

911. H. G. Söderbaum: Ueber das Verhalten einiger aromatischer Isonitrosoketone gegen Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid.

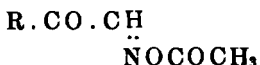
(Eingegangen am 28. November.)

Vor einiger Zeit habe ich, gelegentlich einer Untersuchung über die Configuration des Benzoylformoxims, in dieser Zeitschrift¹⁾ über die Einwirkung von Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid auf das genannte Isonitrosoketon kurz berichtet. Es hatte sich damals herausgestellt, dass das Benzoylformoxim anscheinend nur ein einziges Acetylderivat liefert und zwar mit Acetylchlorid, während es von Essigsäureanhydrid schon in der Kälte sofort in Benzoylcyanid übergeführt wird. Wenn also eine zweite Acetylverbindung überhaupt existirt, so muss dieselbe jedenfalls ausserordentlich unbeständig sein.

Was nun das einzige isolirbare Acetat betrifft, so zeigte dies, vor Allem in seinem Verhalten gegen alkalische Flüssigkeiten, einige unerwartete Abweichungen von den bis jetzt näher studirten Acetylverbindungen aromatischer Oxime. Denn während diese bekanntlich durch Natron- oder Sodalaug in der Regel einfach verseift bzw. in Nitril übergeführt werden, so spaltet jenes unter ganz denselben Bedingungen mit auffallender Leichtigkeit seinen Stickstoff als Hydroxylamin ab und geht je nach der Art des Spaltungsmittels in Mandelsäure oder ein dem Benzoïn analog zusammengesetztes Condensationsproduct über, Reactionen, die um so mehr bemerkenswerth sind, als sie sich schon bei gewöhnlicher Temperatur augenblicklich und ziemlich glatt abspielen.

Es war nun von Interesse festzustellen, inwiefern das Eintreten verschiedener Substituenten in die Phenylgruppe den Reactionsverlauf nach der einen oder anderen Richtung hin modificiren würde. Es wurden deshalb zunächst das schon bekannte *p*-Toluyloxyformoxim sowie die neu hergestellten *op*-Xyloxy- und *p*-Brombenzoyloxyformoxim in den Kreis der Arbeit gezogen.

Es hat sich dabei ergeben — um die allgemeinen Resultate der Untersuchung gleich voranzuschicken — dass sämmtliche oben genannten Formoxime je zwei Acetylverbindungen liefern, und zwar werden sie bei gewöhnlicher Temperatur in Derivate von der normalen Zusammensetzung



übergeführt. Diese bei dem Benzoyloxyformoxim so unbeständige Atomgruppierung ist somit durch das Hinzutreten von Alkyl oder Halogen

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1381.

verhältnissmässig stabil gemacht worden. Immerhin zerfallen auch diese Acetylverbindungen unschwer in Nitril und Essigsäure:



und charakterisiren sich somit als echte Syn-derivate. Deshalb erhält man auch beim Erwärmen der Formoxime mit Essigsäureanhydrid keine Acetylverbindungen, sondern die entsprechenden Ketonitrile oder — beim Brombenzoylformoxim — die daraus unter Wasseraufnahme und Blausäureabspaltung entstandenen Carbonsäuren. Im letzten Sinne zerfallen auch die Acetylverbindungen selbst, wenn man sie mit Alkalien oder concentrirten Säuren behandelt:

$$R. CO. CH : NOCOCH_3 + H_2O = R. COOH + HCN + CH_3. COOH.$$

Von verdünnten Säuren dagegen werden sie gewöhnlich zu den ursprünglichen Oximen verseift.

Was demnächst die Einwirkung von Acetylchlorid auf die drei genannten Formoxime betrifft, so wiederholten sich hier der Hauptsache nach die bei dem Benzoylformoxim bereits gemachten Erfahrungen, d. h. es wurden zunächst chlorhaltige, sehr unbeständige Producte gewonnen, deren Zusammensetzung in der allgemeinen Formel $R. C(OH)Cl. CH : NOCOCH_3$ (oder $R. CO. CH : NOCOCH_3. HCl$) ihren wahrscheinlichen Ausdruck finden dürfte. Beim Zusammenbringen mit Wasser tauschen diese Verbindungen ihr Chloratom äusserst leicht gegen Hydroxyl aus, und man erhält so eine zweite Reihe von höher schmelzenden Acetylverbindungen, die im Vergleich mit den vorher besprochenen um ein Wassermolekül reicher sind. Das Wasser scheint übrigens ziemlich fest gebunden zu sein, weil es nie gelungen ist, dasselbe völlig zu entfernen, ohne dass gleichzeitig die betreffenden Verbindungen deutliche Spuren beginnender Zersetzung zeigten. Diese hydratisirten Acetylverbindungen werden nun in ganz verschiedener Weise gespalten, je nachdem die Spaltung von alkalischen oder sauren Agentien hervorgerufen wird. Von Säuren werden sie in der Regel unter Rückbildung der ursprünglichen Oxime verseift; Alkalien hingegen bewirken, wie schon in der ersten Mittheilung hervorgehoben, eine viel tiefere Zersetzung, indem zunächst unter Abspaltung von Stickstoff ein α -Ketoaldehyd von der allgemeinen Formel



gebildet wird, welcher dann unmittelbar entweder — bei der Einwirkung von Natron — 1 Mol. Wasser aufnimmt und in eine substituirte Oxyessigsäure (Mandelsäure) übergeht, oder aber — bei der Einwirkung von Soda — unter Zusammentreten von je zwei Molekülen im Sinne der Gleichung



condensirt wird. Es entstehen somit Triketonalkohole mit offener Kette.

Als Muttersubstanzen dieser Acyl-substituirten »Formoïne« und der daraus durch Oxydation leicht darzustellenden Tetraketone¹⁾ dürften die fraglichen Acetylverbindungen jedenfalls ein gewisses Interesse darbieten.

Mit welcher ausserordentlichen Leichtigkeit die Bindung zwischen Stickstoff und Kohlenstoff hier gelöst wird, erhellt zur Genüge noch aus der beobachteten Thatsache, dass z. B. das Hydrat des acetylrirten *p*-Toluyloformoxims sogar beim Kochen mit Wasser in wenigen Minuten glatt in den zugehörigen α -Ketoaldehyd, d. h. in das früher von Müller und v. Pechmann auf anderem Wege dargestellte *p*-Tolylglyoxal umgewandelt wird.

Experimentelles.

p-Toluyloformoxim und Essigsäureanhydrid

Acetylverbindung, $\overset{(1)}{\text{CH}_3} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \overset{(4)}{\text{CO}} \cdot \text{CH} : \text{NOCOCH}_3$.

Das schon von Hermann Müller und H. v. Pechmann²⁾ dargestellte *p*-Toluyloformoxim (Nitroso-*p*-tolylmethylketon) wird von Essigsäureanhydrid schon bei gewöhnlicher Temperatur ziemlich leicht aufgenommen. Die gesättigte Lösung erstarrt alsbald krystallinisch. Man reinigt die neue Verbindung am besten durch Umkrystallisiren aus siedendem Methylalkohol, wobei man sie in grossen, rechteckigen, fast farblosen Tafeln vom Schmp. 67—68° erhält.

Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_3$	Gefunden
C 64.39	64.46 pCt.
H 5.37	5.48 »
N 6.83	6.88 »

Kalte Natronlauge führt sogleich Zersetzung herbei in *p*-Toluylsäure und Cyanwasserstoffsäure. Auf Zusatz von Schwefelsäure entsteht ein reichlicher, weisser Niederschlag, der aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, feine Nadelchen vom Schmp. 179—180° darstellt. Die Analyse ergab Zahlen, welche mit der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$ übereinstimmen.

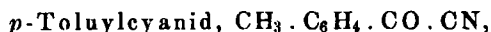
Ber. für $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$	Gefunden
C 70.59	70.54 pCt.
H 5.88	5.99 »

Auch von kohlen-sauren Alkalien sowie von concentrirter Schwefelsäure wird die Acetylverbindung in eben derselben Weise zerlegt.

¹⁾ Vergl. die nachfolgende Abhandlung.

²⁾ Diese Berichte XXII, 2560.

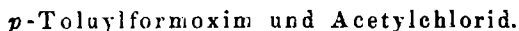
Mit überschüssigem Acetanhydrid 2—3 Stunden auf dem Wasserbade digerirt geht sie hingegen in



über. Beim freiwilligen Verdampfen des Ueberschusses an Anhydrid im Vacuumexsiccator erhält man schöne, farblose Prismen von mehreren Centimetern Länge, die bei 52° schmelzen und in den gewöhnlichen organischen Solventien leicht löslich, in Wasser unlöslich sind. Ihre Dämpfe besitzen einen angenehmen aromatischen Geruch.

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}$	Gefunden
C 74.48	74.64 pCt.
H 4.83	4.87 »
N 9.65	9.39 »

Durch Kochen des Cyanids mit Natronlauge entsteht ebenfalls *p*-Toluylsäure.



Das *p*-Toluylyformoxim ist in Acetylchlorid leicht löslich. Aus der concentrirten, mit Eis abgekühlten Lösung scheidet sich zunächst, ganz wie bei der entsprechenden Benzoylverbindung, ein krystallinisches, ziemlich unbeständiges Chlorid aus, welches auf porösem Thon möglichst schnell abgepresst und dann mit kaltem Wasser zerlegt, ein Acetylderivat von der obigen Formel liefert. Dasselbe schmilzt bei 148° und ist in Alkohol leicht, in Aether und Benzol ziemlich schwer, in Ligroin noch schwerer löslich.

Die Analyse der aus siedendem Benzol krystallisirten Substanz ergab folgende Zahlen:

Ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_4$	Gefunden
C 59.19	59.22 pCt.
H 5.83	5.89 »
N 6.28	6.38 »

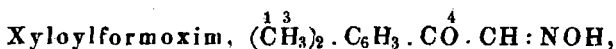
Die Verbindung wird von Natronlauge schon in der Kälte in reichlicher Menge aufgenommen. Der angesäuerten Lösung wurde durch Ausschütteln mit Aether eine bei 146° schmelzende, stickstofffreie Säure entzogen, die in kochendem Wasser löslich, in Alkohol und Aether leicht, in Benzol hingegen verhältnissmässig schwer löslich ist und aus dem letztgenannten Lösungsmittel in dünnen, weissen, perlmutterglänzenden Schuppen krystallisirt.

Die Analyse ergab mit der Formel $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$ übereinstimmende Resultate:

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$	Gefunden
C 65.06	64.81 pCt.
H 6.02	5.97 »

Die Verbindung ist nach alledem mit der von Ad. Claus und K. Kroseberg¹⁾ beschriebenen *p*-Tolyloxyessigsäure (*p*-Methylmandelsäure) identisch.

Durch kalte concentrirte Schwefelsäure, sowie durch kochende verdünnte Salzsäure wurde die bei 148⁰ schmelzende Acetylverbindung einfach verseift.

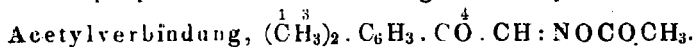


wurde nach Claisen'scher Methode aus dem entsprechenden Xylylmethylketon (*o-p*-Dimethylacetylbenzol), Natriumalkoholat und Amylnitrit dargestellt. Da indessen das Natriumsalz des Formoxims nur sehr unvollständig auskrystallisirt, so wurde das Reactionsgemisch mit kaltem Wasser versetzt, die so erhaltene Emulsion mit Aether zu wiederholten Malen extrahirt und dann die wässrige Lösung mit Schwefelsäure angesäuert. Das Formoxim wird dabei als ein gelbliches, bald krystallinisch erstarrendes Oel ausgeschieden. Es ist in den gewöhnlichen organischen Solventien leicht löslich. Am schönsten erhält man es aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther, und zwar in langen, feinen, weissen Nadeln, die bei 94—95⁰ schmelzen.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Ber. für C ₁₀ H ₁₁ NO ₂	Gefunden
C	67.80	67.59 pCt.
H	6.21	6.29 »
N	7.91	8.05 »

Xyloylformoxim und Essigsäureanhydrid.



Wird die kalt gesättigte Lösung des vorstehend beschriebenen Formoxims in Essigsäureanhydrid einige Zeit ein Vacuum über Kali stehen gelassen, so scheidet sich ein Körper von der obigen Zusammensetzung in Form von schönen flachen, fast farblosen Nadeln aus, die zweckmässig aus siedendem Petroläther umkrystallisirt werden. Die dabei erhaltenen feinen, rein weissen Nadeln schmelzen bei 53—54⁰ und sind in Alkohol, Aether und Benzol leicht, in kaltem Petroläther dagegen sehr wenig löslich. An der Luft färbt sich die Substanz nach kurzer Zeit gelb.

	Ber. für C ₁₂ H ₁₃ NO ₃	Gefunden
C	65.75	65.69 pCt.
H	5.94	6.05 »
N	6.39	6.18 »

¹⁾ Diese Berichte XX, 2050.

Aus einer alkalischen Lösung der Acetylverbindung wird auf Zusatz von Schwefelsäure ein weisser Niederschlag erhalten, der aus verdünntem Alkohol krystallisiert lange, bei 126° schmelzende Nadeln darstellt. Die Analyse führte zur Formel $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \text{COOH}$:

Ber. für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$		Gefunden
C	72.00	72.24 pCt.
H	6.67	6.72 >

Es lag somit Xylylsäure (*a-op*-Dimethylbenzoësäure) vor.

Xyloylcyanid, $(\overset{1}{\text{C}}\overset{3}{\text{H}}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{4}{\text{C}}\text{O} \cdot \text{CN}$.

Wird das Xyloylformoxim mit Essigsäureanhydrid 2—3 Stunden auf dem Wasserbade digerirt, so erhält man statt der soeben beschriebenen Acetylverbindung ein Ketonitril von obiger Zusammensetzung. Beim Eingiessen des Reactionsproductes in kaltes Wasser scheidet sich ein anfangs öliges, bald erstarrender Körper aus, der nach Umkrystallisiren aus Petroläther lange, weisse, etwas spröde Nadeln darstellt. Die Verbindung ist in den meisten organischen Solventien sehr leicht löslich und schmilzt constant bei 47°.

Die Analyse ergab:

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}$		Gefunden
C	75.47	75.25 pCt.
H	5.66	5.75 >
N	8.80	8.60 >

Xyloylformoxim und Acetylchlorid.

Acetylverbindung, $(\overset{1}{\text{C}}\overset{3}{\text{H}}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{4}{\text{C}}(\text{OH})_2\text{CH} : \text{NOCOCH}_3$.

Das Xyloylformoxim löst sich in Acetylchlorid erheblich leichter wie das entsprechende Benzoylderivat. Aus dem zunächst entstandenen chlorhaltigen Producte wurde die Acetylverbindung durch Digeriren mit kaltem Wasser in der früher besprochenen Weise gewonnen. Sie ist in Alkohol leicht, in Chloroform mässig, in Aether und Benzol ziemlich schwer löslich. Aus Chloroform krystallisiert sie in Form von weissen, mikroskopischen Nadelchen, die bei 142° schmelzen.

Ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_4$		Gefunden
C	60.76	60.53 pCt.
H	6.33	6.63 >
N	5.91	6.09 >

Dimethylmandelsäure, $(\overset{1}{\text{C}}\overset{3}{\text{H}}_3)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_3 \cdot \overset{4}{\text{C}}\text{H}(\text{OH}) \cdot \text{COOH}$.

Ganz wie ihre niedrigeren Homologen spaltet auch die letzt-erwähnte Acetylverbindung beim Behandeln mit kalter Natronlauge

die acetylierte Oximidogruppe ab und geht unter Wasseraufnahme in die entsprechende Mandelsäure über. Dabei entsteht indessen stets als Nebenproduct und zwar in nicht unbeträchtlicher Menge das später eingehender zu besprechende Xyloylformoin¹⁾, welches sich beim Ansäuern der alkalischen Flüssigkeit als intensiv gelb gefärbter Niederschlag absetzt, während die Mandelsäure in der Lösung bleibt und derselben durch Ausschütteln mit Aether entzogen werden kann. Durch Krystallisation aus Toluol gereinigt stellt sie dünne, sechsseitige, farblose Blättchen dar, die den Schmelzpunkt 103° zeigten. Die Säure ist in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol leicht löslich.

Ber. für C ₁₀ H ₁₂ O ₃		Gefunden
C	66.67	66.65 pCt.
H	6.66	6.54 »

Parabrombenzoylformoxim, Br. C₆H₄.CO.CH:NOH.

Dasselbe wurde aus dem neuerdings von R. Schweitzer²⁾ und M. Schöpff³⁾ beschriebenen Acetylbenzol, Natriumalkoholat und Amylnitrit in bekannter Weise dargestellt. Das aus dem Reaktionsgemisch auskrystallisirte gelbrothe Natriumsalz ist in Wasser ziemlich schwer löslich. Es wurde mit Eisessig zerlegt und der dabei entstandene weisse Niederschlag durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt. Man erhält so das Oxim in flachen, glänzenden, etwas gelblichen Nadeln, die rasch erhitzt bei 164° schmelzen. Die Verbindung ist in Essigester und heissem Alkohol leicht, in Chloroform und Benzol schwer löslich.

Ber. für C ₈ H ₆ NBrO ₂		Gefunden
C	42.11	42.05 pCt.
H	2.63	2.80 »
N	6.14	5.93 »

Parabrombenzoylformoxim und Essigsäureanhydrid.

Acetylverbindung, Br. C₆H₄.CO¹.CH⁴:NOCOCH₃.

Diese aus dem zugehörigen Formoxim und Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur dargestellte Verbindung krystallisirt besonders schön aus Methylalkohol und zwar in dicken, vierseitigen, schiefwinkligen Tafeln, die bei 89° constant schmelzen und in den üblichen organischen Solventien löslich sind.

1) Vergl. die nachfolgende Abhandlung.

2) Diese Berichte XXIV, 550.

3) Diese Berichte XXIV, 3766.

Ber. für $C_{10}H_8NBrO_3$		Gefunden
C	44.48	44.57 pCt.
H	2.96	3.29 »
N	5.19	5.02 »
Br	29.58	29.77 »

Die Verbindung wird von kalter Natronlauge augenblicklich in Parabrombenzoësäure, Cyanwasserstoff und Essigsäure zerlegt. Die auf Zusatz von Schwefelsäure ausgeschiedene Parabrombenzoësäure wurde aus Methylalkohol umkrystallisirt und so in weissen, glänzenden, bei 251—252° schmelzenden Nadeln erhalten, deren Identität mit der von Hübner, Ohly und Philipp¹⁾ durch Oxydation von *p*-Bromtoluol dargestellten Säure in jeder Hinsicht constatirt werden konnte.

Ber. für $C_7H_5BrO_2$		Gefunden
C	41.83	41.63 pCt.
H	2.49	2.60 »

Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid zeigte das Brombenzoylformoxim ein von den früher untersuchten Formoximen etwas abweichendes Verhalten, insofern als ein Nitril hier nicht isolirt werden konnte, statt dessen als Hauptproduct der Reaction wiederum Parabrombenzoësäure erhalten wurde. Das zunächst zweifelsohne gebildete Nitril zerfällt somit äusserst leicht nach der Gleichung:



In dem von der Brombenzoësäure ablaufenden Filtrate liess sich in der That Cyanwasserstoff in reichlicher Menge nachweisen.

Parabrombenzoylformoxim und Acetylchlorid.



Das Brombenzoylformoxim ist in Acetylchlorid ziemlich schwer löslich. Die Umsetzung erfolgt indessen ohne Schwierigkeit, wenn man das sehr fein gepulverte Oxim in Acetylchlorid aufschlemmt, wobei nach einigem Stehenlassen das ganze zu einem Brei von ausgeschiedenem Chlorid erstarrt. Dasselbe wurde auf porösem Thon möglichst schnell abgepresst und sofort analysirt.

Ber. für $C_{10}H_8NClBrO_3$		Gefunden
Cl	11.55	11.47 pCt.

Das Chlorid bildet ein weisses Krystallmehl, das keinen scharfen Schmelzpunkt zeigt. Bei 120° fängt es an zu sintern, ist aber erst

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 14:3, 247.

bei 150° völlig geschmolzen. An der Luft zersetzt es sich schnell ganz wie die übrigen bis jetzt untersuchten, analogen Verbindungen. Durch die Einwirkung von Wasser entsteht die

Acetylverbindung, Br. $C_6H_4 \cdot C(OH)_2 \cdot CH : NOCOCH_3$, kurze, mikroskopische, rein weisse Nadelchen (aus Aceton), die bei etwa 153° nicht ganz scharf unter Zersetzung und Gasentwicklung schmelzen. Die Verbindung ist in Aether, Chloroform und Benzol schwer, in Aceton mässig, in Alkohol leicht löslich. Ihre alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid intensiv roth gefärbt.

Ber. für $C_{10}H_{10}NBrO_4$		Gefunden
C	41.67	41.64 pCt.
H	3.47	3.65 »
N	4.86	4.68 »
Br	27.78	27.99 »

Durch Natronlauge wird der Körper in

Parabrommandelsäure, Br. $C_6H_4 \cdot CH(OH) \cdot COOH$, übergeführt. Diese Säure wurde in der früher bei den Toluyl- und Xyloylverbindungen beschriebenen Weise isolirt und durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt. Feine, weisse Nadeln, die in Alkohol und Aether sowie in heissem Chloroform und Benzol leicht löslich sind. Von Wasser werden sie ebenfalls in reichlicher Menge aufgenommen.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_8H_7BrO_3$		Gefunden
C	41.59	41.59 pCt.
H	3.03	3.23 »
Br	34.58	34.45 »

Die Säure schmilzt bei 117—118°.

U p s a l a. Chemisches Laboratorium der Universität.