

117. Edward Gudeman: Zur Kenntniss der Aldinbildung.

(Eingegangen am 25. Februar.)

Um zu prüfen, ob für die höchst merkwürdige Umwandlung, die der Bildung des Isoindols aus Isonitrosoacetophenon nach den Untersuchungen von E. Braun und V. Meyer¹⁾ vorausgehen, die Anwesenheit des isolirten, mit einem * bezeichneten Wasserstoffatoms, $C_6H_5 \cdot CO \cdot C(NO\dot{H})H^*$, nothwendig ist, habe ich auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Meyer das nächste Homologe des Isonitrosoacetophenons der Reduction unterworfen. Ich gewann dasselbe aus Methylbenzoylessigäther (welchen ich ohne Anwendung von Druckflaschen bequem in offenen Gefässen darstellen konnte²⁾, nach der Nitrosirungsmethode von V. Meyer³⁾, welche auch Dr. v. Pechmann⁴⁾, der Entdecker des homologen Isonitrosopropiophenons (von dessen Untersuchung ich beim Beginn der meinigen keine Kenntniss hatte), benutzt hat.

Das Keton, $C_6H_5 \cdot COC(NO\dot{H})CH_3$, krystallisirt aus heissem Wasser in centimeterlangen Nadeln, schmilzt bei $114^\circ C.$, löst sich intensiv gelb in Alkalien, destillirt in kleinen Mengen unzersetzt und ergab bei der Analyse:

0.2032 g Substanz gaben 0.4943 g Kohlensäure und 0.1075 g Wasser.

0.1971 g Substanz gaben 13.8 ccm feuchten Stickstoff, bei 755 mm Druck und $12^\circ C.$

	Ber. für $C_9H_9NO_2$	Gefunden
C	66.26	66.34 pCt.
H	5.51	5.85 »
N	8.58	8.37 »

Sein Oxim, $C_6H_5C(NO\dot{H})C(NO\dot{H})CH_3$, das Methylphenylglyoxim, erhielt ich aus dem Phenon mittelst salzsaurem Hydroxylamin. Es bildet kleine, weisse Nadeln vom Schmp. $231-233^\circ C.$ und ist in kleinen Mengen unzersetzt flüchtig.

Die Analyse ergab:

0.1528 g Substanz gaben 18.7 ccm feuchten Stickstoff, bei 747 mm Druck und $8^\circ C.$

	Ber. für $C_9H_{10}N_2O_2$	Gefunden
N	14.64	14.51 pCt.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 19, 1269, 1947.

²⁾ Pe'rkın und Calman, Journ. d. Chemie Soc. 49, 156.

³⁾ Diese Berichte X, 2075.

Wlengel, diese Berichte XV, 1350.

Ceresole, diese Berichte XV, 2076.

⁴⁾ Diese Berichte XXI, 2119.

Gegen Zinnchlorür und Salzsäure verhält sich das Isonitroso-propiophenon vollständig anders als das Claisen'sche, von E. Braun und V. Meyer untersuchte Isonitrosoacetophenon; während letzteres glatt zur Amidoverbindung reducirt wird, geht das sonst so ähnliche Homologe ebenso glatt in Acetylbenzoyl¹⁾, $C_6H_5COCOCH_3$ und Hydroxylamin über.

Diese Spaltung tritt selbst dann ein, wenn nur ganz wenig Salzsäure dem Zinnchlorür zugesetzt wird. Das Diketon siedet bei $214^{\circ}C.$, zeigt alle von v. Pechmann und Müller beschriebene Eigenschaften und gab mit Hydroxylamin das oben beschriebene Glyoxim.

Mit Natriumamalgam in wässerig-alkalischer Lösung reducirt, gab das Isonitrosopropiophenon ein gelbes Oel, welches nach dem Ausschütteln mit Aether, im Exsiccator getrocknet, die Base $2[C_6H_5COCH(NH_2)CH_3] - H_2O - H_2$ darstellt, die dem von E. Braun und V. Meyer beschriebenen Zwischenproduct entspricht.

Die Analyse ergab:

0.2014 g Substanz gaben 0.5770 g Kohlensäure und 0.1194 g Wasser.

0.2000 g Substanz gaben 16.4 ccm feuchten Stickstoff bei 746 mm Druck und $8^{\circ}C.$

Ber. für $C_{18}H_{18}N_2O$	Gefunden
C 77.70	78.14 pCt.
H 6.48	6.59 »
N 10.07	9.72 »

Diese Base ist noch viel veränderlicher als die von E. Braun und V. Meyer beschriebene; im trockenen Zustande ändert sie sich zwar nicht; nach tagelangem Stehen im Exsiccator zeigt sie Krystallansätze, doch ändert sich dabei ihre Zusammensetzung nicht, dagegen wird die durch Säuren und Alkalien in bald orange, bald rothe, bald farblose Producte umgewandelt.

In concentrirter Salzsäure löst sie sich unter Auftreten einer tief orangerothern Lösung, aus welcher durch Wasser ein rosenrother neutraler Körper gefällt wird, während eine Lösung bleibt, aus der Soda eine weisse, in starkem Alkali lösliche Base fällt; aus Alkohol krystallisirt diese in Nadelchen vom Schmp. $106-108^{\circ}C.$

Die oben beschriebene, von mir analysirte Base erleidet also sehr rasch Veränderungen, welche zu sehr verschiedenen Producten führen.

Die Bedingungen der Bildung der einzelnen Producte, welche in wechselnden Mengen auftreten, wurden nicht weiter ermittelt. Offenbar finden ähnliche Wasser- und Wasserstoffabspaltungen statt, wie sie bei der Bildung des Isoindols erkannt worden sind, doch geht die Reaction hier in weniger glatter Weise vor sich als dort, wo einzelne Stadien derselben erforscht werden konnten.

¹⁾ v. Pechmann und Müller, diese Berichte XXI, 2119.

Das hauptsächliche Ergebniss dieser Untersuchung besteht in der Erkenntniss von dem wesentlich modificirenden Einflusse, welchen die Methylgruppe ausübt, wenn sie das isolirte Wasserstoff H^* im Keton $C_6H_5COC[NOH]H^*$ ersetzt. Sie macht die sonst fast quantitativ verlaufende Reduction in saurer Lösung unausführbar, ermöglicht dagegen die glatte Reduction in alkalischer Lösung, welche bei dem niederen Homologen, dem Claisen'schen Keton, $C_6H_5COC(NO)H$, umgekehrt nicht gelingt, sondern nur zur Bildung kleiner Mengen amorpher Substanzen führt.

Schliesslich möchte ich nicht verfehlen, Hrn. Geh.-Rath Prof. V. Meyer auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen für die Freundlichkeit, mit der er mir bei diesen Versuchen mit Rath und That jederzeit zur Seite gestanden.

Göttingen. Universitätslaboratorium.

118. Karl Auwers und Victor Meyer: Bemerkung zu der Abhandlung E. Beckmann's: »Zur Isomerie der Oximidoverbindungen. — Isomere monosubstituirte Hydroxylamine«.

(Eingegangen am 1. März.)

Von der uns eben zugegangenen Abhandlung E. Beckmann's¹⁾ in Heft 3 der »Berichte« haben wir mit lebhaftem Interesse Kenntniss genommen. Die von ihm entdeckten Thatsachen bezüglich der Isomerie der Benzaldoxime beweisen aufs Neue die eminente Tragweite einer eingehenden Erforschung der Natur der Oxime, die auch uns seit längerer Zeit beschäftigt.

Während wir mit Spannung den weiteren Forschungen Beckmann's über die Oxime des Bittermandelöls entgegensehen, möchten wir an den verehrten Collegen jedoch die Bitte richten, uns diejenigen über die Stereochemie der Oxime des Benzils freundlichst überlassen zu wollen.

Wir haben — aus ganz denselben Erwägungen wie Beckmann, um nämlich das daraus abzuspaltende Benzylhydroxylamin zu untersuchen — eine Arbeit über die Benzylderivate dieser Oxime vor längerer Zeit begonnen, und dies auch bereits vor einigen Monaten angekündigt²⁾. Wenn dieselbe noch nicht vollendet ist, sondern sich bis

¹⁾ Diese Berichte XXII, 429.

²⁾ Diese Berichte XXI, 3529.