

gewendeten *o*-Nitrobenzylchlorids geschätzt werden können. Die Ausbeute bei dem Acetate ist schlechter.

Beim Bereiten des Materials für unsere Untersuchungen über die Derivate des *o*-Amidobenzylalkohols¹⁾ haben wir auch *o*-Nitrobenzylalkohol aus *o*-Nitrobenzylchlorid dargestellt und dabei eine Methode benutzt, die viel einfacher, leichter und schneller zum Ziele führt, ohne eine nennenswerth schlechtere Ausbeute zu liefern. Da wir ausserdem von Fachgenossen Anfragen erhalten haben, wie sich der *o*-Nitrobenzylalkohol am besten darstellen lasse, dürfte es vielleicht nicht ganz überflüssig sein, diese Methode mit einigen Worten zu erwähnen.

Ein Gemisch von 10 g *o*-Nitrobenzylchlorid, 8 g entwässertem Kaliumcarbonat und 150 ccm Wasser wird 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten erstarrt die Flüssigkeit von nadelförmig auskrystallisirtem *o*-Nitrobenzylalkohol, der abfiltrirt und aus kochendem Benzol krystallisirt wird.

Die Ausbeute entspricht etwa 50 pCt. vom angewendeten *o*-Nitrobenzylchlorid.

Die angegebenen Mengenverhältnisse sind ziemlich genau einzuhalten, sonst bekommt man schlechtere Ausbeuten. Ein Versuch, die Wassermenge von 150 bis 100 ccm zu vermindern, ergab z. B. ein stark braungefärbtes Product, welches sich als sehr schwer zu reinigen erwies.

Upsala, Universitätslaboratorium. October 1892.

487. W. R. Cathcart jun. und Victor Meyer: Ueber die Indoxazengruppe.

(Eingegangen am 7. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Vor zwei Jahren machten fast gleichzeitig V. Meyer, Auwers und Schäfer einerseits, Hantzsch andererseits die Beobachtung, dass asymmetrisch substituirte Benzophenone bei der Behandlung mit Hydroxylamin je zwei raumisomere Oxime liefern.²⁾

¹⁾ Diese Berichte XXII, 1665, 2939 und XXIII, 2183.

²⁾ Bemerkenswerther Weise scheinen die in Orthostellung substituirten Benzophenone hiervon eine Ausnahme zu machen, insofern sie nicht — oder weit weniger leicht raumisomere Oxime liefern (Hantzsch, Goldschmidt, Auwers u. v. Meyenburg, A. W. Smith). Während *m*- und *p*-Chlor-, Brom- und Jodbenzophenon zwei Oxime liefern, erhält man, soweit die bis-

Um zu prüfen, ob, wie zu erwarten, diese Erscheinung auf dem unsymmetrischen Bau des Moleküles beruht, liess der Eine von uns durch mehrere seiner Schüler eine Anzahl symmetrisch substituierter Benzophenone darstellen und auf ihre Fähigkeit, isomere Oxime zu liefern, prüfen. Durch Dittrich¹⁾ und Ed. Hoffmann²⁾ wurden die Oxime des symmetrischen *p*-Bichlor-, *m*-Bibrom-, *p*-Bijodbenzophenons untersucht und es wurde gezeigt, dass sie je nur ein Oxim geben, während die entsprechenden monosubstituirten Ketone deren je zwei liefern. Bei der Wichtigkeit der hieraus zu ziehenden Schlussfolgerung schien es geboten, die Erscheinung an einer grösseren Anzahl von Beispielen zu prüfen und der eine von uns (Cathcart) hat daher einige weitere symmetrisch bisubstituirte Benzophenone in der angegebenen Richtung untersucht. Ueber das Ergebniss dieser Versuche, welche sich auf das symmetrische Dibrom-, Dimethyl- und Dimethoxybenzophenon erstrecken, ist in einer nachfolgenden Abhandlung berichtet. — Bei diesem Anlass waren wir genöthigt, öfter grössere Mengen des symmetrischen *p*-Dibrombenzophenons darzustellen und diese Arbeiten gaben unserer Untersuchung dann eine Richtung, welche anfangs nicht vorausgesehen werden konnte.

Bei der Darstellung des symmetrischen *p*-Dibrombenzophenons aus *p*-Brombenzoylchlorid und Brombenzol ist uns nämlich einmal eine seltsame Anomalie begegnet. Während wir sonst stets glatt das gewünschte Keton erhielten, wurde in einem Versuche statt seiner ein neuer Körper gebildet, welcher Blättchen vom Schmp. 142° bildet und bei der Analyse folgende Zahlen ergab:

Ber. für C ₆ H ₄ Br.CO.C ₆ H ₄ Br	Gefunden		
Br 47.05	29.37	29.26	28.92 pCt.

Mit Hydroxylamin gab der Körper ein Oxim, dessen Analyse folgende Werthe lieferte:

Berechnet für C ₁₃ H ₉ Br ₂ NO	Gefunden
N 3.94	4.65 pCt.

Aus Alkohol krystallisirt, bildet das Oxim farblose Säulchen, die bei 156—159° C schmelzen.

her vorliegenden Beobachtungen reichen, aus *o*-Chlor- und *o*-Brombenzophenon nur ein Oxim, selbst wenn man die Oximierung ganz in der Kälte vor sich gehen lässt. Hr. Thorp ist im hiesigen Laboratorium mit einer eingehenden Untersuchung beschäftigt, welche prüfen soll, ob diese Regel allgemeinere Gültigkeit besitzt. Es werden ausser den schon genannten auch die in Orthostellung mit J, Fl, OCH₃ u. s. w. substituirt Benzophenone in der angegebenen Richtung untersucht.

¹⁾ Ann. d. Chem. 264, 174; diese Berichte XXIII, 3614. V. M.

²⁾ Ann. d. Chem. 264, 160.

Diese Zahlen beweisen, dass es sich um einen, um ein Atom Brom ärmeren Körper handelt, und es war daher an die Bildung eines Monobrombenzophenons um so eher zu denken, als ja ähnliche Verdrängungen des Broms von Schöpfff und Anderen bei der Aluminiumchlorid-Reaction vielfach beobachtet worden sind. Unsere Substanz enthielt viel weniger Brom, als für das Dibromid berechnet ist, welches 47.05 pCt. enthält. Wir fanden aber im Durchschnitt 29 pCt., während sich für Monobrombenzophenon 30.7 pCt. berechnen. Allein der Körper — welchen wir, beiläufig gesagt, später niemals wieder erhalten haben und dessen Natur wir daher nicht haben aufklären können — stimmte in seinen Eigenschaften nicht mit dem *p*- und *m*-Brombenzophenon überein und wir wünschten daher, das noch unbekannte *o*-Brombenzophenon kennen zu lernen, um die räthselhafte Substanz mit diesem zu vergleichen.

Das *o*-Brombenzophenon, in üblicher Weise dargestellt, bildet grosse farblose Prismen, die in Alkohol sehr leicht löslich sind, und deren Analyse wir bereits früher ¹⁾ mitgetheilt haben. Dasselbe bildete den Ausgangspunkt für die vorliegende Untersuchung, denn bei der Darstellung seines Oximes machten wir die überraschende Beobachtung, über welche wir bereits in einer kurzen Mittheilung ²⁾ unter dem Titel »Ueber Ringschliessung unter Abspaltung von Brom aus dem Benzolkern« berichtet haben.

Das Oxim des *o*-Brombenzophenons erhält man durch mehrtägiges Stehenlassen des Ketons mit alkalischer Hydroxylaminlösung bei Zimmertemperatur, rascher beim Erwärmen des Ketons mit salzsaurem Hydroxylamin und etwas Alkohol auf 130°. Erwärmen mit alkalischer Hydroxylaminlösung ist zu vermeiden, da hierbei das Oxim zum grossen Theil unter Verlust von Bromwasserstoff in Phenyloxazinen übergeht. Das Oxim bildet farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 132—133° C. Aus Alkohol krystallisiert es mit Krystallalkohol in sehr grossen Prismen, die beim Trocknen rasch verwittern. Alkoholhaltig schmelzen sie bei 76 bis 132° C., alkoholfrei bei 132—133° C. Die Untersuchung einer grösseren Partie des bei Zimmertemperatur bereiteten Oxims durch fractionirte Krystallisation ergab selbst in den letzten Mutterlaugen keine Anzeichen für die Entstehung eines isomeren Oximes. Die Prüfung wird freilich durch das lästige Mitkrystallisiren des Alkohols erschwert, aber ein Isomeres hätte uns trotzdem nicht wohl entgehen können, wenn es in irgend erheblicher Menge gebildet worden wäre.

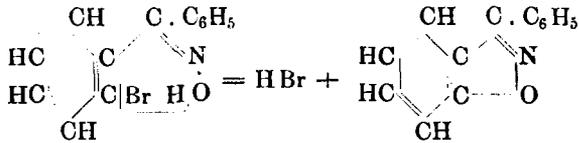
¹⁾ Diese Berichte XXV, 1498.

²⁾ Diese Berichte XXV, 1498.

[Die entsprechende Chlorverbindung, welche Hr. Thorp untersucht hat, krystallisirt ebenfalls mit Alkohol, aber giebt beim Verwittern viel leichter ein reines, völlig alkoholfreies Product, und hier liess sich mit noch grösserer Bestimmtheit nachweisen, dass auch beim Arbeiten bei Zimmertemperatur nur ein Oxim gebildet wird.]

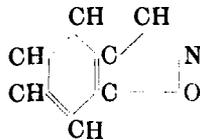
Phenylindoxazen.

Wird das Oxim mit wässriger Alkalilösung gekocht, so verliert es Bromwasserstoff nach der Gleichung:



Der neue Körper, welcher ein seltenes Krystallisationsvermögen besitzt, ist bereits in unserer vorläufigen Mittheilung beschrieben, woselbst auch seine Analyse mitgetheilt ist. Hinzuzufügen ist noch der Siedepunkt. Er kocht unter sehr geringer Zersetzung bei 331 bis 336° C. Das Präparat, wenn nicht destillirt, ist meist schwach gelblich gefärbt, wird aber nach dem Destilliren und einmaligem Umkrystallisiren in blendend weissen Krystallen erhalten.

Die interessante Bildungsweise der Indoxazene, welche die Abspaltung des aromatisch gebundenen Broms — bedingt durch eintretende Ringschliessung — in überraschend leichter Weise voraussetzt, ist, wie der eine¹⁾ von uns schon mitgetheilt hat, an die Anwesenheit zweier negativer (Phenyl-) Gruppen an dem mittleren Kohlenstoffatome gebunden. Das Oxim des *o*-Brombenzaldehyds, von welchem man bei analogem Verhalten zu der Muttersubstanz der Reihe — dem phenylfreien Indoxazen gelangen sollte:

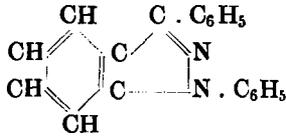


zeigt die Reaction nicht, ist vielmehr der Abspaltung von Bromwasserstoff nicht fähig. Ebenso verhält sich nach Versuchen von Claus²⁾ das Oxim des *o*-Bromacetophenons, welches sonst zu einem Methylindoxazen führen müsste.

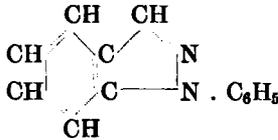
Den sehr nahe liegenden Gedanken, das Hydrazone des *o*-Brombenzophenons in ein entsprechendes Isindazol

¹⁾ Diese Berichte XXV, 2188.

²⁾ Journ. für prakt. Chem. 46, 26.



überzuführen, konnten wir bisher nicht realisiren, da auffallenderweise *o*-Brombenzophenon mit Phenylhydrazin nur eine stickstoffarme schmierige Masse erzeugt. [Ebenso verhalten sich, nach bisher vorliegenden Versuchen, *o*-Chlor und *o*-Jodbenzophenon.] Das Hydrazon des *o*-Brombenzaldehyds, welches der eine von uns kürzlich beschrieb¹⁾, ist der Abspaltung von Bromwasserstoff ebenfalls nicht fähig, so dass die Erwartung, es in ein Phenylindazol



umzuwandeln, sich nicht erfüllen liess.

Mit Bezug auf die Leichtigkeit der Halogenwasserstoff-Abspaltung ist noch Folgendes zu bemerken:

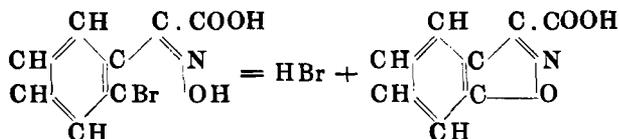
Orthochlorbenzophenonoxim — über welches Hr. Thorp später berichten wird — giebt die Reaction ebenfalls, aber schwieriger als die Bromverbindung. Immerhin gelang es uns, Phenyl-Indoxazen daraus zu isoliren und rein darzustellen. Orthojodbenzophenonoxim, von Hrn. Wachter dargestellt und untersucht, geht mit der grössten Leichtigkeit in Phenyl-Indoxazen über.

Voraussichtlich wird das Orthofluorbenzophenonoxim, welches Hr. Thorp untersucht, die Reaction gar nicht mehr zeigen. Wie sich das Orthonitrobenzophenon verhalte, wird ebenfalls im hiesigen Laboratorium geprüft. Nach den bisher vorliegenden Beobachtungen zeigt es die Reaction noch bei weitem leichter als das *o*-Brombenzophenon. — Dass die Reaction eine allgemeine ist, ergibt sich aus den Versuchen des Hrn. Heidenreich, welcher mit der Darstellung der homologen Phenylindoxazene beschäftigt ist und die Reaction auch auf die Thiophenreihe ausdehnt.

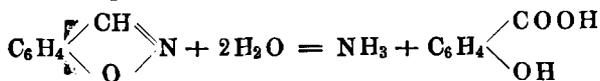
Auf Veranlassung des einen von uns hat Hr. Russanow die Orthobrom-phenylglyoxylsäure dargestellt. Da nämlich der nächstliegende Weg zur Gewinnung der Muttersubstanz, des Indoxazens selbst: die Bromwasserstoffabsplattung aus dem Oxim des *o*-Brombenzaldehyds, wie schon mitgetheilt, nicht zum Ziel führt, so wurde, um dasselbe zu erhalten, der Weg über diese Säure eingeschlagen.

¹⁾ Diese Berichte XXV, 2188.

Das Oxim sollte mit Alkali nach folgender Gleichung reagieren:



und die entstehende Säure durch Kohlensäureabspaltung in Indoxazen übergeführt werden. (Auch das entsprechende Hydrazon ist in ähnlicher Richtung zu untersuchen.) Auffallenderweise treten hier indessen andere, sehr interessante Erscheinungen auf, über welche in der nachfolgenden Abhandlung des Hrn. Russanow berichtet ist. — Um den Beständigkeitsgrad des Indoxazenringes kennen zu lernen, haben wir geprüft, ob es gelingt, denselben wieder aufzuspalten. Dies scheint indessen nicht der Fall zu sein. Dass er gegen Alkalilauge beständig ist, ergibt sich aus seiner Bildungsweise; es erschien aber möglich, dass der Ring durch Einwirkung von Säuren geöffnet werde. Wir haben deshalb Phenylindoxazen mit rauchender Salzsäure auf 200° erhitzt, wobei es möglicherweise in Hydroxylamin und *o*-Oxybenzophenon zerfallen konnte. Es blieb aber bei diesem energischen Eingriffe vollkommen unverändert. Der Indoxazenring ist daher durch einen hohen Grad von Beständigkeit ausgezeichnet. Diese Stabilität ist indessen nicht unter allen Umständen vorhanden, ja es erscheint sogar möglich, dass das phenylfreie Indoxazen wenig beständig ist und in alkalischer Lösung leicht in Salicylsäure übergeht:



Hierüber s. die nachstehende Abhandlung von Russanow.

Von

Derivaten des Phenylindoxazens

haben wir bisher nur das Dinitroproduct dargestellt. Phenylindoxazen löst sich in rauchender Salpetersäure unter Erwärmung. Unter Abkühlung mit Eiswasser trägt man das gepulverte Phenylindoxazen in kleinen Portionen in conc. Salpetersäure ein, und giesst dann die Salpetersäurelösung plötzlich in viel Eiswasser. Alsbald scheidet sich der gebildete Dinitrokörper in weissen Flocken ab, die man durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig rein erhält. Er schmilzt bei 239—241° C. und gab bei der Analyse:

Ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{O}_3\text{N}_3$	Gefunden
C 54.73	54.21 pCt.
H 2.45	3.10 >
N 14.73	15.17 >

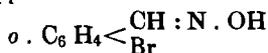
Merkwürdigerweise gelang es nicht, aus diesem Körper durch Reduction eine wohlcharakterisirte Base zu erhalten. Um das in mancher Hinsicht interessante Monoamidoderivat zu erhalten, werden wir vom nitrirten *o*-Brombenzophenon bezw. *o*-Chlorbenzaldehyd auszugehen haben. Die Oxime dieser Körper werden die Bromwasserstoffabspaltung voraussichtlich noch leichter zeigen, als die nitrofreien Körper und die so zu erwartenden Mononitroderivate werden sich hoffentlich durch Reduction in Monoamidoderivate überführen lassen. Nach den bisher gemachten Beobachtungen giebt das Oxim des nitrirten *o*-Chlorbenzaldehyds beim Kochen mit Alkalien leicht Chlorwasserstoff ab und liefert wohlcharakterisirte Producte, deren Untersuchung im Gange ist.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

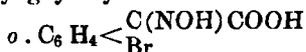
488. A. Russanow: Zur Kenntnis der Indoxazengruppe.

Eingegangen am 7. November; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Aus den Untersuchungen von V. Meyer und Cathcart hat sich ergeben, dass die Gruppe



die von diesen Autoren beobachtete, auffallend leichte Abspaltung von Bromwasserstoff und die Bildung des Indoxazenringes nur dann zeigt, wenn mit dem, das Stickstoffatom tragenden Kohlenstoffatom noch eine zweite negative Gruppe, wie z. B. Phenyl, verbunden ist. Wenn demnach das Oxim des Orthobrombenzaldehyds nach V. Meyer und das des Orthobromacetophenons nach Claus die Bromwasserstoffabspaltung nicht gestatten, so war vorauszusehen, dass das Oxim der Orthobromphenylglyoxylsäure



dieselbe mit gleicher Leichtigkeit, wie die bisher untersuchten benzenphenonartigen Körper zeigen würde, da hier an die Stelle der negativen Phenylgruppe, das ebenfalls negative Carboxyl getreten ist. Dies ist in der That der Fall, wie die folgende Untersuchung zeigt, welche ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. Victor Meyer unternommen habe. Die genannte Säure giebt beim Erwärmen mit Alkalien mit Leichtigkeit ein Molekül Bromwasserstoff ab.

Allein anstatt der erwarteten Indoxazencarbonsäure erhält man überraschender Weise nur deren Spaltungsproducte.