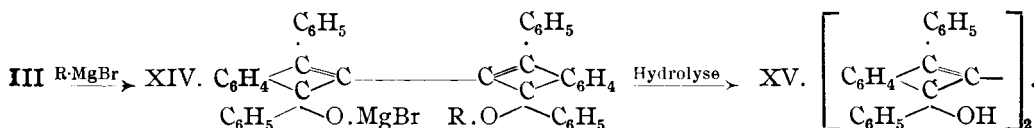


fraise und M. Badoche<sup>15)</sup> aufgefunden; die Konstitution XV ist sicher-  
gestellt (die Dehydratisierung von XV führt je nach den Versuchs-Bedingungen  
zur Bildung von XIII bzw. XII), doch fehlen bisher Angaben über den  
Bildungs-Chemismus.

Wie Henry Gilman und E. Adams<sup>16)</sup> festgestellt haben, verläuft  
die Grignardierung von Peroxyden nach folgendem Schema (A = einwertiger  
Rest):  $A.O-O.A + C_6H_5.MgBr = A.O.MgBr + A.O.C_6H_5$  (B). Nimmt  
man mit dem Verfasser an, daß die Grignardierung von Rubren-peroxyd III  
analog B verläuft, so sollte der Äther XIV entstehen; dieser bildet sich wohl  
auch, aber bei Aufarbeitung des grignardierte Reaktionsgutes tritt Hydrolyse  
zu XV ein. Diese Verbindung ist nämlich als ein substituiertes Diphenyl-  
styryl-carbinol,  $(C_6H_5)_2C(OH).CH:CH.C_6H_5$ , aufzufassen, dessen Äther, wie  
die des Triphenyl-carbinols, bekanntlich sehr leicht hydrolytisch gespalten  
werden:



Institut für Medizin. Chem. d. Universität Edinburgh.

## 121. K. v. Auwers und H. Wunderling: Über die Claisen- schen „Sesqui-oxime“ aus Oxymethylen-ketonen.

(Eingegangen am 8. März 1934.)

Bei seinen Untersuchungen über Oxymethylen-ketone fand Claisen,  
daß die Umsetzung dieser Körper mit Hydroxylamin einen sehr verschieden-  
artigen Verlauf nehmen kann, denn je nach den Versuchs-Bedingungen ent-  
stehen entweder normale Oxime oder „Sesqui-oxime“ oder Isoxazole  
oder Cyan-ketone. Unter Umständen können auch Gemische dieser Ver-  
bindungen auftreten. Als Sesqui-oxime bezeichnete Claisen Substanzen,  
die ihrer Zusammensetzung nach aus 2 Mol. Oxymethylen-keton und 3 Mol.  
Hydroxylamin hervorgehen. Die aus Benzoyl-acetaldehyd<sup>1)</sup> und aus  
Acetessigaldehyd<sup>2)</sup>, d. h. den Oxymethylen-Derivaten des Acetophenons  
und des Acetons, gewonnenen Vertreter dieser Körpergruppe sind hoch-  
schmelzende, schwerlösliche, indifferente Verbindungen; ihre Konstitution  
mußte Claisen „mangels jeglichen Anhaltspunkts“ unaufgeklärt lassen.

Die erste Vermutung über ihre Natur äußerte R. Scholl<sup>3)</sup>. Das Studium  
der aus  $\alpha$ -Diketonen oder deren Monoximen mit salzsauerm Hydroxylamin  
erhältlichen Substanzen hatte ihn zu dem Schluß geführt, daß diese Ver-  
bindungen Abkömmlinge von Isoxazolonen seien. Die, von ihm nicht selber  
untersuchten, entsprechend dargestellten Abkömmlinge der 1.3-Dicarbonyl-  
Verbindungen aber glaubte er als Isoxazolin-Derivate auffassen zu dürfen.

<sup>15)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **193**, 63 [1931] (C. **1931**, II 2021).

<sup>16)</sup> Journ. Amer. chem. Soc. **47**, 2816 [1925] (C. **1926**, I 919).

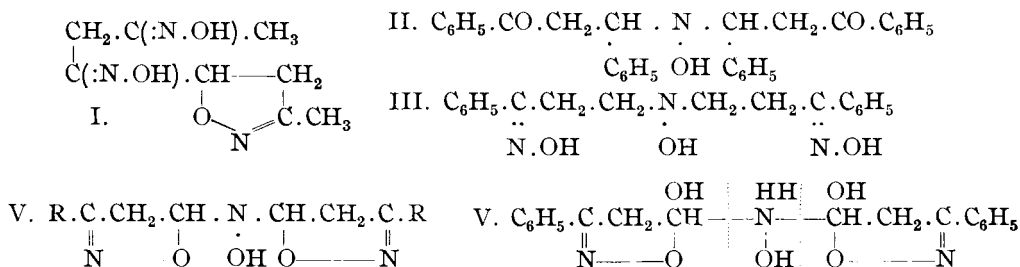
<sup>1)</sup> Claisen u. Stock, B. **24**, 137 [1891].

<sup>2)</sup> Claisen u. Hori, B. **24**, 139 [1891].

<sup>3)</sup> B. **30**, 1291f. [1897].

Beispielsweise sollte dem Sesqui-oxim des Acetessigaldehyds die Formel I zukommen. Indessen wies später Claisen<sup>4)</sup> darauf hin, daß die — zur Zeit von Scholls Arbeit noch nicht bekannte — leichte Umwandlung dieses Sesqui-oxims in ein Methyl-isoxazol mit dieser Formulierung nicht vereinbar sei.

Die Zusammensetzung der Sesqui-oxime deutet darauf hin, daß von den 3 an der Reaktion teilnehmenden Hydroxylamin-Molekülen sich eins mit 2 Mol. des Oxymethylen-ketons umsetzt, also ein Biderivat des Hydroxylamins entsteht. Solche Bisubstitutionsprodukte können sich, wie kürzlich an anderer Stelle<sup>5)</sup> dargelegt wurde, aus ungesättigten Ketonen oder den  $\beta$ -Halogen- und  $\beta$ -Oxy-Derivaten gesättigter Ketone bilden. So gewinnt man z. B. aus Benzal-acetophenon die Verbindung II und aus  $\beta$ -Chlor- oder  $\beta$ -Acetoxy-propiofenon das Sesqui-oxim III.



Nimmt man an, daß unter den von Claisen angegebenen Bedingungen die  $\beta$ -Keto-aldehyde zunächst als Oxymethylen-Derivate mit ihrem Hydroxyl reagieren, darauf die beiden Carbonyl-Sauerstoffatome durch Oximinogruppen ersetzt werden, und schließlich die entstandenen zweifach ungesättigten Dioxime durch Ringschluß in Di-isoxazoline übergehen, so kommt man für die Sesqui-oxime zu der allgemeinen Formel IV.

Ihre Richtigkeit konnte durch eine Untersuchung des aus Oxymethylenacetophenon erhältlichen Sesqui-oxims vom Schmp. 200—202° erwiesen werden. Zunächst wurde durch Darstellung einer Mono-acetyl- und einer Mono-benzoyl-Verbindung festgestellt, daß die Substanz eine Hydroxylgruppe enthält.

Weiter ergab die spektrochemische Untersuchung des Acetyl-Derivates spez. Exaltationen, die gut für ein Isoxazolin mit der Gruppe  $C_6H_5-C=N-$  passen, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

	$E\Sigma_{\alpha}$	$E\Sigma_0$	$E(\Sigma_{\beta}-\Sigma_{\alpha})$
Sesqui-oxim .....	+0.16	+0.21	+40 %
3-Phenyl-isoxazolin .....	+0.39	+0.44	+37 % <sup>(6)</sup>

Läßt man auf das Sesqui-oxim in der Wärme starke Salzsäure einwirken, so entsteht, wie schon Zöpfchen<sup>7)</sup> im Claisenschen Laboratorium fand, als Hauptprodukt 3-Phenyl-isoxazol. Auch diese Tatsache ist in bestem Einklang mit der angenommenen Formel, denn bei der Hydrolyse wird sich

<sup>4)</sup> B. 42, 64 Anm. [1909].

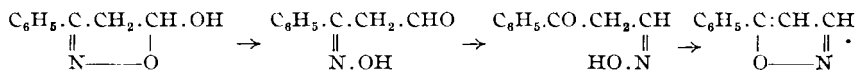
<sup>5)</sup> Auwers u. H. Müller, Journ. prakt. Chem. [2] **137**, 72, 107, 126 [1933].

<sup>6)</sup> Auwers u. H. Müller, a. a. O., S. 108.      <sup>7)</sup> Dissertat., Kiel 1899, S. 24.

nach dem Schema V zunächst ein 3-Phenyl-5-oxy-isoxazolin bilden, das dann unter dem Einfluß der konz. Säure Wasser abspaltet und dadurch zu dem genannten Isoxazol wird.

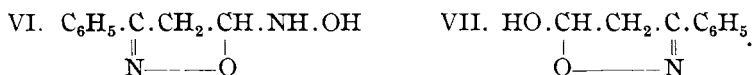
Allerdings tritt neben dem 3-Phenyl-Derivat regelmäßig auch etwas 5-Phenyl-isoxazol auf. Ähnliches beobachtete Claisen<sup>8)</sup> am Sesqui-oxim aus Oxymethylen-aceton, das mit starker Salzsäure überwiegend 3-Methyl-isoxazol, mit verdünnter dagegen das 5-Derivat liefert.

Dieser verschiedene Reaktionsverlauf läßt sich jedoch zwanglos erklären. Die Vermutung, ursprünglich entstandene 3-Derivate könnten durch kochende dünne Salzsäure in die 5-Isomeren umgewandelt werden, trifft freilich nicht zu, denn fertiges 3-Phenyl-isoxazol bleibt, wie wir feststellten, dabei unverändert. Der Unterschied wird vielmehr dadurch bedingt sein, daß die konzentrierte Salzsäure das Oxy-pyrazolin sofort durch Wasser-Entziehung in das beständige Pyrazol überführt, während die verdünnte Säure hierzu weniger imstande ist, dafür aber in der Hitze den Ring des Isoxazolins, der weniger widerstandsfähig ist, aufzuspalten vermag. Alsdann kann die durch folgende Formeln angedeutete Reihe von Umwandlungen erfolgen:



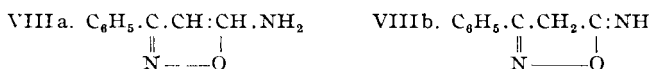
Ein Beispiel dafür, daß derartige scheinbar molekulare Umlagerungen in bestimmten Fällen sogar in der Reihe des Isoxazols möglich sind, beweist die von Zöpfchen<sup>9)</sup> durchgeführte partielle Überführung der 5-Methyl-isoxazol-3-carbonsäure vom Schmp. 178° in die zuerst von Schob<sup>10)</sup> gewonnene 3-Methyl-isoxazol-5-carbonsäure vom Schmp. 211°.

Einen noch klareren Beweis für die Konstitution des Sesqui-oxims aus Oxymethylen-acetophenon ergab seine Spaltung durch Alkali: Kochte man die Substanz mit methylalkohol. Kalilauge, so erhielt man als Hauptprodukte der Reaktion Benzoesäure und einen Körper vom Schmp. 111°, der als das bekannte 3-Phenyl-5-amino-isoxazol (VIIIa) erkannt wurde. Bei dieser Art der Spaltung wird also nur der eine der beiden Isoxazolin-Reste vom zentralen Stickstoffatom abgelöst, und es entstehen zunächst die beiden Spaltstücke VI und VII. Das erste geht durch Abspaltung von Wasser in



das genannte Amino-isoxazol über; das zweite verliert gleichfalls Wasser, und das dadurch gebildete 3-Phenyl-isoxazol wird durch die Lauge in bekannter Weise zu Benzonitril, das dann weiter verändert wird, und Essigsäure zersetzt.

Die Verbindung vom Schmp. 111° wurde von ihrem Entdecker Burns<sup>11)</sup> als 3-Phenyl-isoxazol-5-imid (VIIIb) aufgefaßt, doch entspricht diese Formulierung weder den chemischen, noch den optischen Eigenschaften des Körpers. Als



primäres Amin erweist sich die Substanz dadurch, daß sie sich mit der äquimolekularen Menge eines Aldehyds — der Versuch wurde mit *p*-Nitro-benzaldehyd angestellt — kondensiert und Acylderivate von saurem Charakter liefert. Wenn man be-

<sup>8)</sup> B. 42, 64 [1909].

<sup>9)</sup> a. a. O., S. 17f., 29ff.

<sup>10)</sup> Dissertat., Kiel 1899.

<sup>11)</sup> Journ. prakt. Chem. [2] 47, 123 [1893].

denkt, daß die Acylverbindungen des Anilins und seiner Homologen indifferent sind und ihre Metallderivate, soweit sie überhaupt erhältlich sind, durch Wasser sofort zersetzt werden, erscheint die Löslichkeit der acylierten Amino-isoxazoline in wäßrigen Laugen überraschend, denn daß der Ersatz eines Benzolrestes durch einen Isoxazolrest diese Wirkung hat, war nicht vorauszusehen und läßt sich vorläufig nicht erklären<sup>12)</sup>.

Auch aus dem spektrochemischen Verhalten des Körpers (111<sup>0</sup>) ergibt sich, daß er nach VIIIa gebaut ist. Aus den gefundenen Daten berechnen sich nämlich für die beiden Formeln folgende spez. Exaltationen:

	$E\Sigma_a$	$E\Sigma_D$	$E(\Sigma_D - \Sigma_a)$
Ber. für Imid .....	+ 1.16	+ 1.29	+ 45 %
Ber. für Amin .....	+ 0.55	+ 0.66	+ 32 %

Der Überschuß im Zerstreuungsvermögen läßt sich mit beiden Formeln vereinen; dagegen sind die für die Imid-Formel berechneten Exaltationen des Brechungsvermögens mit ihr unverträglich, denn eine derartige Verbindung würde nur kleine Überschüsse aufweisen. Die zahlenmäßige Höhe der Exaltationen eines Körpers von der Formel VIIIa läßt sich nicht mit Sicherheit theoretisch voraussagen; jedenfalls stehen aber die gefundenen Werte nicht in Widerspruch mit dieser Formel.

Im übrigen sei auf die früheren Ausführungen über solche Substanzen hingewiesen, nach denen allgemein das System  $C=C=NH$  nach Möglichkeit in das desmotrope  $C=C-NH_2$  überzugehen strebt, wobei natürlich Gleichgewichte zwischen beiden Formen denkbar sind<sup>13)</sup>.

Um den Nachweis zu führen, daß die bei der Spaltung des Sesqui-oxims erhaltene Benzoesäure wirklich auf die angegebene Weise entstanden war, versuchte man, die Zerlegung durch Lauge in der Kälte durchzuführen. Dies gelang ohne Schwierigkeit, und erwartungsgemäß trat jetzt an Stelle der Säure Benzamid als eines der Hauptprodukte auf. Daneben ließen sich auch kleine Mengen von Benzonitril und Phenyl-isoxazol nachweisen, so daß am Verlauf der Spaltung kein Zweifel mehr bleibt.

Der leichte Zerfall des Sesqui-oxims ist keineswegs auffallend, denn ähnliche Beobachtungen sind nicht nur bei der oben erwähnten Verbindung I und analogen Substanzen, sondern auch bei anderen Biderivaten des Hydroxylamins gemacht worden. Beispielsweise zerfällt nach Walder<sup>14)</sup> das Dibenzyl-hydroxylamin unter dem Einfluß von überschüssigem Acetylchlorid in Benzaldehyd und Benzylamin; Bamberger und Ham<sup>15)</sup> erhielten bei der Reduktion des *p*-Chlor-*p'*-nitroso-diphenyl-hydroxylamins u. a. *p*-Chlor-anilin; Wieland und Gambarjan<sup>16)</sup> beobachteten, daß *p*-Nitroso-diphenyl-hydroxylamin durch Kochen mit Säuren oder Laugen z. T. in Nitrosobenzol verwandelt wird. Diese Beispiele mögen genügen.

Neben Benzamid erhielt man als zweites Hauptprodukt der Spaltung unter diesen Bedingungen eine bei 108–109<sup>0</sup> schmelzende Verbindung, die sich in ihrer Zusammensetzung vom Phenyl-amino-isoxazol durch den Mehrgehalt von 1 Mol. Wasser unterscheidet. Sie erwies sich als das oben erwähnte 3-Phenyl-5-oxamino-isoxazolin (VI). Über diesen Körper soll demnächst in anderem Zusammenhang Näheres mitgeteilt werden.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft und der Justus-Liebig-Gesellschaft, durch deren Hilfe diese und die folgende Untersuchung ermöglicht wurde, sprechen wir unseren aufrichtigen Dank aus.

<sup>12)</sup> Die Amino-benzisoxazole und ihre Acylderivate verhalten sich ebenso; vergl. Auwers, Bahr u. Frese, A. **441**, 70ff. [1925].

<sup>13)</sup> Auwers u. Susemihl, B. **63**, 1072 [1930]; Auwers u. Wunderling, B. **64**, 2748, 2758 [1931].

<sup>14)</sup> B. **19**, 1627 [1886].

<sup>15)</sup> A. **382**, 98f. [1911].

<sup>16)</sup> B. **39**, 3036 [1906].

### Beschreibung der Versuche.

Di-[3-phenyl-isoxazoliny]-hydroxylamin („Sesqui-oxim“ des Oxymethylen-acetophenons).

Die Darstellung dieses Körpers geschah anfangs nach der Vorschrift von Claisen und Stock (a. a. O.); später wandte man nach Mumm und Münchmeyer<sup>17)</sup> statt 1 Mol. Hydroxylamin  $1\frac{1}{4}$  Mol. oder nach Zöpfchen (a. a. O.) 2 Mol. an, doch blieben die Ausbeuten unbefriedigend, denn es bildeten sich regelmäßig daneben ölige Produkte, unter denen 5-Phenyl-isoxazol in Form seiner Sublimat-Verbindung nachgewiesen werden konnte. Rasch und in guter Ausbeute läßt sich dagegen das Sesqui-oxim auf dem Umwege über die Verbindung VI gewinnen, worüber später berichtet werden soll.

Reine Präparate schmolzen bei 200–202°; Claisen und Stock geben 197–198° an. Im übrigen fanden wir die Eigenschaften mit den Literatur-Angaben übereinstimmend. Hinzugefügt sei, daß sich die Substanz in starker Salzsäure löst und beim Verdünnen wieder abscheidet, sowie daß sie Fehlingsche Lösung in der Siedehitze reduziert.

Acetyl-Derivat: Zu einer Lösung des Sesqui-oxims in eiskaltem Pyridin gab man die  $1\frac{1}{2}$ -fache Gewichtsmenge Acetylchlorid, ließ erst 2 Stdn. in Eis, dann 4 Stdn. bei 15–20° stehen und gab darauf in Schwefelsäure. Das Rohprodukt erwärmte man mit Methylalkohol auf etwa 50°, filtrierte von einem kleinen Rückstand ab und kühlte das Filtrat mit Eis. Es schied sich ein Brei feiner, weißer Nadelchen ab, die bei 133–134° schmolzen und bei vorsichtigem Umkrystallisieren aus verd. Methylalkohol ihren Schmelzpunkt nicht änderten. Längeres oder stärkeres Erwärmen ist dabei zu vermeiden, da der Körper leicht verseift wird. Auch durch Verdunsten einer Lösung des Sesqui-oxims in kaltem oder schwach erwärmtem Essigsäure-anhydrid läßt sich das Acetat gewinnen. In den meisten organischen Mitteln ist die Substanz leicht löslich.

4.860 mg Sbst.: 11.810 mg CO<sub>2</sub>, 2.270 mg H<sub>2</sub>O. — 4.120 mg Sbst.: 0.4385 ccm N (15°, 706 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 65.7, H 5.2, N 11.5. Gef. C 66.3, H 5.2, N 11.7.

8.956-proz. Lösung in Chinolin:  $d_4^{20.1} = 1.1072$ ;  $n_D = 1.61555$ ,  $n_{H_0} = 1.62408$ ,  $n_B = 1.64600$  bei 20.1°.

Chinolin:  $d_4^{20.1} = 1.0937$ ;  $n_D = 1.61798$ ,  $n_{H_0} = 1.62667$ ,  $n_B = 1.64899$  bei 20.1°.

	M <sub>α</sub>	M <sub>β</sub>	M <sub>α</sub> -M <sub>β</sub>
Ber. für C <sub>20</sub> H <sub>19</sub> O <sub>4</sub> N <sub>3</sub> O=N=C (365.17) . . . . .	96.41	97.10	2.27
Gef. . . . .	96.99	97.86	3.18
EM . . . . .	+0.58	+0.76	+0.91

Gibt man zu einer alkohol. Lösung des Acetates ein paar Tropfen Natronlauge, so färbt sich die Flüssigkeit einen Augenblick gelb, wird jedoch sofort wieder farblos, indem sich gleichzeitig das zurückgebildete Sesqui-oxim abscheidet.

Benzoyl-Derivat: Wurde gleichfalls nach der Pyridin-Methode dargestellt. Man kochte das graue, amorphe Rohprodukt mit Äther aus, fällte aus dem Filtrat das Benzoat durch Petroläther und krystallisierte es z. T. aus reinem, z. T. aus verd. Methylalkohol um. Ganz dünne, glitzernde Blättchen vom Schmp. 169°.

4.665 mg Sbst.: 0.4459 ccm N (19°, 712 mm). — C<sub>25</sub>H<sub>21</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 9.8. Gef. N 10.5.

<sup>17)</sup> B. 43, 3339 [1910].

## Spaltung des Sesqui-oxims durch Salzsäure.

In Nacharbeitung eines Versuches von Zöpfchen erwärmte man 6 g Sesqui-oxim mit 30 ccm konz. Salzsäure auf dem Wasserbade. Das mit Dampf übergetriebene Gemisch der Phenyl-isoxazole siedete bei  $140^{\circ}/20$  mm; seine Menge betrug 3.25 g. Bei der Zerlegung mit Hilfe von Natriumäthylat erhielt man schließlich 2.45 g 3-Phenyl-isoxazol und 0.85 g Natriumsalz des Cyan-acetophenons, das aus dem 5-Derivat entstanden war.

Als man 0.5 ccm 3-Phenyl-isoxazol mit 7 ccm  $n/2$ -Salzsäure 3 Stdn. unter Rückfluß kochte, blieb es unverändert, denn es ließ sich keine Spur des 5-Isomeren nachweisen. Daß sich ebensowenig umgekehrt 5-Phenyl-isoxazol durch Mineralsäure in das 3-Derivat umwandeln läßt, hat bereits Zöpfchen<sup>18)</sup> festgestellt.

## Spaltung des Sesqui-oxims durch Kalilauge.

Beim Übergießen von Sesqui-oxim (8 g) mit 30-proz. methylalkohol. Kalilauge (80 ccm) färbte sich die Masse sofort intensiv gelb. Beim Erwärmen auf dem Wasserbade ging binnen wenigen Minuten das Sesqui-oxim in Lösung; dafür begann sich nach etwa 2 Stdn. ein fester Körper abzuscheiden, dessen Menge allmählich zunahm. Nach 8 Stdn. ließ man erkalten, filtrierte den Niederschlag, der sich als Kaliumbenzoat erwies, ab und dunstete das Filtrat im Vakuum ein. Beim Verreiben des Rückstandes mit Wasser blieb ein fester, brauner Körper ungelöst, der mit einem Öl durchsetzt war. Man entfernte das Öl durch Verreiben des Gemisches mit Benzol und krystallisierte die feste Substanz aus Äther um. Schmp.  $111^{\circ}$ . Das durch Verdampfen des benzolischen Auszuges gewonnene Öl verharzte bei einem Versuch, es im Vakuum zu destillieren, zum größten Teil; auch reichte seine Menge zu einer näheren Untersuchung nicht aus.

An reiner Benzoesäure erhielt man etwa 1 g. Vergleichende Versuche über die Einwirkung 30-proz. methylalkohol. Kalilauge auf Benzonitril zeigten, daß bei  $15-20^{\circ}$  die Verseifung nur bis zum Benzamid geht, während auf dem Wasserbade bald neben ihm Benzoesäure auftritt.

## 3-Phenyl-5-amino-isoxazol.

Der Körper vom Schmp.  $111^{\circ}$  wurde analysiert und optisch untersucht.

0.0620 g Subst.: 0.3226 g  $\text{CO}_2$ , 0.1296 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 3.51 mg Subst.: 0.521 ccm N ( $18^{\circ}$ , 754 mm).

$\text{C}_9\text{H}_8\text{ON}_2$ . Ber. C 67.5, H 5.0, N 17.5. Gef. C 67.9, H 5.4, N 17.3.

10.622-proz. Lösung in Chinolin:  $d_4^{19.8} = 1.1075$ ;  $n_D = 1.61876$ ,  $n_{He} = 1.62754$ ,  $n_B = 1.64950$  bei  $19.8^{\circ}$ .

Chinolin:  $d_4^{19.8} = 1.0941$ ;  $n_D = 1.61802$ ,  $n_{He} = 1.62675$ ,  $n_B = 1.64912$  bei  $19.8^{\circ}$ .

	$M_{\alpha}$	$M_D$	$M_{\beta}-M_{\alpha}$
Ber. für $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}^{\cdot}\text{N}^{\cdot}\text{I}^{\cdot}\text{O}-\text{N}=\text{C} \begin{smallmatrix} \text{---} \\   \\ 4 \end{smallmatrix}$ (160.08) .....	45.00	45.36	1.20
Gef. ....	45.88	46.41	1.58
EM .....	+0.88	+1.05	+0.38

Um zu beweisen, daß in der Verbindung das 3-Phenyl-5-amino-isoxazol vorlag, verwandelte man sie erstens durch Kochen mit Salzsäure in das bei  $149-150^{\circ}$  schmelzende 3-Phenyl-isoxazolon-(5)<sup>19)</sup>. Zweitens führte man sie durch Essigsäure-anhydrid in ihr Acetyl-Derivat über, dessen

<sup>18)</sup> Dissertat., S. 28.

<sup>19)</sup> Burns, Journ. prakt. Chem. [2] 47, 124 [1893].

Schmelzpunkt bei 165–167° gefunden wurde. Burns gibt 164° an; daß der Körper sich leicht in verd. Laugen löst, scheint Burns nicht beobachtet zu haben.

0.0547 g Sbst.: 6.55 ccm N (21°, 748 mm). —  $C_{11}H_{10}O_2N_2$ . Ber. N 13.7. Gef. N 13.7.

Das *p*-Nitro-benzal-Derivat des Amins bildete sich leicht, als man eine alkohol. Lösung gleicher Gewichtsteile der Komponenten auf dem Wasserbade erwärmte. Schon nach wenigen Minuten begannen sich Krystalle abzuscheiden; weitere Mengen wurden aus dem Filtrat gewonnen. Feine, gelbe Nadeln aus Benzol. Schmp. 211–212°. In den meisten organischen Mitteln schwer löslich.

0.03363 g Sbst.: 4.3 ccm N (22°, 747 mm). —  $C_{16}H_{11}O_3N_3$ . Ber. N 14.3. Gef. N 14.5.

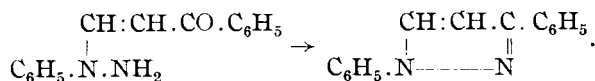
Marburg, Chemisches Institut.

## 122. K. v. Auwers und H. Wunderling: Notiz über Kondensationsprodukte von Oxymethylen-acetophenon mit Basen.

(Eingegangen am 8. März 1934.)

In der voranstehenden Mitteilung wurde gezeigt, daß bei der Bildung der Claisenschen „Sesqui-oxime“ 1 Mol. Hydroxylamin mit den Hydroxylgruppen von 2 Mol. eines Oxymethylen-ketons zu reagieren vermag. Ein Gegenstück dazu bildet die Einwirkung von Ammoniak auf diese Substanzen. Aus Oxymethylen-acetophenon und Ammoniak erhielten Claisen und L. Fischer<sup>1)</sup> eine „Ammoniak-Verbindung“, für die Fischer in seiner Dissertation<sup>2)</sup> die Formel  $(C_6H_5.CO.CH:CH)_2NH$  in Erwägung zog, doch hat Claisen wohl Bedenken getragen, sie ohne weiteres als richtig anzusehen. Den fehlenden Beweis erbrachten erst weit später Benary und Psille<sup>3)</sup>, indem sie den Körper durch Erwärmen mit überschüssigem Phenylhydrazin auf dem Wasserbade in Ammoniak und 2 Mol. 1,3-Diphenylpyrazol (Schmp. 85°) überführten.

Über den Mechanismus dieser Spaltung äußern sich die genannten Autoren nicht. Man könnte denken, daß sich das Phenylhydrazin zunächst mit der Carbonylgruppe kondensiert, doch würde dann nur eine wenig wahrscheinliche Folge von Reaktionen zum 1,3-Diphenylpyrazol führen; auch ist das Carbonyl durch das benachbarte Phenyl bis zu einem gewissen Grade geschützt. Seitdem man weiß, daß Hydrazine von der Form  $NH_2.NH.R$  nicht nur mit der unsubstituierten, sondern auch mit der substituierten Molekülhälfte angreifen können<sup>4)</sup>, ist eine einfache Deutung des Vorgangs möglich. Das Phenylhydrazin zerreißt direkt die von der Iminogruppe ausgehenden Bindungen, indem es sich mit seiner Phenyl-amino-Gruppe an die benachbarten Kohlenstoffatome anlagert. So entsteht ein Phenylhydrazid, das durch Abspaltung vom Wasser ohne weiteres in das 1,3-Diphenylpyrazol übergehen kann:



<sup>1)</sup> B. 21, 1138 [1888].

<sup>2)</sup> München 1890, S. 19.

<sup>3)</sup> B. 57, 828 [1924].

<sup>4)</sup> Auwers u. H. Mauss, A. 432, 182 [1927].