

lassen, dann abgehoben, mit Wasser gewaschen, etwas eingedampft und im Kölbchen, welches mit Papier bedeckt war, stehen gelassen. Allmählich erfolgte dann die Krystallisation. Die Substanz ist mäßig schwer mit schwach gelber Farbe löslich in heißem Alkohol und Äther, leicht in heißem Benzol, Aceton und Essigester. Aus Benzol erhält man auf Zugabe von Ligroin schwach gelbe, büschelig vereinigte Nadeln vom Schmp. 172—173°; sie lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure mit lebhaft gelber Farbe.

0.1180 g Sbst.: 0.3382 g CO₂, 0.0480 g H₂O. — 0.0805 g Sbst.: 2.25 ccm N (19°, 756 mm).

C₂₉H₁₉O₄N. Ber. C 78.20, H 4.27, N 3.15.
Gef. » 78.17, » 4.55, » 3.18.

o-Azoxy-phenylessigsäure.

Die Reduktion der *o*-Nitro-phenylessigsäure mit Natronlauge und Eisenvitriol erfolgt schon bei 50—60°. Wird das Filtrat mit Essigsäure angesäuert, so scheidet sich beim Stehen die Azoxyphenylessigsäure ab und wird aus absolutem Alkohol in schwach gelbstichigen Nadeln erhalten, welche die Eigenschaft zeigen, die Reissert angegeben hat (Schmp. 250—251°). Aus dem Filtrat krystallisiert nach dem Eindampfen wenig Oxindol aus.

0.1784 g Sbst.: 0.3965 g CO₂, 0.0720 g H₂O. — 0.1492 g Sbst.: 11.45 ccm N (17°, 752 mm).

C₁₆H₁₄O₅N₂. Ber. C 61.10, H 4.49, N 8.93.
Gef. » 60.62, » 4.52, » 8.77.

295. Oskar Widman: Über die Einwirkung von Hydroxylamin und Hydrazin auf das Benzoyl-phenyl-oxidoäthan.

(Eingegangen am 21. Oktober 1916.)

Im Anfange dieses Jahres habe ich über eine Methode, das Benzoyl-phenyl-oxidoäthan darzustellen, und über die Einwirkung von Hydroxylamin und Hydrazin auf diese Verbindung berichtet¹⁾. Die dabei erhaltenen Derivate hatten die für normale Oxime und Hydrazone berechnete Zusammensetzung und wurden auch als solche bis auf weiteres aufgefaßt.

Die Untersuchung ist nun im hiesigen Laboratorium von den HHrn. S. Bodfors und H. Jörlander²⁾ auf andere, nach derselben

¹⁾ B. 49, 477 [1916].

²⁾ Siehe die beiden folgenden Mitteilungen.

Methode dargestellte Oxidverbindungen ausgedehnt worden. Namentlich hat der letztgenannte die Hydroxylamin- und Hydrazin-Derivate vom Anisoyl-phenyl-oxidoäthan und dessen Chlorhydrinen eingehend untersucht. Von besonderer Bedeutung war dabei das Studium der Derivate der von ihm erhaltenen zwei Chlorhydrinen. Es hat in der Tat zu einer unerwarteten Auffassung von der Konstitution der fraglichen Verbindungen geführt.

Ich selbst hatte nur ein Chlorhydrin, und zwar durch Behandeln der Oxidverbindung mit Chlorwasserstoff erhalten. Durch Austausch von Chlorwasserstoff gegen Acetylchlorid hat Jörländer jedoch noch ein zweites Chlorhydrin bekommen. Versuche, ein entsprechendes Benzoylderivat darzustellen, scheiterten an der Unkrystallisierbarkeit des Produkts. Die Beobachtungen in der Anisoylreihe sind jedoch geeignet, ein neues Licht über die von mir beschriebenen Verbindungen zu verbreiten, da es keinem Zweifel unterliegt, daß die Reaktionen in den beiden Reihen analog verlaufen.

Ich habe in meiner früheren Mitteilung drei »Oxime« beschrieben:

ein bei 169—169.5° schmelzendes, in Nadeln krystallisierendes » α -Oxim«,

ein bei 161° schmelzendes, auch in Nadeln krystallisierendes » β -Oxim« und

ein bei etwa 148—149° schmelzendes, in sechsseitigen Nadeln auftretendes » γ -Oxim«, das bei Umkrystallisationen aus Alkohol unter Sinken des Schmelzpunkts (» δ -Oxim?«) leicht verändert wird.

Die beiden ersten sind gegen Einwirkung von verdünnten Mineralsäuren beständig, das letzte geht schon bei Anwesenheit einer Spur von Chlorwasserstoff in das » α -Oxim« über.

Noch ein mit diesen isomeres Hydroxylamin-Derivat ist nunmehr aufgefunden worden. Es entsteht, wenn man das Chlorhydrin des Benzoyl-phenyl-oxidoäthans mit überschüssigem Hydroxylamin-Chlorhydrat in alkoholischer Lösung 3 Stunden kocht. Die Verbindung ist in Alkohol ziemlich leicht löslich und krystallisiert in farblosen, bei 173° schmelzenden Blättern.

3.371 mg Sbst. (nach Pregl): 9.312 mg CO₂, 1.770 mg H₂O.

C₁₅H₁₃O₂N (239.11). Ber. C 75.28, H 5.48.

Gef. » 75.34, » 5.88.

Wird die Verbindung mit Essigsäureanhydrid nach Zusatz von einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure einige Minuten gekocht, so erhält man einen unscharf bei ca. 100° schmelzenden Körper, der nach mehreren Umkrystallisationen aus Alkohol in bei 141° schmel-

zende Blätter übergeht. Die Mischprobe zeigt Identität mit dem Diphenyl-isoxazol. Wahrscheinlich bildet sich zuerst ein Acetyl-derivat, das jedoch leicht Essigsäure verliert.

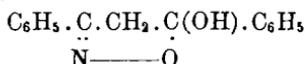
Zum Vergleich wurde das » α -Oxim« in ähnlicher Weise mit Essigsäure-anhydrid behandelt. Dabei entstand leicht ein völlig beständiges Acetylderivat, das in Alkohol ziemlich schwer, in Benzol und Eisessig leicht löslich ist, in farblosen Blättern krystallisiert und bei 175—176° schmilzt.

0.2100 g Sbst.: 0.5609 g CO₂, 0.1014 g H₂O.

C₁₇H₁₅O₃N (281.13). Ber. C 72.56, H 5.38.

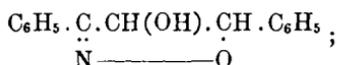
Gef. » 72.84, » 5.40.

Das schon beschriebene Chlorhydrin des Benzoyl-phenyl-oxidoäthans, das von Natriumäthylat wieder in die Oxidverbindung übergeführt wird und auch in allen übrigen Verhältnissen mit dem von Jörlander in der folgenden Mitteilung beschriebenen α -Phenyl- γ -anisyl- γ -keto- α -oxy- β -chlor-propan übereinstimmt, muß nach seinen Schlußfolgerungen ein α, γ -Diphenyl- γ -keto- α -oxy- β -chlor-propan, C₆H₅.CO.CHCl.CH(OH).C₆H₅, sein. Demnach ist auch das letztbeschriebene Hydroxylaminderivat als ein 3.5-Diphenyl-5-oxy-4.5-dihydro-isoxazol,



aufzufassen.

Was die übrigen Isomeren betrifft, so ist das stabile » α -Oxim« in allen Beziehungen mit der entsprechenden, bei 150° schmelzenden Anisoylverbindung analog und besitzt nach den bei den Anisoylverbindungen gewonnenen Ergebnissen unzweifelhaft die Konstitution:



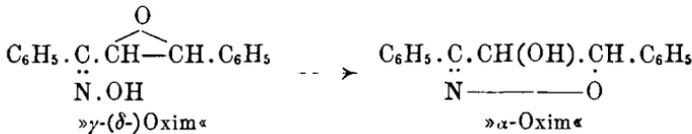
d. h. es ist ein 3.5-Diphenyl-4-oxy-4.5-dihydro-isoxazol.

Das » γ -Oxim« verhält sich gegen Alkalilauge eigentümlich. Schüttelt man die fein zerriebene feste Substanz einige Augenblicke mit kalter, wäßriger Kalilauge, so bleibt die Flüssigkeit zunächst klar, und nichts scheint in Lösung zu gehen. Filtriert man aber sogleich eine Probe ab, so erhält man darin beim Ansäuern mit Essigsäure eine Fällung, was beweist, daß sich ein geringer Teil als Kaliumsalz gelöst hat. Fährt man indessen mit dem Schütteln fort, so trübt sich die Lauge schnell und setzt eine neue Substanz ab. Nach kurzer Zeit ist die ganze Substanzmasse in das bei 169—169.5° schmelzende α -Oxim umgelagert worden.

Die Verschiedenheit der » α -« und » γ -Oxime« im Verhalten gegen Alkalilauge geht vielleicht noch deutlicher bei folgender Versuchs-

anordnung hervor. Löst man kleine Proben der Oxime in heißem Alkohol und verdünnt mit viel Wasser, so erhält man in beiden Fällen weiße, fein verteilte Niederschläge. Beim Versetzen mit Natronlauge löst sich das » α -Oxim« nicht, das » γ -Oxim« sofort. Bleibt die letztere Lösung stehen, so setzen sich allmählich Krystalle von dem » α -Oxim« ab.

Dieses Verhalten findet eine gute Erklärung in der Annahme, daß die von mir als » γ -Oxim« beschriebene, sehr veränderliche Verbindung ein wirkliches Oxim oder wahrscheinlich eine Mischung von stereoisomeren Oximen (» δ -Oxim«) darstellt, welche zwar in Alkalilauge löslich sind, aber äußerst leicht in Hydroxy-isoxazol übergehen:



Diese Annahme wird nun auch durch eine andere Beobachtung bestätigt. Für die Oxidverbindungen ist es charakteristisch, daß sie beim Kochen mit Eisessig und Jodkalium Jod freimachen¹⁾. Wenn man das » α -Oxim« mit diesem Reagens kocht, so kann man beim Vergleich mit einer blinden Probe keine Spur von Färbung wahrnehmen. Macht man aber einen Versuch mit dem » γ -Oxim« unter ganz denselben Verhältnissen, so tritt eine Gelbfärbung ein, die zwar schwächer als bei der Oxidverbindung selbst, aber doch sehr deutlich ist. Dies stimmt genau mit dem, was zu erwarten ist, wenn man in Betracht nimmt, daß sich das Oxidoxim zum Teil durch Umlagerung in das oxidofreie Hydroxy-isoxazol der Jodreaktion entzieht.

Bezüglich des » β -Oxims« reicht das bisher vorliegende Tatsachenmaterial für eine genauere Konstitutionsbestimmung nicht aus. Diese Verbindung stellt vielleicht die stereoisomere Form des 4-Oxydihydro-isoxazols dar.

Was schließlich das Hydrazin-Derivat des Benzoyl-phenyloxidoäthans und dessen Derivate betrifft, habe ich in meiner ersten Mitteilung schon bemerkt, daß es gegen Erwarten von gelbem Quecksilberoxyd nicht angegriffen wird. Es gibt außerdem ein Nitrosoderivat, wie auch Jörländer bei dem entsprechenden Anisoylderivat gefunden hat.

Versetzt man eine kalte Eisessiglösung des Hydrazinderivats (Schmp. 209°) mit Natriumnitrit, fällt mit Wasser und krystallisiert

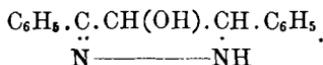
¹⁾ Vergl. die folgende Mitteilung von S. Bodforss.

den Niederschlag aus Alkohol, so erhält man schöne, klare, gelbe Pyramiden oder Nadeln, die unter Zersetzung bei etwa 155° schmelzen und in Alkohol leicht, in Benzol etwas schwieriger löslich sind. Beim Umkrystallisieren scheint die Substanz sich etwas zu zersetzen.

4.746 mg Subst. (nach Pregl): 0.617 ccm N (16°, 760 mm).

$C_{15}H_{13}N_3O_2$ (267.13). Ber. N 15.73. Gef. N 15.36.

Daraus erhellt, daß auch in diesem Falle eine Ringschließung eingetreten ist und die von mir als Hydrazon des Benzoyl-phenyl-oxidoäthans beschriebene Verbindung in Wirklichkeit ein 3-Diphenyl-4-oxy-pyrazolin ist.



Upsala, Universitätslaboratorium, Oktober 1916.

296. Henrik Jörlander: Über das Anisoyl-phenyl-oxidoäthan.

(Eingegangen am 21. Oktober 1916.)

Wie Widman¹⁾ erwiesen hat, lassen sich die ω -Halogenacetophenone mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Natriumäthylat zu einer Oxidoverbindung, und zwar dem Benzoyl-phenyl-oxidoäthan, kondensieren. Diese Verbindung hat er dann näher untersucht²⁾.

Ich bin damit beauftragt worden, zu untersuchen, ob auch das ω -Chlor-*p*-methoxy-acetophenon (*p*-Chloracetyl-anisol), $CH_3O \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2Cl$, mit Benzaldehyd zu einer Oxidoverbindung zu kondensieren ist. Ich benutze hier die Gelegenheit, Hrn. Prof. Dr. Widman, welcher diese Untersuchung geleitet hat, meinen ergebensten Dank auszusprechen.

Das *p*-Chloracetyl-anisol verbindet sich glatt bei Gegenwart von Natriumäthylat mit Benzaldehyd zu einer Oxidoverbindung, dem Anisoyl-phenyl-oxidoäthan:



Die Konstitution wird dadurch bewiesen, daß sich die Verbindung sowohl in das entsprechende α -Diketon, Anisyl-benzyl-

¹⁾ A. 400, 86 [1913].

²⁾ B. 49, 477 [1916]; vergl. auch die voranstehende Mitteilung.