

mit $\frac{1}{10}$ -n. Natronlauge titriert. Die Neutralisation des Alkalis geht hierbei nicht momentan vor sich, sondern ist mittels des Indicators deutlich zu verfolgen, wenn nach Erreichung der ersten alkalischen Reaktion einige Minuten ausgesetzt, und dann in kurzen Pausen je 1 ccm Alkali zugegeben wird. Wurde endlich nach Einstellung dauernd alkalischer Reaktion mit $\frac{1}{10}$ -n. Schwefelsäure zurücktitriert, so blieb die Neutralität auch bei längerem Stehen unverändert. Die Gesamtmenge des verbrauchten Alkalis betrug 4.95 ccm. 1 Mol. Natronlauge entspricht 5.08 ccm.

222. Otto Diels und Max Stern: Über Diacetyl-monoxim und eine Spaltung seiner Benzoylverbindung. [Beitrag zur Theorie der Beckmannschen Umlagerung.]

[Aus dem I. chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 3. April 1907.)

Das Diacetylmonoxim, $\text{CH}_3\text{CO.C}(\text{N.OH}).\text{CH}_3$, stellt einen charakteristischen Repräsentanten der sogenannten Isonitrosoketone dar, die in freiem Zustande farblos sind, aber intensiv gelb gefärbte Alkalisalze bilden. Nach Hantzsch¹⁾ besitzen sie den Charakter sehr schwacher Säuren, wohingegen ihre Alkalisalze einen viel geringeren Grad von Hydrolyse aufweisen als der Acidität der Grundkörper entspricht. Die Salze leiten sich demnach von stärkeren Säuren ab, als es die Isonitrosoketone sind, so daß man die letzteren als Pseudosäuren auffassen muß. Diese Beziehungen lassen sich nach Hantzsch am besten durch folgende Formulierung der freien Isonitrosoketone (1) und ihrer Metallsalze (2) zum Ausdruck bringen:



Mit einer solchen Auffassung steht im Einklang die Beobachtung, daß sich die Isonitrosoketone in alkalischer Lösung mit Aldehyden nicht vereinigen lassen²⁾, während die Oximäther in derselben Weise, wie die einfachen Ketone, mit Estern und Aldehyden glatt kondensiert werden können³⁾.

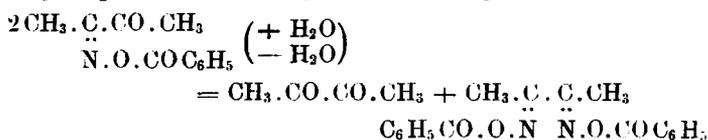
Wie in der vorhergehenden Abhandlung dargelegt worden ist, bietet indessen die Spaltung der aus den Oximäthern gewonnenen Kondensationsprodukte so erhebliche Schwierigkeiten, daß sie auf-

¹⁾ Diese Berichte **35**, 218 [1902]. ²⁾ Diese Berichte **38**, 1918 [1905].

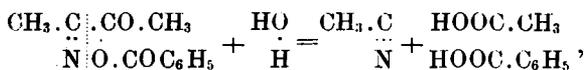
³⁾ Diese Berichte **38**, 1918 [1905] und die vorhergehende Abhandlung.

gegeben werden mußte. Dagegen wurde der Versuch gemacht, die leicht zugängliche Benzoylverbindung des Diacetyl-monoxims, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(\ddot{\text{N}} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$, für derartige Kondensationen zu benutzen, da bei der Abspaltung der Benzoylgruppe Schwierigkeiten nicht zu befürchten waren. Diese Versuche scheiterten an der außerordentlichen Empfindlichkeit des erwähnten Benzoates gegen verdünnte, kalte Alkalilösungen, durch die es sofort einen charakteristischen Zerfall in Acetonitril, Benzoesäure, Essigsäure und die Dibenzoylverbindung des Dimethyl-glyoxims erleidet.

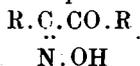
Was zunächst die letztgenannte Verbindung betrifft, so kann man sich ihre Entstehung vielleicht durch Abspaltung von Benzoylhydroxylamin und darauffolgende Wiedervereinigung mit noch unverändertem Benzoylkörper etwa nach folgender Gleichung vorstellen:



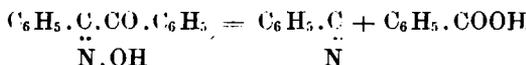
Der in der Hauptsache eintretende Zerfall in Acetonitril, Essigsäure und Benzoesäure:



scheint uns nach mehreren Richtungen hin Interesse zu verdienen. Zunächst liefert er den experimentellen Beweis für die bisher nur aus Analogiegründen angenommene α -Stellung¹⁾ der Hydroxylgruppe im Diacetyl-monoxim, also in den aliphatischen Isonitrosoketonen:



Weiter kann er zur Erklärung des von A. Werner und A. Piguet²⁾ als »Beckmannsche Umlagerung zweiter Art« bezeichneten Vorganges herangezogen werden. Das α -Benzilmonoxim zerfällt, wie die genannten Autoren gefunden haben, bei der Behandlung mit Benzolsulfochlorid in alkalischer oder Pyridinlösung in Benzonitril und Benzoesäure:

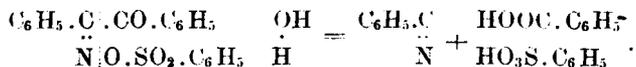


Nach unserer soeben mitgeteilten Beobachtung verläuft dieser Vorgang wahrscheinlich so, daß zunächst der Benzolsulfosäureester

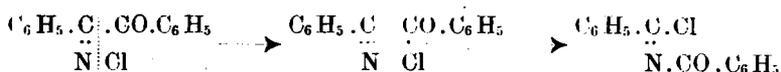
¹⁾ Nach der von Beckmann gebrauchten Nomenklatur stereoisomere Oxime.

²⁾ Diese Berichte **37**, 4295 [1904].

entsteht, der dann durch Alkali in Benzonitril, Benzoesäure und Benzol-sulfonsäure zerlegt wird:



Bei den Säureestern gewöhnlicher Ketoxime treten Nitrilspaltungen im allgemeinen nicht ein, sondern die letzteren erleiden — vereinzelt auch in alkalischer Lösung¹⁾ — die »Beckmannsche Umlagerung erster Art«, die bekanntlich zu substituierten Säureamiden führt. Man wird bei dieser Umlagerung, die vor allem unter der Wirkung acylierender Agenzien stattfindet, die intermediäre Entstehung von Oximestern stets annehmen müssen, und es erscheint nach unseren Beobachtungen nicht ausgeschlossen, daß auch hierbei eine typische Nitrilspaltung der primäre Vorgang ist. Man könnte sich z. B. die Umlagerung des α -Benzilmonoxims durch Phosphorpentachlorid als die in einer Phase verlaufende Spaltung des zuerst gebildeten Oximchlorids in Benzoylchlorid und Benzonitril und Wiedieranlagerung dieser beiden Stoffe vorstellen:



Diese Addition würde sich nach dem gewöhnlichen Schema der Addition binärer Elektrolyte an Nitrile vollziehen, nämlich so, daß wie z. B. bei der Bildung der Imidchloride und Imidoäther der positive Bestandteil an den Stickstoff, der negative an das benachbarte Kohlenstoffatom tritt. — Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Benzoylverbindung des Diacetyl-monoxims, $\begin{array}{c} \text{CH}_3 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3 \\ \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$

10 g Diacetylmonoxim werden in der berechneten Menge 10-prozentiger Natronlauge gelöst und tropfenweise unter guter Kühlung und fortwährendem Schütteln 14 g Benzoylchlorid hinzugegeben. Von Zeit zu Zeit überzeuge man sich, ob die Mischung noch alkalisch reagiert und gebe andernfalls einige Tropfen Natronlauge hinzu, vermeide aber sorgfältig einen größeren Überschuß, da dieser die Ausbeute stark beeinträchtigt. Das Benzoylierungsprodukt bildet harte, weiße Klumpen und wird nach Beendigung der Reaktion, welche sich durch Entfärbung der intensiv gelb gefärbten Lösung zu erkennen gibt, abfiltriert und ausgewaschen. Es ist in der Wärme in fast allen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Aus Alkohol krystallisiert es in schönen, abgeschragten Nadeln vom Schmp. 115.5°.

¹⁾ Diese Berichte 24, 3539 [1891].

0.1922 g Sbst.: 0.4556 g CO₂, 0.0958 g H₂O. — 0.2114 g Sbst.: 12.9 ccm N (22.5°, 756 mm).

C₁₁H₁₁O₃N. Ber. C 64.40, H 5.42, N 6.83.
Gef. » 64.65, » 5.58, » 6.86.

Beim Kochen mit verdünnten Säuren zerfällt die Verbindung in Diacetyl, Benzoesäure und Hydroxylamin.

Spaltung des Benzoyl-diacetylmonoxims durch Alkali.

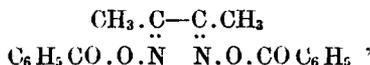
5 g Benzoylkörper werden mit 65 ccm (ca. 3 Mol.) *n*-Kalilauge übergossen. Die Temperatur steigt sogleich auf 45°, und es geht alles bis auf einen kleinen Teil in Lösung.

Der Rückstand wird abfiltriert, ausgewaschen und nach dem Trocknen aus viel Chloroform umkrystallisiert. Die Verbindung bildet weiße, rhombische Täfelchen mit abgerundeten Ecken und schmilzt bei 223°. Zur Analyse wurde sie bei 100° getrocknet.

0.1270 g Sbst.: 0.3105 g CO₂, 0.0606 g H₂O. — 0.1964 g Sbst.: 15.6 ccm N (22°, 759 mm).

C₁₈H₁₆O₄N₂. Ber. C 66.66, H 5.00, N 8.64.
Gef. » 66.68, » 5.33, » 8.98.

Der Körper ist fast unlöslich in Wasser, Alkohol und Äther. Zu seiner Identifizierung als Dibenzoat des Dimethylglyoxims.



wurde dieses durch Benzoylierung des Dimethylglyoxims nach der Methode von Schotten-Baumann dargestellt. Die Reaktion verläuft sehr glatt, und man erhält in fast quantitativer Ausbeute ein Produkt, das in Schmelzpunkt und Eigenschaften völlig mit dem beschriebenen Körper übereinstimmt.

Zum Nachweis der übrigen Spaltungsprodukte verfährt man folgendermaßen: Das alkalische Filtrat wird in zwei Hälften, A und B, geteilt. A wird schwach angesäuert, wobei Benzoesäure ausfällt, von dieser abfiltriert und ca. 1/3 seines Volumens abdestilliert. Das saure Destillat wird neutralisiert, zur Trockne gedampft, und in dem festen Rückstand die Essigsäure durch eine der gebräuchlichen Proben nachgewiesen. B wird möglichst genau mit verdünnter Schwefelsäure neutralisiert, mit Kochsalz gesättigt und destilliert, so lange das Übergehende noch den charakteristischen Geruch des Acetonitrils aufweist. Das Destillat wird abermals mit Kochsalz gesättigt und destilliert, wobei man nur die unter 100° siedende Fraktion auffängt. Diese, welche eine ziemlich konzentrierte Lösung von Acetonitril darstellt, wird zwecks Identifizierung des letzteren als Acetamid mit der fünf-fachen Menge konzentrierter Salzsäure versetzt, Chlorwasserstoff bis

zur Sättigung eingeleitet und 24 Stunden stehen gelassen. Dann wird vorsichtig mit Natronlauge neutralisiert, im Vakuum bei 40—50° zur Trockne gedampft und der Rückstand mit siedendem Alkohol extrahiert. Beim Abdunsten des Alkohols hinterbleibt das Acetamid in zerfließlichen Nadeln, die zum endgültigen Nachweis noch mit gelbem Quecksilberoxyd in das bei 195° schmelzende Quecksilbersalz übergeführt wurden.

**223. Wilhelm Steinkopf und Ludwig Bohrmann:
Versuche zur Synthese des Nitro-acetonitrils (II. Mitteilung).
Über halogenierte Amidoxime.**

[Aus dem chem. Institut der technischen Hochschule Karlsruhe.]

(Eingegangen am 28. März 1907.)

Die vor einiger Zeit von dem einen von uns mitgeteilten Versuch zur Synthese des Nitroacetonitrils¹⁾ haben wir fortgesetzt und zwar zunächst, indem wir das damals beschriebene Nitroacetamid²⁾ mit Phosphorperoxyd behandelten. Aber trotzdem wir das Gemisch von Nitroacetamid und Phosphorsäureanhydrid erst 19 Stunden sich selbst überließen und dann vorsichtig bei einem Drucke von 0.02 mm erhitzten, trat bei etwa 60° Badtemperatur stürmische Zersetzung des Reaktionsgemisches ein.

Auch mittels Phosphorperoxyd über das Amidchlorid und Imidchlorid hinweg zum Nitroacetonitril zu kommen, war nicht möglich. Da Nitroacetamid mit Phosphorperoxyd explosionsartig verpufft, wurde mit absolutem Äther als Verdünnungsmittel mehrere Stunden bei gewöhnlicher Temperatur geschüttelt. Aus der ätherischen Lösung wurde mit Ligroin ein phosphor- und chlorhaltiger Körper

¹⁾ W. Steinkopf, diese Berichte **37**, 4623 [1904].

²⁾ In Band **26** der Monatsh. für Chem., S. 1487, veröffentlicht Florian Ratz eine zweite Arbeit über Nitroacetamid. Während seine erste Veröffentlichung (Monatsh. für Chem. **25**, 743 [1904]) über denselben Gegenstand seine Unkenntnis der neuen Literatur über den Nitroessigester erkennen ließ (vergl. W. Steinkopf, diese Berichte **37**, 4626 [1904], Fußnote), übergeht er in der zweiten mit Stillschweigen ihm wohlbekannte Tatsachen, indem er die Darstellung des Nitroacetamids aus dem Bouveault-Wahlischen Nitroessigester beschreibt, ohne zu erwähnen, daß diese selbe Reaktion schon von mir ausgeführt und ein Jahr vorher veröffentlicht worden ist (diese Berichte **37**, 4623 [1904]). (Ich habe Hrn. Ratz seinerzeit einen Sonderabdruck dieser Arbeit zugestellt). Es dürfte genügen, diese Tatsache festgestellt zu haben, und erscheint überflüssig, noch ein Wort hinzuzufügen.