mittheilung.)

Soweit bis jetzt über diesen Gegenstand Angaben vorliegen, existirt das Oxim des Cinnamo-Phenons nach den Untersuchungen von Rupe und Schneider¹⁾ in einer Modification, deren Schmelzp. zu 107°—108° bestimmt ist, während Goldschmidt²⁾ zwei Modificationen dieses Oxims, und zwar die eine mit dem Schmelzp. 68°, die andere bei 140° schmelzend, beschreibt.

Wenn man, wie das heute wohl nicht mehr zu vermeiden ist, für die zwei Modificationen, in denen die Oxime der asymmetrischen aromatischen Ketone auftreten, Strukturverschiedenheit anerkennt und die Erklärung dieser Erscheinung

¹⁾ Ber. 28, 965.

²⁾ Das. S. 986.