

Analyse: Ber. für $C_9H_8O_4Cu + 5H_2O$.

Procente: Cu 19.10.

Gef. » » 19.00.

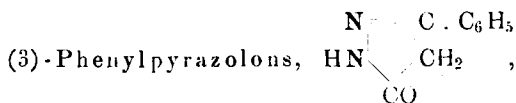
Die Lösung des Natriumsalzes giebt mit Chlorbaryum, den Sulfaten von Zink, Cadmium, Eisenoxydul und Kobalt keine Fällungen, mit Eisenchlorid einen gelben, mit Mercurinitrat einen weissen Niederschlag.

Der Phenylxolessigester wird voraussichtlich zur Synthese der Homologen der Phenylmalonsäure geeignet sein, aus denen dann die Säuren der Hydratropasäurereihe durch Kohlendioxydabspaltung entstehen müssen. Die letzteren sind freilich nach den Arbeiten aus dem Laboratorium von V. Meyer¹⁾ vom Benzylcyanid aus erreichbar, doch liefert diese Synthese öfters ziemlich schlechte Ausbeuten, wie z. B. bei der Einwirkung von Allyljodid auf Benzylcyanid²⁾. So ist es wohl möglich, dass hier die Anwendung von Phenylmalonsäureester vortheilhafter ist. Die betreffenden Versuche sind bereits in Angriff genommen. Bei den in dieser Abhandlung beschriebenen bin ich von Hrn. Dr. A. Jensen aufs Beste unterstützt worden, wofür ich demselben meinen Dank ausspreche.

206. R. v. Rothenburg: Cyanacetophenon und Hydroxylamin.

(Eingegangen am 19. März.)

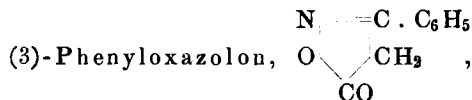
Bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Cyanacetophenon erhielt A. Obrégia³⁾ eine Substanz $C_9H_8N_2O$, der er ihrem Verhalten nach die Constitution eines



zuschreiben zu dürfen glaubt; da

1. dieselbe von kalten Alkalien und Ammoniak nicht aufgenommen wird,

2. verdünnte Säuren beim Kochen daraus Cyanacetophenon und unter gewissen Bedingungen



bilden.

¹⁾ Ann. d. Chem. 250, 188 ff.

²⁾ Buddeberg, diese Berichte 23, 2068.

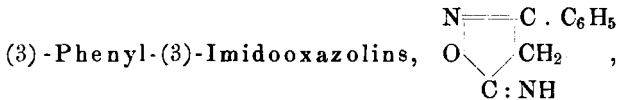
³⁾ Ann. d. Chem. 266, 331.

Hierzu muss ich bemerken, dass der Substanz weder die von Obrégia angegebene Constitution noch überhaupt eine solche als Pyrazolonderivat zukommen kann, denn

1. lösen sich Pyrazolone leicht in kalten Alkalien und Ammoniak,
2. sind dieselben bis 200° gegen concentrirte Salzsäure im Rohr ganz beständig und bilden unter keinen Umständen Derivate wie obige Substanz C₉H₈N₂O.

Während diese bei 110—112° schmilzt, ein bei 98° schmelzendes Chlorhydrat und ein schwerlösliches Sulfat Schmelzpunkt 170 bis 173° bildet, giebt das von mir im Jahre 1892 auf Veranlassung von Hrn. Prof. Dr. Th. Curtius¹⁾ sehr genau studirte (3)-Phenylpyrazolon²⁾ ein Chlorhydrat vom Schmelzpunkt 196°, ein sehr leicht lösliches Sulfat und besitzt selbst den Schmelzpunkt 236°.

Während also dem Hydroxylaminderivat des Cyanacetophenons obige Constitution nicht zukommen kann, scheint mir sein Verhalten im besten Einklang mit dem eines



zu stehen, das natürlich auch durch die tautomere eines



ersetzt werden kann.

Die Constitutionsangabe von Obrégia ist, abgesehen von den oben angeführten Thatsachen, auch deshalb unhaltbar, weil es nicht möglich ist, das Phenylloxazon durch energische Einwirkung von Ammoniak in (3)-Phenylpyrazolon überzuführen oder letzteres durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Benzoylacetamid darzustellen, was ebensowenig gelingt, wie eine Synthese des Hydrazinhydrates aus Hydroxylamin und Ammoniak.

¹⁾ Th. Curtius, diese Berichte **26**, 408.

²⁾ Dissertation Kiel 1892.