

JUSTUS LIEBIG'S ANNALEN DER CHEMIE.

252. Band.

Untersuchungen aus dem chemischen Universitäts-Laboratorium von W. Ostwald in Leipzig.

Zur Umlagerung der Oximidoverbindungen.

Mitgetheilt von *Ernst Beckmann*.

E r s t e A b h a n d l u n g :

Ueber die Oxime von p-Chlorbenzophenon, p-Tolylphenylketon, Phenanthrenchinon (Monoxim *) und Diphenylketon;

von *Paul Wegerhoff*.

(Eingelaufen den 23. März 1889.)

Bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Benzophenonoxim $(C_6H_5)_2C=NOH$ entsteht, wie *E. Beckmann* jüngst gezeigt hat**), statt des erwarteten Chlorides $(C_6H_5)_2C=NCl$ das diesem isomere Benzanilidimidchlorid $C_6H_5CCl=NC_6H_5$. Letzteres setzt sich mit Wasser leicht um zu Benzanilid, welches seinerseits dem Benzophenonoxim isomer ist. Somit erscheint als Resultat der vereinigten Wirkung genannter Agentien auf das Oxim eine intramoleculare Umlagerung desselben.

Weitere Untersuchungen *Beckmann's* ***) haben auch für einige andere Ketoxime eine solche Atomverschiebung nachgewiesen, sowie eine fernere Anzahl Mittel, dieselbe herbeizuführen, kennen gelehrt. In erster Linie kommen in Be-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 2355.

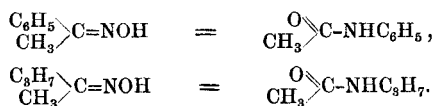
) Dasselbst **19, 988.

***) Dasselbst **20**, 1507, 2580.

tracht wasserfreie Salzsäure und concentrirte Schwefelsäure. Weniger zur Umlagerung geeignet, weil nicht so glatt wirkend, erweisen sich Acetylchlorid, Eisessig und Essigsäureanhydrid. Die Ursachen, welche die Ueberführung der Oxime in die ihnen isomeren Verbindungen veranlassen, entziehen sich noch unserer Kenntniss. Erst eingehendere Studien über den Umfang der Umlagerungsreaction werden dieselbe erschliessen. Zu diesen einen Beitrag zu liefern, war der Zweck der in Folgendem niedergelegten Experimentaluntersuchungen, welche auf Veranlassung des Herrn Dr. Beckmann unternommen wurden.

Die Zahl der bisher in Untersuchung gezogenen Oxime ist eine verhältnissmässig geringe.

Beckmann hat (a. a. O.) ausser dem bereits erwähnten Benzophenonoxim noch Methylphenylketoxim, sowie Methyl-n-propylketoxim auf ihre Fähigkeit zur Umlagerung hin geprüft. Seine Versuche liefern den Nachweis, dass beide Oxime in der durch nachstehende Schemata ausgedrückten Weise umgelagert werden können :



Ferner haben Beckmann und Mehrländer^{*)} aus dem Linksmenthonoxim durch Phosphorpentachlorid und Wasser ein isomeres Product von nicht näher festgestellter Constitution erhalten.

Auch andere Forscher haben gelegentlich Umlagerungen dieser Art beobachtet.

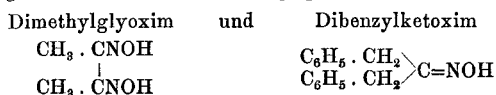
So Goldschmidt und Kisser^{**)} bei der Einwirkung

^{*)} E. Beckmann, Untersuchungen in der Camphergruppe; diese Annalen **250** ff.; sowie Inauguraldissertation von Mehrländer, Leipzig 1887.

^{**) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 2078, sowie Inauguraldissertation von Kisser, Zürich 1887.}

von Schwefelsäure auf Carvoxim. Die Constitution des entstandenen Körpers ist gleichfalls noch unermittelt.

Von V. Meyer und Warrington*) ist bei Versuchen zur Darstellung der Acetylder von Ketoximen der Uebergang von Diisopropylketoxim in das Isopropylamid der Isobuttersäure festgestellt worden. Schliesslich hat Rattner**) beim Studium des Verhaltens von Isopropylphenylketoxim zu Acetylchlorid das Auftreten von basischen Producten — offenbar Umlagerungsproducten — bemerkt, deren Natur leider nicht aufgeklärt worden ist. Dagegen konnten



nicht umgelagert werden***).

Meine Untersuchungen erstrecken sich auf die Oxime des p-Chlorbenzophenons, p-Tolylphenylketons, Phenanthrenchinons, Diphenylketons und einiger Abkömmlinge des letzteren.

Bei den beiden zuerst genannten Oximen sollte der Einfluss von Substituenten in den Ketonradicalen — hier von Chlor und der Methylgruppe — auf das Verhalten bei der Umlagerung festgestellt werden. Die übrigen boten ein besonderes Interesse für ihre Untersuchung dadurch, dass sich in ihnen die Oximidogruppe an einem sechs- bzw. fünfgliedrigen Kohlenstoffring befindet. Das Phenanthrenchinonmonoxim ist ausserdem ein Diketonderivat.

Umlagerung des p-Chlorbenzophenonoxims.

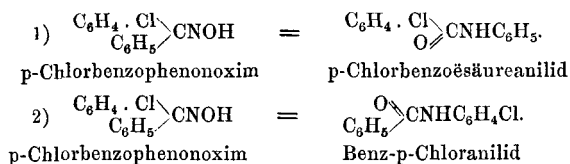
Während das Benzophenonoxim infolge der Gleichheit beider in ihm enthaltenen Ketonradicale stets nur *ein* Um-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 500.

**) Inauguraldissertation von Rattner, Göttingen 1888.

***). Vergl. K. Auwers und V. Meyer, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 3528, bzw. Rattner (a. a. O.).

lagerungsproduct, das Benzanilid zu geben vermag, war beim p-Chlorbenzophenonoxim eine doppelte Möglichkeit der Umlagerung vorhanden, je nachdem eine Wanderung des substituirten oder des nichtsubstituirtten Phenylrestes an das Stickstoffatom vor sich ging. Nachstehende Gleichungen werden dies zur Anschauung bringen.



Diese beiden Prozesse konnten neben einander verlaufen oder sich gegenseitig ausschließen. Hierüber sollte das Experiment entscheiden.

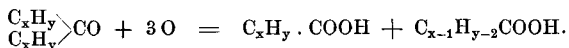
Hinsichtlich des durch die zweite Gleichung dargestellten Vorganges will ich noch auf einen Umstand aufmerksam machen, der allgemein bei der Umlagerung aromatischer oder gemischter Ketoxime, die in den Benzolkernen substituiert sind, hervortreten kann. Es erscheint nämlich nicht unmöglich, daß die Bindung des an den Stickstoff gewanderten Radicals in einer anderen Stellung zum Substituenten erfolgt, als welche dieser vorher im ursprünglichen Oxim, dem Carbonylkohlenstoff gegenüber, inne hatte.

Wenn ein solcher Fall auch nicht oft — nur bei Anwesenheit bestimmter substituierender Gruppen — eintreten wird, so verdient er doch Berücksichtigung.

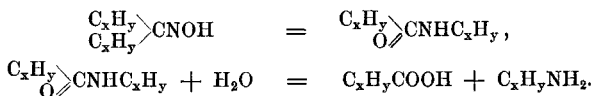
Ganz besonders muß der erörterte Punkt in Betracht gezogen werden, wenn man mit Hilfe der in Rede stehenden Umlagerungen auf die Constitution der den Oximen zu Grunde liegenden Ketone einen Schluß ziehen will. Beckmann*) hat schon angedeutet, in welcher Art dies geschehen kann.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 2583.

Einen Einblick in die Zusammensetzung von Ketonen kann man bekanntlich durch Oxydation derselben erlangen, indem dadurch die Radicale von einander getrennt werden.



Den gleichen Zweck erreicht man durch Umlagerung der Oxime. Die entstehenden isomeren Producte lassen sich als substituirte Säureamide leicht spalten.



In den Componenten finden sich dann die Ketonradicale unverändert wieder, während bei der Oxydation stets das eine zur Säure weiter oxydirt, bezw. ganz zerstört wird.

Dies letztere tritt öfters bei aromatischen Ketonen ein, daher sich für diese die Umlagerung ihrer Oxime besonders zur Feststellung der Constitution eignet.

Ein Beispiel hierfür liefert das im Folgenden beschriebene Chlorbenzophenon. Die Stellung des Chloratoms zum Carbonyl in demselben war, wenn auch nach Analogieschlüssen vorauszusehen, doch bisher nicht bestimmt worden. Erst die Umlagerung des Oxims hat, wie aus den weiter unten angeführten Versuchen ersichtlich, das erwähnte Keton als *Paraverbindung* charakterisirt.

Darstellung des p-Chlorbenzophenons und seines Oxims.

Ein Chlorbenzophenon ist bereits vor längerer Zeit von Merz und Kollarits *) dargestellt worden und zwar durch Erhitzen eines Gemisches äquimolecularer Mengen Benzoëssäure und Chlorbenzol mit Phosphorsäureanhydrid. Es entsteht in der That auf diesem Wege in ziemlicher Quantität, wie ich mich durch Wiederholung des Versuches überzeuge.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **6**, 547.

Doch ist die Methode, da man in geschlossenen Gefäßen und bei höheren Temperaturen — 180 bis 200° — arbeiten muß, recht unbequem. Auch läßt die Ausbeute immerhin zu wünschen übrig.

Vorteilhafter gewinnt man das Keton mit Hilfe der Friedel-Krafts'schen Synthese mittelst Aluminiumchlorid. Man nehme dabei geringe Mengen, etwa 15 g Chlorbenzol und 20 g Benzoylchlorid, letzteres in kleinem Ueberschuß. Nach dem allmählich erfolgten Eintragen des Aluminiumchlorids erhitze man die Mischung noch eine Stunde zum schwachen Sieden.

Das Reactionsproduct wird dann in mit Salzsäure stark angesäuertes Wasser gegossen, das Ausgeschiedene gesammelt und seine Lösung in Aether zur Entfernung beigemengter Benzoësäure wiederholt mit Natronlauge geschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers unterwirft man das zurückbleibende, zähe Oel — zweckmäßig mehrere vereinigte Portionen auf einmal — der Destillation bei gewöhnlichem Druck. Das über 360° Uebergehende besteht zum größten Theil aus Chlorbenzophenon, welches in der Vorlage rasch erstarrt und nach dem Auspressen öfters aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt wird.

Ich erhielt auf diese Weise ein schneeweißes, in Schüppchen krystallisirendes Präparat, welches bei 77 bis 78° schmolz und mit dem von Merz und Kollarits dargestellten vom Schmelzpunkt 75,5 bis 76° identisch ist.

0,1505 g Substanz erforderten zur Fällung des Chlors 0,074 Silber, entsprechend 0,0243 Chlor.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_5COC_6H_4Cl$	
Cl	16,39	16,16.

Die Ausbeute beträgt bei diesem Verfahren etwa 40 pC. der theoretischen.

Das Keton wird leicht in sein Oxim übergeführt, wenn man es in alkoholischer Lösung nach dem Zusatz einiger

Tropfen Salzsäure mit der nöthigen Menge salzsauren Hydroxylamins kocht. Die Umsetzung ist bei Anwendung von 10 g in 2 Stunden vollendet. Beim Erkalten scheidet sich, falls nicht zuviel Lösungsmittel genommen worden war, das Oxim in compacten, farblosen Krystallen aus. Dieselben sind leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol und Chloroform, wenig in Lignoïn, unlöslich in Wasser.

Der Schmelzpunkt liegt bei 148 bis 149°.

0,249 g gaben 13,5 cbcm feuchten Stickstoff bei 751,5 mm Druck und 18°.

	Berechnet für $C_6H_5CNOH \cdot C_6H_4Cl$	Gefunden
N	6,05	6,18.

Das *salzsaure Salz* des *Oxims* scheidet sich aus seiner Lösung in ätherischer Salzsäure in kleinen, harten, ebenfalls farblosen Prismen aus, die bei 110 bis 112° unter Aufschäumen zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen.

0,3639 g Substanz brauchten 13,60 cbcm $\frac{1}{10}$ Normal-Alkalilösung; berechnet für $C_6H_4Cl \cdot CNOH \cdot C_6H_5 \cdot HCl$ 13,58 cbcm.

Umlagerung durch Phosphorpentachlorid.

Phosphorpentachlorid wirkt auf das in trockenem Aether gelöste Oxim heftig ein unter Entwicklung von Salzsäure. Wenn nach Beendigung der Reaction der Aether und das gebildete Phosphoroxychlorid abdestillirt sind, hinterbleibt ein gelblich gefärbtes Oel, welches beim Stehen über conc. Schwefelsäure im Vacuum in kurzer Zeit zu einem Magma farbloser Krystalle erstarrt. Dieselben zeigen nach wiederholtem Auspressen den Schmelzpunkt 105 bis 106°. Sie sind äußerst unbeständig. Schon der Wasserdampf der Luft spaltet Salzsäure ab.

Eine Titration der bei der Zersetzung durch Wasser frei werdenden Salzsäure liefs den entstandenen Körper als ein Chlorid von der Formel $C_{13}H_9Cl_2N$ erscheinen.

0,523 g Substanz gebrauchten 20,50 cbcm $\frac{1}{10}$ Normal-Alkali; berechnet für $C_{13}H_9Cl_2N$ 20,92 cbcm.

Das bei der Umsetzung mit Natronlauge neben Chlor-natrium sich bildende Product schmilzt bei 193^0 und krystallisiert aus verdünntem Alkohol in prächtig silberglänzenden Blättchen. Es ist dem Chlorbenzophenonoxim isomer, also das Umlagerungsproduct desselben :

0,1846 g Substanz erforderten zur Bindung des Chlors 0,0849 Silber, entspr. 0,02793 Chlor.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_4Cl \cdot CNOH \cdot C_6H_5$	
Cl	15,34	15,13.

Ueber die Constitution gab die hydrolytische Spaltung vermittelst concentrirter Chlorwasserstoffsäure rasch Aufschluß. Als Componenten wurden erhalten : eine chlorhaltige Säure vom Schmelzpunkt 234^0 und eine chlorfreie, flüssige Base.

Erstere ist p-Chlorbenzoësäure (Schmelzpunkt nach Beilstein, Schlun *) 236 bis 237^0), letztere erweist sich durch die Chlorkalkprobe und ihr Platindoppelsalz als Anilin.

Titrirung der Säure. — 0,0919 g Säure gebrauchten 5,87 cbcm $\frac{1}{10}$ Normal-Alkali; berechnet für $C_6H_4ClCOOH$ 5,80 cbcm.

0,1043 g *Platindoppelsalz der Base* hinterliessen beim Glühen 33,4 g Platin, entspr. 32,10 pC.; berechnet für Anilinchloroplatinat 32,63.

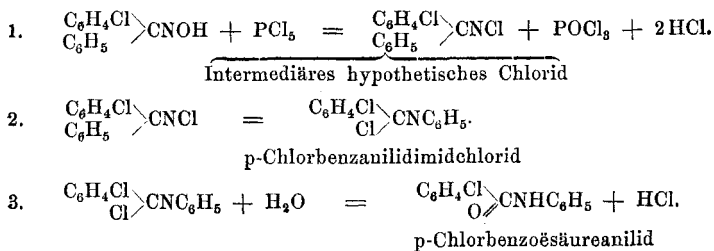
Der bei 193^0 schmelzende Körper ist folglich das *Anilid der p-Chlorbenzoësäure* $C_6H_4ClCONHC_6H_5$, dessen Schmelzpunkt nach Emmerling **) bei 194^0 liegt. Das Chlorid, aus welchem das Anilid durch Wasser entstand, ist das zugehörige Imidchlorid $C_6H_4Cl \cdot CCl=NC_6H_5$.

Das letztere entsteht bei der Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf p-Chlorbenzophenonoxim *ausschliesslich*. Ich

*) Diese Annalen **133**, 243.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **8, 880.

überzeugte mich hiervon, indem ich das bei der Reaction gebildete Oel direct, ohne es vorher erstarren zu lassen, zersetzte. Dabei resultirte nur p-Chlorbenzoësäureanilid. Somit ist die Umlagerung des Oxims lediglich im Sinne der ersten der im Eingange gegebenen Gleichungen vor sich gegangen. Specieell die successive Wirkung von Phosphorpentachlorid und Wasser stellt sich, wie folgt, dar.



Umlagerung durch Salzsäure.

Auch Salzsäure bewirkt eine leichte Umlagerung des p-Chlorbenzophenonoxims. Man operirt nach der von Beckmann angegebenen Methode *), indem man die Substanz in ihrem zehnfachen Gewicht Eisessig, welcher mit 20 pC. Essigsäureanhydrid versetzt ist, löst, unter Kühlung trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung einleitet und die Flüssigkeit dann im zugeschmolzenen Rohr erhitzt.

p-Chlorbenzophenonoxim lieferte so eine klare farblose Lösung. Dieselbe wurde 3 Stunden auf 100° erwärmt. Beim nachherigen Eingießen in Wasser fiel ein weißes Product aus. Die mikroskopische Untersuchung desselben zeigte, dafs es mehrere Körper enthielt. Durch Auslaugen mit Sodalösung, sowie fractionirte Krystallisation des bleibenden Rückstandes konnten aus dem Gemisch drei Verbindungen isolirt werden : In geringer Menge p-Chlorbenzoësäure (aus dem Sodauszug)

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 2581.

und Acetanilid, in weitaus überwiegender Quantität p-Chlorbenzoësäureanilid.

Von anderen Producten, — insbesondere von Benzoësäure und p-Chloranilin, welche hätten entstehen müssen, wenn die Umlagerung im anderen Sinne vor sich gegangen wäre — war keine Spur vorhanden. Die entstandenen kleinen Quantitäten von p-Chlorbenzoësäure und Acetanilid sind als Spaltungsproducte des p-Chlorbenzanilids, hervorgerufen durch die Einwirkung des Essigsäureanhydrids, zu betrachten. Durch länger fortgesetztes Erhitzen wird die Menge derselben bedeutend vermehrt.

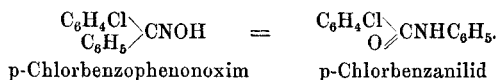
Umlagerung vermittelt concentrirter Schwefelsäure.

Concentrirte Schwefelsäure wirkt bei 100° gleichfalls auf das Oxim umlagernd ein.

Ich führte den Versuch in der Art aus, daß ich 1 Th. Oxim in 10 Th. concentrirter Schwefelsäure löste, die Lösung eine Stunde lang auf die Temperatur des kochenden Wasserbades erhitze und dann in einen großen Ueberschuß von Wasser eintrug. Die ausgeschiedene, weiße Krystallmasse wurde in derselben Weise wie beim vorigen Versuch verarbeitet. Man erhält auch hier p-Chlorbenzanilid als Umlagerungsproduct.

Das Verhalten des p-Chlorbenzophenonoxims gegen umlagernde Mittel ist sonach klargelegt.

Alle erwähnten Agentien wirken in demselben Sinne und *ausschließlich* nach *einer* Richtung, die durch das beistehende Schema ausgedrückt ist :



Das mit dem Chloratom beladene Radical bleibt mit dem Kohlenstoff verbunden. Es genügt also bereits der eine nega-

tive Substituent, um eine Lagenveränderung des mit ihm verbundenen Phenylrestes vollkommen auszuschließen.

Umlagerung des p-Tolylphenylketoxims.

Das p-Tolylphenylketoxim enthält im Gegensatz zum p-Chlorbenzophenonoxim einen positiven Substituenten, das Methyl. Grade dieser Umstand liefs dem Verlauf der Umlagerung mit besonderem Interesse entgegensehen.

Darstellung und Eigenschaften des Oxims.

Das p-Tolylphenylketoxim wird aus seinem zugehörigen Keton, dem p-Tolylphenylketon, welches ich aus Benzoylchlorid und Toluol mit Hülfe von Aluminiumchlorid darstellte, leicht in der üblichen Weise erhalten.

Es krystallisirt aus wässerigem Alkohol in langen, farblosen Nadeln, die bei 140° schmelzen, in Alkohol, Aether, Benzol, sowie Chloroform leicht löslich, in Wasser dagegen unlöslich sind.

Bemerkenswerth ist seine verhältnißmäfsig geringe Beständigkeit. Beim Liegen an der Luft verflüssigt es sich allmählich unter Ausstofsung salpetriger Dämpfe zu einem gelblich gefärbten Oel, aus welchem sich nach längerer Zeit Prismen des zurückgebildeten Ketons ausscheiden.

Eine analoge Zersetzung hat Beckmann*) beim Benzophenonoxim beobachtet. Eine Erklärung derselben ist bis jetzt noch nicht gefunden. Jedenfalls spielt der in der Luft enthaltene Wasserdampf eine Rolle dabei, denn als ich dafür Sorge trug, dafs nur trockene Luft zum Oxim gelangen konnte, blieb die Zersetzung aus. Auch bei Luftabschlufs aufbewahrt, bleibt das Oxim unverändert.

Die salzsaure Verbindung desselben scheidet sich beim

*) Zeitschrift für physikalische Chemie 2, 723.

Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung des Oxims zunächst als Oel aus, das in einem Ueberschuß von Säure sich wieder auflöst. Aus dieser Lösung krystallisiren bei langsamem Verdunsten dicke, wohlausgebildete Prismen vom Schmelzpunkt 108 bis 110°. Durch Wasser und Alkohol werden dieselben zersetzt.

0,5298 g gebrauchten zur Bindung des Chlors 0,2366 Silber, entspr.
0,07991 HCl oder 14,68 pC.; berechnet für $C_6H_5 \cdot CNOH \cdot C_7H_7 \cdot HCl$
14,74.

Umlagerung durch Phosphorpentachlorid.

Zur Umlagerung des p-Tolylphenylketoxims verfuhr ich in derselben Weise, wie ausführlicher schon beim Chlorbenzophenonoxim beschrieben ist.

Das resultirende, stark chlorhaltige Oel konnte nicht zum Erstarren gebracht werden. Ich verzichtete daher auf die Isolirung eines Chlorids und zersetzte vielmehr das ganze Reactionsproduct mit wässrigem Alkohol.

Hierbei wurden nach einmaligem Umkrystallisiren gleich rein erscheinende, silberglänzende Nadeln vom Schmelzpunkt 137 bis 138° erhalten. Nach der Analyse ist der Körper dem Oxim isomer.

0,2191 g Substanz gaben 12,75 cbcm feuchten Stickstoff bei
764,3 mm Druck und 20°, entspr. 6,78 pC. N; berechnet 6,64.

Durch sein Verhalten gegen concentrirte Salzsäure charakterisirte sich derselbe als *p-Toluylsäureanilid* (Schmelzpunkt nach Fischli*) 139°. Ich erhielt bei der Spaltung durch genanntes Agens p-Toluylsäure und Anilin.

Die erstere, aus Wasser in Nadeln krystallisirend, zeigte den Schmelzpunkt 180°, den auch Fischli (a. a. O.) angiebt; für ihr Silbersalz wurde die Zusammensetzung des toluylsauren Silbers gefunden.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **12**, 615.

Ag-Bestimmung im Silbersalz.

0,1988 g hinterliessen beim Glühen 0,0881 metallisches Silber, entspr. 44,32 pC.; berechnet 44,44.

Titirung der Säure. — 0,2206 g gebrauchten 16,30 cbcm $\frac{1}{10}$ Normal-Natronlauge; berechnet für $C_6H_4CH_3COOH$ 16,22 cbcm.

Zu einem fernerem Nachweis der p-Toluylsäure benutzte ich ihre Ueberführbarkeit in Terephtalsäure.

Mit Hilfe von Chromsäuregemisch konnte die Oxydation unschwer bewerkstelligt werden. Die Terephtalsäure liess sich leicht erkennen, sowohl an ihrer amorphen Beschaffenheit und ihrer Unlöslichkeit in Aether, als besonders an der charakteristischen Eigenschaft, ohne vorher zu schmelzen, in höherer Temperatur zu sublimiren.

Das durch die Spaltung entstandene Anilin führte ich in das in Nadeln krystallisirende Platindoppelsalz über.

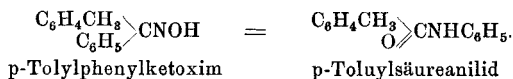
0,0858 g *Platinsalz* hinterliessen beim Glühen 0,0273 metallisches Platin, entspr. 31,81 pC.; berechnet für $(C_6H_5NH_2HCl)_2PtCl_4$ 32,63.

Aufser dem erwähnten Anilid konnte ein anderes Product nicht nachgewiesen werden.

Umlagerung vermittelt Salzsäure und conc. Schwefelsäure.

Unter den bei den analogen Versuchen mit Chlorbenzophenonoxim angegebenen Bedingungen wirken Salzsäure und conc. Schwefelsäure ebenfalls umlagernd auf p-Tolylphenylketoxim ein. Die Reactionsproducte wurden in derselben Weise wie dort aufgearbeitet. Es resultirte dabei ausschliesslich p-Toluylsäureanilid nebst geringen Mengen von dessen Spaltungsproducten.

Nach den vorstehenden Versuchsergebnissen entspricht das Verhalten des Oxims völlig demjenigen des p-Chlorbenzophenonoxims. Die Umlagerung geht im Sinne der folgenden Gleichung vor sich und zwar gleichfalls ausschliesslich :



Dies Resultat ist bemerkenswerth, indem es den gleichen Einfluss zweier so verschiedener Substituenten, wie des negativen Chloratoms und der stark positiven Methylgruppe, auf die Umlagerung feststellt.

In beiden betrachteten Oximen wandert somit das nicht substituirte, in vorliegenden Fällen kleinere Radical an den Stickstoff. Die bisher untersuchten Oximidoderivate von Ketonen mit ungleichen Radicalen, z. B. Acetophenonoxim und Methyl-n-Propylketoxim, verhielten sich grade umgekehrt. Bei ihnen war es der grössere Rest, der sich vom Kohlenstoff löslöste und zum Stickstoff wanderte.

Die Absicht, ein triphenylirtes Acetophenon, das β -Benzpinakolin, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$, in den Bereich der in Rede stehenden Untersuchungen zu ziehen, scheiterte an der Unmöglichkeit, diese Verbindung in ein Oxim überzuführen.

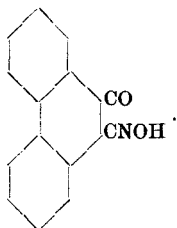
Das Keton, welches ich nach den Angaben von Thörner und Zincke*) darstellte, reagirt in keiner Weise, weder mit freiem, noch mit salzsaurem Hydroxylamin. Dies Verhalten des β -Benzpinakolins sei besonders hervorgehoben. Damit stellt sich dasselbe, falls die angeführte Formel seiner wahren Constitution entspricht, in die Reihe derjenigen Ketone, in welchen das Carbonylsauerstoffatom in Folge specifischer Einflüsse von Substituenten — hier der drei Phenylreste — sich nicht durch die Oximidogruppe ersetzen läßt.

Umlagerung des Phenanthrenchinonmonoxims.

Das weiterhin untersuchte Phenanthrenchinonmonoxim bot einmal besonderes Interesse als Derivat eines Diketons, sodann

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10**, 1473.

aber, weil seine Isonitrogruppe an ein Kohlenstoffatom eines sechsgliedrigen Ringes gebunden ist, wie aus nachstehendem Schema erhellt :



Somit lag die Frage vor, ob umlagernde Mittel im Stande seien, eine Sprengung dieses Ringes zu bewirken.

Das *Phenanthrenchinonmonoxim* läßt sich nach H. Goldschmidt*) leicht erhalten durch Kochen einer alkoholischen Lösung des Chinons mit der theoretischen Menge salzsauren Hydroxylamins. Es krystallisirt in goldgelben, bei 158° schmelzenden Nadeln.

Ergänzend zu den bereits von Goldschmidt gemachten Angaben der Eigenschaften desselben will ich bemerken, daß seine salzsaure Verbindung ziegelroth gefärbt ist und sich durch ihre grofse Unbeständigkeit auszeichnet. Schon an der Luft geht sie unter Abgabe von Salzsäure wieder in das gelbe Oxim über.

Umlagerung durch Salzsäure.

Dieselbe wurde in der üblichen Weise ausgeführt. Vorübergehend schied sich beim Einleiten des Salzsäuregases das Chlorhydrat des Oxims aus. Schließlic resultirte eine klare, rothgelbe Lösung, die nun im geschlossenen Rohr auf 100° erhitzt wurde.

Hierdurch trat — selbst nach zehnstündigem Verweilen im kochenden Wasserbade — aufer einer theilweisen Acety-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 2178.

lirung keine weitere Veränderung des Oxims ein. Erst dreistündiges Erhitzen auf 130 bis 140° führte eine Umwandlung herbei. Aeußerlich gab sich dieselbe durch Dunkelfärbung der im übrigen noch klaren Flüssigkeit und Ausscheidung einer kleinen Menge nahezu farbloser Nadeln zu erkennen.

Nachdem der Röhreninhalt in Wasser gegossen und die zur Neutralisation der Säure genügende Menge von Natriumdicarbonat hinzugegeben ist, saugt man die ausgeschiedene, schwach bräunliche Krystallmasse mittelst der Pumpe scharf ab und löst sie hierauf in siedendem absolutem Alkohol. Die nach dem völligen Erkalten der filtrirten Lösung ausgefallenen, unter dem Mikroskop einheitlich erscheinenden Krystalle werden wiederholt, gleichfalls aus absolutem Alkohol, in welchem sie schwer löslich sind, umkrystallisirt — vortheilhaft unter jedesmaligem Zusatz von etwas gereinigter Thierkohle — bis dieselben entfärbt sind. Man erhält so die Substanz in farblosen, fast centimeterlangen, bei 217° schmelzenden Nadeln, die sich in Wasser und Aether nicht lösen.

Aus der bei der ersten Krystallisation resultirenden Mutterlauge kann noch ein zweites, leichter lösliches Product gewonnen werden, wenn man dieselbe nach dem Versetzen mit dem halben Volumen Wasser stark einengt und dann der freiwilligen Verdunstung überläßt. Es scheiden sich allmählich große, glänzende Prismen vom Schmelzpunkt 92° ab. In Wasser unlöslich, werden dieselben von verdünnter Kalilauge in der Kälte nach einiger Zeit aufgenommen. Aus der Lösung fällt auf Säurezusatz der Körper vom Schmelzpunkt 217° nieder. Nebenher läßt sich in derselben Essigsäure nachweisen. Somit charakterisiren sich die bei 92° schmelzenden Prismen als ein Acetylderivat des Körpers vom Schmelzpunkt 217°.

Außer diesen beiden Reactionsproducten konnte ein anderes in faßbarer Quantität nicht aufgefunden werden.

Insbesondere war keine Spur unveränderten Oxims mehr vorhanden. Auch von dessen etwa durch die Salzsäure bewirkten Spaltungsproducten, Phenanthrenchinon und Hydroxylamin, war nichts zu bemerken.

Was die Mengenverhältnisse betrifft, in denen die erwähnten Körper auftreten, so entstehen unter Befolgung der angegebenen Bedingungen bei Anwendung von 10 g Oxim 40 bis 50 pC. des letzteren an Nadeln vom Schmelzpunkt 217° und 20 bis 30 pC. an Prismen vom Schmelzpunkt 92° , im ganzen also höchstens 80 pC. des Ausgangsmaterials.

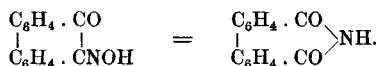
Die bei 217° schmelzende Substanz besitzt sowohl schwach basische, als auch, besonders hervortretend, saure Eigenschaften. Erstere Eigenschaft zeigt sich in der Bildung eines leicht zersetzlichen salzsauren Salzes, letztere in der Löslichkeit in selbst verdünntem Alkali; Säuren scheiden aus dieser Lösung, falls dieselbe nicht gekocht worden war, die Substanz wieder unverändert ab.

Letztere erscheint nach den Ergebnissen der Analyse dem *Phenanthrenchinonoxim isomer*, ist somit als das Umlagerungsproduct desselben zu betrachten.

- I. 0,1896 g Substanz gaben 0,0694 Wasser und 0,5206 Kohlensäure.
- II. 0,2079 g Substanz gaben 0,0783 Wasser und 0,5713 Kohlensäure.
- III. 0,2213 g Substanz gaben 12,2 cbcm feuchten Stickstoff bei 757,0 mm Druck und 18° .

	Berechnet für $C_{14}H_9O_2N$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	75,34	74,89	74,94	—
H	4,03	4,07	4,18	—
N	6,28	—	—	6,33.

Wenn die Umlagerung in normaler Weise, d. h. wie bei den bisher untersuchten Oximen vor sich gegangen war, durfte die Entstehung von *Diphenimid* vermuthet werden.



Diese Vermuthung wird durch die Eigenschaften und das Verhalten des Umlagerungsproductes bestätigt.

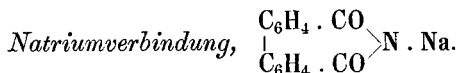
Concentrirte Salzsäure spaltet es nämlich in Diphensäure und Ammoniak. Letzteres läßt sich leicht an seinem schwer löslichen, in Octaëdern krystallisirenden Platindoppelsalz erkennen. Die Diphensäure zeigte in Uebereinstimmung mit den vorhandenen Angaben den Schmelzpunkt 228° und krystallisirte aus heissem Wasser in der ihr eigenthümlichen Krystallform rhombischer Blättchen.

0,1263 g Substanz gaben 0,320 Kohlensäure und 0,0474 Wasser.

	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{O}_{10}\text{O}_4$	Gefunden
C	69,42	69,10
H	4,13	4,17.

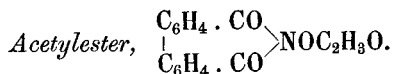
0,2002 g Substanz brauchten zur Neutralisation 16,54 cbcm $\frac{1}{10}$ Normal-Natronlauge; berechnet für Diphensäure 16,42 cbcm.

Gemäfs der für das Umlagerungsproduct angenommenen Formel bildet dieses ferner Metallverbindungen, worauf schon hingewiesen wurde, und reagirt sowohl mit Alkyljodiden als wie mit Essigsäureanhydrid. Von den auf solche Weise erhältlichen Derivaten habe ich die folgenden dargestellt.

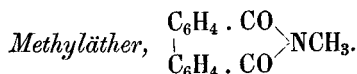


Sie fällt auf Aetherzusatz zu dem in der äquivalenten Menge alkoholischer Natronlauge gelösten Imid in Form eines weissen, krystallinischen Pulvers aus. Der Schmelzpunkt desselben liegt oberhalb 350°. Es löst sich leicht im Wasser und Alkohol. Säuren verwandeln es in Diphenimid zurück. Durch Kochen mit Wasser wird es in die weiter unten beschriebene Diphenaminsäure übergeführt. Ein *Silbersalz* entsteht als hellgelber, am Licht relativ beständiger Niederschlag

beim Vermischen einer alkoholischen Imidlösung mit einer ammoniakalischen Silberlösung.



Derselbe ist bereits erwähnt worden. Er bildet sich bei der Umlagerung als Nebenproduct in Folge der secundären Wirkung des in der Beckmann'schen Mischung enthaltenen Essigsäureanhydrids. Auch aus dem Umlagerungsproduct und Acetylchlorid läßt sich die Verbindung gewinnen. Schmelzpunkt 92°. Farblose, harte Prismen. Leicht löslich in Alkohol. Unlöslich in Wasser und Aether. Durch Behandeln mit Kalilauge tritt leicht schon in der Kälte Verseifung ein.



Die Natriumverbindung reagirt bei 150° mit Jodmethyl unter Bildung eines öligen Methyläthers. Eine Reindarstellung desselben konnte ich wegen geringer Menge Materials nicht ausführen. Dafs sich aber der Methyläther gebildet hatte, davon überzeugte ich mich durch die hydrolytische Spaltung. Es gelang mir neben Diphensäure *Methylamin* durch sein charakteristisches, in hexagonalen Tafeln krystallisirendes Platindoppelsalz nachzuweisen. Hierin liegt zugleich noch ein Beweis für die im Umlagerungsproducte enthaltene Imidgruppe. Das vertretbare Wasserstoffatom befindet sich am Stickstoff.

Versuche, ein *Nitrosoderivat* zu erhalten, führten nicht zum Ziele.

Schließlich sei noch das Verhalten des Umlagerungsproductes zu *Kalilauge* und *concentrirtem Ammoniak* erwähnt, wodurch es gleichfalls — in völliger Analogie zu den Imiden anderer zweibasischer Säuren, wie Succinimid und Phthalimid — sich als Abkömmling der Diphensäure erweist.

Wie schon angeführt, löst sich das Umlagerungsproduct

leicht in Kalilauge auf und kann aus dieser Lösung, wenn dieselbe nicht erhitzt worden ist, unverändert niedergeschlagen werden. Kocht man aber die Auflösung in Aetzkali nur einige Minuten, so scheidet sich auf Säurezusatz zur heißen Flüssigkeit zunächst nichts ab. Erst beim Erkalten fällt in farblosen Blättchen Diphenaminsäure aus.

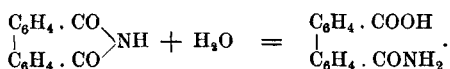
I. 0,1424 g Substanz gaben 0,0604 Wasser und 0,3620 Kohlensäure.

II. 0,2239 g Substanz gaben 11,8 ccm feuchten Stickstoff bei 757,7 mm Druck und 13,5°.

	Berechnet für $C_{14}H_{11}NO_3$	Gefunden	
		I.	II.
C	69,71	69,33	—
H	4,57	4,71	—
N	5,81	—	6,19.

0,1365 g Substanz brauchten 7,89 ccm $\frac{1}{10}$ Normal-Natronlauge; berechnet 7,85.

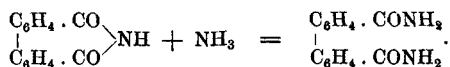
Somit erscheint es nicht zweifelhaft, daß das gebildete neue Product die zum Imid gehörige *Aminsäure*, die *Diphenaminsäure* ist und sich nach folgender Gleichung gebildet hat:



Schmelzpunkt 190 bis 191°. Leicht löslich in Alkohol und heißem Wasser. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt wird aus der Diphenaminsäure ein Molecul Wasser unter Rückbildung des Imids wieder abgespalten. Ihre Alkalisalze lösen sich ohne Ausnahme leicht in Wasser. Bei längerem Erhitzen mit Kalilauge wird sie zu Diphensäuresalz verseift.

Concentrirtes, wässriges Ammoniak wirkt auf das *Umlagerungsproduct* noch leichter ein. Bringt man beide zusammen, so scheiden sich aus der in kurzer Zeit erfolgten Lösung allmählich wasserklare, dicke, wohlausgebildete Krystalle von hexagonalem Habitus aus. Ihre Zusammen-

setzung liefs sich unschwer voraussehen; es mufste sich Diphenamid gebildet haben.



I. 0,1588 g Substanz gaben 0,0729 Wasser und 0,4062 Kohlensäure.

II. 0,1536 g Substanz gaben 16,2 cbcm feuchten Stickstoff bei 757,6 mm Druck und 23°.

	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	70,00	69,76	—
H	5,00	5,11	—
N	11,66	—	11,82.

Das *Diphenamid* schmilzt bei 211 bis 212°, wenige Grade höher erhitzt zerfällt es in Diphenimid und Ammoniak. In heifsem Wasser und in Alkohol ist es leicht löslich.

Obwohl die im Vorstehenden beschriebenen Versuche bereits keinen Zweifel mehr an der angenommenen Constitutionsformel des aus Phenanthrenchinonmonoxim erhaltenen Umlagerungsproductes aufkommen liefsen, hielt ich es doch für unerläfslich, zum Vergleich auch das letztere synthetisch darzustellen.

Eine vorläufige Mittheilung hierüber habe ich bereits an anderem Orte *) niedergelegt. In Ergänzung derselben mögen die nachstehenden Angaben über die von mir zur Gewinnung des Diphenimids und einiger seiner Derivate ein geschlagenen Methoden angeführt werden **).

Im Voraus will ich schon bemerken, dafs, wie nicht anders zu erwarten war, das synthetisch dargestellte Diphenimid

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **21**, 2355.

) Von Graebe und Aubin, die gleichzeitig mit mir das Diphenimid in Händen hatten, sind, nach dem Erscheinen meiner citirten Publication, schon Mittheilungen über dasselbe bekannt geworden. Diese Annalen **247, 257 ff. — Eine Anzahl dieser Angaben finden im Nachfolgenden eine willkommene Bestätigung.

sich mit dem durch Umlagerung erhaltenen völlig identisch erwiesen hat.

*Synthetische Darstellung des Diphenimids *).*

1) *Aus diphensaurem Ammoniak.* — Eine directe Destillation des sauren oder neutralen Ammoniaksalzes der Diphensäure führte zwar zum Ziele, doch war das Verfahren wegen der beträchtlichen Menge von Nebenproducten wenig ergiebig. Der größte Theil des Salzes dissociirt sich und es entsteht aus der zurückgebildeten Diphensäure hauptsächlich Diphenylenketon, welches sich durch sein bei 193 bis 194° schmelzendes Oxim nachweisen läßt.

Bedeutend besser wird die Ausbeute, wenn man das diphensaure Ammoniak in geschlossenen Gefäßen 5 bis 6 Stunden auf 250 bis 260° erhitzt. Dabei empfiehlt es sich, mit möglichst geringen Quantitäten zu operiren.

Zur Verarbeitung des Reactionsproductes habe ich das folgende Verfahren eingeschlagen.

Man pulverisirt die nach dem Erkalten glasig erstarrte, bräunlich aussehende Masse und zieht sie zunächst einige Male mit etwa 50procentigem Alkohol aus. Hierdurch werden die meisten Nebenproducte, einschließlic des in geringer Menge stets vorhandenen Diphenamids entfernt. Das Zurückbleibende krystallisirt man dann wiederholt aus siedendem absoluten Alkohol um, zweckmäfsig unter jedesmaligem Zusatz von etwas Blutkohle, bis die filtrirte Lösung nicht mehr gefärbt ist.

Es wurden so völlig farblose Nadeln von lebhaftem Glanz erhalten, die bei 217 bis 218° schmelzen.

I. 0,2109 g Substanz gaben 12,0 cbcm feuchten Stickstoff bei 757,6 mm Druck und 19°.

II. 0,1442 g Substanz gaben 0,0545 Wasser und 0,3978 Kohlensäure.

*) Graebe und Aubin, a. a. O.

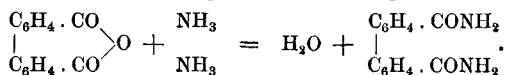
	Berechnet für $C_{14}H_9O_2N$	Gefunden	
		I.	II.
C	75,34	—	75,24
H	4,03	—	4,20
N	6,28	6,51	—

Die Ausbeute an reinem Diphenimid betragen bei dem Destillationsverfahren etwa 10 pC., bei dem andern nicht ganz 30 pC. der theoretischen Menge.

2) In bequemerer und weit ergiebigerer Weise läßt sich das Imid aus *Diphenaminsäure* darstellen, deren Gewinnung weiter unten beschrieben ist. Diese geht bei anhaltendem Erhitzen auf 200° unter Verlust von Wasser glatt in Diphenimid über. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Darstellung des Diphenamids *). — Es ist schon erwähnt worden, daß bei der Gewinnung des Diphenimids aus diphen-saurem Ammoniak ein wenig Diphenamid nebenher entsteht. Wenn die Operation bei den angegebenen Temperaturgraden und vor allem lange genug ausgeführt wurde, ist die Menge desselben sehr gering. Jedenfalls lohnt sich die Isolirung des Amids nicht. Ueberdies ist sie durch seine leichte Löslichkeit sehr erschwert.

Ein besseres Verfahren zu seiner Darstellung beruht auf der Eigenschaft des Diphensäureanhydrids sich mit alkoholischem Ammoniak nach folgender Gleichung umzusetzen :



Das *Diphensäureanhydrid* gewann ich nach Anschütz **) leicht durch Kochen von Diphensäure mit Acetylchlorid. Aus Eisessig krystallisirt stellt es harte, farblose Prismen dar, die bei 213° schmelzen.

Bei mäßigem Erhitzen mit alkoholischem Ammoniak —

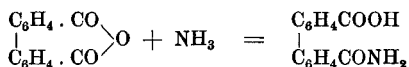
*) Graebe und Aubin, a. a. O.

) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **10, 320; vergl. Graebe und Mensching daselbst **13**, 345, sowie Graebe und Aubin **20**, 848.

auch schon nach längerem Stehen damit in der Kälte — geht das Anhydrid in Diphenamid über, das nach dem Verjagen des überschüssigen Ammoniaks und Alkohols zweckmässig aus heissem Wasser umkrystallisirt wird. Man erhält es so in dicken, farblosen, hexagonalen Tafeln vom Schmelzpunkt 212°.

0,2230 g Substanz gaben 23,3 cbcm feuchten Stickstoff bei 745,3 mm Druck und 21°, entspr. 11,65 pC. N; berechnet 11,66.

Darstellung der Diphenaminsäure *). — Hierzu dient gleichfalls Diphenensäureanhydrid als Ausgangsmaterial. Digeriren desselben mit starkem wässrigen Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur oder ganz mässigem Erwärmen führt es quantitativ in Diphenaminsäure über.



Stärkeres Erhitzen ist sorgfältig zu vermeiden, da sonst in Folge theilweise eintretender Verseifung die Ausbeute erheblich vermindert wird.

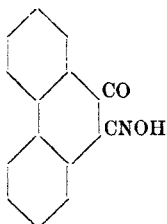
Die auf diese Weise gewonnene Diphenaminsäure krystallisirt aus ihrer Lösung in heissem Wasser beim Erkalten in farblosen, oblongen Blättchen. Schmp. 190 bis 191°.

0,2048 g Substanz erforderten zur Neutralisation 11,84 cbcm $\frac{1}{10}$ Normal-Natronlauge; berechnet 11,80 cbcm.

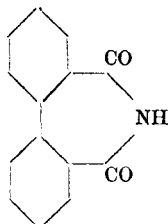
Nach den vorstehenden Resultaten erfährt das Phenanthrenchinonmonoxim durch Salzsäuremischung die normale Umlagerung. Es bildet sich in nahezu quantitativer Ausbeute Diphenimid, bezw. dessen Acetylderivat.

Der Entstehung des Imids ist eine Sprengung des im Oxim vorhandenen sechsgliedrigen Kohlenstoffringes vorausgegangen. Derselbe hat sich unter Vermittlung des Stickstoffatoms in einen neuen, siebengliedrigen Ring umgewandelt. Ein Vergleich der Constitutionsformel des Oxims mit derjenigen seines Umlagerungsproductes mag dies augenfällig darthun.

*) Graebe und Aubin, a. a. O.



Phenanthrenchinonmonoxim.



Diphenimid.

Vielleicht steht mit dieser Ringerweiterung die verhältnißmäßige Schwierigkeit, das Oxim durch die Beckmann'sche Salzsäuremischung umzulagern, in Zusammenhang.

Dafs bei 100° das Oxim noch unverändert bleibt und erst bei etwa 140° umgelagert wird, deutet wenigstens auf einen Widerstand hin, der in diesem Falle zu überwinden ist.

Im Anschluß möchte ich noch eine Beobachtung mittheilen, die vielleicht später zur Erklärung der hier vorliegenden Verhältnisse herangezogen werden kann.

Ohne Gegenwart von Essigsäureanhydrid findet durch Salzsäure unter sonst gleichen Bedingungen keine merkliche Umlagerung des Phenanthrenchinonoxims statt. Es bildet sich neben Hydroxylamin das Chinon zurück.

Dies Verhalten des Oxims verdient besondere Erwähnung, da nach einer von Beckmann *) gemachten Mittheilung das Methylphenylketoxim sich auch ohne Zusatz von Essigsäureanhydrid umlagern läßt.

Umlagerung durch concentrirte Schwefelsäure.

Concentrirte Schwefelsäure wirkt bedeutend leichter auf das Oxim ein als Salzsäure. Es genügt eine Temperatur von 100°. Vortheilhaft geschieht die Ausführung der Operation auf folgende Weise.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 2581.

Man löst das Oxim in der 10fachen Menge concentrirter Schwefelsäure und erhitzt die blutroth gefärbte Lösung in einer Porzellanschale auf dem kochenden Wasserbad. Von Zeit zu Zeit (etwa alle 10 Minuten) nimmt man eine Probe heraus, gießt dieselbe in Wasser und untersucht das ausgefallene Product auf seinen Schmelzpunkt. Sobald derselbe etwa 210° erreicht, ist das Erwärmen sofort zu unterbrechen. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit trägt man sie in dünnem Strahl in ihr 15faches Volumen kaltes Wasser ein, filtrirt die ausgeschiedene braungelbe Masse, wäscht dieselbe behufs Entfernung der noch anhaftenden Säure und krystallisirt sie endlich öfters aus absolutem Alkohol um. Je reiner das Product wird, desto schwerer löst es sich in Alkohol auf. So gelangt man schließlic zu einem in hellgelben, feinen Nadelchen krystallisirenden Körper, der bei 225° schmilzt.

Die Ausbeute betrug bei Anwendung von 10 g Oxim und unter Befolgung des angegebenen Verfahrens etwas über 45 pC.

Es gelang mir nicht, dieselbe durch Modification der Versuchsbedingungen zu verbessern. Im Gegentheil erhielt ich dann noch geringere Ausbeuten. Der Grund dafür liegt einerseits in der erschwerten Reinigung des Reactionsproductes, sodafs ein nicht unbeträchtlicher Theil desselben in den Mutterlaugen verbleibt, woraus er nicht wohl isolirt werden kann. Anderseits bilden sich beim Erhitzen des Oxims mit Schwefelsäure stets gewisse Mengen in Wasser leicht löslicher Sulfonsäuren, umsomehr, je länger man das Erhitzen fortsetzt. Deshalb erscheint es, wie bereits betont, durchaus rathsam, dasselbe sogleich zu unterbrechen, nachdem man sich von der Umsetzung des Oxims überzeugt hat. Unterläßt man dies, so fällt beim Eingießen in Wasser in Folge der Sulfonsäurebildung nichts mehr aus, und es entsteht eine klare Lösung.

Aus dieser Lösung liefs sich durch Ausfällen der Schwefelsäure mit Baryt und Eindampfen des Filtrats ein gelbes, amorphes Baryumsalz gewinnen. Die Analysen desselben führten jedoch nicht zu übereinstimmenden Zahlen, sodafs vermuthlich ein Gemisch mehrerer Sulfonsäuren vorliegt. Bestätigt wurde dies durch die Untersuchung der aus dem Baryumsalz dargestellten Kupfer- und Bleisalze. Auch diese zeigten keine einheitliche Zusammensetzung. Da mir die Isolirung eines einheitlichen Körpers nicht glückte, habe ich vorläufig auf die Feststellung der Natur dieser Sulfonsäuren verzichtet.

Was das in Hauptmenge entstandene Product vom Schmelzpunkt 225° betrifft, so führten die Analysen desselben zu der Formel $C_{30}H_{24}N_2O_5$ d. h. einer sowohl an Kohlenstoff als auch an Wasserstoff und Sauerstoff reicherem, wie die des Oxims $C_{28}H_{18}N_2O_4$ (verdoppelt) ist. Der Ueberschufs beträgt grade ein Molecul Alkohol C_2H_6O auf 2 Molecüle des Oxims.

In der That sind die Krystalle alkoholhaltig. Wenn man dieselben mit ein wenig Wasser im zugeschmolzenen Rohr auf etwa 120° erhitzt, geht der Alkohol in das Wasser über und kann darin durch Ueberführung in Jodoform nachgewiesen werden.

Unter Berücksichtigung dieses Krystallalkohols zeigt sich somit der Körper vom Schmelzpunkt 225° ebenfalls dem *Phenanthrenchinonmonoxim isomer* :

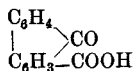
- I. 0,1964 g Substanz gaben 0,525 Kohlensäure und 0,084 Wasser.
- II. 0,1716 g Substanz gaben 0,4589 Kohlensäure und 0,0726 Wasser.
- III. 0,1852 g Substanz gaben 0,4964 Kohlensäure und 0,0795 Wasser.
- IV. 0,1974 g Substanz gaben 10,4 cbcm feuchten Stickstoff bei 749,4 mm Druck und 18° .
- V. 0,2467 g Substanz gaben 12,5 cbcm feuchten Stickstoff bei 751,7 mm Druck und 14° .

	Berechnet für $2\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_2 + \text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	V.
C	73,17	72,90	72,93	73,10	—	—
H	4,88	4,80	4,70	4,77	—	—
N	5,69	—	—	—	5,98	6,02.

Das Umlagerungsproduct ist löslich in heißem Eisessig und heißem Benzol, äußerst schwer auch in siedendem Wasser und krystallisirt aus den beiden ersteren Lösungsmitteln gleichfalls mit gewissen Mengen derselben verbunden. In Aether und Alkalien ist es unlöslich. Es sublimirt oberhalb 150° . Bemerkenswerth erscheint, dafs der Krystallalkohol recht fest gebunden ist. Erst über 125° geht derselbe weg, die letzten Reste bei bereits beginnender Sublimation.

Um zu einem Aufschlufs über die Constitution des Umlagerungsproductes zu gelangen, untersuchte ich zunächst das Verhalten desselben gegen verseifende Mittel. Concentrirte Salzsäure führte zum Ziel.

Neben Ammoniak erhielt ich eine in langen, gelben Nadeln krystallisirte Säure vom Schmelzpunkt 221 bis 222° . Nähere Prüfung liefs dieselbe als die kürzlich von Graebe und Aubin*) entdeckte *o*-Diphenylenketoncarbonsäure



erkennen.

0,2061 g Substanz gaben 0,0699 Wasser und 0,5656 Kohlensäure.

	Berechnet	Gefunden
C	75,00	74,84
H	3,53	3,77.

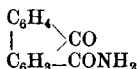
0,237 g gebrauchten zur Neutralisation 5,31 cbcm $\frac{1}{10}$ Normal-Barytlösung; berechnet 5,29 cbcm.

Der Aethylester zeigte den Schmelzpunkt 102° in Uebereinstimmung mit der Angabe von Graebe und Aubin.

Demnach ist das durch concentrirte Schwefelsäure aus dem Monoxim des Phenanthrenchinons gebildete Umlage-

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 848, sowie diese Annalen **247**, 257 ff.

rungsproduct als das noch nicht beschriebene *o*-Diphenylketoncarbonsäureamid



zu betrachten.

Gemäfs dieser Formel *reagirt* es mit *Hydroxylamin*. Das entstehende *Oxim*, ein schwach gelblich gefärbtes, in Alkohol äufserst schwer lösliches Krystallpulver, schmilzt bei 272°.

Wenige Grade höher erhitzt zersetzt es sich.

0,2503 g des Oxims gaben 27 cbcm feuchten Stickstoff bei 745,0 mm Druck und 21,0°.

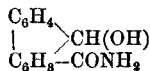
	Berechnet für	Gefunden
	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{CONH}_2 \end{array} \text{CNOH} \cdot$	
N	11,76	12,03.

Acetylexer des Oxims,



Durch Erhitzen des Oxims mit Essigsäureanhydrid auf 150° zu erhalten. Farblose, prismatische Krystalle. Schmelzpunkt 177 bis 178°. Leicht löslich im Alkohol.

In *essigsaurer* Lösung wird das Amid durch Zink zu dem entsprechenden Derivat des *Fluorenalkohols*



reducirt. Dieses bildet farblose längliche Blättchen (aus heifsem Wasser), ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, in concentrirter Schwefelsäure mit grüner Farbe. Es schmilzt bei 206 bis 210° und sublimirt in höherer Temperatur.

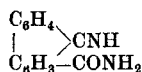
I. 0,1712 g gaben 0,076 Wasser und 0,4584 Kohlensäure.

II. 0,2428 g " 14,2 cbcm feuchten Stickstoff bei 744,5 mm Druck und 16°.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	74,66	73,80	—
H	4,89	4,93	—
N	6,22	—	6,66.

Alkoholisches Ammoniak substituiert bei 150° den Carbonylsauerstoff durch die Imidgruppe.

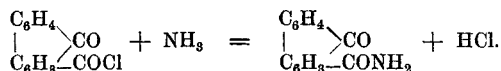
Der entstehende Körper



krystallisirt aus heißem Wasser in bei 220 bis 221° schmelzenden, mikroskopischen Prismen.

Synthetische Darstellung des o-Diphenylenketoncarbonsäureamids.

Nachdem durch die eben beschriebenen Versuche die Constitution des Umlagerungsproductes festgestellt worden war, versuchte ich dasselbe von der *Diphenylenketoncarbonsäure* ausgehend zu gewinnen. Der bequemste Weg der Darstellung ist der aus dem Chlorid der Säure und Ammoniak



o-Diphenylenketoncarbonsäure und Phosphorpentachlorid wurden in molecularen Mengen zusammen gebracht, nach beendeter Reaction das ganze Product in Ligroin gelöst und sorgfältig getrocknetes Ammoniakgas in die Lösung eingeleitet. Es schied sich momentan ein reichlicher, gelblich weißer Niederschlag aus, der abgesaugt, mit Wasser gewaschen und dann aus absolutem Alkohol umkrystallisirt wurde. Die erhaltene stickstoffhaltige Substanz bildete feine, hellgelbe Nadelchen vom Schmelzpunkt 224 bis 225° und war bezüglich ihrer Eigenschaften durchaus mit dem aus Schwefelsäure und Phenanthrenchinonoxim erhaltenen Amid identisch. Dies

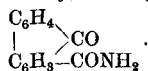
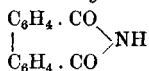
zeigte sich besonders auch in der Fähigkeit mit Alkohol verbunden zu krystallisiren, wie aus beistehender Stickstoffbestimmung erhellt.

0,2158 g Substanz gaben 11,2 cbem feuchten Stickstoff bei 753,5 mm Druck und 18°, entspr. 5,93 pC. N; berechnet 5,69.

Außerdem bildet sich das Amid noch in reichlicher Menge, wenn man diphenylenketoncarbonsaures Ammoniak in geschlossenen Gefäßen auf 300° erhitzt. Dagegen läßt es sich nicht durch trockne Destillation aus dem Ammoniaksalz erhalten, da beim Erhitzen vollständige Dissociation des letzteren eintritt.

Vergleichen wir nun die durch Einwirkung der Salzsäuremischung und der Schwefelsäure auf das Phenanthrenchinonmonoxim gewonnenen Resultate, so ergibt sich, daß zwar *beide erhaltene Körper* dem *Oxim isomer*, also als wahre Umlagerungsproducte desselben aufzufassen sind, aber *unter sich verschiedene Constitution* aufweisen.

Durch Salzsäure gebildet: Durch Schwefelsäure gebildet:

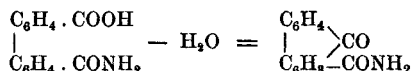


Dieses auf den ersten Blick seltsame Ergebniss findet seine Erklärung durch die Beobachtung, daß das *eine der Umlagerungsproducte*, das *Diphenimid*, in das *andere* durch *concentrirte Schwefelsäure selbst übergeführt* werden kann. Somit stellt sich die schließliche Entstehung des Diphenylenketoncarbonsäureamides nur als die Folge eines *nach stattgehabter normaler Umlagerung* sich abspielenden secundären Processes, einer specifischen Wirkung der concentrirten Schwefelsäure dar.

Die Umwandlung des Diphenimids in das Amid der o-Diphenylenketoncarbonsäure — die in ihrem Schlufseffect wieder eine besondere Art von intramolecularer Umlagerung darstellt — geht leicht von Statten durch Erwärmen der Lösung des Imids in concentrirter Schwefelsäure auf 100°.

In einigen Minuten ist die Umsetzung vollendet. Dabei nimmt die vorher völlig farblose Flüssigkeit eine kirschrothe Farbe an, die für das Amid in schwefelsaurer Lösung charakteristisch ist. Auf Zusatz von Wasser fällt dasselbe nun aus.

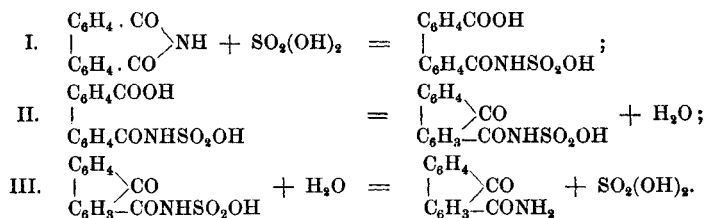
In gleicher Weise wird das Amid aus der Diphenaminsäure erhalten. In letzterem Falle vollzieht sich die Bildung unter Austritt eines Moleculs Wasser



Diese Reaction stellt sich der von Grae be und Aubin*) entdeckten „innern Condensation der Diphensäure“, wodurch die letztere in die o-Diphenylenketoncarbonsäure übergeht, an die Seite.

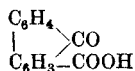
Um das erwähnte Verhalten des Diphenimids gegen Schwefelsäure zu erklären, wird man nicht fehl gehen, wenn man eine ebensolche Condensation annimmt.

Wie bereits gezeigt, ist der im Diphenimid enthaltene siebengliedrige Ring leicht aufspaltbar. Unter Berücksichtigung dieses Umstandes läßt sich der Verlauf des in Rede stehenden Processes vielleicht durch die folgenden Gleichungen darstellen

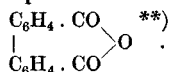


Ein Analogon hat übrigens auch dieser letztere Vorgang in der ebenfalls durch concentrirte Schwefelsäure bewirkten Bildung von

o-Diphenylenketoncarbonsäure



aus Diphensäureanhydrid



*) Ber d. deutsch. chem. Ges. **20**, 848.

**) Siehe Grae be u. Aubin, daselbst.

Phenanthrenchinonmonoxim und Phosphorpentachlorid.

Das Product der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Monoxim des Phenanthrenchinons, die in der üblichen Weise unter Anwendung von Phosphoroxychlorid als Verdünnungsmittel vorgenommen wurde, stellt ein dunkles, zähflüssiges Oel dar. Ein starker Chlorgehalt deutete darauf hin, daß in demselben ein Chlorid enthalten war. Doch gelang es nicht, weder durch langes Stehenlassen des Oeles unter dem Exsiccator noch durch Lösungsversuche mit Petroleumäther, Ligroin und dergl. einen festen Körper daraus zu isoliren.

Deshalb zersetzte ich das Reactionsproduct direct mit Wasser, um auf solche Art zu einer greifbaren Verbindung zu kommen. Das Oel reagirte äußerst träge, erst nach längerem Kochen mit Wasser war die Umsetzung vollendet. Der in der Flüssigkeit suspendirte rothe Niederschlag wurde nach dem Absaugen und Auswaschen aus Alkohol, worin derselbe leicht löslich war, umkrystallisirt.

Ich erhielt nach längeren Bemühungen ein einigermaßen constant bei etwa 140° schmelzendes, undeutlich krystallisirtes rothgelbes Pulver, das chlorfrei, jedoch stickstoffhaltig war. Es erwies sich als nicht einheitlich zusammengesetzt. Eine Reinigung desselben gelang mir nicht, so daß ich von einer näheren Untersuchung Abstand nehmen mußte.

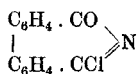
Versuche, durch andere Behandlungsweisen des Oeles einen Aufschluß über seine Zusammensetzung zu erhalten, führten zunächst zu keinem besseren Resultat. Erst als ich das Oel mit starker Kalilauge längere Zeit gekocht hatte, konnte ich aus dem in Lösung gegangenen Antheil eine geringe Menge einer gelblich gefärbten, stickstoffhaltigen Säure abscheiden.

Diese zeigte sich — abgesehen von der geringen, hartnäckig anhaftenden Färbung, die durch keine Mittel zu ent-

fernen war — in ihren Eigenschaften mit der *Diphenaminsäure* identisch. Schmelzpunkt 187 bis 188° (statt 190—191°).

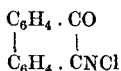
In Uebereinstimmung mit diesem Befunde gelang es, nachdem ich das Oel ohne weiteres mit concentrirter Salzsäure einige Stunden auf 150° erhitzt hatte, in dem Reactionsproduct kleine Mengen von *Diphensäure* nachzuweisen.

Das Auftreten beider Säuren läßt sich unschwer erklären, wenn man in dem mehrfach erwähnten Oele das Vorhandensein eines *Imidchlorids* von der Zusammensetzung



annimmt.

Dieses, aus dem bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf das Oxim zunächst entstandenen hypothetischen Chlorid



durch Umlagerung entstanden, liefert bei der Umsetzung mit Wasser Diphenimid, welches zur Entstehung der angeführten Säuren in der geschilderten Weise Anlaß gab.

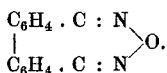
Ist auch hiermit eine Umlagerung des Phenanthrenchinonmonoxims durch Phosphorpentachlorid und Wasser erwiesen, so geht aus den vorstehenden Versuchen hervor, daß der Verlauf derselben kein glatter ist. Eine nähere Erforschung der dabei stattfindenden Verhältnisse mag einer späteren Zeit vorbehalten bleiben.

Acetylchlorid und *Essigsäureanhydrid* führen, wie bekannt, unter Umständen auch eine Umlagerung von Ketoximen herbei. Ich habe deshalb ihr Verhalten gegen das Monoxim des Phenanthrenchinons gleichfalls in Prüfung gezogen. Bei *Essigsäureanhydrid* konnte ich indessen ein Auftreten von Umlagerungsproducten *nicht feststellen*, sondern nur eine Acetylierung des Oxims.

Das *Acetylchlorid* dagegen bewirkt bei 150° eine ziemlich reichliche Bildung von Diphenimid. Im übrigen verwandelt es das Oxim in dessen Acetylester. Dafs die umlagernde Wirkung des Acetylchlorids nicht eigentlich diesem, sondern wohl der bei der Acetylierung frei werdenden Salzsäure zuzuschreiben ist, hat bereits Beckmann*) hervorgehoben.

Dioxim des Phenanthrenchinons.

Dasselbe ist nur als Anhydrid bekannt**),



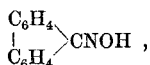
Die grofse Beständigkeit der Verbindung — durch concentrirte Salzsäure z. B. kann sie nicht gespalten werden — liefs erwarten, dafs sich dieselbe nicht würde umlagern lassen. Der Versuch bestätigte diese Vermuthung.

Weder die Beckmann'sche Salzsäuremischung noch concentrirte Schwefelsäure vermögen das Dioxim zu verändern, selbst bei den verschiedensten Modificationen in der Concentration, sowie der Höhe und Dauer des Erhitzens.

Phosphorpentachlorid, welches erst in höherer Temperatur einwirkt, führt zu tiefer gehenden Zersetzungen. Unter den durch Wasserzusatz entstandenen Producten konnte Phenanthrenchinon in beträchtlicher Menge nachgewiesen werden.

Versuche zur Umlagerung des Diphenylenketoxims, sowie einiger Abkömmlinge desselben.

Das *Diphenylenketoxim*,



aus dem Keton und salzsaurem Hydroxylamin beim Kochen leicht zu erhalten, stellt aus Alkohol wiederholt umkrystallisirt

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **20**, 2583.

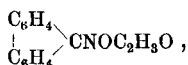
) Vergl. H. Goldschmidt, Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16, 2178.

blaufsgelbe, glänzende Blättchen dar. Den Schmelzpunkt derselben fand ich zu 193 bis 194°; nach Spiegler, der das Oxim bereits dargestellt hat*), liegt derselbe bei 192°.

Den Angaben Spiegler's seien ergänzend noch die folgenden zugefügt.

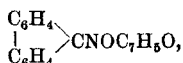
Die *salzsaure Verbindung* des Oxims krystallisirt aus Essigäther in kleinen, orangefarbigem Nadelchen. An trockner Luft und bis 120° beständig. Höher erhitzt giebt die Substanz ohne zu schmelzen die aufgenommene Salzsäure wieder ab.

Der *Acetylēster*,



entsteht beim Kochen des Oxims mit Essigsäureanhydrid. Schwierig krystallisirbar. Kurze, breite Nadeln (aus sehr verdünntem Alkohol). Schmelzpunkt 76°. Leicht löslich in Aether.

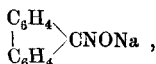
Der *Benzoylēster*,



wird aus dem Oxim und Benzoylchlorid erhalten. Sehr schwer löslich in Alkohol. Scheidet sich daraus in langen, schmalen, gelben Prismen aus, die bei 179° schmelzen.

Beide erwähnten Ester sind gegen wässrige Alkalien beständig. Erst alkoholisches Kali verseift dieselben nach längerer Einwirkung.

Die *Natriumverbindung des Oxims*,

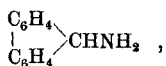


fällt nach dem Lösen des letzteren in concentrirter Natronlauge beim Erkalten in hellgelben, länglichen Blättchen aus. Außerst leicht löslich in Wasser, unlöslich in Aether. Zersetzt sich oberhalb 250°, ohne zu schmelzen.

Reduction des Oxims durch Zink in saurer Lösung. — Das in Eisessig gelöste Diphenylenketoxim wird beim Kochen

*) Wiener Monatshefte f. Chem. 5, 195.

mit Zink glatt in das entsprechende, bisher noch nicht beschriebene Amin von der Zusammensetzung



das Fluorenamin, übergeführt.

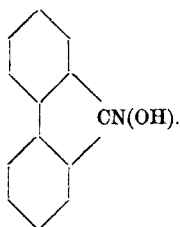
Das *salzsaure* Salz desselben ist in Wasser leicht löslich, krystallisirt aus verdünntem Alkohol in langen, farblosen Nadeln. Es zersetzt sich in höherer Temperatur.

Zur Neutralisation der in 0,2208 g enthaltenen Salzsäure waren erforderlich 9,9 cbcm $\frac{1}{10}$ Normal-Natronlauge; berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N} \cdot \text{HCl}$ 9,85 cbcm.

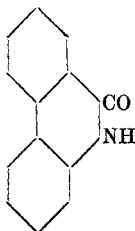
Das Platindoppelsalz bildet orangerothe Blättchen.

Die freie Base, die in Aether und Alkohol, dagegen nicht in Wasser löslich ist, schmilzt zwischen 50 und 60°.

Verhalten des Oxims gegen Beckmann'sche Mischung und concentrirte Schwefelsäure. — Im Diphenylenketoxim ist die Oximidogruppe, wie aus nachstehendem Schema ersichtlich ist, an einem *fünfgliedrigen Kohlenstoffringe* enthalten.



Bei einer Umlagerung hätte daraus, nach Analogie mit den bisher untersuchten Oximen, besonders mit dem Phenanthrenchinonoxim, unter Erweiterung des Ringes ein Körper von der Constitution



entstehen sollen, den man als ein Derivat des α -Ketodihydropyridins auffassen konnte.

Von diesen Betrachtungen ausgehend, liefs ich auf das Oxim in üblicher Weise Beckmann'sche Mischung und concentrirte Schwefelsäure einwirken. Der Erfolg war ein negativer.

Zunächst bleibt das Oxim unverändert. Wenn man länger oder höher erhitzt, findet durch das Salzsäuregemisch nur eine Acetylierung statt, während die Schwefelsäure ausschliesslich ein Gemenge mehrerer Sulfonsäuren erzeugt, das bisher nicht zerlegt werden konnte.

Ganz analog verhalten sich die Oxime der o-Diphenylenketoncarbonsäure und ihres Amids. Auch hier ist es nicht möglich, den fünfgliedrigen Ring durch die erwähnten Mittel zu sprengen und in einen sechsgliedrigen, stickstoffhaltigen überzuführen.

Verhalten gegen Phosphorpentachlorid.

Bei den zuerst gewählten Versuchsbedingungen — Anwendung von Aether als Lösungsmittel für das Oxim, Kühlung bei Ausführung der Reaction und Abdestilliren des gebildeten Oxychlorides bei etwa 200 mm Druck — erhielt ich aus dem öligen Rückstand durch nachfolgende Behandlung mit Wasser das Diphenylenketoxim wieder zurück. Eine Veränderung desselben herbeizuführen gelang mir indessen durch Steigerung der Temperatur. Ich löste das Oxim in Phosphoroxychlorid und destillirte dieses nach beendeter Einwirkung des Pentachlorides unter gewöhnlichem Druck ab. Es hinterblieb ein rothgelbes, zähflüssiges Oel, welches nach längerem Stehen im Exsiccator glasig erstarrte. Ein Chlorid aus demselben zu isoliren gelang nicht. Deshalb wurde es durch Wasser zersetzt. Alkohol entzog dem hierbei gebildeten gelben Pulver beträchtliche Mengen von Diphenylenketon, das

ich sowohl durch Ueberführung in den bei 153° schmelzenden Fluorenalkohol als auch durch Zurückverwandlung in sein Oxim nachwies. Das ungelöst gebliebene Product, das in diesem rohen Zustande etwa den Schmelzpunkt 280° zeigte, bot der weiteren Verarbeitung grofse Schwierigkeiten dar. Aus siedendem Alkohol oder Eisessig — von anderen zu Gebote stehenden Lösungsmitteln wurde es nicht aufgenommen — fiel es stets in derselben unreinen Form wieder aus.

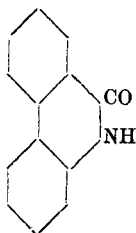
Erst nachdem ich die eisessigsäure Lösung kurze Zeit mit Zinkstaub gekocht hatte, gelangte ich zu einem ziemlich farblosen, in kurzen, platten Nadelchen krystallisirten Körper vom Schmelzpunkt 287° .

Die Analyse hatte folgende Ergebnisse, wozu ich bemerken will, dafs die Substanz äufserst schwer verbrennlich war.

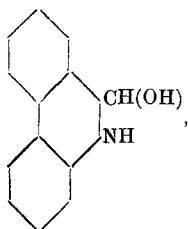
- I. 0,1405 g Substanz gaben 0,0638 Wasser und 0,4141 Kohlensäure.
- II. 0,2107 g Substanz gaben 0,0924 Wasser und 0,6166 Kohlensäure.
- III. 0,1901 g Substanz gaben 11,9 cbcm feuchten Stickstoff bei 752,0 mm Druck und 23° .

	Berechnet für $C_{18}H_9NO$	Gefunden		
		I.	II.	III.
C	80,00	80,38	79,80	—
H	4,61	5,05	4,95	—
N	7,18	—	—	6,98.

Die Zahlen liegen den für das Diphenylenketoxim berechneten nahe. Somit könnte in dem Körper 287° das Umlagerungsproduct des Oxims :



vermuthet werden, bezw. in Folge der Anwendung von Zinkstaub bei der Reinigung dessen Reductionsproduct *) :



worüber die Analysen nicht entscheiden lassen.

Leider standen mir von dem schwierig zu beschaffenden Material nicht genügende Mengen zur Verfügung, um eine eingehende Constitutionsprüfung des beschriebenen Körpers zur Zeit durchzuführen und die Frage, ob durch die successive Behandlung mit Phosphorpentachlorid und Wasser das Diphenylenketoxim sich umgelagert habe oder nicht, zu entscheiden.

Die bisher von mir festgestellten Eigenschaften des bei 287° schmelzenden Körpers mögen im Folgenden kurze Erwähnung finden. Es dürfte daraus hervorgehen, daß dieselben mit der Annahme einer *normalen* Umlagerung wenigstens nicht wohl in Einklang zu bringen sind.

Die Bildung eines nur in rauchender Säure beständigen salzsauren Salzes deuten auf schwach basische Eigenschaften des Productes hin. Im übrigen verhält sich dieses gegen gewisse Reagentien sehr indifferent. Weder Hydroxylamin noch Aethyljodid, noch Essigsäureanhydrid vermögen Substitutionsproducte zu bilden. Concentrirte Salzsäure, sowie Jodwasserstoff und Phosphor sind selbst bei Temperaturen von 220 bis 240° wirkungslos.

Hierzu im Gegensatz ist die Leichtigkeit auffallend, mit

*) Das Reductionsproduct des Oxims ist von diesem hier verschieden. Zum Vergleich habe ich es ebenfalls dargestellt und oben (S. 37) bereits beschrieben.

welcher das Product von Oxydationsmitteln angegriffen wird. Chromsäuregemisch oder Silberpermanganat in wässriger Lösung wirkten gleich so heftig ein, daß es auch bei großer Vorsicht nicht gelang, einen einheitlichen Körper zu fassen. Nur kleine Quantitäten eines Gemisches öligler Säuren konnten isolirt werden, die einen an höhere Fettsäuren erinnernden Geruch besaßen. Die Kalischmelze führte gleichfalls zu tieferen Zersetzungen. Dagegen erhält man durch selbst verdünnte Salpetersäure eine über 350° schmelzende, intensiv gelbgefärbte Substanz. Dieselbe ist ein Oxydationsproduct des bei 287° schmelzenden Körpers und kein Nitroderivat, wie sich aus einer ausgeführten Stickstoffbestimmung ergibt. Eine eingehendere Untersuchung dieser Substanz wird jedenfalls Aufschlüsse über die in Rede stehenden Verhältnisse geben.

Das Oxim der *o*-Diphenylenketoncarbonsäure stellt sich bezüglich seines Verhaltens zu Phosphorpentachlorid dem Diphenylenketoxim völlig an die Seite.

Bei analoger Behandlung gelangt man zu einer geringen Menge eines über 300° schmelzenden Productes, welches ebenfalls sehr indifferente Eigenschaften zeigt.

Noch sei bemerkt, daß die hohen Schmelzpunkte und das sonstige Verhalten der erwähnten Körper die Frage aufkommen ließen, ob die letzteren nicht höher moleculare Condensationsproducte seien. Eine experimentelle Entscheidung dieser Frage durch Moleculargewichtsbestimmung mit Hülfe der Raoult'schen Gefrierpunktmethode, konnte nur an dem Producte vom Schmelzpunkte 287° einigermaßen durchgeführt werden. Die anderen eigneten sich wegen zu geringer Löslichkeit nicht dazu.

Das Ergebniss der Bestimmung, welche nach dem von E. Beckmann*) angegebenen Verfahren vorgenommen

*) Vergl. E. Beckmann, über die Methode der Moleculargewichts-

wurde, ist aus nachstehenden, allerdings nicht ganz unter einander übereinstimmenden Zahlen ersichtlich. Sie sprechen dafür, daß die Substanz monomolecular ist.

Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung des Eisessigs.

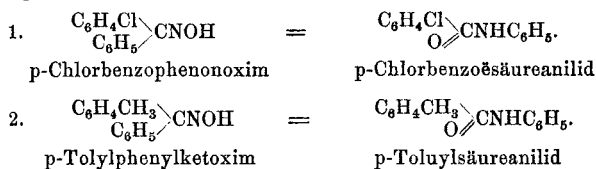
Product vom Schmelzpunkt 287°.

Procentgehalt	Beobachtete Erniedrigung	Gefundenes Molekulargewicht
0,334	0,075°	174
0,541	0,125°	169

Für das Diphenylketoxim berechnet sich das Molekulargewicht 195.

Schließlich seien die wesentlichen Ergebnisse vorstehender Untersuchungen kurz zusammengefaßt.

I. *p*-Chlorbenzophenonoxim und *p*-Tolylphenylketoxim werden sowohl durch Phosphorpentachlorid und Wasser als durch Beckmann'sche Salzsäuremischung und concentrirte Schwefelsäure *ausschließlich* im Sinne folgender Gleichungen umgelagert :

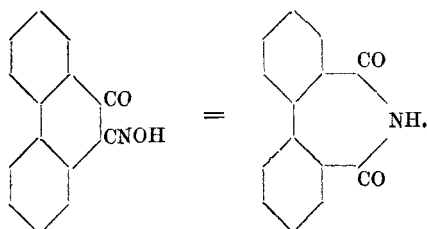


Das Resultat ist von Interesse, indem es den gleichen Einfluß beider Substituenten auf das Verhalten der Oxime gegen umlagernde Mittel erkennen läßt.

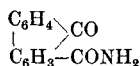
II. *Phenanthrenchinonmonoxim* erleidet durch Salzsäuremischung eine normale Umlagerung zu Diphenimid.

Hierbei wird der Kohlenstoffring, an dem sich die Oximido-
gruppe befindet, gesprengt und in einen neuen stickstoff-
haltigen übergeführt :

bestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung. Zeitschr. f. phys.
Chem. 2, 638 und 715.



Ohne Zusatz von Essigsäureanhydrid vermag das Beckmann'sche Salzsäuregemisch nicht umlagernd zu wirken. Concentrirte Schwefelsäure verwandelt das Oxim in das Amid der *o*-Diphenylketoncarbonsäure



Die Bildung dieses Amides ist als die Folge einer secundären Wirkung der Schwefelsäure zu betrachten, da dasselbe auch direct aus dem Diphenimid durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf 100° entsteht. Somit ist die Einwirkung der letzteren auf das Oxim gleichfalls eine normal umlagernde.

Der Verlauf der Reaction zwischen *Phosphorpentachlorid* und *Phenanthrenchinonmonoxim* erscheint complicirt. Es konnten nur geringe Mengen von Umlagerungsproducten nachgewiesen werden.

Das *Dioximanhydrid* des *Phenanthrenchinons* läßt sich in keiner Weise umlagern.

III. Die *Oxime* des *Diphenylketons*, der *o*-*Diphenylketoncarbonsäure* und des *Amids* der letzteren werden weder durch Behandlung mit Salzsäuremischung noch durch concentrirte Schwefelsäure umgelagert.

Successive Anwendung von *Phosphorpentachlorid* und *Wasser* führt bei Einhaltung höherer Versuchstemperaturen das *Diphenylketoxim* sowie das *o*-*Diphenylketoncarbonsäureoxim* zum kleinen Theil in hochschmelzende, schwach basische Körper über, deren Constitution noch näher zu ermitteln ist.