

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

$$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \underset{\text{N} \text{-----} \text{NH}}{\overset{\cdot\cdot}{\text{C}}} \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \underset{\cdot}{\text{CH}} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \cdot$$

\_\_\_\_\_

$$\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \overset{\text{O}}{\underset{\text{O}}{\text{C}}} \cdot \text{CH} \cdot \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5.$$

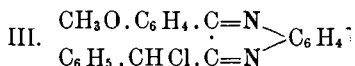
<sup>2)</sup> B. 49, 477 [1916]; vergl. auch die voranstehende Mitteilung.

glyoxal<sup>1)</sup>, als auch in Abkömmlinge des  $\beta$ -Diketons,  $\alpha$ -Oxyanisyliden-acetophenon, überführen läßt.

Das Benzoyl-phenyl-oxidoäthan geht beim Behandeln mit Chlorwasserstoff-haltigem Alkohol in ein Chlorhydrin über. Auch das Anisoyl-phenyl-oxidoäthan addiert sehr leicht Chlorwasserstoff, und zwar lassen sich zwei verschiedene Chlorhydrine erhalten. Mit Chlorwasserstoff in Alkohollösung entsteht ein bei 117° schmelzendes Chlorwasserstoff-Additionsprodukt, woraus beim Behandeln mit Natriumäthylat bei 0° die Oxidoverbindung zurückgebildet wird. Löst man aber die Oxidoverbindung in Eisessig und fügt Acetylchlorid zu, so entsteht ein ganz verschiedenes Chlorhydrin vom Schmp. 110°, welches bei ähnlicher Behandlung mit Natriumäthylat nicht die Oxidoverbindung, sondern das  $\alpha$ -Diketon Anisyl-benzylglyoxal liefert. Hieraus ergibt sich ihre Konstitution:

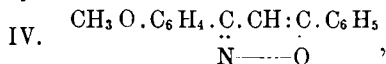
- I.  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (Schmp. 117°)  
und II.  $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH(OH)} \cdot \text{CHCl} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$  (Schmp. 110°).

Dies wird durch Oxydation bestätigt. Die Verbindung I gab zwar kein zu fassendes Produkt, aus der Verbindung II aber resultierte ein gelbes Öl, welches mit *o*-Phenylendiamin das erwartete 2-Anisyl-3- $\alpha$ -chlorbenzyl-chinoxalin:



lieferte.

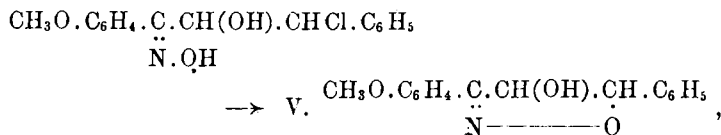
Beim Behandeln von Benzoyl-phenyl-oxidoäthan mit Hydroxylamin hat Widman drei (vielleicht vier) Verbindungen erhalten, welche er in seiner ersten Mitteilung als Oxime des Benzoyl-phenyl-oxidoäthans beschrieben hat. Die Anisoylverbindung gibt mit Hydroxylamin ebenfalls drei verschiedene Derivate. Mit salzsaurem Hydroxylamin entsteht ein Körper  $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}$  vom Schmp. 150°, mit essigsauerm Hydroxylamin ein isomeres Produkt vom Schmp. 125—126°, das von einer Spur Chlorwasserstoff oder verdünnter Schwefelsäure in das bei 150° schmelzende umgelagert wird. Kocht man die Oxidoverbindung mit Alkohol und salzsaurem Hydroxylamin, so erhält man nebst dem Körper vom Schmp. 150° ein drittes Isomeres vom Schmp. 185°, das von Chlorwasserstoff nicht verändert wird. Alle drei verlieren beim Kochen mit Eisessig und ein wenig konzentrierter Schwefelsäure ein Molekül Wasser und gehen in das 5-Phenyl-3-anisyl-isoxazol:



<sup>1)</sup> Über diese Verbindung werde ich bald Näheres berichten.

über. Diese Verbindung ist schon von Pond und Shoffstall<sup>1)</sup> aus  $\alpha$ -Oxyanisyliden-acetophenon und Hydroxylamin dargestellt worden; sie nahmen indessen an, daß die andere Carbonylgruppe des Diketons reagiert habe und die Verbindung somit als 3-Phenyl-5-anisyl-isoxazol anzusehen sei, was offenbar mit dieser neuen Darstellungsweise unvereinbar ist. Daß hier in der Tat ein und derselbe Körper vorliegt, wurde durch eine Mischprobe mit einem aus dem Diketon dargestellten Präparat erwiesen.

Zur Feststellung der Konstitution der Verbindungen, die aus Anisoyl-phenyl-oxido-äthan und salzsaurem Hydroxylamin erhalten wurden, ist nun von Belang, daß sie aus den Chlorhydrinen dargestellt werden können, und zwar geht die Verbindung I beim Kochen mit salzsaurem Hydroxylamin in alkoholischer Lösung in den Körper vom Schmp. 185° über, das Chlorhydrin II aber liefert den bei 150° schmelzenden. Die zu erwartenden Oxime haben also ein Molekül Chlorwasserstoff abgespalten. Daß dies unter Bildung einer Oxidogruppe geschehen würde, ist ja a priori ganz unwahrscheinlich. Die Abwesenheit einer solchen wird übrigens dadurch erwiesen, daß sich die Verbindungen acetylieren lassen und die so erhaltenen Produkte mit den aus den Acetaten bzw. Chlorhydrinen durch Behandeln mit Hydroxylamin erhaltenen identisch sind. Das Abspalten von Chlorwasserstoff kann auch nicht zu Oximen von  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Diketonen führen, da die Körper von jenen Verbindungen durchaus verschieden sind: sie lösen sich nicht in Natronlauge, reagieren nicht weiter mit Hydroxylamin und bleiben beim Kochen mit Säuren unverändert. So bleibt für das Abspalten von Chlorwasserstoff nur das Wasserstoffatom der Isonitrosogruppe übrig. Bei dem Chlorhydrin II ist dann der Verlauf:

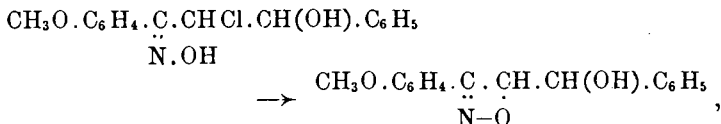


d. h. der Körper vom Schmp. 150° ist 5-Phenyl-3-anisyl-4-oxy-4.5-dihydro-isoxazol.

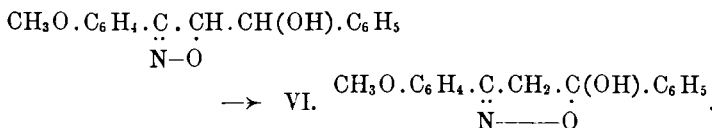
Die Verbindung vom Schmp. 125—126° löst sich zwar nicht beim Übergießen mit wäßriger Natronlauge; dies geschieht jedoch sogleich, wenn man eine alkoholische Lösung mit Wasser fällt und dann Natronlauge zusetzt. Hier muß also ein wirkliches Oxim des Anisoyl-phenyl-oxidoäthans vorliegen.

<sup>1)</sup> Am. Soc. 22, 662 [1900].

Bei dem Chlorhydrin I würde man erwarten, daß die Reaktion in folgender Weise von statten gehen sollte:

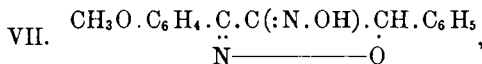


d. h. es sollte ein Körper mit viergliedrigem Ring vorliegen. Aber das chemische Verhalten der Verbindung widerspricht einer solchen Formel. Sie verliert, wie erwähnt ist, beim Einwirken von konzentrierter Schwefelsäure ein Molekül Wasser und geht in ein Isoxazol, also in einen fünfgliedrigen Ring, über. Im übrigen ist sie gegen Säuren sehr beständig und wird beim Kochen mit Zinkstaub und Eisessig nicht reduziert, wie das auch mit der erwähnten Verbindung vom Schmp. 150° der Fall ist. Man muß deshalb annehmen, daß sich der viergliedrige Ring in einen Isoxazolring unter Verschiebung eines Wasserstoffatoms umlagert:



Die bei 185° schmelzende Verbindung ist dann als 5-Phenyl-3-anisyl-5-oxy-4.5-dihydro-isoxazol anzusehen.

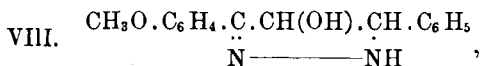
Das Chlorhydrin I kann auch mit zwei Molekülen salzsaurem Hydroxylamin reagieren, und zwar unter Bildung einer Verbindung  $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$ . Diese entsteht auch, neben den Körpern V und VI, aus Anisoyl-phenyl-oxidoäthan bei ähnlicher Behandlung, was offenbar auf eine primäre Chlorwasserstoff-Addition unter Bildung des Chlorhydrins I zurückzuführen ist. Dagegen bildet sie sich selbst bei mehrstündigem Kochen mit Hydroxylamin nicht aus den Verbindungen V und VI. Wie dies bei den  $\alpha$ -Halogen-ketonen oft der Fall ist<sup>1)</sup>, hat auch hier das Chlorhydrin Chlorwasserstoff unter Ersatz einer Isonitrosogruppe abgespalten. Die erhaltene Verbindung ist hieraus durch Wasserverlust entstanden und ist also als 5-Phenyl-3-anisyl-4-isonitroso-4.5-dihydro-isoxazol:



anzusehen. Eine Wasserabspaltung zur Bildung eines Furazans kann nicht stattgefunden haben, da die Verbindung in Natronlauge löslich ist.

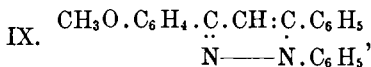
<sup>1)</sup> Vergl. Hantzsch und Wild, A. 289, 285 [1896].

Durch Einwirkung von Hydrazinhydrat auf Benzoyl-phenyl-oxidoäthan hat Widman einen Körper  $C_{15}H_{14}ON_2$  erhalten, dessen Zusammensetzung also einem Hydrazon entspricht. Auch das Anisoyl-phenyl-oxidoäthan gibt eine derartige Verbindung, die aber, ebenso wie die Widmansche Verbindung, kein Hydrazon ist, sondern als 5-Phenyl-3-anisyl-4-oxy-pyrazolin:

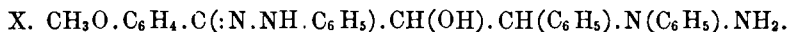


aufzufassen ist, da mit salpetriger Säure eine Nitrosoverbindung entsteht. Dieses Oxy-pyrazolin habe ich nicht aus den Chlorhydrinen erhalten können, weshalb ich angenommen habe, daß die Einwirkung von Hydrazin ebenso verläuft, wie die von Hydroxylamin unter ähnlichen Verhältnissen. Die Verbindung verliert leicht ein Molekül Wasser und geht in 5-Phenyl-3-anisyl-pyrazol über, das auch aus  $\alpha$ -Oxyanisyliden-acetophenon und Hydrazinhydrat dargestellt werden kann.

Mit Phenylhydrazin gibt Benzoyl-phenyl-oxidoäthan nach Widman nur das Triphenyl-pyrazol, und ein Phenylhydrazon mit intakter Oxidogruppe (oder vielleicht ein Phenyl-oxy-pyrazolin) war nicht zu finden. Aus Anisoyl-phenyl-oxidoäthan entsteht bei der Einwirkung von einem geringen Überschuß an Phenylhydrazin ebenfalls nur das 1.5-Diphenyl-3-anisyl-pyrazol:



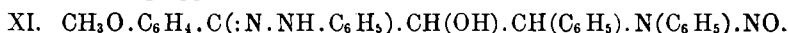
welches man auch aus  $\alpha$ -Oxyanisyliden-acetophenon erhält. Unter Verwendung eines großen Überschusses an Phenylhydrazin addiert sich ein zweites Molekül zu der Oxidogruppe, und man erhält einen Körper  $C_{28}H_{28}O_2N_4$ . Eine derartige Einwirkung von Phenylhydrazin wurde von Japp und Michie <sup>1)</sup> bei der Acetyl-methyl-diphenyl-oxido-buttersäure und der Dimethyl-diphenyl-oxido-glutarsäure und von Japp und Maitland <sup>2)</sup> bei der Phenyl-glycidsäure beobachtet; die primären Additionsprodukte spalteten jedoch sogleich Wasser ab und gingen in Pyrazolidon-Abkömmlinge über. Die Imidogruppe des Phenylhydrazin-Moleküls trat immer in Reaktion. Auch hier vollzieht sich die Reaktion in derselben Weise, und die Verbindung hat die Konstitution:



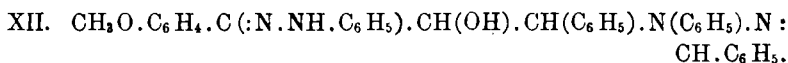
<sup>1)</sup> Soc. 83, 283 [1903].

<sup>2)</sup> Soc. 85, 1490 [1904].

Denn mit salpetriger Säure bekommt man einen Nitrosokörper  $C_{28}H_{26}O_2N_4$ , was nicht mit einer Formel  $R.C \begin{smallmatrix} C_6H_5 \\ NH.NH.C_6H_5 \end{smallmatrix}$  zu erklären ist, aber aus X entsteht durch Oxydation der Aminogruppe eine Nitrosogruppe:



Mit Benzaldehyd gibt X unter Wasseraustritt ein Hydrazon:



Dieses widerspricht ebenfalls einer Hydrazoformel, da nach Rassow und Lummerzheim <sup>1)</sup> Hydrazobenzol sich mit Benzaldehyd nicht zu Benzhydrazoin vereinigt, sondern zu Azobenzol oxydiert wird.

Die Verbindung X verliert sehr leicht Wasser und Phenylhydrazin und geht in das Diphenyl-anisyl-pyrazol (IX.) über. Infolgedessen ist es nicht möglich gewesen, die Stelle der Hydroxylgruppe zu bestimmen. Bei den oben erwähnten, von Japp u. a. untersuchten Oxidosäuren wird der Dreiring in der Weise gesprengt, daß die Hydroxylgruppe an dasselbe Kohlenstoffatom wie die Carbonylgruppe gebunden wird. Da die Einwirkung von Hydroxylamin auf Anisoyl-phenyl-oxidoäthan in derselben Weise verläuft, ist es ja sehr wahrscheinlich, daß dieses auch hier der Fall ist.

### Experimentelles.

#### Anisoyl-phenyl-oxidoäthan.

Diese Verbindung ist durchaus analog mit dem Benzoyl-phenyl-oxidoäthan darzustellen und zwar übergießt man 30 g *p*-Chloracetyl-anisol mit etwa 150 ccm Alkohol, fügt 25 g Benzaldehyd zu, kühlt gut mit Eiswasser und läßt unter stetigem Schütteln eine Alkohollösung von 3.75 g Natrium eintropfen. Nach einiger Zeit fällt man mit Wasser und krystallisiert den Niederschlag aus Alkohol um. Man erhält in etwa 90 % Ausbeute rhombische Tafeln vom Schmp. 82°, die sich in Eisessig, Benzol und warmem Alkohol leicht lösen. Mit Eisenchlorid entsteht in alkoholischer oder acetonischer Lösung keine Färbung. Die Verbindung ist in Natronlauge unlöslich; beim Kochen entsteht aber infolge einer Spur gebildeten Anisyl-phenyl-glyoxals Gelbfärbung.

0.1807 g Subst.: 0.4991 g CO<sub>2</sub>, 0.0906 g H<sub>2</sub>O.

$C_{16}H_{14}O_3$ . Ber. C 75.56, H 5.55.

Gef. » 75.33, » 5.61.

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 64, 163 [1901].

$\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -anisyl- $\gamma$ -keto- $\alpha$ -oxy- $\beta$ -chlor-propan (I.).

Man übergießt Anisoyl-phenyl-oxidoäthan mit kaltem, Chlorwasserstoff-haltigem Alkohol. Nach kurzer Zeit krystallisiert das Chlorhydrin aus und wird durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol gereinigt. Kleine, farblose Prismen vom Schmp.  $117^{\circ}$ , die in den üblichen organischen Lösungsmitteln (außer Ligroin) leicht löslich sind. Die Ausbeute beträgt nur etwa 50 % der theoretischen, da gleichzeitig ein beträchtlicher Teil der Oxidoverbindung in Anisylbenzyl-glyoxal umgelagert wird.

0.1938 g Sbst.: 0.4630 g  $\text{CO}_2$ , 0.0921 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.0236 g Cl.

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Cl}$ . Ber. C 66.07, H 5.20, Cl 12.20.

Gef. » 65.86, » 5.32, » 12.18.

Das Acetylderivat erhält man, wenn man das Chlorhydrin mit Essigsäure-anhydrid übergießt und ein paar Tropfen konzentrierter Schwefelsäure zufügt. Nach halbstündigem Stehen wird das Reaktionsprodukt mit Wasser ausgefällt und aus Alkohol umkrystallisiert. Farblose Blätter vom Schmp.  $72^{\circ}$ , in organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

0.1751 g Sbst.: 0.4182 g  $\text{CO}_2$ , 0.0819 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.0186 g Cl.

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{Cl}$ . Ber. C 64.94, H 5.15, Cl 10.66.

Gef. » 65.14, » 5.23, » 10.62.

 $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ -anisyl- $\gamma$ -keto- $\beta$ -oxy- $\alpha$ -chlor-propan (II.).

10 g Anisoyl-phenyl-oxidoäthan werden in kaltem Eisessig gelöst, mit etwas Wasser versetzt, und dann 4 g Acetylchlorid zugefügt. Nach wenigen Minuten wird das Produkt mit Wasser ausgefällt und als eine gelbe, halbfeste Masse erhalten. Man löst sie in warmem Alkohol, und binnen einigen Stunden ist sie zu Krystallen erstarrt. Aus Alkohol werden kleine Nadeln vom Schmp.  $110^{\circ}$  erhalten. Ausbeute etwa 5 g. Die Verbindung ist in üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich, jedoch etwas schwerer als das andere Chlorhydrin.

0.2120 g Sbst.: 0.5110 g  $\text{CO}_2$ , 0.0976 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.0252 g Cl.

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{Cl}$ . Ber. C 66.07, H 5.20, Cl 12.20.

Gef. » 65.74, » 5.15, » 11.89.

Die Verbindung wird auch durch Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Benzollösung von Anisoyl-phenyl-oxidoäthan erhalten.

Das Acetylderivat bekommt man auf ähnliche Weise wie das soeben erwähnte. Es bildet farblose, in organischen Lösungsmitteln leicht lösliche Prismen (aus Alkohol) vom Schmp.  $84^{\circ}$ .

0.1781 g Sbst.: 0.4216 g  $\text{CO}_2$ , 0.0852 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.0188 g Cl.

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{Cl}$ . Ber. C 64.94, H 5.15, Cl 10.66.

Gef. » 64.56, » 5.35, » 10.56.

3 g Chlorhydrin werden mit kaltem Eisessig übergossen und mit 1 g Natriumbichromat, in wenig Wasser gelöst und mit ein paar Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt, oxydiert. Nach gelindem Erwärmen auf dem Wasserbade wird das Reaktionsprodukt mit Wasser als ein gelbes Öl ausgefällt und mit Äther aufgenommen. Das Öl konnte nach Verdampfen des Äthers nicht zum Krystallisieren gebracht werden. Es wurde dann in kaltem Methylalkohol gelöst und mit 0.8 g *o*-Phenylendiamin versetzt. Nach einigen Minuten schied sich beim Reiben mit einem Glasstab das

### 2-Anisyl-3- $\alpha$ -chlorbenzyl-chinoxalin (III.)

ab. Es krystallisiert aus Alkohol in kleinen, farblosen Nadeln vom Schmp. 92–93°, die in Alkohol und Benzol leicht löslich sind.

0.1813 g Sbst.: 0.4857 g CO<sub>2</sub>, 0.0795 g H<sub>2</sub>O, 0.0180 g Cl.

C<sub>22</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>2</sub>Cl. Ber. C 73.21, H 4.75, Cl 9.83.

Gef. » 73.06, » 4.91, » 9.93.

### Anisoyl-phenyl-oxidoäthan-Oxim.

Eine alkoholische Lösung von Anisoyl-phenyl-oxidoäthan wird mit einer Lösung von 2 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und der äquivalenten Menge Natriumacetat versetzt. Nach gelindem Erwärmen wird die Lösung über Nacht stehen gelassen, wonach sich die Verbindung abgeschieden hat. Aus Methylalkohol umkrystallisiert bildet sie farblose Blätter vom Schmp. 125–126°, die in den üblichen organischen Lösungsmitteln (außer Ligroin) ziemlich leicht löslich sind.

0.2019 g Sbst.: 0.5271 g CO<sub>2</sub>, 0.1034 g H<sub>2</sub>O. — 0.1963 g Sbst.: 9.2 ccm N (17°, 751 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 71.34, H 5.62, N 5.21.

Gef. » 71.20, » 5.73, » 5.45.

Aus der alkalischen Lösung des Oxims scheidet sich nach einiger Zeit das Phenyl-anisyl-oxy-dihydro-isoxazol (V.) ab. Dieselbe Umlagerung tritt beim Versetzen einer warmen, alkoholischen Lösung mit einem Tropfen verdünnter Salz- oder Schwefelsäure oder beim Erwärmen einer Eisessiglösung ein. Auch bei längerem Aufbewahren wird die Verbindung teilweise umgelagert.

### 5-Phenyl-3-anisyl-4-oxy-4.5-dihydro-isoxazol (V.).

Eine alkoholische Lösung von Anisoyl-phenyl-oxidoäthan wird mit einer wäßrigen Lösung von 2 Mol. salzsaurem Hydroxylamin versetzt. Nach kurzem Erwärmen krystallisieren farblose, feine Nadeln vom Schmp. 150°, die sich in organischen Lösungsmitteln (außer Ligroin) leicht lösen. Die Verbindung bildet sich auch in beträchtlicher



Menge bei der Herstellung des Oxims. Man fällt das ganze Reaktionsprodukt mit Wasser, befreit es mit Methylalkohol von schmierigen Verunreinigungen und krystallisiert es aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von wenig Salzsäure um. Diese Methode gibt eine bessere Ausbeute, das Produkt ist aber gewöhnlich gelblich gefärbt. Es wird auch bei dreistündigem Kochen aus Chlorhydrin II mit Alkohol und salzsaurem Hydroxylamin gebildet.

0.1959 g Stbst.: 0.5101 g CO<sub>2</sub>, 0.1020 g H<sub>2</sub>O. — 0.2341 g Stbst.: 10.8 ccm N (14°, 767 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 71.34, H 5.62, N 5.21.

Gef. » 71.02, » 5.83, » 5.54.

Das Acetylderivat bildet sich durch Kochen mit Essigsäureanhydrid, das mit einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure versetzt worden ist. Aus Alkohol krystallisiert es in kleinen, farblosen Prismen vom Schmp. 128°, die in Ligroin schwer, in übrigen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

0.1708 g Stbst.: 0.4335 g CO<sub>2</sub>, 0.0860 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 69.43, H 5.51.

Gef. » 69.22, » 5.63.

#### 5-Phenyl-3-anisyl-5-oxy-4,5-dihydro-isoxazol (VI.).

Diese Verbindung bildet sich in geringer Menge bei dreistündigem Kochen einer alkoholischen Lösung von Anisoyl-phenyl-oxidoäthan mit salzsaurem Hydroxylamin (3 Mol.). Viel besser wird sie in derselben Weise aus dem Chlorhydrin I gewonnen; jedoch nehme man nur 1½ Mol. Hydroxylamin. Sie ist in Alkohol ziemlich schwer löslich und krystallisiert daraus in farblosen, glänzenden Blättern vom Schmp. 185°. Sie löst sich nicht in Natronlauge und wird beim Kochen mit Eisessig und konzentrierter Salzsäure nicht verändert.

0.1668 g Stbst.: 0.4359 g CO<sub>2</sub>, 0.0836 g H<sub>2</sub>O. — 0.2033 g Stbst.: 9.6 ccm N (14°, 750 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 71.34, H 5.62, N 5.21.

Gef. » 71.27, » 5.61, » 5.54.

Das Acetylderivat erhält man in derselben Weise wie das vorige. Es krystallisiert aus Alkohol in farblosen Blättern vom Schmp. 152—153°.

0.1871 g Stbst.: 0.4783 g CO<sub>2</sub>, 0.0916 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 69.43, H 5.51.

Gef. » 69.72, » 5.48.

#### 5-Phenyl-3-anisyl-4-isonitroso-4,5-dihydro-isoxazol (VII.).

Diese Verbindung bildet sich nebst dem soeben erwähnten Dihydro-isoxazol bei längerem Kochen einer alkoholischen Lösung von

Anisoyl-phenyl-oxidoäthan mit salzsaurem Hydroxylamin. Nachdem man die auskrystallisierte Masse abfiltriert hat, wird die Mutterlauge mit Wasser gefällt und die erhaltene schmierige Masse mit Äther behandelt. Man bekommt dann einen festen, farblosen Körper. Dieser entsteht auch, wenn man das Chlorhydrin I in alkoholischer Lösung mit einem großen Überschuß von salzsaurem Hydroxylamin 3 Stdn. kocht. Aus Eisessig krystallisiert die Verbindung in sehr kleinen, farblosen Nadeln und schmilzt bei  $225^{\circ}$  unter heftiger Gasentwicklung und Verkohlen. Sie ist in kochendem Eisessig schwer, in übrigen organischen Lösungsmitteln fast gar nicht löslich und löst sich in Natronlauge ohne Farbe.

0.1699 g Sbst.: 0.4227 g  $\text{CO}_2$ , 0.0762 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2691 g Sbst.: 22.2 ccm N ( $15^{\circ}$ , 757 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$ . Ber. C 68.05, H 5.00, N 9.93.

Gef. » 67.85, » 5.02, » 9.74.

#### 5-Phenyl-3-anisyl-4-oxy-pyrazolin (VIII).

5 g Anisoyl-phenyl-oxidoäthan werden in alkoholischer Lösung 5 Min. mit 2.5 g Hydrazinhydrat gekocht. Beim Abkühlen scheidet sich eine Krystallmasse ab, welche aus Alkohol umkrystallisiert wird. Man erhält farblose Nadeln, die bei  $176$ — $177^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen. Die Verbindung ist in Alkohol ziemlich schwer, in Benzol und Aceton leicht löslich. Löst sich in verdünnter Salzsäure und fällt bei Zusatz von Natronlauge unverändert aus.

0.1930 g Sbst.: 0.5055 g  $\text{CO}_2$ , 0.1067 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1962 g Sbst.: 18.5 ccm N ( $22^{\circ}$ , 744 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$ . Ber. C 71.60, H 6.02, N 10.45.

Gef. » 71.43, » 6.19, » 10.68.

Das Diacetylderivat entsteht, wenn man das Pyrazolin bei gewöhnlicher Temperatur mit Essigsäureanhydrid behandelt, das mit einer Spur konzentrierter Schwefelsäure versetzt worden ist. Nach einiger Zeit fällt man das Produkt mit Wasser und krystallisiert es aus Eisessig. Farblose kleine Prismen vom Schmp.  $195$ — $196^{\circ}$ , ziemlich schwer löslich in Alkohol, ziemlich leicht in Benzol und leicht in Eisessig.

0.1981 g Sbst.: 0.4961 g  $\text{CO}_2$ , 0.0999 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1725 g Sbst.: 12.4 ccm N ( $18^{\circ}$ , 746 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$ . Ber. C 68.15, H 5.72, N 7.96.

Gef. » 68.30, » 5.64, » 8.28.

#### 5-Phenyl-3-anisyl-1-nitroso-4-oxy-pyrazolin.

Das Oxy-pyrazolin wird in kaltem Eisessig gelöst und mit Natriumnitritlösung im Überschuß versetzt. Bei Zusatz von Wasser fällt

die Nitrosoverbindung aus und krystallisiert aus Alkohol in schwach gelben Nadeln vom Schmp.  $148^{\circ}$  unter Gasentwicklung.

0.2136 g Sbst.: 0.5079 g  $\text{CO}_2$ , 0.1021 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1885 g Sbst.: 23.2 ccm N ( $19^{\circ}$ , 758 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_3$ . Ber. C 64.61, H 5.09, N 14.15.

Gef. » 64.85, » 5.35, » 14.35.

Sie ist in Alkohol und Äther leicht, in Benzol ziemlich schwer löslich. Bei der Liebermannschen Nitrosoreaktion entsteht Grünfärbung statt der üblichen blauen Farbe.

Das Acetylderivat erhält man beim Behandeln bei gewöhnlicher Temperatur mit Essigsäureanhydrid, das mit einer Spur konzentrierter Schwefelsäure versetzt worden ist. Es krystallisiert aus Aceton und Alkohol in kleinen hellgelben Prismen vom Schmp.  $177^{\circ}$  unter Zersetzung und ist in Alkohol und Benzol schwer, in Aceton ziemlich leicht löslich. Bei der Liebermannschen Reaktion entsteht auch hier Grünfärbung.

0.1633 g Sbst.: 0.3813 g  $\text{CO}_2$ , 0.0760 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1388 g Sbst.: 14.8 ccm N ( $17^{\circ}$ , 750 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_3$ . Ber. C 63.69, H 5.05, N 12.39.

Gef. » 63.68, » 5.21, » 12.39.

#### 5-Phenyl-3-anisyl-pyrazol.

Diese Verbindung bildet sich aus dem Phenyl-anisyl-oxy-pyrazolin durch Kochen mit Eisessig oder mit alkoholischer Alkalilauge. Sie wird am besten aus  $\alpha$ -Oxyanisyliden-acetophenon durch Erwärmen mit Alkohol und Hydrazinhydrat dargestellt. Aus Alkohol krystallisiert sie in farblosen Nadeln vom Schmp.  $159$ – $160^{\circ}$  und ist in Alkohol und Äther ziemlich leicht, in Eisessig, Benzol und Aceton sehr leicht löslich.

0.1729 g Sbst.: 0.4840 g  $\text{CO}_2$ , 0.0900 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1632 g Sbst.: 15.9 ccm N ( $17^{\circ}$ , 745 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{ON}_2$ . Ber. C 76.76, H 5.64, N 11.20.

Gef. » 76.35, » 5.82, » 11.24.

Das Acetylderivat bildet sich leicht beim Kochen von Phenyl-anisyl-pyrazol mit Essigsäureanhydrid. Krystallisiert aus Alkohol in farblosen verfilzten Nadeln vom Schmp.  $88^{\circ}$ , die in Ligroin ziemlich schwer, in übrigen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

0.1827 g Sbst.: 0.4979 g  $\text{CO}_2$ , 0.0906 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2\text{N}_2$ . Ber. C 73.93, H 5.52.

Gef. » 74.32, » 5.55.

#### 1.5-Diphenyl-3-anisyl-pyrazol (IX.).

2 g Anisoyl-phenyl-oxidoäthan werden etwa 20 Min. mit Eisessig und 1 g Phenylhydrazin gekocht. Aus Alkohol krystallisiert es in

langen, farblosen Nadeln vom Schmp.  $140^{\circ}$  und ist in Alkohol ziemlich schwer, in Äther ziemlich leicht, in Benzol, Eisessig und Aceton leicht löslich.

Die Verbindung läßt sich in derselben Weise aus  $\alpha$ -Oxybenzyliden-acetophenon darstellen.

0.1566 g Sbst.: 0.4636 g  $\text{CO}_2$ , 0.0781 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1863 g Sbst.: 14.3 ccm N ( $21^{\circ}$ , 747 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{ON}_2$ . Ber. C 80.94, H 5.56, N 8.59.

Gef. » 80.74, » 5.58, » 8.76.

#### Brom-1.5-diphenyl-3-anisyl-pyrazol.

2 g Diphenyl-anisyl-pyrazol wurden in Eisessig gelöst und mit Brom in geringem Überschuß versetzt. Die Verbindung krystallisierte aus benzolhaltigem Alkohol in farblosen Nadeln vom Schmp.  $149^{\circ}$ , die in Alkohol schwer, in Benzol leicht löslich waren.

0.2376 g Sbst.: 0.5707 g  $\text{CO}_2$ , 0.0957 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.0468 g Br. — 0.1563 g Sbst.: 9.3 ccm N ( $18^{\circ}$ , 755 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{ON}_2\text{Br}$ . Ber. C 65.17, H 4.23, N 6.92, Br 19.73.

Gef. » 65.51, » 4.51, » 6.93, » 19.70.

Da das Bromatom leicht eintritt, dürfte es an den Pyrazolkern gebunden sein.

#### $\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -anisyl- $\gamma$ -[N $^{\alpha}$ -phenyl-hydrazino]- $\alpha$ -keto- $\beta$ -oxypropan-Phenylhydrazon (X.).

5 g Anisoyl-phenyl-oxidoäthan werden in kaltem Eisessig gelöst und mit 6 g Phenylhydrazin versetzt. Nach zweistündigem Stehen wird mit Wasser gefällt, und das abgeschiedene Produkt mit Methylalkohol erwärmt. Beim Abkühlen bleibt ein farbloser Körper ungelöst. Dieser wird aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert, und man erhält kleine farblose Nadeln vom Schmp.  $166^{\circ}$  unter Zersetzung, die in Alkohol und Äther schwer, in Eisessig ziemlich leicht und in Benzol und Aceton leicht löslich sind. Ausbeute etwa 4 g.

0.1681 g Sbst.: 0.4561 g  $\text{CO}_2$ , 0.0957 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1668 g Sbst.: 0.4528 g  $\text{CO}_2$ , 0.0918 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1211 g Sbst.: 12.8 ccm N ( $17^{\circ}$ , 760 mm).

$\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{N}_4$ . Ber. C 74.29, H 6.24, N 12.39.

Gef. » 74.00, 74.04, » 6.37, 6.16, » 12.44.

Die Verbindung wird von Benzoylchlorid, Essigsäureanhydrid und kochendem Eisessig schnell in das Diphenyl-anisyl-pyrazol (IX.) übergeführt. Eine Lösung in Eisessig nimmt schon bei gewöhnlicher Temperatur bald eine gelbe Farbe an. Dies wird von einem in gelben Nadeln krystallisierenden Zwischenprodukt beim Übergang in das Pyrazol bewirkt, das aber nicht in reinem Zustand dargestellt werden konnte. Die Verbindung X entfärbt Kaliumpermanganat in acetonischer

Lösung unter Bildung einer roten Masse, die nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte.

Da die Verbindung so leicht in das Pyrazol übergeht, so sollte man erwarten, daß die Einwirkung von Brom ebenso wie bei diesem verlaufen würde. Dies ist aber nicht der Fall. Wenn man zu einer Eisessiglösung 2 Atome Brom hinzufügt, tritt keine Entwicklung von Bromwasserstoff auf, aber die Flüssigkeit nimmt schnell eine dunkle Farbe an. Fällt man mit Wasser, erhält man einen gelben Niederschlag, der sich aus Benzol und Alkohol allmählich krystallinisch abscheidet, jedoch nicht homogen zu sein scheint. Werden aber statt dessen 5—6 Atome Brom zugesetzt, so tritt eine lebhafte Entwicklung von Bromwasserstoff ein. Nach einigen Minuten fällt man das Reaktionsprodukt mit Wasser aus und entfernt das überschüssige Brom mit schwelliger Säure. Die Verbindung wird aus Alkohol und Benzol krystallisiert und in farblosen Nadeln vom Schmp. 165—166° erhalten, die in Alkohol schwer, in Benzol aber leicht löslich sind.

0.1525 g Sbst.: 0.3060 g CO<sub>2</sub>, 0.0540 g H<sub>2</sub>O, 0.0506 g Br. — 0.1573 g Sbst.: 0.3143 g CO<sub>2</sub>, 0.0537 g H<sub>2</sub>O, 0.0518 g Br. — 0.1699 g Sbst.: 8.8 ccm N (17°, 755 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 54.32, H 3.73, N 5.77, Br 32.89.

C<sub>22</sub>H<sub>16</sub>O N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. » » 54.55, » 3.33, » 5.79, » 33.03.

Gef. » 54.72, 54.49, » 3.96, 3.82, » 6.06, » 33.18, 32.93.

Der Verbindung muß also die Zusammensetzung C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> zukommen. Sie entfärbt weder Permanganat- noch Bromlösung, weshalb sie kein Bromderivat der Verbindung CH<sub>3</sub>O.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.C(:N.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).CH:CH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, sein kann. Es muß also ein Dibrom-1.5-diphenyl-3-anisyl-pyrazolin vorliegen. Der Körper gibt jedoch keine Pyrazolinreaktion. Beim Kochen mit Natriumalkoholat wird er sehr wenig angegriffen. Zu einer näheren Untersuchung reichte das Material nicht aus.

*γ*-Phenyl-*α*-anisyl-*γ*-[phenyl-nitroso-amino]-*α*-keto-*β*-oxypropan-Phenylhydrazon (XI).

2 g der Verbindung X wurden in kaltem Eisessig gelöst und mit 1.2 g Natriumnitrit in Wasser gelöst versetzt. Beim Zusetzen von Wasser fiel eine gelbe Masse aus, die sich in Lösungsmitteln leicht löste, aber nicht krystallisierte. Wurde sie in kaltem Alkohol oder Eisessig gelöst, krystallisierte jedoch eine winzige Menge langsam aus. Ein besserer Erfolg wurde erzielt, wenn das gelbe Produkt mit Salzsäure vorsichtig erwärmt wurde, bis es zu einer braunen Masse gesintert war, welche dann in warmem Alkohol gelöst wurde. Die Verbindung schied sich beim Abkühlen krystallinisch ab. Aus Benzol

und Ligroin wurde sie in sehr kleinen, hellgelben Blättchen erhalten. Schmp. 156—157° unter lebhafter Gasentwicklung. Sie ist in Alkohol und Äther schwer, in Benzol ziemlich leicht löslich und gibt die Liebermannsche Reaktion.

0.1851 g Sbst.: 0.4867 g CO<sub>2</sub>, 0.0961 g H<sub>2</sub>O. — 0.1125 g Sbst.: 11.8 ccm N (21°, 768 mm).

C<sub>28</sub>H<sub>26</sub>O<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 72.07, H 5.62, N 12.02.

Gef. » 71.71, » 5.81, » 12.31.

$\gamma$ -Phenyl- $\alpha$ -anisyl- $\gamma$ -[N<sup>2</sup>-phenyl-N<sup>3</sup>-benzyliden-hydrazino]- $\alpha$ -keto- $\beta$ -oxy-propan-Phenylhydrazon (XII.).

1 g der Verbindung X wurde mit Alkohol und 0.25 g Benzaldehyd erwärmt, bis sich die Substanz gelöst hatte. Dann wurde wenig Benzol zugesetzt. Beim Abkühlen schied sich die Verbindung aus und wurde aus Alkohol umkrystallisiert. Sie bildete farblose Nadeln vom Schmp. 141°, die in Alkohol ziemlich schwer, in Benzol leicht löslich waren.

0.1981 g Sbst.: 0.5654 g CO<sub>2</sub>, 0.1088 g H<sub>2</sub>O. — 0.1266 g Sbst.: 11.2 ccm N (14°, 762 mm).

C<sub>35</sub>H<sub>32</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 77.74, H 5.97, N 10.37.

Gef. » 77.84, » 6.15, » 10.55.

Upsala, Universitätslaboratorium.

## 297. Sven Bodfors: Zur Kenntnis der aromatischen Oxidverbindungen.

(Eingegangen am 21. Oktober 1916.)

Das von Claisen und Darzens ausgearbeitete Verfahren, Glycidsäureester darzustellen, hat jüngst von Widman<sup>1)</sup> eine Verallgemeinerung erfahren, die ihn zur Entdeckung des Benzoyl-phenyl-oxidoäthans, des lange vergeblich gesuchten Isomeren des Dibenzoylmethans, führte.

Die Verfolgung eines Teiles seiner Untersuchungen hat er mir gütigst überlassen, und ich möchte hier die Gelegenheit benutzen, meinem geehrten Lehrer Prof. O. Widman für seine hilfreichen Ratschläge und seinen freundlichen Beistand meinen besten Dank zu sagen.

<sup>1)</sup> A. 400, 86 [1913]; B. 49, 477 [1916]; vgl. auch S. 2778 dieses Heftes.