

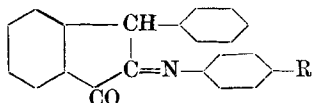
Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

Verhalten offener und cyclischer Ketone gegen Nitrosokörper

Von P. Pfeiffer und H. Böttcher

(Eingegangen am 18. Februar 1936)

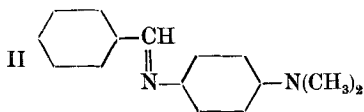
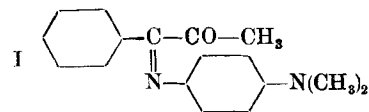
P. Pfeiffer und L. de Waal¹⁾ haben vor kurzem gezeigt, daß bei der Reaktion von Nitrosoanisol und Nitrosodimethylanilin mit 1-Phenylindanon-(3) tiefgefärbige Anile der Formel



entstehen, die bei der Einwirkung des Luftsauerstoffs unter Ringerweiterung in gut krystallisierte Autoxydationsprodukte der Isochinolinreihe übergehen.

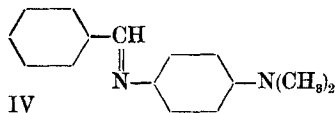
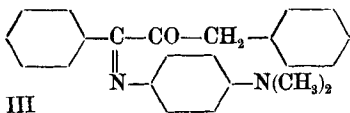
Wir haben nun, in Ergänzung dieser Arbeit, die Einwirkung von Nitrosokörpern auf vier offene Ketone: Phenylacetone, Desoxybenzoin, Dibenzylketone und p-Methoxy-phenoxy-phenylacetone, und auf die beiden cyclischen Ketone: Trimethyl-brasilon und Tetramethyl-hämatoxylon studiert, und sind zu folgendem Resultat gelangt:

Läßt man Nitrosodimethylanilin auf Phenylacetone bei Gegenwart von Alkali einwirken, so erhält man statt des gesuchten Kondensationsproduktes I in sehr guter Ausbeute Benzal-dimethyl-p-phenyldiamin II vom Schmp. 99—100°, welches offenbar durch Hydrolyse des primär gebildeten Anils I entstanden ist.



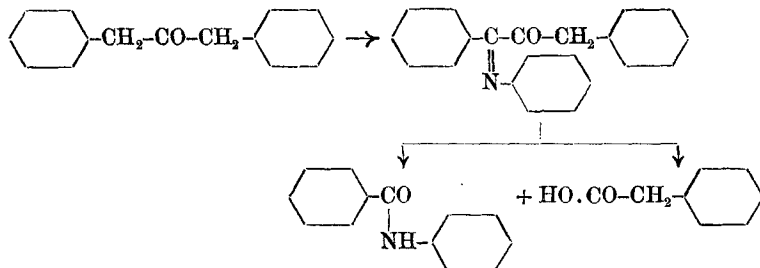
¹⁾ Ann. Chem. 520, 185 (1935).

Beim Dibenzylketon ist der Reaktionsverlauf der gleiche. Aus dem primären Reaktionsprodukt III entstehen durch sofort einsetzende Hydrolyse der Benzalkörper IV und das Natrium-

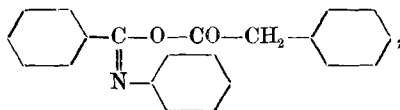


salz der Phenyllessigsäure; die erstere Verbindung wurde in Form des beim Kochen mit Salzsäure auftretenden Benzaldehyds, die letztere als freie Säure vom Schmp. 76° nachgewiesen. Desoxybenzoin und Methoxyphenoxy-phenyl-aceton schließen sich in ihrem Verhalten gegen Nitrosodimethylanilin ganz diesen beiden Ketonen an.

Einen andersartigen Verlauf nimmt die Einwirkung von Nitrosobenzol und Alkali auf die erwähnten Ketone. So bilden sich aus Dibenzylketon, Nitrosobenzol und Alkali nicht etwa, wie man erwarten sollte, Benzalanilin und Phenyllessigsäure, sondern Benzanilid und Phenyllessigsäure:



Wir haben es also hier nicht mit einer normalen hydrolytischen Spaltung, sondern mit einer Hydrolyse unter Aufnahme von Sauerstoff zu tun. Vielleicht entsteht aus dem Anil primär das Anhydrid:



welches dann der Hydrolyse anheimfällt.

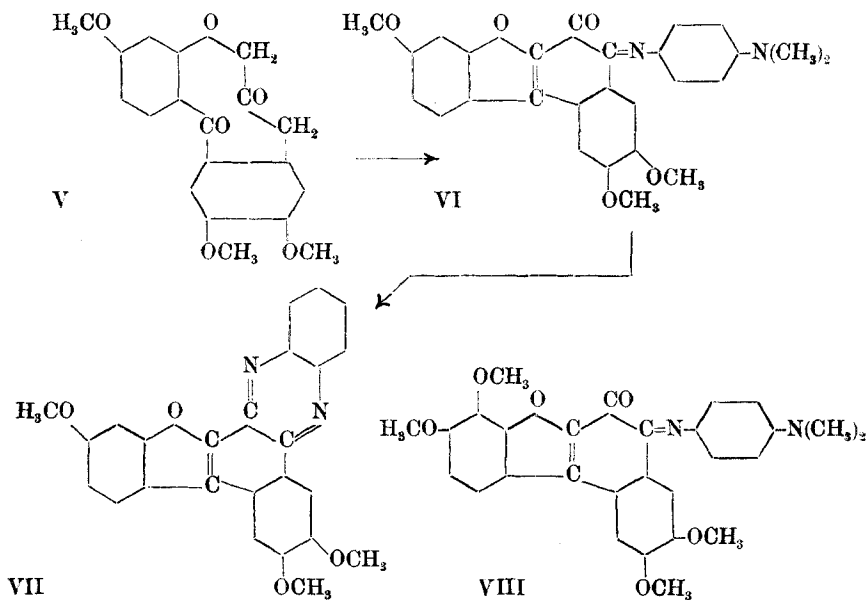
In voller Analogie hierzu liefern bei der Einwirkung von Nitrosobenzol Desoxybenzoin: Benzanilid und Benzoesäure, und Methoxyphenoxy-phenyl-aceton: Benzanilid und Methoxyphenyl-essigsäure.

Derartige Aufspaltungen der Kohlenstoffketten bei Ketonen können sicherlich in geeigneten Fällen gute Dienste bei Konstitutionsbestimmungen leisten.

Bei den von uns untersuchten cyclischen Ketonen Trimethyl-brasilon und Tetramethyl-hämatoxylon, den Oxydationsprodukten des Trimethyl-brasilins und Tetramethyl-hämatoxylins, nimmt die Reaktion mit Nitroso-dimethylanilin und Alkali einen normalen Verlauf. Die Kondensationsprodukte sind hier durchaus stabil und werden nicht hydrolytisch aufgespalten; die einzige Komplikation ist die, daß neben der Kondensationsreaktion noch eine Wasserabspaltung unter Naphthalinringschluß erfolgt, die für die beiden Ketone direkt charakteristisch ist.

Das aus Trimethyl-brasilon V erhaltene Anil VI, ein Derivat des Benzofurano- β -naphthochinons, bildet grünschwarze Nadelchen, die sich mit tief grüner Farbe in Pyridin und Eisessig lösen; mit *o*-Phenylendiamin geht das Kondensationsprodukt unter Abspaltung von Dimethyl-*p*-phenylendiamin in den gelb gefärbten Phenazinkörper VII vom Schmp. 261,5° über.

Vom Tetramethyl-hämatoxylon VII leitet sich das olivgrün schillernde Anil VIII ab, das mit *o*-Phenylendiamin ein gelboranges Phenazin vom Schmp. 279° liefert.



Versuchsteil

1. Verhalten von Phenylaceton gegen Nitrosodimethylanilin

Man verdünnt 1 g Phenylaceton mit etwas Alkohol, gibt zunächst 1,2 g p-Nitrosodimethylanilin und dann in kleinen Portionen unter guter Kühlung 1,7 ccm 25 %-ige Kalilauge hinzu. Abscheidung eines gelben Produktes, das mehrmals aus 50 %-igem Alkohol umkrystallisiert wird. Gelbe Blättchen vom Schmp. 99—100°; Ausbeute etwa 90% d. Th. Konz. Schwefelsäure löst mit gelber Farbe. Mit wäßrigen Mineralsäuren tritt Zersetzung unter Bildung von Benzaldehyd ein. Analyse und Schmelzpunkt der Verbindung zeigen, daß Benzaldimethyl-p-phenylendiamin vorliegt.

5,098 mg Subst.: 14,945 mg CO₂, 3,240 mg H₂O. — 6,264 mg Subst.: 0,694 ccm N (22°, 757 mm).

C ₁₅ H ₁₆ N ₂	Ber. C 80,31	H 7,20	N 12,49
	Gef. „ 79,95	„ 7,11	„ 12,77

Mit Nitrosobenzol wurde kein brauchbares Resultat erhalten.

2. Verhalten von Desoxybenzoin gegen Nitrosokörper

Verhalten des Ketons gegen Nitrosodimethylanilin. Man versetzt eine Lösung von 1 g Desoxybenzoin (Schmp. 52—54°) und 0,80 g p-Nitrosodimethylanilin in 96% -igem Alkohol tropfenweise mit 1 ccm 30% -iger Natronlauge und erhitzt 2 Stunden lang auf dem Wasserbad zum gelinden Sieden. Dann verdünnt man mit Wasser und äthert mehrfach aus.

Die wäßrige Schicht wird zur Trockne verdampft und der Rückstand in verdünnter Salzsäure aufgeschlämmt. Es bilden sich farblose Krystalle, die auf Ton abgepreßt und aus Wasser umkrystallisiert werden. Es liegt nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt Benzoesäure vom Schmp. 121° vor¹⁾.

Die ätherische Lösung, in der die entstandene Schiffsche Base vorhanden ist, wird zur Trockne verdampft, mit konz.

¹⁾ Man kann auch so verfahren, daß man die wäßrige Schicht ansäuert, dann ausäthert und den Äther verdunsten läßt; es hinterbleibt dann die gesuchte Benzoesäure.

Salzsäure versetzt und $\frac{1}{2}$ Stunde unter Rückfluß gekocht. Der durch Hydrolyse der Schiff'schen Base gebildete Benzaldehyd ist schon am Geruch zu erkennen. Er wird mit Wasserdampf abgeblasen und in Äther aufgenommen; beim Schütteln der ätherischen Lösung mit wäßrigem Bisulfit bildet sich die bekannte Bisulfitverbindung, die mit Soda wieder freien Benzaldehyd gibt.

Verhalten des Ketons gegen Nitrosobenzol. Eine Lösung von 1 g Desoxybenzoin und 0,6 g Nitrosobenzol in wenig 96 %-igem Alkohol wird langsam mit 4,8 ccm 10 %-iger Natronlauge versetzt und das Ganze 2 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wird mit Wasser verdünnt, mehrmals ausgeäthert, die ätherische Schicht mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und der Äther abgedampft. Der ölige Rückstand wird mit Salzsäure aufgekocht; dann wird mit Wasserdampf abgeblasen, wobei unverbrauchtes Keton übergeht. Das Destillat zeigt einen ganz schwachen Geruch nach Benzaldehyd. Im Kolben scheidet sich ein braunes, harziges Produkt ab, das auf Ton abgepreßt, mit etwas Äther verrieben und aus Alkohol umkrystallisiert wird. Nach Schmp. (162°) und Mischschmelzpunkt liegt Benzanilid vor. Aus der ausgeätherten wäßrigen Schicht läßt sich Benzoessäure isolieren.

3. Verhalten von Dibenzylketon gegen Nitrosokörper

Darstellung des Dibenzylketons aus dem Calciumsalz der Phenyllessigsäure¹⁾. Sdp._{12 mm} = $181-184^{\circ}$; Schmp. 37° .

Verhalten des Ketons gegen p-Nitrosodimethylanilin. Man löst 1 g Keton und 0,8 g Nitrosodimethylanilin in der notwendigen Menge Alkohol, gibt tropfenweise 2,0 ccm 30 %-ige Natronlauge hinzu und erhitzt einige Stunden auf dem Wasserbad. Nach 2-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur hat sich ein brauner Krystallbrei gebildet, den man mit Wasser verdünnt und mehrmals ausäthert.

Die wäßrige Schicht wird mit verdünnter Salzsäure angesäuert und ausgeäthert; dann wird die ätherische Schicht mit einer gesättigten Natriumbicarbonatlösung ausgeschüttelt, die Natriumsalzlösung eingeeengt und angesäuert. Es fällt ein farbloser, krystallinischer Niederschlag aus, der nach Krystall-

¹⁾ C. Engler u. E. Löw, Ber. 26, 1437 (1893).

form, Geruch, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt Phenyl-essigsäure ist.

Die ätherische Schicht, welche die Schiffsche Base enthält, wird zur Trockne gedampft, mit Salzsäure aufgeköcht und mit Wasserdampf destilliert. Es geht Benzaldehyd über der als Bisulfitverbindung isoliert wurde.

Arbeitet man bei diesem Versuch ohne Zusatz von Nitrosodimethylanilin, verfährt aber im übrigen genau nach obiger Vorschrift, so entstehen nur Spuren von Phenyl-essigsäure, erkennbar am Geruch; der Nachweis von Benzaldehyd verlief ganz negativ.

Verhalten gegen Nitrosobenzol. Es wurde wiederum Phenyl-essigsäure erhalten; aus der ätherischen Lösung ließ sich aber kein Benzaldehyd erhalten, vielmehr hatte sich Benz-anilid vom Schmp. 161—162° gebildet, das sich leicht isolieren ließ.

4. Verhalten von 1(p-Methoxy-phenoxy)-3-phenyl-aceton gegen Nitrosokörper

Darstellung des Ketons nach P. Pfeiffer und A. Diebold¹⁾; Schmp. 48,5—49°²⁾.

Verhalten des Ketons gegen Nitrosodimethylanilin. Man löst 5 g Keton und 3 g Nitrosodimethylanilin in der eben nötigen Menge Alkohol und versetzt die Lösung nach und nach mit 9 ccm 10% iger Natronlauge. Da sich hierbei das Reaktionsgemisch erwärmt, so muß gekühlt werden. Das Ganze erstarrt bald zu einem Krystallbrei, der nach 10 Minuten abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und mit siedendem Alkohol ausgezogen wird. Es hinterbleiben fast farblose kleine Blättchen, die das Natriumsalz der p-Methoxy-phenoxy-essigsäure darstellen. Mit verdünnter Salzsäure läßt sich das Salz in die freie Säure überführen, die nach Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identisch mit der p-Methoxy-phenoxy-essigsäure ist.

Die alkoholischen und ätherischen Filtrate enthalten die Schiffsche Base; sie werden eingeeengt und mit Salzsäure

¹⁾ Dies. Journ. 148, 24 (1937).

²⁾ Das Oxim schmilzt bei 69—70° (farblose Nadelchen), das Semicarbazon bei 143° (kleine Nadelchen).

gekocht. Es entsteht freier Benzaldehyd, der durch Wasserdampfdestillation abgetrennt werden kann.

Verhalten gegen Nitrosobenzol. Man versetzt eine Lösung von 2,5 g Keton und 1,0 g Nitrosobenzol in der eben notwendigen Menge von 96%igem Alkohol langsam mit 6,5 ccm 10%iger Natronlauge (die Lösung siedet sofort auf) und erhitzt 2 Stunden auf dem Wasserbad zum Sieden. Nach dem Erkalten verdünnt man mit Wasser und äthert mehrmals aus. Aus der wäßrigen Schicht läßt sich wie oben p-Methoxyphenyl-essigsäure isolieren. Die ätherische Lösung wird über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet, eingedampft und mit konz. Salzsäure versetzt. Bläst man nun mit Wasserdampf ab, so geht ein gelbes Öl über, das aus unverändertem Keton besteht (Geruch von Benzaldehyd tritt nicht auf). Im Kolben hinterbleibt eine dunkle, harzige Masse neben frei umher schwimmenden kleinen Krystallen. Letztere erwiesen sich nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol als Benzanilid.

Bei weiteren Versuchen, die wie oben, aber ohne Zufügung von Nitrosokörpern durchgeführt wurden, wurde keine Methoxyphenoxyessigsäure und auch kein Benzaldehyd erhalten.

5. Verhalten von Trimethyl-brasilon gegen Nitroso-dimethylanilin

Über die Darstellung des Trimethylbrasilons(V) vgl. A. W. Gilbody und W. H. Perkin¹⁾ und J. Herzig und J. Pollak²⁾. Aus Eisessig umkrystallisiert: farblose Krystalle vom Schmp. 172 bis 180°. Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure tief orange.

Man engt eine Lösung von 0,5 g Trimethylbrasilon und 0,25 g p-Nitrosodimethylanilin in Aceton soweit ein, daß sie gerade noch klar bleibt, gibt 0,5 ccm 20%ige Natronlauge hinzu, schwenkt in der Siedehitze gut um und läßt erkalten. Es bildet sich ein schwarzer Krystallbrei, der abfiltriert und mehrfach mit Alkohol und Äther gewaschen wird. Zur Reinigung löst man 1 g des Rohproduktes in 2000 ccm Aceton, filtriert und versetzt mit 300—400 ccm Wasser. Man erhält so das Kondensationsprodukt in mikroskopisch kleinen, grün-schwarzen

¹⁾ Journ. chem. Soc., London 81, 1041 (1902).

²⁾ Monatsh. Chem. 2, 3173 (1902).

Nadelchen, die außerordentlich schwer löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln sind, sich aber gut mit tiefgrüner Farbe in Eisessig und Pyridin lösen. Konz. Schwefelsäure löst mit tiefvioletter Farbe. Es liegt eine Verbindung der Formel $C_{27}H_{24}O_5N_2$ vor, deren Konstitution durch die Formel VI wiedergegeben wird. Zur Analyse Trocknen der Substanz im Hochvakuum bei 80° .

4,502, 4,524 mg Subst.: 11,600, 11,650 mg CO_2 , 2,220, 2,100 mg H_2O .

$C_{27}H_{24}O_5N_2$	Ber. C 71,01	H 5,30	N 6,14
	Gef. „ 70,27, 70,23	„ 5,52, 5,19	„ 6,06

Mit o-Phenylendiamin geht das schwarze Kondensationsprodukt in den Phenazinkörper VII über. Man löst 0,9 g des schwarzen Produktes und 0,3 g o-Phenylendiamin in 30 ccm siedendem Eisessig und erhitzt 10 Minuten auf dem Wasserbad zum Sieden. Es bildet sich ein schmutziggelber Krystallbrei, den man nach dem Erkalten abfiltriert und mit 96%igem Alkohol auswäscht. Zur Reinigung schlämmt man das Rohprodukt in 96%igem Alkohol auf, gibt in der Siedehitze soviel Chloroform hinzu, daß sich gerade alles auflöst, filtriert und läßt erkalten. Es krystallisieren lange, gelbe Nadeln vom Schmp. $261,5^\circ$ aus. Konz. Schwefelsäure löst mit tiefblauer Farbe. Zur Analyse Trocknen der Substanz im Hochvakuum bei $60-70^\circ$.

5,013 mg Subst.: 13,295 mg CO_2 , 1,900 mg H_2O . — 3,054 mg Subst.: 0,177 ccm N (21° , 766 mm).

$C_{25}H_{18}O_4N_2$	Ber. C 73,15	H 4,42	N 6,83
	Gef. „ 72,33	„ 4,24	„ 6,78

6. Verhalten von Tetramethyl-hämatoxylon gegen p-Nitrosodimethylanilin

Darstellung des Tetramethyl-hämatoxylons nach W. H. Perkin¹⁾. Schmelzpunkt der farblosen Krystalle 193° .

Man schlämmt 2 g Tetramethylhämatoxylon und 0,8 g Nitrosodimethylanilin in Aceton auf und gibt nach kräftigem Durchkochen 2 ccm 40%ige Natronlauge hinzu. Dann engt man die Lösung so weit ein, daß die grüne Farbe nach grün-schwarz umschlägt. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur

¹⁾ Journ. chem. Soc., London 81, 1060 (1902).

filtriert man das krystalline, schwarze Reaktionsprodukt ab und wäscht es mit Alkohol und Äther. Zum Umkrystallisieren löst man 1 g Rohprodukt in 1000 ccm Aceton und gibt 200 bis 300 ccm Wasser hinzu. Nach kurzer Zeit scheiden sich winzige Nadelchen ab, die eine olivgrün schillernde Oberfläche haben. Die Verbindung ist mit dunkelgrüner Farbe leicht löslich in Pyridin und Eisessig; sie löst sich sehr schwer in den meisten sonstigen Lösungsmitteln. Konz. Schwefelsäure gibt eine tiefviolette Lösung. Es liegt hier eine Verbindung der Formel $C_{23}H_{26}O_6N_2$ vor, deren Konstitution durch das Schema VIII wiedergegeben wird. Zur Analyse wird die Verbindung im Hochvakuum bei 90° getrocknet.

4,880 mg Subst.: 12,280 mg CO_2 , 2,310 mg H_2O . — 5,444 mg Subst.: 0,282 ccm N (24° , 752 mm).

$C_{23}H_{26}O_6N_2$	Ber. C 69,11	H 5,39	N 5,76
	Gef. „ 68,63	„ 5,30	„ 5,89

Mit o-Phenylendiamin entsteht unter Abspaltung von Dimethyl-p-phenylendiamin der entsprechende Phenazinkörper. Man löst 0,45 g des schwarzen Produktes und 0,15 g o-Phenylendiamin in der Siedehitze in 15 ccm Eisessig und erhitzt 10—15 Minuten lang im Luftbad zum Sieden. Es bildet sich ein olivfarbener Krystallbrei, der abfiltriert und mit 96%igem Alkohol gewaschen wird. Nach 4—5-maligem Umkrystallisieren aus Pyridin bildet die Verbindung lange, gelb-orangefarbene Nadeln vom Schmp. 279° . Leicht löslich in Pyridin und Chloroform; konz. Schwefelsäure löst mit tiefblauer Farbe.

4,512 mg Subst.: 11,690 mg CO_2 , 1,790 mg H_2O . — 5,187 mg Subst.: 0,285 ccm N (21° , 763 mm).

$C_{26}H_{24}O_5N_2$	Ber. C 70,88	H 4,58	N 6,36
	Gef. „ 70,66	„ 4,44	„ 6,40