

Zur Kenntniss des Diphenylacetoxims.

(Aus dem Laboratorium des Prof V. Meyer in Zürich.)

Von **Eduard Spiegler.**

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. April 1884.)

Da bisher noch kein Acetoxim aus der Reihe der aromatischen Verbindungen bezüglich seiner Derivate einem genaueren Studium unterzogen worden war, habe ich auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. V. Meyer es unternommen, ein solches Acetoxim genauer zu untersuchen.

Sowohl wegen der verhältnissmässig leichten Zugänglichkeit als auch wegen des allgemeineren Interesses, das dieser Körper bot, wurde hierzu die Isonitroverbindung des Benzophenons, das Diphenylacetoxim gewählt, welches bereits von Janny¹ durch Behandlung von Benzophenon mit freiem Hydroxylamin erhalten worden war.

20 Grm. Benzophenon vom Schmelzpunkt 48° C. wurden in Alkohol gelöst, eine wässrige Lösung überschüssigen salzsauren Hydroxylamins zugefügt, aus dieser durch Zusatz einer entsprechenden Menge Soda die Base in Freiheit gesetzt und nun so viel Alkohol hinzugethan, bis die Lösung klar war. Das Ganze erwärmte ich dann acht Tage lang auf dem Wasserbade. Nach Verlauf dieser Zeit wurde der Alkohol verjagt und zwar so lange, bis aus der heissen Lösung Krystalle sich auszuschcheiden begannen. Nach dem Erkalten war das Ganze zu einem Krystallbrei erstarrt, aus welchem man durch Trocknen zwischen Filtrirpapier gleich das reine Diphenylacetoxim in schneeweissen, nadelförmigen Krystallen mit lebhaftem Diamantglanze erhielt.

¹ Berl. Berichte XV, S. 2782.

Der Methyl-, Äthyl- und Benzyläther wurden in der Weise dargestellt, dass man zur alkoholischen Lösung des Diphenylacetoxims etwas weniger als die berechnete Menge Natriumalkoholat und dann in kleinem Überschusse die Halogenalkyle beifügte. Das Gemisch wurde dann mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht, der Alkohol auf dem Wasserbade verjagt, Wasser und einige Tropfen Natronlauge zugesetzt (zur Lösung etwa unveränderten Diphenylacetoxims) und dann mit Äther ausgeschüttelt.

Methyläther.

Der so erhaltene Diphenylacetoxim-Methyläther stellt schöne Krystalle von blassgelber Farbe und dem Schmelzpunkte 92° C. dar. Die Stickstoffbestimmung bestätigte, dass derselbe der Formel $C_6H_5.CNOCH_3.C_6H_5$ entspricht.

0.2978 Grm. Substanz gaben 17.4 CC. feuchten Stickstoff = 0.019178 Grm.

Barometerstand 724 Mm. Temperatur 16° C.

Für $C_6H_5.CNOCH_3.C_6H_5$

<u>Berechnet:</u>	<u>Gefunden:</u>
6.63%	6.44%

Äthyläther.

Der Diphenylacetoxim-Äthyläther wurde auf dieselbe Art dargestellt. Nach dem Verdunsten seiner ätherischen Lösung hinterblieb derselbe auf dem Uhrglase als ein gelbes Öl von scharfbitterem Geschmack und unangenehmem Geruch. Es konnte weder im Vacuum noch in der Winterkälte zum Krystallisiren gebracht werden und siedet unter theilweiser Zersetzung bei 276 bis 279° C.

Eine Stickstoffbestimmung ergab folgende Zahlen:

0.2478 Grm. Substanz lieferten 14.4 CC. feuchten Stickstoff = 0.015958 Grm. Barometerstand 720 Mm. Temperatur 15° C.

Für $C_6H_5 \cdot CNOC_2H_5 \cdot C_6H_5$

Berechnet:	Gefunden:
$6 \cdot 22\%$	$6 \cdot 43\%$

Benzyläther.

Auf demselben Wege wurde auch der Diphenylacetoxim-Benzyläther erhalten. Derselbe bildet schöne, weisse Krystalle, die bei $55-56^\circ C.$ schmelzen.

Die Stickstoffbestimmung gab folgendes Resultat:

0.298 Grm. Substanz gaben 13.8 CC. feuchten Stickstoff =
= 0.01529 Grm. Barometerstand 720 Mm. Temperatur
 $15^\circ C.$

Für $C_6H_5 \cdot CNO \cdot CH_2 \cdot C_6H_5 \cdot C_6H_5$

Berechnet:	Gefunden:
$48 \cdot 7\%$	$51 \cdot 3\%$

Acetyläther.

Der Versuch, den Acetyläther darzustellen, bot insofern ein grösseres Interesse, als auch E. N ägeli¹, in der Absicht, den Acetyläther des Camphoroxims mittelst Acetylchlorids zu erhalten, nicht zu jenem gelangte, sondern unter Austritt von einem Molekül Wasser zum Anhydrid des Camphoroxims gelangte.

3 Grm. Diphenylacetoxim wurden mit 2 Grm. Acetylchlorid auf dem Wasserbade am Rückflusskühler erhitzt. Es begann sofort unter Entweichen dichter Salzsäureströme eine lebhafte Einwirkung, die sich indess bald mässigte. Das Erhitzen wurde so lange fortgesetzt, bis keine Salzsäurenebel mehr entwichen, was etwa drei Stunden währte. Hierauf wurde das unzersetzte Acetylchlorid verjagt, das zurückbleibende gelbe Öl in Äther gelöst und die Lösung zur Reinigung mit etwas Natronlauge durchgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers auf dem Uhrglase hinterblieben weisse Kryställchen, schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, am besten in Chloroform, woraus sie auch umkrystallisirt wurden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei $55^\circ C.$

¹ Berl. Berichte XVI. S. 2982.

Eine Stickstoffbestimmung zeigte jedoch, dass sich hier der Diphenylacetoxim-Acetyläther gebildet hat, und keinerlei Wasserabspaltung eingetreten war.

0.296 Grm. Substanz lieferten 15 CC. feuchten Stickstoff =
= 0.01676 Grm. Barometerstand 726 Mm. Temperatur
15° C.

Für $C_6H_5CNO \cdot CO \cdot CH_3 \cdot C_6H_5$

<u>Berechnet</u>	<u>Gefunden</u>
5.85%	5.65%

Salzsaures Salz.

Das salzsaure Diphenylacetoxim wurde erhalten durch Einleiten trockenen Salzsäuregases (aus concentrirter Schwefelsäure mit concentrirter Salzsäure) in eine Lösung von Diphenylacetoxim in wasserfreiem Äther.

Vom so entstandenen Niederschlage wurde durch scharfes Absaugen an der Pumpe schell abfiltrirt und mit etwas absolutem Äther nachgewaschen.

Das über Schwefelsäure getrocknete Salz bildet ein weisses, krystallinisches Pulver, das sehr unbeständig ist und schon an der Luft leicht Salzsäure abspaltet.

0.358 Grm. Substanz gaben 0.215 AgCl = 0.053 Cl für
 $C_6H_5CNOH \cdot HCl \cdot C_6H_5$.

<u>Berechnet</u>	<u>Gefunde</u>
15.20%	14.80%

Natriumsalz.

Das Natriumsalz des Diphenylacetoxims wird erhalten, wenn man dieses in trockenem Äther löst und der Lösung etwas weniger als die berechnete Menge Natriumalkoholat (aus absolutem Alkohol und Natrium) beifügt. Man lässt nun eindunsten, wobei das Salz als weisses krystallinisches Pulver ausfällt und wäscht mit etwas wasserfreiem Äther nach.

Die Natriumbestimmung ergab:

0.436 Grm. Substanz gaben $0.137 \text{ Na}_2\text{SO}_4 = 0.0443 \text{ Na}$ für
 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CNONa} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$.

<u>Berechnet</u>	<u>Gefunden</u>
10.50%	10.16%

Es sei mir an dieser Stelle noch gestattet, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. V. Meyer für die mir bei der Ausführung dieser Untersuchungen in so reichlichem Masse erwiesene hilfreiche Theilnahme und Unterstützung meinen herzlichsten Dank auszusprechen.
