

272. Arthur Heidenreich: Ueber Indoxazene.

(Eingegangen am 31. Mai.)

Aus Anlass von Versuchen, welche bezweckten, an den Oximen symmetrischer und unsymmetrischer Benzophenone nachzuweisen, dass die symmetrischen unter ihnen niemals in zwei isomeren Formen vorkommen, machten Cathcart und Victor Meyer¹⁾ folgende Beobachtung:

Ein in *o*-Stellung substituirtes Brombenzophenon mit alkalischer Hydroxylaminlösung behandelt, spaltet Bromwasserstoff ab und es bilden sich die von Cathcart und Victor Meyer²⁾ gekennzeichneten Indoxazene.

Im Anschluss daran stellte ich homologe und analoge Ketone dar und suchte deren Oxime zu entbromen. Besonderes Interesse bot die Darstellung eines Dibrombenzophenonoxims, das ein Bromatom in *o*-, das andere in *p*-Stellung hatte.

Es wurde dabei, wie zu erwarten war, nur das in *o*-Stellung befindliche Bromatom abgespalten. Ferner stellte ich Indoxazene dar, die ausser Phenyl als zweiten negativen Rest die Tolygruppe enthalten und ausserdem Indoxazene, in deren Kern einmal die Aethoxyl-, das andere Mal die Methoxylgruppe eingeführt war. Die unbedingte Nothwendigkeit der Anwesenheit zweier negativen Gruppen hat Victor Meyer bereits früher mitgetheilt³⁾.

Im Wesentlichen bieten die Darstellungsweisen der neuen Körper keine grossen Unterschiede; ich gebe sie im Folgenden in Kürze an, zugleich mit den ausgeführten Analysen.

o-Bromphenyltolyketon.

Dargestellt aus *o*-Brombenzoylchlorid, frisch bereitetem Chloraluminium und Toluol. Das Reactionsgemisch wurde gelinde erwärmt und mit Eiswasser zersetzt. Die aus heissem Alkohol umkrystallisirten langen Nadeln schmolzen bei 92—93°. Eine Halogenbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}BrO$.

Procente: Br 29.09.

Gef. » » 28.93.

o-Bromphenyltolyketoxim.

Gleiche Gewichtsmengen des Ketons und salzsauren Hydroxylamins wurden mit wenig Alkohol im geschlossenen Rohr 6 Stunden auf 130° erhitzt. Der Bombeninhalte wurde in Wasser gegossen und nach mehrstündigem Stehen im Eisschrank hatte sich das Oxim ab-

1) Diese Berichte 25, 1498.

2) Diese Berichte 25, 3293.

3) Diese Berichte 25, 2188.

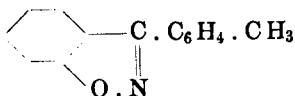
gesetzt. Es liess sich aus einer Mischung von Ligroin und Benzol umkrystallisiren. Schmelzpunkt 138—140°.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{12}OBrN$.

Procente: N 27.58.

Gef. » » 27.84.

Tolyloxazen.



Zur Abspaltung des Bromwasserstoffs kochte ich das Oxim mit wässriger Alkalilösung, fand jedoch, dass eine schnellere und vollkommener Bromwasserstoffabspaltung stattfand, wenn ich das Oxim mit Natriumäthylat im geschlossenen Rohr auf 100° etwa 6 Stunden erhitzte. Das Indoxazen fällt ich mit Wasser und krystallisirte es aus heissem Alkohol um. Ich erhielt prachtvolle weisse Nadeln von etwa 3—4 cm Länge, die bei 81—82° scharf schmolzen.

Der Siedepunkt des Körpers liegt zwischen 344 und 346°. Bei der Destillation zersetzt er sich nur unbedeutend; das Destillat ist gelb gefärbt.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}NO$.

Procente: C 80.38, H 5.26, N 6.69.

Gef. » » 80.83, » 5.58, » 7.09.

Von Derivaten dieses Körpers stellte ich nur ein Dinitroproduct dar.

Das Indoxazen wurde in fein pulverisirtem Zustande in rauchende concentrirte Salpetersäure, die stark mit Eis gekühlt wurde, allmählich eingetragen. Es löste sich darin auf. Auf plötzlichen Zusatz von vielem Eiswasser schied sich ein weisser Körper aus, der aus concentrirter Essigsäure sich umkrystallisiren liess. Schmelzpunkt 187° bis 188°.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_9N_3O_5$.

Procente: N 13.95.

Gef. » » 13.65.

Bibrombenzophenon.

o-Brombenzoylchlorid, Brombenzol, mit der doppelten Menge Schwefelkohlenstoff verdünnt, wurden mit Aluminiumchlorid zusammengebracht und etwa eine halbe Stunde gelinde auf dem Wasserbade erwärmt. Der Schwefelkohlenstoff wurde decantirt, die Masse in Eiswasser gegossen mit Wasserdampf das unveränderte Brombenzol abdestillirt. Das erhaltene, noch schmierige Keton wurde auf Thon abgepresst und dann aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Die Krystalle schmelzen bei 51—52°.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_9Br_2O$.

Procente: Br 47.04.

Gef. » » 47.11.

Bibrombenzophenoxim.

Die Darstellung geschah genau so wie bei dem zuerst beschriebenen Oxim mittels salzsauren Hydroxylamins. Die Krystalle erhielt ich aus Alkohol, sie waren farblos und schmolzen zwischen $140-142^\circ$.

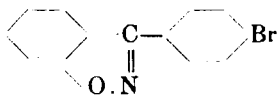
Eine Brombestimmung ergab:

Analyse: Ber. für $C_{13}H_9Br_2NO$.

Procente: N 45.07.

Gef. » » 44.98.

Parabromphenylindoxazen.



wurde wiederum mit Natriumäthylat im geschlossenen Rohre dargestellt. Beim Erkalten schieden sich bereits lange Nadeln aus. Schmp. $132-133^\circ$.

Eine Brombestimmung ergab:

Analyse: Ber. für $C_{13}H_8.O.NBr$.

Procente: Br 29.19, N 5.10.

Gef. » » 29.23, » 5.51.

Aethoxyl-*o*-Brombenzophenon.

Dargestellt aus *o*-Brombenzoylchlorid, Phenetol und Aluminiumchlorid in derselben Weise wie die vorher angegebenen Ketone, nur wurde diesmal der äusserst heftigen Reaction wegen die Friedel-Kraft'sche Synthese unter Eiskühlung ausgeführt.

Es gelang mir erst nach mehreren Versuchen, diesen Körper rein zu bekommen und ihn umzukrystallisiren. Die Krystalle waren schwach grünlich gefärbt. Ihr Schmelzpunkt lag bei 79° .

Eine Brombestimmung ergab:

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{13}O_2Br$.

Procente: Br 26.23.

Gef. » » 26.40.

Aethoxyl-*o*-Brombenzophenonoxim

wurde genau wie die anderen Oxime mit salzsaurem Hydroxylamin dargestellt. Die Krystalle, die ich aus Alkohol erhielt, schmolzen bei $161-163^\circ$.

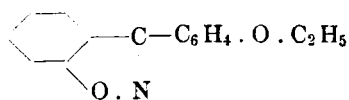
Eine Stickstoffbestimmung ergab:

Analyse: Ber. für $C_{15}H_{14}BrNO_2$.

Procente: N 4.3.

Gef. » » 3.9.

Aethoxylphenylindoxazen.



Der Bromwasserstoff wurde auch hier mit Natriumäthylat abgespalten. Die Krystalle, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, bildeten kleine, schwach bräunlich gefärbte Säulchen, die bei $59-61^\circ$ schmolzen.

Eine Elementaranalyse ergab:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_2$.

Procente: C 75.31, H 4.6.

Gef. » » 75.09, » 4.5.

Methoxyl-*o*-Brombenzophenon.

Aus Anisol, *o*-Brombenzoylchlorid und Chloraluminium wie das vorige dargestellt, krystallisirt es aus Alkohol in farblosen Krystallen, die bei $95-95.5^\circ$ schmelzen.

Eine Brombestimmung ergab:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{Br}$.

Procente: Br 27.49.

Gef. » » 27.32.

Methoxyl-*o*-brombenzophenonoxim

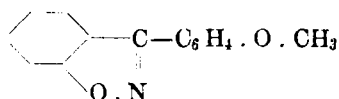
wurde ebenfalls mit salzsaurem Hydroxylamin auf die frühere Weise dargestellt. Es gelang mir nicht diesen Körper völlig rein zu erhalten. Eine Anzahl von Stickstoffbestimmungen gaben mir stets $0.7-0.9$ pCt. zu wenig Stickstoff.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{NO}_2\text{Br}$.

Procente: Br 26.14.

Gef. » » 26.32.

Methoxylphenylindoxazen.



Auf gleiche Art wie das vorhergehende Indoxazen gewonnen, krystallisirte aus Alkohol in sehr feinen und seidenglänzenden Krystallen. Ihr Schmelzpunkt lag bei $100-101^\circ$.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_2$.

Procente: C 74.66, H 4.8.

Gef. » » 74.74, » 5.4.

Zahlreiche angestellte Versuche, diese Reaction der Indoxazenbildung auch auf die Thiophen- und Naphtalinreihe auszudehnen, lieferten ein negatives Resultat. Schon bei dem Versuch, die betreffenden Ketone darzustellen, erhielt ich stets völlig verharzte Producte, die sich nicht weiter verarbeiten liessen.

Heidelberg, Universitäts-Laboratorium.

273. C. F. Cross, E. T. Bevan und C. Beadle: Berichtigung.

(Eingegangen am 14. Mai.)

Ein Druckfehler, welcher sich in unsere S. 1061—1065 dieses Jahrganges abgedruckte Mittheilung eingeschlichen hat, veranlasst uns zu der Bemerkung, dass unter der daselbst als α -Cellulose bezeichneten Substanz Alfa- oder Esparto-Cellulose zu verstehen ist.