

Tabelle.

Substanz	Schmelzpunkt
Chlor-Natrium . . . . .	851° C.
Brom-Natrium . . . . .	727° »
Jod-Natrium . . . . .	650° »
Chlor-Kalium . . . . .	766° »
Brom-Kalium . . . . .	715° »
Jod-Kalium . . . . .	623° »
Potasche . . . . .	1045° »
Soda . . . . .	1098° »
Borax . . . . .	878° »
Schwefelsaures Natrium . . . . .	843° »
Schwefelsaures Kalium . . . . .	1073° »

Die hier mitgetheilten Daten bilden den Inhalt einer ersten Versuchsreihe, welche wir nur als eine vorläufige betrachten. Das von uns benutzte Luftthermometer ist ziemlich klein, so dass die Unterschiede der Luftvolumina bei Glühhitze bei den verschiedenen Körpern ziemlich gering ausfallen. Unser Platintiegel erlaubt indessen, bequem ein Luftthermometer von dreimal so grossem Inhalte einzuführen. Ein solches haben wir uns soeben verschafft und wir gedenken, bei Beginn des Winter-Semesters mit diesem eine neue Versuchsreihe durchzuführen. Wir hoffen, dass dieselbe nicht allzu viel Zeit in Anspruch nehmen wird; ist man auf das Verfahren einmal eingewöhnt, so lassen sich bequem zehn Bestimmungen mit ein und demselben Körper an einem Vormittage ausführen.

Am Schlusse dieser Abhandlung ist es uns ein Vergnügen, der Firma W. C. Heräus in Hanau, welche uns die benutzten Platinapparate geliefert hat und auf alle unsere Wünsche mit der grössten Liebenswürdigkeit eingegangen ist, unseren besonderen Dank auszusprechen.

Heidelberg. Universitäts-Laboratorium.

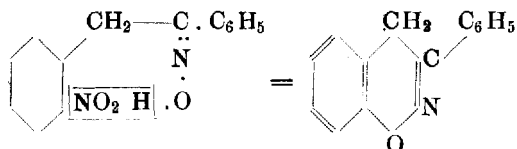
#### 471. Otto List: Zur Kenntniss der Indoxazengruppe.

(Eingegangen am 3. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Nachdem die Abspaltung von salpetriger Säure aus dem Oxim des *o*-Nitrobenzophenons durch Behandeln mit Kalilauge unter Bildung eines Fünfringes in so überraschend leichter Weise gelungen war<sup>1)</sup>, kam ich auf den Gedanken, dasselbe mit dem Oxim des

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 1250.

*o*-Nitrodesoxybenzoïn zu versuchen, um auf diese Weise einen Sechsring zu erhalten.

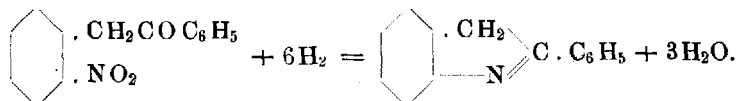


Ich fand (diese Berichte 19, 1064) eine Angabe von Pictet, wonach dieser Forscher durch Nitriren von Desoxybenzoïn mit rauchender Salpetersäure unter Eiskühlung ein Oel erhalten hat, das nach ihm zum grössten Theil aus *o*-Nitrodesoxybenzoïn besteht. Dieses Oel versuchte ich zu oximiren, sowohl durch Behandeln mit alkalischem Hydroxylamin auf dem Wasserbad als mit salzsaurem in der Bombe, erhielt auch in Alkali lösliche Körper, aber in äusserst geringen Mengen. Der grösste Theil des Oeles verwandelte sich immer in harzige Massen. Versuche, dieses Oel aus Lösungsmitteln, als Benzol, Ligroïn, Aether u. s. w., zu krystallisiren, waren resultatlos. Nur nach vierwöchentlichem Stehen mit etwas absolutem Alkohol in der Winterkälte gelang es mir einmal, Krystalle zu erhalten. Diese, grösseren Mengen Oels zugefügt, bewirkten nach längerer Zeit, bei ruhigem Stehenlassen an einem kühlen Ort, eine reichliche Abscheidung von Krystallen, die durch scharfes Absaugen auf Thon von dem Oel getrennt werden. Durch fractionirte Krystallisation aus Eisessig und Alkohol erhielt ich ein Product, das sich als *o*-Nitrodesoxybenzoïn erwies. Es bildet weisse Krystalle vom Schmp. 73—74°. In Alkohol, Aether, Benzol, Eisessig ist es ziemlich leicht löslich. Aus Benzol und Ligroïn bekommt man sternförmig gruppirte Nadeln, aus Schwefelkohlenstoff grosse, durchsichtige, derbe Krystalle. Eine alkoholische Lösung mit Kalilauge versetzt giebt eine prachtvolle blaue Färbung.

Analyse: Ber. Procente: C 70.20, H 4.87, N 6.08.

Gef. » » 69.71, » 4.56, » 5.80.

Dass der Körper wirklich *o*-Nitrodesoxybenzoïn ist, ergibt seine Ueberführung in  $\alpha$ -Phenylindol durch Ammoniak und Zinkstaub, die nahezu quantitativ bei gewöhnlicher Temperatur vor sich geht.



Was die Ausbeute an *o*-Nitrodesoxybenzoïn anbetrifft, so bekommt man höchstens 25—30 pCt. unreine Krystalle aus dem Oel, und diese bestanden zum Theil aus Benzil und Benzoïn. Letztere Körper bildeten sich besonders reichlich, wenn die Temperatur beim Nitriren über 10° C. stieg.

*o*-Nitrodesoxybenzoïnoxim.

Aus dem erhaltenen *o*-Nitrodesoxybenzoïn liess sich ein Oxim darstellen, sowohl durch Kochen mit alkohol.-alkalischem Hydroxylamin auf dem Wasserbad als durch Erwärmen mit salzsaurem Hydroxylamin und etwas Alkohol im Rohr auf 120°. In beiden Fällen bekam man denselben Körper vom Schmelzpunkt 118°, der aus Alkohol in schwach gelben Nadeln krystallisirte und sich in Alkalien mit rother Farbe löste.

Analyse: Ber. Procente: N 10.93.  
Gef. » » 11.05.

Dieses Oxim wurde nun mit chemisch reinem Natriumhydroxyd erwärmt, auch mit Natriumäthylat in der Bombe behandelt, aber ohne eine wesentliche Abspaltung von salpetriger Säure zu erreichen. Die Nitrogruppe sitzt so fest im Phenylkern, dass eher das ganze Molekül zerfällt, als dass eine Abspaltung eintritt. Eine Neigung zur Bildung eines Sechsrings, wie wir ihn erwarteten, ist also nicht vorhanden.

*p*-Nitrodesoxybenzoïnoxim.

Beim Nitriren des Desoxybenzoïns wurde gleichzeitig *p*-Nitrodesoxybenzoïn erhalten, von dem ich in derselben Weise wie oben ein Oxim darstellte. Dasselbe krystallisirt aus Alkohol in gelbbraunen Nadeln vom Schmelzpunkt 105° und ist in Alkali mit rother Farbe löslich.

Analyse: Ber. Procente: N 10.93.  
Gef. » » 11.17.

Auch bei diesem Oxim gelang es nicht, die Nitrogruppe durch Behandlung mit Alkali abzuspalten.

*o*-Nitrobenzil.

Durch Oxydation des *o*-Nitrodesoxybenzoïns erhalte ich *o*-Nitrobenzil. Löst man dasselbe in Eisessig und lässt zu der kochenden Lösung die berechnete Menge Chromsäure, ebenfalls in Eisessig gelöst, langsam hinzutropfen, so geht das Nitrodesoxybenzoïn glatt in *o*-Nitrobenzil über. Dasselbe fällt, wenn man die essigsäure Lösung mit viel Wasser versetzt, und mit Ammoniak abstumpft, in gelben Flocken aus, die mit etwas verdünnter Salzsäure behandelt werden, um das Chromoxyd zu entfernen. Zur Trennung von etwa gebildeten Säuren kocht man kurze Zeit mit einer verdünnten Sodalösung. Ich hatte eigentlich erwartet, dass sich das *o*-Nitrodesoxybenzoïn bei einer Oxydation mit Chromsäure ähnlich wie das Desoxybenzoïn und das Benzil spalten würde und zwar in *o*-Nitrobenzoëssäure und Benzoëssäure.

Das gebildete Product erwies sich jedoch als *o*-Nitrobenzil. Es krystallisirt aus Alkohol in gelben Nadeln mit schwach grünem

Schimmer vom Schmelzpunkt  $98^{\circ}$ , ist in Alkohol und Essigsäure schwer löslich, leicht in Aether und Benzol.

Analyse: Ber. Procente: C 65.88, H 3.53, N 5.49.

Gef. » » 65.39. » 3.63, » 5.74.

Da das Auskrystallisiren von *o*-Nitrodesoxybenzoïn aus dem Oel nicht immer erfolgen wollte, musste ich öfters zur Oxydation des Oeles selbst mit Chromsäure schreiten. Dieselbe erforderte weit grössere Mengen von Chromsäure und langstündiges Kochen am Rückflusskühler, bis eine Probe mit Wasser verdünnt nicht mehr ölig ausfiel. Auf diese Weise bekam ich dasselbe *o*-Nitrobenzil, jedoch war die Ausbeute viel schlechter als bei der Oxydation des festen *o*-Nitrodesoxybenzoïns.

#### Monoxim des *o*-Nitrobenzils.

Am leichtesten erhält man dasselbe, wenn man 1 Molekül Keton in alkoholischer Lösung mit 3 Molekülen salzsaurem Hydroxylamin und einem Tropfen Salzsäure auf dem Wasserbade 2 Stunden erwärmt. Alsdann ist alles Keton in Oxim übergegangen. Dasselbe krystallisirt gut aus Alkohol in schwach gelben Krystallen, in Nadeln oder in quadratischen Tafeln, die bei  $185^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen und ist in Alkali mit gelber Farbe löslich.

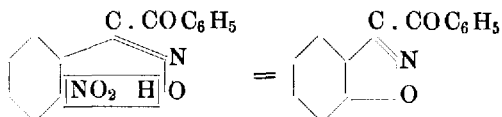
Analyse: Ber. Procente: N 10.37.

Gef. » » 10.66.

Dasselbe Oxim erhält man auch, wenn man das Keton mit Hydroxylamin und Kalilauge längere Zeit in der Kälte stehen lässt, aber die Ausbeute ist geringer und das Product unreiner.

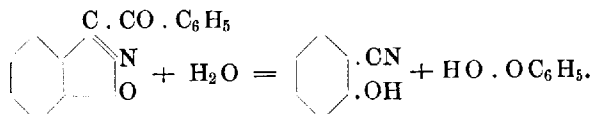
#### Spaltung des Monoxims.

Zu sehr interessanten Ergebnissen kam ich durch die Behandlung des Monoxims mit einer wässrigen Lösung von chemisch reinem Natriumhydroxyd. Zuerst liess ich das Monoxim in einer solchen Lösung längere Zeit in der Kälte stehen, jedoch ohne eine Einwirkung zu erzielen, auch bei  $30-40^{\circ}$  blieb das Oxim unverändert. Kochte ich jedoch die alkalische Lösung einige Stunden, so bemerkte ich beim Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure eine intensive Abspaltung von salpetriger Säure. Der Gedanke lag nahe, dass sich unter Ringschliessung ein neuer indoxazenartiger Körper, ein Benzoylindoxazen, gebildet habe, jedoch war ein solcher Körper nicht nachzuweisen.



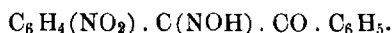
Dagegen fand ich beträchtliche Mengen von Salicylsäure und Benzoësäure, die durch Sublimation auf dem Wasserbade und

Krystallisation getrennt und durch ihre charakteristischen Reactionen mit Eisenchlorid nachgewiesen wurden. Es hat sich also ein Benzoylindoxazen gebildet, dieses spaltet sich aber sofort unter Aufnahme von einem Molekül Wasser in das Nitril der Salicylsäure und Benzoëssäure.



In der alkalischen Lösung wurde das Nitril natürlich zu Salicylsäure verseift. Diese Umwandlung des Indoxazenringes in Salicylnitril entspricht ganz den Beobachtungen, die Russanow, Bone und Marcussen im hiesigen Laboratorium gemacht und seiner Zeit mitgetheilt haben.

Ich studirte nun die Einwirkung von Sodalösung auf das Oxim in der Hoffnung, dass diese weniger energisch einwirken und das Benzoylindoxazen liefern würde. Jedoch fand ich, dass sie in der Kälte auf das Oxim überhaupt nicht einwirkt, sondern erst bei mehrstündigem Kochen, und dass sich dann wieder das Nitril der Salicylsäure und Benzoëssäure bildet. Von Interesse ist die oben beschriebene Reaction, zumal da sie geeignet ist, die Constitution des Monoxims klarzustellen. Die Oximgruppe muss dem nitrirten Phenylkern benachbart sein, da andernfalls, wie wir beim Oxim des *o*-Nitrodesoxybenzoins gezeigt haben, keine Ringbildung und Abspaltung eintreten würde. Das Oxim hat demnach die Formel:



#### Dioxim des *o*-Nitrobenzils.

Dieses erhielt ich durch zweitägiges Erhitzen des Monoxims mit 3 Molekülen salzsaurem Hydroxylamin und etwas Alkohol im Rohr auf 120—130°. Dasselbe ist in Alkohol sehr schwer löslich und krystallisirt in grossen, gelblichweissen Prismen, die bei 244° unter Zersetzung schmelzen. In Alkali ist es mit rother Farbe löslich.

Analyse: Ber. Procente: C 58.94, H 3.86, N 14.74.

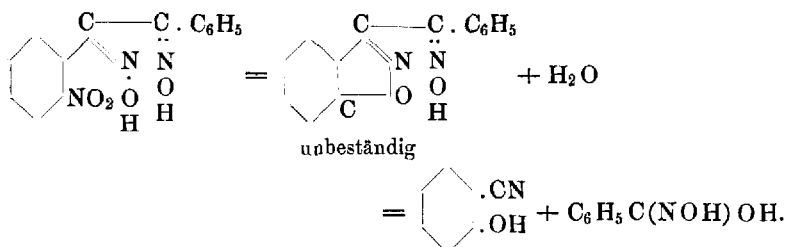
Gef. » » 58.48, » 4.08, » 14.66.

Versuche, aus dem Monoxim das Dioxim durch Behandeln mit alkalischem Hydroxylamin zu erhalten, waren erfolglos.

#### Spaltung des Dioxims.

Dasselbe wurde in der oben beschriebenen Weise mit chemisch reinem Natriumhydroxyd behandelt. Auch hier wurde nach mehrstündigem Erwärmen eine starke Abspaltung von salpetriger Säure beobachtet. Ich säuerte an, ätherte aus und kochte den Rückstand mit Salzsäure. Es gelang mir, im Filtrat Hydroxylamin mittels

Fehling'scher Lösung nachzuweisen, während der Rückstand aus Salicylsäure und Benzoëssäure bestand. Die Reaction ist also in folgender Weise vor sich gegangen:

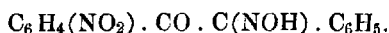


Das Nitril verseifte sich zu Salicylsäure und bei dem späteren Kochen mit Salzsäure wurde die Benzhydroxamsäure in Benzoëssäure und Hydroxylamin gespalten.

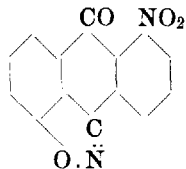
#### *p*-Nitrobenzil.

Die mit dem *o*-Nitrodesoxybenzoïn gleichzeitig entstehende *p*-Verbindung wurde ebenfalls der Oxydation mit Chromsäure in essigsaurer Lösung unterworfen, und gelangte ich so zu dem *p*-Nitrobenzil, einem Körper, der sich identisch mit dem von J. Haussmann<sup>1)</sup> durch Behandeln von Benzoïn mit Salpetersäure erhaltenen erwies und dessen Constitution also nunmehr festgestellt ist.

Ein zweites Monoxim des *o*-Nitrobenzils, welches bei 265° unter Zersetzung schmilzt, erhielt ich einmal bei der Darstellung des Monoxims in stark alkalischer Lösung. Es spaltet selbst bei mehrstündigem Kochen mit Natron keine salpetrige Säure ab, und hat daher unzweifelhaft die Formel:



Ein Monoxim des 1,4'-Dinitroanthrachinons stellte ich dar in der Hoffnung, zu einem Indoxazen:



zu gelangen.

Ich ging aus von dem Product, welches Römer<sup>2)</sup> durch Nitriren von Anthrachinon mit Salpetersäure erhalten hat. Bei mehrtägigem Erhitzen desselben mit salzsaurem Hydroxylamin und absolutem Alkohol im Rohr auf 120—130° erhielt ich das Monoxim, das sich zum grössten Theil schon im Rohr in schön rothen Nadeln

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 531.

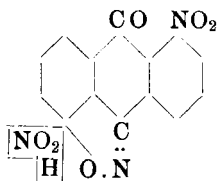
<sup>2)</sup> Diese Berichte 16, 363.

ausgeschieden hatte. Durch Umkrystallisiren aus Alkohol und Kochen mit Thierkoble bekommt man schöne, lange, rosafarbige Prismen. Es ist in Alkohol und Eisessig mit rother Farbe mässig löslich, in concentrirter Schwefelsäure mit gelber Farbe, in Alkalien mit gelbrother Farbe. Der Schmelzpunkt liegt bei 253°, wo das Oxim sich plötzlich zersetzt.

Analyse: Ber. Procente: C 53.67, H 2.24, N 13.41.

Gef. » » 53.18, » 2.61, » 13.26.

Da bei diesem Monoxim eine Nitrogruppe in *o*-Stellung zur Keto-  
gruppe stand,



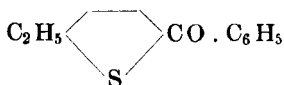
so versuchte ich, in der oben angegebenen Weise, eine Abspaltung der Nitrogruppe unter gleichzeitiger Ringbildung. Jedoch erwies sich die Nitrogruppe als sehr fest sitzend. Selbst eine concentrirte Lösung von Natriumäthylat vermochte dieselbe nicht abzuspalten.

Heidelberg. Universitätslaboratorium.

#### 472. Julius Marcusson: Ueber Spaltungen in der Thiophenreihe.

(Eingegangen am 5. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Auf Veranlassung des Hrn. Prof. V. Meyer habe ich versucht, die bei den Orthoderivaten der Benzolreihe beobachtete Indoxazenreaction auch in der Thiophenreihe durchzuführen. Dazu war es nöthig, substituirte Thiophene darzustellen, welche den Rest CO neben einem Halogen oder einer Nitrogruppe enthalten. Hierbei machte ich die überraschende Beobachtung, dass es schlechterdings unmöglich ist, derartige Körper in der Thiophenreihe zu erhalten. Wie immer man versucht, Brom neben CO zu bringen, tritt vollkommene Spaltung ein. Dass hierbei aus Carboxyldderivaten leicht Kohlensäure, oder aus Benzoylthiophen Benzoylbromid abgespalten wird, war zwar nicht vorauszusehen, entbehrt aber nicht der Analogieen. Dass aber selbst aus dem Ketone



beim Versuch, dasselbe zu bromiren, glatt Tetrabromthiophen er-