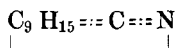
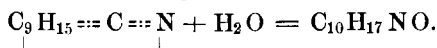


nicht die Formel eines Nitrils,  $C_9H_{15}---CN$ , zugeschrieben werden, sondern etwa die folgende:



Die Entstehung des Isocamphoroxims erfolgt nach der Gleichung:



Seine Constitution kann hiernach etwa einer der Formeln:



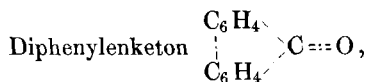
entsprechen<sup>1)</sup>.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

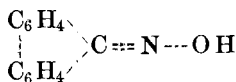
## 205. E. Spiegler: Zur Kenntniss der Euxanthongruppe.

(Eingegangen am 7. April.)

Nachdem zahlreiche, im hiesigen Laboratorium angestellte Versuche bewiesen haben, dass Hydroxylamin auf Aldehyde und Ketone einwirkt, Körper vom Typus des Aethylenoxyds aber intact lässt, sind mehrfach Constitutionsfragen (Amylenoxyd, Oxocetenol, Campher etc.) mit Hilfe dieses Reagens entschieden worden, und steht zu hoffen, dass solches allgemein möglich sei. Auch die folgenden Versuche geben dieser Ansicht neue Stützen.



in wässerig-alkoholischer Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin erwärmt, liefert ein gut krystallisirtes, bei  $192^{\circ}$  schmelzendes Acetoxim von der erwarteten Formel



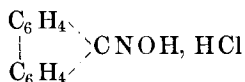
dessen Analyse ergab:

|   | Berechnet | Gefunden  |
|---|-----------|-----------|
| N | 7.17      | 7.42 pCt. |

<sup>1)</sup> Hr. Nägeli ist leider durch seinen Weggang von Zürich verhindert, die höchst merkwürdige, den Nitrilen nicht ähnliche Verbindung  $(C_9H_{15})::(CN)$  weiter zu untersuchen, welche bisher ohne Analogie zu sein scheint. Ich beabsichtige dieselbe näher zu studiren, da dieselbe nicht nur für die Oxime, sondern auch für die Frage nach der Constitution des Camphers ein bedeutendes Interesse beansprucht.

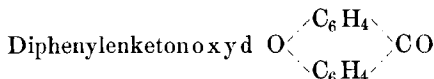
V. Meyer.

Ein salzsaures Salz dieser Verbindung, durch Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung bereitet, bildet einen gelben Niederschlag von der Formel:



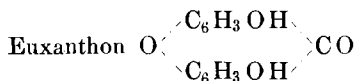
|    |           |            |
|----|-----------|------------|
|    | Berechnet | Gefunden   |
| Cl | 15.33     | 15.14 pCt. |

Wenn nun somit Diphenylenketon in glatter Weise auf Hydroxylamin reagirte, so verhält sich auffallender Weise das sogenannte



total anders. Gleichviel ob es mit freiem oder mit salzsaurem Hydroxylamin, bei niederer oder bei hoher Temperatur (ich ging bis 180°) behandelt wurde — unter keinen Umständen fand auch nur die geringste Einwirkung statt.

Ganz das gleiche gilt vom



welches ja das Substitutionsprodukt des Diphenylenketonoxyds ist. Dasselbe ist durchaus unfähig, sich mit Hydroxylamin zu verbinden.

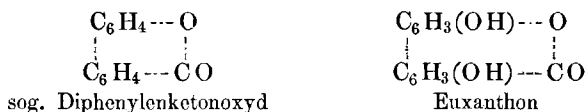
Zu einem entsprechenden Resultate kam ich bei

#### Anwendung von Phenylhydrazin,

welches ja nach Emil Fischer ebenso wie Hydroxylamin wirkt. Euxanthon und das sog. Diphenylenketonoxyd reagiren nicht mit Phenylhydrazin.

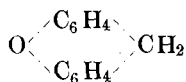
Diese Resultate stehen, wenn man die bisher üblichen Constitutionsformeln des Euxanthon und Diphenylenketonoxyds beibehalten wollte, in vollkommenem Widerspruche mit allem, was bisher über die Hydroxylaminreaction festgestellt ist.

Die Ketonnatur dieser beiden Körper wird hierdurch in hohem Maasse zweifelhaft und der Gedanke drängt sich auf, dass dieselben Lactone von der Constitution

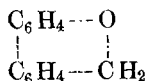


seien, oder aber dass sie eine andere, jedenfalls nicht ketonartige Structur besitzen. Die eben angeführten Lactonformeln direct zu

stützen, ist mir freilich nicht gelungen; ich vermochte die Körper nicht auf das Diphenyl zurückzuführen. Andererseits kann indessen die Existenz des Diphenylenmethanoxyds



nicht als Argument gegen die Lactonformel angeführt werden, da dieser Körper ebenso gut die Structur

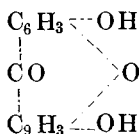
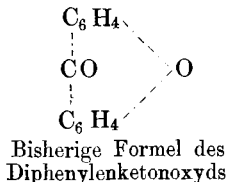
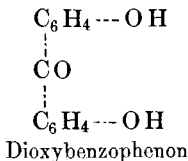


haben kann.

Um nun dem Einwande zu begegnen, dass die Gegenwart des nicht ketonartig gebundenen Sauerstoffs etwa die Einwirkung des Hydroxylamins verhindere, habe ich die Einwirkung der Base auf das

### Dioxybenzophenon

studirt, da dessen Constitution mit denjenigen, welche zur Zeit dem sogenannten Diphenylenketonoxyd und dem Euxanthon zugeschrieben werden, die grösste Aehnlichkeit besitzt:



Bisherige Formel des Euxanthon's.

Wirkte der Sauerstoff des Diphenylenketonoxyds und Euxanthon's hindernd, so hätte auch Dioxybenzophenon nicht mit Hydroxylamin reagiren können.

Paradioxybenzophenon verbindet sich indessen, wie ich fand, bei längerem Erwärmen leicht mit Hydroxylamin zu dem Acetoxim:



einem zähen, langsam krystallinisch erstarrenden Oel, dessen Analyse ergab:

|   | Berechnet | Gefunden  |
|---|-----------|-----------|
| N | 6.11      | 6.35 pCt. |

Ein anderer Einwand — dass nämlich das hohe Molekulargewicht der beiden Körper die Einwirkung des Hydroxylamins verhindere, war zwar schon durch den eben beschriebenen Versuch beseitigt, wird aber vollends durch die zu diesem Zwecke von mir studirte Reaktion des Hydroxylamins auf

### Naphtylphenylketon

widerlegt. Dasselbe — dargestellt nach Merz aus Chlorbenzoyl, Naphtalin und etwas Zink — verbindet sich, in alkoholischer Lösung mit Hydroxylamin gekocht, leicht mit diesem zu



welches ein gelbes Oel bildet.

|   | Berechnet | Gefunden   |
|---|-----------|------------|
| C | 82.59     | 82.80 pCt. |
| H | 5.26      | 5.09 »     |

Nach diesen Ergebnissen scheint es mir schwierig, die bisherige Auffassung von der Constitution der Euxanthonkörper noch ferner aufrecht zu erhalten<sup>1)</sup>.

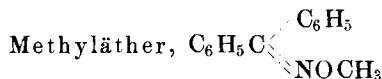
Zürich, Laborat. d. Prof. V. Meyer.

### 206. E. Spiegler: Zur Kenntniss des Diphenylacetoxims.

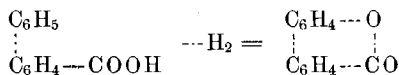
(Eingegangen am 7. April.)

Da bisher noch kein Acetoxim der aromatischen Reihe in seinen Derivaten studirt ist, so habe ich das erste Glied derselben, das Diphenylacetoxim durch Darstellung einiger seiner Abkömmlinge näher charakterisirt.

Der



<sup>1)</sup> Dass die Körper der Euxanthongruppe Diphenylderivate sind, dafür scheint mir eine, sonst unverständliche Synthese der Muttersubstanz, des sogenannten Diphenylketonoxyds, zu sprechen. R. Richter (Journ. pr. Chem. 1883, Bd. 28, p. 278) erhielt dasselbe aus dem Natronsalt der Ortho-Diphenylcarbonsäure und Phosphoroxchlorid. Diese Reaktion kann man folgendermaassen auffassen:



Victor Meyer.