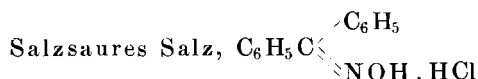
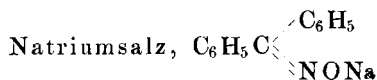


Dass das Diphenylacetoxim auch der Salzbildung, und zwar in doppeltem Sinne fähig ist, ist schon durch die Thatsache erwiesen, dass es sich sowohl in Säuren, als in Alkalien löst. Ich habe das salzsaure Salz und das Natriumsalz rein dargestellt.



wurde erhalten durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in eine ätherische Lösung des Acetoxims und bildet ein weisses Pulver, dessen Chlorbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
Das Cl	15.20	14.80 pCt.



aus Diphenylacetoxim, das in Aether gelöst wurde und einer entsprechenden Menge Natriumalkoholat erhalten, bildet ein krystallinisches Pulver, das durch Waschen mit wasserfreiem Aether rein erhalten wird.

	Berechnet	Gefunden
Das Na	10.50	10.16 pCt.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

## 207. M. Ceresole: Ueber Benzoylacetone und Isonitrosobenzoylacetone.

(Eingegangen am 7. April.)

Das neulich von E. Fischer erhaltene Benzoylacetone:

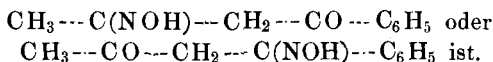


ladet in mancher Richtung zu Versuchen ein, von denen ich mit gütiger Zustimmung des Herrn Prof. Fischer einige ausgeführt habe, welche mehr zu der Arbeitsrichtung des hiesigen Laboratoriums gehören.

### Hydroxylamin und Benzoylacetone.

Benzoylacetone wurde in alkoholischer Lösung mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin 3 bis 4 Stunden erhitzt, sodann der meiste Alkohol abgedampft, durch Wasserzusatz die gebildete Verbindung gefällt und durch einmaliges Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol rein erhalten. Sie bildet weisse glänzende mit Wasserdampf flüchtige

Schuppen, welche bei 65.5<sup>o</sup>—66<sup>o</sup> schmelzen und einen scharfen Geschmack, sowie einen eigenthümlichen nicht unangenehmen Geruch besitzen. Dieselben lösen sich nicht in Wasser, leicht aber in Chloroform, Aceton, Essigäther, Benzol, schwerer in Ligroin und leicht in Schwefelkohlenstoff unter lebhaftem Rotiren. Entgegen der gehegten Erwartung zeigte die Stickstoffbestimmung, dass dieser Körper nicht das Dioximidoderivat des Benzoylacetons, sondern eins der beiden möglichen Monoximidoderivate:



0.1517 g Substanz lieferten nämlich 10.2 ccm feuchten Stickstoff bei 14<sup>o</sup> und 712.1 mm, gleich einem Gehalt an Stickstoff von 7.60 pCt., während Monoximidobenzoylacetone 7.91 pCt. enthält und das Dioximidoprodukt 14.58 pCt. enthalten würde.

Im Gegensatz zu den bis dahin bekannten Verbindungen, welche eine C::NOH-Gruppe enthalten, selbst zu Paal's ganz analog constituirtem Monoximidoacetophenonacetone<sup>1)</sup>, löst sich Monoximidobenzoylacetone weder in Säuren noch in Alkalien, selbst concentrirten, auf. Was seine Constitution anbelangt, so konnte sie durch die Formel: CH<sub>3</sub>---C(NO H)---CH<sub>2</sub>---CO---C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> oder durch die andere: CH<sub>3</sub>---CO---CH<sub>2</sub>---C(NO H)---C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, ausgedrückt werden, und sollte eine Spaltung des Körpers durch Alkalien zwischen beiden zu unterscheiden gestatten: entstand Benzoësäure und Acetoxim, so war erstere die richtige; bildete sich hingegen Essigsäure und Methylphenylacetoxim, CH<sub>3</sub>---C(NO H)---C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, so war es die letztere. Ich konnte indessen eine glatte Spaltung nicht erzielen. Benzoësäure wird sicher nicht gebildet, dagegen konnte ich Essigsäure nachweisen.

Versuche, die sodann ausgeführt wurden, um auch die zweite Carbonylgruppe des Benzoylacetons mit Hydroxylamin in Reaction zu bringen, blieben, so sehr sie auch abgeändert wurden, erfolglos. Es findet dies sein Analogon in dem Umstande, dass es auch Paal unmöglich war, in sein ähnlich constituirtes Acetophenonacetone mehr als einen Hydroxylaminrest einzuführen. Es ist dies eine ziemlich auffällige Erscheinung, um so mehr, als doch andere Diketone, wie Phenantrenchinon, Benzil, β-Naphtochinon und Kekulé's Dioxymeinsäure mit zwei Molekülen Hydroxylamin reagiren, und könnte man fast geneigt sein, aus diesen Thatsachen zu schliessen, dass bei Diketonen beide Carbonyle von Hydroxylamin nur dann angegriffen werden, wenn sie sich, wie es gerade bei letzteren Verbindungen der Fall ist, nebeneinander befinden. Dieser Ansicht wird durch das Verhalten des Antrachinons und des Benzochinons noch eine weitere

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2868.

Stütze gegeben, indem diese Körper bekanntlich nach Goldschmidt's und Challand's Versuchen bloss mit einem Molekül Hydroxylamin in Wechselwirkung treten.

Auffällig ist dieses Verhalten des Benzoylacetons zu Hydroxylamin noch besonders, wenn man bedenkt, dass bei Einwirkung von Phenylhydrazin auf Orthonitrobenzoylacetone die beiden Carbonyle der letzteren sich an der Reaktion betheiligen.<sup>1)</sup> Es ist möglich, dass es die Einführung der Nitrogruppe sei, welche dem einen, sonst indifferenten Carbonyl eine grössere Reaktionsfähigkeit verliehen habe, doch scheint es auch denkbar, dass Phenylhydrazin in manchen Fällen auf Carbonyl leichter als Hydroxylamin einwirke. Eine Aufklärung der Frage würde sich übrigens leicht ergeben aus dem Studium der Einwirkung von Hydroxylamin auf Orthonitrobenzoylacetone, sowie aus der Analyse des Oeles, das E. Fischer und H. Kuzel<sup>1)</sup> durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Benzoylacetone erhalten haben, und von welchem noch unentschieden ist, ob es einen oder zwei Phenylhydrazinreste enthält. Leider habe ich aber, äusserer Umstände halber, keine Aussicht mehr, mich mit dieser Frage befassen zu können.

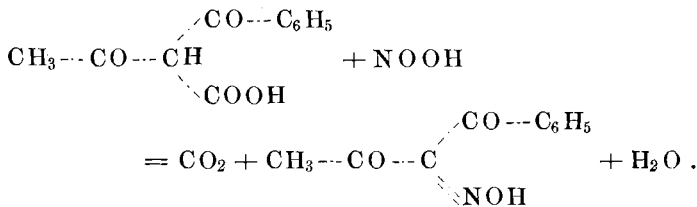
Da Hydroxylamin im Benzoylacetone nicht die beiden Sauerstoffatome zu ersetzen im Stande ist, so versuchte ich nunmehr, ob dies nicht bei einem Derivate desselben möglich wäre, wobei ich zugleich die Hoffnung hegte, zu einer neuen Klasse von Oximidoverbindungen: den Trioximidkörpern zu gelangen. Zu diesem Zwecke wurde das bis dahin unbekannte Isonitrosobenzoylacetone:



bereitet und der Einwirkung von Hydroxylamin unterworfen.

#### Isonitrosobenzoylacetone.

Vor ungefähr zwei Jahren habe ich gezeigt, dass durch längere Einwirkung von wässrigen Alkalien auf Acetessigester und dessen Homologe eine glatte Verseifung derselben stattfindet, und dass es dieses Verseifungsprodukt sei, aus welchem durch Einwirkung von salpetriger Säure das entsprechende Isonitrosoacetone erhalten werden. Man durfte daher hoffen, durch analoge Behandlung von Benzoylacetessigester glatt zu Isonitrosobenzoylacetone zu gelangen.



<sup>1)</sup> E. Fischer und Gevekoht, diese Berichte XVI, 2240.

Es hat sich aber gezeigt, dass sich Benzoylacetessigester nicht so glatt wie die andern bis jetzt untersuchten Acetessigester verseifen lässt und konnte nach dem Behandeln mit salpetriger Säure aus dem Verseifungsprodukt auch keine Isonitrosoverbindung isolirt werden. Hingegen gelangt man mit leichter Mühe zum Ziel, wenn man von Benzoylacetone ausgeht. Ein Molekül wohlgereinigtes Benzoylacetone wird in eine alkoholische Lösung von 1 Atom Natrium eingetragen und unter Abkühlung salpetrige Säure bis zum Eintreten der neutralen Reaktion eingeleitet. Sodann wird durch viel Wasser das gebildete Isonitrosobenzoylacetone als körnige Masse ausgeschieden, abfiltrirt, zur Trennung von allfällig entstandener Benzoesäure in verdünnter Natronlauge gelöst und mit Kohlensäure gefällt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zuhülfenahme von wenig Thierkohle wird es dann in Form von langen, rein weissen, denjenigen des Phtalsäureanhydrids gleich aussehenden Nadeln erhalten, welche bei  $123\frac{1}{2}$ — $124^{\circ}$  schmelzen. Der Körper löst sich leicht in Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Aether, sehr leicht in Aceton und in Essigäther, aber weder in Ligroin noch in kaltem Wasser. Beim Erhitzen mit Wasser schmilzt er unter demselben und löst sich bei längerem Kochen langsam auf.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Werthe:

0.2585 g Substanz lieferten 17.2 cem feuchten Stickstoff bei  $14^{\circ}$  und 721.1 mm oder

	Gefunden	Ber. für $C_6H_5 \cdots CO \cdots C(NO) \cdots CO \cdots CH_3$
N	7.51	7.37 pCt.

Wie alle Isonitrosoacetone, so löst sich auch Isonitrosobenzoylacetone mit gelber Farbe in Alkalien, und entsteht mit Silbernitrat aus einer solchen Lösung eine gelbe Fällung, die in Wasser etwas löslich ist und auf Zusatz von Alkohol sich unter Silberabscheidung zersetzt. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure spaltet Isonitrosobenzoylacetone salzsaures Hydroxylamin ab.

Einwirkung von Hydroxylamin auf Isonitrosobenzoylacetone.

Erwärmt man Isonitrosobenzoylacetone in alkoholisch-wässriger Lösung mit salzsaurem Hydroxylamin, so nimmt die Lösung bald eine schwach grüne Färbung an, welche beim Erkalten verschwindet. Wird nachher Wasser zugegossen, mit Aether ausgeschüttelt und der Auszug im Vacuum eindunsten gelassen, so hinterbleibt eine zähe, klebrige, grünlich gefärbte Masse von süsslich zusammenziehendem Geschmack, welche zur Untersuchung wenig geeignet erscheint. Ein besseres Resultat wurde erhalten, als 1 Molekül Isonitrosobenzoylacetone mit 2 Molekülen salzsaurem und 2 Molekülen freiem Hydroxylamin zugleich 24 Stunden stehen gelassen wurde. Nach schliesslichem kurzen Er-

wärmen wurde Wasser zugegeben, mit Aether extrahirt und dieser eindunsten gelassen. Es resultirte eine undeutlich krystallinische von etwas klebriger Substanz durchsetzte Masse, welche durch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Wasser unter Zusatz von Thierkohle, nachheriges Auflösen in wenig Natronlauge und Fällen mit Ammoncarbonat in weisse Nadelchen verwandelt wurde, die in kaltem Wasser unlöslich sind, bei 178° schmelzen und bei 179° sich unter Gasentwicklung zersetzen.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgende Werthe:

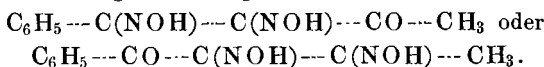
I. 0.1360 g Substanz lieferten 16.0 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 726 mm Barometerstand.

II. 0.2002 g Substanz gaben 24.2 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 724 mm.

	Gefunden	
	I.	II.
N	13.0	13.53
Berechnet für		Berechnet für
$\text{CH}_3\text{---}[\text{C}(\text{NOH})]_2\text{---CO---C}_6\text{H}_5$		$\text{CH}_3\text{---}[\text{C}(\text{NOH})]_3\text{---C}_6\text{H}_5$
N	13.6	19.00 pCt.

Der Körper löst sich in fixen Alkalien unter Gelbfärbung leicht auf; in Ammoniak aber nur, wenn dasselbe concentrirt und im Ueberschuss vorhanden ist, so dass es durch Zusatz von Ammoniaksalzen zu seinen Lösungen in Alkalien gefällt wird. Seine Alkalilösungen geben mit Silbernitrat einen gelben Niederschlag.

Wie die eben angeführten Stickstoffbestimmungen ergeben, stellt dieser Körper nicht die erwartete Trioximidoverbindung vor, sondern einen der beiden möglichen Körper:



Da nun im Rohprodukt der Reaction, wie schon erwähnt, noch ein anderer Körper vorlag, der möglicherweise der gewünschte Trioximidkörper sein konnte, so wurde dasselbe durch geeignete Operationen in Form einer gummös eintrocknenden Masse von bitter süßlichem Geschmack isolirt, welche nicht zum Krystallisiren zu bringen war und die bei der Stickstoffbestimmung ergab:

0.1005 g Substanz lieferten 12 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 718.1 mm entsprechend einem Procentgehalt an Stickstoff von 12.87.

Somit war auch dieser Körper nicht das gewünschte Trioximidoderivat, sondern erscheint er vielmehr als das zweite mögliche Diisonitrosoketon. Von einer näheren Charakterisirung desselben musste leider, seiner geringen Menge wegen, Abstand genommen werden. Immerhin mag noch angeführt sein, dass sein Schmelzpunkt mit geringen Schwankungen als in der Nähe von 115° liegend gefunden wurde, wobei gleichzeitig Zersetzung stattfindet.

Die vorstehend mitgetheilten Resultate bestätigen die bemerkenswerthe Thatsache, dass nicht in allen Verbindungen sämtliche Keton-Carbonyle mit Hydroxylamin zu reagiren im Stande sind.

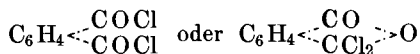
Es erscheint nun von hohem Interesse, das Verhalten von Polyketonen auch gegen Phenylhydrazin zu studiren, überhaupt die Frage zur definitiven Entscheidung zu bringen, ob Phenylhydrazin und Hydroxylamin immer eine analoge Wirkung auf Carbonylverbindungen ausüben.

Zürich, Laboratorium des Prof. V. Meyer.

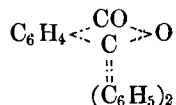
## 208. Victor Meyer: Zur Constitution des Phtalylchlorids und des Anthrachinons.

(Eingegangen am 7. April.)

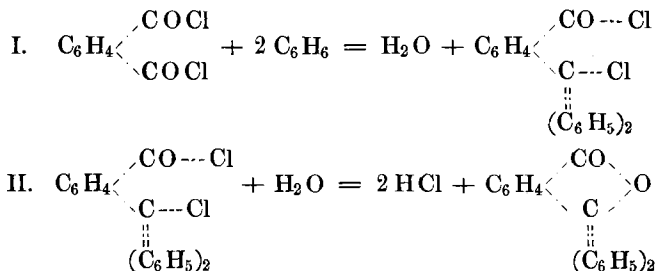
Die so vielfach discutirte Frage, ob dem Phtalylchlorid die Formel



zukomme, wird durch die Entstehung des Phtalophenons,



aus dem Chlorid und Benzol noch nicht entschieden. Denn es wäre möglich, dass diese nicht in einer directen Ersetzung des Chlors durch Phenyl bestände, sondern in 2 Phasen verlief:



Die Frage wird indessen, wie ich glaube, durch den folgenden Versuch zu Gunsten der unsymmetrischen Formel entschieden.

Das durch Einwirkung von Zinkäthyl auf das Chlorid entstehende, Wischin'sche Phtalyläthyl, ein schön krystallisirender, sehr be-