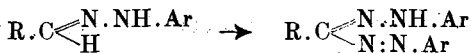


103. W. Borsche: α -Diketone aus α -Ketoaldoximen, eine neue Synthese mit Hilfe der Diazoverbindungen.

[Aus dem allgemeinen chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 13. Februar 1907.)

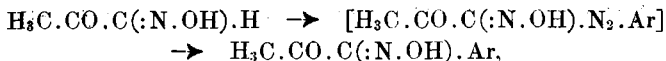
Bekanntlich lassen sich Aldehydarylhydrazone mit aromatischen Diazoverbindungen leicht zu sogenannten Formazyilverbindungen vereinigen:



Bei den Aldoximen dagegen ist die Durchführung einer analogen Reaktion bisher nicht gelungen. Die den Formazyilverbindungen entsprechenden Azoaldoxime sind zwar bekannt, aber auf anderem Wege erhalten worden¹⁾.

Ausgehend von der Überlegung, daß vielleicht in denjenigen Aldoximen, in denen der Gruppierung .CH:N.OH eine Carbonylgruppe unmittelbar benachbart ist, das Wasserstoffatom der Aldehydgruppe beweglicher und deshalb Diazoverbindungen gegenüber ähnlich reaktionsfähig sein würde, wie in den Hydrazonen, habe ich nun gelegentlich Diazobenzol und einige andere aromatische Diazokörper auf eine alkalische Lösung des leicht zugänglichen Methylglyoxalmonoxims (Isonitrosoacetons) einwirken lassen. Dabei zeigte sich, daß ich bei meinem Versuch in der Tat von einer richtigen Idee ausgegangen war. Aber das Ergebnis, das ich dabei erhielt, war dennoch anders, als ich erwartet hatte.

Es fand sich nämlich, daß unter den von mir angewandten Verbindungen die Azoaldoxime, die sich allem Anschein nach zunächst bilden, äußerst unbeständig sind und sich alsbald mit lebhafter Gasentwicklung wieder zersetzen. Ihr Zerfall verläuft zum großen Teil ziemlich komplex und führt zu alkaliumlöslichen, harzigen Produkten. Zum Teil aber wird einfach Stickstoff herausgespalten; es entstehen Verbindungen, in denen das Wasserstoffatom der Aldehydgruppe durch das Radikal der Diazoverbindung ersetzt ist, Monoxime von aliphatisch-aromatischen α -Diketonen,

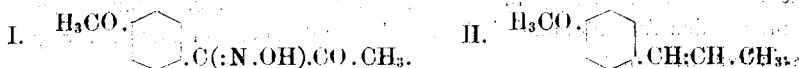


aus denen diese selbst durch Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure leicht erhalten werden können. Und zwar ist die Ausbeute an Diketonmonoxim in vielen Fällen so beträchtlich (20–30 % der theoretisch möglichen), daß die Einwirkung aromatischer Diazover-

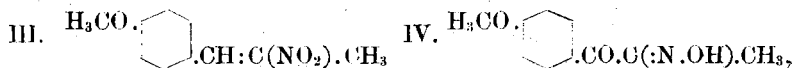
¹⁾ cf. Bamberger, diese Berichte **35**, 54 [1902] und später.

bindungen auf Isonitrosoaceton¹⁾ bei Gegenwart von Alkali zur Zeit wohl die bequemste Darstellungsmethode für die betreffenden aliphatisch-aromatischen *o*-Diketonmonoxime und damit auch für die ihnen zugrunde liegenden *o*-Diketone sein dürfte.

Meine Versuche erstreckten sich bisher auf das Verhalten von diazotiertem Anilin, *p*-Toluidin, *as-m*-Xylidin, *o*-Anisidin, *p*-Anisidin, Benzidin, *p*-Chloranilin und *m*-Nitroanilin bei der neuen Reaktion, die nur beim *m*-Nitrodiazobenzol versagte. Unter den α -Diketonmonoximen, die ich so gewann, scheint mir besonderes Interesse das Produkt aus Isonitrosoaceton und *p*-Diazoanisol zu verdienen, das α -*p*-Methoxyphenyl- α -oximido- β -ketopropen (Acetyl-*p*-anisoylmonoxim, I).



Verbindungen, die zu diesem Körper in naher Beziehung stehen, sind nämlich schon wiederholt untersucht, aber auf einem ganz andern Wege, durch Anlagerung von Stickoxyden an Anethol (II), erhalten worden. Tönnies glaubte sogar, in einer Substanz, die er aus Anethol durch sukzessive Einwirkung von N_2O_3 und alkoholischem Alkali dargestellt hatte, ein Acetyl-*p*-anisoylmonoxim von eben derselben Konstitution in den Händen zu haben, wie ich²⁾. Wieland³⁾, sowie Wallach und Hans Müller⁴⁾ haben aber später seine Substanz als β -Nitro-anethol (III) charakterisiert. Mein Acetyl-*p*-anisoyl-



monoxim erwies sich denn auch, wie sich danach voraussehen ließ, als völlig verschieden von dem von Tönnies entdeckten Körper $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$.

Eine Verbindung $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$, die unzweifelhaft als Acetyl-*p*-anisoylmonoxim anzusprechen ist, ist dagegen vor einiger Zeit von Wieland aus Acetyl-*p*-anisoyl-*amphi*-dioxim, das sich unter bestimmten äußeren Bedingungen direkt aus Anethol und salpetriger Säure bereiten läßt, durch kurzes Kochen mit verdünnter Schwefelsäure erhalten worden⁵⁾. Da sie mit meinem Monoxim, dessen Konstitution

¹⁾ Die höheren Homologen des Methylglyoxalaldoxims werden sich höchst wahrscheinlich ebenfalls mit Erfolg in die Reaktion einführen lassen. Versuche zur Darstellung dieser bisher noch nicht bekannten Verbindungen habe ich bereits in Angriff genommen.

²⁾ Diese Berichte **20**, 2982 [1887]. ³⁾ Ann. d. Chem. **329**, 225 [1903].

⁴⁾ Ann. d. Chem. **332**, 305 [1904]. ⁵⁾ Diese Berichte **36**, 3020 [1903].

sich mit Sicherheit aus der Art seiner Synthese ergibt, ebenfalls nicht identisch, sondern isomer ist, muß in ihr das zweite der beiden möglichen strukturisomeren Acetyl-*p*-anisoylmonoxime, α -*p*-Methoxyphenyl- α -keto- β -oximidopropan (IV) vorliegen. Diese Annahme ist schon von Wieland gemacht, aber bisher noch nicht experimentell bewiesen worden.

Ich habe ferner, indem ich das Isonitrosoaceton durch Isonitrosoacetophenon ersetzte, mit Hilfe der neuen Methode auch zu rein aromatischen α -Diketonen, zu Benzil und seinen Homologen, zu gelangen versucht:

$H_5C_6.CO.C(:N.OH).H \rightarrow H_5C_6.CO.C(:N.OH).Ar \rightarrow H_5C_6.CO.CO.Ar$,
 allein bis jetzt ohne sonderlichen Erfolg. Die Ausbeute an Diketonmonoxim war in allen untersuchten Fällen recht gering, und das Reaktionsprodukt, auch wenn ich auf ein Molekül Isonitrosoacetophenon erheblich mehr als ein Molekül der Diazoverbindung in Anwendung brachte, gewöhnlich durch unangegriffenes Ausgangsmaterial, von dem es sich nur schwer völlig befreien ließ, verunreinigt.

Endlich sei noch erwähnt, daß ich sowohl die Versuche von Mai über die Einwirkung von Diazobenzol auf eine alkalische Lösung von Benzaldoxim¹⁾, wie auch diejenigen von Bamberger über die Einwirkung von Diazobenzol auf Acetaldehyd bei Gegenwart von Alkali²⁾ wiederholt habe, um festzustellen, ob dabei neben den bereits bekannten Reaktionsprodukten nicht etwa auch, ähnlich wie aus Diazoverbindungen und α -Ketoaldoximen, geringe Mengen von Benzophenonoxim resp. von Acetophenon gebildet würden. Es ist mir aber nicht gelungen, nachweisbare Quantitäten davon aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren.

Experimentelles.

I. Isonitrosoaceton und Diazobenzol:

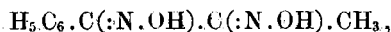
α -Phenyl- α -oximido- β -ketopropan, $H_5C_6.C(:N.OH).CO.CH_3$.

18.6 g Anilin wurden in 250 ccm verdünnter Salzsäure gelöst, mit 13.8 g Natriumnitrit in 70 ccm Wasser diazotiert und die Diazolösung dann in eine durch schwimmendes Eis gekühlte Lösung von 17.4 g Isonitrosoaceton in 320 ccm zehnprozentiger Natronlauge unter gutem Umrühren eingetragen. Dabei trat zunächst ein Farbumschlag nach rot und eine milchige Trübung, dann lebhafte Gas- und Schaumentwicklung ein. Nachdem sie beendet und der Schaum zu einem zähen, schwarzen, an den Gefäßwänden haftenden Harz zusammengesunken war, wurde filtriert und mit verdünnter Essigsäure

¹⁾ Diese Berichte 25, 1688 [1892]. ²⁾ Diese Berichte 27, 147 [1894].

angesäuert. Das rohe Acetylbenzoylmonoxim fiel dabei sogleich in krystallinischer Form aus. Zur Entfernung färbender Verunreinigungen wurde es mit verdünntem Methylalkohol aufgenommen und einige Stunden auf dem Wasserbade mit Tierkohle digeriert. Es krystallisierte dann bei allmählichem Verdunsten des Lösungsmittels in schönen, schwach gelblich gefärbten Blättchen vom Schmp. 166—167° aus. Die Ausbeute daran betrug etwa 11 g (= 33 % der Theorie).

Die Verbindung ist bereits von Kolb, der sie aus Methylbenzylketon durch Einwirkung von Isoamylnitrit und Natriumäthylat gewann, untersucht und beschrieben worden¹⁾. Mein Präparat stimmte in allen seinen Eigenschaften mit den vorliegenden Literaturangaben überein. Insbesondere ließ es sich durch mehrstündiges Erwärmen seiner alkoholischen Lösung mit überschüssigem Hydroxylaminchlorhydrat ohne weiteres in das zuerst von v. Pechmann und Müller dargestellte Acetyl-benzoyl-dioxim,

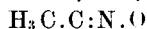


überführen; ein weißes Krystallpulver, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus heißem Alkohol bei 231—233° schmolz, bei der Analyse folgende Werte

0.1540 g Sbst.: 0.3435 g CO₂, 0.0816 g H₂O.

C₉H₁₀O₂N₂. Ber. C 60.67, H 5.61,
Gef. » 60.88, » 5.93,

und, in alkalischer Lösung mit Ferricyankalium oxydiert, das bisher noch nicht beschriebene Methyl-phenyl-glyoximperoxyd

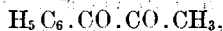


lieferte. Letzteres krystallisiert aus verdünntem Methylalkohol in feinen farblosen Nadeln vom Schmp. 95°.

0.1441 g Sbst.: 20.1 ccm N (20°, 771 mm).

C₉H₈O₂N₂. Ber. N 15.94. Gef. N 16.21.

Wenn man α -Phenyl- α -oximido- β -ketopropan mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt, wird es, wie bereits Kolb feststellte, leicht in Hydroxylamin und freies Acetyl-benzoyl,



gespalten. Ich wandte auf 4 g Oxim 60 ccm zehnpromzentiger Schwefelsäure an und erhielt beinahe die theoretische Ausbeute [3.6 g statt 3.7 g]

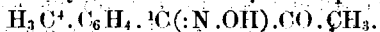
¹⁾ Ann. d. Chem. **291**, 380 [1896]. Das isomere Acetylbenzoylmonoxim- α -Phenyl- α -keto- β -oximidopropan, H₅C₆.CO.C(:N.OH).CH₃, erhielten v. Pechmann und Müller aus Methylbenzoylessigester nach dem Verfahren von V. Mayer (diese Berichte, **21**, 2119 [1888]).

an *o*-Diketon, als ein leicht mit Wasserdämpfen flüchtiges, dunkelgelbes Öl, schwerer als Wasser und von sehr charakteristischem, süßlichen und zugleich chinonartig stechendem Geruch.

Auf genau dieselbe Weise wie das α -Phenyl- α -oximido- β -ketopropan gewann ich aus:

II. Isonitroso-aceton und *p*-Diazotoluol:

α -*p*-Toluyll- α -oximido- β -ketopropan,



Die Verbindung krystallisiert aus verdünntem Methylalkohol in großen, fast farblosen Krystallblättern von rhombischer Begrenzung, deren Schmelzpunkt ich bei 161—162° beobachtete. Ausbeute aus 8.7 g Isonitrosoaceton: 3.6 g = 20 % der Theorie.

0.1971 g Sbst.: 14.2 ccm N (17°, 741 mm). — 0.2083 g Sbst.: 14.6 ccm N (20°, 739 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$. Ber. N 7.93. Gef. N 8.15, 7.79.

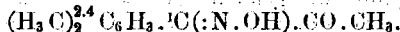
Das zugehörige Dioxim (d. h. die schwerst löslichen Anteile des Gemenges stereoisomerer Dioxime, das man aus dem Monoxim durch eine wässrig-alkoholische Lösung von Hydroxylaminchlorhydrat bei Wasserbadtemperatur erhält) krystallisiert aus heißem Alkohol in farblosen, sich oberhalb 230° zersetzenden Nadelchen.

0.1514 g Sbst.: 19.4 ccm N (22°, 763 mm)

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. N 14.61. Gef. N 14.56.

III. Isonitroso-aceton und *asymm.*-Diazo-*m*-Xylöl:

α -2.4-Dimethylphenyl- α -oximido- β -ketopropan,



Das neue Monoxim bildet ein weißes, aus mikroskopischen Nadelchen bestehendes Krystallpulver, das sich bei 141—142° verflüssigt. Ausbeute: aus 8.4 g Isonitrosoaceton etwa 4 g.

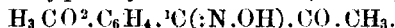
0.1665 g Sbst.: 0.4209 g CO_2 , 0.1032 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 69.06, H 6.85.

Gef. » 68.95, » 6.93.

IV. Isonitroso-aceton und *o*-Diazoanisöl:

α -*o*-Methoxyphenyl- α -oximido- β -ketopropan,



Die Verbindung scheidet sich aus ihrer Lösung in Benzol in harten, farblosen Krystallen ab, aus verdünntem Methylalkohol in langen, spröden Nadeln, deren Schmelzpunkt ich bei 131—132° fand. Ausbeute etwa 22 % der Theorie.

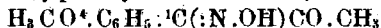
0.1739 g Sbst.: 0.3947 g CO₂, 0.0899 g H₂O.

C₁₀H₁₁O₃N. Ber. C 62.14, H 5.73.

Gef. » 61.90, » 5.78.

V. Isonitroso-aceton und *p*-Diazoanisol:

α -*p*-Methoxyphenyl- α -oximido- β -ketopropan,



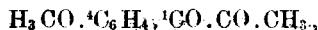
Aus der mit Tierkohle entfärbten methylalkoholischen Lösung des rohen Reaktionsproduktes scheidet sich das reine Monoxim in prächtigen, derben Nadeln vom Schmp. 152—153° ab. Ausbeute etwa 25 % der Theorie.

0.1376 g Sbst.: 0.3125 g CO₂, 0.0723 g H₂O. — 0.1498 g Sbst.: 0.3404 g CO₂, 0.0786 g H₂O. — 0.1112 g Sbst.: 7.3 ccm N (21°, 740 mm).

C₁₀H₁₁O₃N. Ber. C 62.14, H 5.73, N 7.27.

Gef. » 61.94, 61.97, » 5.88, 5.87, » 7.27.

Durch salzsaures Hydroxylamin wird es in der Hauptsache in das bereits seit längerer Zeit bekannte Acetyl-*p*-anisoyl-*amphi*-dioxim — weiße Nadelchen, deren Schmelzpunkt ich bei 215° beobachtete — verwandelt, durch verdünnte Schwefelsäure leicht in Hydroxylamin und Acetyl-*p*-anisoyl,



zerlegt.

Zur Darstellung des letzteren wurden in einem Kölbchen 3 g Monoxim mit 60 ccm zehnpromentiger Schwefelsäure übergossen und dann Wasserdampf durch das Gemisch geleitet. Er führte ein gelbes Öl von eigenartig-durchdringendem Geruch mit sich fort, das zum Teil schon während der Destillation zu einer schönen gelben Krystallmasse erstarrte.

Das rohe Diketon schmolz nach dem Abpressen auf Ton bei 45—46°. Es wurde zur Reinigung noch einmal im Dampfstrom überdestilliert und dann aus der 25-fachen Menge warmen Petroläthers umkrystallisiert. So wurde es in langen, dünnen Krystallnadeln von citronengelber Farbe und dem Schmp. 48° erhalten. Es löst sich leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln; auch von Wasser wird es, namentlich in der Wärme, in nicht unerheblichen Quantitäten aufgenommen.

0.1757 g Sbst.: 0.4336 g CO₂, 0.0936 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₃. Ber. C 67.39, H 5.66.

Gef.: » 67.31, » 5.96.

Die Ausbeute an Diketon betrug bei diesem Verfahren etwa 1.5 g, also etwa 50 % der theoretisch möglichen. Der Rest des Oxims war

einer Beckmannschen Umlagerung anheimgefallen und in Brenztraubensäure-*p*-anisidid.



übergegangen, das sich beim Erkalten des schwefelsauren Destillationsrückstandes in farblosen, feinen Nadeln abschied und nach öfterem Umkrystallisieren aus heißem Wasser bei 129—130° schmolz. Die Verbindung löst sich wie das von Neff¹⁾ dargestellte Brenztraubensäureanilid leicht in kaustischen und kohlen-sauren Alkalien und wird aus diesen Lösungen durch Säurezusatz anscheinend unverändert wieder ausgefällt.

0.1652 g Sbst.: 0.3773 g CO₂, 0.0877 g H₂O:

C₁₀H₁₁O₃N. Ber. C 62.14, H 5.74.

Gef. » 62.29, » 5.94.

Es ist sehr auffällig, daß die Beckmannsche Umlagerung bei der Zerlegung des Acetyl-*p*-anisoylmonoxims in so erheblichem Umfange eintritt, während bei der unter ganz denselben äußeren Bedingungen vorgenommenen Spaltung des Acetylbenzoylmonoxims keine nachweisbaren Mengen von Brenztraubensäureanilid aufgefunden werden konnten. Es liegt nahe, diese Erscheinung auf denselben reaktionsbefördernden Einfluß der *p*-ständigen Methoxylgruppe zurückzuführen, den auch Werner²⁾ vor kurzem an gewissen α -bromierten *p*-Anisol-derivaten beobachtet und eingehender untersucht hat.

VI. Isonitrosoacetophenon und Diazobenzol:

α -Benzil-monoxim, H₅C₆.CO.C(:N.OH).C₆H₅.

Wenn man Isonitrosoacetophenon bei niedriger Temperatur und in stark alkalischer Lösung mit der äquimolekularen Menge Diazobenzol zusammenbringt, nach dem Aufhören der Gasentwicklung von alkal unlöslichen Produkten abfiltriert und das Filtrat mit verdünnter Essigsäure im Überschuß versetzt, tritt zunächst eine milchige Trübung auf, die sich beim Umrühren aber schnell zu rötlichen Krystallflocken zusammenballt. Diese können durch Umkrystallisieren aus Benzol oder Methylalkohol leicht weiter gereinigt werden und bilden dann farblose, derbe Krystallblättchen vom Schmp. 137° und auch sonst mit den Eigenschaften des α -Benzil-monoxims.

Eine Probe davon wurde in der zehnfachen Menge Alkohol gelöst, das gleiche Volumen verdünnter Schwefelsäure hinzugefügt und einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Wiedererkalten wurde

¹⁾ Ann. d. Chem. **270**, 299 [1892].

²⁾ Diese Berichte **39**, 27 [1906].

die von ausgeschiedenen Öltröpfchen getrübe Flüssigkeit mit einem Benzylkryställchen geimpft. Sie klärte sich alsbald und setzte reichlich feine, gelbe Krystallnadeln ab, die nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 95—96° schmolzen und sich dadurch als Benzil erwiesen.

**104. W. Autenrieth und Paul Mühlinghaus:
Über das Verhalten aromatischer Ester zu Fünffach-Brom-
und -Chlorphosphor.**

[Aus der medizinischen Abteilung des Universitätslaboratoriums Freiburg i. B.]
(Eingegangen am 7. Februar 1907.)

Auf Grund eines ziemlich umfangreichen Untersuchungsmaterials haben wir¹⁾ vor kurzem darauf hingewiesen, daß Phenol- und Naphtholalkyläther bei verhältnismäßig niederen Temperaturen durch Phosphorpentabromid und -pentachlorid nach glatt verlaufenden Reaktionen leicht bromiert bezw. chloriert werden. Bringt man beispielsweise äquivalente Mengen von β -Naphthol-methyläther und Phosphor-pentachlorid zusammen und erwärmt das Gemisch nur gelinde, so erfolgt eine äußerst lebhaft e Einwirkung; unter reichlicher Entwicklung von Chlorwasserstoff schmilzt das Gemisch, zusammen, und nach wenigen Minuten ist die Reaktion beendet. Aus dem Reaktionsgemisch läßt sich dann mit fast theoretischer Ausbeute der 1-Chlor-2-naphtholmethyläther, $C_{10}H_6(Cl).OCH_3-(1.2)$, gewinnen. Das Halogen trat bei all den ausgeführten Reaktionen in den Benzolkern und zwar in die *p*-Stellung zur Äthergruppe und bei den 2-Naphtholäthern in die *o*-(1)-Stellung. Im Benzolkern vorhandene Alkylgruppen oder bereits vorhandene Halogenatome scheinen keinen Einfluß auf den Verlauf der Reaktion zu haben.

Beim Zusammenstellen unserer letzten Arbeit wurde zu unserem Bedauern eine ältere Literaturangabe von Hrn. Prof. Dr. Louis Henry²⁾ übersehen, welcher schon vor längerer Zeit Phosphor-pentabromid auf Anisol und Phosphor-pentachlorid auf dieses und auch auf Phenetol einwirken ließ und hierbei einen monobromierten bezw. monochlorierten Phenolalkyläther erhielt.

¹⁾ Diese Berichte **39**, 4098 [1906]. Vergl. auch W. Autenrieth, Arch. d. Pharm. **233** [1895].

²⁾ Diese Berichte **2**, 711 [1869] und Bulletin de l'Académie de Bruxelles [2] **28**, 562. — Vergl. diese Berichte **40**, 243 [1907].