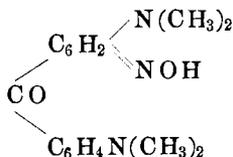


69. Ernst Bischoff: Ueber die Einwirkung von salpetriger Säure auf Tetramethyldiamidobenzophenon und diesem analoge Körper.

(Eingegangen am 6. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit¹⁾ berichtete ich über die Einwirkung von salpetriger Säure auf das Michler'sche Keton. Ich fand, dass hierbei ein Körper von der Zusammensetzung eines Nitrosoderivates²⁾



gebildet wird.

Die Bildung dieses Körpers ist in hohem Grade auffallend. Wie man weiss, reagirt salpetrige Säure, welche das Dimethylanilin mit grösster Leichtigkeit in sein Nitrosoderivat überführt, nicht auf das analoge *p*-Toluidinderivat; hieraus wurde mit Recht geschlossen, dass zum Zustandekommen einer derartigen Nitrosoverbindung die *!*Parastellung frei sein müsse. Im vorliegenden Falle ist dieselbe aber besetzt; auch ist das Verhalten der entstandenen Substanz ein durchaus unerwartetes, indem dieselbe bei Reduction ganz glatt in Ammoniak und das Michler'sche Keton zurückverwandelt wird, also den Stickstoff in viel lockererer Bindung enthält als das Nitrosodimethylanilin, welches ja glatt zu seinem Amidoderivat reducirt wird. Ich wurde daher zu der Vermuthung geführt, dass die Functionen der negativen Carbonylgruppe in diesem Falle andere seien als die der indifferenten Methylgruppe, dass die Carbonylgruppe die Bildung eines Nitrosoderivates ermögliche und zugleich die Abspaltung der Nitrosogruppe erleichtere.

Bevor ich zur näheren Prüfung dieser Frage übergehe, mögen hier noch als Nachtrag zu meiner früheren Mittheilung über die Einwirkung von salpetriger Säure auf das Michler'sche Keton einige Salze der bei dieser Reaction erhaltenen Verbindung und ebenso das Phenylhydrazon derselben erwähnt sein.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 2452.

²⁾ Die im Folgenden zu beschreibenden Körper nenne ich Nitrosoverbindungen, während es ja allerdings wahrscheinlich ist, dass dieselben, wie alle bisher bekannten Nitrosokörper, nicht die Gruppe $-\text{N}=\text{O}$, sondern vielmehr $=\text{N}-\text{OH}$ enthalten.

Pikrat des Nitrosoketons, $C_{17}H_{19}N_3O_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$,

wurde erhalten durch Vermischen der alkoholischen Lösung der Nitrosoverbindung mit der gleichfalls alkoholischen Lösung der berechneten Menge Pikrinsäure. Die gelbe Lösung der Nitrosoverbindung färbte sich auf Zusatz von Pikrinsäurelösung sofort orangeroth und nach kurzer Zeit schied sich das Pikrat in Form von feinen, orange-rothen Nadeln aus, welche den Schmelzpunkt $150-152^{\circ}$ zeigten.

Stickstoffgehalt des über Schwefelsäure getrockneten Pikrats.

0.2038 g gaben bei 763 mm Druck und $14^{\circ}C$. Temperatur 27.9 ccm Stickstoff, entsprechend 16.16 pCt.

	Berechnet	Gefunden
für $C_{17}H_{19}N_3O_2 \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$		
N	15.96	16.16 pCt.

Unlöslich in kaltem, wenig löslich in heissem Wasser, löst sich das Pikrat leicht in warmem Alkohol.

Hydrochlorat, $C_{17}H_{19}N_3O_2 \cdot 2HCl$.

Beim Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die Benzollösung des Nitrosokörpers schied sich ein weisser käsiger Niederschlag aus, an der Luft wenig beständig. Derselbe wurde schnell abgesaugt, mit etwas Aether gewaschen und im Exsiccator getrocknet.

Eine Chlorbestimmung wurde in der Weise ausgeführt, dass ich eine abgewogene Menge des über Schwefelsäure getrockneten Salzes in Wasser goss, wodurch sich das Hydrochlorat zersetzte und das Nitrosoketon abschied; zur vollständigen Zersetzung kochte ich nach Zusatz von etwas reiner Soda nochmals auf, sammelte das abgeschiedene Nitrosoketon auf einem gewogenen Filter und fällte aus dem Filtrat das Chlor als Chlorsilber.

0.2334 g Hydrochlorat gaben 0.1844 g Chlorsilber, entsprechend 19.54 pCt. Chlor; dieselbe Menge gab 0.1872 g Keton, entsprechend 80.24 pCt.

Ber. für $C_{17}H_{19}N_3O_2 \cdot 2HCl$	Gefunden
Keton 80.27	80.24 pCt.
Chlor 19.73	19.54 »

Ein Quecksilberdoppelsalz entsteht durch Erhitzen der Lösung des Nitrosoketons in verdünnter Salzsäure mit einer Quecksilberchloridlösung. Das Doppelsalz fällt als ein schön weisser, körnig kristallinischer Niederschlag aus.

Das Phenylhydrazon des Nitrosoketons wurde aus dem Nitrosoketon in der üblichen Weise erhalten; es bildet aus heissem Alkohol krystallisirt feine, ziegelrothe Nadeln vom Schmelzpunkt $148^{\circ}C$.

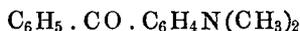
In Wasser unlöslich, löst es sich mit schön rother Farbe in heissem Alkohol, in Benzol mit goldgelber, in Salzsäure mit orange-rother Farbe.

0.1043 g gaben 15.8 ccm feuchten Stickstoff, gemessen bei 14° C. und 760 mm Druck.

Ber. für $C_{23}H_{25}N_5O_3$	Gefunden
N 18.03	17.82 pCt.

Ich wende mich nun zur Beschreibung der Versuche, die ich angestellt habe, um die Eingangs genannte Hypothese zu prüfen.

Wenn in der That die Natur der Carbonylgruppe die Ursache davon ist, dass in den Körper eine Nitrosogruppe trotz besetzter Parastellung eintreten kann, und so locker gebunden wird, dass sie durch Reduction als Ammoniak wieder abgespalten wird, so müsste diese Erscheinung nicht auf das Michler'sche Keton beschränkt bleiben, sondern sich bei anderen Carbonylderivaten, welche die Gruppe $-CO-C_6H_4N < \begin{matrix} CH_3 \\ CH_3 \end{matrix}$ enthalten, wiederholen. Um diese Vermuthung zu prüfen, habe ich zunächst mit dem von O. Fischer entdeckten Dimethylamidobenzophenon



gearbeitet.

Verhalten des Dimethylamidobenzophenons gegen salpetrige Säure.

Wie ich gefunden habe, verhält sich bei der Einwirkung von salpetriger Säure das Dimethylamidobenzophenon analog dem Michler'schen Keton. Auch hier resultirte eine neue Verbindung, die sich nach der Analyse als Nitrosoproduct obigen Ketons erwies und in schöner Weise die Liebermann'sche Reaction zeigte.

Das nach O. Fischer's Methode aus Benzoësäure und Dimethylanilin dargestellte Dimethylamidobenzophenon behandelte ich in derselben Weise wie das Michler'sche Keton mit salpetriger Säure.

7 g des flüssigen bei 330—340° C. siedenden Ketons wurden in Salzsäure gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und unter guter Abkühlung mit 2.15 g Natriumnitrit versetzt. Nach Zusatz von verdünnter Sodalösung schied sich ein dunkles Oel ab, welches in Aether aufgenommen, mit Thierkohle behandelt wurde. Nach Verdunsten des Aethers erhielt ich die neue Verbindung als ein röthlich-gelbes Oel, welches sehr schön die bekannte Nitrosoreaction gab.

Das Nitrosoketon hat basische Eigenschaften, bildet aber ein nur wenig beständiges salzsaures Salz.

Leider ist es auch nach wochenlangem Stehen nicht fest geworden.

Ebenso wie bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf Tetramethyldiamidobenzophenon trat auch bei dieser Reaction nur ein Stickstoffatom in das Keton ein, welche Thatsache durch zwei Stickstoffbestimmungen festgestellt wurde.

Analyse:

I. 0.1781 g gaben 15.2 ccm feuchten Stickstoff, gemessen bei 19° C. und 750 mm Druck. :

II. 0.2340 g gaben bei 750 mm Druck und 21° C. 20.7 ccm Stickstoff.

Ber. für CO	C ₆ H ₅	N(CH ₃) ₂	N.OH	Gefunden	
		/	\	I.	II.
N	10.9			9.67	9.93 pCt.

Die Differenz des theoretischen Stickstoffgehaltes mit den beiden gefundenen Werthen muss jedenfalls auf die nicht völlige Reinheit des Nitrosoketons zurückgeführt werden, da dasselbe, als ein dickes, nicht flüchtiges und nicht krystallisirbares Oel, auf keine Weise gereinigt werden konnte.

Die Reduction des Nitrosodimethylamidobenzophenons ergab glatt das Ausgangsproduct, Dimethylamidobenzophenon, zurück.

Das in concentrirter Salzsäure unlösliche Zinnsalz liess bei Behandlung mit Wasser alles Zinn in Lösung gehen und schied ein Oel ab, welches sich als identisch mit dem Fischer'schen Dimethylamidobenzophenon erwies. Der Siedepunkt stimmte mit dem oben angegebenen überein, und die Analyse ergab:

0.1576 g gaben bei 749 mm Druck und 18° C. 8.8 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für CO	C ₆ H ₄ N(CH ₃) ₂	Gefunden
	/	
	\	
N	6.22	6.35 pCt.

Zur näheren Prüfung der Frage, ob wirklich die Besetzung der Parastellung in tertiären aromatischen Aminen durch die Carbonylgruppe bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf dieselben die Bildung von Nitrosoverbindungen ermögliche, unterwarf ich ferner die

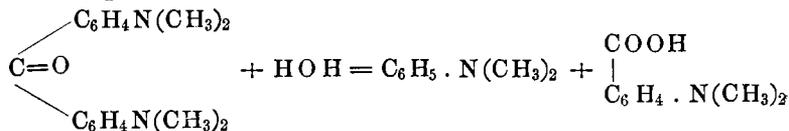
p-Dimethylamidobenzoësäure und deren Methyläther der Einwirkung von salpetriger Säure.

In beiden Fällen erhielt ich schön krystallisirende Verbindungen, die sich wie die beiden aus den Ketonen erhaltenen als Nitrosoverbindungen erwiesen.

Ehe ich zur Charakterisirung dieser beiden Versuche und der erhaltenen Verbindungen übergehe, möge hier noch eine neue Methode zur

Darstellung der *p*-Dimethylamidobenzoësäure Platz finden.

Michler beschreibt in diesen Berichten ¹⁾ eine Methode zur Darstellung dieser Säure aus Phosgen, COCl_2 , und Dimethylanilin. Da diese Methode mit Schwierigkeiten verbunden ist, so suchte ich nach einem bequemeren Wege und fand einen solchen in der Einwirkung von Natronkalk auf das Michler'sche Keton, welches dabei nach folgender Gleichung zersetzt wird:



Tetramethyldiamidobenzophenon wurde mit der zwei- bis dreifachen Menge fein gepulverten Natronkalks gemischt und im geschlossenen Rohr zwei Stunden lang auf ungefähr 340°C . erhitzt.

Nach Entfernung des entstandenen Dimethylanilins wurde die graue Mischung mit heissem Wasser ausgezogen, der Auszug eingengt und hieraus durch Zusatz von verdünnter Essigsäure die gebildete *p*-Dimethylamidobenzoësäure ausgefällt. Aus heissem verdünnten Alkohol krystallisirt sie, wie Michler bereits mitgetheilt, in charakteristischen kurzen, farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 234°C .

Sie ist als Amidosäure löslich in Säuren und Alkali, fällt aber auf Zusatz von verdünnter Essigsäure aus ihren alkalischen Lösungen wieder aus.

Um das Arbeiten im geschlossenen Rohre zu umgehen, versuchte ich das Tetramethyldiamidobenzophenon, mit fein gepulvertem Natronkalk gemischt, aus einer Retorte zu destilliren und erhielt hier ebenso wie nach obigem Verfahren die Säure. Allerdings ist die Ausbeute etwas geringer, das Arbeiten aber so viel bequemer, dass ich mir die Säure zu meinen späteren Versuchen ausschliesslich nach diesem Verfahren darstellte, wobei ich folgendermaassen operirte.

Aus einer untubulirten Retorte wurde Tetramethyldiamidobenzophenon, mit der zwei- bis dreifachen Menge feingepulverten Natronkalks innig gemischt, destillirt, bis kein Dimethylanilin mehr überging. Der Retortenrückstand wurde mit heissem Wasser ausgezogen, der Auszug eingengt und aus demselben die entstandene *p*-Dimethylamidobenzoësäure durch verdünnte Essigsäure ausgefällt.

Nach einmaligem Umkrystallisiren erhält man sie in den charakteristischen Nadeln vom Schmelzpunkt 234°C .

Erwähnt sei noch das schöne in gelblichen Blättchen krystallisirende Calciumsalz der Säure, welche aus dem eingengten wässrigen Auszug des bei der Destillation von Keton mit Natronkalk bleibenden Rückstandes beim Erkalten ausfiel.

¹⁾ Diese Berichte IX, 400.

Die Einwirkung von salpetriger Säure auf *p*-Dimethylamidobenzoësäure

wurde in derselben Weise wie bei den früher beschriebenen Versuchen vorgenommen.

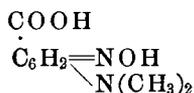
Die Säure wurde in concentrirter Salzsäure gelöst, die Lösung mit Wasser verdünnt und mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt.

Auf Zusatz von Soda fällt aus der salzsauren Lösung in gelben Flocken eine neue Verbindung aus, die basische und schwachsaure Eigenschaften besitzt; sie bildet, aus warmem Alkohol krystallisirt schöne gelbe Blättchen vom Schmelzpunkt 224° C., ist in Benzol, Chloroform, Ligroïn und warmem Alkohol gut löslich, weniger dagegen in Aether.

Mit Pikrinsäure bildet die neue Verbindung ein in gelben Nadeln krystallisirendes Salz, mit trockenem Salzsäuregas behandelt ein an der Luft beständiges Hydrochlorat.

Das oxalsaurer Salz, erhalten durch Vermischen der alkoholischen Lösungen der Nitrososäure und Oxalsäure, schmilzt bei 178—181° C.

Eine Stickstoffbestimmung des trocknen Nitrosokörpers ergab folgendes Resultat, welches zu der Formel



führte.

0.1947 g gaben bei 751 mm Druck und 13° C., 24.3 ccm feuchten Stickstoff.

Berechnet		
	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{für C}_6\text{H}_2 = \text{N.OH} \\ \quad \quad \quad \backslash \\ \quad \quad \quad \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	Gefunden
N	14.44	14.56 pCt.

Pikrat, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3 \cdot \text{OH}$,

derbe gelbe Nadeln vom Schmelzpunkt 168° C.

0.0990 g gaben bei 757 mm Druck und 16° C., 13.2 ccm Stickstoff, entsprechend 15.5 pCt.

Berechnet für obige Formel	Gefunden
N 16.05	15.5 pCt.

Hydrochlorat, $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{HCl}$.

In die ätherische Lösung der Nitrososäure wurde trocknes Salzsäuregas eingeleitet, das salzsaure Salz schied sich sofort in Gestalt von feinen, weissen, an der Luft ziemlich beständigen Nadeln ab.

Chlorgehalt des schwefelsäuretrocknen Hydrochlorats:

0.1018 g Hydrochlorat gaben 0.0620 g Chlorsilber, entsprechend 15.02 pCt. Chlor.

Ber. für $C_9H_{10}N_2O_3 \cdot HCl$	Gefunden
Cl 15.20	15.02 pCt.

Mit Platin- und Quecksilberchloridlösung bildet die Nitrososäure ebenfalls Salze.

Gegen

Zinnchlorür und Salzsäure

verhält sich die Nitrososäure analog den aus Tetramethyldiamido- und Dimethylamidobenzophenon erhaltenen Nitrosoverbindungen.

Die Säure wurde mit der berechneten Menge Zinnchlorür gemischt und unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit concentrirter Salzsäure versetzt.

Man erhält so eine klare Lösung, und nach einiger Zeit scheidet sich daraus in prismatischen Nadeln das Zinndoppelsalz des Reductionsproductes aus.

Aus der wässrigen Lösung wurde mit Schwefelwasserstoff das Zinn ausgefällt und durch Versetzen des eingedampften Filtrats mit Natriumacetatlösung das Reductionsproduct ausgeschieden, welches sich als reine *p*-Dimethylamidobenzoësäure erwies; es war löslich in Säure und Alkali, fiel auf Zusatz von verdünnter Essigsäure aus seinen alkalischen Lösungen wieder aus und zeigte nach einmaligem Umkrystallisiren den Schmelzpunkt $233^{\circ} C$. Analyse:

- I. 0.1874 g gaben bei 751 mm Druck und $13^{\circ} C$. 13.7 ccm Stickstoff.
 II. 0.1542 g gaben bei 751 mm und $14^{\circ} C$. 11.4 ccm Stickstoff.

Berechnet für $C_9H_{11}NO_2$	Gefunden	
N 8.48	I.	II.
	8.53	8.59 pCt.

Den Methyläther der *p*-Dimethylamidobenzoësäure

erhält man leicht durch 6—7 stündiges Erhitzen der Säure mit etwas mehr als der berechneten Menge Methylalkohol und concentrirter Schwefelsäure auf dem Wasserbade. Um ihn aus der sauren Lösung abzuscheiden, übersättigte ich dieselbe mit Alkali, wodurch der Aether in farblosen Flocken ausfiel. Es krystallisirt aus heissem Alkohol in weissen, silberglänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt $102^{\circ} C$., löst sich leicht in Benzol, Aether und Chloroform, weniger leicht in verdünntem Alkohol. In Alkali ist er unlöslich.

Elementaranalyse:

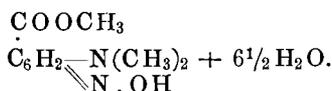
- I. 0.1536 g ergaben 0.3786 g Kohlensäure und 0.1036 g Wasser.
 II. 0.0995 g gaben bei 736 mm Druck und $16^{\circ} C$. 7 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für	$\begin{array}{c} \text{COOCH}_3 \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	Gefunden
C	67.04	67.18 pCt.
H	7.26	7.42 »
N	7.82	7.92 »

Das Verhalten des Aethers gegen salpetrige Säure ist das der Säure. Es entsteht bei dieser Reaction ein Nitrosoderivat, das aus Alkohol in goldgelben Blättchen krystallisirend bei 101°C . schmilzt, in Wasser nicht, in Aether und warmem verdünnten Alkohol leicht löslich ist. Der Körper krystallisirt mit $6\frac{1}{2}$ Molekülen Wasser.

0.1630 g über Schwefelsäure getrockneter Substanz verloren nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbade 0.0586 g Wasser, entsprechend 35.95 pCt.

Das Resultat der Analysen führte zu der Formel:



I. 0.1542 g gaben 0.2076 g Kohlensäure und 0.1098 g Wasser.

II. 0.1436 g gaben bei 753 mm Druck und 13°C . 10.6 ccm feuchten Stickstoff.

III. 0.1064 g gaben bei 744 mm Druck und 12°C . 7.9 ccm feuchten Stickstoff.

IV. 0.1694 g gaben bei 761 mm Druck und 12°C . 12.2 ccm feuchten Stickstoff.

	Berechnet	Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	36.92	36.71	—	—	— pCt.
H	7.69	7.91	—	—	»
N	8.61	8.64	8.62	8.56	»
H ₂ O	36.00	—	—	—	35.95 »

Der Körper ist charakterisirt als ein Nitrosoprodukt, er giebt sehr schön die Liebermann'sche Reaction, hat basische Eigenschaften, bildet ein in gelben Nadeln krystallisirendes Pikrat, ein schönes salzsaures Salz und eine Platindoppelverbindung.

Das Hydrochlorat, $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{HCl}$,

wird erhalten durch Einleiten von trockenem Salzsäuregas in die Lösung des Aethers in Benzol; die goldgelbgefärbte Benzollösung wurde sehr bald durch die Salzsäure entfärbt und nach einiger Zeit fiel das salzsaure Salz in weissen, kurzen Nadeln aus. Analyse:

0.1644 g Hydrochlorat gaben 0.0999 g Chlorsilber, entsprechend 14.9 pCt. Chlor.

Ber. für	$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3 \cdot \text{HCl}$	Gefunden
Cl	14.52	14.9 pCt.

Pikrat, $C_{10}H_{12}N_2O_3 \cdot C_6H_5(NO_2)_3OH$.

Beim Zusammengiessen der alkoholischen Lösungen des Nitrosoäthers und Pikrinsäure scheidet sich das Pikrat in feinen, goldgelben, zu Warzen vereinigten Nadeln aus; es ist leicht löslich in warmem Alkohol, unlöslich in Wasser. Analyse:

0.1206 g Pikrat gaben bei 760 mm Druck und $14^{\circ}C$. 16.8 ccm feuchten Stickstoff.

Ber. für $C_{10}H_{12}N_2O_3 \cdot C_6H_5(NO_2)_3OH$	Gefunden
N 16.01	15.99 pCt.

Verseifung des Nitrosoäthers.

1 g Aether, 0.25 g Aetzkali wurden in alkoholischer Lösung eine halbe Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Durch Ansäuern mit verdünnter Essigsäure fällt als Verseifungsproduct die Nitroso-*p*-dimethylamidobenzoësäure in feinen, gelben Blättchen aus, deren Schmelzpunkt nach einmaligem Umkrystallisiren bei $224^{\circ}C$. liegt.

Das Product der Verseifung giebt in schöner Weise wie die von mir untersuchte Nitroso-*p*-dimethylamidobenzoësäure die Nitroso-reaction.

Somit war durch die Behandlung des *p*-Dimethylamidobenzoësäuremethyläthers mit salpetriger Säure ebenfalls eine Nitrosoverbindung entstanden, die, als Aether, durch Verseifung in die entsprechende Säure übergieng und sich, was die Abspaltung der Nitrosogruppe betrifft, gegen Zinnchlorür und Salzsäure ebenso wie die früher von mir dargestellten Nitrosoverbindungen verhält.

Reduction des Nitroso-*p*-dimethylamidobenzoësäuremethyläthers.

0.6 g Nitrosoäther, 1.5 g Zinnchlorür und 2 g concentrirte Salzsäure wurden etwa 25—30 Minuten lang auf dem Wasserbade erwärmt. Nach einiger Zeit krystallisirte die Zinndoppelverbindung in äusserst feinen Nadeln aus. Dieselbe wurde abgesaugt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach dem Ausfällen des Zinns wurde das Filtrat eingeeengt und das salzsaure Salz des Reductionsproductes mit Natriumacetat behandelt.

Es fällt dadurch in kleinen, farblosen Nadeln die *p*-Dimethylamidobenzoësäure mit dem Schmelzpunkt $233^{\circ}C$. aus.

Bei gleichzeitiger Verseifung des Aethers war also hier die Abspaltung der Nitrosogruppe eingetreten.

Aus den bei dieser Untersuchung gewonnenen Thatsachen glaube ich mit Recht den Schluss ziehen zu dürfen, dass in tertiären aromatischen Aminen die Functionen von in der *p*-Stellung befindlichen negativen Gruppen bezüglich des Eintritts der Nitrosogruppe andere

sind als die der indifferenten Methylgruppe in dem *p*-Dimethyltoluidin, und dass sich in diesem Falle recht wohl Nitrosoverbindungen bilden.

Zum Schlusse dieser Arbeit sei es mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Hrn. Geh. Reg.-Rath Professor V. Meyer für den mir gütigst gewährten Beistand auch an dieser Stelle aufrichtigen Dank auszusprechen.

Göttingen. Universitäts-Laboratorium.

70. Ernst Bischoff: Einige Derivate des Desoxybenzoïns.
(Eingegangen am 6. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die ersten Versuche über die negative Natur der Phenylgruppe stellten V. Meyer und L. Oelkers im hiesigen Laboratorium mit dem Desoxybenzoïn an, und es zeigte sich, dass das Desoxybenzoïn bezüglich der Substituirbarkeit des einen Wasserstoffatoms der Methylen-Gruppe die Reactionsfähigkeit des Acetessig- und Malonsäureesters vollkommen theilt.

Es gelang leicht die Darstellung von Methyl-, Aethyl-, Butyl- und Benzyl-desoxybenzoïn, welche ebenso leicht und nach denselben Methoden erhalten werden wie die homologen Acetessig- und Malonsäureester. Auf Veranlassung des Hrn. Geheimerath V. Meyer liess ich einige höher moleculare Halogenalkyle auf Desoxybenzoïn einwirken und erhielt so Normal- und Isopropyl-, Hexyl- und Octyl-desoxybenzoïn, welche schön krystallisirende Körper sind und ebenso charakteristische Hydroxylaminderivate liefern.

In folgendem mögen dieselben kurz erwähnt sein.

Normalpropyl-desoxybenzoïn,

erhalten aus Natriumdesoxybenzoïn und Normalpropylbromid, wurde erst nach sehr langer Zeit fest und krystallisirte dann aus Alkohol in äusserst feinen, filzigen Nadeln.

Schmelzpunkt 33° C.

Der Siedepunkt liegt bei 328—331° C. corr.

Das Hydroxylaminderivat

schmilzt bei 100° C. und krystallisirt aus Alkohol in breiten weissen Nadeln.