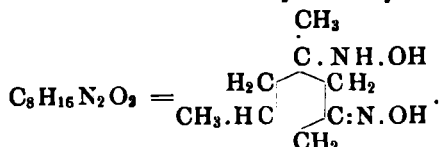


204. C. Harries und I. Matfus: Ueber die Oxaminooxime einiger Cyclohexenone.

(Eingegangen am 1. Mai.)

Es ist das Verdienst von E. Knoevenagel, die Cyclohexenone¹⁾ der Bearbeitung leicht zugänglich gemacht zu haben. Nach der von ihm gegebenen Vorschrift wurden die für die folgenden Versuche als Ausgangsmaterial dienenden Ketone dargestellt.

Oxaminooxim des 3.5-Dimethyl- Δ^2 -Cyclohexenons,



4 g Dimethylcyclohexenon werden mit einer Auflösung von 2 Mol.-Gew. Hydroxylamin — bereitet aus 4.5 g salzsaurem Hydroxylamin, gelöst in 20 ccm Methylalkohol, und 1.4 g Natrium, gelöst in 14 ccm Methylalkohol — versetzt. Am andern Tage krystallisirt bereits eine erhebliche Menge des Oxaminooxims in schönen Nadeln vom Schmp. 155—158° aus, während die Mutterlauge eine blaugrüne Färbung annimmt. Durch Eindampfen der Mutterlauge im Vacuum gewinnt man noch mehr von diesem Körper. Ausbeute 2.5 g oder 50 pCt. der Theorie. Die Substanz kann aus heissem Wasser — 1 g wurde von 10 ccm bei Siedehitze aufgenommen — umkrystallisirt werden. In verdünnten Säuren und Alkalien löst sie sich leicht, oxydirende Mittel wie concentrirte Salpetersäure oder Quecksilberoxyd färben ihre Lösung in Wasser intensiv blau unter Bildung des später beschriebenen Nitrosokörpers. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure zerfällt das Oxaminooxim in Dimethylcyclohexenonoxim und Hydroxylamin. Der analoge Zerfall ist zuerst von Wallach²⁾ beim Carvenonoxaminooxim beobachtet worden.

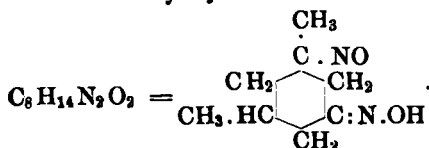
0.1259 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.2578 g CO₂, 0.1076 g H₂O.

0.1863 g Sbst.: 26.1 ccm N (759 mm, 20°).

C₈H₁₆N₂O₂. Ber. C 55.81, H 9.30, N 16.27.

Gef. » 55.83, » 9.49, » 16.14.

Nitrosodimethylcyclohexanonoxim,



Das Oxaminooxim wird in Methylalkohol gelöst und in der Siedehitze so lange mit überschüssigem, gelbem Quecksilberoxyd behandelt,

¹⁾ Ann. d. Chem. 281, 25.

²⁾ Ann. d. Chem. 277, 125.

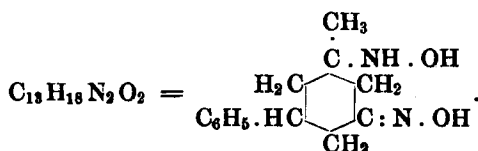
als dasselbe noch reducirt wird. Die blaue Flüssigkeit scheidet beim Erkalten den Nitrosokörper in blau gefärbtem Zustande aus. Das Nitrosooxim wird von den meisten Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Petroläther, leicht aufgenommen. Zur Reinigung wird es daher mit Petroläther ausgekocht und dann mit wenig Methylalkohol so lange gewaschen, bis die blaue Farbe verschwunden ist. Der Zersetzungspunkt der Substanz liegt bei 125°, indem sie sich bereits bei 102° blau färbt. Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt sie sich unter Gasentwicklung. Neutralisirt man nachher die Lösung mit Soda, so krystallisirt eine weisse Verbindung vom Schmp. 70–76° heraus, die mit dem Knoevenagel'schen Dimethylcyclohexenonoxim¹⁾ identisch zu sein scheint.

0.1561 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.3207 g CO₂, 0.1178 g H₂O.

0.1242 g Sbst.: 17.6 ccm N (759 mm, 20°).

C₈H₁₄N₂O₂. Ber. C 56.48, H 8.23, N 16.46.
Gef. » 56.03, » 8.38, » 16.29.

3-Methyl-5-Phenyl-Δ²-Cyclohexenonoxaminoxim,



Die Bereitungsweise dieser Verbindung ist genau die gleiche wie diejenige des Dimethylcyclohexenonoxaminoxims. Schon nach mehrstündigem Stehen krystallisirt ein Theil der Substanz aus; der Rest wird durch Eindampfen und Extrahiren des öligen Rückstandes mit Benzol gewonnen. Aus 9 g Methylphenylcyclohexenon erhielten wir ca. 7 g Oxaminooxim oder 55 pCt. der Theorie. Dasselbe krystallisirt in farblosen Prismen, welche aus Benzol gereinigt — 1 g wird von 8 g Benzol bei Siedehitze aufgenommen — bei langsamem Erhitzen bei 151–152°, bei schnellem Erhitzen bei 165° schmelzen. In ihren Eigenschaften gleicht diese Verbindung ganz der vorigen. Durch oxydirende Agentien wird sie leicht in den seine Lösungen intensiv blau färbenden Nitrosokörper übergeführt.

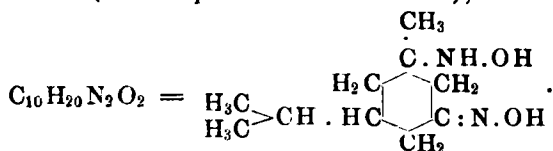
0.1465 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.3573 g CO₂, 0.1016 g H₂O.

0.1969 g Sbst.: 20.4 ccm N (748 mm, 19°).

C₁₃H₁₈N₂O₂. Ber. C 66.66, H 7.69, N 11.96.
Gef. » 66.51, » 7.70, » 11.79.

¹⁾ Ann. d. Chem. 281, 114.

3-Methyl-5-Isopropyl- Δ^2 -Cyclohexenonoxaminooxim
(*m*-Campher-Oxaminooxim),



Die Einwirkung von Hydroxylamin auf das Hexenon ist nach 24 Stunden beendet. Die Isolirung ist die gleiche. Aus 5 g Hexenon erhielten wir 3.215 g oder 52 pCt. der Theorie. Das Oxaminooxim krystallisirt aus Benzol in schönen, prismatischen Nadeln, die bei 105° schmelzen. Es ist in verdünnten Säuren und Alkalien leicht löslich, beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure bildet sich unter Abspaltung von einem Molekül Hydroxylamin ein öliges Oxim. Knoevenagel hat auch beim Methylisopropylcyclohexenon ein öliges Oxim beobachtet. Bei der Behandlung mit oxydirenden Agentien giebt es die übliche Blaufärbung unter Bildung eines Nitrosokörpers.

0.1550 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.1405 g H₂O, 0.3404 g CO₂.

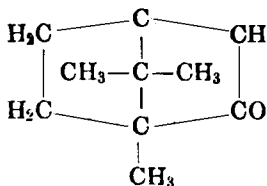
0.1244 g Sbst.: 15.2 ccm N (752 mm, 18°).

C₁₀H₂₀N₂O₂. Ber. C 60.00, H 10.00, N 14.00.

Gef. » 59.89, » 10.07, » 14.03.

Wir haben noch das Isoacetophoron und das Camphenon auf die Oxaminooximreaction hin geprüft. Die Versuche über das Oxaminooxim des Isoacetophorons sind indessen noch nicht abgeschlossen.

Das Camphenon von Angeli¹⁾ ist nach der Bredt'schen Campherformel



ein $\alpha\beta$ -ungesättigtes Keton, und man sollte erwarten, dass es mit 2 Molekülen Hydroxylamin unter Bildung eines Oxaminooxims reagire. Wir konnten indessen nach unserer Methode kein solches Product erhalten. Da man nun bisher Erfahrungen über Oxaminooxime bei cyclischen Ketonen mit Kernbindung nicht gesammelt hat, kann aus diesem negativen Ergebniss vorläufig kein Rückschluss auf die Constitution des Camphenons selbst gezogen werden.

¹⁾ Diese Berichte 27, Ref. 590. Gazz. chim. 23 (2) 351; 24 (2) 318.