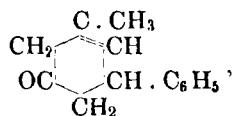


419. E. Knoevenagel und J. Goldsmith:  
**Ueber stereoisomere Oxime und Semicarbazone in der  
 hydroaromatischen Reihe.**  
 (Eingegangen am 8. October.)

Eine vor Kurzem von C. Harries und L. Jablonski veröffentlichte Arbeit<sup>1)</sup> veranlasst uns zu der gesonderten Mittheilung einer Untersuchung über stereoisomere Oxime und Semicarbazone des Methyl-1-phenyl-3-cyclohexenons-5, welche eigentlich an anderem Orte im Zusammenhange mit einer auch nach anderer Richtung ausgeführten Untersuchung des genannten, bereits kurz beschriebenen<sup>2)</sup> Ketons später Platz finden sollte.

Der erste Anhaltspunkt für das Bestehen stereoisomerer Oxime und Semicarbazone in der Reihe der Cyclohexenone wurde von dem Einen von uns und A. Klages vor längerer Zeit schon beim Methyl- und Dimethyl-Cyclohexenon<sup>3)</sup> beobachtet.

Später wurden auch aus dem Methylphenylcyclohexenon,



verschieden schmelzende Oxime gewonnen:

Zuerst beobachtete R. Werner<sup>4)</sup> ein Oxim dieses Ketons vom Schmp. 115°. Später stellte D. H. Jackson<sup>5)</sup> aus demselben Keton ein Oxim dar, welches einen viel höheren Schmelzpunkt (151°) zeigte, während es ihm nicht gelingen wollte, das Oxim von Werner zu erhalten, sodass er glaubte, Werner's Angabe von 115 statt 151° auf einen Druckfehler zurückführen zu müssen. Später bestätigte indessen K. Bialon<sup>6)</sup> die Angabe von Werner und schliesslich W. Ruschhaupt<sup>7)</sup> mit 152° Schmelzpunkt wiederum diejenige von Jackson.

Zur Aufklärung der Constitution dieser beiden verschiedenen, nach Ausfindung gewisser Versuchsbedingungen leicht zugänglichen Oxime wurde von uns die nachfolgende Untersuchung angestellt.

Es lag uns daran, festzustellen, ob in ihnen Oxime isomerer Ketone vorliegen, oder ob die Isomerie auf den Stickstoff, nach Maassgabe der Theorie von Hantzsch und Werner, zurückzuführen sei.

Es war denkbar, dass das Methylphenylcyclohexenon an sich in verschiedenen Isomeren existierte, die dann selbstverständlich ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 31, 1371.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 281, 84.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 281, 25; vergl. a. ebenda 297, 184.

<sup>4)</sup> Dissertation Heidelberg 1894.

<sup>5)</sup> Dissertation Heidelberg 1896.

<sup>6)</sup> Dissertation Heidelberg 1897.

<sup>7)</sup> Dissertation Heidelberg 1897.

schiedene isomere Oxime liefern mussten. Zweierlei Arten der Isomerie konnten dabei für das Keton in Frage kommen:

Die eine Isomerie konnte auf das im Keton vorhandene asymmetrische Kohlenstoffatom zurückzuführen sein. Dann hätten freilich die davon abgeleiteten isomeren Oxime optisch-aktiv sein müssen, was nicht der Fall war.

Die zweite mögliche Isomerie konnte durch die verschiedene Lage der im Methylphenylcyclohexenon vorhandenen Doppelbindung bedingt sein. Dann hätten die beiden isomeren Oxime bei der Spaltung auch isomere Ketone liefern sollen, die indessen nicht beobachtet werden konnten; oder aber es hätte das Methylphenylcyclohexenon an sich, mittels Umlagerungsagentien (Säuren oder Alkalien) Andeutungen von Isomerien zeigen müssen, was ebenfalls nicht der Fall war.

Nachdem durch diese Versuche eine Isomerie, die in der Constitution des Ketons selbst begründet sein konnte, so gut wie ausgeschlossen war, blieb nur noch die Annahme einer Stereoisomerie der Oxime im Sinne der Theorie von Hantzsch und Werner übrig.

Eine Stütze für diese Annahme erblicken wir darin, dass aus beiden Oximen identische Ketone bei der Spaltung mit Säure zurück erhalten wurden.

Harries und Jablonski zeigten, dass von den beiden Oximen des Methylcyclohexenons das von dem Einen von uns erhaltene (vom Schmp. 63°)<sup>1)</sup> die labile Form ist, während das andere, von Hagemann gewonnene (vom Schmp. 88–89°)<sup>2)</sup> die stabile Form darstellt.

Beim Methylphenylcyclohexenon ist eine Entscheidung, welches von den beiden Oximen (Schmp. 115 oder 151°) die stabile und welches die labile Form darstellt, schwerer zu treffen. Durch Einwirkung von Eisessig ist es uns gelungen, das Oxim vom Schmp. 115°, welches wir  $\alpha$ -Oxim genannt haben, in das  $\beta$ -Oxim genannte vom Schmp. 151° umzulagern. Durch Sublimation hingegen konnten wir umgekehrt das  $\beta$ -Oxim (Schmp. 151°) in das  $\alpha$ -Oxim (Schmp. 115°) überführen, sodass von stabil und labil nicht schlechthin, sondern nur bestimmten Agentien gegenüber gesprochen werden kann.

Bei der Behandlung unserer beiden Oxime mit Phosphorsäure-anhydrid bemerkten wir auch einen auffallenden Gegensatz: nur aus dem  $\beta$ -Oxim gelang es in geringer Menge ein Nitril und daraus durch Verseifung mittels Alkalien eine Säure zu erhalten, während bei dem  $\alpha$ -Oxim diese Producte bei gleicher Behandlung mit Phosphorsäure-anhydrid und Alkalien nicht beobachtet wurden.

Durch ein eingehendes Studium dieser bis jetzt freilich wenig glatt erhaltenen Reactionsproducte dürfte man ähnlich wie bei der

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 281, 99.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 28, 876.

**Beckmann'schen Umlagerung**, vielleicht zu einer besseren Kenntnis der räumlichen Lagerung der Oximidogruppe gelangen.

Dies verschiedenartige Verhalten der beiden Oxime gegen Phosphorsäureanhydrid schliesst übrigens eine weitere Möglichkeit aus, dass nämlich die Unterschiede der beiden Oxime nur auf Dimorphie zurückzuführen seien.

**Darstellungsmethoden der Oxime des Methyl-1-phenyl-3-cyclohexenons-5,**

**Vorschrift von Werner.** Nach der Vorschrift von Werner wird das Keton mit salzaurem Hydroxylamin in 10-prozentiger, wässrig-alkoholischer Lösung  $1\frac{1}{2}$  Stunden auf dem Wasserbade gekocht. Beim Erkalten krystallisiert nach Werner ein Körper in farblosen Prismen, der aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bei  $115^{\circ}$  schmolz.

Jackson, der die Vorschrift nacharbeitete, erhielt dabei selbst nach mehrmaligem Umkrystallisiren unscharf von  $115-135^{\circ}$  schmelzende Producte. Jackson arbeitete daher eine andere Methode aus, welche langwieriger als die Methode von Werner war, dafür aber ein Oxim von scharfem Schmelzpunkt in quantitativer Ausbeute lieferte (s. unten).

Später bestätigte auch Bialon die Angaben von Werner wieder. Es gelang ihm bei dreistündigem Kochen des Ketons mit salzaurem Hydroxylamin in wässrig-alkoholischer Lösung ein Oxim vom Schmelzpunkt  $114-115^{\circ}$  zu erhalten.

**Vorschrift von Jackson.** 20 g des Ketons wurden mit 20 g salzaurem Hydroxylamin in 2500 g Wasser ohne Zusatz von Alkohol mehrere Tage unter Rückfluss gekocht. Die Lösung wurde alsdann von unverändertem Keton abfiltrirt und lieferte beim Erkalten direct ziemlich reine Oximkristalle vom Schmelzpunkt  $150-151^{\circ}$ , die nach dem Umkrystallisiren bei  $151^{\circ}$  schmolzen.

**Vorschrift von Ruschhaupt.** Eine dritte Methode, nach welcher das Oxim vom Schmelzpunkt  $152^{\circ}$  bei Gegenwart von Alkohol durch freies Hydroxylamin erhalten wurde, giebt Ruschhaupt an. Zu dem in Alkohol gelösten Keton wurde wässriges kohlensaures Natrium im Ueberschuss gegeben, wobei darauf geachtet wurde, dass das Keton nicht wieder ausfiel. Dann wurde das 6-8-fache der berechneten Menge salzaures Hydroxylamin zugefügt und so lange gewartet, bis es sich unter Kohlensäureentwicklung annähernd gelöst hatte. Darauf wurde der Alkohol auf dem Wasserbade vertrieben. Es fielen weisse Flocken aus, die sich zu einer knetbaren Masse zusammenballten. Der Körper entstand in guter Ausbeute und krystallisierte aus Aether und Alkohol vom Schmelzpunkt  $152^{\circ}$ .

Diese verschiedenen früheren Verfahren wurden von uns zunächst nachgearbeitet. Dabei zeigte sich, dass nach fast allen mehr oder weniger verschiedene Gemische der beiden Oxime unter Umständen erhalten wurden.

Nach dem Verfahren von Werner wurden zum Theil Producte erhalten, die bei  $110-112^{\circ}$  schmolzen, die sich bei späterer genauerer Untersuchung als  $\alpha$ -Oxim (Schmp.  $115^{\circ}$ ) mit geringer Beimengung an  $\beta$ -Oxim (Schmp.  $151^{\circ}$ ) herausstellten, wodurch sich die Herabdrückung des Schmelzpunktes des  $\alpha$ -Oxims erklärt.

Nach dem Verfahren von Jackson erhielten wir manchmal seinen Angaben gemäss Oxime vom Schmelzpunkt  $152^{\circ}$ , meistens aber Gemenge, die von  $116-126^{\circ}$  schmolzen und ungefähr aus gleichen Theilen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxim bestanden. Lässt man die Erhitzung nach dem Jackson'schen Verfahren nämlich nur einige Stunden andauern, so erhält man wie nach dem Werner'schen Verfahren bei  $110-114^{\circ}$  schmelzende Producte.

Auch die Methode von Ruschhaupt liefert ein Gemisch beider Oxime, dessen Gehalt an  $\beta$ -Oxim mit der Menge des angewandten Hydroxylamins steigt.

#### Trennung der Oximgemische.

Nach diesen Befunden war es daher vor allen Dingen erforderlich, eine Methode zur Trennung der verschiedenen Oxime ausfindig zu machen.

Eine solche lässt sich auf die Beobachtung gründen, dass das  $\alpha$ -Oxim (Schmp.  $115^{\circ}$ ) in Alkohol, Ligroin und Aether bedeutend löslicher ist, als das  $\beta$ -Oxim (Schmp.  $151^{\circ}$ ).

Am besten wird die Trennung bewirkt durch Ligroin, welchem absoluter Alkohol (5-10 pCt.) beigemischt ist.

Das Oxim wird mit so viel der angegebenen Ligroin-Alkohol-Mischung in der Siedehitze behandelt, dass ungefähr die Hälfte in Lösung geht.

Der Rückstand wird wiederholt mit kleinen Mengen reinem Ligroin extrahirt, während man öfter den Schmelzpunkt desselben bestimmt, bis es schliesslich bei  $151^{\circ}$  schmilzt.

Der erste Ligroin-Alkoholauszug wird mit den späteren Ligroinauszügen vereinigt, alsdann verdampft und der so erhaltene Rückstand nach den obigen Angaben nochmals mit Ligroin-Alkohol behandelt.

#### Darstellung von $\alpha$ - und $\beta$ -Oxim.

Die Arbeit der Gewinnung reiner  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxime kann man sich sehr erleichtern, wenn man jeweils nur auf das eine Oxim hinarbeitet:

$\alpha$ -Oxim. Will man  $\alpha$ -Oxim bereiten, so wird das Keton zweckmässig nach der Vorschrift von Werner oximirt. Das bei  $110-114^{\circ}$

schmelzende Rohproduct wird mit einer zur Lösung unzureichenden Menge verdünntem Alkohol erwärmt, vom Ungleichen durch Abgiessen oder Abfiltriren getrennt und die Lösung zur Krystallisation gebracht. Die erhaltenen Krystalle werden wiederholt in derselben Weise behandelt, bis sie scharf bei  $115^{\circ}$  schmelzen.

$\beta$ -Oxim. Will man reines  $\beta$ -Oxim gewinnen, so wird nach der Vorschrift von Ruschaupt oximirt; je grösser dabei der Ueberschuss an salzaurem Hydroxylamin gewählt wird, desto mehr  $\beta$ -Oxim bildet sich. Mit der drei- bis vier-fachen Menge erhält man noch ungefähr  $\frac{1}{3}$   $\alpha$ -Oxim. Mit noch grösseren Mengen salzaurem Hydroxylamin erhält man Producte, die zwischen  $140$  und  $150^{\circ}$  schmelzen und vortheilhaft nur auf das  $\beta$ -Oxim verarbeitet werden.

Zur Reingewinnung des  $\beta$ -Oxims werden diese Producte wiederholt mit kleinen Mengen Ligroin bei Siedehitze ausgezogen, bis der Rückstand scharf bei  $151^{\circ}$  schmilzt. Alsdann krystallisiert man das  $\beta$ -Oxim noch einmal aus Alkohol um.

Zu den physikalischen Eigenschaften der Oxime ist nur noch hinzuzufügen, dass  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxim in alkoholischer Natronlauge keine Spur von optischer Aktivität zeigten. Durch Verdünnen mit Wasser und Neutralisiren mit Säure wurden die Oxime aus dieser Lösung von unverändertem Schmelzpunkt zurückerhalten.

Aus Eisessig krystallisiert das  $\beta$ -Oxim beim langsamen Verdunstlassen des Lösungsmittels bei niederer Temperatur in sehr gut ausgebildeten Krystallen, die einer genauen krystallographisch-optischen<sup>1)</sup> Untersuchung unterzogen wurden.

Die Krystalle gehören dem quadratischen System an und besitzen ein Achsenverhältniss von  $1:0.6706$ . Sie zeigten Grundprisma und eine stumpfe Pyramide in gleicher Ausbildung. Bestimmt wurden die Formen 100, 101, 201, 302.

Die Krystalle zeigten geringe Auslöschung; aus den Pyramidenflächen tritt das Achsenbild des quadratischen Systems schief heraus.

Ausser den von R. Werner ausgeführten Kohlenstoff-Wasserstoff- und Stickstoff-Bestimmungen des  $\alpha$ -Oxims, welche früher<sup>2)</sup> veröffentlicht wurden, ermittelte Goldsmith noch den Kohlenstoff-Wasserstoff-Gehalt für das  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxim und Jackson den Stickstoff-Gehalt für das  $\beta$ -Oxim.

$C_{13}H_{15}ON$ . Ber. C 77.58, H 7.47, N 6.98.

Gef. { für  $\alpha$ -Oxim » 77.56, \* 7.84, \* —  
für  $\beta$ -Oxim » 77.06, » 7.57, » 7.01.

<sup>1)</sup> Die krystallographische Untersuchung führte J. Goldsmith hier selbst im Laboratorium des Hrn. Professors V. Goldschmidt aus. Die optische Untersuchung verdankt er der Freundlichkeit des Hrn. Privatdocenten Dr. Salomon.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 281, 85.

### Umwandlung der Oxime.

Erhitze man die Oxime während einiger Stunden wenig über ihren Schmelzpunkt, so wurde keine Umlagerung erreicht. Die Oxime verharzten bei dieser Behandlung vollständig.

Auch durch die AcetylDerivate mit Hülfe von Essigsäureanhydrid konnten die Oxime nicht umgelagert werden; beim Kochen mit Essigsäureanhydrid trat vollständige Verharzung ein.

Dass das  $\alpha$ -Oxim durch Kochen mit Ligroin allein nicht in das  $\beta$ -Oxim umgelagert wird, wurde durch besondere Versuche ermittelt: Das  $\alpha$ -Oxim wurde 4 Stunden unter Rückfluss mit Ligroin im Kochen erhalten und krystallisierte nach dem Erkalten mit unverändertem Schmelzpunkt wieder heraus.

**Umwandlung des  $\alpha$ -Oxims in  $\beta$ -Oxim.** Die einzige Methode, um  $\alpha$ -Oxim (Schmp. 115°) in  $\beta$ -Oxim (Schmp. 151°) zu verwandeln, besteht im Lösen des  $\alpha$ -Oxims in warmem Eisessig und Verdunstlassen des Eisessigs bei nicht zu hohen Temperaturen unter schwachem Evacuiren. Wiederholte Versuche haben gezeigt, dass aus solchen Lösungen nur Krystalle des  $\beta$ -Oxims sich ausscheiden. Die Umwandlung scheint aber nur bis zu einer bestimmten Grenze zu gehen: selbst nach längerem Kochen wurde durch Zusatz von Wasser ein harziger Niederschlag erhalten, aus dem noch viel unverändertes  $\alpha$ -Oxim isolirt werden konnte.

**Umwandlung des  $\beta$ -Oxims in  $\alpha$ -Oxim.** Aus der Lösung des  $\beta$ -Oxims in warmer Natronlauge wurden durch Neutralisiren Krystalle in geringer Menge erhalten, die nach dem Umkristallisiren bei 110—112° schmolzen. Danach scheint es, als ob Alkalien eine Umwandlung des  $\beta$ -Oxims in  $\alpha$ -Oxim verursachten; doch möchten wir diese Umwandlung nur unter Vorbehalt angeben.

Unzweifelhafter ist die Umwandlung des  $\beta$ -Oxims in  $\alpha$ -Oxim durch Sublimation: Das  $\beta$ -Oxim wurde zwischen Uhrgläsern über einer sehr kleinen Flamme sublimirt. Das untere Uhrglas enthielt bald nur eine rothe, harzige Masse, das obere war mit federartigen Krystallen bedeckt, die aus Alkohol umkristallisiert bei 115° schmolzen. Der rothe, durchsichtige Rückstand schmolz nach dem Umkristallisiren aus Alkohol (unter Zusatz von etwas Thierkohle) von 136—142°.

Das  $\alpha$ -Oxim dagegen sublimirt mit unverändertem Schmelzpunkt unter theilweiser Verharzung.

### Rückbildung des Ketons aus den Oximen.

Die folgenden Versuche hatten den Zweck zu prüfen, ob aus  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxim identische Ketone zurückgewonnen werden.

**Keton aus  $\alpha$ -Oxim.** 3 g  $\alpha$ -Oxim wurden mit 35 ccm verdünnter Schwefelsäure  $1\frac{1}{2}$  Stunden unter Rückfluss gekocht. Aus der zuerst klaren Lösung sonderte sich eine Oelschicht ab, welche

ausgeäthert, gewaschen, getrocknet und im Vacuum destillirt wurde. Fast ohne Vor- und Nachlauf siedete das Keton unter 18 mm Druck zwischen 194 und 200°.

Keton aus  $\beta$ -Oxim. 4 g  $\beta$ -Oxim wurden mit 35 ccm verdünnter Schwefelsäure genau so wie das  $\alpha$ -Oxim behandelt. Es traten dieselben Erscheinungen auf, und der Siedepunkt des erhaltenen Ketons war derselbe: unter 19 mm Druck 194—200°.

Die zu beiden Versuchen gebrauchten Fractionirkolben, Manometer und Thermometer waren die gleichen.

Die Identität der beiden erhaltenen Ketonproben wurde überdies noch durch ihre Wiederoximirung bewiesen.

#### Oximirung der zurückgewonnenen Ketonproben.

Die Oximirung der Ketonproben geschah nach den Ruschhaupt'schen Angaben. Die Mengen von Keton, Alkohol, Sodalösung und salzaurem Hydroxylamin wurden dabei völlig gleich gewählt.

Die zwei erhaltenen Rohoxime wurden in gleicher Weise mit wenig heissem, verdünntem Alkohol in eine auskristallisirende Lösung und in einen Rückstand zerlegt.

Die Krystalle aus beiden Lösungen schmolzen von 125—135° und die beiden Rückstände von 135—140°.

#### Reduction der Oxime.

Beide Oxime gaben bei der Reduction mit Natrium und Alkohol dasselbe Amin, von welchem freilich vor der Hand fraglich bleibt, ob es das Methyl-1-phenyl-3-amino-5-cyclo-hexan oder -hexen ist. Wegen der leichten Reducirbarkeit der Doppelbindung in allen Cyclohexonen halte ich es für wahrscheinlich, dass auch in den Oximen als einfachen Derivaten der Cyclohexenone durch Reduction die Doppelbindung im Ringe aufgelöst wird. Dann läge in der Verbindung das Methyl-1-phenyl-3-amino-5-cyclohexan<sup>1)</sup> vor.

Die Reduction des  $\beta$ -Oxims (Schmp. 151°) wurde schon vor etwa 2 Jahren von Jackson<sup>2)</sup> durchgeführt:

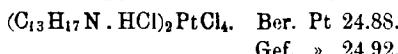
8 g Oxim wurden in 200 ccm absol. Alkohol mit 16 g Natrium bei Siedehitze reducirt. Das erhaltene Product wurde mit conc. Salzsäure vorsichtig neutralisiert, der Alkohol auf dem Wasserbäde abdestillirt, die Base durch Alkali in Freiheit gesetzt, mit Aether aufgenommen und unter verminderter Druck destillirt. Die Base siedete unter 20 mm Druck bei 165°. Es ist eine schwer bewegliche, in Salzsäure klar lösliche Flüssigkeit von charakteristischem Geruch.

<sup>1)</sup> Vergl. a. Knoevenagel, Ann. d. Chem. 297, 119 und Kerp, Abenda 298, 127.

<sup>2)</sup> Diss. Heidelberg 1896, S. 27.

**Das salzaure Salz** wird durch Schütteln des Oeles mit conc. Salzsäure erhalten, als eine in starker Salzsäure schwer lösliche, kristallinische Masse. Aus verdünntem Alkohol oder heissem Wasser krystallisiert es vom Schmelzpunkt 235°. Es ist löslich in Chloroform und Alkohol, dagegen unlöslich in Aether und Ligroin.

Sein Platinchlorid-Doppelsalz wurde analysirt.



Die Reduction des  $\alpha$ -Oxims führten wir analog der Jackson'schen Vorschrift aus, nur mit dem Unterschiede, dass auf 8 g Oxim 80 g absoluter Alhohol und 8 g Natrium verwandt wurden.

Der Siedepunkt der erhaltenen Base stimmte mit dem bei der Reduction des  $\beta$ -Oxims erhaltenen überein. Das salzaure Salz schmolz nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bei 225°.

Bestimmte Anhaltspunkte für Isomeren, die in der Configuration des Ketonmoleküls selbst begründet wären, wurden danach auch hier nicht erhalten.

An dieser Stelle seien Versuche kurz angedeutet, deren negativer Verlauf in gewisser Weise auch gegen Isomeren spricht, die beim Keton selbst zu suchen wären. Es sollte festgestellt werden, ob das Keton durch geringe Mengen Alkalien oder Säuren verändert wird. Zu dem Zwecke wurde das Methylphenylcyclohexenon

1. mit geringen Mengen Alkali destillirt. Die ätherische Lösung des rohen Ketons, welches durch Verseifung des Benzylidenbisacetessigesters in der bekannten Weise mit Kalilauge gewonnen war, wurde mit Natronlauge durchgeschüttelt, direct mit gebranntem Kalk getrocknet und im Vacuum destillirt. Siedepunkt 180—190° unter 15 mm Druck;

2. mit Säurespuren destillirt. Die bei Versuch 1. angewandte ätherische Lösung des rohen Ketons wurde mit verdünnter Schwefelsäure durchgeschüttelt, mit entwässertem Glaubersalz getrocknet und destillirt. Siedepunkt 190—195° unter 20 mm<sup>1)</sup>.

Die so gewonnenen, geringe Abweichung in dem Siedepunkt zeigenden Ketone wurden in parallelen Versuchen in genau übereinstimmender Weise nach der Methode von Werner oximirt und zeigten dabei ganz gleiches Verhalten. Schmelzpunkt der Rohoxime 110—112°, der mehrere Male umkrystallisierten Producte 114°.

Ebenso war es mit zwei Ketonpräparaten, zu deren Gewinnung der Benzylidenbisacetessigester aus Benzaldehyd und Acetessigester das eine Mal mittels Diäthylamin, das andere Mal mittels Piperidin hergestellt war. Bei diesen Versuchen wurden die einzelnen, ver-

<sup>1)</sup> Bei der Destillation mit Alkali scheint etwas stärkere Zersetzung einzutreten, als bei der Destillation mit Säure.

schieden siedenden Fractionen durch Oximirung nach dem Verfahren von Ruschhaupt auf event. mögliche Unterschiede geprüft, ohne dass es gelang, irgendwelche Andeutung von Verschiedenheiten dabei nachzuweisen. Sämmtliche Rohoxime schmolzen zwischen 135—145° und liessen sich durch fractionirte Krystallisation aus alkoholhaltigem Ligroin in  $\alpha$ -Oxim (Schmp. 115°) und  $\beta$ -Oxim (Schmp. 151°) zerlegen.

Diese Versuche sind geeignet, das Ergebniss der Oximspaltungsversuche zu stützen: dass nämlich die Isomerie des  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxims nicht in den ihnen zu Grunde liegenden Ketonpräparaten selbst, sondern erst in den Oximen zu suchen ist.

Wir halten daher die beiden Oxime für stereomer im Sinne der Theorie von Hantzsch und Werner, ohne dass wir indessen die Frage, welches die Cis- und welches die Trans-Form ist, entscheiden konnten.

Wir suchten diese Frage zu beleuchten durch einige vorläufige Versuche, ähnlich denen, welche Wallach<sup>1)</sup> mit Menthon-Oximen ausführte, ohne dass wir bisher viel Erfolg dabei gehabt haben.

Durch kurzes Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure auf 75° wurden die Oxime nicht verändert.

Menthonoxim und besser Iso-*l*-menthonoxim werden nach Wallach durch Phosphorsäureanhydrid in ein Nitril mit offener Kohlenstoffkette verwandelt. Auch auf die hier in Frage stehenden  $\alpha$ - und  $\beta$ -Oxime wirkt Phosphorsäureanhydrid heftig ein, wenn man die Oxime mit dem gleichen Gewicht Phosphorsäureanhydrid mischt und über kleiner Flamme an einer Stelle erwärmt. Ziemlich rasch trat dann eine sehr stürmische Reaction ein, die von der Erwärmungsstelle aus durch die ganze Masse fortschritt und bisweilen das Gefäß zum Zerspringen brachte. Eine glatte Reaction fand dabei jedoch nicht statt, und es wollte direct nicht gelingen, irgend welche wohl charakterisierten Producte zu isoliren. Die verharzten Producte aus  $\beta$ -Oxim zeigten aber gegen die aus  $\alpha$ -Oxim erhaltenen einen auffallenden Gegensatz beim Behandeln mit Alkalien. Nur die aus  $\beta$ -Oxim dargestellten Producte lieferten unter Ammoniakentwicklung eine Säure, die wahrscheinlich aus einem bisher nicht isolirten Nitril entstand.

Die verharzte Masse aus  $\beta$ -Oxim entwickelte bei Kochen mit alkoholischer Natronlauge Ammoniak, und durch Salzsäure wurde nach dem Entfernen des Alkohols ein amorpher Niederschlag ausgefällt, der einen unscharfen Schmelzpunkt von 110—125° zeigte. Er löste sich unter Aufbrausen in Soda und wurde aus der Lösung durch Salzsäure wieder gefällt. Zur näheren Untersuchung reichte indessen die erhaltene Menge nicht aus. Vielleicht lässt sich die Einwirkung

---

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 276, 296; 277, 154; 278, 303 und 296, 120.

von Phosphorsäureanhydrid auf die Oxime durch Anwendung eines Verdünnungsmittels besser in die Gewalt bekommen. Auch wären nach den Erfahrungen von Wallach ähnliche Versuche mit Phosphorpentachlorid am Platze.

#### Semicarbazone des Methyl-1-phenyl-3-cyclohexenons-5.

Wie zwei isomere Oxime des Methylphenylcyclohexenons existirten, so waren auch zwei stereoisomere Semicarbazone zu erwarten.

Wird 1 Mol. Methylphenylcyclohexenon in Alkohol gelöst und mit einer Lösung von etwa 2 Mol. Kaliumacetat in Alkohol und  $1\frac{1}{2}$  Mol. salzaurem Semicarbazid in Wasser versetzt, so bildet sich ein Semicarbazone, welches aus Alkohol mit schwach gelber Farbe vom Schmp.  $170 - 176^{\circ}$  krystallisierte. Die Erfahrungen bei den Oximen des Ketons legten es nahe, in Folge des unscharfen Schmelzpunktes auch hier ein Gemisch Stereoisomerer zu vermuten.

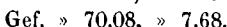
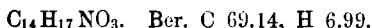
In der That liess sich das unscharf schmelzende Semicarbazone in zwei Körper von schärferen Schmelzpunkten zerlegen.

Das Semicarbazone wurde mit so viel Alkohol versetzt, dass beim Kochen ungefähr  $\frac{3}{4}$  desselben in Lösung gingen.

Der Rückstand wurde noch zweimal mit kleinen Mengen siedendem Alkohol ausgezogen und aus Alkohol umkristallisiert. Er zeigte alsdann den Schmp.  $199 - 200^{\circ}$ .

Die oben erhaltene, heissgesättigte Lösung des Semicarbazons in Alkohol krystallisierte beim Erkalten und wurde nochmals mit unzureichenden Mengen Alkohol zu  $\frac{3}{4}$  in Lösung gebracht. Aus dieser Lösung schieden sich weisse Krystallbüschelchen ab, die nach nochmaligem Umkristallisiren bei  $170 - 171^{\circ}$  schmolzen und in heissem Alkohol bedeutend leichter löslich waren, als die höher schmelzenden Bestandtheile.

Nur die Producte von  $170 - 171^{\circ}$  wurden in einer zur Analyse ausreichenden Menge erhalten, die keine sehr scharfen Werthe ergab:



Am Schlusse dieser Mittheilung nehmen wir Gelegenheit, wiederholt darauf hinzuweisen, dass sowohl die Oxime als auch die Semicarbazone von Verbindungen, bei denen derartige Stereoisomerien aufzutreten vermögen, zur Charakterisirung und Identificirung von Ketonen und auch Aldehyden nur mit Vorsicht herangezogen werden dürfen, und jedenfalls nur dann, wenn man bei ihrer Darstellung und Verarbeitung genau gleiche Versuchsbedingungen innehält, oder noch besser, wenn man die Stereoisomeren trennt und die Schmelzpunkte der reinen Modificationen zur Identificirung benutzt.