

$C_{14}H_{12}O_3N_2$. Ber. C 65.6, H 4.7, N 11.0.
Gef. » 65.9, • 4.7, » 11.2.

Die Titration mit $\frac{1}{10}\text{-}n$. Kalilauge ergab das Mol.-Gew. 253 (Ber. 256). Durch Kochen mit Lauge wird die Substanz fast quantitativ in Anthranilsäure verwandelt. Der Körper verbraucht auf 246 Theile 1 Mol. Nitrit. Dabei färbt er sich intensiv gelb. Bildung eines Diazokörpers (durch Kuppeln) nachzuweisen, gelang nicht. Die Gelbfärbung verschwand bei längerem Stehenlassen.

Diese Befunde liessen das Product als die zuerst von Anschütz, Schmidt und Greiffenberg beschriebene¹⁾ Anthranilo-anthranilsäure erkennen, die nunmehr auch von Mohr und Köhler als Nebenproduct der Isatosäuredarstellung nach dem D. R.-P. 127138 erhalten worden ist.

Da ich mich im Besitze recht ansehnlicher Mengen dieser bisher schwer erhältlichen Substanz befand, habe ich das weitere Studium derselben unternommen und vor allem weitere Verkettungen von aromatischen Aminosäuren, unter Benutzung der Ester und Chloride der benzoylirten und nitrobenzoylirten Säuren, z. B. nach dem Schema: $NO_2.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.COCl + NH_3.C_6H_4.COONH_4 = NO_2.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.CO.NH.C_6H_4.COONH_4$ versucht. Die so erhaltenen Körper werden voraussichtlich durch Reduction in mehrfach verkettete Aminosäuren überführbar sein.

Ich hoffe, baldigst über meine einschlägigen Versuche berichten zu können und möchte mir hiermit das im Vorstehenden skizzirte Arbeitsgebiet reservirt haben.

Prag, Laborat. d. deutschen Universität.

**222. P. Petrenko-Kritschenko und W. Kantscheff:
Ueber die Reactionsgeschwindigkeit bei der Bildung von Oximen.**

(Eingegangen am 28. März 1906.)

Zur weiteren Bestätigung der Regel, die der Eine von uns schon lange prüft, dass bei einer Vergleichung der Reactionsgeschwindigkeiten cyclischer Verbindungen mit denen der aliphatischen Verbindungen die Ersteren eine erhöhte Reactionsneigung besitzen²⁾,

¹⁾ Diese Berichte 35, 3478 [1902].

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. [2] 61, 434.

haben wir es unternommen, die Bildungsgeschwindigkeiten zu messen, die bei einer Reihe von Oximen auftreten.

Die Messung der Reactionsgeschwindigkeiten bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Ketone ist schon lange ein Untersuchungsgegenstand unseres Laboratoriums gewesen¹⁾.

In der vorliegenden Abhandlung ist es uns nun möglich, Resultate zu veröffentlichen, die unter genaueren Bedingungen als zuvor erzielt worden sind. Die früher ermittelten Werthe sind deshalb durch die vorliegenden zu ersetzen. Da wir die Messungen in alkoholischen Lösungen vornahmen, haben wir zunächst reinen aldehydfreien Alkohol dargestellt nach einer Methode, die in einer der vorigen Abhandlungen beschrieben worden ist²⁾. Wir wandten zu den Untersuchungen umkristallisiertes Hydroxylaminsulfat an, das wir in wässriger Lösung mit einer äquivalenten Menge Barythydrat umsetzten, wodurch wir eine Lösung von freiem Hydroxylamin erhielten. Da ein unwesentlicher Fehler bei den Abmessungen der Lösungen von Hydroxylamin resp. Barythydrat zu enormen Fehlern bei der Bestimmung der Reactionsgeschwindigkeit führen konnte, haben wir verdreifachte Volumina von Hydroxylamin- resp. Barythydrat-Lösung angewandt und von der so erhaltenen Mischung die zur Reaction nötigen Cubikcentimeter verwendet. Die Messungen wurden bei Zimmertemperatur in 50-proc. Alkohol ausgeführt, wobei die Concentration der zur Reaction gebrachten Mischungen der Ketone und Hydroxylamin $1/100\text{-n}$. war. Zur Präzisirung wollen wir eine unserer Messungen beschreiben.

In einem Kolben von 100 ccm Inhalt wird eine $1/1000$ -grammmolare wässrige Hydroxylaminlösung mit einer gewichtsgleichen Menge Alkohol verdünnt. Man bringt sodann den Kolben in Wasser von Zimmertemperatur und fügt nach Verlauf von 20 Minuten, wenn die Mischung sich abgekühlt hat, eine entsprechende Menge einer $1/1000$ -grammmolaren Lösung des zu untersuchenden Ketons in 50-proc. Alkohol hinzu; bierauf verdünnt man bis zur Marke mit gleich starkem Alkohol, schüttelt um und lässt eine Stunde stehen. Die nicht in Reaction getretene Hydroxylaminmenge wird sodann durch Titration mit Jod nach der Methode von Meyeringh³⁾ ermittelt. Es ist selbstverständlich, dass wir uns durch vorherige Versuche überzeugten, dass bei diesen Titrationsbedingungen keine Einwirkung des Jods auf die sich bildenden Oxime stattfindet⁴⁾. Da das freie Hydroxylamin ziem-

¹⁾ Diese Berichte 34, 1702 [1901]. ²⁾ Ann. d. Chem. 341, 151.

³⁾ Diese Berichte 10, 1940 [1877].

⁴⁾ Zur Charakteristik der Reaction zwischen den Ketonen und Hydroxylamin muss bemerkt werden, dass diese Wechselwirkung in wässrig-alkoholischer Lösung zu den fast nicht umkehrbaren Reactionen gehört.

lich unbeständig ist, so können unsere Messungen natürlich keinen Anspruch auf allzu grosse Genauigkeit erheben. Auch hier waren, analog wie bei der Anwendung des Phenylhydrazins, die Contactwirkungen der Alkoholverunreinigungen zu constatiren.

Wir betonen deshalb, dass bei einer vergleichenden Untersuchung der Ketone unbedingt ein und derselbe Alkohol zu verwenden ist.

Es folgt hier eine Tabelle der stündlichen Reactionsgeschwindigkeiten, in pCt. ausgedrückt:

CH ₃ .CO.CH ₃	82	pCt.
CH ₃ .CO.CH ₂ .CH ₃	79.2	•
CH ₃ .CO.CH ₂ .CH ₂ .CH ₃	74.6	•
CH ₃ .CH ₂ .CO.CH ₂ .CH ₃	37.9	•
CH ₃ .CH ₂ .CO.CH ₂ .CH ₂ .CH ₃	36.8	•
CH ₃ .CH ₂ .CH ₂ .CO.CH ₂ .CH ₂ .CH ₃	31.4	•
CH ₃ .CO.CH ₂ .CH ₂ .CH ₂ .CH ₂ .CH ₂ .CH ₃	67.6	•
CH ₃ .CO.CH< _{CH₃}	33.0	•
CH ₃ .CH ₂ .CO.CH< _{CH₃}	28.9	•
C ₆ H ₅ .CO.CH ₃	9.2	•
C ₆ H ₅ .COH	85.0	•
CHO.CH< _{CH₃}	76.7	•
CH ₂ < _{CH₂.CH₂.CH₂}	44.2	•
CH ₂ < _{CH₂.CH₂} >CO	92	•
CH ₂ .CH ₂ >CO	61.8	•
CH ₂ .CH ₂		
CH ₂ .CH ₂	32.4	•
CH ₂ .CH.CO.CH ₂ .CH ₃		
CH ₃ .CO.CH< _{CH₂}	9.1	•

Die von uns erhaltenen Resultate schliessen sich den mit Phenylhydrazin und Kaliumbisulfit ermittelten an, die ebenfalls in unserem Laboratorium erzielt worden sind¹⁾; obgleich die Zahlen miteinander nicht übereinstimmen, bleibt ihr Verhältniss das gleiche, und des weiteren bestätigen alle diese Werthe die erhöhte Reactionsneigung der cyclischen Verbindungen.

¹⁾ Ann. d. Chem. 341, 150.

	NH ₂ .OH	C ₆ H ₅ .NH.NH ₂	KHSO ₃
	pCt.	pCt.	pCt.
CH ₂ < CH ₂ .CH ₂ .CH ₂ CH ₂ .CH ₂ .CO	44.2	26.9	4.8
CH ₃ .CH ₂ .CH ₂ .CO.CH ₂ .CH ₂ .CH ₃	31.4	7.5	0
CH ₂ < CH ₂ .CH ₂ > CO CH ₂ .CH ₂	92	39.7	35
CH ₃ .CH ₂ .CO.CH ₂ .CH ₂ .CH ₃	36.8	10	2
CH ₂ .CH ₂ > CO CH ₂ .CH ₂	61.8	42.3	7
CH ₃ .CH ₂ .CO.CH ₂ .CH ₃	37.9	11.0	1.8
CH ₂ .CH ₂	32.4	7.5	—
CH ₂ .CH.CO.C ₂ H ₅			
CH ₃ > CH.CO.C ₂ H ₅	28.9	3.7	—

Was den Vergleich eines Trimethylenderivates mit einer entsprechenden Verbindung von offener Kette anbelangt, so folgt hier aus der Untersuchung ebenso wie bei der Anwendung von Kalumbisulfit und Phenylhydrazin, dass bei diesem cyclischen Keton die Regel über die erhöhte Reactionsneigung der cyclischen Verbindungen keine Bestätigung findet.

	NH ₂ .OH	C ₆ H ₅ .NH.NH ₂	KHSO ₃
	pCt.	pCt.	pCt.
CH ₃ .CO.CH < CH ₂ CH ₂	9.1	5.6	0
CH ₃ .CO.CH < CH ₃ CH ₃	33	15	2.7

Die besondere Stellung der Trimethylenderivate unter den gesättigten cyclischen Verbindungen ist auch aus anderen Thatsachen zu ersehen. Beispielsweise verweisen wir auf die anomalen optischen Eigenschaften dieser Verbindungen. Wir werden deshalb bei einem Vergleich der cyclischen Ketone das Acetyltrimethylen ausser Acht lassen.

Bei weiterer Verfolgung des Verhaltens verschiedener cyclischer Ketone zu einander wollen wir uns bei allgemeinueren Schlussfolgerungen der neueren Angaben resp. der früheren Messungen der Reactionsgeschwindigkeiten vermittelst Kalumbisulfit und Phenylhydrazin bedienen.

Nach der Baeyer'schen Spannungstheorie ist das Winkelvalenzverhältniss eines viergliedrigen Ringes bedeutend kleiner als das normale Winkelverhältniss der Kohlenstoffvalenzen (109°28'); in einem fünfgliedrigen Ringe ist dieses Verhältniss sehr nahe dem normalen,

und in den Sechs- und Sieben-Ringen haben wir es mit immer zunehmenden Winkelvalenzverhältnissen zu thun.

Nimmt man nun an, dass die Winkelzunahme in dem Complex $O:C=C:C$ die Kohlenstoffatome der Wirkungssphäre der Ketonfunction näher bringt, so sollte man erwarten, dass beim Uebergang von einem vier- zu einem fünf-, sechs- und sieben-gliedrigen Ringe eine stetige Abnahme der Reactionsneigung zu constatiren sein wird. Diese Untersuchung der gesammten Uebergangsreihe konnte wegen der schweren Zugänglichkeit des Tetramethylenketons, $CH_2.CH_2.CH_2.CO$, nicht ausgeführt werden, aber aus den ausgeführten Messungen der Reactionsgeschwindigkeiten vermittelst Phenylhydrazin konnte diese theoretische Folgerung für fünf-, sechs- und sieben-gliedrige, ringsförmige Ketone vollends bestätigt werden.

Pentamethylenketon	42.3	pCt.
Hexamethylenketon	39.7	»
Suberon	26.9	»

Die Messungen der Reactionsgeschwindigkeiten mit Kaliumbisulfit und Hydroxylamin bestätigen dieses Verhalten nur für fünf- und sieben-gliedrige Ringe:

	NH ₂ .OH	KHSO ₃
Pentamethylenketon	61.8	7 pCt.
Suberon	44.2	4.8 »

Das Hexamethylenketon besitzt, wie aus der zweiten Tabelle ersichtlich ist, eine intensive Reactionsneigung und weist im Vergleich mit anderen cyclischen Verbindungen ein unerwartetes Maximum auf. Es ist zu erwähnen, dass dieses anomale Verhalten des Hexamethylenketons sich auch bei anderen Thatsachen offenbart. Wir verweisen diesbezüglich auf die in unserem Laboratorium von Konschin gemachten Beobachtungen über den Einfluss des Lösungsmediums auf die Reactionsgeschwindigkeiten der Ketone mit Phenylhydrazin¹). Nach diesen Messungen weist das Hexamethylenketon auch hier eigenthümliche Abweichungen auf; dieses Keton reagirt, im Vergleich zu anderen cyclischen Ketonen, in einigen Medien mit minimaler Geschwindigkeit, in anderen dagegen mit maximaler. Dieses anomale Verhalten des Hexamethylenketons, das sich aus der Reactionsgeschwindigkeit mit Kaliumbisulfit und Hydroxylamin ergiebt, ist deshalb als keine Ausnahme zu betrachten, denn dieses Verhalten ersieht man auch aus anderen Thatsachen.

¹⁾ Journ. d. Russ. phys.-chem. Ges. 35, 404.

Das gesammte Messungsmaterial der Reactionsgeschwindigkeiten mit NH_2OH , KHSO_3 und $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2$ könnte zur Bestätigung der Baeyer'schen Theorie, von einem anderen Standpunkte aus, verwendet werden.

Nach dem Grade der Abweichung von dem normalen Winkelvalenzverhältniss ($109^{\circ}28'$) ist es möglich, die cyclischen Ketone in zwei Gruppen zu theilen: 1. in Ketone mit einem grösseren als dem normalen Winkel (sechs- und sieben-gliedrige) und 2. in Ketone mit einem kleineren als dem normalen Winkel (viergliedrige).

Was das fünfgliedrige cyclische Keton, das Adipinketon, anbelangt, so ist hier die Abweichung vom normalen Verhältniss unwesentlich und kann deshalb als normal betrachtet werden.

Wie schon andern Orts auseinandergesetzt worden ist, könnte man die erhöhte Reactionsneigung der cyclischen Ketone durch die Vorstellung erklären, dass ein Theil der Atome des cyclischen Moleküls sich nicht in der Nähe der Actionssphäre auf die Ketonfunction befindet — und als Vergleichungsnorm sollte man deshalb den Atomcomplex $\text{C} < \text{C}$ betrachten. Pentamethylenketon, Hexamethylenketon und Suberon könnte man mit folgendem Keton: $\text{CO} < \text{CH}_3$, und $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2$ mit $\text{CH}_3 > \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ vergleichen.

Solch' eine Vergleichung bestätigt die Existenz zweier Typen cyclischer Verbindungen: 5-, 6- und 7-gliedrige Ketone, die mit Phenylhydrazin, und 5- und 7-gliedrige Ketone, die wieder mit Kaliumbisulfit und Hydroxylamin eine geringere Reactionsgeschwindigkeit als das Aceton aufweisen:

	NH_2OH	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NH.NH}_2$	KHSO_3
Aceton	82	66	22 pCt.
Adipinketon	61.8	42.3	7 →
Hexamethylenketon	92	39.7	35 →
Suberon	44.2	26.9	4.8 →

Unter diesen Verbindungen nähert sich am meisten der Norm, dem Aceton, das Pentamethylenketon.

Die Tetramethylenverbindung $\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$ $\text{CH}_2 \cdot \text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$ stellt den zweiten Typus vor und reagiert, wie man schon a priori aus den Winkelvalenzverhältnissen erwarten musste, mit einer höheren als der normalen Geschwindigkeit.

	NH ₂ .OH	C ₆ H ₅ .NH.NH ₂
CH ₂ .CH ₂	32.4	7.5 pCt.
CH ₂ .CH.CO.C ₂ H ₅		
CH ₃ >CH.CO.C ₂ H ₅	28.9	3.7 »

Die Messung der Reactionsgeschwindigkeiten dieser Ketone mit Kaliumbisulfit ist nicht ausgeführt worden; aber die Beobachtungen von Perkin, welche beweisen¹⁾, dass im Gegensatz zu $\frac{\text{CH}_3}{\text{CH}_3} > \text{CH.CO.C}_2\text{H}_5$ sich das Keton $\frac{\text{CH}_2.\text{CH}_2}{\text{CH}_2.\text{CH.CO.C}_2\text{H}_5}$ mit Natriumbisulfit verbindet, bestätigen auf's neue die erhöhte Reactionsneigung des Tetramethylenabkömmlings.

Des weiteren stimmen unsere vorliegenden Angaben mit den früheren überein, die der Eine von uns in Gemeinschaft mit Dolgopolow²⁾ erhalten hat, und bestätigen den Satz, dass die aromatischen Ketone weniger schnell reagiren als die entsprechenden Ketone mit offener Kette; im Gegensatz hierzu reagiren aber die aromatischen Aldehyde schneller als die entsprechenden aliphatischen.

C ₆ H ₅ .CO.CH ₃	9.2 pCt.	C ₆ H ₅ .COH	85 pCt.
CH ₃ >CH.CO.CH ₃	33	CH ₃ >CH.COH	76.7 »

In der zweiten Abtheilung unserer Untersuchung haben wir uns der Aufgabe unterzogen, die Reactionsgeschwindigkeiten bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Ketonsäureester zu studiren; wir haben uns zunächst überzeugt, dass unter den Bedingungen unserer Untersuchung das Hydroxylamin auf die Ester nicht einwirkt.

Bei der Messung der Reactionsgeschwindigkeiten von Hydroxylamin mit den Ketonsäureestern konnte die frühere Untersuchungsmethode nicht verwendet werden, da das zur Titration verwendbare Jod nicht nur zur Oxydation des freien Hydroxylamins dient, sondern auch mit einigen Estern reagirt. In Anbetracht dessen haben wir eine neue Methode ausgearbeitet, die darauf basirt, dass das freie Hydroxylamin mit Säuren titriert wird; die Oxime verbinden sich in verdünnter Lösung nicht mit den Säuren. Als Indicator eignete sich am besten *p*-Nitrophenol. Die Titrationen wurden mit $1/100\text{-n}$. Schwefelsäure ausgeführt. Um uns von der Genauigkeit dieser Methode zu überzeugen, haben wir Controllversuche mit CH₃.CO.CH₃ und CH₃.CO.COOC₂H₅ vorgenommen; wir erhielten dabei folgende Resultate: für das Aceton wurde durch Jodtitration die Reactionsgeschwindigkeit zu 82 pCt. bestimmt, durch Titration nach der zweiten

¹⁾ Journ. chem. Soc. 61, 53. ²⁾ Anu. d. Chem. 341, 165.

Methode zu 80 pCt.; die Reactionsgeschwindigkeit für Pyrotraubensäureester wurde durch Jodtitration zu 63 pCt., nach der zweiten Methode zu 65 pCt. bestimmt.

Es folgt hier eine Tabelle stündlicher Messungen, in pCt. ausgedrückt:

CH ₃ .CO.COOC ₂ H ₅	64.5 pCt.
CH ₃ .CO.CH ₂ .COOC ₂ H ₅	51.5 »
CH ₃ .CO.CH ₂ .CH ₂ .COOC ₂ H ₅	33.5 »
CH ₃ .CO.CH(C ₂ H ₅).COOC ₂ H ₅	15.7 »
CH ₃ .CO.C(C ₂ H ₅) ₂ .COOC ₂ H ₅	5.2 »
COOC ₂ H ₅ .CH ₂ .CO.CH ₂ .COOC ₂ H ₅	33.2 »
COOC ₂ H ₅ .CH(CH ₃).CO.CH(CH ₃).COOC ₂ H ₅	9.6 »
COOC ₂ H ₅ .CH.CO.CH.COOC ₂ H ₅	7.5 »
CH ₃ .CH ₂ CH ₂ .CH ₃	
COOC ₂ H ₅ .CH.CO.CH.COOC ₂ H ₅	25.7 »
CH ₃ .CH—O—CH.CH ₃	
CH ₂ .CO.CH ₂	
C ₆ H ₅ .CH—O—CH.C ₆ H ₅	69 »
COOC ₂ H ₅ .CH.CO.CH.COOC ₂ H ₅	15 »
C ₆ H ₅ .CH—O—CH.C ₆ H ₅	
COOC ₂ H ₅ .CH.CO.CH.COOC ₂ H ₅	4 »
C ₆ H ₅ .CH.NH.CH.C ₆ H ₅	

Die Messungen mit letzteren drei Verbindungen wurden in 80-prozentigem Alkohol ausgeführt, da diese krystallinischen Producte im 50-prozentigen Alkohol schwer löslich sind; in Anbetracht dessen haben wir, um den Einfluss des überschüssigen Alkohols zu ermitteln, analoge Controlversuche mit Aceton und Diäthylacetondicarbonsäureester angestellt. Die Reactionsgeschwindigkeit für das Aceton ergab sich jetzt zu 84 pCt., während sie früher zu 82 pCt. bestimmt wurde; beim Diäthylacetondicarbonsäureester erreichte die Geschwindigkeit jetzt 9 pCt., während sie im 50-prozentigen Alkohol 7.5 pCt. betrug. Die erhöhte Concentration des Alkoholsystems hat zwar die Reactionsgeschwindigkeit vermehrt, aber so unwesentlich, dass die für die drei letzteren Körper ermittelten Zahlen als identisch mit denjenigen, die in 50-prozentigem Alkohol erhalten worden sind, betrachtet werden können.

Bei dem Vergleich der von uns erzielten Werthe kommen wir zu dem Schluss, dass beim Ersatz einer Methylgruppe durch eine Carboäthoxylgruppe die Reactionsgeschwindigkeit erniedrigt wird:

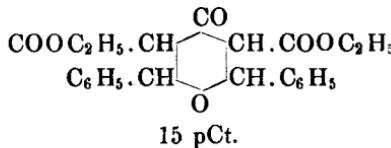
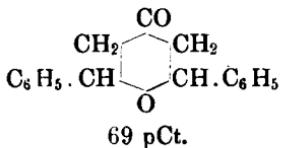
CH ₃ .CO.CH ₃ . . .	82 pCt ;	CH ₂ .CO.CH ₂ .CH ₃ . . .	79.2 pCt.
CH ₃ .CO.COOC ₂ H ₅	64.5 > ;	CH ₃ .CO.CH ₂ .COOC ₂ H ₅	51.5 >
CH ₃ .CO.CH ₂ .CH ₂ .CH ₃		74.6 >	
CH ₃ .CO.CH ₂ .CH ₂ .COOC ₂ H ₅		33.5 >	

wobei, je weiter die Carboäthoxylgruppe von der CO-Gruppe absteht, desto niedriger die Reactionsgeschwindigkeit beim Ersatz von CH₃ durch COOC₂H₅ wird.

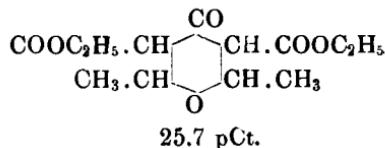
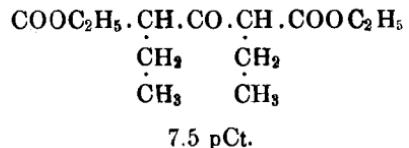
Durch die Wirkung der Substituenten wird die Reactionsgeschwindigkeit beträchtlich erniedrigt; wir ersehen das aus den substituierten Acetessigestern und substituierten Acetondicarbonsäureestern:

CH ₃ .CO.CH ₂ .COOC ₂ H ₅	51.5 pCt.
COOC ₂ H ₅ .CH ₂ .CO.CH ₂ .COOC ₂ H ₅	33.2 >
CH ₃ .CO.CH(C ₂ H ₅).COOC ₂ H ₅	15.7 >
COOC ₂ H ₅ .CH(CH ₃).CO.CH(CH ₃).COOC ₂ H ₅	9.6 >
CH ₃ .CO.C(C ₂ H ₅) ₂ COOC ₂ H ₅	5.2 >
COOC ₂ H ₅ .CH.CO.CH.COOC ₂ H ₅	
CH ₃ .CH ₂ CH ₂ .CH ₃	7.5 >

Einen analogen Einfluss der Substituenten finden wir beim Vergleich des Diphenyltetrahydropyrons mit den Diphenyltetrahydropyriddicarbonsäureestern:



Und auch hier ist zu constatiren, dass bei einem Ringschluss eine erhöhte Reactionsneigung hervortritt:



Odessa, Universität.