

Mengen sehr unangenehm, wenn man genöthigt ist, mit Schwefelammonium zu arbeiten. Die Rückstände wurden durch Eindampfen mit Salzsäure concentrirt, eventuell filtrirt und zur Entfernung von Metallen mit Schwefelwasserstoff behandelt. Zum Filtrat wird eine Lösung von Hydrosulfit gegeben, man erwärmt kurze Zeit und löst einen etwa entstandenen Niederschlag in starker Salzsäure. Die nunmehr dunkelgrüne Flüssigkeit wird warm mit gesättigter Oxalsäurelösung versetzt; ein weisser Niederschlag setzt sich pulverig zu Boden, während die überstehende Flüssigkeit fast farblos ist, und lässt sich gut absaugen. Er wird zur Reinigung nochmals in Ammoniumoxalat gelöst, mit Salzsäure gefällt und in das grüne Oxalat übergeführt; durch Glühen geht dieses in das grüne Oxyd über, das als Ausgangsmaterial für die Darstellung fast aller Urausalze dient.

225. Carl Bülow und Hans Grotowsky: Ueber das Phenylacetyl-acetophenon (Phenylacetyl-benzoylmethan, Phenacylbenzyl-keton).

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]
(Eingegangen am 6. Mai 1901; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. O. Diels.)

Ein β -Diketon mit dem Acidylrest der Phenylelessigsäure, das Phenylacetylaceton, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_3$, stellten vor längerer Zeit E. Fischer und C. Bülow¹⁾, durch Verseifung des Phenylacetylacetessigesters, als ein bei 748 mm Druck zwischen 266° und 269° unzersetzt siedendes Oel dar. Die angewandte Methode hatte mutatis mutandis bereits zur Auffindung des Benzoyl-, des *o*-Nitrobenzoyl- und des *o*-Nitrocinnamyl-Acetons²⁾ geführt.

Bald darauf gelang es Claisen³⁾, auf einem weit einfacheren und allgemeiner anwendbaren Wege, mannigfache Repräsentanten dieser so reactionsfähigen Körperklasse herzustellen, indem er Säureester und Ketone mit Hülfe von Natriumäthylat condensirte.

Zur Ausführung einer neuen, von C. Bülow aufgefundenen und allgemein durchführbaren Condensationsreaction der β -Diketone, welche zu den verschiedenartigst substituirten 1.4-Benzopyranolen führt⁴⁾, bedurften wir des dem vorstehend genannten Phenylacetylaceton aromatisch homologen Phenylacetyl-acetophenons, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$.

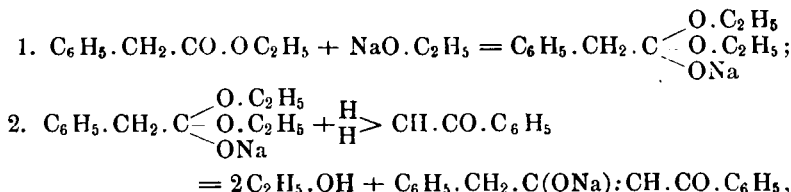
¹⁾ Diese Berichte 18, 2136 [1885].

²⁾ Diese Berichte 16, 36 und 2239 [1883]. Ann. d. Chem. 221, 333.

³⁾ Diese Berichte 20, 2178 [1887].

⁴⁾ Bülow und Wagner, diese Berichte 34, 1189 [1901].

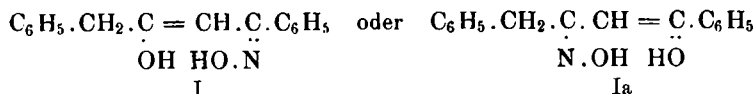
Diese bis jetzt noch nicht gewonnene Substanz haben wir nach dem Claisen'schen Verfahren aus Phenylessigsäureester, Acetophenon und Natriumalkoholat im Sinne der Gleichungen:



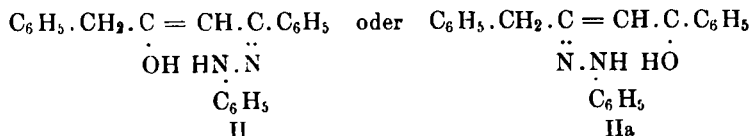
erzeugt, während sie nach der Fischer'schen Darstellungsweise aus Phenylacetylbenzoylessigester durch Verseifung hätte erhalten werden müssen.

Das neue 1.3-Diketon ist im Gegensatz zum Phenylacetylaceton eine feste, schön krystallinische Verbindung, mit der wir, um sie zu charakterisiren, eine Reihe typischer Versuche anstellten.

Wie alle diese Körper zeigt es in seinem Verhalten zu Hydroxylamin und den substituirten Hydrazinen die besondere Eigenthümlichkeit, dass die Bildung von Dioximen und Dihydrazonen nicht beobachtet werden konnte, während Monoxim und Monohydrzone ganz besonders leicht entstehen, zuweilen indessen so unbeständig sind, dass sie sofort in die ihnen entsprechenden Isoxazole und Pyrazole übergehen. Diese Reaction deutet darauf hin, dass nach dem Eintritt der Oxim- oder Hydrzon-Gruppe das labile Wasserstoffatom des Methylens unter Bindungsverschiebung an den benachbarten Sauerstoff der Ketogruppe geht. Den Zwischenproducten kommen also z. B. die Formeln zu:

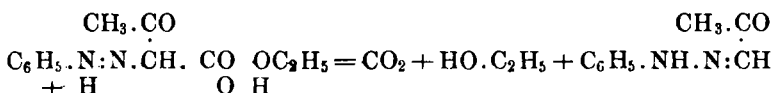


bezw.



Aus I und Ia werden dann unter Wasseraustritt 3-Phenyl-5-benzyl- und 3-Benzyl-5-phenyl-Isoxazol und aus II und IIa: 1.3-Diphenyl-5-benzyl- und 1.5-Diphenyl-3-benzyl-Pyrazol entstehen. Eine definitive Entscheidung darüber, welche von den je zwei möglichen stellungsisomeren Verbindungen I oder Ia, bezw. II oder IIa, von denen nur je eine gefasst werden konnte, thatsächlich gebildet sind, liess sich nicht erbringen.

Diazoverbindungen aller Art wirken leicht und glatt auf Phenylacetylacetophenon ein, unter Bildung von Azocombinationen. Ueberhaupt mag nochmals hervorgehoben werden, dass bei ihrer Combination mit geeigneten aliphatischen Substanzen nur in einigen verhältnissmässig seltenen Fällen, wie bei der Wechselwirkung zwischen Diazobenzolchlorid und Malonsäureester in primärer Reaction, unzweifelhafte Hydrazone, charakterisirt durch die Bülow'sche Reaction, entstehen, dass sie sich indessen ganz überwiegend dann bilden, wenn nach der Vereinigung der Diazoniumverbindung mit dem aliphatischen Componenten solche Molekularabspaltungen eintreten, dass die Stickstoffmolekel nunmehr mit einem endständigen Kohlenstoffatom vereinigt ist. Es geht z. B. [Anilin;azo]-acetessigsäureester, nach der Abspaltung der Carboxäthylgruppe, über in das Brenztraubensäurealdehydazon.



Auch die Azocombinationen des Phenylacetylacetophenons liefern bei der Behandlung mit Hydroxylamin und substituirten Hydrazinen Azo-Isloxazole und -Pyrazole, an denen am Kohlenstoff 4 des heterocyclischen Ringes der Azorest hängt; theoretisch sind — ganz in den obigen Betrachtungen — je zwei stellungsisomere Verbindungen möglich.

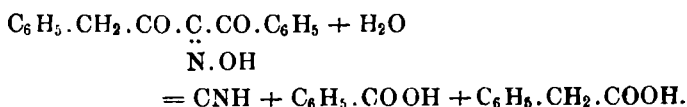
Ein besonderes Interesse glaubten wir der Isonitrosoverbindung des neuen Diketons entgegen bringen zu müssen, da sie als dasjenige Monoxim eines 1.2.3-Triketons anzusehen ist, in welchem das mittlere Sauerstoffatom (2) durch den Hydroxylaminrest ersetzt worden ist. Man durfte deshalb annehmen, dass man aus ihr, durch Abspaltung von Hydroxylamin, zum Benzyl-phenyl-triketon würde gelangen können, ebenso wie H. von Pechmann und de Neufville¹⁾ das symmetrisch gebaute Diphenyltriketon gewannen, als sie Isonitrosodibenzoylmethan mit salpetriger Säure behandelten, oder aber, als sie das aus dem entsprechenden Methanderivat hergestellte Dibenzoylmonobromcarbinolacetat im Vacuum destillirten. Beide Methoden führten hier zu keinem befriedigenden Endresultat. Wenn man nun aber bedenkt, dass es den genannten Forschern auch nicht gelungen ist, aus Benzoylacetone und Acetylacetone zu dem Phenylmethyl- und dem Dimethyl-1.2.3-Triketon zu kommen, so darf man wohl folgern, dass sich derartige Verbindungen unmittelbar nach ihrer Entstehung äusserst leicht weiter spalten, wenn der einen, oder aber den beiden der äusseren

¹⁾ v. Pechmann und de Neufville, diese Berichte 23, 3376 [1890].

Ketogruppen 1 und 3 ein aliphatischer Rest, oder deren zwei, unmittelbar benachbart sind. Die Existenz des Dibenzoyl-1.2.3-triketons beweist aber, dass ihre Beständigkeit wächst, wenn der Complex: .CO.CO.CO. symmetrisch mit Phenylresten flankiert ist.

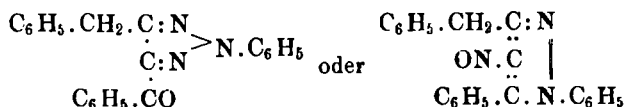
Erhitzt man eine Lösung von Isonitroso-phenylacetyl-benzoylmethan mit Natronlauge und säuert nach einiger Zeit an, oder kocht man die Verbindung mit Säuren, oder selbst nur längere Zeit mit reinem Alkohol, so nimmt die Flüssigkeit einen starken Geruch nach Blausäure an, während sich gleichzeitig, neben geringen Mengen von Phenyllessigsäure, noch Benzoësäure unzweifelhaft nachweisen und isolieren lässt.

Der Körper zerfällt demnach im Sinne der Gleichung:

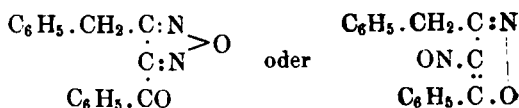


Eine derartige Blausäureabspaltung ist auch schon von Claisen und Manasse¹⁾ bei der Zerlegung des Isonitrosoacetophenons mittels Alkalien beobachtet worden, während gleichzeitig die Cyanide der Benzoylameisensäure und der Benzoësäure aufgefunden werden konnten.

Weiterhin war die Frage zu entscheiden, wie sich unsere Isonitrosoverbindung gegen Hydrazin bzw. Hydroxylamin verhält. Es konnten sich dabei entweder je zwei Molekeln der letztgenannten Basen mit einer Molekel Isonitrosophenylacetylbenzoylmethan vereinigen, oder aber 2. — ganz abgesehen von der möglichen Stellungsisomerie —, trotz der zwei vorhandenen Ketogruppen, nur äquimolekulare Mengen beider Körper mit einander reagieren, aus denen dann endlich noch 3. durch Atomverschiebung und Wasserabspaltung sich Osotriazole [Pyrrho-(aa)-diazole] oder Pyrazole [Pyrrho-(a)-monazole]:



bezw. Furazane [Furo-(aa)-diazole] oder Isoxazole [Furo-(a)-monazole]:



hätten bilden können.

¹⁾ Claisen und Manasse, diese Berichte **20**, 2195 [1887].

Die Untersuchung hat ergeben, dass die Fälle 1 und 3 nicht eintreten, sondern dass, selbst unter den verschiedensten Bedingungen, glatt Hydrazoxime bezw. Dioxime als Endresultate erhalten werden.

Experimenteller Theil.

Phenylacetyl-acetophenon, $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgt am besten nach der für die Gewinnung von Keto-Ketonen in Patent No. 40747 4. Zusatz¹⁾ angegebenen Methode.

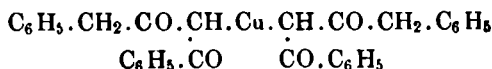
Zu einer gut gekühlten Mischung von 250 g trockenem Phenyl-essigsäureester, 120 g Acetophenon und 500 ccm Aether giebt man 23 g Natrium in Drathform und lässt das Ganze anfangs unter Eiskühlung, dann bei Zimmertemperatur, einige Zeit stehen. Schliesslich erhitzt man noch so lange am Rückflusskühler, bis alles Natrium gelöst ist, kühlt ab, fügt etwas Essigsäure hinzu, schüttelt mit einer concentrirten Kupferacetatlösung gut durch und lässt einige Zeit stehen. Das in feinen Nadelchen abgeschiedene grünliche Kupferdiketon wird abgesaugt, mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt, mit Aether das Diketon aufgenommen und dann das Lösungsmittel zum grössten Theil abdestillirt. Lässt man die letzten Reste des Aethers durch Stehenlassen an der Luft verdunsten, so hinterbleibt das Phenylacetyl-acetophenon in schönen Krystallen, die aus Aether oder verdünntem Alkohol in farblosen Prismen erhalten werden können. Ausbeute 50 pCt. des angewandten Acetophenons.

Merkwürdiger Weise schmilzt das Diketon nicht scharf, sondern zwischen $54-56^{\circ}$; es ist sehr leicht löslich in Aether, leicht löslich in fast allen gebräuchlichen, organischen Solventien, unlöslich in Wasser. Seine alkoholische Lösung giebt, mit Eisenchlorid versetzt, eine intensiv rothe Färbung.

0.0772 g Sbst.: 0.2280 g CO_2 , 0.0426 g H_2O . — 0.1240 g Sbst.: 0.3655 g CO_2 , 0.680 g H_2O .

$C_{16}H_{14}O_2$. Ber. C 80.67, H 5.88.
Gef. » 80.55, 80.39, » 6.13, 6.09.

Kupferdiketon:



Das wie oben erhaltene Kupfersalz des Phenylacetylacetophenons bildet in reiner Form schwach glänzende, grau-grünliche Nadeln, die unter Zersetzung bei 117° schmelzen.

¹⁾ Diese Berichte 23, Ref. 40, [1890].

Es wird am besten aus Chloroform oder Benzol, in denen es leicht löslich ist, umkrystallisirt. Von Alkohol und Aether wird es in geringen Mengen aufgenommen, während es in Ligroin und Wasser so gut wie unlöslich ist.

$C_{32}H_{26}O_4Cu$. Ber. Cu 11.90. Gef. Cu 11.58.

3(5)-Phenyl-5(3)-benzyl-isoxazol.

Die Condensation des Phenylacetylacetophenons mit Hydroxylamin wurde nach der von Ceresole¹⁾ angegebenen Methode ausgeführt, indem wir 5 g Diketon mit 2 g (etwas mehr als der berechneten Menge) salzsaurem Hydroxylamin drei Stunden lang am Rückflusskühler zum Sieden erhitzen. Da nach dieser Zeit eine mit etwas Eisenchlorid versetzte Probe keine rothe Färbung mehr erzeugte, ein Zeichen, dass unverändertes Diketon nicht mehr vorhanden war, liess man erkalten, wobei sich das 3(5)-Phenyl-5(3)-benzyl-isoxazol zum grössten Theil in farblosen Prismen ausschied. Der Rest des Condensationsproductes konnte aus der alkoholischen Mutterlauge durch vorsichtigen Zusatz von Wasser krystallinisch ausgefällt werden. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Für die Analyse krystallisirt man das Isoxazol am besten aus Spiritus um.

Es schmilzt scharf bei 92°, ist in den gebräuchlichen organischen Solventien mehr oder weniger gut löslich, unlöslich aber in Wasser.

0.1640 g Sbst.: 0.4908 g CO_2 , 0.0867 g H_2O . — 0.1693 g Sbst.: 0.5077 g CO_2 , 0.0890 g H_2O . — 0.1445 g Sbst.: 8.2 ccm N (30°, 736 mm).

$C_{16}H_{13}ON$. Ber. C 81.70, H 5.53, N 5.96.

Gef. » 81.62, 81.79, » 5.87, 5.84, » 5.96.

1.3(5)-Diphenyl-5(3)-benzyl-pyrazol.

Die Bildung des Pyrazolderivates erfolgt analog derjenigen des Isoxazols durch Kochen einer alkoholischen Lösung von 5 g Phenylacetylacetophenon mit etwas mehr als der berechneten Menge, d. i. 3.4 g Phenylhydrazin. Zum Ausfällen und zur gleichzeitigen Entfernung der überschüssigen Base wurde mit verdünnter Essigsäure versetzt und das abgeschiedene Condensationsproduct aus Alkohol umkrystallisirt. Ausbeute 75 pCt. der Theorie.

Das 1.3(5)-Diphenyl-5(3)-benzyl-pyrazol hat den Schmp. 76°; es bildet in reinem Zustande lange, farblose, zu Büscheln vereinigte Nadeln, wird von den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln meist leicht aufgenommen, ist aber unlöslich in Wasser.

0.1752 g Sbst.: 0.5448 g CO_2 , 0.0968 g H_2O . — 0.1655 g Sbst.: 0.5159 g CO_2 , 0.0895 g H_2O . — 0.1772 g Sbst.: 14.8 ccm N (25°, 737 mm).

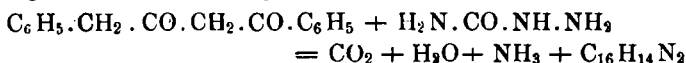
$C_{16}H_{13}N_2$. Ber. C 85.16, H 5.81, N 9.03.

Gef. » 84.81, 85.02, » 6.14, 6.01, » 9.03.

¹⁾ Diese Berichte 17, 812 [1884].

5(3)-Phenyl-3(5)-benzyl-pyrazol.

Die Condensation von Phenylacetylacetophenon mit Semicarbazid führt nicht, wie man annehmen sollte, zu einem Phenyl-benzyl-pyrazolcarbonsäureamid, sondern unter Abspaltung von Carbonsäure gemäss der Gleichung:



zu einem Pyrazol.

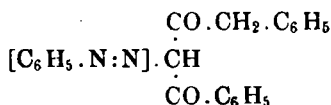
5 g Diketon, gelöst in Alkohol, werden mit einer ganz concentrirten Lösung von 2.3 g salzsaurem Semicarbazid versetzt, dann überschüssiges Natriumacetat hinzugefügt, das Ganze schwach auf dem Wasserbade erwärmt und nach einiger Zeit das Condensationsproduct durch Verdünnen ausgeschieden. Es scheidet sich in den meisten Fällen zunächst als Oel ab, das indessen bald krystallinisch erstarrt.

5(3)-Phenyl-3(5)-benzylpyrazol, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, bildet farblose Nadeln vom Schmp. 90.5—91°. Es ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig und anderen Solventien, unlöslich in Wasser.

0.1208 g Sbst.: 0.3630 g CO₂, 0.0677 g H₂O. — 0.1001 g Sbst.: 10.9 ccm N (17°, 733 mm).

C₁₆H₁₄N₂. Ber. C 82.05, H 5.98, N 11.97.
Gef. » 81.95, » 6.23, » 12.01.

[Anilin-azo]-phenylacetyl-acetophenon,



2 g Anilin werden unter Vermeidung eines wesentlichen Ueberschusses von salpetriger Säure nach bekannter Methode in eine möglichst concentrirte, wässrige Diazoniumchloridlösung übergeführt, die man dann zu einer Solution von 5 g Diketon in 120 ccm Alkohol hinzulaufen lässt. Lässt man langsam eine concentrirte Lösung von etwas mehr als der berechneten Menge Natriumacetat zutropfen, so bildet sich ein dicker, gelber Niederschlag, der sich zum Theil in öligor Form am Boden absetzt. Er wird durch eben genügend Alkohol wieder in Lösung gebracht und scheidet sich dann bald abermals, jetzt indessen vollkommen krystallinisch, wieder aus. Aus Alkohol umkrystallisirt, erhält man das [Anilin-azo]-phenylacetyl-acetophenon als gelbe, glänzende Nadeln, die bei 119—120° schmelzen. Die Ausbeute an rohem Condensationsproduct ist fast quantitativ, es ist in den gebräuchlichen Solventien mehr oder weniger gut löslich und wird von reiner concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe

aufgenommen, die sich durch Zusatz von oxydirenden Mitteln nicht ändert. Reductionsmittel entfärben die sauren, neutralen und alkalischen gelben Lösungen des Azokörpers, je nach ihrer Natur, schnell oder langsam.

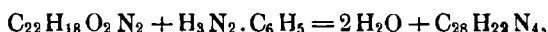
0.1051 g Sbst.: 0.2965 g CO₂, 0.0553 g H₂O. — 0.1616 g Sbst.: 0.4570 g CO₂, 0.0800 g H₂O. — 0.1387 g Sbst.: 10.4 ccm N (28°, 738 mm).

C₂₂H₁₈O₂N₂. Ber. C 77.19, H 5.26, N 8.19.
Gef. » 76.95, 77.13, » 5.85, 5.50, » 7.98.

1.3(5)-Diphenyl-5(3)-benzyl-4-[anilin-azo]-pyrazol.

2 g [Anilin-azo]-phenylacetylacetophenon wurden in Alkohol gelöst und mit 5 g, d. h. mit einem sehr grossen Ueberschuss von Phenylhydrazin zwei Stunden lang auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erwärmt. Dabei färbt sich die Lösung orangeroth, und wenn man dann mit genügend verdünnter Essigsäure versetzt, so krystallisirt beim langsamen Erkalten ein gleich gefärbter Körper aus, der, aus Alkohol oder Eisessig umgelöst, in orangerothern, glänzenden Nadeln erhalten werden kann. Er schmilzt bei 150°, ist unlöslich in Wasser, löslich in den meisten gebräuchlichen, organischen Solventien und lässt sich fast unzersetzt destilliren.

Seine Bildung veranschaulicht die Gleichung:



woraus hervorgeht, dass trotz der gegebenen Möglichkeit, nicht zwei Molekeln Phenylhydrazin in Reaction getreten sind, sondern nur eine unter gleichzeitiger Bildung des Pyrazolringes. Diese Erscheinung dürfte ihren Grund darin haben, dass das [Anilin-azo]-phenylacetylacetophenon nicht die Diketo- sondern die Keto-Enol-Form besitzt. Von concentrirter Schwefelsäure wird das 1.5(3)-Diphenyl-3(5)-benzyl-4-[anilin-azo]-pyrazol mit rein gelber Farbe aufgenommen; Zusatz von Kaliumbichromat oder Eisenchlorid ändert die Nüance nicht wesentlich. Es stimmt also in allen erwähnten Eigenschaften mit dem analog zusammengesetzten »Benzolazotriphenylpyrazol« überein, welches Beyer und Claisen¹⁾ aus Benzolazodibenzoylmethan und Phenylhydrazin, und H. v. Pechmann und de Neufville (l.c.) aus Diphenyltriketon und derselben Base gewonnen haben.

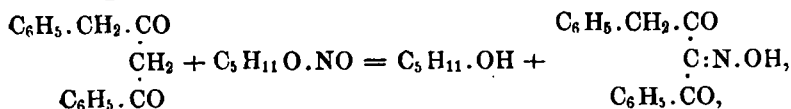
0.1325 g Sbst.: 16 ccm N (16°, 731 mm). — 0.1182 g Sbst.: 0.3505 g CO₂, 0.0572 g H₂O.

C₂₈H₂₂N₄. Ber. C 81.16, H 5.31, N 13.52.
Gef. » 80.87, » 5.38, » 13.53.

¹⁾ Diese Berichte 21, 1697 [1888].

Isonitroso-phenylacetylacetophenon

entsteht gemäss der Gleichung:



wenn man 5 g Diketon in 10 ccm Chloroform löst und unter Kühlung zunächst 3—4 g Amylnitrit, dann 1 ccm alkoholische Salzsäure hinzufügt. Versetzt man nach etwa einer halben Stunde die Flüssigkeit mit dem gleichen Volumen Lignoïn, so erhält man einen reichlichen Niederschlag des Isonitrosodiketons. Aus Alkohol umkrystallisiert, scheidet sich der Körper in farblosen Nadeln aus, die bei 131° unter Zersetzung schmelzen.

Isonitrosophenylacetylacetophenon wird von Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig leicht, von Lignoïn schwierig und von Wasser nicht aufgenommen. Natronlauge und Schwefelsäure lösen es mit gelber Farbe.

0.2245 g Sbst.: 0.5915 g CO₂, 0.1060 g H₂O. — 0.1635 g Sbst.: 8 ccm N (20°, 722 mm).

C₁₆H₁₃O₃N. Ber. C 71.91, H 4.87, N 5.29.
Gef. » 71.86, » 5.24, » 5.31.

Durch Kochen mit Natronlauge oder Säuren, wobei die gelbe Farbe der Lösung allmählich verschwindet, ja selbst beim andauernenden Sieden mit Alkohol, tritt Zersetzung im oben angedeuteten Sinne ein, d. h. es entstehen Blausäure, Phenylessigsäure und Benzoëssäure.

Isonitroso-phenylacetylacetophenon-monosemicarbazon.

2.5 g Isonitrosodiketon, gelöst in Alkohol, wurden mit einer Lösung von 1 g salzsaurem Semicarbazid und der zur Umsetzung nöthigen Menge Natriumacetats zwei Stunden am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Dabei färbt sich die Flüssigkeit intensiv grün. Verdünnt man vorsichtig mit Wasser, so scheiden sich alsbald gefärbte Krystalle aus, die durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol farblos erhalten werden können.

Das Semicarbazon ist unlöslich in Wasser, Lignoïn, Benzol und Chloroform, wenig löslich in Aether, besser noch in Eisessig und heissem Alkohol. Von concentrirter Schwefelsäure und verdünnter Natronlauge wird es mit gelber Farbe aufgenommen; sein Zersetzungspunkt liegt bei ca. 220°.

0.1350 g Sbst.: 0.3110 g CO₂, 0.0635 g H₂O. — 0.0760 g Sbst.: 11.6 ccm N (21°, 748 mm).

C₁₇H₁₆O₃N₄. Ber. C 62.96, H 4.94, N 17.28.
Gef. » 62.83, » 5.23, » 17.09.

Isonitroso-phenylacetylacetophenon-monoxim.

4 g des Isonitrosodiketons wurden in 100 ccm Alkohol gelöst, 1.5 g salzsaures Hydroxylamin, versetzt mit der zum Abstumpfen der Salzsäure nöthigen Menge Natriumacetat, in concentrirter Lösung hinzugethan und das Gemisch 3 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich die neue Substanz zunächst meistens als Oel aus, das indessen nach längerem Stehen krystallinisch wird. Löst man den Krystallkuchen in verdünntem, siedendem Alkohol, versetzt mit etwas Thierkohle (Kablbaum), kocht noch 10 Minuten, filtrirt und lässt langsam erkalten, so erhält man das Isonitroso-phenylacetylacetophenon-monoxim in farblosen Prismen, die unter lebhafter Zersetzung bei 167° schmelzen.

Es ist unlöslich in Wasser und Ligroin, leicht löslich in den anderen, gebräuchlichen, organischen Solventien und in verdünnter Natronlauge. Dem Tageslicht ausgesetzt, färbt sich die Verbindung nach einiger Zeit schwach violett.

0.1017 g Sbst.: 0.2535 g CO₂, 0.0475 g H₂O. — 0.0885 g Sbst.: 8 ccm N (17°, 742 mm). — 0.0865 g Sbst.: 7.7 ccm N (17°, 730 mm).

C₁₆H₁₄O₃N₂. Ber. C 68.09, H 4.96, N 9.93.

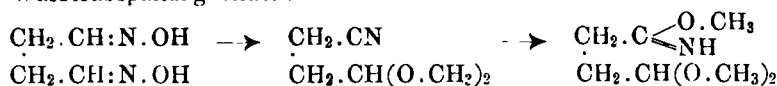
Gef. » 67.98, » 5.19, » 10.24, 9.90.

226. C. Harries: Ueber den Succindialdehyd.

[Aus dem I. Berliner Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 15. Mai 1901.)

Auf der Naturforscherversammlung zu Aachen¹⁾ habe ich mitgetheilt, wie man von dem Succindialdoxim, welches nach den grundlegenden Untersuchungen von Ciamician und Dennstedt²⁾ aus Hydroxylamin und Pyrrol entsteht, zum Succintetramethylacetal gelangen kann. Dasselbe wird gewonnen durch Einwirkung von methylalkoholischer Salzsäure auf das Dialdoxim unter Austritt von Hydroxylamin. Hauptproducte dieser Reaction sind aber Nitrilderivate, welche sich vornehmlich aus der einen Aldoximgruppe durch Wasserabspaltung bilden:



Dieselben gehen beim Stehen mit Methylalkohol und Salzsäure in Imidoäther über. Obwohl die Isolirung des Succintetramethylacetals nach dieser Methode langwierig war, lehrte sie mich doch die:

¹⁾ Ref. Chem.-Ztg. 1900, 857. ²⁾ Diese Berichte 17, 533 [1884].