

Form von grossen, prachtvoll seidenglänzenden Krystalltafeln aus. Die Base wurde durch einmaliges Umkristallisiren aus heissem Wasser gereinigt.

Das Phenyl- β -Aethyl- α -Picoly1-Alkin, $C_{15}H_{17}NO$, ist ein weisser, sehr schön krystallisirter Körper vom Schmp. 88° ; er löst sich leicht in Alkohol und Aceton, schwerer in Aether und in heissem Wasser, in kaltem Wasser ist er unlöslich.

0.1403 g Sbst.: 0.4085 g CO_2 , 0.0934 g H_2O . — 0.1688 g Sbst.: 9.1 ccm N (15° , 754 mm).

$C_{15}H_{17}NO$. Ber. C 79.29, H 7.49, N 6.17.

Gef. \triangleright 79.40, \triangleright 7.39, \triangleright 6.30.

Das Golddoppelsalz, $C_{15}H_{17}NO \cdot HCl \cdot AuCl_3$, fällt als gelber Niederschlag aus, wenn man die salzaure Lösung der Base mit Goldchlorid versetzt. Es bildet schöne, grosse Krystalle, die bei 111° schmelzen und sich leicht in Alkohol, sowie in salzsäurehaltigem Wasser lösen.

0.1499 g Sbst.: 0.0524 g Au.

$C_{15}H_{17}NO \cdot HCl \cdot AuCl_3$. Ber. Au 34.8. Gef. Au 34.9.

Das Platin doppelsalz, $(C_{15}H_{17}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$, ist ein dunkelgelber, gut krystallisirter Körper.

0.1833 g Sbst.: 0.0419 g Pt.

$(C_{15}H_{17}NO \cdot HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 22.6. Gef. Pt 22.8.

295. H. Korten und R. Scholl: Ueber α -Halogenacetophenonoxime.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Techn. Hochschule zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 10. Juni 1901.)

Die durch Versuche begründet und befestigt gewesene Anschauung, das α -Halogenketone mit der Gruppe $.CO.CHCl.$ durch Hydroxylamin, nach einem der Osazonbildung aus Ketosen und Phenylhydrazin entsprechenden Vorgange, ohne nachweisbare Zwischenprodukte in Glyoxime verwandelt würden¹⁾,



ist für die Verbindungen der Fettreihe durch Scholl und Mathaiopoulos²⁾ widerlegt worden, welche zeigten, dass unter geeigneten Bedingungen hierbei in glatter Reaction die α -Halogenketoxime

¹⁾ Schramm, diese Berichte **16**, 2183 [1883], Strassmann, diese Berichte **22**, 419 [1889], Hantzsch und Wild, Ann. d. Chem. **289**, 285 u. 292 [1896].

²⁾ Diese Berichte **29**, 1550 [1896].

$R_1.C(:N.OH).CHCl.R_2$ entstehen. Im Folgenden soll gezeigt werden, dass auch in der aromatischen Reihe, entgegen den Beobachtungen von Schramm und Strassmann (a. a. O.), diese primären Einwirkungsproducte leicht gefasst werden können, wenn man nur die Oximierung nicht in neutraler oder alkalischer, sondern in mineralsaurer Lösung und bei gewöhnlicher Temperatur sich vollziehen lässt.

Die auf diesem Wege aus ω -Halogenacetophenon erhaltenen aromatischen α -Halogenketoxime sind Körper von grosser Krystallisationsfähigkeit, die der Synphenylreihe angehören. Beim Oximiren in alkalischer Lösung lassen sich neben den Glyoximen als Hauptproducten auch die Antiphenylketoxime, aber nur in sehr geringer Menge, erhalten.

Das aliphatisch gebundene Halogen dieser Verbindungen ist sehr reactionsfähig gegen Alkalien und Ammoniak. Durch Letzteres werden sie leicht schon bei gewöhnlicher Temperatur in tertiäre Amine verwandelt, welche, soweit sich aus unseren Versuchen in dieser Richtung entnehmen lässt, bei der Einwirkung von alkoholischer Salzsäure unter theilweiser Entoximirung und darauffolgender Wasserspaltung in Paroxazinderivate übergehen.

I. ω -Monochloracetophenonoxim.

ω -Monochloracetophenon.

Die von Gautier¹⁾ gegebene Vorschrift für ω -Chloracetophenon — langsames Einleiten von Chlor bei hellem Tageslichte und unter Kühlung in eine Schwefelkohlenstofflösung von Acetophenon — hat den Uebelstand, dass selbst bei langsamem Einleiten des Chlors der Punkt der verlangten Gewichtszunahme in Folge der Löslichkeit des Chlorwasserstoffs in Schwefelkohlenstoff und der Flüchtigkeit des Letzteren schwer zu treffen ist, und deshalb in der Regel ein öliges Reactionsproduct erhalten wird, dessen Verarbeitung durch die unausstehliche Wirkung seiner Dämpfe auf die Augen recht mühsam ist. Wir haben das ω -Chloracetophenon nach folgendem bequemeren Verfahren gewonnen.

In einer grossen Waschflasche oder einem mit doppelt durchbohrtem Pfropfen verschlossenen Cylinderglase, deren Gasableitungsröhr über der Wasseroberfläche eines nebenstehenden wasserbeschickten Kölbens mündet, werden 20 g Acetophenon — mehr auf einmal anzuwenden, ist für einen glatten Verlauf nicht empfehlenswerth — in 100 g Eisessig gelöst, das Ganze auf einem Brette auf der Waage tarirt, und nun, bei warmem Wetter zweckmässig unter Kühlung,

¹⁾ Ann. d. Chimie et de Phys. [6] 14, 379 [1888]; vgl. auch das Verfahren von Collet, Bull. soc. chim. [3] 17, 506 [1897] aus Benzol, Chloracetylchlorid und Aluminiumchlorid.

Chlor in raschem Strome bis zur geforderten Gewichtszunahme eingeleitet und die Flüssigkeit sodann, falls sie noch unverbrauchtes Chlor enthält, bis zur Farblosigkeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Der entweichende Chlorwasserstoff wird von dem vorgelegten Wasser aufgenommen. Im zerstreuten Tageslichte ist die ganze Reaction in 10—12, bei bedecktem Himmel in 15—20 Minuten beendet.

Die farblose Lösung wird sofort in viel Eiswasser gegossen, wobei sich das ω -Chloracetophenon als rasch erstarrendes Oel abscheidet. Die Krystalle werden durch Absaugen von kleinen Mengen Oel befreit und bis zum Schmelzpunkt 58—59° aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Aus der Siede-Fraction 245—255° der ölichen Filtrate lässt sich bei starker Abkühlung noch etwas Chlorketon gewinnen, sodass mit Leichtigkeit eine dem angewandten Acetophenon gleiche Menge reines ω -Chloracetophenon erhalten werden kann.



ω -Chloracetophenon (1 Mol.) und salzaures Hydroxylamin (3 Mol.) werden mit Hülfe von wenig Methylalkohol und Wasser zu einer homogenen Flüssigkeit vereinigt und diese bei gewöhnlicher Temperatur über Nacht stehen gelassen. Das gebildete Oxim wird durch Zusatz von Wasser ausgefällt und zeigt roh den Schmp. 86—88°, nach wiederholtem Umkrystallisiren aus Schwefelkohlenstoff den Schmp. 88.5—89°. Die Ausbeute an Reiproduct ist gleich der Menge des angewandten Ketons.

$\text{C}_8\text{H}_8\text{ONCl. Ber. C 56.63, H 4.7, N 8.26, Cl 20.94.}$

$\text{Gef. } \gg 56.46, \gg 4.8, \gg 8.12, \gg 12.00.$

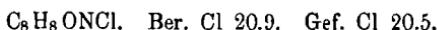
Da sich das Oxim, wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt, unter plötzlicher Gasentwickelung zersetzt, wurde es für die Elementaranalyse mit Bleichromat gemischt. Dabei wurden bei etwa 20 Verbrennungen die verschiedensten Werthe für Kohlenstoff, mitunter zu viel, in der Regel aber viel zu wenig gefunden. Das Zuviel erklärt sich dadurch, dass bekanntlich beim Verbrennen von mit Bleichromat gemischten stickstoffhaltigen Substanzen besonders leicht Stickstoffoxyde entstehen, in grösserer Menge als bei Anwendung von Kupferoxyd¹⁾; für das häufigere Zuwenig an Kohlendioxyd haben wir lange keine Erklärung gefunden. Da aber die Fehler in die üblichen Grenzen zurückgingen, sobald wir, bei im Uebrigen gleicher Anordnung — vorgelegtem körnigem Bleichromat und langer Kupferspirale — die Substanz statt mit Bleichromat, mit Kupferoxyd gemischt verbrannten, so muss als Ursache des ursprünglichen Misserfolges gelten, dass das

¹⁾ Fresenius, quantit. Analyse, 6. Aufl. 2, 47.

aus der Mischung der Substanz mit Bleichromat gebildete Chlorble in geschmolzenem Zustande den abgeschiedenen Kohlenstoff umhüllte und ihn dadurch der weiteren Verbrennung entzog. Aehnliche Beobachtungen hat Gorup-Besanez¹⁾ beim Verbrennen des Dibromtyrosins gemacht.

Die Dämpfe des ω -Chloracetophenonoxims sind für die Augen unerträglich. In festem Zustande oder in Lösung auf die Haut gebracht, verursacht es nach einiger Zeit ein lange anhaltendes, brennendes Gefühl. Alkalosalze haben wir in Folge der grossen Reactionsfähigkeit des Chlors nicht erhalten können.

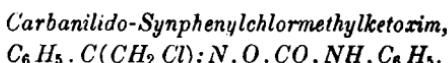
Configurationsbestimmung. 5 g reines Oxim vom Schmp. 88.5—89° würden nach der von Hantzsch²⁾ für die Configurationsbestimmung asymmetrischer Oxime benutzten Beckmann'schen Umlagerung in absolut-ätherischer Lösung mit Phosphorpentachlorid behandelt und das Reactionsproduct mit Wasser zersetzt. Die aus der Aetherschicht gewonnene Verbindung zeigte nach zweimaligem Umkristallisiren aus heissem Wasser Chlorgehalt und Schmp. 134.5° des Chloracetanilids.



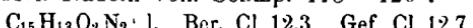
Aus dieser Umwandlung,



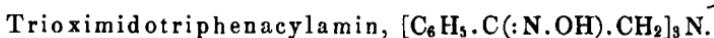
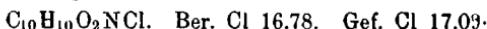
ergibt sich für das Oxim vom Schmp. 88.5—89° die Configuration des *Synphenylchlormethylketoxims*.



Wurde durch Eindunsten einer benzolischen Lösung von 1 g Oxim und 0.7 g Phenylisocyanat erhalten. Es krystallisiert aus Ligroin in farblosen Nadeln vom Schmp. 118—120°.



Acetyl-Synphenylchlormethylketoxim, $\text{C}_6\text{H}_5. \text{C}(\text{CH}_2\text{Cl}): \text{N.O.CO.CH}_3$, erhalten durch Eindunsten einer Lösung des Oxims in wenig Essigsäureanhydrid im Vacuum, krystallisiert aus heissem Ligroin in Nadeln vom Schmp. 67—68°.



ω -Chloracetophenon geht mit wässrigem Ammoniak in sogen. Isoindol, d. i. α - γ -Diphenylpyrazin³⁾), beim Einleiten von Ammoniakgas

¹⁾ Zeitschr. für analyt. Chem. 1, 438 [1862].

²⁾ Diese Berichte 23, 2325, 2776 [1890].

³⁾ Städel und Rügheimer, diese Berichte 9, 563 [1876].

in seite ätherische Lösung in zwei isomere Chlordiphenacyle über¹⁾. ω -Chloracetophenonoxim zeigt ein ganz anderes Verhalten. Es liefert mit Ammoniak unter allen Bedingungen Trioximidotriphenacylamin, ein Analogon des von Matthaiopoulos²⁾ aus Monochloracetoxim und Ammoniak erhaltenen Trioximidotriacetylamin.

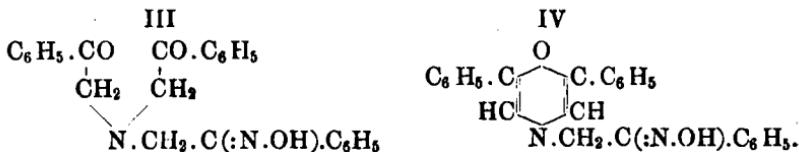


Das beim Uebergießen des fein gepulverten Oxims mit concentrirtem Ammoniak schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen entstehende oder beim Einleiten von Ammoniakgas in die ätherische Lösung des Oxims gefallte, durch Wasser vom Salmiak befreite, pulvriges, scheinbar amorphe Trioximidotriphenacylamin ist so gut wie rein. In Wasser und den gebräuchlichen organischen Mitteln ist es so gut wie unlöslich, ausgenommen Eisessig und Nitrobenzol, aus denen es sich aber nur mit grossen Verlusten umkrystallisiren lässt. Man kann es indessen direct in glänzenden Krystallblättchen erhalten, wenn man die alkoholische Lösung des Oxims mit concentrirtem wässrigem Ammoniak versetzt. Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 222°, ist leicht löslich in Natronlauge und wird daraus durch verdünnte Säuren wieder gefällt.

$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{N}_4$. Ber. C 69.2, H 5.7, N 13.4.
Gef. » 68.4, » 5.9, » 13.2.

Bei der Einwirkung von heißer concentrirter Salzsäure auf Trioximidotriphenacylamin entstehen nebeneinander ein farbloses (I) und ein gelbes (II) Chlorhydrat von der Zusammensetzung

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_2$ (I) und $\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$ (II),
die wir nicht eingehend untersucht haben.

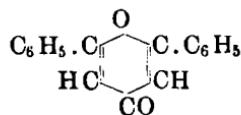


Ob die Beziehungen der Basen (III und IV) dieser beiden Salze zu einander in diesen Formeln den richtigen Ausdruck finden, können wir nicht mit Sicherheit behaupten. Wenigstens ist es uns nicht gelungen, das farblose Salz (I) durch Wasserabspaltung in das gelbe (II) zu verwandeln. Letzteres wäre das erste bekannte Derivat des nicht hydrirten Paroxazins und zu bezeichnen als Oxim des N -Phenacyl- α,α -diphenylparoxazins. Die Fluorescenz der alkoholischen Lösung der zuge-

¹⁾ Dieselben, diese Berichte 9, 1760 [1876]. Paal und Stern, diese Berichte 32, 530 [1899].

²⁾ Diese Berichte 31, 2396 [1898].

hörigen Base ist geeignet, die Auffassung zu stützen, da sie an dieselbe Erscheinung bei dem analog constituirten Diphenylpyron



erinnert.

Zur Darstellung der beiden Salze wurde das Trioximidotriphenacylamin mit Alkohol übergossen und concentrirte Salzsäure bis zur Lösung hinzugefügt. Beim darauffolgenden Erwärmen auf dem Wasserbade färbt sich die Lösung gelb und erstarrt nach etwa 15 Minuten zu einem Brei von glänzenden Krallschüppchen des farblosen Salzes, während das gelbe Salz in Lösung bleibt.

a. Farbloses Salz, $\text{C}_{24}\text{H}_{22}\text{O}_3\text{N}_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$.

Das auf dem Filter gesammelte, mit Alkohol und Aether gewaschene Salz krystallisiert aus heissem Eisessig in glänzenden weissen Blättchen vom Schmp. 242°.

$\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}_2$. Ber. C 60.39, H 5.45, N 5.9, Cl 14.9.
Gef. » 60.63, » 5.64, » 6.2, » 15.3.

Seine Lösung in concentrirter Schwefelsäure färbt sich beim Erhitzen dunkelblau, wird bei Wasserzusatz nach dem Erkalten erst violet, dann rosa, schliesslich farblos und scheidet dann beim Stehen farblose Nadelchen, wahrscheinlich eines Sulfates, aus.

Die aus dem Chlorhydrat freigemachte Base krystallisiert aus verdünntem Alkohol in gelblichen Nadeln vom Schmp. 92°.

b. Das gelbe Salz, $\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$,

ist in dem alkoholisch-salzauren Filtrate des weissen Salzes, neben dem durch Entoximirung entstandenen Hydroxylamin, enthalten. Die Flüssigkeit wird auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, der Rückstand mit siedendem Chloroform ausgezogen und der glasig erstarrte Verdampfungsrückstand des Chloroforms durch wiederholtes Umkrystallisiren aus wenig heissem Alkohol gereinigt. Das Salz bildet gelbe Kräuselchen, die unter Zersetzung bei 208° schmelzen, löst sich in den gebräuchlichen organischen Mitteln, ausgenommen Aether und Ligroin, und giebt mit concentrirter Schwefelsäure beim Erwärmen eine rothgelbe Lösung.

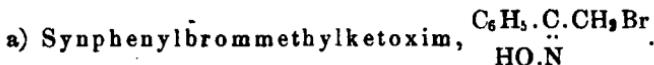
$\text{C}_{24}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}_2\text{Cl}$. Ber. C 71.2, H 5.2, N 6.9, Cl 8.7.
Gef. » 71.24, 71.48, » 5.4, 5.2, » 6.51, » 8.47.

Die aus dem Salz abgeschiedene freie Base bildet, durch Ausfällen aus benzolischer Lösung mit Ligroin oder durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol gereinigt, gelbrothe Kräuselchen vom Schmp. 191° und zeigt in verdünnter alkoholischer Lösung gelbrothe

Fluorescenz, färbt auch in dieser Lösung die thierische Faser mit gelbrother Farbe.

II. ω -Bromacetophenonoxim, $C_6H_5.C(:N.OH).CH_2Br$.

Dieses Oxim wurde in zwei raumisomeren Formen erhalten, als Synphenyl-Verbindung beim Oximiren in saurer, als Antiphenyl-Verbindung in sehr geringen Mengen beim Oximiren in alkalischer Lösung.



ω -Bromacetophenon¹⁾ (1 Mol.) und salzaures Hydroxylamin (3 Mol.) werden durch wenig Methylalkohol und Wasser in homogene Lösung gebracht, die Flüssigkeit 5 Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und das Oxim durch Wasser ausgefällt. Aus heissem Schwefelkohlenstoff krystallisiert es in derben würfelförmigen Individuen vom Schmp. 92°, aus Ligroin in langen Nadeln vom selben Schmp., die sich in der Mutterlauge in kurzer Zeit in die derben Würfel verwandeln.

C_6H_5ONBr . Ber. C 44.86, H 3.7, N 6.54, Br 37.38.
Gef. » 45.23, » 4.1, » 6.72, » 37.51.

Bei der Verbrennung wurden dieselben Wahrnehmungen gemacht wie beim ω -Chloracetophenonoxim.

Die Krystalle vom Schmp. 92° sind, obwohl sich Letzterer auch bei wiederholtem Umkrystallisiren des Körpers aus Schwefelkohlenstoff oder Ligroin kaum merkbar verändert, keine einheitliche Verbindung, sondern

¹⁾ In dem von der Firma Dr. König in Leipzig-Plagwitz bezogenen ω -Bromacetophenon, das zu den ersten Oximirungsversuchen benutzt worden war, haben wir einen in verdünntem Alkohol schwerer als das Keton löslichen, aus Eisessig in gelben Prismen krystallisirenden Körper vom Schmp. 134° und der Zusammensetzung $C_{16}H_9Br_3$ aufgefunden.

$C_{16}H_9Br_3$. Ber. C 43.54, H 2.04, Br 54.42.
Gef. » 43.78, » 2.50, » 54.52.

Molekulargewicht nach der Gefriermethode in Benzollösung:
 $C_{16}H_9Br_3$. Ber. 441. Gef. 391.

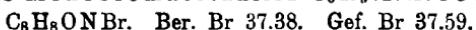
Die Firma theilte uns auf Befragen mit, dass ihr Präparat nach dem, später auch von uns benutzten, Möhlau'schen Verfahren (Diese Berichte 15, 2464 [1882]) gewonnen sei. Die Verbindung stand uns nur in kleiner Menge zur Verfügung und konnte nicht wieder erhalten werden. Es ist denkbar, dass bei der Bromirung des Acetophenons, neben ω -Bromacetophenon, in kleiner Menge ein gleichzeitig im Kern bromirtes Product $Br.C_6H_4.CO.CH_2Br$ entstanden war, und dass diese beiden miteinander unter Austritt von Wasser in Reaction getreten waren:



In diesem Falle hätte man es vielleicht mit einem entfernten Verwandten der Liebermann'schen Truxillsäuren zu thun.

ein Gemisch der beiden isomeren Oxime, in welchem die Synverbindung soweit überwiegt, dass bei der Configurationsbestimmung nur ein einziges Säureamid isolirt werden konnte. Die reine Synverbindung kry-stallisiert aus dem alkoholisch-wässrigen Filtrate des Productes vom Schmp. 92° nach mehreren Tagen in sehr kleiner Menge aus und zeigt, aus Ligroin krystallisiert, den Schmp. 89.5°. Sie ist, ausgenommen Ligroin, leicht löslich in den gebräuchlichen organischen Mitteln. In den geringsten Mengen, namentlich in Lösung, auf die Haut ge-bracht, verursacht sie nach einiger Zeit ein brennendes Gefühl; ihre Dämpfe sind für die Augen unerträglich.

Configurationsbestimmung. Das Oxim vom Schmp. 92° wurde in bekannter Weise in ätherischer Lösung mit Phosphorpentachlorid und hierauf mit Wasser behandelt. Das aus der ätherischen Schicht gewonnene, durch Umkristallisiren aus heißem Wasser gereinigte Reactionsproduct erwies sich durch Schmelzpunkt (130—131°) und Chlorgehalt als Monobromacetanilid $C_6H_5.NH.CO.CH_3.Br$.



Das Oxim vom Schmp. 92, bezw. 89.5° ist damit als Synphenylbrommethylketoxim gekennzeichnet.

Carbanilido-Synphenylbrommethylketoxim,



wurde aus dem Oxim vom Schmp. 92° und Phenylcyanat wie die entsprechende Chlorverbindung dargestellt; es krystallisiert aus einem gleichtheiligen Benzol-Ligroin-Gemisch in seidenglänzenden Nadeln vom Schmp. 120—121°.



Acetyl-Synphenylbrommethylketoxim, $C_6H_5 \cdot C(CH_2Br) : N.O.CO.CH_3$, wurde aus dem Oxim vom Schmp. 92° und Essigsäureanhydrid gewonnen und zeigt nach wiederholtem Umkristallisieren aus einem Benzol-Ligroin-Gemisch den Schmp. 74–75°.

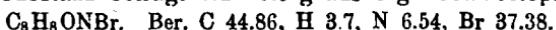


Bei der Einwirkung von Ammoniak auf ω -Bromacetophenonoxim in ätherischer Lösung entsteht dasselbe Trioximidotriphenacylamin [$C_6H_5 \cdot C(:N.OH) \cdot CH_2)_3 N$] vom Schmp. 222°, wie aus ω -Chloracetophenonoxim.

Das Antiphenyloxim ist schwerer löslich als das Synisomere, fällt daher aus der methylalkoholischen oder benzolischen Lösung des rohen Synoxims vom Schmp. 92° bei vorsichtigem Zusatz von Wasser bzw. von Ligroin zuerst aus und kann, wenn man mit der gefällten Menge denselben Vorgang etwa 10-mal wiederholt oder wenn man das rohe Oxim 10–20-mal aus viel tiefsiedendem Ligroin umkry-

stallisiert, in kleiner Menge rein erhalten werden. Es bildet nadelförmige Krystalle vom Schmp. 96.5—97°.

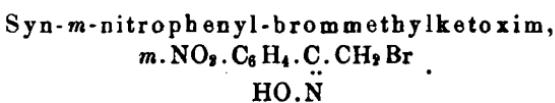
In etwas grösserer Menge wird es beim Oximiren des ω -Bromacetophenons in alkalischer Lösung erhalten. 5 g (1 Mol.) ω -Bromacetophenon wurden in wenig Aethylalkohol mit einer concentrirten wässrigen Lösung von 1.75 g (1 Mol.) salzaurem Hydroxylamin und einer solchen von 0.58 g (1 At.) Natrium in 12 g Aethylalkohol vermischt. Nach 24 Stunden wurde die Flüssigkeit mit Aether und Wasser durchgeschüttelt und die getrocknete Aetherlösung im Vacuum eingedunstet, wobei eine gelbrothe halbfeste Masse zurückblieb. Diese wurde auf Thon gestrichen, der feste Rückstand mit kaltem Chloroform ausgezogen, wobei Phenylglyoxim ungelöst zurückblieb, und der Verdampfungsrückstand des Chloroforms in wenig Aether aufgenommen. Die Aetherlösung enthält das Antiphenylbrommethylketoxim; ungelöst bleibt ein Körper, der roh bei etwa 200° unter plötzlicher Zersetzung schmilzt und offenbar identisch ist mit dem vom Scholl¹⁾ aus Isonitrosoacetophenon und salzaurem Hydroxylamin erhaltenen 1-Phenyl-3-oximidobenzyl-2-isoxazolonoxim, $C_{16}H_{13}O_3N_3$. Das aus der Aetherlösung gewonnene Antiphenyloxim wurde bis zum Schmp. 96.5—97° aus viel tiefesiedendem Ligroin umkristallisiert. Es zersetzt sich bei längerem Aufbewahren unter Gelbfärbung. Die Ausbeute an reiner Substanz beträgt 0.4—0.5 g aus 5 g Bromacetophenon.



Gef. » 45.40, » 4.7, » 7.20, » 37.62.

III. *m*-Nitro- ω -bromacetophenonoxim, $m.NO_2.C_6H_4.C(:N.OH).CH_2Br.$

Das von Hunnius²⁾ durch Nitrieren von ω -Bromacetophenon erhaltene *m*-Nitro- ω -bromacetophenon haben wir durch Bromiren von *m*-Nitroacetophenon, das uns gerade zur Verfügung stand, in Eisessiglösung nach dem Möhlau'schen Verfahren³⁾ für die Bromirung des Acetophenons dargestellt. Wir erhielten aus 50 g *m*-Nitroacetophenon 48 g reines Bromderivat vom Schmp. 96°.

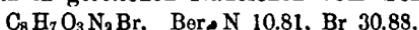


Das Oxim entsteht durch 5—6-stündiges Stehenlassen einer homogenen Mischung von 10 g (1 Mol.) Keton in Methylalkohol mit 8.5 g (3 Mol.) salzaurem Hydroxylamin in wenig Wasser. Man fällt es durch Wasser aus, löst es in heissem Benzol, fügt heisses Ligroin

¹⁾ Diese Berichte 30, 1287 [1897]. ²⁾ Diese Berichte 10, 228 [1877].

³⁾ Diese Berichte 15, 2464 [1882].

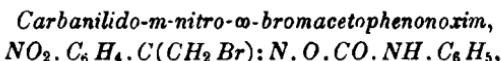
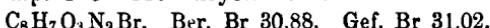
bis zur beginnenden Trübung hinzu und lässt langsam erkalten. Es krystallisiert dann in gelblichen Nadelchen vom Schmp. 126.5—127°.



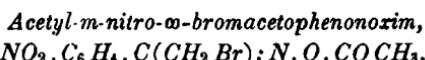
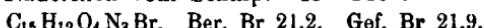
Gef. » 10.69, » 31.30.

Es ist viel beständiger als die nicht nitrirten Derivate, auch fehlen ihm die schmerzhafte Wirkung auf die Haut und die thränenreizende der Dämpfe fast ganz.

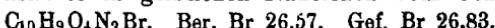
Durch Behandeln der absolut ätherischen Lösung des Oxims mit Phosphorpentachlorid und darauf mit Wasser nach bekanntem Verfahren erhielten wir *m*-Nitrobromacetanilid, $\text{m.NO}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{NH.CO.CH}_2\text{Br}$, das aus heissem Wasser in hellgelben glänzenden Blättchen vom Schmp. 118—119° krystallisiert.



wurde aus *m*-Nitro- ω -bromacetophenonoxim und Phenylcyanat gewonnen. Es krystallisiert aus einem heissen Benzol-Ligroin-Gemisch in gelblichen Nadelchen vom Schmp. 145—146°.



wurde beim Eindunsten einer Lösung des Oxims in wenig Essigsäureanhydrid als Syrup erhalten, der nach mehrtägigem Stehen im Vacuum erstarrte. Aus einem heissen Gemisch von Benzol mit Ligroin krystallisiert es in gelblichen Nadelchen vom Schmp. 64—65°.



296. A. Schöfer: Einige Beobachtungen über das Propyl-pseudonitrol und das symm. Tetramethyldinitrosoxymethan. [Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Karlsruhe.]

(Eingegangen am 10. Juni 1901.)

Durch die in den letzten Jahren von Piloty aufgefundenen Methoden zur Darstellung aliphatischer Nitrosokörper¹⁾ ist die Zahl dieser Verbindungen bedeutend gewachsen. Gleichzeitig hat die von v. Baeyer²⁾ vorausgesehene und von Piloty ausgeführte Darstellung der secundären Bromnitrosokörper $>\text{C}=\text{NO}_{\text{Br}}$, die ursprünglich von

¹⁾ Diese Berichte 29, 1559 [1896]; 31, 221, 445, 1878 [1898].

²⁾ Diese Berichte 28, 650 [1895].