

That Körper entstehen, welche nach ihrer procentischen Zusammensetzung und der Dampfdichte als die erwarteten säureradikalsubstituierten Isoindole aufgefasst werden können.

Ob nun aber wirklich diese Substanzen oder vielleicht nur isomere Körper vorliegen, ist noch zu entscheiden.

Schliesslich bleibe nicht unerwähnt, dass auch das Chloraceton auf Säureamide unschwer einwirkt. Vermuthlich zeigen andere halogenirte Ketone ein gleiches Reactionsvermögen.

Ich hoffe in nicht langer Zeit einlässliche Mittheilungen machen zu können.

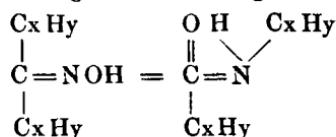
Universität Zürich; Laboratorium des Hrn. Prof. V. Merz.

539. Ernst Beckmann: Zur Kenntniss der Isonitrosoverbindungen.

(Eingegangen am 1. October.; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)
[Dritte Mittheilung.]

Umlagerung von Ketoximen.

In meiner letzten Mittheilung¹⁾ habe ich bereits die naheliegende Vermuthung ausgesprochen, dass ebenso wie concentrirte Schwefelsäure auch andere Säuren unter geeigneten Bedingungen Umlagerungen von Ketoximen im Sinne folgender Gleichung bewirken können.



Das hat sich besonders für die Salzsäure (einschliesslich Acetylchlorid) bestätigt, gilt aber auch für Essigsäureanhydrid und Essigsäurehydrat.

Die Anwendung dieser Agentien ermöglicht, eine Anzahl Körper in die Untersuchung hineinzuziehen, bei denen die Behandlung mit Phosphorpentachlorid oder concentrirter Schwefelsäure sich verbietet.

Für die Beurtheilung der Constitution chemischer Verbindungen im Allgemeinen dürfte der Nachweis von Interesse sein, dass die hier in Betracht kommenden Atomverschiebungen unter so verschiedenen Umständen und bisweilen überraschend leicht stattfinden.

¹⁾ Diese Berichte XX, 1507.

1. Umlagerung vermittelst Salzsäure.

Nach den bisherigen Versuchen wird am zweckmässigsten wie folgt operirt: Man löst die Substanz in dem zehnfachen Gewicht Eisessig, welcher mit $\frac{1}{5}$ Essigsäureanhydrid versetzt ist und leitet nun unter Abkühlung trocknes Salzsäuregas bis zur Sättigung ein.

Diphenylketoxim liefert dabei eine klare farblose Lösung. Erhitzt man dieselbe einige Stunden im geschlossenen Rohr auf 100°, so findet eine völlige Umwandlung des Oxims in Benzanilid statt. Dasselbe bleibt auch in der Kälte gelöst. Auf Zusatz von Sodalösung fällt das Anilid ganz weiss aus und ist nach einmaligem Umkristallisiren aus Alkohol rein.

Methylphenylketoxim zeigt ein ganz entsprechendes Verhalten, nur scheidet sich das zunächst entstehende salzaure Acetanilid beim Erkalten des Röhreninhaltes krystallinisch ab.

Auf Zusatz von Sodalösung bleibt das freiwerdende Acetanilid zumeist gelöst, wird aber aus der Lösung durch Aether leicht extrahirt. Einmaliges Umkristallisiren aus Aether genügt zur Reinigung.

Bei beiden Oximen vollzieht sich die Umlagerung auch schon bei gewöhnlicher Temperatur. Ueberlässt man die wie oben hergestellten salzsäurehaltigen Lösungen sich selbst, so wird die eine anscheinend nicht verändert, während in der anderen nach 12 bis 24 Stunden die krystallinische Abscheidung von salzaurem Acetanilid auftritt. Binnen mehreren Tagen ist in beiden Fällen die Umsetzung vollendet. Angestellte Controlversuche zeigten, dass in Uebereinstimmung mit den gemachten Beobachtungen aus Lösungen von Benzanilid resp. Acetanilid in der 10 fachen Menge Eisessig mit oder ohne Zusatz von Essigsäureanhydrid trockene Salzsäure nur in letzterem Falle die salzaure Verbindung ausfällt.

Die grosse Leichtigkeit, mit welcher die Umlagerung unter dem Einfluss von Salzsäure stattfindet, könnte es fraglich erscheinen lassen, ob die salzauren Salze der Oximidoverbindungen, welche durch Einleiten von Salzsäure in die ätherische Lösung entstehen, noch die unveränderten Basen enthalten. Jedoch wurden aus frisch dargestellten Präparaten mit Hülfe von kohlensaurem Natron die obigen Oximidokörper ganz intakt wiedergewonnen.

Methylpropylketoxim¹⁾.

Methylpropylketon lässt sich vermittelst freien Hydroxylamins leicht in die Oximidoverbindung überführen. Dieselbe stellt eine farblose ölige Flüssigkeit von angenehm würzigem Geruch dar.

¹⁾ Ueber das Verhalten von Methylisopropylketoxim vergl. Victor Meyer und A. Warrington, diese Berichte XX, 506.

Analyse:

0.1963 g Substanz gaben 24 ccm feuchten Stickstoff bei 24° C. und 754.4 mm Druck.

Ber. für $\text{CH}_3\text{C}(\text{NOH})\text{C}_3\text{H}_7$	Gefunden
N 13.86	13.61 pCt.

Eine Lösung von 2 g des Oxims in 10 g Eisessig und 2 g Essig-säureanhydrid wurden wie oben mit Salzsäure behandelt und darauf im Rohr 3 Stunden auf 100° erhitzt. Dabei schieden sich nur einige Salmiakkristalle und wenige Nadelchen aus, die beim Erhitzen den Geruch nach Aminbase entwickelten.

Der mit Soda neutralisierte und mit Aether von öligen Producten befreite Röhreninhalt wurde mit concentrirter Natronlauge in der Weise erhitzt, dass die dabei entwickelten flüchtigen Basen in vorgelegte Salzsäure eintreten mussten.

Durch fraktionirte Krystallisation der erhaltenen Platindoppelsalze aus verdünntem Alkohol konnte ausser den schwerlöslichen Octaëdern von Platinsalmiak (0.35 g) nur die Verbindung des Propylamins (1.35 g) in Form grosser, ziemlich leicht löslicher Nadeln gewonnen werden.

Analyse:

a) der Octaëder

0.1014 g Substanz lieferten 0.0444 g Platin.

Ber. für $(\text{NH}_4\text{Cl})_2\text{PtCl}_4$	Gefunden
Pt 43.90	43.79 pCt.

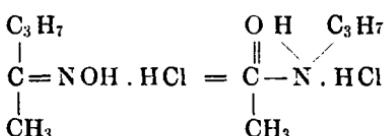
b) der Nadeln

0.1137 g Substanz lieferten 0.0422 g Platin.

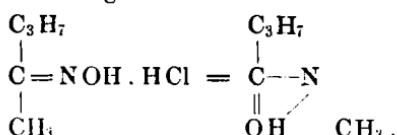
Ber. für $[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{H}_3\text{Cl}]_2\text{PtCl}_4$	Gefunden
Pt 36.90	37.11 pCt.

Von Methylamin, welches bekanntlich ein in sechseitigen Täfelchen krystallisirendes Platindoppelsalz bildet, war keine Spur entstanden.

Hiernach muss die Umlagerung des Oxims (von den Nebenprodukten ist einstweilen abgesehen) ausschliesslich im Sinne folgender Gleichung erfolgt sein:



und nicht nach der Gleichung:



Auch wenn das Oxim mit dem 5fachen Gewicht concentrirter Schwefelsäure kurze Zeit auf 100° erhitzt und dann mit dem dunkel gefärbten Reactionsproduct wie oben verfahren wird, resultiren als flüchtige Basen nur Ammoniak und Propylamin.

Analyse der Platindoppelsalze:

a) Oktaëder.

0.1040 g gaben 0.0456 g Platin = 43.85 statt 43.90 pCt.

b) Nadeln.

0.0912 g gaben 0.0336 g Platin = 36.85 statt 36.90 pCt.

Vergleicht man die aus dem Methylpropylketon schliesslich her vorgehenden Producte mit den bei mässiger Oxydation gebildeten, so findet man, dass durch Hydroxylamin und Umlagerung:

Essigsäure und Propylamin, durch Oxydation

Essigsäure und Propionsäure

entsteht.

2. Umlagerung vermittelst Acetylchlorid.

An der Hand von vergleichenden Versuchen sind Victor Meyer und A. Warrington¹⁾ zu der Ansicht gekommen, dass es Eigen thümlichkeit der Oxime mit tertiären Wasserstoffatomen sei, durch Behandlung mit Acetylchlorid Umlagerungen der in Rede stehenden Art zu erfahren.

Nach den angezogenen Mittheilungen werden Diphenylketoxim und Methylphenylketoxim durch Acetylchlorid bei Wasserbadwärme einfach in die Acetäther übergeführt.

Jedenfalls werden sich aber auch in diesen Fällen die Umlagerungsproducte der Oxime bilden, wenn die bei der Reaction frei werdennde Salzsäure genügend zur Wirkung kommen kann.

Erhitzt man die letztgenannten Oxime mit dem 10fachen Gewicht Acetylchlorid im geschlossenen Gefäss einige Stunden auf 100°, so werden sie in der That zum grossen Theil in bekannter Weise um gelagert.

Dass auch Methylpropylketoxim in dieser Weise umgelagert werden kann, ist nach seinem Verhalten gegen Salzsäure nicht zweifelhaft.

3. Umlagerung vermittelst Essigsäureanhydrid.

Diphenylketoxim giebt bei zweistündigem Erhitzen mit dem 10fachen Gewicht Essigsäureanhydrid auf 180° bereits in grösserer Menge Producte tiefer Zersetzung. Beim Eingiessen der sehr dunkel gefärbten Flüssigkeit in Wasser bleibt nur wenig ölige, stickstoff-

¹⁾ Diese Berichte XX, 506.

haltige Substanz — vermutlich unreine Acetverbindung — ungelöst; in die wässrige Flüssigkeit gehen neben anderen Substanzen Acetanilid und Benzoësäure über und können der alkalischen resp. sauren Lösung mit Aether entzogen werden. Das Acetanilid ist sehr stark mit öligen Körpern verunreinigt.

Fügt man dem Diphenylketoxim etwas salzaures Hydroxylamin hinzu, so wird es bei vierstündigem Erhitzen mit Essigsäureanhydrid auf 150° bei weitem glatter in Acetanilid und Benzoësäure übergeführt.

Acetanilid und Benzoësäure müssen als Zersetzungspoducte primär entstandenen Benzanalids betrachtet werden; denn dieses wird unter den gleichen Bedingungen durch Essigsäureanhydrid fast vollkommen glatt in diese Substanzen zerlegt.

Methylphenylketoxim liefert, wenn es mit dem zehnfachen Gewicht Essigsäureanhydrid 6 Stunden auf 100° erhitzt wird, fast ausschliesslich den kürzlich von Rattner¹⁾ dargestellten Acetäther.

Derselbe scheidet sich beim Ausgiessen in Wasser als ein bald erstarrendes Oel ab. Aus Ligroïn krystallisiert er in garbenförmig vereinigten Nadeln vom Schmelzpunkt 55°. Von dem ungefähr bei derselben Temperatur schmelzenden ursprünglichen Oxim lässt sich die Verbindung durch ihre Unlöslichkeit in kalter Natronlauge und die Nichtfällbarkeit der ätherischen Lösung durch Salzsäure leicht unterscheiden.

Erhitzen des Oxims mit Essigsäureanhydrid auf höhere Temperatur liefert sehr dunkel gefärbte Lösungen, aus denen neben unreinem Acetäther oder Harzen, bei Behandlung der wässrigen Flüssigkeit mit Aether, nur ölige Producte isolirt werden können.

4. Umlagerung vermittelst Essigsäurehydrat.

Diphenylketoxim erleidet bei zweistündigem Erhitzen mit dem zehnfachen Gewicht Eisessig auf 180° zu einem beträchtlichen Theil ebenfalls die besprochene Umlagerung. Aus dem in Wasser unlöslichen Theil des hellbraunen Reactionsproductes kann mit Hülfe von Petroleumäther Benzanalid isolirt werden, während in der wässrigen Flüssigkeit sehr leicht Acetanilid und Benzoësäure nachzuweisen sind. Dass hier ein Theil des Benzanalids der Spaltung entgangen ist, steht in Uebereinstimmung mit der gemachten Beobachtung, dass Benzanalid durch Eisessig viel schwerer als durch Essigsäureanhydrid zerlegt wird.

¹⁾ Diese Berichte XX, 506.

Methylphenylketoxim gibt beim Erhitzen mit Eisessig ölige Producte, in denen kein Acetanilid nachzuweisen war.

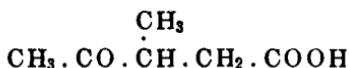
Auf die Erklärung dieser Umlagerungen der Oximidoverbindungen werde ich näher eingehen, wenn auch das Verhalten ihrer Derivate, insbesondere der Aether näher bekannt ist.

Leipzig. Laboratorium des Hrn. Prof. J. Wislicenus.

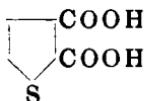
540. W. Grünwald: Ueber Ortho-Thioxen und Ortho-Thiophendicarbonsäure.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Trotz zahlreichen synthetischen Versuchen, die von Rosenberg, Demuth u. A. im hiesigen Laboratorium unternommen sind, war es nicht gelungen, eine Ortho-Thiophendicarbonsäure darzustellen, während die Para- und eine Meta-Säure beschrieben sind. Da sich jedoch gerade an die Ortho-Dicarbonsäure verschiedene Fragen knüpfen, die für die Chemie des Thiophens von Interesse sind, so z. B. die, ob eine solche wie die Ortho-Benzoldicarbonsäure leicht ein Anhydrid bilde, ob dieses die charakteristischen Condensationen (Fluoresceinbildung u. s. w.) eingehe u. s. w., so versuchte ich auf folgendem Wege zu der gesuchten Säure zu gelangen: Ich stellte mir zunächst mit Hülfe der schönen Paal'schen Synthese, die sich schon in so manchen Fällen für die Chemie des Thiophens als fruchtbereich erwiesen hat, aus β -Methylälvulinsäure



und Schwefelphosphor ein Ortho-Thioxen dar und führte dieses dann durch Oxydation in eine Dicarbonsäure:



über. Da nun, wie ich aus dem letzten Hefte dieser Berichte¹⁾ ersehe, Hr. Paal selbst dies Thioxen auf dem gleichen Wege dargestellt hat und weitere Versuche über dasselbe in Aussicht stellt, so habe ich meine diesbezüglichen Versuche abgebrochen und erlaube mir nur, im Nachfolgenden die bereits erzielten Resultate mitzutheilen.

¹⁾ Diese Berichte XX, 2558.