

Product von sauren Eigenschaften. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man dasselbe in reinweissen, glänzenden Blättchen, die bei 240° sintern und bei 252° geschmolzen sind. Die Substanz ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol, leicht in heissem.

Analyse: Ber. für $C_{10}H_9N_3S_3O$.

Procente: N 16.73, S 25.49.

Gef. » » 16.40, 16.75, » 25.23.

Die Monoacetverbindung scheint eine Mercaptogruppe zu enthalten, denn es entsteht durch Einwirkung von salpetriger Säure wie von Wasserstoffsuperoxyd auf die alkoholische Lösung eine gelbe Substanz von den Eigenschaften eines Disulfids. Dasselbe stellt, aus Alkohol umkrystallisirt, lange, schwach gelbe, glänzende Nadeln dar, die auch in heissem Alkohol ziemlich schwer löslich sind; sie sintern bei 195° und sind bei 208° geschmolzen. Durch Einwirkung von Zink und Salzsäure in alkoholischer Lösung wird es glatt zum sauren Monoacetderivat reducirt.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{16}N_6S_4O_2$.

Procente: N 16.8.

Gef. » » 16.65, 16.62.

197. Hans Rupe und Felix Schneider: Zur Kenntniss der β -Halogenketone.

(Eingegangen am 11. April.)

I. β -Chlor- ω -Benzyl-Acetophenon.

Die β -Halogenketone sind im Allgemeinen noch wenig studirt worden. Zum Zwecke einer eingehenden Untersuchung über diese Verbindungen wählten wir zunächst eine der am leichtesten zugänglichen, nämlich das Salzsäure-Additionsproduct des Benzalacetophenons, das von Claisen und Claparède¹⁾ durch Einwirkung von Salzsäure-Gas auf ein Gemenge gleicher Moleküle Benzaldehyd und Acetophenon erhalten worden ist. Die Entdecker liessen die Frage nach der Constitution dieses Körpers, d. h. nach der Stellung des Chlors, ob α oder β zur Carbonylgruppe, noch offen, es war aber von vornherein wahrscheinlich, dass, nach der gewöhnlichen Regel über die Anlagerung von Halogenwasserstoff, hier ein β -Chlorderivat entstanden war. Dies konnte in der That auch leicht bewiesen werden, alle mit dieser Verbindung ausgeführten Reactionen sprechen für die von uns angenommene Constitution:



¹⁾ Diese Berichte 14, 2463. Anmerk.

Wir haben zunächst die Frage näher geprüft, in wie weit sich ein solches β -Chlorketon zur Ringschliessung verwenden lässt, und die Einwirkung von Basen wie Phenylhydrazin, Anilin usw., Hydroxylamin, aliphatische Amine, untersucht, neben Rhodankalium auch Cyankalium sowie auch die aus der entstandenen Cyanverbindung durch Verseifung erhaltene Säure. Diese Arbeit war schon vollständig abgeschlossen, als in dem Mitte März herausgekommenen Hefte von Liebig's Annalen¹⁾ eine Abhandlung von Anschütz und Montfort erschien, in welcher, ebenfalls von dem Salzsäureadditionsproducte des Benzalacetophenons ausgehend, die Darstellung des Nitrils und der Säure (sowie die Reductionsproducte der letzteren) beschrieben war. Wir werden nun selbstverständlich in dieser Richtung nicht weiter arbeiten und uns hier auf ein kurzes Referat über diesen Gegenstand beschränken, da in Bezug auf die von uns und den HHrn. Anschütz und Montfort gemeinsam erhaltenen Körper — es sind dies das Nitril, die Säure, die Ester und Salze derselben, sowie ihre Phenylhydrazinverbindung — eine gute Uebereinstimmung herrscht. Andererseits haben wir die Vorgänge, welche bei der Einwirkung von Cyankalium auf die Chlorverbindung und auf das ungesättigte Keton eine Rolle spielen, genau untersucht, wie dies im Sinne unserer Aufgabe lag, und werden darüber in Folgendem eingehenden Bericht erstatten.

β -Chlor- ω -Benzylacetophenon. Diese Verbindung wurde zunächst genau nach den Angaben von Claisen und Claparède dargestellt; das Rohproduct wurde dann durch Waschen mit Wasser von anhaftender Salzsäure befreit, vollständig getrocknet und vorsichtig aus Alkohol umkrystallisirt.

Die entsprechende Bromverbindung wurde durch Anwendung von gasförmigem Bromwasserstoff erhalten. Sie krystallisirt in perlmutterglänzenden Blättchen vom Schmp. 111° und ist in Alkohol noch schwerer löslich, wie das Chlorid.

Einwirkung von Phenylhydrazin. — Triphenylpyrazolin. Reibt man 1 Mol. des Chlorketons mit etwas mehr als 2 Mol. Phenylhydrazin zusammen, so erwärmt sich das Gemenge nicht unbedeutend; wenn man nach einigen Stunden die hart gewordene Masse mit salzsäurehaltigem Wasser behandelt und die zurückbleibende krystallinische Verbindung in heissem Alkohol löst, so scheiden sich nach dem Erkalten schwach gelb gefärbte Nadeln ab, vom Schmp. 136°. Die alkoholische Lösung fluorescirt stark und der Körper giebt die Pyrazolin-Reaction. Er ist demnach identisch mit dem von Knorr²⁾ aus dem Hydrazon des Benzalacetophenons erhaltenen Triphenyl-

pyrazolin
$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} \text{---} \text{N} \\ | \qquad \qquad | \\ \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$
 (Knorr Schmp. 134—135°).

¹⁾ Ann. d. Chem. 284, 1.

²⁾ Diese Berichte 21, 1209.

Dies dürfte schon beweisend sein für die β -Stellung des Chlors, denn da die Reaction ohne äussere Wärmezufuhr vor sich geht, so ist eine vorangehende Salzsäureabspaltung wohl nicht anzunehmen.

Einwirkung von Rhodankalium. — β -Rhodan- ω -Benzylacetophenon.

7.4 g Chlorketon werden in warmem Alkohol gelöst, mit 4.4 g Rhodankalium versetzt und am Rückflusskühler einige Stunden lang im Kochen gehalten; dann wird vom Chlorkalium abfiltrirt; aus der etwas eingeengten Lösung scheiden sich beim Erkalten die weissen, glänzenden Blättchen der Rhodanverbindung ab. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol oder Ligroin ist der Körper rein und schmilzt bei raschem Erhitzen, da der Schmelzpunkt niemals ganz scharf wird, bei 88–89°.

Analyse: Ber. für $C_6H_5CH(SNC)CH_2.CO.C_6H_5$.

Procente: S 11.9, N 5.2.

Gef. » » 11.6, » 4.9.

In den gewöhnlichen Mitteln löslich, meist unter schön himmelblauer Fluorescenz. Längeres Erwärmen auf dem Wasserbade spaltet, im Gegensatz zur Chlor- oder Bromverbindung keinen Rhodanwasserstoff ab.

Bekanntlich haben nach den Arbeiten von Hantzsch, Tscherniac u. a. die α -Rhodanketone eine grosse Neigung, unter Wasseraufnahme in Oxythiazole überzugehen, theils spontan, theils unter dem Einfluss leichter Condensationsmittel. Bei diesem β -Rhodanketon war es nun ganz unmöglich, einen den Oxythiazolen entsprechenden Sechsring zu erhalten. Es wurde mit verdünnten und concentrirten Alkalien und Säuren sowohl bei gewöhnlicher Temperatur lange stehen gelassen als auch mehr oder weniger stark erwärmt, das Ergebniss war immer dies, dass entweder keine Veränderung vor sich gegangen war oder aber dass Rhodanwasserstoff abgespalten wurde unter Bildung des Benzalacetophenons¹⁾.

β -Rhodan-Benzylacetophenon und Phenylhydrazin.

4 g der Rhodanverbindung wurden mit 2 g Phenylhydrazin (etwas mehr als 1 Mol.) in alkoholischer Lösung kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Beim Erkalten fielen hellgelbe Nadeln aus, welche umkrystallisirt den Schmp. 136° zeigten. Zwei Stickstoffbestimmungen ergaben, dass hier nicht ein Hydrazon vorliegen konnte, überdies war der Körper schwefelfrei. Derselbe war vollkommen identisch mit dem schon oben beschriebenen Triphenylpyrazolin.

¹⁾ Es ist dies auffallend, denn Hr. E. Krafft hat im hiesigen Laboratorium gefunden, dass die Rhodanverbindung der *o*-Chlornitrobenzoesäure leicht einen den Oxythiazolen entsprechenden Sechsring liefert.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{18}N_2$.

Procente: N 9.42.

Gef. » » 9.52. 9.40.

Einwirkung von Cyankalium. — β -Cyan- ω -Benzylacetophenon oder Nitril der α -Phenyl- β -Benzoylpropionsäure.

Als Hauptproduct der Reaction erhielten wir das erwartete Cyanid, daneben aber noch einen zweiten Körper; überdies ist diese Umsetzung, wie wir bald sahen, keine ganz einfache.

Darstellung der Cyanverbindung, $C_6H_5CH(CN)CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$.

24 g Chlorketon wurden in 400 ccm Alkohol heiss gelöst, 8 g Cyankalium (es wurde in allen Fällen reinstes, aus Blausäure dargestelltes Product verwendet) in möglichst wenig Wasser dazu gegeben, worauf bis zum Beginn einer schwachen Gelbfärbung, etwa $\frac{1}{2}$ Stunde lang, auf dem Wasserbade unter Rückfluss erwärmt wurde. Aus der vom ausgeschiedenen Chlorkalium heiss filtrirten Flüssigkeit schieden sich beim Erkalten die glänzenden, weissen Blättchen der Cyanverbindung (19–20 g) aus. Aus den Mutterlaugen konnte nach längerem Stehen noch etwa 1 g gewonnen werden. Schmelzpunkt der reinen Substanz 127°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{13}NO$.

Procente: N 5.97.

Gef. » » 6.05.

Giesst man die wässrige Cyankaliumlösung in heisse alkoholische des Chlorketons, so erfolgt unter ziemlich starker Temperaturerhöhung fast momentan die Abscheidung des Chlorkaliums. Kühlt man nun die Flüssigkeit so rasch wie möglich ab, so scheidet sich, selbst nach längerem Stehen, keine oder doch nur eine sehr kleine Menge der Cyanverbindung aus. Lässt man nun den Alkohol auf grossen Uhrgläsern ohne zu erwärmen verdunsten, so bleiben zolllange, breite gelbe Nadeln zurück, während man auf dem Grunde des Uhrglases kleine weisse Blättchen oder Tafeln erkennen kann. Die gelben Nadeln, das Hauptproduct der Reaction, sind reines Benzalacetophenon, der Rest aber besteht aus unverändertem Cyankalium und dem Nitril. Aus der grossen Zahl der hierüber angestellten übereinstimmenden Versuche möchten wir folgende herausnehmen:

1) Die heisse wässrige Lösung von 2 g Chlorketon in 35 ccm Alkohol wurde mit einer concentrirten wässrigen Lösung von 0.6 g Cyankalium versetzt (0.5 g KCN = Theorie), nach der Abscheidung des Chlorkaliums wurde sofort abgekühlt und filtrirt. Der Rückstand auf dem Filter wurde mit Wasser gewaschen, die Menge des zurückbleibenden Nitrils betrug etwa 0.01 g. Das alkoholische Filtrat verdunstete auf einem Uhrglase. Der ganze Rückstand wurde sodann mit warmem Petroleumäther behandelt, da es sich herausgestellt hatte,

dass das Keton darin ziemlich leicht, das Nitril aber sehr schwer löslich ist. Aus der filtrirten Lösung wurden nach dem Verjagen des Ligroïns 1.5 g reines Benzalacetophenon gewonnen, also 92 pCt. der Theorie; der in Petroleumäther unlösliche Rückstand wog nach dem Waschen mit Wasser 0.15 g, dem Schmelzpunkt nach war es das reine Nitril, also 9 pCt. der Theorie.

2) 3 g Chlorketon gaben, auf ganz dieselbe Weise behandelt: 2.3 g reines Benzalacetophenon = 92 pCt. der Theorie und 0.2 g Nitril = 7 pCt. der Theorie.

3) 2.4 g Chlorketon gaben 1.7 g Benzalacetophenon, also 85 pCt. der Theorie.

Die Reaction muss demnach in 2 Phasen verlaufen; zuerst spaltet das Cyankalium Salzsäure ab und die freie Blausäure lagert sich sodann an das intermediär gebildete ungesättigte Keton an, es muss selbstverständlich eine kleine Menge der schon fertig gebildeten Cyanverbindung neben dem Keton gefunden werden.

Auch über diese Blausäureaddition wurden quantitative Versuche angestellt.

Zu einer Lösung von 3 g Chlorketon in 50 ccm heissen Alkohols wurden 1.2 g Cyankalium in wenig Wasser gegeben, worauf $\frac{1}{2}$ Stunde lang bis zum Beginn der schwachen Gelbfärbung gekocht wurde. Aus der heiss filtrirten Flüssigkeit krystallisirte sofort nach dem Erkalten eine reichliche Menge der Cyanverbindung aus; nach 4 Stunden wurde dieselbe abgesogen und getrocknet. Es waren 2.5 g, also 92 pCt. der Theorie. Aus dem richtigen Schmelzpunkte war zu entnehmen, dass der Körper genügend rein war. Etwa 0.1—0.2 g konnten noch aus der alkoholischen Mutterlauge gewonnen werden, der Rest war zum grössten Theil unverändertes Keton. Uebrigens wurde, wie schon angegeben, die ganze Menge des Nitrils auf solche Weise dargestellt.

Diese Anlagerung von Blausäure ist um so auffallender, da es uns nie gelungen ist, eine solche Addition an das einmal isolirte Keton zu bewerkstelligen, indem wir auch hierüber eine Reihe von Versuchen angestellt haben. So wurde z. B. eine kalte, alkoholische Lösung des Ketons mit Blausäure gesättigt, und, da auf solche Weise keine Anlagerung zu bemerken war, einige Zeit auf dem Wasserbade unter Rückfluss erwärmt. Allein wir erhielten auf diese Weise das Nitril ebenso wenig, als wenn wir den Versuch dahin abänderten, dass wir statt freier Blausäure 2 Mol. Cyankalium und die berechnete Menge Salzsäure anwandten. (Bei einem dieser letzten Versuche erhielten wir allerdings einmal einen neuen, schwer löslichen Körper, von welchem unten noch die Rede sein wird.) Auch in ätherischer Lösung mit der äquivalenten Menge Cyankalium und Säure behandelt, addirt

das Keton weder Blausäure, noch findet die Bildung eines Oxynitriles statt. Ohne uns auf eine Erklärung dieser auffallenden Erscheinung der nur unter ganz bestimmten Bedingungen sich vollziehenden Cyanwasserstoff-Anlagerung näher einlassen zu wollen, möchten wir blos darauf hinweisen, dass hier vielleicht stereochemische Verhältnisse eine Rolle spielen, in dem Sinne nämlich, dass das einmal isolirte Benzalacetophenon eine zur Addition von Blausäure ungünstige Configuration besitzt, während im Momente der Salzsäureabtrennung die günstigere vorliegt. Beweisend ferner für die intermediäre Existenz des ungesättigten Ketons bei der Nitrilbildung dürfte die folgende Thatsache sein.

Bei der Darstellung der Cyanverbindung wurde jedes Mal, besonders wenn etwas länger erwärmt wurde, eine gewisse Menge — einmal mehr, einmal wieder nur verschwindend wenig — eines schwer löslichen, hochschmelzenden Körpers erhalten. Besonders gross war die Ausbeute daran, wenn statt der Chlor- die Bromverbindung angewendet wurde, es bestand dann $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{2}$ der auskrystallisirten Substanz daraus. Es zeigte sich bald, dass dies das Product der Einwirkung von Cyankalium auf das Benzalacetophenon war und leicht direct aus dem letzteren gewonnen werden kann. Es gelang uns mehrere Male, den Körper einfach durch Versetzen einer alkalischen Ketonlösung mit einer wässrigen Cyankaliumlösung in vortrefflicher Ausbeute zu erhalten, in anderen Fällen wieder musste kurze Zeit erwärmt werden. Diese neue Cyanverbindung ist sehr schwer löslich und kann nur aus viel kochendem Eisessig umkrystallisirt werden, sie bildet dann weisse feine Nadeln vom Schmp. 249°. Die analytisch gefundenen Zahlen stimmen genau auf die Formel: $C_{31}H_{24}ON$, also auf einen Complex von 2 Mol. Benzalacetophenon + 1 CN weniger 1 O. Wir hoffen, in nächster Zeit Weiteres darüber mittheilen zu können.

α -Phenyl- β -benzoylpropionsäure. Da das Nitril gegen die Einwirkung von Alkalien sehr empfindlich ist, mit Säuren aber die Verseifung nur sehr langsam vor sich geht, so zogen wir es vor, in der Weise zu arbeiten, dass wir das Nitril in absolutem Alkohol lösten, unter Erwärmen auf dem Wasserbade Salzsäuregas bis zur Sättigung einleiteten, dann mit Wasser verdünnten und den Alkohol verjagten. Der Aethylester, der sich in Form eines braunen Oeles abschied, wurde in Aether aufgenommen; nach dem Abdestilliren des Aethers wurde der Rückstand sogleich durch halbstündiges Kochen mit der berechneten Menge alkoholischer Kalilauge verseift. Die Säure krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 153°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{14}O_3 = C_6H_5CH \cdot (COOH) \cdot CH_2 \cdot CO \cdot C_6H_5$.

Procente: C 75.59, H 5.53.

Gef. » » 75.37, » 5.58.

Das aus der neutralen ammoniakalischen Lösung durch Silbernitrat gefällte Silbersalz wurde analysirt.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{13}O_3Ag$.

Procente: Ag 29.92.

Gef. » » 30.04.

Unter diesen Bedingungen führen Salze der Schwermetalle Fällungen herbei, während Calcium-, Baryum-, Strontiumsalz leicht löslich sind.

Die Ester werden durch Einleiten von Salzsäuregas in die entsprechenden alkoholischen Lösungen dargestellt; Aethyl ester: feine Nadeln vom Schmp. 37—38°, Methylester: grosse concentrisch gruppirte Blättchen vom Schmp. 104°.

Amid der α -Phenyl- β -benzoylpropionsäure. Das Nitril löst sich in kalter concentrirter Schwefelsäure mit schön rother Farbe; giesst man nach einigem Stehen auf Eis, so fällt das Amid in weissen Flocken aus. Nach dem Absaugen und Auswaschen wurde das Rohproduct in heissem Alkohol gelöst, filtrirt und mit Wasser bis zur eben beginnenden Trübung versetzt. Beim Erkalten krystallisiren Nadelchen aus, vom Schmp. 149°. Die Ausbeute kommt der theoretischen gleich.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{15}O_2N$.

Procente: N 5.54.

Gef. » » 5.26.

Das Amid erwies sich als merkwürdig beständig gegen die Einwirkung von Säuren oder Alkalien; am schnellsten gelangt man auch hier zur Säure durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die heisse alkoholische Lösung und Verseifen des so erhaltenen Esters.

α -Phenyl- β -benzoylpropionsäure und Phenylhydrazin. Es war anzunehmen, dass sich diese Säure als γ -Ketosäure der Lävulinsäure analog verhalten, d. h. mit Phenylhydrazin zuerst ein Hydrazon liefern würde, das beim Erhitzen oder unter dem Einfluss wasserentziehender Mittel in einen Anhydridring übergehen könnte. Es wurden 1.3 g Säure in Eisessig gelöst und nach dem Versetzen mit 0.6 g Phenylhydrazin 14 Stunden lang sich selbst überlassen. Dann wurde auf Eis gegossen und der entstandene flockige Niederschlag nach dem Absaugen, Auswaschen und Trocknen auf porösem Thon mehrere Male aus Aether umkrystallisirt. Sternförmig gruppirte Nadeln vom Schmp. 122—123°. Da der Körper in Alkalien nicht mehr löslich ist, so mussten wir annehmen, dass der Eisessig auf das zunächst gebildete Hydrazon wasserentziehend eingewirkt hatte, unter Bildung des Anhydrids. Eine Analyse bestätigte diese Auffassung.

Analyse: Ber. für $C_{22}H_{18}N_2O$.

Procente: N 8.58.

Gef. » » 8.54.

Einwirkung von Anilin. Chlorbenzylacetophenon und Anilin wirken, wenn Alkohol als Lösungsmittel verwendet wird, nur schlecht auf einander ein; es tritt beim Erwärmen bald eine tief grünviolette Färbung auf und die Substanzen verschmieren stark. Bei Luftabschluss geht die Reaction etwas besser und es entstehen kleine Mengen der neuen Verbindung. Erwärmt man aber 1 Mol. Chlorketon mit 2 Mol. Anilin ohne Lösungsmittel 10 Minuten lang auf dem Wasserbade und behandelt nachher die erkaltete Masse mit verdünnter Salzsäure und Eis, so erhält man ein allmählich erstarrendes Oel. Die Reinigung des so entstandenen Productes erforderte viel Zeit und Mühe; schliesslich wurde ein aus Alkohol in weissen Nadeln krystallisirender chlorfreier Körper vom constanten Schmp. 155° erhalten.

Verbindung mit Paratoluidin. Besseren Erfolg hatten wir bei der Anwendung von Paratoluidin. Das Chlorketon wurde in Portionen von 1 g mit 2.4 g *p*-Toluidin auf dem Wasserbade erwärmt, kurze Zeit nachdem Alles klar geschmolzen ist, scheiden sich die feinen Nadeln des salzsauren Toluidins ab. Man erwärmt dann nicht länger mehr, sondern lässt abkühlen und zerreibt die sehr hart gewordene Masse mit Eiswasser und verdünnter Salzsäure. (Werden grössere Mengen auf einmal verarbeitet, so ist die Umsetzung nicht vollständig, nach längerem Erwärmen aber ist die Substanz später nur schwer und mit Verlasten zu reinigen.) Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Alkohol bildet die Verbindung lange weisse Nadeln und schmilzt bei 166.5° . Sie ist frei von Chlor.

Analyse: Ber. für $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} \cdot (\text{NH} \cdot \text{C}_7\text{H}_7) \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Procente: N 4.44.

Gef. » » 5.10, 4.52.

Schwer löslich in Wasser und kaltem Alkohol, leicht in heissem Alkohol, in Aether, Chloroform u. s. w. Sowohl durch Auflösen des Körpers in kalter, concentrirter Schwefelsäure als auch durch Erwärmen mit verdünnten Säuren wird der Toluidinrest leicht abgetrennt und man erhält Benzalacetophenon.

Brom wirkt substituierend unter Bildung eines Monobromides. Versetzt man eine Lösung der Toluidinverbindung in Chloroform unter guter Kühlung mit Brom, so verschwindet die Farbe des letzteren nicht mehr, wenn 1 Mol. davon eingetragen ist, und es bleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels eine harzige Masse zurück. Sie wird in Aether aufgenommen, mit Wasser und wenig Bisulfit gewaschen und im Vacuum verdunstet. Man erhält dann einen krystallinischen Körper, den man zwei Mal aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Spiessige Nadeln, Schmp. 100.5° .

Analyse: Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{ONBr}$.

Procente: Br 20.30.

Gef. » » 20.50.

Verbindungen mit Hydroxylamin.

Oxim des Benzalacetophenons. Wir stellten zunächst das, wie es scheint, noch nicht bekannte Oxim des Benzalacetophenons dar. Eine alkoholische Lösung des Ketons wurde mit einer Hydroxylaminlösung aus $1\frac{1}{2}$ Mol. salzsaurem Hydroxylamin und der äquivalenten Menge Natronlauge versetzt und auf dem Wasserbade drei Stunden unter Rückfluss erwärmt. Da sich nach dem Erkalten nur wenig abschied, so wurde Eiswasser zur alkoholischen Lösung gegeben, worauf eine reichliche, zuerst ölige, dann krystallinisch werdende Fällung erfolgte. Nach dem Trocknen auf porösem Thon wurde das Oxim 4 Mal aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

In den gewöhnlichen Mitteln — Wasser ausgenommen — leicht lösliche weisse Nadeln vom Schmp. $107-108^{\circ}$.

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}NO$.

Procente: N 6.28.
Gef. » » 6.40.

In Chloroformlösung addirt das Oxim energisch Brom und es entsteht dabei ein in kleinen Blättchen krystallisirendes Bromid vom Schmp. 152° . Kocht man das Oxim kurze Zeit mit verdünnter Schwefelsäure, so wird es in seine Componenten, Hydroxylamin und Keton, zerlegt.

 β -Chlorbenzyl- ω -Acetophenon und Hydroxylamin.

1 Mol. Chlorketon wurde in Alkohol gelöst und mit einer wässrigen Hydroxylaminlösung ($1\frac{1}{2}$ Mol. salzsaures Salz und $1\frac{1}{2}$ Mol. Natriumcarbonat) $1\frac{1}{2}$ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Auf Zusatz von Wasser schied sich ein Oel ab, das allmählich unter starker Abkühlung, indem das Gefäss in eine Kältemischung gestellt wurde, fest wurde; die letzten Reste einer öligen Substanz konnten durch Trocknen auf Thon entfernt werden. Nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus wenig verdünntem Alkohol erhält man schliesslich die neue Verbindung, die sich als frei von Chlor erwies, in langen, weissen, verfilzten Nadeln (aus verdünnter Lösung sternförmig gruppirt) vom Schmp. 73° .

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}NO$.

Procente: C 80.72, H 5.84, N 6.30.
Gef. » » 80.72, » 5.97, » 6.54.

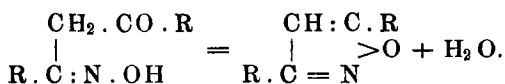
Dieser Körper ist also isomer mit dem Benzalacetophenonoxim, er unterscheidet sich aber von demselben, ausser durch den Schmelzpunkt, sehr wesentlich durch sein ganz verschiedenes Verhalten gegen Brom und Säuren; er lagert nämlich kein Brom an und wird durch längeres Kochen mit verdünnten Säuren nicht zerlegt.

Bekanntlich haben Claisen und Lowmann¹⁾ gefunden, dass die Oxime der 1.3-Diketone, ebenso Claisen und Stock²⁾, dass die der

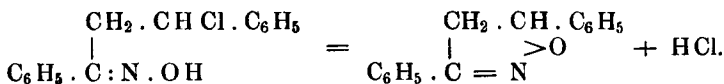
¹⁾ Diese Berichte 21, 1149.

²⁾ l. c. 25, 130.

1.3-Ketoaldehyde durch Entziehung von 1 Mol. Wasser in Isoxazole übergehen:



Da sich nun die β -Halogenketone den 1.3-Diketonen ähnlich verhalten müssen, so wird auch hier ein Isoxazol-Abkömmling, und zwar ein Dihydroderivat, entstanden sein. Die Ringschliessung findet in unserem Falle in der Weise statt, dass der Hydroxylwasserstoff des Hydroxylamins mit dem Chlor zusammen austritt, gerade so, wie nach V. Meyer's und Chathcart's ¹⁾ Entdeckung das Oxim des *o*-Brombenzophenons unter Bromwasserstoffabspaltung den Indoxazen-Ring bildet. Der oben beschriebene Körper wäre demnach ein Diphenyldihydroisoxazol,



Einige Male wurde anstatt des Isoxazols vom Schmp. 73° eine ganz andere Verbindung, allerdings in nur sehr schlechter Ausbeute, erhalten, die, aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt, weisse Nadeln darstellt, vom Schmp. 190°. Sie unterschied sich von der eben genannten durch die Fähigkeit, in Chloroformlösung Brom aufzunehmen (es entstand dabei ein Körper von Schmp. 95°), gegen verdünnte Säuren aber ist sie ebenfalls beständig. Chlor enthält sie nicht mehr. 2 Stickstoffbestimmungen (zur Kohlen- und Wasserstoffbestimmung reichte das Material leider nicht aus) ergaben N = 3.25, 3.35 pCt., also enthält die Verbindung gerade halb so viel Stickstoff, wie das Isoxazol. Die Bedingungen, unter welchen sie entsteht, kennen wir noch nicht, es scheint aber, dass Anwesenheit von freiem Alkali dazu nöthig ist.

Die Untersuchung über die Einwirkung von Hydroxylamin auf das Chlorbenzylacetophenon wird fortgesetzt.

Mülhausen i/E., Chemie-Schule.

¹⁾ Diese Berichte 25, 1498, 3293.