

leicht zu einer tiefgelben, wenig beständigen Lösung; beim Schütteln mit Äther geht das Natriumsalz zu einem großen Teil aus dem Wasser in den Äther über. Mit der von F. R. Japp und G. D. Lander¹⁾ als Dibenzoyl-phenyl-methan beschriebenen Verbindung hat unsere Substanz keine Ähnlichkeit.

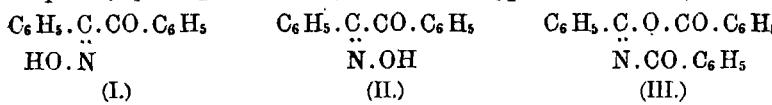
Bei einem der ersten zur Darstellung des Tribenzoyl-phenyl-methans unternommenen Versuche entstand neben diesem in beträchtlicher Menge eine prachtvoll krystallisierende, rote Substanz, die sich als α, β -Diphenyl- γ -indon²⁾ erwies, doch gelang es später nicht mehr, die Bedingungen, unter denen dieser Stoff sich bildet, wieder zu finden³⁾.

365. Jakob Meisenheimer: Zur Kenntnis der Beckmann-schen Umlagerung.

[Aus dem Chem. Institut d. Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 4. November 1921.)

Benzil-monoxim tritt bekanntlich in zwei stereoisomeren Formen auf. Nach den Ergebnissen der Beckmannschen Umlagerung teilt man der höher schmelzenden α -Form die Formel II., der β -Form die Formel I. zu⁴⁾. Bei der Zuweisung der Formeln war der Gedanke entscheidend, daß intramolekulare Reaktionen sich um so leichter abspielen, je enger die reagierenden Gruppen sich im Raume befinden.



Nachbart sind. Tatsachen irgendwelcher Art, welche die Zulässigkeit dieser an und für sich einleuchtenden Annahme für die stereoisomeren Oxime dartun, sind nicht bekannt, und es mußte somit immer mit der Möglichkeit gerechnet werden, daß die Beckmannsche Umlagerung nicht zwischen den benachbarten, sondern zwischen den in *anti*-Stellung stehenden Gruppen erfolgt. Ein glücklicher Zufall ließ uns nun eine Reaktion finden, welche beweist, daß tatsächlich die letztere Möglichkeit die richtige und die Konfiguration der beiden Benzil-monoxime eine der bisher üblichen Auffassung gerade entgegengesetzte ist.

¹⁾ Soc. 69, 742 [1896].

²⁾ G. Heyl und V. Meyer, B. 28, 2787 [1895].

³⁾ Man vergleiche die Dissertation von K. Weibe-Zahn, S. 49.

⁴⁾ E. Beckmann und A. Köster, A. 274, 1 [1893]; vergl. auch A. Werner, Lehrbuch der Stereochemie, Jena 1904, S. 239 ff.

Wie schon in der voranstehenden Abhandlung kurz mitgeteilt ist, liefert das Triphenyl-isoxazol bei der oxydatischen Aufspaltung des Isoxazolrings ein Benzoyl-benzil-monoxim. Da die beiden Carbonylgruppen in dieser Verbindung durch Sprengung einer Äthylen-Doppelbindung entstanden sind (vergleiche Formel I. und II. in der voranstehenden Abhandlung), so müssen sie einander unmittelbar benachbart sein, d. h. das Oxydationsprodukt muß das Benzoylderivat desjenigen Benzil-oxims sein, das Oxim-Hydroxyl und Benzoyl-Radikal in *syn*-Stellung enthält; es ist eine selbstverständliche Forderung, daß bei der Spaltung eines Rings nur ein Gebilde entstehen kann, das die beiden Sprengstücke in Nachbarstellung enthält. Tatsächlich erhält man aber Benzoyl- β -benzil-monoxim, in dem nach der bisherigen Auffassung die fraglichen Reste in *anti*-Stellung stehen. Daraus folgt mit zwingender Notwendigkeit der Schluß, daß die bisher angenommene Konfiguration der Benzil-oxime falsch ist. In Wirklichkeit kommt dem β -Oxim die *syn*-Benzoyl-Formel (II.) zu und dem α -Oxim die *anti*-Benzoyl-Formel (I.)¹⁾.

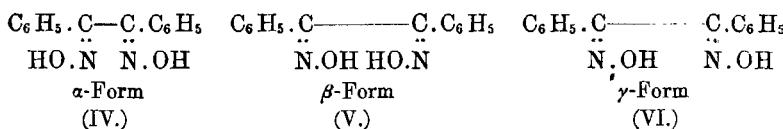
Wegen der grundsätzlichen Bedeutung, die das oben gewonnene Ergebnis ganz allgemein für die Verwendung der Beckmannschen Umlagerung zur Konfigurationsbestimmung besitzt, war es wichtig, zweifelsfrei festzustellen, daß das Benzoyl- β -benzil-oxim wirklich das primäre Produkt der Oxydation war und nicht etwa hinterher durch Umlagerung entstand. Die Oxydation des Triphenyl-isoxazols wurde zuerst mit Chromsäure in kochender Eisessig-Lösung durchgeführt, wobei immerhin eine Umlagerung nicht ganz ausgeschlossen erschien. Es wurde festgestellt, daß das aus α -Benzil-monoxim bereitete Benzoylderivat durch Kochen mit Eisessig nicht in das β Derivat umgewandelt wird, aber dies Resultat ist wegen der weiter unten besprochenen Unsicherheit über die Konstitution des erstgenannten Benzoylkörpers nicht vollkommen beweisend. Nachher zeigte sich, daß die Oxydation viel besser mit Ozon gelingt. Die Ozonisation wird in kalter Tetrachlorkohlenstoff-Lösung vorgenommen, die Zersetzung des Ozonids durch kaltes Wasser bewirkt; hier ist eine Umlagerung ohne besonderen Nachweis durch die Versuchsbedingungen ausgeschlossen. Ferner bestand eine schwache Möglichkeit, daß beim Benzoylieren der Benzil-oxime eine Umkehrung des stereochemischen Aufbaus eintrat, daß also beim Benzoylieren des α -Oxims das Benzoylderivat des β -Oxims erhalten wurde und umgekehrt. Diese an sich höchst unwahrscheinliche Annahme wird durch das Verhalten des

¹⁾ Dieselben Raumformeln für die Benzil-monoxime sind zuerst von A. Hantzsch und A. Werner, B. 23, 25 [1890], aus den Beziehungen zu den Benzil-dioximen abgeleitet worden.

β -Benzoylderivates bei der Verseifung mit verd. Natronlauge widerlegt: Es liefert dabei, wie auch schon E. Beckmann und K. Sandel¹⁾ beobachteten, glatt das zugehörige β -Oxim zurück.

Das Benzoylderivat des α -Oxims ist bisher nicht beschrieben. Es wurde versucht, es in der gleichen Weise wie die β -Verbindung durch Zusammengesetzen von Benzoylchlorid mit dem α -Benzil-oxim in Pyridin-Lösung zu bereiten. Dabei wurde auch in sehr guter Ausbeute eine Substanz von der erwarteten Zusammensetzung erhalten; diese erwies sich aber als identisch mit einer von A. Werner und A. Piguet²⁾ auf höchst sonderbare Weise, nämlich durch Einwirkung von Benzol-sulfochlorid auf das α -Oxim in Pyridin-Lösung, gewonnenen Verbindung. Die genannten Autoren geben ihrer Substanz die Konstitutionsformel (III.), fassen sie also als Dibenzoylderivat des Isobenzamids und mithin bereits als Umlagerungsprodukt auf. Mit dieser Formulierung steht in bestem Einklang, daß die Substanz schon durch verd. Natronlauge glatt in Benzonitril und zwei Mole Benzoesäure zerfällt. Da das Acetyl- α -benziloxim³⁾ durch Natronlauge zu dem zugehörigen Oxim verseifbar ist, dürfte die Formel (III.) tatsächlich die richtige sein. Das α -Benzil-oxim erleidet mithin schon beim Behandeln mit Benzoylchlorid in Pyridin-Lösung bei 0° die Beckmannsche Umlagerung, während das β -Oxim in normaler Weise benzoxyliert wird.

Die veränderte Auffassung über die Konfiguration der beiden Benzil-monoxime hat mit zwingender Notwendigkeit auch die Umänderung der Raumformeln der drei Benzil-dioxime zur Folge; das α -Benzil-dioxim (die bisherige *syn*-Form) erhält die *anti*-Formel (IV.), das β -Dioxim (die bisherige *anti*-Form) die *syn*-Formel (V.), während für das γ -Dioxim die *amphi*-Formel (VI.) erhalten bleibt; die neuen Formeln für das α - und das β -Dioxim sind also den bisherigen



gerade entgegengesetzt. Mit der neuen Auffassung der Beckmannschen Umlagerung, daß der Platzwechsel zwischen den in *anti*-Stellung befindlichen Radikalen stattfindet, stehen diese Formeln ebensogut in Einklang, wie die früheren mit der alten Auslegung. Ebenso bleibt es gut verständlich, daß α -Benzil-monoxim bei weiterer Einwirkung von Hydroxylamin α -Dioxim liefert, während β -Monoxim

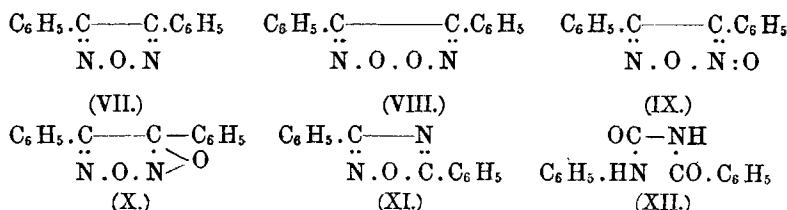
¹⁾ A. 296, 284 [1897].

²⁾ B. 37, 4304 [1904].

³⁾ K. Auwers und V. Meyer, B. 22, 545 [1889].

unter den gleichen Umständen in γ -Dioxim übergeht; in beiden Fällen besitzt die neu eintretende Oximidogruppe räumlich den gleichen Bau. Aber — und hier liegt das entscheidende Moment — das chemische Verhalten der drei Benzil-dioxime steht mit den neuen Formeln in weit besserem Einklang. Nur das β -Dioxim liefert beim Erhitzen direkt ein Anhydrid (VII.), α - und γ -Dioxim werden zunächst in die β -Form umgelagert¹⁾. Das war bisher ganz unverständlich, denn gerade dem β -Dioxim teilte man ja die *anti*-Formel (IV.) zu. Da nach der neuen Formulierung das β -Dioxim die *syn*-Formel (V.) besitzt, so ist es einleuchtend, daß es die größte Neigung zur Wasserabspaltung besitzen muß. Der störende Widerspruch zwischen den verschiedenen Konfigurationsbestimmungen der Benzil-dioxime ist mithin durch die neue Auffassung der Beckmannschen Umlagerung beseitigt.

Ursprünglich hatten A. Hantzsch und A. Werner²⁾ dem γ -Dioxim die *syn*-Formel (V.) zugewiesen, weil sein Diacetyl derivat schon in Berührung mit Natronlauge in der Kälte das Anhydrid (VII.) liefert³⁾. Dem muß man entgegenhalten, daß, wie bereits hervorgehoben, das



freie γ -Dioxim keine Neigung zur Anhydridbildung zeigt und daß dieser Tatsache mehr Gewicht beizulegen ist, als der Anhydridbildung aus dem Acetyläther, da der letzteren die Verseifung vorausgehen muß, über deren Mechanismus wir nichts Sichereres wissen. Auch die Beobachtung A. Angelis, daß das Diphenyl-glyoxim-peroxyd (VIII.) bei der Reduktion ausschließlich γ -Dioxim liefert⁴⁾, ist zugunsten der *syn*-Konfiguration des letzteren ins Feld geführt worden; seit aber H. Wieland und L. Semper⁵⁾ für das Peroxyd die Formel

¹⁾ K. Auwers und V. Meyer, B. 21, 811 [1888]; 22, 713 [1889]. In letzterer Abhandlung steht eine spätere Angabe (S. 716) allerdings in einem gewissen Widerspruch mit der ersten, doch ist dieser Widerspruch bereits von E. Beckmann und A. Köster, A. 274, 25 und 34 [1893], richtig gestellt.

²⁾ B. 23, 24 [1890].

³⁾ K. Auwers und V. Meyer, B. 22, 715 [1889].

⁴⁾ A. Angel, B. 25, 1960 [1892]; G. 22, II 451 [1892].

⁵⁾ A. 358, 36 [1908]; vergl. dagegen A. Angel, C. 1916, II 795.

(IX.) oder (X.) eines Furoxans wahrscheinlich gemacht haben, hat die angeführte Tatsache ihre Beweiskraft im Sinne Angelis verloren und spricht ebensogut für die *amphi*-Formel des γ -Dioxims. Daß die letztere Formel richtig ist, ergibt sich indessen schon aus dem Ergebnis der Beckmannschen Umlagerung: das γ -Benzil-dioxim ist das einzige von den drei Dioximen, über dessen Konfiguration die Beckmannsche Umlagerung sichere Auskunft gibt. E. Beckmann und A. Köster¹⁾ haben festgestellt, daß die Umlagerung entweder zu Dihenzetyl-azoxim (XI.) führt — in diesem Falle reagiert die in obiger Formel (VI.) rechts geschriebene Oximidogruppe allein — oder zu *symm.*-Phenyl-benzoyl-harnstoff (XII.), wenn beide Oximidogruppen sich umlagern. Man mag die Beckmannsche Umlagerung auffassen, wie man will, nach dem alten oder nach dem neuen Schema, immer ist die Bildung des Phenyl-benzoyl-harnstoffs nur mit der *amphi*-Stellung der Oximidogruppen vereinbar. In diesem besonderen Falle ist also die Beckmannsche Umlagerung für sich allein schon ein vollgültiger Beweis für die Konfiguration.

Wenn schon die oben angeführten Tatsachen kaum einen Zweifel lassen, daß der Verlauf der Beckmannschen Umlagerung ein der bisherigen Auffassung gerade entgegengesetzter ist, indem die in *anti*-Stellung befindlichen Gruppen dabei ihren Platz tauschen, so ist es doch wünschenswert, das Beobachtungsmaterial noch zu vermehren²⁾. Es sind daher im hiesigen Institut Untersuchungen im Gange, die darauf hinzielen, die räumliche Anordnung der stereoisomeren Oxime auch noch nach anderen Methoden festzustellen; über die dabei bereits erzielten Erfolge soll indessen erst nach Abschluß der Versuche berichtet werden.

Zum Schluß muß noch darauf hingewiesen werden, daß die oben entwickelte neue Auffassung über den Verlauf der Beckmannschen Umlagerung das Verständnis dieser merkwürdigen Reaktion keineswegs erschwert, sondern erleichtert. In den Oximen übt offenbar das eine der am benachbarten Kohlenstoffatom sitzenden Radikale, z. B. die Phenylgruppe im α -Benzil-monoxim (I.), eine Anziehungskraft auf die Hydroxylgruppe aus und entfernt sie aus der Normallage. An der der Hydroxylgruppe gegenüberliegenden Stelle des Stickstoffatoms wird infolge dieser Verschiebung die an dem Stickstoff-

¹⁾ A. 274, 21 und 26 [1893].

²⁾ Zugunsten der alten Anschauung spricht auf den ersten Blick eine Beobachtung von E. Fischer und H. Hütz, B. 28, 585 [1895], über die Bildung von 2-Phenyl-indoxyl aus α -Benzoin-oxim. Von dieser sonderbaren Reaktion und ihrer Erklärung wird in einer späteren Mitteilung die Rede sein.

atom bereits vorhandene Rest- oder Partialvalenz noch verstärkt. Unter bestimmten Umständen, d. h. unter den für die Beckmannsche Umlagerung günstigen Bedingungen wird diese Restvalenz so stark, daß sie das räumlich benachbarte Radikal am Kohlenstoffatom (also die Benzoylgruppe in (I.)) zu sich herüberzieht. Es entsteht so für einen Augenblick eine Verbindung mit dreiwertigem Kohlenstoff und vierwertigen Stickstoff (XIII.). In dieser hat (XIII.) $C_6H_5 \cdot C \ddot{N} \cdot CO \cdot C_6H_5$ das durch Vermittlung von Sauerstoff an das Stickstoffatom gebundene Radikal X. eine sehr geringe Verwandtschaft zum Stickstoff, deshalb wird es von diesem abgestoßen und natürlich sofort von dem benachbarten dreiwertigen Kohlenstoffatom eingefangen. Ich glaube, daß man auf diese Weise ein sehr viel anschaulicheres Bild von dem Wesen der Beckmannschen Umlagerung erhält, als die zahlreichen bisherigen Erklärungsversuche es zu geben imstande waren.

Versuche.

Oxydation des Triphenyl-isoxazols.

Durch eine Lösung von 1 g Triphenyl-isoxazol in 200 ccm trocknem Tetrachlorkohlenstoff leitet man bei Zimmertemperatur einen langsamem Strom von Sauerstoff, dem etwa 12 Gew.-% Ozon beigemischt sind. Die Geschwindigkeit wird so reguliert, daß ungefähr 1 l Gas in 20 Min. durch die Flüssigkeit hindurch geht. Dabei tritt eine sehr geringe Trübung ein und die Lösung färbt sich etwas gelblich. Man unterbricht, wenn 3–4 l Sauerstoff hindurchpassiert sind. Zur Zersetzung des Ozonids wird nun mit Wasser kräftig geschüttelt, die Tetrachlorkohlenstoff-Lösung abgehoben und mit Chlorcalcium getrocknet. Beim Schütteln mit Wasser scheidet sich ein minimaler gelblicher Niederschlag aus, dessen Menge zu einer Untersuchung nicht ausreichte; das Wasser enthält neben wenig braunen Öls etwas Oxalsäure. Die Tetrachlorkohlenstoff-Lösung hinterläßt beim Abdampfen einen ölichen Rückstand, der sehr rasch, besonders beim Anreiben mit Methylalkohol, erstarrt. Man gewinnt 0.5 g Krystalle vom Schmp. 131–135°, die sich aus Methylalkohol sehr gut umkristallisieren lassen und deren Schmp. dabei auf 137.5–138.5° steigt. Die Mutterlauge davon enthält ein gelbliches, schwach nach Benzaldehyd riechendes Öl, aus dem ein wenig Benzoësäure isoliert werden kann. Bei einem andern Versuch, bei dem auf 2 g Triphenyl-isoxazol nur 3 l ozonisierter Sauerstoff in Anwendung kamen, was immer noch einen Überschuß an Ozon bedeutet, blieb über die Hälfte des Materials unverändert, die Ausbeute an Benzoyl- β -benziloxim war ebenfalls nahezu $\frac{1}{2}$ g; irgendwelche andre Oxydationsprodukte

als die oben genannten konnten auch in diesem Versuch nicht aufgefunden werden.

Die Krystalle vom Schmp. 137.5—138.5° erweisen sich durch Mischprobe als identisch mit Benzoyl- β -benzilmonoxim; auch die Analyse bestätigte die Zusammensetzung.

0.1126 g Sbst.: 0.3150 g CO₂, 0.0492 g H₂O.

C₂₁H₁₅O₃N (329.2). Ber. C 76.56, H 4.59.

Gef. » 76.30, » 4.89.

Die Oxydation des Triphenyl-isoxazols mit Chromsäure in kochender Eisessig-Lösung liefert als einziges faßbares Oxydationsprodukt (neben Benzoesäure) ebenfalls Benzoyl- β -benziloxim, doch sind dabei die Ausbeuten im allgemeinen sehr schlecht.

Benzoylierung des β -Benzil-oxims.

Benzoyl- β -benziloxim ist von E. Beckmann und K. Sandel¹⁾ durch Benzoylieren des Oxims in alkalischer Lösung gewonnen worden. Sehr bequem ist folgendes Darstellungsverfahren: 5 g β -Benzil-oxim vom Schmp. 108—114° werden in 25 ccm Pyridin gelöst und unter Eiskühlung mit 3ccm Benzoylchlorid versetzt. Binnen 12 Stdn. scheiden sich reichlich kleine weiße Krystalle ab; man gießt sie mitsamt der Pyridin-Lösung in überschüssige, eiskalte verd. Schwefelsäure. Das in nahezu theoretischer Ausbeute ausfallende Benzoyl- β -benziloxim schmilzt nach dem Trocknen bei 128—134°. Es ist in Äther und kaltem Methylalkohol ziemlich schwer löslich; durch 1—2-maliges Umkristallisieren aus letzterem Lösungsmittel steigt der Schmp. auf 137.5—138.5°.

Die

Benzoylierung des α -Benzil-oxims

läßt sich in der gleichen Weise ausführen. Beim Stehen der Pyridin-Lösung scheiden sich ebenfalls Krystalle ab; beim Eintragen in verd. Schwefelsäure fällt ein rasch erstarrendes Öl. Ausbeute fast quantitativ. Aus Äther erhält man glänzend weiße, sehr schön ausgebildete Krystalle; noch besser eignet sich Methylalkohol zum Umkristallisieren. Der Schmp. wird bei 95—96° konstant. Durch mehrstündigtes Kochen mit Eisessig läßt es sich nicht in das β -Derivat umwandeln.

0.1729 g Sbst.: 0.4877 g CO₂, 0.0751 g H₂O. — 0.1790 g Sbst.: 7.4 ccm feuchter N (22°, 744 mm).

C₂₁H₁₅O₃N (329.2). Ber. C 76.56, H 4.59, N 4.26.

Gef. » 76.93, » 4.86, » 4.56.

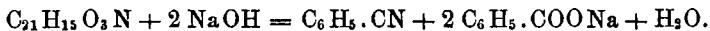
¹⁾ A. 296, 284 [1897].

Die Zusammensetzung stimmt also auf die Formel eines Benzoylderivates des α -Benzil-oxims, in Wirklichkeit liegt indessen wahrscheinlich ein Umlagerungsprodukt, das O,N -Dibenzoyl-isobenzamid (III.) vor (vergl. theoretischen Teil).

Verhalten beider Benzoylderivate gegen Natronlauge.

a) 5 g reines Benzoyl- β -benziloxim werden in 100 ccm heißem Alkohol gelöst, dann mit 25 ccm Wasser und 50 ccm 2-n. Natronlauge versetzt. Die Lösung färbt sich augenblicklich rotgelb. Man verdünnt mit 200 ccm Wasser und leitet unter Eiskühlung Kohlensäure ein. Es erfolgt rasch eine farblose, ölige Abscheidung. Diese wird mit Äther aufgenommen, die Äther-Lösung zur Entfernung des Alkohols mit Wasser ausgewaschen und mit Chlorcalcium getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers hinterbleibt ein allmählich prachtvoll krystallisierender Rückstand (fast 3.5 g), von dem eine auf Ton abgepreßte Probe bei 106—114° schmilzt, also fast ganz reines β -Oxim darstellt. Aus der wäßrig-alkoholischen Mutterlauge des Oxims wird durch Salzsäure Benzoesäure ausgefällt, deren Menge nach dem Aufnehmen in Äther usw. durch Titration zu 1.7 g festgestellt wurde, das sind ebenfalls über 90 % der berechneten Ausbeute.

b) 5 g ebenfalls ganz reines Benzoylderivat aus dem α -Benzil-oxim werden genau ebenso behandelt. Es entsteht eine blaßgelbe Lösung¹⁾. Sie wird wiederholt mit Äther ausgezogen; in den Äther geht Benzonitril, nachgewiesen durch den Geruch und durch Verseifung zu Benzoesäure und Ammoniak mit kochender Natronlauge. Aus der Menge des gebildeten Ammoniaks ergab sich, daß über 80 % der Theorie an Benzonitril isoliert worden waren. Die vom Benzonitril befreite wäßrige Lösung wurde mit Salzsäure angesäuert; es fiel Benzoesäure aus, die mit Äther gesammelt und titriert wurde. Erhalten 3.5 g, während sich für 2 Mole 3.7 g berechnen. Das Benzoylderivat zerfällt also mit Natronlauge nach der Gleichung:



Ein Teil der hier beschriebenen Versuche ist von Hrn. K. Weibe-zahn ausgeführt worden.

¹⁾ Die Lösung des α -Benzil-oxims in Natronlauge ist viel intensiver gelb als die des β -Oxims.
