

569. Hermann Wege: Zur Kenntniss des Acetoximes.
(Eingegangen am 5. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Die Mittheilungen von O. Hinsberg »Ueber Bildung von Säureestern und Säureamiden bei Gegenwart von Wasser und Alkali« in Band XXIII p. 2962 der Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft, regten die Frage an, ob es möglich sei, auf diese Weise einige Derivate des im Wasser leicht löslichen Acetoxims zu erhalten, welche bisher auffallender Weise nicht hatten gewonnen werden können. Auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Meyer unterzog ich mich der Aufgabe, und es gelang mir in der That folgende Säureester des Acetoxims darzustellen:

Der Essigsäureester $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{N}=\text{O} \cdot (\text{C}_2\text{H}_3\text{O})$ ist bereits von Janny dargestellt worden, welcher ihn aus Acetoxim mittelst Essigsäureanhydrid gewann. Da er ihn aber als eine mit Wasser mischbare, weder krystallisirende, noch destillirende Flüssigkeit erhielt, deren völlige Reinigung daher unmöglich war, schien es mir von Interesse, die Darstellung nach der Hinsberg'schen Methode zu versuchen. Ich habe indessen auch so nur das von Janny beschriebene, wenig charakteristische Product erhalten. Ich brachte zu der wässerigen Lösung des Acetoximes 1 Molekül Essigsäureanhydrid und verdünnte Natronlauge. Die Acetylierung erfolgte fast augenblicklich unter starker Wärmeentwicklung. Der gebildete Säureester wird mit Aether extrahirt, nach dessen Verdunsten er als klare, stark nach Essigsäure riechende, gelbe Flüssigkeit zurückbleibt, die zur weiteren Reinigung der fractionirten Destillation unterworfen wird. Das zwischen 140° und 180° übergehende Destillat enthält den grössten Theil des Esters, hierbei tritt jedoch immer eine beträchtliche Zersetzung ein, die selbst beim Destilliren im Vacuum nicht ganz vermieden werden konnte. Ziemlich rein erhält man ihn, durch tagelanges Stehenlassen über Schwefelsäure und Aetzkali im Vacuum.

0.104 g Substanz gaben bei 17° und 749 mm Barometerstand 11 ccm Stickstoff.

Berechnet	Gefunden
N 12.26	12.76 pCt.

Beim Kochen mit Alkalien wird der Ester in seine Componenten zerlegt, die durch die bekannten Reactionen leicht nachgewiesen werden konnten.

Der Isobuttersäureester = $\text{CH}_3\text{C}(=\text{O})\text{N}=\text{O} \cdot \text{C}_4\text{H}_7\text{O}_2$ wurde in derselben Weise als gelbes Oel erhalten, das sich aber bei versuchter Reinigung durch fractionirte Destillation vollständig zersetze.

Weit günstigere Resultate erzielte ich bei der Darstellung des Benzolsulfosäureesters = $\text{CH}_3>\text{C}=\text{N} \cdot \text{O} - \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Zu der concentrirten wässerigen Lösung des Acetoxims (1 Mol.) fügte ich Benzolsulfochlorid (1 Molekül) und Natronlauge in geringem Ueberschuss. Das Gemisch erwärmt sich ziemlich stark dabei. Nach tüchtigem Durchschütteln scheidet sich ein gelblich weisser, fester Körper aus, der durch seine Leichtlöslichkeit in Alkohol, Aether und Ligroin einige Schwierigkeit bei der Reinigung durch Umkristallisiren bietet. Am schönsten erhielt ich ihn durch Lösen in Aether, zu welchem dann tropfenweise Ligroin gesetzt wird, bis eben eine Trübung eintritt. Nach kurzer Zeit scheidet sich der Ester dann in langen farblosen Nadeln aus, die scharf bei 52.5° schmelzen. Höher erhitzt, zersetzt er sich bei 128° mit explosionsartigem Zischen (bei grösseren Mengen in recht gewaltsamer Weise) unter Bildung von Benzolsulfosäure, die nach Ueberführung in ihr Amid leicht durch den Schmelzpunkt 149° identifiziert werden kann; ihre Bildung wurde ferner durch eine Analyse des daraus dargestellten Baryumsalzes bestätigt. Der Stickstoff geht zum Theil als Ammoniak fort, und nur ein geringer Theil (ca. $\frac{1}{5}$) entweicht als freier Stickstoff.

Der Kohlenstoff verwandelt sich zum Theil in Kohlensäure.

Die Analysen des Acetoxim-Benzolsulfosäureesters ergaben:

- I. 0.1573 g Substanz gaben 0.1767 g $\text{BaSO}_4 = 0.02425$ g Schwefel.
 II. 0.3241 g Substanz gaben 18.4 ccm feuchten Stickstoff bei Temp. = 11° und Barom. = 754 mm.

Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_3\text{S}$	Gefunden	
	I.	II.
S 15.02	15.42	— pCt.
N 6.57	—	6.71 »

Der

p-Toluolsulfosäureester, $\text{CH}_3>\text{C}=\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)$, wird in gleicher Weise dargestellt, indem man zu der alkoholischen Lösung des Säurechlorides Natronlauge und Oxim bringt und tüchtig durchschüttelt. Aus Alkohol umkristallisiert, bildet er weisse Krystallschuppen, die bei 89° schmelzen. Auch dieser Körper zeigt, wenn auch in viel geringerem Maasse, die Eigenschaft, sich unter explosionsartigem Geräusch zu zersetzen, und zwar bei 135° .

- I. 0.1054 g Substanz gaben 0.1094 g $\text{BaSO}_4 = 0.01502$ g Schwefel.
 II. 0.234 g Substanz gaben 12.4 ccm feuchten Stickstoff bei Temp. = 10° und Barom. = 758 mm.

Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}_3\text{S}$	Gefunden	
	I.	II.
S 14.10	14.25	— pCt.
N 6.17	—	6.33 »

Der

β -Naphtalinsulfosäureester, $\text{CH}_3 > \text{C} = \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{C}_{10}\text{H}_7$, bildet, aus Alkohol umkristallisiert, farblose, häufig aber schwach röthlich gefärbte Blättchen, bei 87° schmelzend.

Bei den Analysen gaben:

- I. 0.0737 g Substanz 0.0662 g BaSO_4 = 0.0091 g Schwefel.
 II. 0.2045 g Substanz 9.3 ccm feuchten Stickstoff bei Temp. = 12° und Barom. = 758 mm.

Berechnet		Gefunden	
für $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_3\text{S}$		I.	II.
S	12.17	12.33	— pCt.
N	5.32	—	5.38 »

Obgleich die Einführung von Säureradicalen in das Acetoxim ziemlich leicht erfolgt, so gelang es mir doch nicht, Methyl- oder Aethyläther desselben darzustellen, wie es auch bisher nicht möglich war, ein Chlorid des Oximes auf diese Weise zu erhalten.

Campheroxim.

Ich habe auch versucht in der angegebenen Art Ester des Campheroxims zu erhalten. Der Versuch ergab aber ein anderes Resultat. Es bildete sich nur, wie bei so vielen Reactionen das Anhydrid des Campheroxims, das Campholensäurenitril. Durch Einwirkung von Benzolsulfochlorid und Natronlauge auf suspendirtes Campheroxim erhielt ich ein Oel vom Schmelzpunkt $216-218^\circ$ und den Eigenschaften des Campholensäurenitrils.

Benzophenonoxim.

Ueberraschend waren die Resultate, die ich durch Einwirkung von Benzolsulfochlorid, *p*-Toluolsulfosäurechlorid und Naphtalinsulfochlorid bei Gegenwart von Wasser und Alkali auf Benzophenonoxim erhielt. Lässt man zu der alkoholischen Lösung des Benzophenonoxims Benzolsulfochlorid und so lange Natronlauge zufiessen, bis der entstehende Niederschlag sich nicht mehr auflöst, so scheidet sich nach tüchtigem Durchschütteln ein gelblicher Körper ab, der nach mehrfachem Umkristallisiren aus Alkohol bei 163° schmilzt und keine Schwefelreaction giebt. Es ist hierbei das Benzophenonoxim nach der Beckmann'schen Umlagerung in Benzanilid übergegangen. Leicht nachweisen lässt sich diese Reaction durch eine Spaltung des resultirenden Körpers durch Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 160° mit concentrirter Salzsäure. Der Körper zerfällt hierbei in Benzoësäure — kenntlich am Schmelzpunkt 120° — und Anilin; dieses wurde ausser durch die bekannte Reaction mit Chlorkalk u. s. w. durch

Ueberführung in Tribromanilin identifizirt. Die gleiche Umlagerung des Benzophenonoxims bewirken auch die beiden anderen, zuvor genannten Säurechloride. Eine Stickstoffbestimmung des mittelst Naphthalinsulfochlorid erhaltenen Benzanilides ergab:

Berechnet	Gefunden
N 7.11	7.23 pCt.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

570. Hermann Wege: Zur Kenntniss der Desoxybenzoine.
(Eingegangen am 5. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Vorversuche, welche vor einiger Zeit im biesigen Laboratorium angestellt wurden, schienen anzudeuten, dass sich die von den Xylolen ableitenden Desoxybenzoine nicht oder doch weniger leicht alkyliren lassen, als das Dexoxybenzoïn und seine bisher untersuchten Analogen; ja es schien anfangs, als ob die Derivate der drei isomeren Xyole sich verschieden verhalten, indem eines der drei Desoxybenzoine der Alkylierung hartnäckig widerstand. Hr. Prof. V. Meyer übertrug mir deshalb die Aufgabe, diese Frage aufzuklären. Meine Versuche zeigten, dass die beobachtete Abnormität ihre Ursache in der schwierigeren Reindarstellbarkeit der genannten Desoxybenzoine hat. Bereitet man sich dieselben völlig rein, was allerdings bei der geringen Krystallisationstendenz Mühe und vor allem ruhiges Abwarten erfordert, so findet man, dass dieselben sich bei vorsichtigem Arbeiten ganz glatt in Alkylderivate überführen lassen.

Dargestellt werden die drei Ketone aus reinem Phenylsäurechlorid und den betreffenden Xylolen nach der bekannten Friedel-Crafts'schen Synthese.

Das Benzyl-*o*-Xylylketon, $C_6H_5-CH_2-CO-C_6H_3(CH_3)_2$, bildet schöne, gelbe, glänzende Blättchen vom Schmelzpunkt 95° . Es siedet unzersetzt zwischen $210-220^{\circ}$ unter einem Druck von 25 mm und ist in Alkohol, leichter in Aether und Ligroïn löslich. Bei der Analyse gaben 0.2346 g Substanz 0.7354 g Kohlensäure und 0.1538 g Wasser.

Ber. für $C_{16}H_{16}O$	Gefunden
C 85.71	85.49 pCt.
H 7.14	7.28 >

Sein Oxim krystallisiert aus Ligroïn in farblosen, glänzenden Nadeln.