

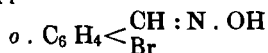
Merkwürdigerweise gelang es nicht, aus diesem Körper durch Reduction eine wohlcharakterisirte Base zu erhalten. Um das in mancher Hinsicht interessante Monoamidoderivat zu erhalten, werden wir vom nitrirten *o*-Brombenzophenon bezw. *o*-Chlorbenzaldehyd auszugehen haben. Die Oxime dieser Körper werden 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.

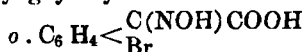
488. A. Russanow: Zur Kenntnis der Indoxazengruppe.

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.

Die Orthobrombenzoylameisensäure war bisher nicht bekannt. Ich bereitete sie nach der Methode von Claisen. Orthobrombenzoesäure wird mit Phosphorpentachlorid behandelt, das Oxychlorid im Vacuum im Wasserbade abdestillirt und das zurückbleibende Säurechlorid ohne weitere Reinigung verarbeitet. Ein Theil des Chlorides wird mit 0.8 Theilen bei 110° getrockneten Cyansilbers 24 Stunden im zugeschmolzenen Rohre im Wasserbade erhitzt. Beim Oeffnen zeigt sich geringer Druck. Der Röhreninhalt wird mit völlig trockenem Aether extrahirt. Beim Verdunsten des Aethers bleibt ein Oel, welches bald zu Krystallen erstarrt.

Die Krystalle werden auf der Thonplatte von einer öligen Flüssigkeit befreit. Zur Darstellung des Amids kann das Product in diesem Zustande verwendet werden, denn das Amid ist leichter zu reinigen als das Cyanid. Allein auch dies krystallisirt leicht aus Liqroin in kurzen gelben Prismen, Schmp. 62—64°.

Die Stickstoffbestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	6.66	6.73 pCt.

Aus 15 g des Chlorids bekommt man 10.6 g Cyanid.

o-Brombenzoylformamid, *o*. C₆ H₄ Br. CO. CO NH₂.

Das Cyanid wird mit conc. Salzsäure übergossen. Das Ende der Reaction erkennt man daran, dass eine Probe, in Natron aufgelöst, nicht mehr auf Blausäure reagirt. Bei einer Portion wurde die Reaction in 24 Stunden zu Ende geführt, während in der anderen nach 48 Stunden das Cyanid noch nicht verschwunden war; diese wurde daher auf dem Wasserbade kurze Zeit erwärmt.

Das Amid wurde abfiltrirt, mit Sodalösung zerrieben, um etwas Brombenzoesäure zu entfernen, und aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Flache Nadeln oder Blättchen, Schmp. 136—137°. In Aether ziemlich schwer, in kaltem Wasser unlöslich, auch in heissem ziemlich schwer löslich; um 8.5 g des Amids umzukrystallisiren, braucht man ungefähr 400 ccm Wasser.

	Berechnet	Gefunden
N	6.14	6.08 pCt.

Aus 10 g Cyanid bekommt man 8.5 g Amid.

o-Brombenzoylameisensäure, *o*. C₆ H₄ Br. CO. CO₂ H.

Zur Verseifung des Amids nimmt man die berechnete Menge schwacher Kalilauge.

8.5 g des Amids wurden mit 155 ccm Wasser übergossen und mit einer Lösung von 2.1 g Aetzkali in 45 ccm Wasser versetzt. Das

Amid fängt an in Lösung zu gehen, aber bald trübt sich die Flüssigkeit und erstarrt fast zu einem Brei seidenglänzender Kryställchen (wahrscheinlich eine Kaliumverbindung $\text{o. C}_6\text{H}_4\text{. Br. CO. CONHK}$).

Beim Erwärmen löst sich Alles auf und Ammoniak entweicht. Nach schwachem Kochen während $1\frac{1}{2}$ Stunden ist alles Ammoniak verschwunden. Bei längerem Kochen bräunt sich die Flüssigkeit. Nach dem Abkühlen säuert man mit Salzsäure an; dabei scheidet sich ein Oel aus, das mit Aether extrahirt wird. Nach dem Abdestilliren des Aethers bleibt ein Oel zurück, welches schnell krystallisirt. Aus 8.5 g des Amids bekommt man 8 g der Säure. Die auf obige Weise dargestellte Säure ist ganz weiss, schmilzt aber nicht scharf bei $93\text{--}103^\circ$.

Die Brombestimmung ergab:

	Berechnet	Gefunden
Br	34.93	35.14 pCt.

Das Product enthält wahrscheinlich Spuren von Brombenzoesäure, welche sich bei der Verseifung des Amids bildet.

Die Orthobrombenzoylameisensäure selbst habe ich bisher noch nicht näher untersucht, da ich diese Arbeit kurz vor meiner Abreise aus Heidelberg ausführte. Die Untersuchung wird von anderer Seite im hiesigen Laboratorium weitergeführt werden. Ich meinestheils schritt sogleich zur Ueberführung der Säure in ihr Oxim, die

Orthobromisonitrosophenyllessigsäure,
 $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br. C(N. OH). COOH}$.

Die Darstellung derselben gelingt am besten in alkalischer Lösung. Die Säure wird in Sodalösung gelöst und mit überschüssigem salzsaurem Hydroxylamin, das mit Soda neutralisirt ist, versetzt. Die Anwendung von Natronlauge ist zu vermeiden, denn die Flüssigkeit bräunt sich durch diese stark.

Nach dem Ansäuern mit Salzsäure fällt das Oxim als Oel aus, das bald krystallisirt. Die Krystalle sind aber durch ein wenig Harz verunreinigt.

Die Analyse ergab:

	Berechnet	Gefunden
N	5.73	5.59 pCt.

Das Product kann man jedoch umkrystallisiren, obgleich dies viel Zeit in Anspruch nimmt. Man löst in wenig warmem Wasser, — beim Kochen wird das Product zersetzt — und filtrirt von den harzigen Substanzen ab. Beim Eindampfen bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt das Oxim in ganz weissen Nadelchen, welche bei $162\text{--}164^\circ$ unter starkem Schäumen schmelzen.

Bromwasserstoffabspaltung aus dem unreinen Oxim.

Drei Versuche, die mit unreinem (nicht umkrystallisirtem) Oxim ausgeführt wurden, gaben Producte, welche zu trennen mir nicht gelungen ist: 1) Kochen mit Natriumalkoholat; 2) Erhitzen mit Natriumalkoholat im zugeschmolzenen Rohre auf 100°; 3) Erhitzen mit Natronlauge im zugeschmolzenen Rohre auf 100°.

In diesen drei Fällen scheidet die Säure schmierige Producte aus, die Brom enthalten und wahrscheinlich ein Gemisch darstellen; dasselbe ist theilweise krystallisirbar. Doch auch die erhaltenen Krystalle waren bromhaltig.

Beim Destilliren mit Wasser liefert das schmierige Product ein Oel, das bald in Nadelchen von Schmp. 54—55° krystallisirt. In Soda und Aetznatron sind dieselben unlöslich; sie enthalten Brom und Stickstoff. Da das ursprüngliche Product in Soda löslich war, so hat sich dieser Körper bei der Destillation wahrscheinlich aus dem Oxim gebildet und scheint das Nitril der *o*-Brombenzoësäure,



zu sein.

Dasselbe konnte bisher nicht näher untersucht werden.

Bromwasserstoffabspaltung aus dem reinen Oxim.

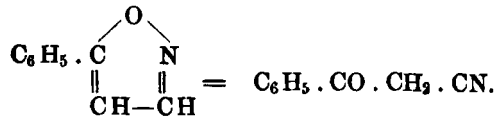
Bessere und ganz unerwartete Resultate gab der Versuch mit dem reinen Oxim, als man dasselbe mit einem Ueberschuss von starker Natronlauge (ungefähr 1 Th. auf 4 Th. Wasser) 2 Stunden kochte.

Beim Ansäuern mit Salzsäure scheidet sich eine Krystallmasse aus, die kein Brom aber auch nur Spuren von Stickstoff enthält. Nach einmaligem Umkrystallisiren war die Substanz stickstofffrei. Schmp. 154—55°, Krystallform, violette Färbung mit Eisenchlorid erweisen den Körper als Salicylsäure.

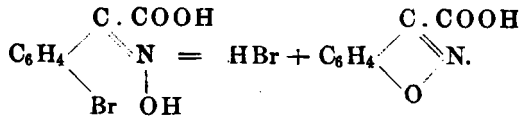
Die Entstehung dieses Körpers, welche mich anfangs sehr überraschte, ist nach verschiedenen Richtungen von Interesse. In letzter Instanz ist sie zurückzuführen auf eine, durch Reactionen auf nassem Wege und bei Koch-Temperatur herbeigeführte Umwandlung der Orthobrombenzoësäure in Salicylsäure. Im Einzelnen aber verläuft der Process höchst wahrscheinlich folgendermaassen:

Claisen¹⁾ hat gezeigt, dass das Phenylisoxazol durch Alkalien in das isomere Nitril der Benzoylessigsäure übergeht:

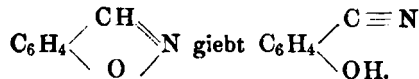
¹⁾ Diese Berichte XXIV, 131.



Eine ähnliche Umwandlung kann auch hier stattfinden. Das Oxim der Orthobromphenylglyoxylsäure wird zunächst in Indoxazencarbonsäure verwandelt:

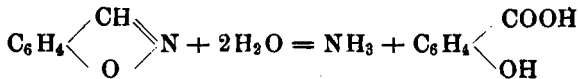


Diese verliert Kohleensäure und verwandelt sich in Indoxazen, welches seinerseits eine der Claisen'schen ähnliche Umwandlung erleidet:



So entsteht das Nitril der Salicylsäure, welches in der kochenden alkalischen Flüssigkeit sogleich in Salicylsäure übergeht.

Allein auch ohne Annahme der Claisen'schen Umlagerung lässt sich die Bildung von Salicylsäure aus Indoxazen beim Kochen mit Alkalien leicht erklären, wie folgendes Schema zeigt:

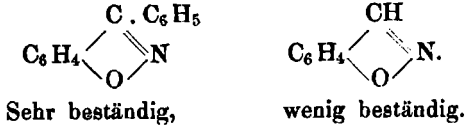


[Uebrigens wäre es auch denkbar, wengleich weniger wahrscheinlich, dass das Indoxazen in Hydroxylamin und Salicylaldehyd gespalten und letzterer in Salicylsäure verwandelt würde].

Leider musste ich an dieser Stelle meine Untersuchung unterbrechen. Dieselbe bedarf jedoch der Fortsetzung, da es durch diesen Versuch noch keineswegs sicher bewiesen ist, dass das Indoxazen selbst existenzfähig ist. Vielleicht gelingt es durch Arbeiten in der Kälte oder grösserer Verdünnung, die Reaction so zu leiten, dass der Bromwasserstoff abgespalten, eine gleichzeitige Sprengung des Ringes aber vermieden wird. Nach dieser Richtung sollen die Versuche nach den Herbstferien wieder aufgenommen werden.

Für heute sei noch bemerkt, dass die ausserordentliche Beständigkeit des Phenylindoxazens, welches weder in saurer, noch in alkalischer Lösung gespalten wird, gegenüber der Unbeständigkeit des Indoxazens, wohl auf dem Fehlen eines der Wanderung fähigen

Wasserstoffatoms in dem ersteren beruht, während im letzteren ein solches vorhanden ist, wie die folgenden Formeln zeigen:



Es ist beabsichtigt, das Orthobrombenzoylchlorid auf andere negative Komplexe wirken zu lassen und die entstehenden Körper auf die Fähigkeit der Bromwasserstoffabspaltung zu untersuchen.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

489. W. B. Cathcart jun.: Ueber die Oxime einiger symmetrischer Benzophenone.

(Eingegangen am 7. November: mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. S. Gabriel.)

Die Erwägungen, welche die Veranlassung zu den nachstehend mitgetheilten Versuchen gaben, sind in der vorstehenden Abhandlung von Victor Meyer und mir mitgeteilt.

Symmetrisches *p*-Dibrombenzophenon

wird nach Dr. Ed. Hoffmann aus *p*-Brombenzoylchlorid und Brombenzol mit — wie stets bei unseren Versuchen — frisch aus Aluminiumfeile und Salzsäuregas dargestelltem Aluminiumchlorid bereitet. Wie bei allen halogenirten Benzolen erfordert die Reaction zur Durchführung längere Zeit, verläuft aber dann in glatter Weise¹⁾.

Das Keton bildete grosse stark glänzende Blätter und schmolz bei 171° (Hoffmann 172—173°). Seine Analyse ist schon von Hoffmann (l. c.) mitgeteilt.

Die Oximierung wurde mit alkalischer Hydroxylaminlösung vorgenommen und lieferte ein Oxim vom constanten Schmelzpunkte 151°C. Dr. Hoffmann hatte dasselbe von vollständig einheitlicher Form, aber von inconstantem Schmelzpunkte (142—150°C.) erhalten. Bei meinen Versuchen, bei welchen ich von völlig reinem Keton ausging,

¹⁾ Vergl. Ed. Hoffmann, Ann. d. Chem. 264, 164. Wendet man frisch bereitetes Aluminiumchlorid an, so genügt ein etwa dreistündiges Erwärmen auf dem Wasserbade zur Vollendung der Reaction.