

Vorherbestellung der gewünschten Bücher ist nicht erforderlich, die Bestellungen werden sofort erledigt. Indem ich Ihnen im Interesse Ihres Vereines die Benutzung dieser Büchersammlung empfehle, zeichne ich

ergebenst

Dr. Handorf,

Bibliothekar im Kaiserl. Patentamte.

Der Vorsitzende :

A. W. von Hofmann.

Der Schriftführer:

I. V.

H. Jahn.

Mittheilungen.

231. H. G. Söderbaum: Ueber die Configuration des ω -Isonitrosoacetophenons (Benzoylformoxims).

(Eingegangen am 30. April.)

Bei den nahen Beziehungen zwischen Benzaldehyd und Benzoylformaldehyd war es denkbar, dass auch das Monoxim des letzteren, das schon seit einigen Jahren bekannte sogen. ω -Isonitrosoacetophenon¹⁾, ähnliche Isomerieverhältnisse zeigen könnte, wie das Benzaldoxim. Es wären also in Uebereinstimmung mit der Theorie von Hantzsch und Werner²⁾ auch hier zwei Raumisomere möglich:



α -Benzoylformoxim



β -Benzoylformoxim.

Unter Verwerthung der von Hantzsch neuerdings ausgearbeiteten Methode zur Bestimmung der räumlichen Anordnung der Atome in den stereochemisch isomeren Oximen, sowie in den asymmetrischen Oximen ohne Isomerie³⁾ wurde der fragliche Körper in dieser Hinsicht einer näheren Prüfung unterworfen. Der Versuch blieb allerdings insofern ohne Erfolg, als trotz vielfach abgeänderter Versuche

1) Claisen, diese Berichte XX, 656.

2) Diese Berichte XXIII, 11.

3) Diese Berichte XXIV, 13, 31.

stets nur ein und dasselbe Oxim erhalten werden konnte, welches der β -Configuration entspricht. Allein bei demselben sind gerade einige bemerkenswerthe Abweichungen vom Verhalten der übrigen Oxime hervorgetreten, welche jedenfalls auf die ephemere Existenz des stereoisomeren α -Oxims hindeuten; ausserdem besteht die α -Configuration sicher in der Form der Acetylverbindung.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Benzoylformoxim.

Wie bereits von Claisen und Manasse¹⁾ angegeben, zerfällt das ω -Isonitrosoacetophenon, wenn man es mit Essigsäureanhydrid einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, glatt in Benzoylcyanid und Wasser. Diese wasserentziehende Wirkung des Essigsäureanhydrids macht sich indessen schon bei gewöhnlicher Temperatur geltend, und zwar so energisch, dass es trotz mehrerer Versuche unter den verschiedensten Bedingungen überhaupt nie gelungen ist, aus Essigsäureanhydrid und Isonitrosoacetophenon ein Acetylderivat des letzteren darzustellen.

Wird das Oxim in kaltem, überschüssigen Essigsäureanhydrid gelöst, und sodann im Vacuum über Kali verdampft, so erstarrt der farblose Rückstand nach einigem Stehen, oder noch schneller beim Reiben mit einem Glasstabe zu schönen, tafelförmigen Krystallen, welche durch ihren Schmelzpunkt von 34° und die übrigen Reactionen als Benzoylcyanid erkannt werden können.

Auch wenn die Lösung des Oxims in Essigsäureanhydrid ohne vorheriges Verdampfen direct mit kaltem Wasser geschüttelt wird, bleibt das eben erwähnte, bald erstarrende Cyanid vom Schmelzpunkt 34° zurück.

Die von dem öligen Rückstand abgossene wässrige Lösung enthält neben Essigsäure nur Spuren einer aromatischen Substanz; die Reaction ist also sehr glatt verlaufen.

Wird schliesslich das sorgfältig gereinigte Oxim — unter genauer Einhaltung der von Hantzsch für die Darstellung der labilen β -Acetylaldoxime angegebenen Vorschriften²⁾ — in einer zur Lösung gerade genügenden Menge Essigsäureanhydrid unter gelindem Erwärmen gelöst, dann unmittelbar mit Schnee abgekühlt und die dickflüssige Lösung mit einem Glasstabe gerieben, so erstarrt diese zwar sofort zu einem dicken Krystallbrei; allein die am Thonteller von der Mutterlauge abgesogenen Krystalle erwiesen sich durch ihren Schmelz-

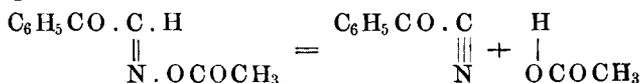
¹⁾ Diese Berichte XX, 2194.

²⁾ Diese Berichte XXIV, 21.

punkt sowie durch ihre übrigen Eigenschaften als unverändertes Oxim, was zum Ueberfluss noch durch eine Stickstoffbestimmung bestätigt wurde.

	Ber. für $C_8H_7NO_2$	Gefunden
N	9.39	9.46 pCt.

Wird die Lösung unter sonst gleichen Bedingungen kurze Zeit erhitzt, so entstehen zwar, je nach der Dauer der Erhitzung, kleinere oder grössere Mengen Benzoylcyanid, nie konnte aber ein Acetylderivat isolirt oder sogar beobachtet werden. Dieses Acetylderivat muss also spontan in Essigsäure und Benzoylcyanid zerfallen und danach die β -Configuration besitzen:



Einwirkung von Acetylchlorid.

Ganz anders verhält sich das Isonitrosoacetophenon gegen Acetylchlorid. Wird das fein gepulverte Oxim in der Kälte mit überschüssigem Acetylchlorid geschüttelt, so löst es sich zunächst mit röthlich gelber Farbe klar auf. Bald erfolgt aber eine reichliche Ausscheidung von Krystallen, wodurch die ganze Flüssigkeit unter gelinder Wärmeentwicklung zu einem gelblichweissen Brei erstarrt. Durch sofortiges Abpressen auf Thon wird ein völlig weisses Krystallmehl erhalten, welches nicht ganz scharf bei 57° unter schwacher Gasentwicklung schmilzt. Der Körper ist chlorhaltig, löst sich ohne Schwierigkeit in Aether und Chloroform sowie in heissem Benzol und Petroläther, lässt sich aber nicht ohne Zersetzung umkrystallisiren. Im Exsiccator über Schwefelsäure, noch rascher an der Luft, nimmt er unter Abgabe von Chlorwasserstoff an Gewicht ab, färbt sich dabei gelblich und wird schmierig, um allmählich zu einer gelben Flüssigkeit zu zerfliessen. Diese bereits von Claisen und Manasse beobachtete und für die eigentliche Acetylverbindung angesprochene, chlorhaltige Substanz besitzt die empirische Formel $C_{10}H_{10}NO_3Cl$:

	Ber. für $C_{10}H_{17}N_3Cl$	Gefunden	
		I.	II.
C	52.77	52.47	— pCt.
H	4.40	4.62	— »
Cl	15.56	—	16.51 »

und kann entweder als das salzsaure Salz des Oximacetates,



oder als ein dem später zu erwähnenden Hydrate desselben Oximacetates entsprechendes Chlorid $C_6H_5C < \begin{array}{l} OH \\ | \end{array} \cdot NOCOCH_3$ aufgefasst werden.

Durch Wasser wird diese Salzsäureverbindung schon in der Kälte zerlegt. Am zweckmässigsten wird das frisch bereitete, aber gut abgepresste Product mit wenig Wasser übergossen, worin es sich beim Umrühren grösstentheils löst, und alsbald feine, filzartig zusammenhängende Nadeln abscheidet, welche die ganze Flüssigkeit erfüllen. Der so entstandene Körper ist frei von Salzsäure, und stellt aus heissem Chloroform umkrystallisirt, weisse glänzende Nadelchen dar, die bei 131° schmelzen. Er ist in Alkohol, Chloroform und kochendem Wasser ziemlich leicht, in Aether sowie in Benzol hingegen schwer löslich. Aus einer wässrigen oder verdünnt alkoholischen Lösung lässt er sich in schönen farblosen Tafeln langsam unverändert umkrystallisiren; diese Lösungen färben sich durch wenig Eisenchlorid intensiv kirschroth.

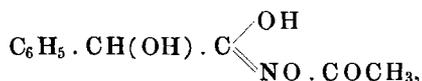
Die Analyse ergab auf die empirische Formel $C_{10}H_{11}NO_4$ stimmende Werthe, welche einem Hydrate des Benzoylformoxim-Acetates zukommen.

	Berechnet		Gefunden			pCt.
	für $C_{10}H_9NO_3$	für $C_{10}H_{11}NO_4$	I.	II.	III.	
C	62.83	57.43	57.15	—	—	»
H	4.71	5.26	5.30	—	—	»
N	7.33	6.70	—	7.14	6.75	»

Mit verdünnter Salzsäure erwärmt, wird er sehr leicht zu unverändertem Isonitrosoacetophenon vom Schmelzpunkt 127° verseift. Er muss somit in der That als ein echtes Acetylderivat des Isonitrosoacetophenons aufgefasst und seine Constitution durch die Hydratformel



ausgedrückt werden. Die ebenfalls denkbare Formel der Mandelhydroxamsäure,



ist gerade deshalb ausgeschlossen, weil diese Verbindung durch Erwärmen mit Säuren nicht in das ursprüngliche Oxim, sondern in Mandelsäure übergeführt werden müsste.

Auch durch Auflösen in concentrirter Schwefelsäure und nachherige Verdünnung mit Eiswasser wird die Acetylverbindung in das ursprüngliche Isonitrosoacetophenon übergeführt. Beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure wird dagegen eine tiefere Zersetzung bewirkt. Unter den Spaltungsproducten wurde insbesondere Benzoësäure in erheblicher Menge aufgefunden. Wenn das ursprüngliche, breiartig ausgeschiedene Einwirkungsproduct von Acetylchlorid auf das Oxim, ohne vom Chlorid abgepresst worden zu sein, in Wasser vorsichtig eingetragen wird, so entsteht eine klare Lösung; aus derselben setzen sich

allmählich gelbrothe, längliche Tafeln oder Prismen ab, welche trotz ihres abweichenden Aussehens durch den Schmelzpunkt 127° und alle übrigen Eigenschaften als das mit dem bekannten Isonitrosoketon identische Oxim erkannt wurden.

Ueberhaupt ist es nie gelungen, durch Verseifung der Acetylverbindung ein anderes Oxim als das schon bekannte zu erhalten. Der ebenfalls dahin zielende Versuch der Verseifung des Acetylkörpers in alkalischer Lösung hat, wie aus dem Folgenden ersichtlich, zu ganz unerwarteten Ergebnissen geführt.

Der Acetylkörper wird von verdünnter Natronlauge schon bei gewöhnlicher Temperatur mit hellgelber Farbe aufgenommen. Auch bei sofortigem Ansäuern der Lösung entsteht nur ein unerheblicher Niederschlag, welcher theils aus schmierigen Nebenproducten, theils, und zwar in vorwiegender Menge, aus einem unten näher zu erwähnenden Körper besteht, und zweckmässig durch Filtriren beseitigt wird. Das ätherische Extract dieser Lösung hinterlässt nach Verdampfen auf dem Wasserbade eine gelblich weisse Krystallmasse, welche durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt, stickstofffrei ist, in weissen Blättchen krystallisirt, bei 118° schmilzt, in Wasser, Alkohol und Aether leicht löslich ist, saure Eigenschaften besitzt, bei der trockenen Destillation als Hauptproduct Benzaldehyd liefert, kurz, sich als Mandelsäure zu erkennen gab, was auch durch eine Verbrennung bestätigt wurde:

Ber. für $C_6H_5 \cdot CH(OH) \cdot COOH$	Gefunden
C 63.16	63.56 pCt.
H 5.26	5.36 »

Danach ist das Acetylderivat zwar wohl zuerst zu Benzoylformoxim verseift worden, letzteres aber spontan durch Aufnahme von Wasser in Hydroxylamin und Benzoylformaldehyd gespalten worden und dieses endlich im Entstehungszustande ebenfalls augenblicklich bereits bei gewöhnlicher Temperatur in Mandelsäure übergegangen, was nach H. Müller und v. Pechmann¹⁾ mit dem freien Körper erst durch Kochen mit Alkalien geschieht. Auffallend ist nur die grosse Leichtigkeit, mit welcher das Acetat des Oxims des Phenylglyoxals seinen Stickstoff als Hydroxylamin unter denselben Bedingungen abspaltet, unter welchen die entsprechenden Acetylbenzaldoxime einfach verseift werden. Hierauf wird unten nochmals Bezug genommen werden.

Auch die Einwirkung von Sodalösung auf die Acetylverbindung des Benzoylformoxims verläuft in ganz abnormer Weise. Den bis jetzt gemachten Beobachtungen gemäss war es zu erwarten,

¹⁾ Diese Berichte XX, 2904; XXII, 2556.

dass hierbei der Acetylkörper, falls er ein α -Derivat wäre, einfach zum entsprechenden α -Oxim verseift, falls er aber ein β -Derivat wäre, in Essigsäure und Cyanid gespalten werden sollte. Allein keines von beiden trifft zu. — Die Acetylverbindung des Isonitrosoacetophenons wird von verdünnter Sodalösung mit Leichtigkeit zu einer gelbrothen Flüssigkeit gelöst. Wird die nöthigenfalls filtrirte Lösung vorsichtig angesäuert, so entsteht ein reichlicher, intensiv gelb gefärbter Niederschlag. Dem von letzterem ablaufenden Filtrat, welches Fehling's Lösung reducirt, kann durch Ausäthern eine geringe Quantität Mandelsäure entzogen werden. Der ausgeschiedene gelbe Körper wird mit kaltem Wasser gewaschen, getrocknet und aus siedendem Benzol in gelben, mikroskopischen Nadelchen erhalten, welche bei etwa 170° zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, nach öfterem Umkrystallisiren aber leicht etwas unscharf schmelzen. Er ist in Wasser so gut wie unlöslich, in heissem Benzol ziemlich schwer, in Alkohol und Aether leicht löslich und krystallisirt aus einer alkoholischen Lösung langsam in kleinen sechsseitigen, schief abgeschnittenen Prismen. Auch dieses Zersetzungsproduct ist auffallender Weise ebenfalls stickstofffrei und zufolge der Analyse ein Isomeres des Benzoylformaldehyds.

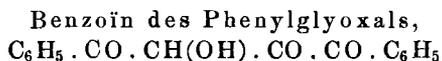
	Ber. für $C_8H_8O_2$	Gefunden
C	71.64	71.14 pCt.
H	4.48	4.47 »

Die nach der kryoskopischen Methode von Raoult mit Beckmann's Apparatur ausgeführte Moleculargewichtsbestimmung beweist indes, dass der Körper, wie seinen Eigenschaften nach zu erwarten, ein doppelt so grosses Moleculargewicht besitzt. Als Lösungsmittel wurde Eisessig verwendet:

Moleculargewicht.

	Ber. für $C_{16}H_{12}O_4$	Gefunden
	268	261

Diesen Thatsachen gemäss wird sich bei der Bildung der Substanz der zunächst unter Abspaltung von Hydroxylamin entstandene Benzoylformaldehyd unter Zusammentreten von je zwei Molekülen condensirt haben, und jedesfalls in derselben Weise, wie sich Bittermandelöl und andere aromatische Aldehyde in die polymeren Benzoïne umwandeln. Danach wäre also der fragliche Körper das



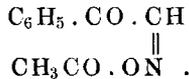
und als ein offenes Oxytriketon von besonderem Interesse. Seine genauere Untersuchung bleibt vorbehalten.

Die hier mitgetheilten Thatsachen gestatten folgende Schlüsse über die Configuration der vorliegenden Verbindungen:

Das einzig bekannte freie Benzoylformoxim besitzt jedenfalls, wie bereits oben angeführt, wegen seines leichten Ueberganges in Benzoylcyanid¹⁾ durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid die Configuration mit correspondirender Lage des Aldehydwasserstoffs und des Oximhydroxyls; es ist, wie die eigentlichen fetten Aldoxime, ein β - oder Nitriloxim. Das Acetat dieses Oxims ist aber wegen spontanen Zerfalles in Essigsäure und Benzoylcyanid nicht isolirbar, oder wenigstens äusserst unbeständig.

Gerade umgekehrt liegen die Verhältnisse bei der α -Reihe.

Der aus dem β -Oxim durch Acetylchlorid entstehende und an sich sehr beständige Acetylkörper kann daher wohl kaum die β -Configuration besitzen; er muss vielmehr als das durch die umlagernde Wirkung des Acetylchlorids entstandene Acetat des α -Oxims aufgefasst werden, im Sinne der Formel:



Diese Auffassung schliesst sich übrigens der bekannten Thatsache an, dass aus den β -Aldoximen durch überschüssiges Acetylchlorid die Acetate der α -Oxime entstehen, beziehentlich, dass die zuerst gebildeten β -Acetate durch die zugleich erzeugte Salzsäure in α -Acetate umgelagert werden²⁾.

Zu demselben Schlusse bezüglich der Configuration des Acetylisonitrosoacetophenons wird man noch auf einem zweiten Wege geführt. Bekanntlich zerfallen die Acetylderivate der β -Aldoxime durch Alkalicarbonat sehr leicht in Kohlensäure, Essigsäure und Nitril; ja, sie sind in dieser Hinsicht sogar noch empfindlicher als die freien Oxime.³⁾ Da nun schon das freie Isonitrosoacetophenon unter ähnlichen Verhältnissen zur Nitrilbildung sehr geneigt ist, so wäre es bei der Auffassung des Acetylkörpers als β -Derivat nicht erklärlich, warum derselbe nicht auch einer derartigen Zersetzung unterliegt, sondern, wie aus dem Obigen ersichtlich, in ganz verschiedener Art zerfällt. Wenn aber durch Natron oder Soda aus diesem Acetylkörper hierbei nicht, wie aus allen übrigen Acetaten von α -Oximen, das

¹⁾ Dass es auch beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge zunächst in Benzoylcyanid und Wasser, und dann erst durch Umsetzung dieser Producte in Benzoësäure und Cyanwasserstoff gespalten wird, geht schon aus den Beobachtungen von Claisen und Manasse hervor. Vgl. diese Berichte XX, 2194.

²⁾ Vgl. Hantzsch diese Berichte XXIV, 16.

³⁾ Diese Berichte XXIV, 45.

