

(Schmp. 167°). Der nun verbleibende Rückstand stellt das in Alkohol und Äther sehr schwer lösliche Tribenzoat dar, das durch 4-maliges Umkrystallisieren aus Xylol vom Schmp. 220—222° rein erhalten wurde.

0.0982 g Subst.: 0.2608 g CO₂, 0.0368 g H₂O. — 0.1234 g Subst.: 0.3262 g CO₂, 0.0477 g H₂O. — 0.0878 g Subst.: 2.4 ccm N (16°, 744 mm). — 0.0936 g Subst.: 2.5 ccm N (17°, 745 mm). — 0.1246 g Subst.: 0.0612 g BaSO₄. — 0.1791 g Subst.: 0.0878 g BaSO₄.

C₂₈H₁₉O₄NS. Ber. C 72.3, H 4.1, N 3.0, S 6.8.

Gef. „ 72.5, 72.1, „ 4.2, 4.3, „ 3.1, 3.0, „ 6.8, 6.7.

S-Benzoyl-thio-salicylsäure-anilid (X): Das Thio-salicylsäure-anilid wird mit der theoretisch erforderlichen Menge Natronlauge eingedampft und das bei 130° getrocknete, fein gepulverte Natriumsalz mit Benzoylchlorid und Benzol gekocht. Die filtrierte Lösung setzt beim Erkalten die Benzoylverbindung ab. Aus Benzol umkrystallisiert, bildet sie bei 140° schmelzende, farblose Krystalle.

0.1134 g Subst.: 0.2989 g CO₂, 0.0466 g H₂O. — 0.0983 g Subst.: 3.7 ccm N (20°, 753 mm).

C₂₀H₁₅O₂NS. Ber. C 72.1, H 4.5, N 4.2. Gef. C 71.9, H 4.6, N 4.3.

N,S-Dibenzoyl-thio-salicylsäure-anilid (XI): Beim Benzoylieren nach Schotten-Baumann bildet sich aus dem Thio-salicylsäure-anilid ein Gemenge von *S*-Mono- und von *N,S*-Di-benzoat. Durch Verreiben mit Alkohol geht die Monobenzoylverbindung in Lösung. Das zurückbleibende Dibenzoylprodukt wird aus Xylol umkrystallisiert. Es bildet mikrokristalline, farblose Nadeln und schmilzt bei 164°.

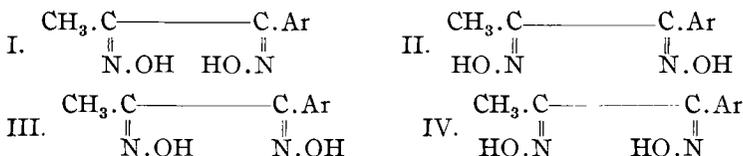
0.0984 g Subst.: 0.2685 g CO₂, 0.0388 g H₂O. — 0.0924 g Subst.: 2.8 ccm N (15°, 742 mm).

C₂₇H₁₉O₃NS. Ber. C 74.1, H 4.4, N 3.2. Gef. C 74.4, H 4.4, N 3.4.

199. G. Ponzo: Untersuchungen über Dioxime (L. Mitteilung).¹⁾

(Eingegangen am 19. April 1928.)

Nach der Hantzsch-Wernerschen Theorie über die Isomerie der Dioxime sollten die Glyoxime CH₃.C(:N.OH).C(:N.OH).Ar in vier Formen existieren, und zwar in einer *syn*-, einer *anti*- und zwei *amphi*-Formen:



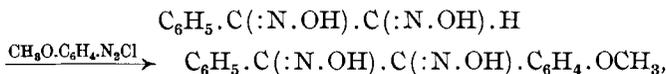
Die erste und bisher einzige experimentelle Bestätigung dieser Theorie rührt von Meisenheimer, Lange und Lamparter²⁾ her, welche vor kurzem vier Dioxime des Phenyl-*p*-methoxyphenyl-diketons, C₆H₅.C(:N.OH).C(:N.OH).C₆H₄.OCH₃, isoliert haben, die von ihnen *p*-Methoxybenzil-dioxime genannt werden und bei 206—207° (*α*-Form), bei 176° (*β*-Form), bei 89—91° (*γ*-Form) und bei 114—115° (*δ*-Form) schmelzen sollen.

¹⁾ Mitteilungen I—XXXXIX: Gazz. chim. Ital., Bd. 51—58 [1921—1928].

²⁾ A. 444, 94 [1925].

Doch schon früher als die obengenannten Forscher hatte ich in einer Arbeit³⁾, die ihnen augenscheinlich entgangen ist, ein Dioxim $C_6H_5.C(:N.OH).C(:N.OH).C_6H_4.OCH_3$, das von mir β -Phenyl-anisyl-glyoxim genannt wurde⁴⁾, beschrieben, dessen Schmelzpunkt 223^0 beim Umkrystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln, sowie auch bei der Umwandlung in das komplexe Nickelsalz oder in sein Dibenzoylderivat und bei der Wiedergewinnung aus diesen mit verd. Schwefelsäure bzw. durch Hydrolyse mit Natriumhydroxyd unverändert bleibt.

Wenn nun die Angaben der genannten Autoren richtig wären, so müßte man aus ihnen schließen, daß sich vom Phenyl-*p*-methoxyphenyl-diketon, $C_6H_5.CO.CO.C_6H_4.OCH_3$, fünf Dioxime ableiten ließen, also eines mehr, als die Hantzsch-Wernersche Theorie erwarten läßt. Zieht man aber in Betracht, daß Meisenheimer, Lange und Lamparter ihr α -*p*-Methoxybenzil-dioxim vom Schmp. $206-207^0$ mit Hilfe einer Reaktion dargestellt haben, bei welcher gleichzeitig die β -Form vom Schmp. 176^0 entsteht, so möchte man zweifeln, ob sie ein ganz reines Produkt erhalten haben, was in meinem Falle gesichert ist, nicht nur der oben erwähnten Gründe wegen, sondern auch, weil ich mein β -Phenyl-anisyl-glyoxim vom Schmp. 223^0 durch Einwirkung von *p*-Methoxyphenyl-diazoniumchlorid auf das β -Phenyl-glyoxim dargestellt habe:



wobei nur eine einzige Verbindung entstehen kann.

Hieraus scheint mir zu folgen, daß, wenn die von Meisenheimer, Lange und Lamparter als eines der vier Dioxime des Phenyl-*p*-methoxyphenyl-diketons angesprochene Substanz eine Mischung ist, auch die Existenz der anderen drei Dioxime, die bei 176^0 , 89^0 und 114^0 schmelzen, fraglich wird und nicht mehr als eine experimentelle Bestätigung der Hantzsch-Wernerschen Theorie angesehen werden darf.

Andererseits bin ich der Meinung, daß die Ergebnisse der Versuche, welche ich weiter unten mitteile, ohne Zweifel den Beweis erbringen, daß diese Theorie für die Dioxime der Diketone $CH_3.CO.CO.Ar$, d. h. für die Glyoxime $CH_3.C(:N.OH).C(:N.OH).Ar$ ($Ar = C_6H_5, C_6H_4.Br$ oder $C_6H_4.OCH_3$) nicht angenommen werden kann. Von diesen Glyoximen sind bis jetzt nur zwei Formen bekannt. Die eine, welche ich β -Form nenne, hat einen höheren Schmelzpunkt als die andere, die ich als α -Form bezeichne; sie gibt ein in verd. Essigsäure unlösliches komplexes Nickelsalz und kann aus der α -Form durch Erwärmen gewonnen werden.

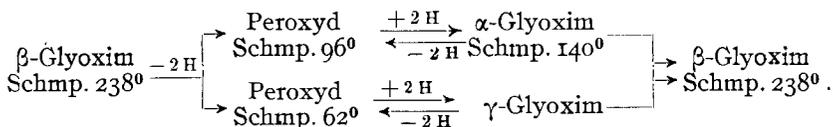
Ferner fand ich, daß durch Dehydrogenierung der β -Form der Glyoxime $CH_3.C(:N.OH).C(:N.OH).Ar$ gleichzeitig zwei Peroxyde $CH_3.(C_2N_2O_2).Ar$ entstehen, von welchen das höher schmelzende bei der Reduktion nach dem Angelischen Verfahren ausschließlich das α -Gly-

³⁾ Mitteilung XVI: Gazz. chim. Ital. **53**, 817 [1923] und C. **1924**, II 2344.

⁴⁾ Das Radikal $-C_6H_4.OCH_3$ ist eigentlich kein „Anisyl“, denn völlig korrekt ist nur der Rest des Anisalkohols, d. h. das *p*-Methoxybenzyl, $CH_3O.C_6H_4.CH_2-$ als „Anisyl“ zu bezeichnen; jedoch wird diese Benennung von H. Wieland, Meisenheimer und anderen für Glyoxime, Peroxyde und Furazane, welche *p*-Methoxyphenyl enthalten, benützt.

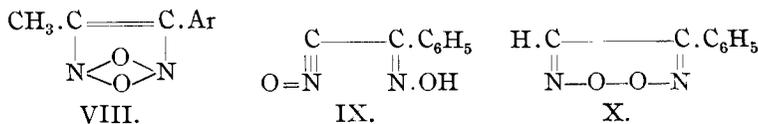
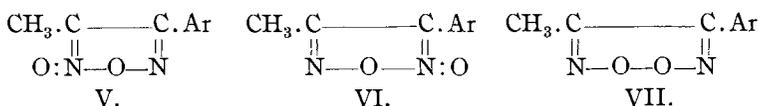
oxim liefert, während das niedriger schmelzende Peroxyd unter denselben Verhältnissen ausschließlich ein Glyoxim, das ich als γ -Form bezeichne, liefert, welches schon bei gewöhnlicher Temperatur in das β -Glyoxim übergeht.

Die Umwandlungen des Methyl-phenyl-glyoxims, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, lassen sich in folgendem Schema zusammenfassen:



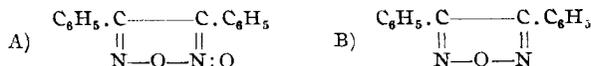
Die beiden, von mir erhaltenen Peroxyde $\text{CH}_3 \cdot (\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2) \cdot \text{Ar}$ sind nicht isomorph und zeigen auch ein gänzlich verschiedenes chemisches Verhalten: das höher schmelzende Peroxyd verwandelt sich beim Erwärmen in irreversibler Reaktion in das niedriger schmelzende Peroxyd; es reagiert lebhaft mit Phosphorpentachlorid, wobei es ein Sauerstoffatom verliert und in das Furazan $\text{CH}_3 \cdot (\text{C}_2\text{N}_2\text{O}) \cdot \text{Ar}$ übergeht; von Natriumäthylat wird es in ein in Basen lösliches Isomeres übergeführt. Das niedriger schmelzende Peroxyd dagegen reagiert weder mit Phosphorpentachlorid, noch mit Natriumäthylat und kann auf keine Weise in das höher schmelzende Peroxyd zurückverwandelt werden.

Unabhängig von jeder vorgefaßten Meinung über die Art der Isomerie der Glyoxime, von welchen sich die beiden Peroxyde durch Dehydrogenation ableiten, wie auch derjenigen Glyoxime, welche sich durch Hydrogenation der Peroxyde bilden, glaube ich, daß dem höher schmelzenden Peroxyd die Formel V eines Furazan-oxydes, d. h. eines Furoxans, zukommt. Für das niedriger schmelzende Peroxyd hat man die drei Formeln VI—VIII zur Auswahl, von welchen VI jedoch mit der Tatsache im Widerspruch steht, daß es mit Phosphorpentachlorid, dem Reagens auf extranuclearen Sauerstoff⁵⁾,



nicht reagiert; und andererseits ist die Verschiedenheit im chemischen Verhalten der beiden Peroxyde zu groß, als daß sie ausschließlich einer verschiedenen Stellung des mit dem Furazanring verbundenen Sauerstoffatoms zugeschrieben werden könnte. Auch die Formel VIII ist auszuschließen, da diese

⁵⁾ Nach H. Wieland und Semper, A. 358, 54 [1907], wird auch das Diphenyl-furoxan (A) durch Phosphorpentachlorid zum Diphenyl-furazan (B) reduziert.

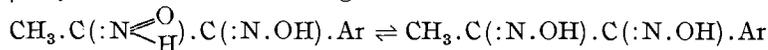


nur für Peroxyde gilt, welche sich von Dioximen der *o*-Chinone⁶⁾ ableiten, und nicht für α -Diketon-dioxim-peroxyde. Deshalb ziehe ich, dem heutigen Stande des Problems entsprechend, die Formel VII vor, die einer Verbindung mit einem Sechsring entspricht, d. h. einem echten Peroxyd, das seiner Struktur nach eine größere Stabilität als ein Furazan-oxyd besitzen muß.

Wenn man für die beiden Peroxyde die Formeln V und VII annimmt, wäre auch die Analogie klar, welche das erste und das zweite Peroxyd mit dem Phenyl-oximino-essigsäurenitril-oxyd (IX) bzw. dem Phenyl-peroxyd X aufweisen, mit denen ich mich in Mitteilung XXXXII⁷⁾ eingehend beschäftigt habe. Ferner könnte man alsdann auch die Existenz zweier strukturisomerer Dibenzoyl-peroxyde, $C_6H_5 \cdot CO \cdot (C_2N_2O_2) \cdot CO \cdot C_6H_5$, voraussehen.

Da nun das β -Glyoxim $CH_3 \cdot C(:N.OH) \cdot C(:N.OH) \cdot Ar$ bei der Dehydrogenierung nebeneinander das Furoxan V und das Peroxyd VII bildet, so müßte es nach der Hantzsch-Wernerschen Theorie gleichzeitig die Konfigurationen *amphi* (IV) und *syn* (I) haben; erstere Konfiguration müßte auch dem α -Glyoxim zukommen, weil es bei der Dehydrogenierung ausschließlich das Peroxyd VII liefert; man käme also zu Schlüssen, die ganz im Widerspruch mit den theoretischen Grundsätzen, auf denen die Theorie der geometrischen Isomerie der Dioxime begründet ist, ständen⁸⁾.

Die von mir festgestellten Tatsachen sind dagegen, wie ich glaube, leicht erklärlich, wenn man voraussetzt, daß in den Glyoximen $CH_3 \cdot C(:N.OH) \cdot C(:N.OH) \cdot Ar$ eine der beiden Oximinogruppen gewissen Reagenzien gegenüber die Nitronform $>N \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{smallmatrix}$ anzunehmen vermag. Dann könnte man das β -Glyoxim durch das Gleichgewicht:



wiedergeben, während das α -Glyoxim dann das Nitron-oxim $CH_3 \cdot C(:N \begin{smallmatrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{smallmatrix}) \cdot C(:N.OH) \cdot Ar$ wäre; das γ -Glyoxim dagegen wäre als ein echtes Dioxim $CH_3 \cdot C(:N.OH) \cdot C(:N.OH) \cdot Ar$ anzusehen, so daß, in vollständiger Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen, durch Dehydrogenierung des β -Glyoxims gleichzeitig Furoxan V und Peroxyd VII, durch Dehydrogenierung des α -Glyoxims nur Furoxan V, und durch Dehydrogenierung des γ -Glyoxims nur Peroxyd VII entstehen würde.

Ich behalte mir vor, über diesen Beweisgrund, der zum Struktur-Problem der komplexen Glyoxim-Salze in Beziehung steht, später zu berichten; unabhängig von irgendwelcher Hypothese bleibt jedoch bewiesen, daß es möglich ist, über zwei Peroxyde $CH_3 \cdot (C_2N_2O_2) \cdot Ar$ die β -Form eines Glyoxims $CH_3 \cdot C(:N.OH) \cdot C(:N.OH) \cdot Ar$ in zwei andere Formen zu spalten, aus denen man sie ihrerseits wieder herzustellen vermag, und dies halte ich für das wichtigste Resultat meiner jetzigen Untersuchungen.

Schließlich bemerke ich noch, daß, wenn man, wovon noch weiter unten die Rede sein wird, für das Methyl-anisyl-furoxan die von H. Wieland vorgeschlagene Formel XIX annimmt, die Oximinogruppe, die in der β - und

⁶⁾ Green und Rowe, Journ. chem. Soc. London **103**, 897, 2023 [1913].

⁷⁾ Gazz. chim. Ital. **57**, 124 [1927].

⁸⁾ Wenn man den beiden Peroxyden $CH_3 \cdot (C_2N_2O_2) \cdot Ar$ die Furoxan-Formeln V und VI zusprechen würde, müßte man daraus schließen, daß dem β -Glyoxim gleichzeitig die *amphi*-Konfigurationen IV und III zukämen, usw.

α -Form der Glyoxime $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{Ar}$ ein anomales Verhalten aufweist, dem Methyl näher, dagegen bei den von mir in Mitteilung III⁹⁾ behandelten Glyoximen $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{R}$, bei welchen sie in der α -Form ein anomales Verhalten zeigt, vom Methyl weiter entfernt stehen dürfte.

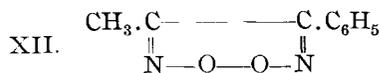
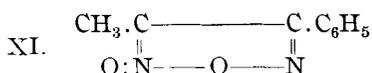
Über die physikalisch-chemischen Eigenschaften der Peroxyde $\text{CH}_3 \cdot (\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2) \cdot \text{Ar}$ werde ich demnächst berichten.

Beschreibung der Versuche.

Methyl-phenyl-glyoxim, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

Die β -Form dieses Glyoxims wurde von Gudeman¹⁰⁾, Müller und v. Pechmann¹¹⁾, sowie von Kolbe¹²⁾ durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Acetylbenzoyl, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, oder auf die beiden Monoxime $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ und $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ erhalten; ferner von Collet¹³⁾ durch Einwirkung von Hydroxylamin auf das α -Bromäthyl-phenylketon, $\text{CH}_3 \cdot \text{CHBr} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$; endlich von Ponzo und Bernardi¹⁴⁾ durch Einwirkung des Phenyl-diazoniumchlorides auf das Methyl-glyoxim $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{H}$, und von Avogadro¹⁵⁾ durch Schmelzen der α -Form. Nach einer dieser Methoden hergestellt, schmilzt es, wenn es ganz rein ist, bei $238-239^\circ$ unter teilweiser Sublimation und Zersetzung; dieser Schmelzpunkt bleibt unverändert, auch wenn das Glyoxim aus verschiedenen Lösungsmitteln umkrystallisiert, in das Nickelsalz, in das Diacetyl- und Dibenzoylderivat verwandelt und aus denselben durch Einwirkung von verd. Schwefelsäure oder durch Hydrolyse mit Natriumhydroxyd wieder erhalten wird; hiernach ist es gänzlich ausgeschlossen, daß es sich um eine Mischung von zwei Struktur- oder Raumisomeren handeln kann.

Mit Natriumhypochlorit oder Stickstofftetroxyd, d. h. in basischer oder in praktisch saurer Lösung, dehydrogeniert, liefert es eine Mischung von Methyl-phenyl-furoxan (Methyl-phenyl-furazan-oxyd, XI) mit dem Methyl-phenyl-peroxyd XII.



a) 10 g β -Methyl-phenyl-glyoxim, in 50 ccm 10-proz. Natronlauge gelöst, werden in 400 ccm 10-proz. eisgekühlter Natriumhypochlorit-Lösung eingegossen. Hierbei scheidet sich sofort ein weißer, flockiger, aus einer Mischung der beiden Isomeren (9.9 g) bestehender Niederschlag ab, der durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol das Methyl-phenyl-furoxan liefert. Die Mutterlaugen werden mit einer Lösung von 1 g Natrium in 20 ccm Alkohol 10 Min. gekocht und dann in Wasser eingegossen, wobei sich das Methyl-phenyl-peroxyd abscheidet. Auf diese Weise werden 2 g Peroxyd und nur 5-6 g Furoxan (weil dieses durch Natriumäthylat teilweise in eine in Basen lösliche Verbindung umgewandelt wird) erhalten.

b) 10 g pulverisiertes β -Methyl-phenyl-glyoxim, in trockenem, eisgekühltem Äther suspendiert, werden mit 6 g Stickstofftetroxyd bis zur Lösung umgerührt.

⁹⁾ Gazz. chim. Ital. **52**, II 145 [1922].

¹⁰⁾ B. **22**, 562 [1889].

¹¹⁾ B. **22**, 2129 [1889].

¹²⁾ A. **291**, 293 [1896].

¹³⁾ Bull. Soc. chim. France [3] **17**, 71 [1897].

¹⁴⁾ Mitteilung XVI, Gazz. chim. Ital. **53**, 814 [1923].

¹⁵⁾ Mitteilung XIX, Gazz. chim. Ital. **54**, 548 [1924].

Die gelbe Flüssigkeit wäscht man mit verd. Natronlauge ¹⁶⁾, dann mit Wasser; schließlich wird der Äther abdestilliert und der aus einer Mischung von Methyl-phenyl-furoxan und Methyl-phenyl-peroxyd bestehende feste Rückstand dem obigen Verfahren unterworfen. Die Ausbeute ist niedriger als die theoretische, denn man erhält nur 1 g Peroxyd und 4—5 g Furoxan.

Methyl-phenyl-furoxan (XI).

Diese Verbindung ist aus β -Methyl-phenyl-glyoxim durch Dehydrogenierung mit Kaliumferricyanid von Borsche¹⁷⁾, mit Natriumhypochlorit oder Stickstofftetroxyd von Avogadro¹⁸⁾ erhalten worden; sie krystallisiert aus Alkohol in weißen, bei 96° ohne Zersetzung schmelzenden Nadeln. Durch die folgenden, bisher noch unbekanntem Eigenschaften unterscheidet sie sich scharf vom Methyl-phenyl-peroxyd.

Durch Erhitzen auf 130—140° im Ölbad¹⁹⁾, sowie durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid oder Xylol geht das Furoxan langsam in das Methyl-phenyl-peroxyd (Schmp. 62°) über. In geschmolzenem Zustande reagiert es lebhaft mit Phosphorpentachlorid und liefert dabei ein Gemisch von Methyl-phenyl-furazan, $\text{CH}_3 \cdot (\text{C}_2\text{N}_2\text{O}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, und Methyl-chlorphenyl-furazan, $\text{CH}_3 \cdot (\text{C}_2\text{N}_2\text{O}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Cl}$. Bei der Reduktion nach Angelis Methode entsteht ausschließlich das bei 140° schmelzende α -Methyl-phenyl-glyoxim, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$. Denn verdünnt man nach der Reduktion und nach Eliminierung des unveränderten Zinks die alkoholische Lösung mit Wasser, alkalisiert mit einem Überschuß von Natriumhydroxyd und schüttelt mit Benzoylchlorid durch, so erhält man ausschließlich das Dibenzoylderivat des α -Methyl-phenyl-glyoxims, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, das bei 120° schmilzt und schon von Avogadro²⁰⁾ beschrieben wurde.

Das Methyl-phenyl-furoxan gewinnt man in theoretischer Ausbeute durch Dehydrogenierung des α -Methyl-phenyl-glyoxims mit Natriumhypochlorit. Bei dieser Reaktion bilden sich nicht einmal Spuren von Methyl-phenyl-peroxyd.

Behandelt man 1 Mol. des Methyl-phenyl-furoxans mit einer heißen Lösung von 2 Atomen Natrium in absol. Alkohol, so entwickelt sich Ammoniak, während die Flüssigkeit schwach gelb gefärbt wird. Verdünnt man dann sofort mit Wasser und säuert mit Essigsäure an, so scheidet sich eine Substanz ab, die aus Alkohol in weißen Blättchen krystallisiert und bei 178—179° unter Bräunung und lebhafter Zersetzung schmilzt.

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 61.36, H 4.54, N 15.90.

Gef. „ 61.20, „ 4.72, „ 15.83.

Das Methyl-phenyl-furoxan wird also durch Natriumäthylat in ein in Basen lösliches Isomeres $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$ umgelagert, über welches ich in meiner nächsten Mitteilung berichten werde²¹⁾.

¹⁶⁾ Die Lauge färbt sich stark rotbraun, weil sie eine braune, bisher noch nicht identifizierte Substanz aufnimmt, die durch Ansäuern und Ausäthern isoliert werden kann.

¹⁷⁾ B. 40, 740 [1907].

¹⁸⁾ Mitteilung XIX, Gazz. chim. Ital. 54, 547 [1924].

¹⁹⁾ Bei der Schmelztemperatur (96°) findet die Reaktion in keiner wahrnehmbaren Weise statt.

²⁰⁾ l. c., S. 549.

²¹⁾ Die Entfernung der letzten Spuren Methyl-phenyl-furoxan aus seiner Mischung mit Methyl-phenyl-peroxyd, die durch Dehydrogenierung des Methyl-phenyl-glyoxims erhalten wird, gelingt, wie ich oben gezeigt habe, durch Verwertung seines Verhaltens gegen Natriumäthylat.

Das weiter unten beschriebene *p*-Bromderivat des Methyl-phenyl-furoxans, $\text{CH}_3 \cdot [\text{O}(\text{C}_2\text{N}_2\text{O})] \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}$, das nur auf indirekte Weise erhalten werden kann, ist in seinem chemischen Verhalten dem Furoxan, von welchem es sich ableitet, ganz ähnlich.

Methyl-phenyl-peroxyd (XII).

Bildet sich gleichzeitig mit Methyl-phenyl-furoxan bei der Dehydrogenierung des β -Methyl-phenyl-glyoxims mit Natriumhypochlorit oder mit Stickstofftetroxyd; es wird auch durch Erhitzen des Methyl-phenyl-furoxans auf $130-140^\circ$ im Ölbad, sowie durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid oder Xylol erhalten. Am besten stellt man es durch 7-8-stdg. gelindes Erhitzen von 10 g Methyl-phenyl-furoxan mit 50 g Essigsäure-anhydrid am Rückflußkühler dar. Nach dem Erhitzen wird das Essigsäure-anhydrid mit Wasser zersetzt und die alkoholische Lösung des erhaltenen Produktes 10 Min. mit einer Lösung von 1 g Natrium in 20 ccm Alkohol gekocht. Nachdem man auf diese Weise das unveränderte Furoxan entfernt hat, verdünnt man mit Wasser und krystallisiert das sich abscheidende Methyl-phenyl-peroxyd aus Alkohol um. Es besteht dann aus bei 62° ohne Zersetzung schmelzenden, weißen Nadeln, die bei etwas höherer Temperatur teilweise sublimieren.

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 61.36, H 4.54, N 15.90.
Gef. „ 61.08, „ 4.56, „ 15.73.

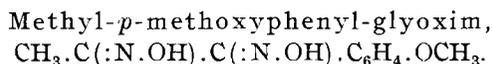
Löslich in kaltem Äther, Chloroform, Aceton und Benzol; sehr leicht löslich in heißem Alkohol und Ligroin, weniger in kaltem, etwas löslich in siedendem Wasser; verflüchtigt sich langsam mit Dampf. Löslich ohne Färbung in konz. Schwefelsäure, aus welcher es durch Verdünnen mit Wasser unverändert wieder ausgefällt wird. Bleibt unverändert beim Kochen mit alkoholischer Natriumäthylat-Lösung; reagiert beim Erhitzen bis zur Schmelztemperatur nicht mit Phosphorpentachlorid; analoge Eigenschaften besitzt sein *p*-Bromderivat (vergl. weiter unten).

Beim Hydrogenieren nach Angelis Methode liefert es ausschließlich eine Form des Methyl-phenyl-glyoxims, die ich als γ bezeichne die ich aber der großen Leichtigkeit wegen, mit welcher sie spontan in die β -Form umgelagert wird, bis jetzt nicht in reinem Zustande erhalten konnte. Verdünnt man die alkoholische Lösung des γ -Methyl-phenyl-glyoxims, die durch Reduktion des Methyl-phenyl-peroxyds in obiger Weise nach Abfiltrieren des unveränderten Zinks erhalten wird, mit Wasser, so bleibt sie klar; auf Zusatz von Nickelacetat erhält man einen gelblich-grünen, in verd. Essigsäure und in Ammoniak löslichen Niederschlag²²⁾, bei Zusatz von Kupferacetat dagegen einen grünlich-braunen Niederschlag.

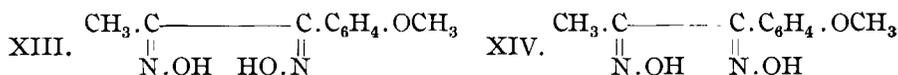
Fügt man zur Lösung des γ -Methyl-phenyl-glyoxims einen Überschuß von Natriumhydroxyd hinzu und wirkt dann mit Natriumhypochlorit ein, so erhält man in quantitativer Ausbeute das Methyl-phenyl-peroxyd,

²²⁾ Aus der essigsäuren Lösung scheidet sich nach kurzer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur das komplexe scharlachrote Nickelsalz $(\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2)_2\text{Ni}$ (Schmp. $239-240^\circ$) der β -Form ab, das schon in Mitteilung I (Gazz. chim. Ital. 51, II 224 [1921]) beschrieben worden ist. Dasselbe Salz scheidet sich nach Zusatz von Essigsäure und Nickelacetat zu einer Lösung des γ -Methyl-phenyl-glyoxims nach kurzer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur ab, während man, um es unter denselben Verhältnissen aus der α -Form zu erhalten, einige Stunden auf 100° erhitzen muß.

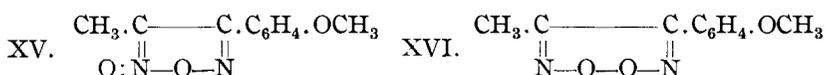
von welchem sich das Glyoxim ableitet, wieder zurück, ohne daß sich auch nur Spuren von Methyl-phenyl-furoxan bilden. Beim Schütteln mit Benzoylchlorid entsteht kein Benzoylderivat.



Die β -Form dieses Dioxims, die ich kurz β -Methyl-anisyl-glyoxim nennen will, ist von Boeris²³⁾ durch Erhitzen der α -Form, von Borsche²⁴⁾ durch Einwirkung von Hydroxylamin auf das Monoxim des Acetylanisoyls, $\text{CH}_3\text{.CO.C(:N.OH).C}_6\text{H}_4\text{.OCH}_3$, sowie von Ponzio und Bernardi²⁵⁾ durch Einwirkung von p -Methoxyphenyl-diazoniumchlorid auf Methyl-glyoxim, $\text{CH}_3\text{.C(:N.OH).C(:N.OH).H}$, gewonnen worden. Ganz unabhängig von der Methode seiner Darstellung schmilzt es, wenn es völlig rein ist, bei $213\text{--}214^\circ$ unter teilweiser Zersetzung, und dieser Schmelzpunkt bleibt auch unverändert, wenn es durch Zersetzung seines Nickelsalzes mit verd. Schwefelsäure oder durch Hydrolyse seines Diacetyl- oder Dibenzoylderivates mit Natronlauge wiedererhalten wird. Nach Tschugaeff²⁶⁾ wäre diesem Glyoxim die *syn*-Konfiguration XIII, nach Boeris (loc. cit.) und H. Wieland²⁷⁾ die *amphi*-Konfiguration XIV zuzuschreiben.



Mit Natriumhypochlorit dehydrogeniert, liefert es gleichzeitig Methyl- p -methoxyphenyl-furoxan (Methyl-anisyl-furoxan, XV) und Methyl- p -methoxyphenyl-peroxyd (Methyl-anisyl-peroxyd, XVI). Diese Ver-



bindungen scheiden sich mit theoretischer Ausbeute und in reinem Zustand aus, wenn eine Lösung von 10 g β -Methyl-anisyl-glyoxim in 80 ccm 10-proz. Natronlauge zu 400 ccm einer eisgekühlten 10-proz. Lösung von Natriumhypochlorit hinzugefügt. Nach einiger Zeit wird die Mischung der beiden Isomeren abfiltriert; bei wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol scheidet sich das weniger lösliche Methyl-anisyl-furoxan ab, während das löslichere Methyl-anisyl-peroxyd in der Mutterlauge bleibt. Diese wird 10 Min. mit einer Lösung von 1 g Natrium in 20 ccm Alkohol gekocht und dann mit Wasser verdünnt, das die Ausscheidung des Methyl-anisyl-peroxyds bewirkt. Da durch Erhitzen mit Natriumäthylat das noch in der Mutterlauge zurückgebliebene Furoxan in eine in Basen lösliche Verbindung umgewandelt wird, so werden nur 6–7 g Methyl-anisyl-furoxan gewonnen, während das gesamte, in der ursprünglichen Mischung enthaltene Methyl-anisyl-peroxyd (2 g) isoliert werden kann.

²³⁾ Gazz. chim. Ital. **23**, II 182 [1893].

²⁴⁾ B. **40**, 742 [1907].

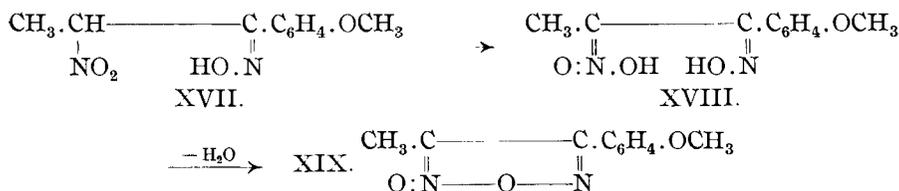
²⁵⁾ Mitteilung XVI: Gazz. chim. Ital. **53**, 815 [1923].

²⁶⁾ B. **41**, 1682 [1908].

²⁷⁾ B. **36**, 3021 [1903]; A. **329**, 267 [1903].

Methyl-*p*-methoxyphenyl-furoxan (Methyl-anisyl-furoxan, XIX).

Wurde von Boeris²⁸⁾ durch Einwirkung von Natriumnitrit auf eine eisessigsäure Lösung von Anethol, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$, und durch Dehydrogenieren des β - oder α -Methyl-anisyl-glyoxims $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$, mit Kalium-ferricyanid dargestellt, während es H. Wieland²⁹⁾ bei der Einwirkung von Natriumhydroxyd auf das Oxim des Anisyl- $[\alpha$ -nitroäthyl]-ketons (Anethol-nitroxim), $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}(\text{NO}_2) \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$, erhielt. Nach Boeris (loc. cit.) hat es die Struktur XVI, nach H. Wieland dagegen die Struktur XIX, die auch ich annehme, da sie übereinstimmt mit den Ergebnissen meiner Versuche und mit der von genanntem Verfasser gegebenen Interpretation des Reaktionsverlaufes, nach welcher das Furoxan aus dem Nitroxim XVII über die Nitronsäure XVIII gewonnen wird:



Bei der Darstellung durch Dehydrogenieren des β -Methyl-anisyl-glyoxims mit Natriumhypochlorit und Trennen vom Methyl-anisyl-peroxyd nach obigem Verfahren oder durch Dehydrogenieren des α -Methyl-anisyl-glyoxims mit Natriumhypochlorit (in diesem Falle wird es sofort ganz rein erhalten) und Umkrystallisieren aus Alkohol bildet das Methyl-anisyl-furoxan weiße, bei 99° ohne Zersetzung schmelzende Nadeln³⁰⁾.

Den Angaben von Boeris³¹⁾ entsprechend, liefert es ein bei $109\text{--}110^\circ$ schmelzendes Bromderivat $\text{CH}_3 \cdot [\text{O}(\text{C}_2\text{N}_2\text{O})] \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3) \cdot \text{Br}$ und ein bei $88\text{--}89^\circ$ schmelzendes Nitroderivat $\text{CH}_3 \cdot [\text{O}(\text{C}_2\text{N}_2\text{O})] \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(\text{NO}_2)$. Nach Angelis Methode hydrogeniert, ergibt es das bei 125° schmelzende α -Methyl-*p*-methoxyphenyl-glyoxim (α -Methyl-anisyl-glyoxim), von welchem ich auch das Nickelsalz, sowie das Dibenzoylderivat dargestellt habe.

Das Nickelsalz erhält man durch Verdünnen der das Hydrogenationsprodukt des Furoxans enthaltenden, alkoholischen Lösung mit Wasser, Abfiltrieren des unveränderten Zinks, Alkalisieren mit verd. Ammoniak und Zusetzen einer 20-proz. Lösung von essigsäurem Nickel. Es bildet einen hellgelben, amorphen, in verd. Essigsäure löslichen Niederschlag³²⁾, aus welchem man durch Behandeln mit verd. Schwefelsäure und Ausäthern das α -Methyl-anisyl-glyoxim zurückerhält. Dessen bisher noch nicht be-

²⁸⁾ Gazz. chim. Ital. **23**, II 173, 181, 185 [1893].

²⁹⁾ A. **329**, 263 [1903].

³⁰⁾ Boeris (loc. cit.) gibt als Schmelzpunkt 97° an und weist auch auf eine gelbe Modifikation hin. Diese, die nur aus Anethol erhalten wird, ist nichts anderes als das durch Spuren eines Farbstoffes verunreinigte Furoxan; diese färbende Verunreinigung kann leicht entfernt werden, wenn das gelbe Produkt in einer Mischung von Eisessig, etwas konz. Salzsäure und Zinnchlorür gelöst, einige Zeit auf dem siedenden Wasserbade erhitzt und schließlich mit Wasser wieder gefällt wird.

³¹⁾ Gazz. chim. Ital. **23**, II 175, 176, 177, 193 [1893].

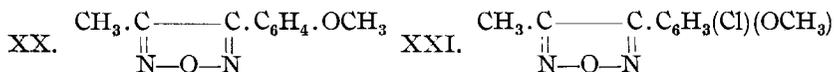
³²⁾ Aus dieser auf dem siedenden Wasserbade erhitzten Lösung scheidet sich nach einiger Zeit das bei 224° schmelzende, scharlachrote, komplexe Salz $(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}_2)_2\text{Ni}$ des β -Methyl-anisyl-glyoxims ab, das ich schon in Mitteilung XVI (Gazz. chim. Ital. **53**, 816 [1923]) beschrieben habe.

schriebenes Dibenzoylderivat $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}(:\text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_3$ habe ich durch Benzoylieren in alkalischer Lösung mit Benzoylchlorid dargestellt; es kristallisiert aus Alkohol in weißen, bei $157\text{--}158^\circ$ schmelzenden Prismen, die in kaltem Chloroform löslich sind; von warmem Benzol und Aceton werden sie leichter gelöst als von kaltem, etwas löslich sind sie in warmem Alkohol und Äther, fast unlöslich in heißem Iägroin.

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_2$. Ber. N 6.73. Gef. N 6.55.

Mit Natriumhypochlorit dehydrogeniert, liefert das α -Methyl-anisyl-glyoxim, das nach Boeris³³⁾ die *syn*-Konfiguration XIII besitzt, ausschließlich Methyl-anisyl-furoxan, aber auch nicht einmal Spuren von Methyl-anisyl-peroxyd. Den Angaben von H. Wieland und Semper³⁴⁾ entsprechend, geht das Methyl-anisyl-furoxan beim Erhitzen mit einer methylalkoholischen Lösung von Kaliumhydroxyd³⁵⁾ in eine in Basen lösliche, isomere Verbindung über, die von diesen Verfassern für das 1-Anisyl-2-isonitroso-isoxazol in gehalten wurde, welcher aber, wie ich in einer späteren Mitteilung zeigen werde, eine andere Struktur zukommt.

Nach den genannten Autoren³⁶⁾ wird das Methyl-anisyl-furoxan durch Erhitzen mit Phosphorpentachlorid zu Methyl-*p*-methoxyphenyl-furazan (Methyl-anisyl-furazan, XX), desoxygeniert, welches dann von dem in Freiheit gesetzten Chlor in Methyl-*[p*-methoxy-chlor-phenyl]-furazan (Methyl-[chlor-anisyl]-furazan, XXI) umgewandelt wird.



Beim Wiederholen dieses Versuches konnte ich aus dem Reaktionsprodukt auch Methyl-anisyl-furoxan isolieren, welches, aus Petroläther umkristallisiert, in Übereinstimmung mit den Angaben von Boeris³⁷⁾ weiße, bei 62° schmelzende Blättchen bildet; auf diese Weise habe ich die Richtigkeit der von H. Wieland und Semper gegebenen Interpretation bewiesen.

Den bisher bekannten Eigenschaften des Methyl-anisyl-furoxans und seiner Derivate wären noch die folgenden, von mir festgestellten hinzuzufügen: Das Methyl-anisyl-furoxan (Schmp. 99°) geht beim Erhitzen im Ölbad auf $130\text{--}140^\circ$, sowie beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid oder Xylol langsam in das Methyl-anisyl-peroxyd vom Schmp. 78° über³⁸⁾.

Wird das Methyl-[brom-anisyl]-furoxan (Schmp. 109°) im Ölbad auf $130\text{--}140^\circ$ erhitzt oder mit Essigsäure-anhydrid gekocht, so geht es langsam in Methyl-[brom-anisyl]-peroxyd (Schmp. $113\text{--}114^\circ$) über; in alkoholischer Natrium-Lösung erhitzt, wird es in eine in Basen lösliche und bei 180° unter lebhafter Zersetzung schmelzende, isomere Verbindung umgelagert; bei seiner Schmelztemperatur reagiert es lebhaft mit Phosphorpentachlorid.

Das Methyl-[nitro-anisyl]-furoxan (Schmp. 88°) verwandelt sich bei $130\text{--}140^\circ$ im Ölbad oder beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid langsam

³³⁾ Gazz. chim. Ital. **23**, II 177 [1893].

³⁴⁾ A. **358**, 64 [1907].

³⁵⁾ Die Reaktion verläuft viel leichter in einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat. ³⁶⁾ A. **358**, 55 [1907].

³⁷⁾ Gazz. chim. Ital. **23**, II 186 [1893].

³⁸⁾ Die Umwandlung findet bei der Schmelztemperatur nicht in wahrnehmbarer Weise statt.

in das Methyl-[nitro-anisyl]-peroxyd (Schmp. 110—111⁰); auf die Schmelztemperatur erhitzt, reagiert es lebhaft mit Phosphorpentachlorid, wobei es ein Sauerstoffatom verliert und in das Methyl-[*p*-methoxy-nitrophenyl]-furozan (Methyl-[nitro-anisyl]-furozan), $\text{CH}_3 \cdot (\text{C}_2\text{N}_2\text{O}) \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(\text{NO}_2)$, übergeht, welches, aus Alkohol umkrystallisiert, entsprechend den Angaben von Boeris³⁹), strohgelbe, bei 96—97⁰ schmelzende Prismen bildet.

Methyl-[*p*-methoxy-phenyl]-peroxyd (Methyl-anisyl-peroxyd, XVI).

Bildet sich, gleichzeitig mit Methyl-anisyl-furoxan, durch Dehydrogenieren von β -Methyl-anisyl-glyoxim mit Natriumhypochlorit; ferner entsteht es aus Methyl-anisyl-furoxan beim Erhitzen im Ölbad auf 130—140⁰, sowie beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid oder Xylol. Für die Darstellung ist es ratsam, 10 g Methyl-anisyl-furoxan mit 50 g Essigsäure-anhydrid 6—8 Stdn. unter Rückfluß gelinde zu kochen, das Reaktionsprodukt in Wasser zu gießen, die feste Substanz nach dem Absetzen zu filtrieren, sie 10 Min. mit einer Lösung von 1 g Natrium in 20 ccm Alkohol zu kochen und schließlich mit Wasser zu verdünnen. Das Methyl-anisyl-peroxyd, das sich hierbei mit ca. 50% Ausbeute abscheidet, wird aus Alkohol umkrystallisiert; es bildet dann feine, weiße, bei 78—79⁰ ohne Zersetzung, aber unter teilweiser Sublimation schmelzende Nadeln.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_3\text{N}_2$. Ber. N 13.59. Gef. N 13.64.

Kalt löslich in Äther, Chloroform, Aceton, Benzol; leicht löslich in warmem, wenig in kaltem Alkohol; ziemlich löslich in warmem, sehr wenig in kaltem Ligroin; etwas löslich in siedendem und spurenweise in kaltem Wasser; nicht flüchtig mit Wasserdampf. Auf die Schmelztemperatur erhitzt, reagiert es nicht mit Phosphorpentachlorid; beim Kochen mit alkoholischer Natriumäthylat-Lösung bleibt es unverändert⁴⁰).

Methyl-[*p*-methoxy-brom-phenyl]-peroxyd
(Methyl-[brom-anisyl]-peroxyd), $\text{CH}_3 \cdot (\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3) \cdot \text{Br}$.

Bildet sich bei mehrstündigem Erhitzen des Methyl-[brom-anisyl]-furoxans (Schmp. 109⁰) im Ölbad auf 130—140⁰ oder auch durch langes Kochen der Lösung des letzteren in Essigsäure-anhydrid und Eliminieren des unveränderten Furoxans mittels Natriumäthylats, welches dasselbe in eine in Basen lösliche Verbindung überführt, die schon besprochen wurde.

Zur Darstellung des Bromderivats ist es ratsam, auf das in Eisessig gelöste Methyl-anisyl-peroxyd die theoretische Menge Brom einwirken zu lassen und gelinde zu erwärmen. Es krystallisiert aus Alkohol in weißen, bei 115—116⁰ ohne Zersetzung schmelzenden Prismen.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_3\text{N}_2\text{Br}$. Ber. N 9.82, Br 28.03. Gef. N 9.72, Br 28.02.

Kalt löslich in Chloroform, Benzol, Aceton; ziemlich löslich in warmem, wenig in kaltem Alkohol und Äther; etwas löslich in warmem und sehr wenig in kaltem Wasser und Ligroin. Bleibt beim Kochen mit alkoholischer Natriumäthylat-Lösung unverändert und reagiert bei der Schmelztemperatur nicht mit Phosphorpentachlorid.

³⁹) Gazz. chim. Ital. 23, II 188 [1893].

⁴⁰) Das Methyl-anisyl-furoxan dagegen wird von Natriumäthylat in ein in Basen lösliches Isomeres übergeführt, und gerade mit Hilfe dieses Unterschiedes im Verhalten ist es möglich, den im Gemisch mit dem Peroxyd zurückgebliebenen Teil des Furoxans leicht zu eliminieren.

Methyl-*[p*-methoxy-nitro-phenyl]-peroxyd
(Methyl-*[nitro-anisyl]*-peroxyd), $\text{CH}_3 \cdot (\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{OCH}_3)(\text{NO}_2)$.

Wird dargestellt durch mehrstündiges Erhitzen des Methyl-*[nitro-anisyl]*-furoxans (Schmp. 88–89°) im Ölbad auf 130–140° (oder auch durch langes Kochen mit Essigsäure-anhydrid⁴¹⁾). Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet es strohgelbe, bei 112° ohne Zersetzung schmelzende Nadeln.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}_3$. Ber. N 16.73. Gef. N 16.54.

Kalt löslich in Äther, Benzol, Aceton, Chloroform; ziemlich gut in warmem und wenig in kaltem Alkohol, etwas in warmem und sehr wenig in kaltem Wasser und Ligroin löslich. Auf die Schmelztemperatur erhitzt, reagiert es nicht mit Phosphorpentachlorid, auch beim Kochen mit Natriumäthylat-Lösung bleibt es unverändert.

Methyl-*[p*-brom-phenyl]-glyoxim,
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{N.OH}) \cdot \text{C}(:\text{N.OH}) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}$.

Zu einer Lösung von 15 g Natrium in 250 g absol. Alkohol werden 50 g Äthyl-*[p*-brom-phenyl]-keton, $\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}$ ⁴²⁾, und 50 g Amylnitrit unter einfacher Kühlung mit Wasser hinzugefügt. Die Flüssigkeit wird gelb, und bald beginnt das gelb-rötliche Natriumsalz des Monoxims, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}(:\text{N.OH}) \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}$, sich abzuscheiden. Nach 12 Stdn. verdünnt man mit Wasser, um dieses Salz in Lösung zu bringen; dann werden 20 g Natriumhydroxyd und 32 g Hydroxylamin-Chlorhydrat, beide in wenig Wasser gelöst, hinzugefügt. Nach 1-tägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird mit Essigsäure angesäuert, worauf sich langsam Krystalle abscheiden, die abfiltriert, sorgfältig mit Wasser gewaschen und in viel heißem, mit verd. Essigsäure versetztem, wäßrigem Alkohol gelöst werden. Wenn man dann Nickelacetat hinzugibt, so fällt das orangegelbe Nickelsalz des Glyoxims aus, welches mit heißem Alkohol, worin es unlöslich ist, gewaschen wird. Zersetzt man dieses Salz dann mit verd. Schwefelsäure, schüttelt mit viel Äther durch und krystallisiert den beim Abdampfen des letzteren hinterbleibenden Rückstand aus Alkohol um, so gelangt man zum β -Methyl-*[p*-brom-phenyl]-glyoxim, das weiße, bei 223–224° unter teilweiser Zersetzung schmelzende Nadeln bildet.

$\text{C}_9\text{H}_9\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$. Ber. Br 31.10. Gef. Br 31.15.

Wenig löslich in heißem und sehr wenig in kaltem Alkohol, Chloroform, Benzol, Äther; kalt löslich in Aceton; fast unlöslich in Ligroin.

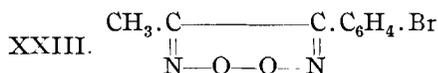
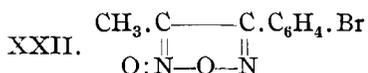
Wegen seiner Eigenschaft, ein in verd. Essigsäure unlösliches Nickelsalz zu bilden, muß dieses Glyoxim als eine β -Form angesehen werden⁴³⁾. Durch

⁴¹⁾ Die direkte Nitrierung des Methyl-anisyl-peroxyds mit verschieden stark konzentrierter Salpetersäure liefert eine bei 138–139° schmelzende Verbindung, die reicher an Stickstoff ist als das Nitro-peroxyd, die ich aber nicht identifiziert habe.

⁴²⁾ Nach dem Friedel-Craftsschen Verfahren aus Propionylchlorid und Brombenzol dargestellt.

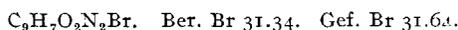
⁴³⁾ Nach Kohler, Amer. chem. Journ. **41**, 423 [1909], bildet sich bei der Einwirkung von Hydroxylamin auf Methyl-*[p*-brom-phenyl]-diketon, $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}$, eine Verbindung, die er für das entsprechende Dioxim hält, und die, aus Amylalkohol umkrystallisiert, bei 237° schmilzt. Die Angaben des genannten Verfassers genügen nicht, um festzustellen, ob es dieselbe Verbindung ist, die ich in der beschriebenen Weise dargestellt habe.

Dehydrogenierung mit Natriumhypochlorit oder mit Stickstofftetroxyd liefert es gleichzeitig Methyl-*[p*-brom-phenyl]-furoxan (XXII) und Methyl-*[p*-brom-phenyl]-peroxyd (XXIII).



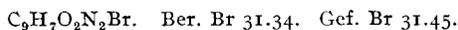
Zwecks Darstellung dieser Verbindungen gießt man am besten eine Lösung des Glyoxims in 10-proz. Natronlauge in eine eisgekühlte, 10-proz. Natriumhypochlorit-Lösung ein, wodurch sofort und mit theoretischer Ausbeute ein Gemisch der beiden Isomeren gefällt wird, welche dann nach einem analogen Verfahren, wie es von mir für das Methyl-phenyl-glyoxim beschrieben worden ist, isoliert werden können.

Methyl-*[p*-brom-phenyl]-furoxan, $\text{CH}_3 \cdot [\text{O}(\text{C}_2\text{N}_2\text{O})] \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}$, bildet aus Alkohol krystallisiert, weiße, bei 108—109° unzersetzt schmelzende Blättchen.



Kalt löslich in Äther, Chloroform, Aceton, Benzol; sehr löslich in heißem Alkohol, wenig in kaltem Alkohol und Ligroin. Das Furoxan geht bei mehrstündigem Kochen mit Essigsäure-anhydrid langsam in das Methyl-*[p*-brom-phenyl]-peroxyd über; wird es einige Minuten in alkoholischer Lösung mit Natriumäthylat erhitzt, so verwandelt es sich in eine in Basen lösliche isomere Verbindung, die aus Alkohol in weißen, bei 179° unter lebhafter Zersetzung schmelzenden Blättchen krystallisiert. Auf seine Schmelztemperatur erhitzt, reagiert es lebhaft mit Phosphorpentachlorid.

Methyl-*[p*-brom-phenyl]-peroxyd, $\text{CH}_3 \cdot (\text{C}_2\text{N}_2\text{O}_2) \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{Br}$, krystallisiert aus wäßrigem Alkohol in weißen, bei 88—89° unzersetzt schmelzenden Nadeln.



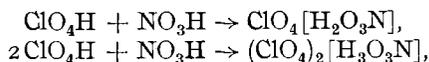
In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, außer Ligroin, schon in der Kälte löslich. Auch bei seiner Schmelztemperatur reagiert es nicht mit Phosphorpentachlorid; ebenso bleibt es beim Kochen mit einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat unverändert.

Turin, Chem. Institut d. Kgl. Universität.

200. A. Hantzsch und Kurt Berger: Über die Nitronium- oder Nitracidium-Salze und die kationische Wanderung der Salpetersäure.

(Eingegangen am 10. Mai 1928.)

Aus absol. Perchlorsäure und absol. Salpetersäure entstehen, wie bereits veröffentlicht wurde¹⁾, unter stark exothermer Reaktion zwei sehr stabile Additionsprodukte gemäß den Gleichungen:



¹⁾ B. 58, 941 [1925].