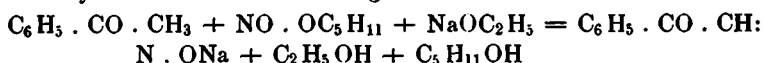


# 463. L. Claisen und O. Manasse: Beiträge zur Kenntniss der Nitrosoketone.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 15. Juli.)

Wie vor Kurzem<sup>1)</sup> mitgetheilt wurde, gelingt es leicht, die bisher nur aus den nitrososubstituirten Acetessigäthern darstellbaren Nitrosoketone direct aus den Ketonen zu gewinnen, indem man letztere mit Amylnitrit und Natriumäthylat behandelt. So wurde aus Acetophenon und Amylnitrit nach der Gleichung:



das Nitrosoacetophenon<sup>2)</sup> erhalten, über dessen Eigenschaften und Verhalten wir nachfolgend einiges Nähere mittheilen.

Zur Darstellung dieses Körpers wird Natrium (1 Atom) in der 20 fachen Menge Alkohol gelöst und dieser Lösung unter sorgfältiger Abkühlung zunächst das Amylnitrit (1 Molekül) und darauf portionenweise das Acetophenon (1 Molekül) zugefügt. Die Mischung wird dann in gut zugestopften Gefässen (um das Entweichen von Aethylnitrit zu verhindern) einen bis 2 Tage stehen gelassen, worauf man das reichlich ausgeschiedene rothbraune Natriumsalz absaugt und mit Aether auswäscht. Das an der Luft getrocknete Salz löst man in Eiswasser, fügt die theoretische Menge Eisessig hinzu, saugt den gelblich weissen Niederschlag ab und krystallisirt ihn, zur Entfernung von etwas beigemengter Benzoesäure, aus wenig heissem Chloroform oder Essigäther um. Die Ausbeute an Natriumsalz beträgt etwa 70 pCt., an freiem Nitrosoketon etwa 50 pCt. der berechneten. Die Analyse der im Vacuum getrockneten Substanz ergab folgende mit der Formel  $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$  genügend übereinstimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden
C	64.43	64.49 pCt.
H	4.70	5.04 »
N	9.39	9.43 »

Aus langsam verdunstender Chloroformlösung krystallisirt dieses Nitrosoketon in farblosen oder schwachgelben glänzenden Prismen, die nach den im Laboratorium des Hrn. Prof. Groth von Hrn. Dr. Liweh freundlichst ausgeführten Messungen dem monosymmetrischen

<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 656.

<sup>2)</sup> Ein Derivat dieses Nitrosoketons, das Phenylglyoxim  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{NOH}) \cdot \text{CH}(\text{NOH})$ , ist schon vor längerer Zeit von Schramm aus Dibromacetophenon und Hydroxylamin erhalten worden: vergl. diese Berichte XVI, 2186.

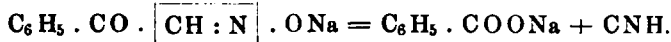
System angehören ( $a:b:c = 2.762:1:2.146$ ;  $\beta = 66^\circ 54'$ . Beobachtete Formen:  $0P(001)$ ;  $\infty P \infty(100)$ ;  $\infty P(110)$ ;  $+P \infty(\bar{1}01)$ ;  $+2P \infty(\bar{2}01)$ . Krystalle tafelförmig durch Vorwalten der Basis  $0P(001)$ . Ausser den genannten Flächen tritt stets noch eine Hemipyramide auf, der wahrscheinlich das Zeichen  $-P(111)$  zukommt.

Beobachtet	Berechnet
$001:100 = *66^\circ 54'$	—
$100:110 = *68^\circ 31'$	—
$001:\bar{1}01 = *45^\circ 48'$	—
$001:\bar{2}01 = 74^\circ 58'$	$74^\circ 43'$
$110:20\bar{1} = 74^\circ 3'$	$73^\circ 18'$
$110:001 = 83^\circ 4'$	$82^\circ 32'$

Vollkommene Spaltbarkeit nach der Basis. Durch die Spaltungsfläche ist eine Axe sichtbar. Die Symmetrieebene ist auch optische Axenebene).

In kaltem Wasser ist der Körper nur wenig, in siedendem leichter löslich; aus der mit heissem Wasser versetzten alkoholischen Lösung scheidet er sich beim Erkalten in prächtigen, glänzenden, dünnen Prismen ab, die das Gefäss der ganzen Länge nach erfüllen. Die Substanz schmilzt, nicht ganz scharf, bei  $126-128^\circ$  und zersetzt sich bei etwa  $155^\circ$  unter Gelbfärbung und Gasentwicklung.

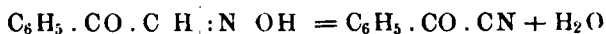
Das Nitrosoketon ist eine ziemlich starke Säure, die von wässrigen Alkalien und selbst Alkalicarbonaten leicht und mit gelber Farbe gelöst wird. Das trockene Natriumsalz, wie es direct bei der Darstellung des Nitrosoketons gewonnen wird, ist leicht zersetzlich; an einer Stelle mit einem heissen Gegenstande berührt, verpufft es durch die ganze Masse hindurch unter Verbreitung intensiven Blausäuregeruches, ebenso beim Auftropfen einer Spur Schwefelsäure, Salpetersäure oder Brom etc. Dabei hinterbleibt ein weisser Rückstand von basischem Natrium, so dass die Zersetzung zweifellos nach folgender Gleichung stattfindet:



Dieselbe Zersetzung findet, obwohl langsamer, auch beim Kochen des Nitrosoketons mit überschüssiger, verdünnter Natronlauge statt; nach zweitägigem Erhitzen des Ketons (1 Molekül) mit 2 Molekülen Normalnatronlauge fand sich die ganze Menge desselben in Cyannatrium und benzoësaures Salz umgewandelt.

In ähnlicher Weise wird auch das Nitrosoketon beim Erhitzen für sich gespalten; als wir einige Gramm der Verbindung aus einem kleinen Retörtchen destillirten, erhielten wir ein krystallinisches, stark

nach Blausäure riechendes Destillat, das zum weitaus grössten Theile aus Benzoësäure bestand, ausserdem aber einen Körper enthielt, der beim Behandeln mit Alkalicarbonaten ungelöst zurückblieb und durch seinen charakteristischen Geruch, sowie durch seinen niedrigen Schmelzpunkt ( $33^{\circ}$ ) leicht als Benzoylcyanid,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CN}$ , erkannt werden konnte. Dieses Auftreten von Benzoylcyanid machte es wahrscheinlich, dass das Nitrosoketon beim Erhitzen nicht direct in Benzoësäure und Blausäure, sondern zunächst nach dem Schema



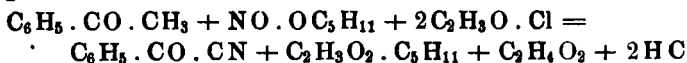
in Benzoylcyanid und Wasser zerlegt wird, die sich erst nachträglich zu den ersterwähnten Zersetzungsproducten umsetzen. In der That gelang es denn auch leicht, durch gleichzeitige Anwendung wasserentziehender Mittel diese secundäre Umsetzung zu vermeiden und fast die gesammte Menge des Nitrosoketons in Benzoylcyanid überzuführen. Erwärmt man z. B. Nitrosoacetophenon mit Essigsäureanhydrid einige Stunden auf dem Wasserbade und unterwirft die Mischung dann der Destillation, so steigt, nachdem die Essigsäure überdestillirt ist, das Thermometer gleich auf  $200^{\circ}$  und von da bis  $212^{\circ}$  destillirt ein farbloses Oel, das beim Abkühlen mit Eiswasser zu den schönen, bei  $33^{\circ}$  schmelzenden Krystallen des Benzoylcyanids erstarrt. Viel lebhafter wirkt Acetylchlorid ein, so dass man die Substanzen unter guter Abkühlung zusammenmischen muss; das Nitrosoketon löst sich zunächst auf und erstarrt dann zu einer krystallinischen Masse, wahrscheinlich einer Acetylverbindung, wie solche sich bekanntlich auch aus manchen Aldoximen und Ketoximen bei entsprechender Behandlung bilden; diese Acetverbindung kann dann durch weiteres Erhitzen (Destilliren) leicht in Essigsäure und Benzoylcyanid zerlegt werden. Die Ausbeute an letzterem ist von beiden Fällen die bessere bei Anwendung des Acetylchlorids und beträgt etwa 60 bis 70 pCt. der berechneten.

Diese Ueberführung des Nitrosoacetophenons in ein Säurecyanid entspricht vollkommen den von Victor Meyer und seinen Schülern bewirkten Umwandlungen der Adoxime,  $\text{R} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{OH}$ , in Alkylcyanide,  $\text{R} \cdot \text{CN}$ . Um festzustellen, ob eine solche Umwandlung auch bei anderen nitrosirten Methylketonen,  $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{OH}$ , stattfindet, und in der Hoffnung, dadurch einen neuen Ausgangspunkt für die Synthese der von dem Einen von uns entdeckten Gruppe der  $\alpha$ -Ketonsäuren,  $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{COOH}$ , zu gewinnen, haben wir das Nitrosoacetone derselben Behandlung unterzogen und uns überzeugt, dass dabei entsprechend der Gleichung  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{NOH} - \text{H}_2\text{O} = \text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CN}$  in reichlicher Menge Acetylcyanid gebildet wird. Aus dem zwischen  $90-105^{\circ}$  übergegangenen Antheil des Destillates konnte durch Behandlung mit concentrirter Salzsäure leicht das schön

krystallisirende, bei 124° schmelzende Amid der Brenztraubensäure<sup>1)</sup>,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}_2$ , erhalten werden.

Auf dem so leicht stattfindenden Uebergange des Nitrosoacetophenons in Benzoylcyanid beruht offenbar auch die tiefdunkelviolette und nachher blaue Färbung<sup>2)</sup>, welche eintritt, wenn eine Lösung des Nitrosoketons in gewöhnlichem (thiophenhaltigem) Benzol mit concentrirter Schwefelsäure geschüttelt wird. Ebenso haben wir uns überzeugt, dass dieselbe gelbe bezw. orangerothe Färbung, die durch Zufügen von Phenol zu einer Lösung von Nitrosoaceton<sup>3)</sup> bezw. Nitrosoacetophenon<sup>4)</sup> in concentrirter Schwefelsäure bewirkt wird, in gleicher Stärke und Nuance auch auftritt, wenn man statt der erwähnten Nitrosoketone Acetylcyanid bezw. Benzoylcyanid anwendet. Alle diese Färbungen scheinen also nicht den Nitrosoketonen selbst zuzukommen, sondern durch die aus ihnen entstehenden Säurecyanide bedingt zu sein.

Die im Vorherigen beschriebene schrittweise Ueberführung des Acetophenons in Benzoylcyanid kann übrigens auch direct bewirkt werden, wenn man zu einem auf dem Wasserbade erwärmten Gemisch von Acetophenon (1 Molekül) und überschüssigem Acetylchlorid (3 Molekülen) Amylnitrit (1 Molekül) allmählig zutropfen lässt. Das unter lebhafter Reaction und Salzsäureentwicklung sich bildende Nitrosoketon wird durch das überschüssig vorhandene Acetylchlorid sofort weiter in Benzoylcyanid umgewandelt, und eine einmalige Destillation genügt, um aus dem bräunlich gefärbten Reactionsproduct reines, bei 208—212° siedendes Benzoylcyanid, etwa 65—70 pCt. der berechneten Menge abzuscheiden. Mit der Ausdehnung dieser nach der Gleichung:



sich vollziehenden Reaction auf andere Ketone und Aldehyde sind wir zur Zeit noch beschäftigt.<sup>5)</sup>

<sup>1)</sup> Claisen und Shadwell, diese Berichte XI, 1566.

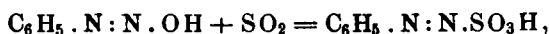
<sup>2)</sup> Claisen, diese Berichte XII, 1505. Bei dieser Gelegenheit mag eine andere charakteristische Thiophenreaction erwähnt werden; fügt man zu 10 bis 20 ccm käuflichen Benzols ein Paar Tropfen Amylnitrit und dazu etwas Schwefelsäure und schüttelt heftig, so dass sich die Schwefelsäure an den Wandungen vertheilt, so nimmt letztere eine anfänglich braunrothe, nachher intensiv dunkelviolette Färbung an. Reines Benzol zeigt diese Reaction nicht.

<sup>3)</sup> V. Meyer und J. Züblin, diese Berichte XI, 696.

<sup>4)</sup> Vergl. die frühere Mittheilung, diese Berichte XX, 656.

<sup>5)</sup> Für das auf andere Weise leicht zu bereitende Benzoylcyanid ist diese Bildungsweise nur von theoretischem Interesse; dagegen dürfte sich dieses Verfahren wohl dazu eignen, die nach der Friedel-Crafts'schen Reaction nicht darstellbaren Homologen des Acetophenons, wie Toly- und Xylylmethylketon, in die homologen Säurecyanide und  $\alpha$ -Ketonsäuren umzuwandeln. Eine

Von sonstigen Umwandlungen des Nitrosoacetophenons haben wir noch die Zersetzung studirt, die es mit schwefliger Säure erleidet. Wie Diazobenzol sich mit letzterer zu einer Diazosulfonsäure verbindet



so hofften wir durch Einwirkung von schwefliger Säure auf das Nitrosoketon zu einer entsprechenden additionellen Verbindung  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH} : \text{N} \cdot \text{SO}_3\text{H}$  zu gelangen, von der wir erwarteten, dass sie sich in schwefelsaures Ammoniak und den benzoylirten Formaldehyd  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{COH}$  würde spalten lassen. In der That wirkt schweflige Säure leicht auf das Nitrosoketon ein; in eine wässerige Lösung des Natriumsalzes eingeleitet, fällt sie zunächst das Nitrosoketon aus, das sich indess nach längerem Stehen wieder auflöst, während gleichzeitig die früher dunkelgelbe Lösung eine hellere Färbung annimmt. Die von dem ungelöst bleibenden Rest abfiltrirte Flüssigkeit scheidet, wenn man sie einige Tage stehen lässt, einen reichlichen, aus weissen Prismen und Nadelchen bestehenden Niederschlag ab, der in Wasser wie auch in anderen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich ist und alle Charaktere einer starken Säure besitzt. Die Analysen ergaben folgende, am nächsten mit der Formel  $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_5\text{NS}$  übereinstimmende Zahlen:

Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_5\text{NS}$		Gefunden	
C	41.20	40.72	40.73 pCt.
H	4.72	4.97	4.96 „
N	6.00	5.72	5.72 „
S	13.73	14.07	13.73 „

Danach scheint also nicht eine einfache additionelle Verbindung, sondern ein wasserstoffreicheres Reductionsproduct entstanden zu sein, was ja wohl erklärlich ist, wenn man sich erinnert, dass auch die obige Diazosulfonsäure sich bei längerer Berührung mit schwefligsaurem Alkali in ein ebensolches Reductionsproduct (Hydrazinsulfonsäure  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{NH} \cdot \text{SO}_3\text{H}$ ) umwandelt. Wir werden den Körper noch weiter untersuchen, um festzustellen, ob ihm in der That diese unseres Erachtens wahrscheinlichste Constitutionsformel



zukommt. Ebenso werden wir uns mit dem Verhalten des Nitrosoketons gegen Salzsäure beschäftigen und versuchen, ob es sich dadurch in salzsaures Hydroxylamin und den Benzoylformaldehyd  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{COH}$  zerlegen lässt.

andere Methode zur Ueberführung solcher aromatischer Methylketone in  $\alpha$ -Ketonsäuren, beruhend auf der Oxydation mit Kaliumferricyanid, ist kürzlich von Buchka und Irish mitgetheilt worden (Diese Berichte XX, 386 und 1762), doch scheint uns nach einigen vergleichenden Versuchen beim Acetophenon das obige Verfahren den Vorzug zu verdienen.