

Das 2-Methoxy-Acetylacetophenon lässt sich schon durch kurzes Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (1.7) in das β -Methylchromon überführen. Beim Eingiessen der Reactionsflüssigkeit in Natriumbisulfidlösung scheidet sich ein Oel aus, das ziemlich stark nach *o*-Oxyacetophenon riecht. Das Oel erstarrt nur langsam zu feinen, weissen Nadeln, indem das *o*-Oxyacetophenon die Krystallisation des β -Methylchromons verzögert. Es erwies sich zweckmässig, das Oel mit Aether aufzunehmen und die ätherische Schicht behufs Entfernung des *o*-Oxyacetophenons mit verdünnter Natronlauge durchzuschütteln. Die nach dem Abdampfen des Aethers zurückgebliebene Krystallmasse krystallisirte aus Petroleumäther in weissen, zu Büscheln vereinigten Nadeln vom Schmp. 70 - 71°.

$C_{10}H_8O_2$. Ber. C 75.00, H 5.00.

Gef. » 75.10, » 5.16.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das β -Methylchromon farblos auf. Die Schwefelsäurelösung zeigt in dicken Schichten eine schwach violet-blaue Fluorescenz.

Bern, Universitätslaboratorium.

314. C. Harries: Ueber Oxydation von Oximen ungesättigter Verbindungen.

[Vorläufige Mittheilung aus dem I. chem. Universitätslaboratorium zu Berlin.]
(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

In Folge der Veröffentlichung des Hrn. E. Bamberger im letzten Heft der Berichte »über die Oxydation des Benzaloxims«, die er als »erste Mittheilung über Oxydation von Oximen« betitelt, sehe ich mich genöthigt, das Beobachtungsmaterial, welches ich bereits über die Oxydation von Oximen ungesättigter Verbindungen, speciell des Mesityloxyds, gesammelt habe, kurz mitzuthellen. Gemeinschaftlich mit R. Gley¹⁾ habe ich gezeigt, dass das α -Mesityloxydoxim mit salpetriger Säure leicht unter Bildung eines sogenannten Nitrimins reagirt, dem wir zunächst, nach dem Vorgang von R. Scholl beim Pinakolinnitrimin, die Formel

$$(CH_3)_2C:CH.C.CH_3$$

N.NO₂ zuertheilten.

¹⁾ Diese Berichte 32, 1336.

Ich untersuchte nunmehr auch die Einwirkung anderer oxydiren-
der Agentien auf α -Mesityloxydoxim, besonders der Salpetersäure.
Hierbei habe ich gefunden, dass α -Mesityloxim beim Erwärmen mit
verdünnter Salpetersäure unter heftiger Reaction in einen prachtvoll
krystallisirenden, goldgelben Körper der empirischen Formel $C_6H_9N_3O_4$
übergeführt wird. Noch leichter wird derselbe erhalten, wenn man
vom Mesitylnitrimin selbst ausgeht und dasselbe mit verdünnter Sal-
petersäure schwach erwärmt. Es scheidet sich dann beinahe quanti-
tativ die oben genannte Verbindung ab. Aus Aceton umkrystallisirt,
schmilzt dieselbe bei $127-128^\circ$.

0.1598 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 0.2260 g CO_2 , 0.0713 g H_2O .

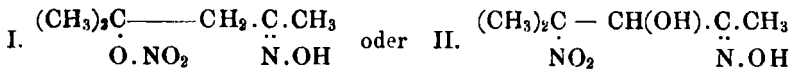
0.1769 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 35.4 ccm N (25° , 761 mm).

$C_6H_9N_3O_4$. Ber. C 38.50, H 4.81, N 22.46.

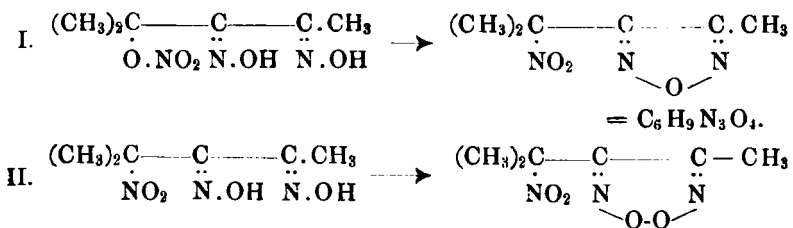
Gef. » 38.57, » 4.96, » 22.38.

Molekulargewichtsbestimmung nach Raoult-Beckmann in Eisessig:
 d 0.178 g; Eisessig 24.08 g; $g = 0.2173$. Mol.-Gew. ber. 187, gef. 198.

Will man sich ein Bild über die Reaction machen, so muss man
jedenfalls zunächst eine Anlagerung der Salpetersäure an die doppelte
Bindung annehmen:



Darauf wird das mittelständige Kohlenstoffatom weiteroxydirt
unter Bildung einer Isonitrosogruppe, wobei in Formel I Wasserab-
spaltung unter Bildung eines Furazanringes, nach Formel II Oxy-
dation der Wasserstoffatome unter Bildung eines Peroxydes stattfindet.



Auch noch andere Erklärungen der Reaction sind vorläufig zu-
lässig. Zur Zeit neige ich der Ansicht zu, dass ein Körper der ersten
Constitution vorliegt. Er wäre als ein Derivat des Einwirkungsproductes
von salpetriger Säure auf Aceton, dem Sandmeyer¹⁾ die Formel
 $(\text{CH}_3)_2\text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{COCH}_3$
 $\text{O} \cdot \text{NO}_2 \quad \text{N} \cdot \text{OH}$ zuertheilt, zu betrachten. In seiner Reactions-
fähigkeit erinnert er an die von Guthrie²⁾ entdeckten und von

¹⁾ Diese Berichte 20, 639.

²⁾ Ann. d. Chem. 116, 248; 119, 84.

