

Derselbe Ester wurde auch nach einem von Bouveault und Locquin angegebenen Verfahren durch Einwirkung von Nitrosyl-schwefelsäure auf eine eiskalte Lösung von α -Aceto-glutarsäureester in konzentrierter Schwefelsäure dargestellt. Durch Aufgießen des Reaktionsgemisches auf Eis und Ausäthern wurde der α -Oximido-glutarsäureester in einer Ausbeute von etwa 60% der Theorie erhalten.

Läßt man den Ester mit Sodalösung zusammen stehen, so geht er allmählich in Lösung. Durch Ansäuern und oftmaliges Ausäthern kann man die bereits von Wolff¹⁾ dargestellte α -Oximido-glutarsäure (Schmp. 152° unter Gasentwicklung) gewinnen. Ihre wäßrige Lösung gibt mit Eisenchlorid eine gelbrote, nach einiger Zeit dunkler werdende Farbreaktion.

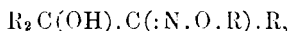
285. Otto Diels und Fritz ter Meer: Beitrag zur Kenntnis der Äther von Isonitrosoketonen.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 21. Mai 1909.)

Vor mehreren Jahren hat der eine von uns in Gemeinschaft mit G. Plaut²⁾ und M. Stern³⁾ gezeigt, daß sich zwar die freien Isonitrosoketone, $R.CO.C(:N.OH).R$, mit Aldehyden und Ketonen nicht kondensieren lassen, daß aber die Äther dieser Verbindungen mit den genannten Reagenzien glatt reagieren.

In der vorliegenden Mitteilung berichten wir über das Verhalten der Isonitrosoketone bei der Grignardschen Reaktion. Entsprechend den früheren Beobachtungen zeigt sich, daß hierbei die freien Oximidokörper nicht verändert werden, während ihre Äther in normaler Reaktion die entsprechenden Carbinole.



bilden.

Es schien uns von besonderem Interesse, die Verseifung dieser Substanzen zu den entsprechenden Ketolen durchzuführen, allein bereits V. Meyer und M. Dittrich⁴⁾ haben auf die außerordentliche Stabilität der Oximäther hingewiesen, und es ist auch uns nicht ge-

¹⁾ Ann. d. Chem. **260**, 112 [1890].

²⁾ O. Diels und G. Plaut, diese Berichte **38**, 1917 [1905].

³⁾ O. Diels und M. Stern, diese Berichte **40**, 1622 [1907].

⁴⁾ Diese Berichte **16**, 168 [1883]; **23**, 3595 [1890].

lungen, ihre Verseifung in der gewünschten Weise zu bewirken¹⁾. Zwar konnten wir den Benzyläther des Trimethylketol-oxims, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}(\text{:N}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{CH}_3$, mit salpetriger Säure spalten, allein das Molekül zerfällt hierbei völlig, und es gelingt lediglich, einige Spaltstücke: Benzaldehyd, Benzoesäure, Benzylnitrit und -nitrat zu isolieren.

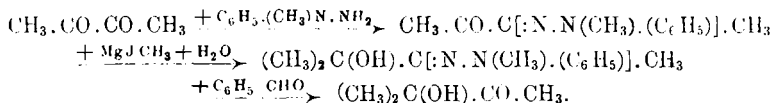
Es scheint daher — im Einklang mit den früheren Beobachtungen — sehr schwierig zu sein, die Oximäthergruppe abzuspalten, ohne gleichzeitig den Rest des Moleküls weitgehend zu verändern.

Anwendung der Grignardschen Reaktion auf den Methyläther des Diacetyl-monoxims.

Trimethylketol-oxim-methyläther, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{C}\cdot\text{CH}_3$
 $\text{N}\cdot\text{O}\cdot\text{CH}_3$.

4.8 g Magnesiumband werden in einem Kolben am gut wirkenden, mit einem Chlorcalciumrohr versehenen Rückflußkühler mit 80 ccm absolutem Äther und 28.4 g Methyljodid übergossen; nach kurzem beginnt das Gemisch heftig zu sieden, so daß der Kolben zeitweise durch Einstellen in kaltes Wasser gekühlt werden muß. Nach etwa $\frac{1}{4}$ Stunde ist die Hauptreaktion beendet, und das Gemisch wird nunmehr noch $\frac{1}{2}$ Stunde zum Sieden erhitzt. Dann wird der Kolben in Eis gut gekühlt und unter völligem Abschluß von Feuchtigkeit 23 g Oximäther, mit 60 ccm absolutem Äther vermischt, unter fortwährender Kühlung zugetropfelt. Es findet eine heftige Reaktion statt, und nach dem Zutropfen des größeren Teiles des Oximäthers scheidet sich eine dicke, weiße Masse auf dem Boden des Kolbens ab, worauf man das Gemisch zur völligen Beendigung der Reaktion noch etwa 1 Stunde bei Zimmertemperatur stehen läßt. Dann wird zerkleinertes Eis und ein abgekühltes Gemisch von 30 ccm konzentrierter Salzsäure und 30 ccm Wasser unter Umschütteln allmählich hinzugefügt, wobei das weiße Reaktionsprodukt in Lösung geht. Die ätherische Schicht

¹⁾ Erst in jüngster Zeit ist es gelungen, ausgehend vom Diacetyl, $\text{CH}_3\cdot\text{CO}\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, das bereits früher von J. Schmidt und P. C. Austin (vergl. diese Berichte 35, 3721 [1902]) auf anderem Wege gewonnene Trimethylketol, $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$, darzustellen. Die Synthese über die alsbald berichtet werden soll, vollzieht sich in folgenden Phasen:



Das Trimethylketol soll eingehend untersucht werden.

wird abgehoben und die wäßrige Schicht dreimal mit Äther ausgeschüttelt, die Auszüge vereinigt und der Äther abdestilliert. Das zurückbleibende dunkle Öl wird mit viel Sodälösung tüchtig durchgeschüttelt, bis es fast farblos ist, dann wieder mit Äther aufgenommen und mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdunsten des Äthers wird der hellgelbe Rückstand der Destillation unter vermindertem Druck unterworfen; das Carbinol geht bei 50—52.5° und 15 mm Druck als eine farblose, bewegliche Flüssigkeit von charakteristischem Geruch über. Die Ausbeute beträgt ca. 60 % der Theorie.

0.1971 g Sbst.: 0.3972 g CO₂, 0.1735 g H₂O. — 0.2934 g Sbst.: 28.2 ccm N (18°, 758 mm).

C₆H₁₃O₂N. Ber. C 54.96, H 9.92, N 10.69.

Gef. » 54.96, » 9.85, » 10.99.

Bei gewöhnlichem Druck siedet das Carbinol bei 153—154° unter geringer Zersetzung (Bräunung); sein spez. Gew. ist 0.9646 (20°).

Carbauilsäureester des Ketoloxim-methyläthers,
(CH₃)₂C(O.CO.NH.C₆H₅).C(N.O.CH₃).CH₃.

2.2 g Carbinol und 2 g Phenylcyanat werden einige Minuten zum Sieden erhitzt und dann auf dem Wasserbade so lange erwärmt, bis das Reaktionsgemisch zu einem festen Krystallbrei erstarrt. Die Krystalle werden auf Ton abgepreßt und zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert; die Ausbeute beträgt 2.5 g.

0.2096 g Sbst.: 0.4776 g CO₂, 0.1338 g H₂O. — 0.2020 g Sbst.: 20.2 ccm N (22°, 758 mm).

C₁₃H₁₈O₃N₂. Ber. C 62.39, H 7.20, N 11.22.

Gef. » 62.14, » 7.14, » 11.36.

Der Körper schmilzt bei 138°. Er ist leicht löslich in Äther und Chloroform, in warmem Benzol und Alkohol, schwer löslich in Petroläther und nur spurenweise in siedendem Wasser.

Benzyläther des Diacetylmonoxims,
CH₃.CO.C(N.O.CH₂.C₆H₅).CH₃.

In 400 ccm absolutem Alkohol werden nach einander 4.6 g Natrium und 20 g pulverisiertes, im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknetes Diacetylmonoxim gelöst, darauf 25.3 g Benzylchlorid zugegeben und am Rückflußkühler gekocht. Es scheidet sich reichlich Kochsalz aus, und die durch das Natriumsalz des Diacetylmonoxims ursprünglich dunkelgelb gefärbte Flüssigkeit wird heller. Nach 1½ Stunde ist die Reaktion beendet. Das Kochsalz wird alsdann abfiltriert, der Alkohol größtenteils abdestilliert und der Rückstand mit Wasser und 5 ccm Natronlauge versetzt, tüchtig durchgeschüttelt und ausgeäthert. Die Ätherauszüge werden mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet,

und das nach dem Verdampfen des Äthers zurückbleibende Öl im Vakuum destilliert. Der Benzyläther geht bei 130° und 12 mm (bezw. 143° und 19 mm) Druck als ein farbloses, stark lichtbrechendes Öl von aromatischem Geruch über.

0.1794 g Sbst.: 0.4543 g CO₂, 0.1087 g H₂O. — 0.1923 g Sbst.: 11.6 ccm N (14°, 770 mm).

C₁₁H₁₃O₂N. Ber. C 69.15, H 6.75, N 7.33.
Gef. » 69.06, » 6.77, » 7.20.

Er siedet sehr konstant; sein spez. Gew. ist 1.0564 (20°). Die Ausbeute beträgt bei Anwendung von reinem, gut getrocknetem Diacetylmonoxim 90—95 % der Theorie.

Phenylhydrazon des obigen Benzyläthers,
CH₃.C(:N.NH.C₆H₅).C(:N.O.CH₂.C₆H₅).CH₃.

2 g Benzyläther werden mit 1.13 g Phenylhydrazin versetzt und bis zum beginnenden Sieden erhitzt. Die Reaktion tritt dann sogleich so heftig ein, daß die Flüssigkeit von selbst weitersiedet und sich Wassertröpfchen ausscheiden. Zur völligen Beendigung der Reaktion wird noch eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, die Flüssigkeit auf ein Uhrglas gegossen und mit einem Glasstab tüchtig verrieben. Nach kurzem erstarrt die Masse zu gelblichen Krystallen, die auf Ton abgepreßt werden; die Ausbeute beträgt 2 g. Zur Reinigung werden die Krystalle zweimal aus Petroläther umkrystallisiert; man erhält dann farblose, gut ausgebildete, kompakte Prismen vom Schmp. 73°.

0.1832 g Sbst.: 0.4848 g CO₂, 0.1109 g H₂O. — 0.1824 g Sbst.: 23.2 ccm N (16°, 762 mm).

C₁₇H₁₉ON₃. Ber. C 72.59, H 6.76, N 14.96.
Gef. » 72.17, » 6.77, » 15.24.

Das Hydrazon ist in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, weniger leicht in Petroläther. Es ist nicht besonders beständig: schon nach kurzem Liegen tritt Bräunung ein, und im Verlaufe von 2—3 Wochen hat eine völlige Zersetzung stattgefunden.

Anwendung der Grignardschen Reaktion auf den Benzyläther des Diacetylmonoxims:

Trimethylketoloxim-Benzyläther,
(CH₃)₂C(OH).C(:N.O.CH₂.C₆H₅).CH₃.

Der Versuch verläuft analog der Darstellung des Methyläther-carbinols, jedoch werden 10 % mehr als die berechnete Menge Magnesiumjodmethyl angewandt, z. B. 1. 5.3 g Magnesium + 31.24 g Jodmethyl + 100 ccm Äther abs. 2. 38.2 g Benzyläther + 100 ccm Äther abs. Es können beliebig große Quantitäten Benzyläther auf einmal

verarbeitet werden. — Nach dem Zersetzen des weißen Reaktionsproduktes wird die obere ätherische Schicht abgehoben und die untere wäßrige Schicht dreimal mit Äther tüchtig ausgeschüttelt, dann die Auszüge vereinigt und der Äther abdestilliert. Das zurückbleibende dunkle Öl wird mit Sodalösung bis zum Hellwerden geschüttelt, mit Äther aufgenommen und mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdampfen des Äthers wird das Öl unter vermindertem Druck destilliert. Da hierbei infolge geringer Zersetzung wieder Dunkelfärbung auftritt, fängt man die Fraktion 140—150° (12 mm) gesondert auf und schüttelt sie nochmals mit Sodalösung durch. Das nunmehr farblose Öl wird mit Äther aufgenommen, mit entwässertem Natriumsulfat sorgfältig getrocknet, der Äther im Vakuum abgedunstet und das Öl nochmals bei vermindertem Druck destilliert. Das Carbinol geht nunmehr bei 143° und 12 mm Druck als farblose, ölige, stark lichtbrechende Flüssigkeit von charakteristischem Geruch über.

0.1761 g Sbst.: 0.4490 g CO₂, 0.1332 g H₂O. — 0.1844 g Sbst.: 10.4 ccm N (12°, 769 mm).

C₁₂H₁₇O₂N. Ber. C 69.56, H 8.21, N 6.77.

Gef. » 69.54, » 8.46, » 6.77.

Das Carbinol siedet sehr konstant, aber selbst bei 12 mm Druck unter spurenweiser Zersetzung. Sein spez. Gewicht ist 1.0365 (20°). Die Ausbeute beträgt bis zu 75 % der Theorie. Das Carbinol liefert mit Phenylecyanat keinen Carbanilsäureester, eine Erscheinung, die vielleicht auf eine sterische Hinderung zurückzuführen ist.

Versuch zur Abspaltung der Oximäthergruppe aus dem Benzyläther-carbinol.

20 g Carbinol werden in 70 ccm Petroläther gelöst und in diese Lösung salpetrige Säure eingeleitet; nach etwa einer halben Stunde wird das Einleiten unterbrochen; es hat sich dann auf dem Boden des Gefäßes eine Schicht abgesetzt, die unter beträchtlicher Erwärmung Stickoxyde entwickelt. Nachdem die Entwicklung nachgelassen hat, wird von neuem salpetrige Säure eingeleitet, nach der Sättigung wieder unterbrochen und dies abwechselnd mehrmals wiederholt. Nun wird die Lösung mit 50 ccm Wasser versetzt und mit trockner Soda neutralisiert, die Ölschicht mit Äther aufgenommen und die wäßrige Lösung A mit Äther extrahiert. Nach dem Verdampfen des Äthers aus den vereinigten, mit Natriumsulfat getrockneten Auszügen wird das Öl unter vermindertem Druck destilliert; es gehen zuerst etwa 4.5 g Benzaldehyd über, dessen letzte Reste aus dem höher siedenden Teil durch Ausschütteln mit Natriumbisulfatlösung entfernt werden. Beim Fortsetzen der Destillation gehen bei etwa 95—100° und 12 mm Druck 3 g eines farblosen Öles von eigentümlichem Geruch über, das sich als ein Gemisch von Benzylnitrat und wenig Benzylnitrit identifiziert: Beim Verseifen läßt sich salpetrige neben Salpetersäure, sowie Benzylalkohol nachweisen. Als Rück-

stand verbleiben wenig hochsiedende, teilweise zersetzliche Produkte, aus denen sich keine einheitliche Substanz isolieren läßt.

Aus der wäßrigen Lösung A scheiden sich beim Ansäuern etwa 2 g schmutzige Krystalle aus, die sich nach der Reinigung als Benzoesäure erweisen.

Während sich so die Spaltungsprodukte des Benzylrestes fast quantitativ nachweisen lassen, erleidet der Carbinolrest weitgehende Zersetzung.

286. Emil Fromm: Spaltungen von Disulfiden mit benachbarten Doppelbindungen.

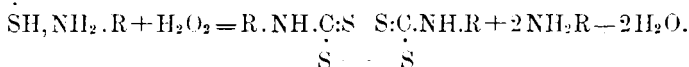
[Mitteilung aus dem Chemischen Universitätslaboratorium zu Freiburg i. B., Abteilung der Philosophischen Fakultät.]

(Eingegangen am 21. Mai 1909.)

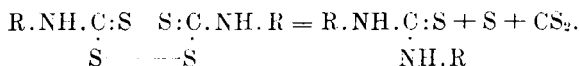
Hugershoff hat gezeigt, daß die Bildung von Thioharnstoffen aus aromatischen Aminen und Schwefelkohlenstoff eine starke Beschleunigung erfährt, wenn dem Reaktionsgemisch eine gewisse Menge elementaren Schwefels zugesetzt wird¹⁾. Das Zwischenprodukt dieser Reaktion ist ein aryldithiocarbaminsaures Salz.

Ein Jahr später gibt J. v. Braun eine neue, bequeme Darstellungsweise aromatischer Sulfoharnstoffe an, welche darin besteht, daß dem Gemenge von Schwefelkohlenstoff und aromatischem Amin Wasserstoffsperoxyd zugesetzt wird²⁾. In dieser ersten Arbeit nimmt v. Braun an, daß das primär gebildete dithiocarbaminsaure Salz zunächst zu einem Thioamdisulfid oxydiert würde:

2R.NH.C:S



Dieses Disulfid soll nach der ersten Annahme in Schwefelkohlenstoff, Schwefel und Sulfoharnstoff zerfallen:



In meiner ersten Abhandlung über ungesättigte Disulfide³⁾ habe ich gezeigt, daß alle Disulfide mit benachbarten Doppelbindungen unter dem Einfluß von Wasser, Alkalien und Aminen leicht unter Abspaltung von elementarem Schwefel zerfallen.

¹⁾ Diese Berichte **32**, 2245 [1899] ²⁾ Diese Berichte **33**, 2726 [1900].

³⁾ Ann. d. Chem. **349**, 149 [1906].