

Das 2-Methoxy-Acetylacetonphenon lässt sich schon durch kurzes Erwärmen mit Jodwasserstoffsäure (1.7) in das  $\beta$ -Methylchromon überführen. Beim Eingiessen der Reactionsflüssigkeit in Natriumbisulfitleösung 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  $\beta$ -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  $\beta$ -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. Gley<sup>1)</sup> habe ich gezeigt, dass das  $\alpha$ -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.NO<sub>2</sub> zuertheilten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 1336.

Ich untersuchte nunmehr auch die Einwirkung anderer oxydiren-  
der Agentien auf  $\alpha$ -Mesityloxydoxim, besonders der Salpetersäure.  
Hierbei habe ich gefunden, dass  $\alpha$ -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  $H_2O$ .

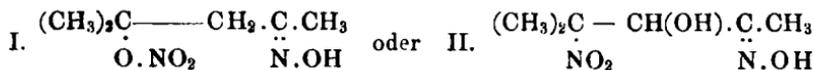
0.1769 g Sbst. (im Vacuum getrocknet): 35.4 ccm N ( $25^\circ$ , 761 mm).

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

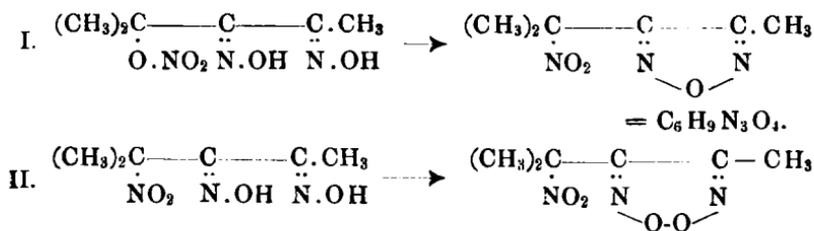
Gef. » 38.57, » 4.96, » 22.38.

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 Sandmeyer<sup>1)</sup> die Formel  
 $(\text{CH}_3)_2\text{C} \text{---} \text{C} \cdot \text{CO} \text{CH}_3$   
 $\text{O} \cdot \text{NO}_2 \quad \text{N} \cdot \text{OH}$  zuertheilt, zu betrachten. In seiner Reactions-  
fähigkeit erinnert er an die von Guthrie<sup>2)</sup> entdeckten und von

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 639.

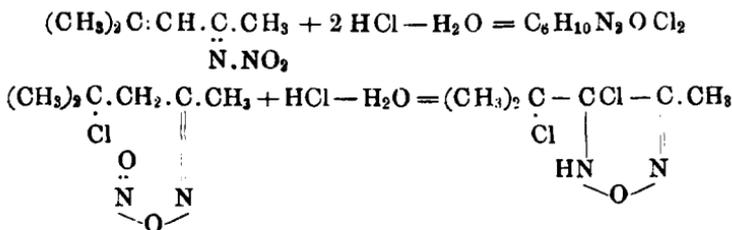
<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 116, 248; 119, 84.

O. Wallach ausführlicher untersuchten Nitrosate<sup>1)</sup>, z. B. das Amylenitrosat. So reagirt er mit Basen, z. B. mit 2 Molekülen Anilin in Eisessig-Lösung, sehr leicht unter Bildung einer prächtig krystallisirenden Verbindung vom Schmp. 86—88° (aus Lignoïn), wahrscheinlich entstanden durch Austausch der Salpetersäuregruppe gegen Anilin und gleichzeitige Acetylierung.

Bei dieser Reaction tritt starke Gasentwicklung ein.

Ich erinnere daran, dass Mesitylnitrimin, wie ich mit R. Gley gezeigt habe, beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure einen 2 Atome Chlor enthaltenden Körper liefert, von dem wir, in Berücksichtigung seiner Beständigkeit, annehmen, dass er ringförmige Constitution besitzen müsse.

Die geschilderte Einwirkung von Salpetersäure auf das Natrimin wirft einiges Licht auf die Entstehung dieses Körpers, die vielleicht in folgenden Gleichungen veranschaulicht wird:



(Zwischenproduct.)

Man würde dann allerdings zu einer Auffassung des Mesitylnitrimins als Salpetersäureester gelangen, die aber mit der leichten Bildung des beschriebenen Salpetersäurederivates aus demselben sehr gut zu vereinigen wäre.

Schliesslich bemerke ich noch, dass diese von mir neu gefundene Reaction auch andere ungesättigte Oxime zeigen, z. B. liefert das Benzylidenacetonoxim mit Eisessig und überschüssigem Amylnitrit einen sehr schwer löslichen Körper vom Schmp. 210° und der wahrscheinlich elementaren Zusammensetzung  $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_3$ , mit verdünnter Salpetersäure dagegen eine leicht lösliche Verbindung vom Schmp. 159°. Erstere wird durch Lösen in Salpetersäure in Letztere übergeführt. Auch einige cyclische Oxime reagiren in derselben Weise.

Hrn. Dr. R. Gley bin ich für seine eifrige und erfolgreiche Unterstützung bei dieser Untersuchung zu bestem Danke verpflichtet.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 241, 288; 248, 161; 262, 324.