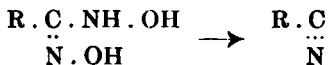


nicht unwahrscheinlich, dass dieses Oxyamidoxim seiner Configuration nach ein Synoxim darstellt, welches im Sinne des Schemas:



in Benzonitril zerfällt. Die gasförmigen Zersetzungspoducte wurden bis jetzt noch nicht näher untersucht.

Das Benzyloxyamidoxim und seine Derivate werden nach verschiedenen Richtungen hin noch näher untersucht; auch wird es meine Aufgabe sein, diese Reaction auf andere die Gruppe $\text{CCl} \cdot (\text{N} \cdot \text{OH})$ enthaltende Körper auszudehnen, sowie aus dem Chlorid der Formhydroxamsäure, Formylchloridoxim, das Anfangsglied dieser Körperklasse darzustellen.

363. Hugh Ryan: Ueber einige Amidoketone.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 10. August.)

Amidoketone, welche die Amidogruppe an einem Alkyl enthalten, sind in grösserer Zahl durch die Untersuchungen S. Gabriel's und seiner Schüler¹⁾ bekannt geworden. Ich habe zwei neue Glieder dieser Körperklasse dargestellt und einige ihrer Umsetzungen studirt.

*I. Amido-*m*-xylylaceton, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2$.*

Zur Gewinnung dieser Verbindung wurde unter Anlehnung an das Verfahren von V. Meyer und J. Züblin²⁾ *m*-Xylyacetessigester, welcher wie üblich bereitet war, mit Salpetrigsäure in *i*-Nitroso-*m*-xylylaceton verwandelt und letzterer der Reduction unterworfen.

1. *m*-Xylyacetessigester, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{CO}_2 \text{C}_2\text{H}_5$. Zu einer Lösung von 17g Natrium in 260 ccm Alkohol fügt man zunächst 100g Acetessigester und dann sofort 120g *m*-Xylylbromid, $\text{BrCH}_2 \cdot \text{C}_6 \text{H}_4 \cdot \text{CH}_3$. Dabei scheidet sich sofort unter lebhafter Reaction Bromnatrium ab. Nach etwa zweistündigem Kochen auf dem Wasserbade am Rückflusskübler ist das Gemisch neutral; man verjagt nun den Alkohol, fügt Wasser hinzu, um das Bromnatrium zu lösen, hebt die aus dem neuen Ester bestehende Schicht ab und trocknet sie mit

1) S. Gabriel und G. Pinkus, diese Berichte 26, 2199; S. Gabriel und Th. Posner, ebend. 27, 1037, 1141; G. Kalischer, ebend. 28, 1513; H. Künne, ebend. 28, 2036; L. Behr-Bregowski, ebend. 30, 1515; S. Gabriel und R. Stelzner, ebend. 29, 2603.

2) Diese Berichte 11, 323.

Pottasche. Der Ester destilliert bei 195° und 36 mm Druck als schwach gelbliches Oel, welches sich kaum in Wasser, leicht in Alkohol, sehr langsam in verdünntem Alkali löst, und mit starker Natronlauge geschüttelt ein krystallisiertes Natriumsalz liefert. Die Ausbeute an Ester betrug 67 pCt. der Theorie.

0.3676 g Sbst.: 0.2616 g H₂O, 0.9716 g CO₂.

C₁₄H₁₈O₃. Ber. C 71.8, H 7.7.

Gef. » 72.1, » 7.9.

2. Isonitrosoxylylessigsäure, CH₃.C₆H₄.CH₂.C(:N.OH)CO₂H. 15 g der vorerwähnten Verbindung wurden mit einer Lösung von 4 g Kali versetzt und etwa 400 ccm Alkohol bis zum Verschwinden der Schichten zugesetzt; dann fügte man 4 g Natriumnitrit in wässriger Lösung hinzu, kühlte das Ganze mit einer Kältemischung und säuerte es mit 50-prozentiger Schwefelsäure an, wobei man es tüchtig durchschüttelte; dann wurde es alkalisiert, 3 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, darauf angesäuert und ausgeäthert. Das nach dem Verdunsten des Aethers verbliebene Oel gab im Vacuum-Exsiccator über Schwefelsäure farblose Nadeln vom Schmp. 139°. Die Ausbeute war nur gering.

0.1550 g Sbst.: 0.0864 g H₂O, 0.3528 g CO₂.

C₁₀H₁₁NO₃. Ber. C 62.2, H 5.7.

Gef. » 62.1, » 6.2.

Die Säure löst sich leicht in Alkohol, nicht in Ligroin, giebt nicht die Liebermann'sche Reaction, löst sich farblos in Alkali und liefert ein Silbersalz, C₁₀H₁₀AgNO₃, welches sich am Licht etwas dunkel färbt.

C₁₀H₁₀AgNO₃. Ber. Ag 36.0. Gef. 36.0.

3. Isonitroso-*m*-xylylaceton, CH₃.CO.C(CH₃.C₆H₄.CH₃):N.OH, wird wie folgt erhalten. Man mischt 28.6 g *m*-Xylyacetessigester mit 20.5 g Kali in ca. 1/2 L Wasser durch und lässt das Ganze 3 Tage stehen, indem man es von Zeit zu Zeit mit der Schüttelmaschine durchschüttelt. Dann giebt man 9 g Natriumnitrit hinzu, säuert unter Kühlung und Umschütteln an und macht es dann wieder alkalisch. Durch Ausäthern wird dem Gemisch nunmehr etwa 1/3 des Esters unverändert entzogen. Die alkalische Lösung bleibt 4 Tage lang stehen, wird dann angesäuert und mit Aether ausgezogen. Der Auszug hinterlässt beim Verdunsten einen Rückstand, der im Vacuum nach einigen Tagen zu Nadelbüscheln erstarrt. Diese lösen sich leicht in Aether, Alkohol und Benzol, in Alkali mit gelber Farbe, sind umkrystallisierbar aus heissem Ligroin und schmelzen bei 54 — 55°.

0.1900 g Sbst.: 0.1212 g H₂O, 0.4772 g CO₂.

0.1293 g Sbst.: 0.084 g H₂O, 0.3258 g CO₂.

0.1313 g Sbst.: 8.1 ccm N (19°, 767 mm).

C₁₁H₁₃NO₂. Ber. C 69.1, H 6.8, N 7.3.

Gef. » 68.7, 68.5, » 7.2, 7.1, » 7.2.

4. Amido-*m*-xylylacetone, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3) \cdot \text{NH}_2$, entsteht, wenn man 4.2 g Isonitrosoketon zu einer Lösung von 10 g krystallisiertem Zinnchlorür in 15 ccm rauchender Salzsäure unter tüchtigem Schütteln und Kühlen allmählich hinzufügt, wobei sich ein Zinndoppelsalz ausscheidet. Alsdann giebt man 200 ccm Wasser und gekörntes Zinn hinzu und erwärmt das Ganze 15 Minuten auf dem Wasserbade, um das Zinn-Chlorid in -Chlorür zu verwandeln. Die heisse Lösung wird mit Schwefelwasserstoff entzinnt, filtrirt, zunächst über freiem Feuer, dann im Vacuum bei 45° eingedampft, wonach der Rückstand beim Erkalten krystallinisch erstarrt. Die Masse löst man nach dem Trocknen über Schwefelsäure in wenig heissem Alkohol, filtrirt von Spuren Salmiak ab und versetzt das Filtrat mit Aether, worauf das Chlorhydrat des Amido-*m*-xylylacetons, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{NO} \cdot \text{HCl}$ in Krystallen vom Schmp. $150 - 151^\circ$ anschießt.

0.2082 g Sbst.: 0.1411 g AgCl.

0.1998 g Sbst.: 12.3 ccm N (26° , 757 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{NOCl}$. Ber. Cl 16.6, N 6.6.

Gef. » 16.8, » 6.8.

Das farblose Salz löst sich leicht in Alkohol und Wasser, nicht in Aether und reducirt Fehling'sche Lösung in der Wärme.

Bei späteren Darstellungen erwies es sich zweckmässiger, das ausgeschiedene Zinndoppelsalz abzusaugen, in heissem Wasser zu lösen und die Lösung nach Ausfällung des Zinns als Disulfid auf dem Wasserbade einzudampfen. Ausbeute ca. 50 pCt. der Theorie.

Das erwähnte Zinndoppelsalz, $(\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{NO})_2 \text{H}_2\text{SnCl}_6$, ist farblos, bräunt sich an der Luft, schmilzt bei $177 - 178^\circ$ und lässt sich aus rauchender Salzsäure umkristallisieren.

0.3110 g Sbst.: 0.069 g SnO_2 .

$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2\text{SnCl}_6$. Ber. Sn 17.1. Gef. 17.4.

Das Platin salz, $(\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{NO})_2 \text{H}_2\text{PtCl}_6$, fällt aus concentrirter Lösung in gelben Krystallen aus, schmilzt nach dem Umkristallisieren bei 187° und wurde zur Analyse bei 100° getrocknet.

0.1200 g Sbst.: 0.0305 Pt.

$\text{C}_{22}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_2\text{PtCl}_6$. Ber. Pt 25.5. Gef. Pt 25.4.

Das Pikrat, $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{NO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$, krystallisiert aus wenig Wasser und schmilzt bei 87° .

0.1811 g Sbst.: 22.2 ccm N (23° , 759 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{N}_4\text{O}_8$. Ber. N 13.8. Gef. N 13.9.

Mit Kalium-Rhodanat resp. -Cyanat setzt sich das salzaure Amido-Keton in üblicher Weise um; man erhält nämlich

m-Xylol-methylimidazolylmercaptan,

$\text{C}_8\text{H}_9 \cdot \text{C} - \text{N} \quad \text{CH}_3 \cdot \text{C} - \text{N}$
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \quad \text{C} \cdot \text{SH} \quad \text{oder} \quad \text{CH}_3 \cdot \text{C} \cdot \text{NH} \quad \text{C} \cdot \text{SH}$,

in mikroskopischen Kräckelchen vom Schmp. 267° , wenn man äquimolare Mengen salzaures Amidoketon und Kaliumrhodanat in

wässriger Lösung auf dem Wasserbade eindampft, den Rückstand mit Wasser wäscht und aus 50-prozentigem Alkohol umkristallisiert.

0.1327 g Sbst.: 0.3222 g CO₂, 0.0770 g H₂O.

C₁₂H₁₄N₂S. Ber. C 66.1, H 5.4.

Gef. » 66.2, » 5.4.



wird analog dem Vorigen gewonnen und gereinigt und schmilzt bei 265°.

0.0982 g Sbst.: 11.8 ccm N (23°, 756 mm).

C₁₃H₁₄N₂O. Ber. N 12.2. Gef. N 12.6.

II. p-Methyl- α -amidoacetophenon, CH₃ · C₆H₄ · CO · CH₂ · NH₂.

Als Ausgangsmaterial diente *p*-Methyl- α -chloracetophenon, CH₃ · C₆H₄ · CO · CH₂Cl, welches unter Anlehnung an die Vorschrift von Collet mittels Chloraluminium bereitet wurde¹⁾. Zu dem Ende bedeckte man 30 g feingepulvertes Chloraluminium mit Schwefelkohlenstoff, fügte allmählich ein Gemisch von 50 g Toluol und 21 g Chloracetylchlorid hinzu und vollendete die Reaction durch Erwärmen auf 50°. Es wurden 22 g des gewünschten Chlorkörpers vom Schmp. 55—56° (Sdp. 260—265° unter partieller Zersetzung) erhalten, d. h. 71 pCt. der Theorie, sodass Verley's²⁾ Angabe, ein Ueberschuss von Chloraluminium vermindere die Ausbeute, nicht zutrifft, wie auch Boeseken³⁾ gefunden hat.

Durch 1-stündiges Erhitzen einer innigen Mischung von 16.8 g des chlorirten Ketons und 18.5 g Phtalimidkalium auf 160° gewinnt man eine beim Erkalten erstarrende braune Masse, welche nach dem Auskochen mit Wasser und Alkohol und durch Umkristallisiren aus siedendem Eisessig

p-Methyl- α -phtalimidoacetophenon, CH₃ · C₆H₄ · CO · CH₂ · N · C₈H₄O₂, liefert. Der Körper stellt octaëderähnliche Krystalle vom Schmp. 175—176° dar. Ausbeute 20 g.

0.1956 g Sbst.: 9.3 ccm N (25.5°, 756 mm).

C₁₇H₁₅NO₃. Ber. N 5.0. Gef. N 5.3.

Der Körper löst sich nicht in Wasser, wenig in Alkohol und Aether, leicht in heissem Eisessig.

Das zugehörige Phenylhydrazon, CH₃ · C₆H₄ · C(N₂H · C₆H₅) · CH₂ · N · C₈H₄O₂, entsteht aus den Componenten in eisessigsaurer Lösung, und schiesst in schönen gelben Nadeln vom Schmp. 154° an.

0.1166 g Sbst.: 0.3172 g CO₂, 0.0602 g H₂O.

C₂₃H₁₉N₃O₂. Ber. C 74.7, H 5.2.

Gef. » 74.2, » 5.7.

¹⁾ Bull. soc. chim. [3] 17, 506. ²⁾ Ebend. 17, 706. ³⁾ Ebend. 19, 906.

Die entsprechende *p*-Methylacetophenon- α -phthalaminsäure, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, wird erhalten, wenn man das Phtalimidoketon in warmem alkoholischem Kali löst, die Lösung mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure fällt und die Fällung aus Alkohol umkristallisiert. Schmp. 165° .

0.1826 g Sbst.: 7.9 ccm N (22° , 756 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{NO}_4$. Ber. N 4.7. Gef. N 4.9.

Das Kupfersalz ist eine krystallinische, blaue, das Silbersalz, $\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{AgNO}_4$ (ber. Ag 26.7, gef. Ag 26.8), eine krystallinische, weisse Fällung.

Kocht man die Aminsäure mit 4 Theilen starker Salzsäure 1 Std. lang am Rückflusskühler, so erhält man neben Phtalsäure, die nach dem Erkalten sich abscheidet, salzaures *p*-Methyl- α -amidoacetophenon, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl}$, welches in Lösung bleibt und nach dem Eindampfen und Umkristallisieren aus Alkohol farblose Nadelchen darstellt. Sie schmelzen bei 206° zu einer rothen Flüssigkeit.

0.1920 g Sbst.: 0.1512 g AgCl.

0.1573 g Sbst.: 10.1 ccm N (21° , 755 mm).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{NOCl}$. Ber. N 7.5, Cl 19.2.

Gef. » 7.3, » 19.4.

Die Lösung des Salzes reducirt sofort Fehling'sche Lösung und gibt mit fixem Kali die freie Base, die sich sofort unter Röthung zersetzt.

Das Goldsalz, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO} \cdot \text{HAuCl}_4$, fällt aus concentrirter Lösung in langen Nadeln vom Schmp. 167° .

0.0990 g Sbst.: 0.0400 g Au.

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{NOAuCl}_4$. Ber. Au 40.2. Gef. Au 40.4.

Das Platinsalz, $(\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO})_2 \text{H}_2\text{PtCl}_6$, krystallisiert aus heissem Wasser in langen Prismen vom Schmp. 206° .

0.1203 g Sbst.: 0.0336 g Pt.

$\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_3\text{PtCl}_6$. Ber. Pt 27.6. Gef. Pt 27.8.

Das Pikrat, $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO} \cdot \text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$, wird mittels $1/10$ -n-Natriumpikratlösung gefällt und krystallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 176° .

0.1007 g Sbst.: 12.8 ccm N (22.5° , 738 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_4\text{O}_8$. Ber. N 14.8. Gef. N 14.4.