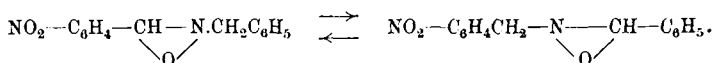


Intramolekulare Umlagerung der Aether einiger Isoalldoxime;

von *Friedrich Wegener*.

(Mitgetheilt von *Robert Behrend*.)

Vor längerer Zeit hat Behrend¹⁾ gefunden, dass Benzylparanitroisobenzalldoxim beim Erhitzen mit wenig Natriumäthylat in alkoholischer Lösung theilweise in das isomere Paranitrobenzylisobenzalldoxim übergeht und umgekehrt:



Benzylmetanitroisobenzalldoxim konnte ebenfalls in das Isomere verwandelt werden; die Reaction schien hier aber nur in einer Richtung zu verlaufen, wenigstens konnten bei dem Versuche, Metanitrobenzylisobenzalldoxim in Benzylmetanitroisobenzalldoxim umzulagern, nur ganz geringe Mengen dieses Körpers erhalten werden, die recht wohl im Ausgangsmaterial hätten vorhanden sein können.

Später hat Neubauer²⁾ diese Versuche wiederholt und ebenfalls keine Umwandlung beobachten können, andererseits aber gefunden, dass auch das Metanitrobenzylisobenzalldoxim immer nur theilweise in das Isomere übergeht. Der letzteren Beobachtung zufolge musste also die Reaction umkehrbar sein, während thatsächlich die umgekehrte Reaction nicht verwirklicht werden konnte.

Da die Frage angesichts der Discussion über die „falschen Gleichgewichte“³⁾ ein weitergehendes Interesse beanspruchte, so wurden zur Aufklärung des scheinbaren Widerspruches die folgenden Versuche angestellt.

¹⁾ Diese Annalen **265**, 238.

²⁾ Diese Annalen **298**, 187.

³⁾ Zeitschr. f. physik. Chem. **29**, 147, 295, 315, 711; **30**, 567.

Schon Neubauer hat die Vermuthung ausgesprochen, dass beim Erhitzen des Benzylmetanitroisobenzaldoxims mit Natriumäthylat die geringe Menge des Alkali bei der Bildung der in nicht unbeträchtlicher Menge entstehenden Nebenproducte verbraucht wird und dass deshalb die Reaction zum Stillstand kommt. Das ist in der That richtig, aber auch wenn man die Lösung stets alkalisch hält, bleibt selbst nach 28stündigem Kochen ein Theil des Ausgangsmaterials unverändert.

5 g Benzylmetanitroisobenzaldoxim, Schmelzp. 148° , wurden in 60 g Alkohol gelöst und nach Zusatz von vier Tropfen Natriumäthylatlösung (0,25 g Natrium in 5 g Alkohol) gekocht. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde war die alkalische Reaction verschwunden; es wurden dann wieder vier Tropfen Aethylatlösung zugesetzt und weiter erhitzt. Nach 28 Stunden, während welcher Zeit die Lösung stets alkalisch gehalten wurde, waren 36 Tropfen Aethylatlösung verbraucht. Die Lösung lieferte nun beim Verdünnen mit Wasser ein stark verharztes Product, 4,15 g, aus welchem durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus 80 procentigem Alkohol 0,72 g nahezu reines Ausgangsmaterial (Schmelzp. $142-144^{\circ}$) isolirt werden konnten. Von der Gewinnung des Umlagerungsproductes wurde der starken Verharzung wegen abgesehen.

Bei einem weiteren Versuche mit gleichen Mengen wurden von vornherein 36 Tropfen Aethylatlösung zugesetzt. Nach sechsstündigem Erhitzen war die Lösung noch alkalisch, die Verharzung noch bedeutender als beim ersten Versuche. Zurückgewonnen wurden 0,48 g Ausgangsmaterial vom Schmelzp. 145° bis 147° .

Aus der Thatsache, dass sowohl nach sechsstündigem wie nach 28stündigem Erhitzen 10—15 pC. des Ausgangsmaterials zurückgewonnen wurden, musste der Schluss gezogen werden, dass es sich um einen Fall „falschen Gleichgewichtes“ handelte oder dass die Reaction trotz der negativen Befunde Behrend's und Neubauer's umkehrbar sein müsste. Letzteres ist nun in der That der Fall.

2 g Metanitrobenzylisobenzaldoxim, Schmelzp. 114—115°, wurden mit 12 g Alkohol und vier Tropfen Natriumäthylatlösung 1 $\frac{1}{2}$ Stunden gekocht. Beim Erkalten schieden sich Krystalle, 1 g vom Schmelzp. 100—105° aus, die Mutterlauge hinterliess beim Verdunsten noch 0,62 g vom Schmelzp. 99° bis 100° neben etwas Harz.

Die erste Krystallisation wurde nach dem Verfahren von Behrend⁴⁾ aus 80procentigem Alkohol umkrystallisirt.

Erhalten a. 0,57 g Schmelzp. 102—103°

b. 0,36 g Schmelzp. 138—140°.

Die Fraction b. lieferte, zweimal aus 80procentigem Alkohol umkrystallisirt, 0,20 g reines Benzylmetanitroisobenzaldoxim in Gestalt der charakteristischen Blättchen vom Schmelzp. 148°.

Die Krystallisation a. gab nach nochmaliger Behandlung mit Natriumäthylat noch 0,05 g reines Benzylmetanitroisobenzaldoxim.

Im Ganzen waren also aus 2 g Nitrobenzylisobenzaldoxim 0,25 g des Isomeren gewonnen worden. Dass letzteres nicht in dem Ausgangsmaterial vorhanden gewesen sein konnte, ergab sich aus dem einheitlichen Aussehen unter dem Mikroskop und dem scharfen Schmelzpunkt. Bei der ganz verschiedenen Krystallform der Isomeren, gelbe Blättchen einerseits und fast farblose Nadeln andererseits, hätte eine Verunreinigung von mindestens 12,5 pC. nicht übersehen werden können.

Als ferner 0,02 g Nitrobenzylisobenzaldoxim mit 0,002 g des Isomeren verrieben wurden, zeigte sich der Schmelzpunkt von 114—115° auf 104—105° erniedrigt.

Für die Darstellung des Metanitrobenzylisobenzaldoxims ergibt sich hieraus, dass man zur Erzielung einer möglichst günstigen Ausbeute nach dem Verfahren von Neubauer⁵⁾ arbeiten muss.

Man kocht das Benzylmetanitroisobenzaldoxim kurze Zeit mit wenig Alkali, unterwirft den zuerst auskrystallisirenden An-

⁴⁾ loc. cit. 244.

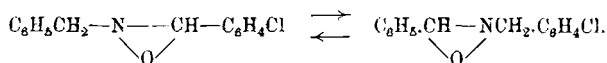
⁵⁾ loc. cit. 188.

theil, der grösstentheils aus unverändertem Material besteht, wieder derselben Behandlung u. s. f. Auf diese Weise waren von 8 g Benzylmetanitroisobenzaldoxim nach sechsmaliger Behandlung des Unveränderten noch 0,12 g vom Schmelzp. 140° bis 142° vorhanden.

An rohem Nitrobenzylisobenzaldoxim wurden im Ganzen 6,13 g gewonnen. Die Schmelzpunkte der einzelnen Fractionen lagen von 98 — 107° . Durch einfaches Umkrystallisiren aus Alkohol konnte die Substanz nur auf einen unscharfen Schmelzpunkt 105 — 111° gebracht werden. Zur völligen Reinigung muss man beim Umkrystallisiren die von Behrend⁶⁾ angegebenen Bedingungen innehalten. Es gelang auf diese Weise 2,07 g reines Metanitrobenzylisobenzaldoxim zu isoliren.

Nachdem somit die bei der Umlagerung des Benzylmetanitroisobenzaldoxims obwaltenden Verhältnisse aufgeklärt waren, die Reaction also als umkehrbar erkannt war, wurde aufs Neue an die Lösung einer bereits von Neubauer⁷⁾ aufgeworfenen Frage herantreten. Es handelte sich darum, festzustellen, ob in den vielen Fällen, in denen eine Umlagerung der Oximäther nicht gelungen war, die untersuchten Aether die in alkalischer Lösung allein beständigen Formen wären oder ob bei gewissen Systemen beide Formen durch Alkali nicht angegriffen würden.

Die Möglichkeit der experimentellen Behandlung schien bei dem System Benzylorthochlorisobenzaldoxim und Orthochlorbenzylisobenzaldoxim gegeben. Neubauer hatte gefunden, dass ersterer Körper durch Alkali nicht verändert wird, andererseits konnte das Isomere leicht hergestellt werden. Leider hat sich herausgestellt, dass Neubauer's Angaben nicht richtig sind, auch hier handelt es sich um eine umkehrbare Reaction:



⁶⁾ loc. cit. 244.

⁷⁾ loc. cit. 194.

Bei der Bereitung des Benzylorthochlorisobenzaldoxims durch Condensation von β -Benzylhydroxylamin mit Orthochlorbenzaldehyd in alkoholischer Lösung erhielt Neubauer stets grosse Mengen ölicher Nebenproducte. Bei der Wiederholung des Versuches wurde ebenfalls die Bildung von viel Oel beobachtet, aus dem erst nach wochenlangem Stehen verhältnissmässig geringe Mengen des Oximäthers auskrystallisirten. Weit glatter verlief die Reaction, als der Alkohol durch Wasser ersetzt wurde. 6 g salzsaures β -Benzylhydroxylamin wurden in Wasser gelöst, 5,4 g Orthochlorbenzaldehyd und 5,1 g Natriumbicarbonat zugesetzt und längere Zeit kräftig geschüttelt. Das Condensationsproduct schied sich sofort krystallinisch aus, die Ausbeute betrug 5,65 g vom Schmelzp. 84—86°. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus Ligroin wurden daraus 5,25 g derbe, prismatische Krystalle vom Schmelzp. 86° erhalten⁸⁾.

4 g Benzylorthochlorisobenzaldoxim wurden in 24 g absoluten Alkohols unter Zusatz von acht Tropfen Natriumäthylatlösung eine Stunde am Rückflusskühler erhitzt, der Alkohol verdunstet und die zurückbleibenden, öldurchtränkten Krystalle aus Ligroin krystallisirt. Neben den compacten Krystallen des

⁸⁾ *Anmerkung:* Es empfiehlt sich überhaupt, die Condensation von Alkylhydroxylaminen mit Aldehyden bei Gegenwart von Bicarbonat in wässriger Lösung vorzunehmen, da sonst leicht ölige Nebenproducte entstehen. Möglicherweise bilden sich unter dem Einflusse der freiwerdenden Salzsäure in alkoholischer Lösung Acetale, die ja nach E. Fischer's Beobachtungen schon in der Kälte leicht entstehen.

Benzylisooenanthaldoxim konnte auf diese Weise leicht vom richtigen Schmelzp. 83° in einer Ausbeute von 74 pC. der theoretischen gewonnen werden, während Neubauer den Schmelzpunkt nicht über 78° bringen konnte. Ein Umlagerungsproduct konnte aus diesem Aether nicht isolirt werden; die bei der Behandlung mit Alkali neben dem grösstentheils unveränderten Ausgangsmaterial entstehenden Oele gaben zwar bei der Spaltung mit Salzsäure eine geringe Menge Benzaldehyd, 4 pC. der theoretisch möglichen Menge, Oenanthylhydroxylamin liess sich aber nicht nachweisen.

Ausgangsmaterialies schieden sich in reichlicher Menge Nadeln ab, welche unter dem Mikroskop als vierseitige, schief abgeschnittene Prismen erschienen. Die Krystalle wurden mechanisch getrennt und wiederholt aus Ligoïn umkrystallisirt. So konnte einerseits unverändertes Ausgangsmaterial vom Schmelzp. 86° , andererseits 2 g Nadeln, Schmelzp. $75-77^{\circ}$, gewonnen werden.

Die Analyse ergab, dass ein Isomeres des Benzylorthochlorbenzaldoxims vorlag.

	Berechnet für $C_{14}H_{12}NOCl$	Gefunden
C	68,57	68,38
H	4,90	5,01
N	5,70	5,97
Cl	14,76	14,50

Dass es sich um Orthochlorbenzylisobenzaldoxim handelte, wurde durch die Synthese des Körpers erwiesen. Derselbe wurde durch Condensation von β -Orthochlorbenzylhydroxylamin⁹⁾ und Benzaldehyd wie das Isomere erhalten; er erwies sich durch Krystallform und den bei $75-77^{\circ}$ liegenden Schmelzpunkt als identisch mit dem durch Umlagerung erhaltenen Körper.

Zum Nachweise der Umkehrbarkeit der Reaction wurde synthetisch erhaltenes Orthochlorbenzylisobenzaldoxim mit Alkohol und etwas Natriumäthylat gekocht. Da die Umwandlung viel langsamer verläuft als die umgekehrte Reaction, so bot die Isolirung des entstandenen Benzylorthochlorbenzaldoxims grosse Schwierigkeit. Beim Umkrystallisiren des Reactionsproductes aus Ligoïn konnten leicht 60 pC. unveränderten Materials zurückgewonnen werden. Die Laugen hinterliessen ein öliges Product, aus dem sich nach wochenlangem Stehen neben den Nadeln des Ausgangsmaterials die derben Prismen des Benzylorthochlorisobenzaldoxims absetzten. Durch Auslesen und mehrfaches Umkrystallisiren aus Ligoïn wurden sie in reinem Zustande vom Schmelzp. $85-86^{\circ}$ erhalten.

⁹⁾ Diese Annalen **269**, 397.