

0.1945 g Sbst.: 0.2027 g Ag Br.

$C_5H_7O_2Br$. Ber. Br 44.7. Gef. Br 44.4.

Auf Zusatz von Kupferacetat zur alkoholischen Lösung des Broni-acetylacetons schied sich dessen — grünlich gefärbtes — Kupfersalz aus, daß darauf in gleicher Weise wie das ursprüngliche Kupfersalz mit Brom behandelt wurde. Das erhaltene Produkt siedete jedoch unscharf und schien zum großen Teil aus unverändertem Ausgangskörper zu bestehen.

Marburg, Chemisches Institut.

135. K. v. Auwers: Zur Darstellung des α -Benzil-dioxims.

(Eingegangen am 9. Juni 1917.)

Im vorletzten Heft dieser Berichte (S. 708) empfehlen H. Großmann und J. Mannheim, zur Darstellung des α -Benzildioxims das Keton in wenig Methylalkohol mit gepulvertem salzaurem Hydroxylamin zu kochen, wobei man Ausbeuten von 65—74% erhalte. Es ist ihnen dabei entgangen, daß schon V. Meyer und ich¹⁾ diese Arbeitsweise zur Herstellung größerer Mengen dieses Oxims benutzt und dabei noch etwas höhere Ausbeuten, nämlich annähernd 80% der Theorie, erzielt haben.

Während die beiderseitigen Erfahrungen über diese Methode im wesentlichen übereinstimmen, kann ich das ungünstige Urteil jener Autoren über das Atacksche Verfahren²⁾ nicht bestätigen. Sie geben an, daß es »nur sehr geringe und auch äußerlich wenig befriedigende Ausbeuten« liefere, und vermuten, daß hieran das zum Auflösen des Hydroxylaminsalzes verwendete Wasser schuld sei. Mehrere Versuche, die ich daraufhin anstellte, ergaben, daß die Umsetzung zwar infolge der größeren Verdünnung langsamer, aber kaum weniger gut verläuft; wenigstens ist dies der Fall, wenn man, wie bei der anderen Methode, das ausgeschiedene Dioxim von Zeit zu Zeit abfiltriert und die Lauge nach Zusatz von etwas frischem Hydroxylaminchlorhydrat weiter kocht. Beispielsweise wurden aus 10 g Benzil im Laufe von 9 Stunden erhalten: 8.3 g (73% der Theorie) völlig reines α -Dioxim, 0.8 g (7% der Theorie) fast reines β -Dioxim und 0.8 g (7% der Theorie) β -Dioxim, das etwas stärker durch Monoxim verunreinigt war. Berücksichtigt man, daß beim Arbeiten mit kleineren Mengen die Verluste bei den mehrfachen Filtrationen und sonstigen Operationen

¹⁾ B. 21, 792 [1888].

²⁾ Ch. Z. 37, 773 [1913].

etwas stärker sind als bei Versuchen in größerem Maßstab, so entspricht das Ergebnis den früheren Angaben, nach denen aus 50 g Benzil durchschnittlich 45 g α -Dioxim und 5—6 g reines β -Dioxim gewonnen wurden.

Daß man entsprechend das Osazon des Benzils durch Kochen einer alkoholischen Lösung des Ketons mit salzaurem Phenylhydrazin darstellen kann, ist bereits von Pickel¹⁾ mitgeteilt worden.

Dagegen entsteht bei der Umsetzung von Benzil mit salzaurem Semicarbazid in Methylalkohol neben anderen Produkten nur verhältnismäßig wenig Disemicarbazon und reichlich Diphenyl-oxytriazin; die Reaktion nimmt also einen ähnlichen Verlauf, wie ihn H. Biltz²⁾ für essigsäure Lösungen festgestellt hat.

Beiläufig sei noch bemerkt, daß die von H. Großmann und J. Mannheim angeführte alte Methode zur Darstellung des α -Benzilmonoxims gleichfalls später³⁾ verbessert worden ist.

Marburg, Chemisches Institut.

136. O. Hinsberg: Über Dioxo-diarylsulfone.

(Eingegangen am 29. Mai 1917.)

Bringt man Benzolsulfinsäure mit Chinon bei Gegenwart von Wasser oder einem organischen Lösungsmittel zusammen, so entsteht das Sulfon $C_6H_5SO_2.C_6H_3(OH)_2$. Die Reaktion ist, wie früher gezeigt wurde⁴⁾, allgemeiner Anwendung fähig; sie erstreckt sich einerseits auf aromatische Sulfinsäuren der verschiedensten Art, andererseits auf *p*- und *o*-Chinone und Chinonimine, deren Chinonkern nicht weiter durch basische oder saure Gruppen substituiert ist. Die vorliegende Abhandlung erweitert diesen Nachweis der allgemeinen Verwendbarkeit der Reaktion.

Es werden die Dioxysulfone beschrieben, welche durch Einwirkung von α - und β -Naphthalin-sulfinsäure, sowie von β -Antibrachinon-sulfinsäure auf Chinon, α - und β -Naphthochinon entstehen.

Sie bilden sich meistens außerordentlich glatt und in theoretischer Ausbeute, wenn man äquivalente Gewichte von Sulfinsäure und Chinon bei Gegenwart von wenig Wasser im Mörser zusammenreibt. Der

¹⁾ A. 232, 230 [1886].

²⁾ A. 339, 243 [1905].

³⁾ Auwers und Siegfeld, B. 26, 792 Anm. [1893].

⁴⁾ B. 27, 3259 [1894]; 28, 1315 [1895]; 29, 2019, 2023 [1896]; 30, 2803 [1897].