

225. P. W. Neber, K. Hartung und W. Ruopp: Die stereoisomeren Formen des *o*-Nitrobenzyl-methyl-ketoxims.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]
(Eingegangen am 23. April 1925.)

Bei der Darstellung und Bearbeitung des *o*-Nitrobenzyl-methylketons, das ursprünglich zu einer anderen Untersuchung herangezogen wurde, fiel die Tatsache auf, daß mit Hydroxylamin-Chlorhydrat zwei verschiedene Oxime erhalten wurden, obwohl von vornherein in diesem Falle mit Raumisomerie nicht gerechnet werden konnte. Es ist zwar bekannt, daß die Oxime der unsymmetrisch gebauten Benzophenone, des Benzoin, des Benzils in stereoisomeren Formen auftreten. Dagegen wurde Raumisomerie bei den Oximen des Acetophenons, des Propiophenons usw., des Benzylmethylketons oder des Desoxybenzoin nicht beobachtet, also überall dort, wo die Ketogruppe direkt mit einem Alkyl (oder einem phenyl-substituierten Alkyl) verbunden ist. Aus diesen Tatsachen heraus neigte man zur Ansicht, daß die Oxime der gemischt fett-aromatischen Ketone in der Regel nur in einer Form auftreten. Während also die Gruppierung $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_3$, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH_3$ usw. das Auftreten stereoisomerer Formen zu verhindern scheint, ändern sich die Verhältnisse, wenn z. B. das Acetophenon in der Seitenkette bromiert wird: denn das ω -Bromacetophenon¹⁾, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2Br$, vermag stereoisomere Oxime zu liefern²⁾. Andererseits ist sowohl beim Desoxybenzoin, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$, wie bei seinem Nitrierungspunkt, dem *o*-Nitro-desoxybenzoin, $C_6H_4(NO_2) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$ ³⁾, nur je ein Oxim bekannt; um so auffallender ist daher die Tatsache, daß die Einführung der *o*-ständigen Nitrogruppe in das Benzylmethylketon wiederum das Auftreten zweier stereoisomerer Formen bedingt.

Zunächst ein Wort über die Reindarstellung des der Untersuchung zugrunde liegenden Ketons: Erstmals wurde das *o*-Nitrobenzylmethylketon von A. v. Baeyer und Jackson⁴⁾ durch Nitrierung von Phenylacetone erhalten. Die genannten Forscher legten jedoch keinen Wert auf seine Isolierung, sondern verarbeiteten es sofort in unreinem Zustande auf α -Methylindol. Der Reindarstellung des *o*-Nitroketons stellten sich zunächst Schwierigkeiten in den Weg insofern, als bei der Nitrierung mit überschüssiger rauchender Salpetersäure (mit berechneter Menge Nitriersäure verläuft der Prozeß in der Hauptsache in ganz anderer Richtung, wie aus dem experimentellen Teil ersichtlich) eine ganze Reihe der verschiedensten Nitroprodukte entsteht, aus denen das *o*-Nitrobenzylmethylketon weder durch fraktionierte Krystallisation noch durch Destillation (selbst im Hochvakuum) infolge der Zeretzlichkeit vor allem der höher nitrierten Produkte isoliert werden konnte. Erst die Behandlung des Nitriergemisches in alkoholischer Lösung mit Hydroxylamin ergab eine Methode, um das gesuchte Keton in Gestalt seines Oxims quantitativ von den anderen Substanzen zu trennen, ein Weg, der sich vielleicht auch bei anderen Gelegenheiten zur Isolierung von Ketonen aus derartigen Gemischen empfehlen dürfte. Das so erhaltene Oxim lieferte nach seiner Zerlegung mit verd. heißer

¹⁾ B. 34, 1902 [1901].

²⁾ Dahingegen liefert das ω -Nitroacetophenon überhaupt kein Oxim.

³⁾ B. 26, 2452 [1893]. ⁴⁾ B. 13, 187 [1880].

Mineralsäure das gewünschte Keton nach einmaliger Destillation in reiner Form. Isoliert wurden außerdem aus dem Nitriergemisch: 2,4-Dinitrobenzyl-methyl-keton, *p*-Nitrobenzyl-methyl-keton, *o*- und *p*-Nitro-benzoesäure und auffallender Weise neben wenig Benzaldoxim ein größerer Prozentgehalt von *p*-Nitro-benzaldoxim, die beide in Gestalt ihrer Benzoylderivate gefaßt werden konnten. Nun ist die Entstehung von geringen Mengen dieser Oxime bei der Nitrierung des Ketons verständlich; vermutlich bildet sich durch die in der Salpetersäure enthaltene geringe Menge salpetrige Säure zunächst das α -Oximino- β -keto- α -[*o*-nitrophenyl]-propan (V), das dann Hydrolyse erleidet. Merkwürdig aber ist und unverständlich, warum dann beim Behandeln des Benzyl-methyl-ketons mit (für eine Nitrogruppe) berechneter Menge Nitriersäure bei 0° fast 50% des Ketons in Benzaldehyd-oxim übergeführt werden.

Neben einer Reihe von Derivaten, die zur Charakterisierung des *o*-Nitrobenzyl-methyl-ketons und des 2,4-Dinitro-ketons hergestellt wurden und im experimentellen Teil zu finden sind, interessierte uns vor allem die Frage nach der Isomerie und der Konfiguration der Oxime des „*o*-Nitro-ketons“. War doch, abgesehen von der Stellungs-Isomerie, auch noch mit der Möglichkeit zu rechnen, daß es sich um eine physikalische Isomerie, also um Dimorphismus handeln könnte. Die Möglichkeit der Stellungs-Isomerie wurde ausgeschaltet durch den wiederholten Nachweis, daß sowohl das Gemisch der beiden Oxime als auch jedes Oxim für sich bei dem oxydativen Abbau mit Kaliumpermanganat in neutraler Lösung nur *o*-Nitro-benzoesäure lieferte. Und auch die Befürchtung, daß es sich um allotrope Formen handeln könnte, etwa wie beim Benzophenon, wurde durch die Überführung der beiden Oxime ineinander, die Synthese zweier Reihen von Benzoyl- und Benzolsulfoderivaten, sowie den Beweis der Konfiguration der beiden Oxime hinfällig.

Was die wechselseitige Überführung der einen in die andere der beiden möglichen Formen des Oximes betrifft, so gelingt es, die niedriger schmelzende, labile β -Form (sei es durch gelindes Erhitzen über ihrem Schmelzpunkt oder durch Behandeln der ätherischen Lösung mit gasförmiger Salzsäure und Zerlegen des salzsauren Salzes) in das höher schmelzende, stabile Isomere umzulagern. Und umgekehrt fanden wir einen Weg, auf dem es gelingt, die höher schmelzende α -Form in die labile β -Form umzuwandeln. Dazu ist es nötig, die höher schmelzende Oximinoverbindung durch Hydrolyse mit verd. heißer Mineralsäure wieder rückwärts zum Keton zu verseifen. Wird letzteres in alkohol. Lösung mit Hydroxylamin-Chlorhydrat und Natriumacetat (nicht Natriumcarbonat!) behandelt, so resultieren neben dem α -Oxim als Hauptprodukt bis zu 30% an β -Oxim. Wird das restierende α -Oxim der gleichen Operation unterworfen und dieser Kreislauf noch mehrmals wiederholt, so gelingt die völlige Überführung in das niedriger schmelzende Isomere, sodaß man es also je nach der Wahl der Bedingungen in der Hand hat, sich größere Mengen der einen oder der anderen der beiden Oximinoverbindungen zu verschaffen.

Bei der Behandlung der beiden Oxime in Pyridin-Lösung mit Benzoylchlorid erhielten wir zwei in ihrem Schmelzpunkt stark differierende Derivate. Und zwar ergab das α -Oxim das bei 123° schmelzende *O*-Benzoyl-[*o*-nitrobenzyl-methyl-ketoxim] (*trans*-Phenyl-Form), während das β -Oxim das isomere Produkt, also die *cis*-Phenyl-Form mit dem Schmp. 74° lieferte. Daß

diesen Benzoylprodukten noch die Oximino-Form zugrunde liegt und keine Beckmannsche Umlagerung stattgefunden hat, geht daraus hervor, daß sie beim Verseifen mit alkohol. Ammoniak in der Kälte unter Abspaltung der Benzoylgruppe die Oxime wieder zurückliefern. Und zwar erhielten wir aus dem niedriger schmelzenden Benzoylprodukt quantitativ das β -Oxim zurück, während aus dem höher schmelzenden zum Teil die bei 158° schmelzende α -Verbindung resultierte, der größere Teil jedoch beim Verseifen in das β -Oxim vom Schmp. 151° umgelagert worden war.

Der Beweisführung der Konfiguration der beiden isomeren Oxime stellten sich zunächst Schwierigkeiten entgegen, insofern, als die Beckmannsche Umlagerung nach der gebräuchlichen Methode in ätherischer Lösung mit Phosphorpentachlorid nicht durchzuführen war. Es lösen sich beide Oxime nur in verhältnismäßig recht großen Mengen Äther in der Kälte, und die Wirkung der berechneten Menge Phosphorpentachlorid ist so nur eine geringe. Es scheidet sich in beiden Fällen wohl ein salzsaures Salz aus, das jedoch bei seiner Zerlegung ein Gemisch beider Oxime nebst einem geringen Teil des Umlagerungsproduktes liefert. Das wohl auch in kleiner Menge in der ätherischen Lösung enthaltene Umlagerungsprodukt, und zwar das *o*-Nitrophenyl-essigsäure-methylamid, gestattete jedoch keinen Schluß auf die Konfiguration, da das gleiche Produkt aus beiden Oximen erhalten wurde.

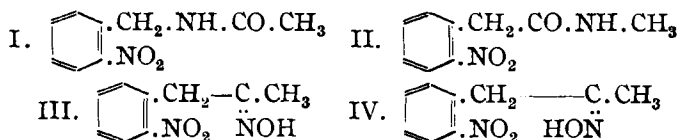
Nicht viel anders verliefen die Versuche mit konz. Schwefelsäure. In der Kälte konnte nur ein partieller Übergang der stabilen in die labile Form (und umgekehrt) konstatiert werden. Es stellte sich bereits nach mehreren Tagen ein Gleichgewicht ein, das selbst nach wochenlangem Stehen nicht mehr wesentlich verschoben wurde. Ließ man aber die Lösung der beiden Oxime in konz. Schwefelsäure 24 Stdn. bei einer Temperatur von $60-70^{\circ}$ stehen, so erfolgte wohl die Beckmannsche Umlagerung, aber vorher auch die Umlagerung der labilen β -Form in das stabile α -Oxim; denn das Endresultat war in beiden Fällen das *N*-Acetyl-*[o*-nitro-benzylamin], so daß auch dieser Befund keine Klarheit über die räumliche Lagerung der Oximinogruppe erbringen konnte.

Dazu führte erst die Behandlung der beiden Oxime mit Benzolsulfochlorid. Dieselbe ergab analog wie mit Benzoylchlorid zwei verschiedene Benzolsulfoester, und zwar lieferte das höher schmelzende α -Oxim den bei 91° und das β -Oxim den bei 115° schmelzenden [*o*-Nitrobenzylmethylketoxim]-benzolsulfoester. Beim Verseifen des bei 91° schmelzenden Esters mit alkohol. Ammoniak analog Werner und Piquet⁵⁾ erhielten wir weder das ursprüngliche Oxim zurück, noch konnte eines der beiden zu erwartenden Umlagerungsprodukte gefaßt werden, sondern es resultierte seltensamerweise ein bereits in Ammoniak in der Kälte löslicher Körper. Er zeigt amphoteren Charakter; denn abgesehen von seiner Löslichkeit in schwachen Basen und starken Säuren gibt er ein wohlcharakterisiertes Acetyl- und Benzoylderivat. Er ist stark ungesättigter Natur; denn er entfärbt (in soda-alkalischer Lösung) Kaliumpermanganat und addiert Brom. Die vermutliche Formel des alkali-löslichen Körpers soll nach Beschaffung weiteren Beweismaterials in einer späteren Arbeit diskutiert werden.

Ein anderes Resultat und damit die Aufklärung der beiden stellungs-isomeren Oxime zeitigte die Verseifung der Benzolsulfoester mit verd. Schwefelsäure. Erwärmte man sie damit in alkohol. Suspension, so gingen

⁵⁾ B. 37, 4295 [1904].

nach kurzer Zeit beide Sulfoester in Lösung und blieben auch beim Verdünnen mit Wasser gelöst. Stellte man aber beide durch Filtration von einer schwachen Trübung geklärte Lösungen in Eiswasser, so schieden sich nach kurzer Zeit Krystalle ab, die aus Wasser mit einigen Tropfen Alkohol in farblosen Nadeln krystallisierten. Es schmolzen diejenigen aus dem Benzolsulfoester des α -Oxims bei 99—100°, diejenigen der β -Form bei 145° und entsprachen nach den Analysen der Zusammensetzung der ursprünglichen Oxime, also der Formel $C_9H_{10}O_3N_2$. Und zwar stellte nach dem Vergleich mit einem nach der Literatur⁶⁾ hergestellten Präparat das Produkt der α -Form das *N*-Acetyl-[*o*-nitro-benzylamin] (I) dar, während die β -Form das isomere *o*-Nitrophenyl-essigsäure-methylamid (II) ergab. Letzteres wurde aus *o*-Nitrophenyl-essigsäure über das Chlorid und Umsetzung desselben in absolut-ätherischer Lösung mit Methylamin synthetisiert und ergab mit dem Umlagerungsprodukt keinerlei Schmelzpunkts-Depression. Es darf also aus dem Befunde der Beckmannschen Umlagerung mit Benzolsulfochlorid in Pyridin die Formulierung der Konfiguration der stellungs-isomeren Oxime folgendermaßen gedeutet werden: Dem α -Oxim entspricht die *anti*-Phenyl-Form (III); denn nur aus ihr ist nach neueren Untersuchungen von J. Meisenheimer⁷⁾ durch den Platzwechsel der einander gegenüber stehenden Radikale die Entstehung des *N*-Acetyl-[*o*-nitro-benzylamins] (I) denkbar, während dem β -Oxim die *syn*-Phenyl-Formel zuzuerkennen ist (IV).



Dabei möchten wir die Diskutierung der räumlichen Formel des Benzolsulfonsäure-esters der beiden Oxime gleichfalls einer zur Zeit im Gang befindlichen Untersuchung überlassen, die klarzustellen hätte, ob in den Sulfoestern bereits die Beckmannsche Umlagerung stattgefunden hat und durch die verd. Schwefelsäure lediglich aus den so präformierten Produkten durch den Verseifungsprozeß jeweils das „Amid“ erhalten wird, oder aber, was ja nicht von vornherein von der Hand zu weisen ist, ob diese Umlagerung erst durch das Erhitzen mit der verd. Schwefelsäure erfolgt.

Zum Schlusse möchten wir noch auf eine eigentümliche, scharfe Geschmack-Differenzierung der beiden Oxime hinweisen: Die reine α -Form ist in sehr verdünnter, alkohol. Lösung geschmacklos, die β -Form schmeckt intensiv süß. Für die auffallende Erscheinung, die wesentlich mit der Verschiedenheit der Konfiguration zusammenhängt, gibt es ja eine ganze Reihe von Analogiefällen, ist doch die physiologische Wirkung von Stereoisomeren auf den Organismus häufig grundverschieden⁸⁾.

Beschreibung der Versuche.

Isolierung der stereoisomeren Formen des *o*-Nitrobenzyl-methyl-ketoxims.

75 g Benzyl-methyl-keton werden bei einer Temperatur von höchstens -5° langsam in 250 g rauchender Salpetersäure einturbiniert und

⁶⁾ B. 20, 2227, 2229 [1887], 25, 3031 [1892], 36, 807 [1903].

⁷⁾ B. 54, 3206 [1921], 57, 276, 282 [1924].

⁸⁾ B. 19, 1693, 1695 [1886], 16, 2000 [1883], 23, 2165 [1890].

die Reaktionsmasse unter Rühren mit 2 Liter zermahlenem Eis in einem 10-Liter-Stutzen vermischt. Nach Abstumpfung der überschüssigen Salpetersäure wird mit Soda neutralisiert und das Nitriergemisch mit 800–900 ccm Äther aufgenommen. Die Äther-Lösung wird 4–5-mal mit je 400 ccm 3-proz. Natronlauge (eiskalt) kräftig durchgeschüttelt, die tiefrote, alkalische Lösung jedesmal rasch abgelassen und in einem zweiten Scheidetrichter zunächst noch einmal mit Äther von mitgerissenem Mononitroketon befreit (der Äther kommt zurück in Scheidetrichter 1). Unter Zugabe von Eisstücken wird mit 20-proz. Schwefelsäure angesäuert und das ausgeschiedene Gemisch von 2,4-Dinitroketon, Benzaldoximen und anderen Substanzen mit Äther aufgenommen. (Beim Durchschütteln des mit Äther aufgenommenen Nitriergemisches darf die vierte Portion Natronlauge nur noch schwach rötlich gefärbt sein, sonst muß dieser Prozeß nochmals wiederholt werden.) 75 g Benzyl-methyl-keton liefern so 65–68 g in Alkali unlösliche und 15–16 g darin lösliche Substanzen. Aus letzterem Anteil scheidet sich bei längerem Stehen im Eisschrank das 2,4-Dinitrobenzyl-methyl-keton in derben Krystallen aus.

Der in Alkali unlösliche Anteil, der nach dem Abdestillieren des mit Wasser gewaschenen Äthers erhalten wird, und das gesamte *o*-Nitroketon enthält, wird gelöst in 340 ccm 96-proz. Alkohols und bei Zimmertemperatur mit einer Mischung von 30 g Hydroxylamin-Chlorhydrat in 22 ccm Wasser und 36 g wasserfreiem Natriumacetat in 60 ccm Wasser versetzt. Dabei scheidet sich sofort Chlornatrium ab. Nun impft man mit einer Spur des bei 151° schmelzenden β -Oxims, wodurch die sofortige Krystallisation der gesuchten Oximinverbindungen eingeleitet wird. Nach 24 Stdn. wird abgesaugt, zunächst mit Alkohol, dann mehrmals mit kaltem Wasser zur Entfernung von Chlornatrium gewaschen und der Rückstand noch feucht in 230 ccm heißen Methylalkohols aufgenommen. Beim Erkalten scheidet sich zunächst das schwerer lösliche α -Oxim in derben, prismatischen Nadeln aus. Sobald die Temperatur bis 35° gesunken ist, wird dekantiert, mit 70 ccm Methylalkohol das ausgeschiedene Oxim nachgespült und dieser Spülalkohol mit der methylalkoholischen Hauptlösung vereinigt, einmal aufgeköcht und wieder erkalten gelassen. Nun beginnt nach einiger Zeit die Krystallisation des β -Oxims in derben Blättchen. Aus 75 g Benzyl-methyl-keton werden erhalten: 37–38 g Oxim-Gemisch. Daraus: 14,16 g α -Oxim (nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Äthylalkohol: derbe, farblose, prismatische Nadeln vom Schmp. 158°) und 11–12 g β -Oxim (aus Methylalkohol: derbe, verwachsene, farblose Blättchen vom Schmp. 151°, die bereits bei 148° sintern). Eine Mischprobe der beiden reinen Oxime schmilzt bei 133°. Die Mutterlaugen beider Oxime, aus denen kein einheitliches Produkt mehr krystallisiert, sondern stets ein Gemisch von α - und β -Oxim, werden vom Alkohol befreit, die Oxime durch 4-stdg. Kochen mit der 10-fachen Gewichtsmenge 20-proz. Schwefelsäure verseift, das Keton mit Äther isoliert und nach Entfernung des Äthers der analogen Behandlung mit Hydroxylamin-Chlorhydrat und Natriumacetat in alkohol. Lösung unterworfen. Wird dieser Kreislauf mehrmals wiederholt, so gelingt die nahezu quantitative Trennung der beiden Oxime, ebenso die Überführung des α -Oxims nach seiner Verseifung in die β -Form. Und umgekehrt geht die labile, niedriger schmelzende β -Form beim gelinden Erhitzen über ihren Schmelzpunkt oder durch Behandeln ihrer absolut-ätherischen Lösung mit trockenem Salzsäuregas und Zerlegen des aus-

geschiedenen salzsauren Salzes mit Natriumcarbonat-Lösung in die stabile α -Form über.

α -Oxim. 0.2103 g Sbst.: 0.4280 g CO₂, 0.0970 g H₂O. — 0.1951 g Sbst.: 25.6 ccm N (trocken) (23°, 738 mm).

β -Oxim. 0.1147 g Sbst.: 0.2351 g CO₂, 0.0541 g H₂O. — 0.1730 g Sbst.: 22.0 ccm N (trocken) (17°, 743 mm).

C₉H₁₀O₃N₂. Ber. C 55.65, H 5.19, N 14.43.

Gef. „ 55.52, 55.92, „ 5.16, 5.28, „ 14.38, 14.32.

Isolierung des Benzaldoxims und *p*-Nitro-benzaldoxims.

Wird die rote, 3-proz. Alkalilösung (und zwar die erste der vier erhaltenen Portionen) sofort unter Kühlen mit Eisstückchen mit 5 ccm Benzoylchlorid durchgeschüttelt, so gelingt es, ein gut krystallisiertes Benzoylprodukt zu fassen, das aus einem Gemisch von wenig Benzoyl-benzaldoxim und viel Benzoyl-*p*-nitrobenzaldoxim besteht. Die Trennung erfolgt mit wenig warmem Alkohol, in dem das nichtnitrierte Derivat leicht löslich ist. Nach mehrmaligem Umlösen aus Alkohol schmilzt es bei 101° und zeigt mit dem synthetisierten Benzoyl-benzaldoxim keine Schmelzpunkts-Depression. Der in Alkohol schwer lösliche Hauptanteil krystallisiert aus Eisessig oder Essigester in schwach gelben Nadeln vom Schmp. 193° und stellt das bis jetzt nicht beschriebene Benzoyl-*p*-nitrobenzaldoxim dar.

0.1438 g Sbst.: 0.3276 g CO₂, 0.0477 g H₂O. — 0.1339 g Sbst.: 12.7 ccm N (trocken) (17°, 730 mm).

C₁₄H₁₀O₄N₂. Ber. C 62.21, H 3.73, N 10.4. Gef. C 62.15, H 3.71, N 10.7.

Bei kurzem Erhitzen bis zu seinem Schmelzpunkt und darauffolgendem Erwärmen für die Dauer einer halben Stunde im Metallbad auf 140—145° spaltet sich das Benzoyl-*p*-nitrobenzaldoxim quantitativ in Benzoesäure vom Schmp. 122° und *p*-Nitro-benzonitril, das aus verd. Alkohol in schwach grüngelben Blättchen krystallisiert, die bei 149° schmelzen.

0.1322 g Sbst.: 21.8 ccm N (trocken) (16°, 740 mm).

C₇H₄O₂N₂. Ber. N 18.92. Gef. N 18.91.

Gewinnung größerer Mengen Benzoyl-benzaldoxim aus Benzyl-methyl-ke-ton mit der berechneten Menge Nitriersäure.

27 g Benzyl-methyl-ke-ton werden bei -10° bis 0° in ein Gemisch von 13 g Salpetersäure (spez. Gew. 1.51) und 150 g konz. reine Schwefelsäure einturbiniert und das Reaktionsgemisch 12 Stdn. im Eisschrank stehen gelassen. Sodann wird in 200 g Eis eingerührt, die überschüssige Säure mit Soda abgesättigt, die Nitroprodukte ausgeäthert und die ätherische Lösung mit 3-proz. Natronlauge durchgeschüttelt. Beim Abdampfen des Äthers verbleiben ca. 8—10 g dickes Öl, das verhältnismäßig wenig *o*-Nitrobenzyl-methyl-ke-ton enthält. Beim Ansäuern der alkalischen Lösung unter Kühlen mit Eis können mit Äther bis 14 g eines farblosen Öles extrahiert werden, das in der Hauptsache aus Benzaldoxim besteht; denn seine alkalische Lösung gibt mit Benzoylchlorid das bei 101° schmelzende Benzoyl-benzaldoxim.

Hydrolyse des Ketoxims zum *o*-Nitrobenzyl-methyl-ke-ton.

12 g *o*-Nitrobenzyl-methyl-ke-ton werden 4 Stdn. lang mit der 10-fachen Menge 20-proz. Schwefelsäure gekocht. Dabei scheidet sich das *o*-Nitrobenzyl-methyl-ke-ton als rötlichgelbes Öl ab, das in Äther aufgenommen, mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und mit Chlor-

calcium getrocknet wird. Ausbeute 10 g = 90% d. Th. In einer Kältemischung kann das zunächst ölige Produkt zum Erstarren gebracht werden. Auf Ton abgepreßt, zeigt das *o*-Nitrobenzyl-methyl-keton den Schmp. 25–26°.

α -Oximino- β -keto- α -[*o*-nitro-phenyl]-propan (V).

3.4 g *o*-Nitrobenzyl-methyl-keton werden in der Kälte tropfenweise mit 1.8 g Salzsäure (konz.) und 2.2 g Amylnitrit versetzt. Nach dem Herausnehmen aus dem Eis erwärmt sich das Gemisch langsam, wobei Stickoxyde entweichen. Es muß dafür Sorge getragen werden, daß die Temperatur 40° nicht übersteigt. Nachdem die Reaktion zu Ende ist, wird das Reaktionsprodukt in verd. Natronlauge aufgenommen, zur Entfernung des entstandenen Amylalkohols mit Äther durchgeschüttelt, die ätherische Lösung entfernt und das Oxim aus der alkalischen Solution vorsichtig mit verd. Essigsäure ausgefällt. Aus Wasser krystallisiert es in schönen, langen, weißen Nadeln vom Schmp. 148°. Ausbeute 2 g. Das Oxim ist in heißem Alkohol und kaltem Eisessig leicht löslich, von Sodalösung wird es mit hellgelber Farbe aufgenommen und kommt mit Mineralsäuren wieder heraus. In reiner konz. Schwefelsäure löst es sich mit schwach gelber Farbe und kommt in der Kälte mit Wasser wieder unverändert heraus.

0.1315 g Sbst.: 0.2497 g CO₂, 0.0470 g H₂O. — 0.1807 g Sbst.: 21.6 ccm N (trocken) (23°, 748 mm).

C₉H₈O₄N₂. Ber. C 51.98, H 3.87, N 13.46. Gef. C 51.80, H 4.00, N 13.51.

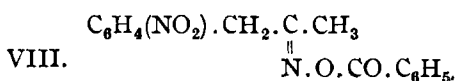
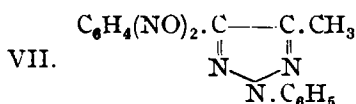
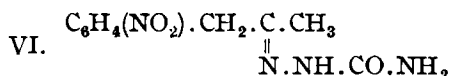
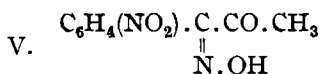
Die Versuche, das dem *o*-Nitrobenzyl-methyl-keton entsprechende Diketon zu erhalten, sei es durch Behandlung des Ketons in Eisessig-Lösung mit überschüssigem Natriumnitrit, oder durch Hydrolyse der vorher beschriebenen Isonitroso-Verbindung⁹⁾, scheiterten an der Beständigkeit des α -Oximino- β -keto- α -[*o*-nitro-phenyl]-propan.

[α -Oximino- β -keto- α -*o*-nitrophenyl-propan]-hydrazon:

2 g der mit Amylnitrit erhaltenen Oximinoverbindung (V) vom Schmp. 148° wurden in 20 ccm absol. Alkohols gelöst, mit 0.5 g Hydrazinhydrat versetzt und die rotgelbe Lösung 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten schieden sich gelbe Krystalle ab (1.5 g), die aus absol. Alkohol umkrystallisiert den Schmp. 217° zeigten. Das Oximinohydrazon ist in Ligroin unlöslich, in heißem Wasser, Alkohol und Eisessig leicht löslich. Von warmer Soda wird es mit gelber Farbe aufgenommen und kommt beim Ansäuern wieder heraus. In kalter konz. Schwefelsäure ist es unverändert löslich.

0.1449 g Sbst.: 0.2582 g CO₂, 0.0611 g H₂O. — 0.0831 g Sbst.: 19.2 ccm N (trocken) (20°, 733 mm).

C₉H₁₀O₃N₄. Ber. C 48.63, H 4.54, N 25.22. Gef. C 48.61, H 4.72, N 25.50.



⁹⁾ A. 291, 286 [1896].

[β -Keto- α -*o*-nitrophenyl-propan]-semicarbazon (VI).

5 g *o*-Nitrobenzyl-methyl-ke-ton werden in 50 ccm Alkohol aufgenommen. Dazu kommt das Gemisch einer Lösung von 3.8 g Natriumacetat und 3.1 g Semicarbazid-Chlorhydrat in je 20 ccm Wasser. Nach wenigen Minuten beginnt das Semicarbazon auszufallen; durch gelindes Erwärmen wird die Reaktion vervollständigt. Das Rohprodukt wird abgesaugt und aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisiert, wobei es in Form von weißen, verästelten Krystallen vom Schmp. 205⁰ erhalten wird. Das Semicarbazon ist in heißem Wasser sehr schwer löslich, in Ligroin und Benzol unlöslich, in warmem Eisessig löst es sich leicht. Seine Lösung in reiner konz. Schwefelsäure ist farblos.

0.1010 g Sbst.: 0.1893 g CO₂, 0.0470 g H₂O. — 0.1614 g Sbst.: 34.8 ccm N (trocken) (24⁰, 733 mm).

C₁₀H₁₂O₃N. Ber. C 50.83, H 5.12, N 23.73. Gef. C 51.13, H 5.21, N 23.35.

[β -Keto- α -*o*-nitrophenyl-propan]-phenylhydrazon.

3.3 g *o*-Nitrobenzyl-methyl-ke-ton werden in 10 ccm absol. Alkohol und 1 ccm Eisessig aufgenommen, 2 g Phenyl-hydrazin hinzugefügt und die Lösung 1 Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten wird das Phenyl-hydrazon aus seiner Lösung durch vorsichtige Zugabe von Wasser ausgefällt. Dabei erhält man es in rotgelben Krystallen, die aus Alkohol umkrystallisiert werden. Da der Körper beim Trocknen rasch Zersetzung erleidet, konnten keine genauen Analysenresultate erzielt werden. Ebenso dürfte auch der Schmp. von 76⁰ etwas zu niedrig sein.

0.1242 g Sbst.: 0.3001 g CO₂, 0.0668 g H₂O.

C₁₅H₁₅O₂N₃. Ber. C 66.89, H 5.62. Gef. C 65.92, H 6.02.

[α -Oximino- β -keto- α -*o*-nitrophenyl-propan]-phenylhydrazon.

0.5 g α -Oximino- β -keto- α -*o*-nitrophenyl-propan (V) und 0.25 g Phenyl-hydrazin wurden mit 5 ccm absol. Alkohol und einem Tropfen Eisessig am Rückflußkühler 3 Stdn. erhitzt, wobei die anfangs farblose Lösung sich sehr rasch gelb färbte. Nach beendigter Reaktion wurde ein Tropfen der rotgelben Lösung durch vorsichtige Zugabe von wenig Wasser zur Krystallisation gebracht, die Hauptmenge des Reaktionsproduktes mit soviel Wasser verdünnt, daß gerade noch eine klare Lösung verblieb, mit den Impfkryställchen versetzt und nach einiger Zeit der rotgelbe Niederschlag abgesaugt. Ausbeute 0.5 g. Aus Ligroin-Benzol krystallisiert das Phenyl-hydrazon in goldgelben Blättchen vom Schmp. 160⁰. Es zeigt im Gegensatz zum voranstehenden Körper große Beständigkeit.

0.1416 g Sbst.: 23.6 ccm N (trocken) (16⁰, 732 mm).

C₁₅H₁₄O₃N₄. Ber. N 18.79. Gef. N 18.91.

[α -Oximino- β -keto- α -*o*-nitrophenyl-propan]-[methyl-phenyl-hydrazon].

Die Darstellung ist analog derjenigen mit Phenyl-hydrazin. Aus Ligroin-Benzol: Goldgelbe Blättchen vom Schmp. 117⁰.

0.1147 g Sbst.: 0.2586 g CO₂, 0.0526 g H₂O. — 0.1841 g Sbst.: 29.1 ccm N (trocken) (15⁰, 728 mm).

C₁₆H₁₆O₃N₄. Ber. C 61.52, H 5.16, N 17.95. Gef. C 61.51, H 5.13, N 17.90.

5-Methyl-2-phenyl-4-*o*-nitrophenyl-[1.2.3-triazol] (VII).

2 g des voranstehenden Methyl-phenyl-hydrazons werden am Steigrohr mit 15 ccm Essigsäure-anhydrid zum Sieden erhitzt, wobei die gelbrote Farbe der Lösung sehr schnell in Braun übergeht. Nach einer Stunde kocht man die Lösung mit 15 ccm Wasser zur Zerstörung des Anhydrids auf und erhält beim Erkalten einen Filz strohgelber Nadeln, die bei nochmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol in reiner Form erhalten werden. Ausbeute 1.2 g. Schmp. 115°. Es wird also analog der Synthese von Pechmann¹⁰⁾ ein im Benzolkern nitriertes „Triazol“ erhalten.

0.1622 g Sbst.: 0.3807 g CO₂, 0.0628 g H₂O. — 0.1152 g Sbst.: 20.7 ccm N (trocken) (19°), 732 mm).

C₁₅H₁₂O₂N₄. Ber. C 64.26, H 4.32, N 20.00. Gef. C 64.03, H 4.33, N 20.18.

α-*O*-Benzoyl-[*o*-nitrobenzyl-methyl-ketoxim] (VIII).

2 g *α*-*o*-Nitrobenzyl-methyl-ketoxim werden feinst gepulvert, in 10 ccm Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur gelöst und unter Kühlung in Eiswasser (die Temperatur soll nicht über 5° steigen!) mit 1.5 g Benzoylchlorid tropfenweise versetzt. Dabei scheidet sich sehr bald ein weißer Niederschlag ab, der sich zusehends vermehrt, bis die ganze Masse zu einem Brei erstarrt ist. Nach 12 Stdn. wird in überschüssige, mit Eis gekühlte verd. Schwefelsäure eingetragen, der Niederschlag abgesaugt, mit Wasser bis zur neutralen Reaktion gewaschen und aus Methylalkohol umkrystallisiert. Man erhält so seidenglänzende, farblose Nadeln vom Schmp. 123°.

0.1810 g Sbst.: 0.4271 g CO₂, 0.0834 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₄N₂. Ber. C 64.41, H 4.73. Gef. C 64.37, H 5.15.

Läßt man das Benzoylprodukt in fein verteiltem Zustand mit soviel alkohol. Ammoniak, als zu seiner Lösung bei Zimmertemperatur erforderlich ist, 24 Stdn. stehen, verdünnt dann die Lösung mit Wasser und krystallisiert den Niederschlag aus Methylalkohol um, so erhält man ein Gemisch von *α*- und *β*-Oxim (letzteres im Überschuß).

β-*O*-Benzoyl-[*o*-nitrobenzyl-methyl-ketoxim].

Die Darstellung erfolgt analog wie beim *α*-Ketoxim. Das zunächst ölig sich ausscheidende Benzoyloxim erstarrt sehr bald und krystallisiert aus wenig Methylalkohol in derben, farblosen Krystallaggregaten vom Schmp. 74°.

0.1818 g Sbst.: 0.4266 g CO₂, 0.0828 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₄N₂. Ber. C 64.41, H 4.73. Gef. C 64.02, H 5.10.

Dieses *β*-Benzoyl-ketoxim gibt bei der Verseifung mit alkohol. Ammoniak das bei 151° schmelzende *β*-Oxim zurück.

Versuche zur Ermittlung der Konfiguration der beiden Oxime mit Hilfe der Beckmannschen Umlagerung.

1. Mit Phosphorpentachlorid: Wie bereits im theoretischen Teil hervorgehoben wurde, führte diese Methode nicht zum Ziel.

2. Mit konz. Schwefelsäure: a) In der Kälte: 1 g *α*-Oxim wurde gelöst in 3 ccm konz. reiner, kalter Schwefelsäure, nach 10 Tagen auf Eis gegossen und das ausgeschiedene Produkt nach dem Auswaschen mit Wasser aus Methylalkohol umkrystallisiert. Als Hauptprodukt wurde das unver-

¹⁰⁾ A. 262, 265 ff. [1891].

änderte α -Oxim vom Schmp. 158⁰ zurückerhalten, ein kleiner Teil war umgelagert in die β -Form vom Schmp. 151⁰. Wurde 1 g α -Oxim 4 Wochen in 3 ccm konz. Schwefelsäure stehengelassen, so war ebenfalls die Hauptmenge noch unverändertes α -Oxim, ein etwas größerer Anteil in das β -Oxim umgewandelt worden.

Ganz analog verhielt sich das β -Oxim: 1 g wurde unter den gleichen Verhältnissen einmal 10 Tage, später 4 Wochen in konz. Schwefelsäure stehengelassen, dann isoliert und aus Methylalkohol umkrystallisiert: die Hauptmenge war umgelagert in die α -Form.

b) In der Wärme: Wurden 2.5 g α -Oxim in 20 ccm konz. reiner Schwefelsäure auf dem Wasserbad 48 Stdn. auf eine Temperatur von 65—70⁰ erwärmt, nach dieser Zeit auf 200 g zerkleinertes Eis gegossen, 12 Stdn. stehengelassen, filtriert und unter Kühlung mit Eis alkalisch gemacht, so schied sich eine krystalline Substanz ab (0.5 g), die aus Wasser mit wenig Alkohol in farblosen Nadeln krystallisierte und den Schmp. 99—100⁰ zeigte.

0.1241 g Sbst.: 16.0 ccm N (trocken) (16⁰, 733 mm).

$C_9H_{10}O_3N_2$. Ber. N 14.43. Gef. N 14.65.

Eine Mischprobe mit dem in der Literatur von Gabriel¹¹⁾ und Wolff¹²⁾ beschriebenen *N*-Acetyl-*[o*-nitro-benzylamin] (I) ergab keine Schmelzpunkts-Depression. Das α -Oxim selbst wäre demnach als *anti*-Phenyl-Form des *o*-Nitrobenzyl-methyl-ketoxims (III) anzusprechen. Wurden 2.5 g β -Oxim mit 15 ccm konz. reiner Schwefelsäure 24 Stdn. auf ca. 70⁰ erwärmt, dann auf Eis gegossen, filtriert, mit Natronlauge in der Kälte alkalisch gemacht und das ausgeschiedene Produkt gleichfalls aus Wasser mit wenig Alkohol umkrystallisiert, so erhielten wir wiederum das *N*-Acetyl-*[o*-nitro-benzylamin] vom Schmp. 99—100⁰. Falls also die Annahme der *anti*-Phenyl-Form für das α -Oxim zu Recht besteht, war hier in der Wärme zunächst eine Umlagerung des β -Oxims in die stabile α -Form erfolgt, der sich die Beckmannsche Umlagerung anschloß.

Benzolsulfoester des α -Oxims.

2.5 g α -Oxim wurden gelöst in 12 ccm Pyridin, unter Kühlung von außen (mit Eis) 2.3 g Benzolsulfochlorid tropfenweise zugegeben und aus dem Eiswasser herausgenommen. Dabei schieden sich nach einiger Zeit farblose Krystalle ab, welche die Flüssigkeit von Wand zu Wand des kleinen Erlenmeyer-Kolbens durchsetzten. Nach 5 Stdn. wurde in überschüssige, verd., eiskalte Schwefelsäure gegossen, das ausgeschiedene farblose Produkt abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus wenig Alkohol umkrystallisiert: farblose Tafeln vom Schmp. 92⁰. Ausbeute 3.2 g.

0.2176 g Sbst.: 0.4276 g CO₂, 0.0851 g H₂O. — 0.1324 g Sbst.: 9.6 ccm N (trocken) (20⁰, 736 mm). — 0.3673 g Sbst.: 0.2554 g BaSO₄.

$C_{15}H_{14}O_6N_2S$. Ber. C 53.87, H 4.22, N 8.38, S 9.59.

Gef. „ 53.61, „ 4.37, „ 8.16, „ 9.55.

Benzol-sulfoester des β -Oxims: Darstellung wie beim α -Oxim. Aus Alkohol: derbe, lanzettenförmige, farblose Tafeln vom Schmp. 113⁰.

0.3079 g Sbst.: 0.6057 g CO₂, 0.1196 g H₂O. — 0.1303 g Sbst.: 9.4 ccm N (trocken) (13⁰, 736 mm). — 0.1429 g Sbst.: 0.0971 g BaSO₄.

$C_{15}H_{14}O_6N_2S$. Ber. C 53.87, H 4.22, N 8.38, S 9.59.

Gef. „ 53.67, „ 4.34, „ 8.31, „ 9.33.

¹¹⁾ B. 20, 2227, 2229 [1887]. ¹²⁾ B. 25, 3031 [1892], 36, 807 [1903].

Verseifung der Benzolsulfoester mit verd. Schwefelsäure.

a) Werden 4 g des Benzolsulfoesters vom α -Oxim (Schmp. 92°) mit 15 ccm Alkohol und 8 ccm 20-proz. Schwefelsäure am Rückflußkühler erwärmt, so ist nach ca. 10 Min. der Verseifungsprozeß zum größten Teil durchgeführt, man erhält eine völlig klare Lösung. Nun wird noch weitere 10 Min. erhitzt, mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt (wobei nur eine schwache Trübung eintreten darf) und mehrere Stunden in Eiswasser stehen gelassen. Dabei scheidet sich ein Niederschlag aus (1.1 g), der aus Wasser mit wenig Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp. 99—100° krystallisiert.

0.1344 g Sbst.: 0.2732 g CO₂, 0.0633 g H₂O.

C₉H₁₀O₃N₂. Ber. C 55.65, H 5.19. Gef. C 55.45, H 5.27.

Nach Analyse, Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt mit dem synthetisierten Produkte liegt das *N*-Acetyl-[*o*-nitro-benzylamin] (I) vor.

b) Wird der feingepulverte Benzolsulfoester des β -Oxims (Schmp. 115°) genau so verseift, so krystallisiert der erhaltene Niederschlag aus Wasser mit wenig Alkohol in farblosen, derben Nadeln vom Schmp. 145°.

0.1405 g Sbst.: 0.2861 g CO₂, 0.0669 g H₂O.

C₉H₁₀O₃N₂. Ber. C 55.65, H 5.19. Gef. C 55.55, H 5.38.

Demnach liegt dem zweiten Umlagerungsprodukt die Formel des *o*-Nitrophenyl-essigsäure-methylamids (II) zugrunde. Zur Kontrolle wurde letzteres synthetisiert: 15 g gut getrocknete und fein zerriebene *o*-Nitrophenyl-essigsäure wurden mit Thionylchlorid 10 Min. im Wasserbad auf 40—45° erwärmt und nach Beendigung das überschüssige Thionylchlorid unter vermindertem Druck bei 40° abgesaugt. Das rückständige braune Öl wurde in absolutem, über Natrium getrocknetem Äther aufgenommen, filtriert und in die Äther-Lösung (unter Kühlung von außen mit Eis) Methylamin eingeleitet, das aus 20 g Methylamin-Chlorhydrat und 50 g 50-proz. Kalilauge entwickelt wurde. Aus der Äther-Lösung schied sich dabei eine rötliche, amorphe Masse ab, die abgesaugt und zur Entfernung von Methylamin-Chlorhydrat mit etwas Wasser nachgewaschen wurde. Aus Wasser mit wenig Alkohol und Tierkohle krystallisierte das Methylamid in farblosen Nadeln vom Schmp. 145°:

0.1133 g Sbst.: 0.2302 g CO₂, 0.0543 g H₂O. — 0.1139 g Sbst.: 15.0 ccm N (trocken) (23°, 731 mm).

C₉H₁₀O₃N₂. Ber. C 55.65, H 5.19, N 14.43. Gef. C 55.43, H 5.36, N 14.55.

Das 2.4-Dinitrobenzyl-methyl-ke-ton, das bereits von Borsche¹³⁾ aus Dinitrophenyl-acetessigester erhalten wurde, krystallisierte einmal bei der teilweise fraktionierten Destillation des „Nitriergemisches“ aus und wird in größeren Mengen erhalten aus dem in der 3-proz. Natronlauge löslichen Anteile. Die natron-alkalische Lösung wird unter Kühlung mit verd. Schwefelsäure angesäuert, ausgeäthert und das Öl nach dem Abdampfen des Äthers im Eisschrank stengelassen, wobei das Dinitroketon allmählich auszukrystallisieren beginnt. Es wird so in Krystallen erhalten, die nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol den Schmp. 75° zeigen und bei einer Mischprobe mit dem nach Borsche hergestellten Präparat keine Schmelzpunkts-Depression ergeben.

¹³⁾ B. 42, 606 [1909].

β -Oximino- α -[2.4-dinitro-phenyl]-propan.

5.6 g 2.4-Dinitrobenzyl-methyl-keton werden in 50 ccm heißem Alkohol aufgenommen, dazu ein Gemisch einer Lösung von 1.73 g Hydroxylamin-Chlorhydrat in 5 ccm Wasser und 1.3 g calcinierte Soda in 5 ccm Wasser gegeben und die Solution sich selbst überlassen. Nach 12 Stdn. hat sich ein reichlicher Niederschlag von langen, hellgelben Nadeln ausgeschieden, die aus verd. Alkohol umkrystallisiert werden. Schmp. 140°. Ausbeute 5 g. Der Körper ist in Alkohol, Benzol und Ligroin in der Hitze leicht löslich, ebenso in Eisessig. Kalte Sodalösung wirkt schwer auf ihn ein, beim Erwärmen damit tritt Rotfärbung ein. In kalter konz. Schwefelsäure löst er sich mit schwach gelber Farbe.

0.1822 g Sbst.: 0.3027 g CO₂, 0.0637 g H₂O. — 0.1350 g Sbst.: 21.3 ccm N (trocken) (16°, 725 mm).

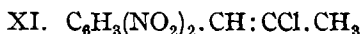
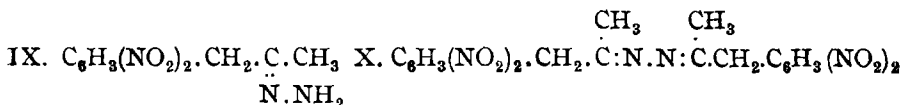
C₉H₉O₅N₃. Ber. C 45.18, H 3.79, N 17.57. Gef. C 45.32, H 3.91, N 17.53.

[β -Keto- α -2.4-dinitrophenyl-propan]-hydrazon (IX).

9 g Dinitrophenyl-aceton werden in 40 ccm heißem absol. Alkohol gelöst und nach dem Hinzufügen von 2.1 g Hydrazinhydrat 1 Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Erkalten fallen derbe, honiggelbe Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 115° zeigen. An der Luft tritt bei längerem Liegen Braunfärbung ein. Ausbeute 8.1 g. Der Körper löst sich leicht in Eisessig und Benzol in der Hitze, schwer in viel heißem Wasser. Aus seiner schwach gelben Lösung in konz. Schwefelsäure fällt er beim Verdünnen mit Wasser wieder aus.

0.2194 g Sbst.: 0.3644 g CO₂, 0.0851 g H₂O. — 0.1701 g Sbst.: 35.6 ccm N (trocken) (15°, 730 mm).

C₉H₁₀O₄N₄. Ber. C 45.37, H 4.23, N 23.53. Gef. C 45.31, H 4.34, N 23.50.

Bis-[β -2.4-dinitrophenyl-isopropyliden]-hydrazin (X).

Wurden molekulare Mengen des voranstehenden Hydrazons und Benzaldehyd (bzw. Anilin oder *p*-Toluidin) im Ölbad auf 160° erhitzt, so spaltete sich bei allen drei Operationen zwischen zwei Molekülen des Hydrazons ein Molekül Hydrazin ab unter Bildung des entsprechenden „Ketazins“ von der Formulierung X.

0.1474 g Sbst.: 0.2636 g CO₂, 0.0476 g H₂O. — 0.1299 g Sbst.: 21.5 ccm N (trocken) (21°, 760 mm).

C₁₈H₁₆O₈N₆. Ber. C 48.64, H 3.63, N 18.92. Gef. C 48.79, H 3.61, N 19.14.

 β -Chlor- α -[2.4-dinitro-phenyl]- α -propylen (XI).

11.2 g 2.4-Dinitrobenzyl-methyl-keton werden in 20 ccm trockenem Chloroform gelöst, zum Sieden erhitzt und allmählich unter Benützung eines Rückflußkühlers im Verlauf einer Stunde 12 g fein gepulvertes Phosphor-pentachlorid eingetragen. Wenn die Salzsäure-Entwicklung beendet ist,

wird das Reaktionsgemisch in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und der Äther nach dem Trocknen mit Chlorcalcium abdestilliert. Der Rückstand krystallisiert aus Alkohol in farblosen Nadeln, die den unscharfen Schmp. 85—96° zeigen.

0.1641 g Sbst.: 0.2673 g CO₂, 0.0454 g H₂O. — 3.788 mg Sbst.: 0.385 ccn N (trocken) (21°, 731 mm). — 0.2000 g Sbst.: 0.1180 g AgCl.

C₉H₇O₄N₂Cl. Ber. C 44.54, H 2.89, N 11.56, Cl 14.62.

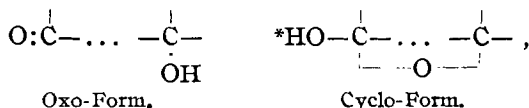
Gef. „ 44.44, „ 3.09, „ 11.31, „ 14.60.

226. Burckhardt Helferich und Friedrich August Fries: Oxy-aldehyde (VIII.)¹⁾.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 29. April 1925.)

In den letzten Jahren haben die einfachen Oxy-aldehyde und Oxyketone eine steigende Bedeutung für die Chemie der Kohlenhydrate erlangt dadurch, daß man an diesen einfachen Modellen einzelne Eigenschaften der Zucker ohne Störung durch andere Reaktionen untersuchen kann. Die wichtigsten neuen Ergebnisse beruhen dabei auf der Eigenschaft der Oxy-carbonyl-Verbindungen, unter Umständen in eine Cyclo-Form übergehen zu können:



von der sich durch Ersatz des „Hydroxyl“-Wasserstoffatoms (mit * bezeichnet) durch Alkyl oder Acyl Derivate ableiten.

Um die Zusammengehörigkeit dieser Cyclo-Formen von Carbonylverbindungen hervorzuheben, machen wir den Vorschlag, sie mit einem gemeinsamen Namen zu bezeichnen. Wegen ihrer Ähnlichkeit mit den Lactonen schlagen wir dafür den Namen „Lactole“ vor.

Von den Oxy-aldehyden leiten sich danach die Aldo-lactole, von den Oxy-ketonen die Keto-lactole ab. An den (beliebigen) Namen des betreffenden Aldehyds oder Ketons wird die Endung -lactol angehängt. Die Spannweite der Sauerstoff-Brücke kann, wie bei den Zuckern, durch in gebrochene Klammern gesetzte Zahlen oder durch griechische Buchstaben (wie z. B. bei den Lactonen) ausgedrückt werden. Die Wahl zwischen diesen beiden Möglichkeiten richtet sich nach dem für die Oxy-carbonyl-Verbindung gewählten Namen: Ist bei diesem Zahlenbezeichnung gewählt oder üblich, so muß sie auch für die Sauerstoff-Brücke angewandt werden.

Die O-Alkylderivate der Lactole möchten wir Lactolalkyläther oder, um ihre Beziehung zu den Glucosiden auszudrücken, Lactolide nennen²⁾.

¹⁾ VII. Mitteilung: B. 57, 1911 [1924].

²⁾ Eine Verwechslung mit der Bezeichnung der Lactone als -olide (nach der Genfer Nomenklatur, s. Meyer-Jacobson, Lehrbuch der org. Chemie, 2. Aufl., Bd. I, II. Teil, S. 580) scheint uns nicht naheliegend, zumal diese Bezeichnung der Lactone sich nicht eingebürgert hat und hoffentlich bald ganz verschwinden wird.