

**216. W. R. Cathcart jun. und Victor Meyer:**  
**Ueber Ringschliessung unter Abspaltung von Brom aus**  
**dem Benzolkern.**

(Eingegangen am 27. April.)

Behandelt man die Ketone  $p\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$  und  $m\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$  in alkalischer Lösung mit Hydroxylamin, so erhält man glatt die zugehörigen Oxime. Anders verhält sich die isomere  $o$ -Verbindung:  $o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Br}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_5$ .

Während sie mit salzsaurem Hydroxylamin ein bromhaltiges Oxim liefert, giebt sie mit Hydroxylamin in alkalischer Lösung nur wenig Oxim, dagegen in grösserer Menge einen bromfreien Körper von der Zusammensetzung des Oxims minus 1 Mol. Bromwasserstoff.

Der neue Körper besitzt eine hervorragende Krystallisationsfähigkeit und scheidet sich in sehr grossen, messbaren Krystallen aus, die bei  $83-84^\circ$  schmelzen und in kleinen Mengen unzersetzt destilliren. Die Analyse des Körpers ergab:

0.1594 g gaben 10.37 ccm feuchten Stickstoff bei  $19^\circ\text{C}$ . und 738 mm Barometerstand.

0.1998 g gaben 0.5877 g Kohlensäure und 0.0942 g Wasser.

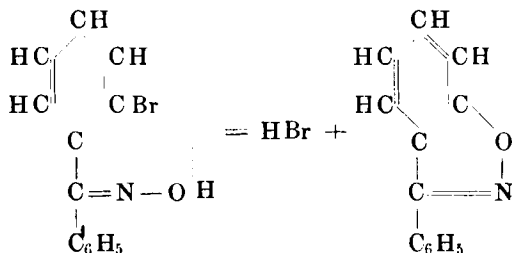
	Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NO}$	Gefunden
C	80.00	80.22 pCt.
H	4.61	5.23 „
N	7.18	7.25 „

Das erforderliche  $o$ -Brombenzophenon, welches bisher noch nicht bekannt war, bereiteten wir uns aus  $o$ -Brombenzoylchlorid und Benzol mit Aluminiumchlorid. Es bildet Krystalle, welche bei  $42^\circ\text{C}$ . schmelzen und deren Analyse ergab:

0.2539 g gaben 0.1850 g Bromsilber.

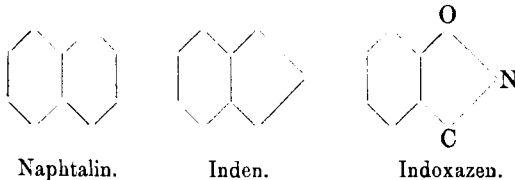
	Berechnet	Gefunden
Br	30.65	31.00 pCt.

Was die Structur der bromfreien Stickstoffverbindung anbelangt, so ist wohl nicht zu bezweifeln, dass dieselbe aus dem primär entstandenen Oxim nach folgendem Schema gebildet wird:

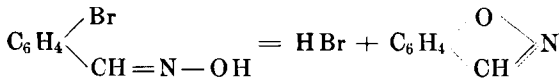


Dem entsprechend ist der Körper unfähig, sich mit Alkalien zu verbinden, im Gegensatz zu den salzbildenden Oximen. Seine Entstehung ist ein frappantes Beispiel für das Bestreben zur Bildung fünfgliedriger Ringe — hier eines Isoxazolringes — welches bewirkt, dass das sonst im Benzolkern so fest gehaltene Brom mit überraschender Leichtigkeit eliminirt wird. — Eine Bildungsweise des Körpers, welche mit der beschriebenen im Prinzip übereinstimmt, ist die Entstehung desselben aus dem fertigen Oxim; wird dies mit Natronlauge erwärmt, so geht es glatt in den neuen Körper über. — Für die Bestimmung der Configuration raumisomerer Oxime dürfte die neue Reaction voraussichtlich von Werth sein.

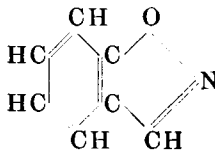
Der neue Körper ist das Phenylsubstitutionsproduct eines dem Naphtalin und dem Inden analogen »Benzo-Isoxazols« oder »Isoxazol-Inden's«, welches man wohl passend als »Indoxazen« bezeichnet.



Die Muttersubstanz, deren Phenylsubstitutionsproduct in dem beschriebenen Körper vorliegt, wird sich vielleicht durch entsprechende Behandlung des *o*-Brom- [oder *o*-Nitro-] Bittermandelöls gewinnen lassen, dessen Oxim nach dem Schema:



reagiren, und so zum Indoxazen:



führen könnte. — Analoge Derivate werden sich vermuthlich mit Phenylhydrazin erhalten lassen. — Wir beabsichtigen die neue Reaction nach dieser und anderen Richtungen zu untersuchen.

Die vorstehend mitgetheilte Beobachtung machten wir bei Anlass von Versuchen, welche bezweckten, an den Oximen möglichst vieler symmetrischer und unsymmetrischer Benzophenone nachzuweisen, dass die symmetrischen unter ihnen niemals in zwei isomeren Formen

auftreten. Wir hatten dabei u. a. die Absicht — gegenüber der von Auwers und V. Meyer widerlegten Claus'schen Theorie der Oxime<sup>1)</sup> — an noch mehr Beispielen, als es schon geschehen war, nachzuweisen, dass allein die Unsymmetrie des Moleküls die Ursache der Raumisomerien bei den Monoximen ist. Unsere Voraussetzung fand sich in allen Fällen bestätigt. Ausser Oximen vieler unsymmetrischer Benzophenone sind folgende symmetrische untersucht worden: *m*-Dibrom-, *p*-Dichlor-, *p*-Dibrom-, *p*-Dijod-, *p*-Dimethoxyl-, *p*-Dimethylbenzophenon. Eine eingehende Prüfung zeigte, dass diese Ketone sämmtlich, im Gegensatz zu ihren unsymmetrischen Analogen, nur ein Oxim bilden. Es sollen noch weitere symmetrische Oxime in gleicher Weise untersucht werden.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

### 217. C. Böttinger: Ueber die Peptonsalze des Glutins.

(Eingegangen am 25. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Unter diesem Titel veröffentlichte Herr C. Paal in diesen Berichten XXV, 1202—1236 eine ausführliche und interessante Arbeit, zu welcher ich einige Bemerkungen machen möchte, zumal meine Mittheilung: »Ueber Verbindungen von Gerbsäure mit Leim«, Lieb. Ann. 244, 227 — 232, in welcher analoge und höchst wahrscheinlich identische Substanzen beschrieben wurden von Hrn. C. Paal nicht citirt wird und im Jahresbericht für chemische Technologie nicht erwähnt ist.

Wird mechanisch mit dem Messer gereinigte Kälberhaut mit Wasser unter Druck sechs Stunden auf 150° erhitzt, so löst sie sich unter Abspaltung von schwefelhaltigen Verbindungen nahezu ganz auf. Die Gasabspaltung ist übrigens gering, denn die Röhren öffnen sich mit geringem Drucke. Da die Haut bei 2—3 stündigem Erhitzen auf 100° in Leim übergeht, so stellt das Hauptproduct vorbeschriebener Reaction, ein in Wasser leicht löslicher, etwas hygroskopischer,

<sup>1)</sup> Die zwei weiteren theoretischen Auslassungen, welche Claus seither über die Oxime veröffentlicht hat, erledigen sich durch die erwähnte Entgegnung von Auwers und V. Meyer, sowie durch den Umstand, dass die Arbeiten von Minunni, welche Claus jetzt zur Stütze seiner Theorie heranzieht, inzwischen ihrer thatsächlichen Begründung verlustig gegangen sind.

V. Meyer.