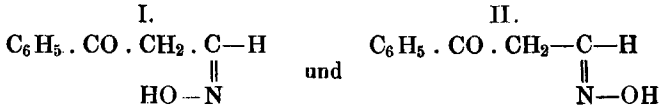


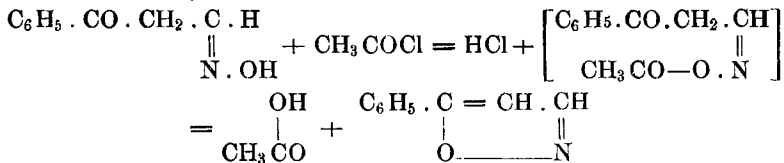
Dagegen wird von den beiden denkbaren Configurationen des Benzoylaldoxims



entsprechend dem Umstande, dass die Aldoxime der Fettreihe »Nitriloxime« $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}-\text{C}-\text{H}$ sind, umgekehrt die zweite Form stabil

sein. Und in der That ist dieses Oxim existenzfähig und verhält sich nach Claisen im Sinne dieser Formel; genau wie das β -Benzaldoxim $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{H}$ gibt es mit Essig-anhydrid das Nitril, nämlich Cyan-

acetophenon $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN}$. Erst durch Acetylchlorid wird, ebenfalls wie beim β -Benzaldoxim, in Folge der umlagernden Wirkung der Salzsäure auf das Acetat des β -Oxims, das α -Oxim (wohl auch zunächst als Acetat) erzeugt, welches sich aber in dieser Configuration gleich dem Oxim des Benzoylacetons spontan unter Austritt von Wasser zu Phenylisoxazol condensirt:



Bei Ausführung der Versuche über die Producte aus Hydroxylamin und β -Ketonsäureäther bin ich zuerst von Hrn. Dr. E. Hagenbach, sodann von Hrn. M. Wohmann unterstützt worden, wofür ich beiden Herren auch an dieser Stelle danke.

Zürich, im Februar 1891.

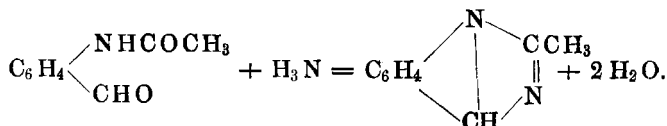
87. Aug. Bischler: Ueber Phenmiazin.

(Eingegangen am 16. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Sinne der Nomenclatur von Widman bezeichnet man als Phenmiazinverbindungen die Körperreihe, welche von anderen Chemikern mit dem Namen »Chinazolinderivate« belegt wurde. Es sind Darstellungsmethoden für Oxy- und phenylirte Dihydrochinazoline bekannt; neulich beschrieben Gabriel und Jansen einige Homologe des dihydrirten Phenmiazins.

Mir ist es gelungen, eine Methode zur Darstellung einfacher Phen-
miazinverbindungen zu finden.

Acetyl-*o*-amidobenzaldehyd spaltet beim Erhitzen mit alkoholischem
Ammoniak auf 100° 2 Moleküle Wasser ab und geht glatt in das
Phen- β -methylmiazin über. Die Reactionsgleichung ist wie folgt aus-
zudrücken:



5 Theile *o*-Acetylamidobenzaldehyd wurden mit 20 Theilen alko-
holischem Ammoniak während 2 Stunden im Dampfbade erhitzt. Die
Acetverbindung löste sich sofort mit gelber Farbe. Nach zweistündi-
gem Erhitzen giebt essigsäures Phenylhydrazin mit dem Rohrinhalte
keine Fällung mehr.

Der Alkohol wurde dann bei gelinder Temperatur abgedunstet;
es blieb ein gelbes Oel als Rückstand. Dasselbe kann nach dem
Trocknen direct fractionirt werden; besser aber wird es mit Wasser-
dampf destillirt. Das Destillat, eine klare, schwach grünlich gefärbte
Flüssigkeit, mit Kochsalz übersättigt und einige Male mit Aether ex-
trahirt, liefert nach dem Verdunsten des letzteren ein Oel von Mäuse-
geruch. Ueber Schwefelsäure getrocknet zeigt es den Siedepunkt
235° bei 713 mm Druck. Das destillirte Oel erstarrt alsbald.
Schmelzpunkt 35.5°.

	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2$	Gefunden
C	75.00	74.73 pCt.
H	5.55	5.91 »
N	19.40	19.40 »

Die Base zieht Feuchtigkeit an. Das β -Methylphenmiazin ist in
den üblichen Lösungsmitteln leicht löslich, weniger in Wasser. Es
giebt Salze mit einem Aeq. Säure, die in Alkohol und Wasser sich
leicht lösen.

Das salzsaure Salz wurde dargestellt, indem das Miazin mit
einigen Tropfen concentrirter Salzsäure versetzt wurde; unter Erwär-
mung trat Lösung ein, um beim Erkalten krystallinisch zu erstarren.
Die gelbe Krystallmasse, mit wenig Wasser gewaschen, zwischen
Papier und dann bei 100° getrocknet, gab:

	Ber. für $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{HCl}$	Gefunden
Cl	19.66	19.72 pCt.

1) Diese Berichte XXIII, 2807.

Die concentrirte salzsaure Lösung des Phenmiazins mit concentrirtem wässrigem Platinchlorid versetzt giebt eine gelbe krystallinische Fällung; mit wenig Wasser gewaschen und bei 100^o getrocknet, wurde Platin erhalten:

Ber. für (C ₉ H ₈ N ₂ · HCl) ₂ PtCl ₄	Gefunden
Pt 29.6	29.4 pCt.

Die oben angegebene Reaction ist eine allgemeine. An Stelle der Acetylgruppe kann man ebenso andere Säureradiale nehmen. Aus der Propionyl- und Benzoylverbindung des *o*-Amidobenzaldehyds erhielt ich mit Ammoniak die entsprechenden Phenmiazinderivate.

Gerade so wie die Aldehydgruppe reagirt auch die Keton- und Carboxylgruppe, wie ich mit Hrn. Ed. Burkart gefunden habe. Acetyl-*o*-amidoacetophenon giebt, mit alkoholischem Ammoniak erhitzt, das Phendimethylmiazin vom Siedepunkt 243^o.

Es sind Versuche im Gange, die Reaction zwischen Amidobenzaldehyd, Säureamiden und Harnstoff zu studiren.

Ausführlicher soll nach Abrundung dieser Arbeit berichtet werden.

88. Christian Göttig: Ueber die Bildung zusammengesetzter Aether der Chlorhydrine sowie einen bisher nicht bekannten Ester des Dichlorhydrins.

(Eingegangen am 17. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Während nach früheren, namentlich von Berthelot ausgeführten Untersuchungen¹⁾ aus erwärmten Gemischen von Säuren und Glycerin durch Behandlung mit Salzsäure in einzelnen Fällen die bezüglichen Glycerinester erhalten wurden, gelang es mir, bei höherer Temperatur auf demselben Wege verschiedene Ester der Chlorhydrine zu erhalten, von denen ich bis jetzt den Salicylsäuredichlorhydrinester, $C_6H_4 < \begin{matrix} OH \\ CO \end{matrix} . OC_3H_5 . Cl_2$, rein gewonnen und untersucht habe.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde eine heissgesättigte Lösung von Salicylsäure in Glycerin etwa 9 Stunden unter Erhitzung im Kochsalzbade mit Salzsäuregas behandelt, wobei sich unter Vergrößerung des Volumens eine schwere öartige Substanz zu Boden setzte, von welcher ein grösserer Theil nach dem Erkalten krystallinisch erstarrte.

¹⁾ Ann. chim. phys. [3] 41, 216 ff.; Ann. Chem. Pharm. 8, 310; ebendas. 92, 302.