

systematisch aus Äther um und verglich die schließlich erhaltenen Produkte mit Präparaten der reinen Pikrate vom 3(5)-Phenyl-pyrazol und seinen beiden *N*-Äthyl-Derivaten. Die Einzelheiten dieser Untersuchung können hier nicht wiedergegeben werden; ihr Ergebnis war folgendes:

Fraktion I bestand zum größten Teil aus unverändertem Ausgangsmaterial; auch Fraktion II enthielt etwas davon. Da sein Pikrat (Schmp. 171°) in Äther erheblich schwerer löslich ist als das der Äthylierungsprodukte, konnte es leicht entfernt werden. Von den Pikraten der beiden äthylierten Basen löst sich das Salz des 1.5-Derivates in Äther schwerer als das andere; durch mehrfach wiederholte fraktionierte Krystallisation gelang es schließlich, 0.2—0.3 g dieses Pikrates so weit zu reinigen, daß es bei 100—101° schmolz und mit einem reinen Präparat vom Schmp. 102.5—103.5° keine Schmelzpunkts-Depression gab. Das Pikrat der 1.3-Verbindung bildete bei weitem das Hauptprodukt und konnte ohne Schwierigkeit auf den richtigen Schmp. 104—105° gebracht werden.

Eine Nachprüfung der bei der früheren Untersuchung dargestellten Präparate ergab, daß schon damals eine kleine Menge des Pikrates vom 1.5-Derivat in fast reinem Zustande gewonnen, seine Natur aber nicht erkannt worden war.

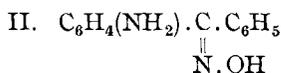
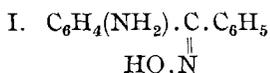
Marburg, Chemisches Institut.

### 307. Jakob Meisenheimer, Otto Senn und Paul Zimmermann: Über die Oxime des *o*-Amino-benzo- und -acetophenons.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 7. Juli 1927.)

Das *o*-Amino-benzophenon-oxim ist in zwei stereoisomeren Formen bekannt; der hochschmelzenden kommt Formel I (*h*-Oxim), der niedriger schmelzenden Formel II (*n*-Oxim) zu. Die Beweisführung<sup>1)</sup> stützt sich

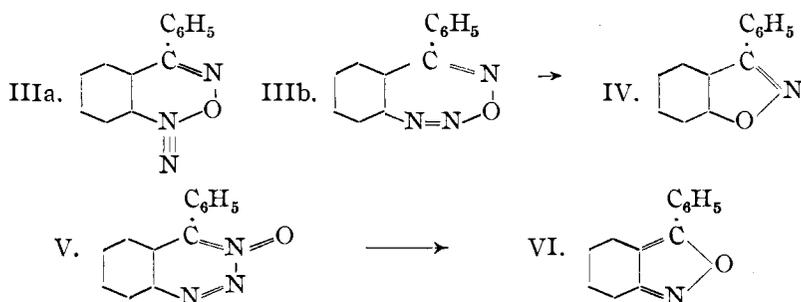


besonders darauf, daß das *h*-Oxim durch Diazotieren und Verkochen in Phenyl-indoxazen (IV) übergeführt wird. Da die zweifelsfreie Festlegung der obigen Konfigurationsformeln gerade in diesem Falle, wo die Produkte der Beckmannschen Umlagerung bei beiden Isomeren bekannt sind (aus dem *h*-Oxim entsteht Anthranilsäure-anilid, aus dem *n*-Oxim Benzenylphenylen-anidin), für die Auffassung über den Verlauf dieser Umlagerung von großer Bedeutung ist, so legen wir Wert darauf, die Frage nach der Raumformel der beiden Oxime noch sicherer zu beantworten; wir haben daher auch das Verhalten des *n*-Oxims, das jetzt nach v. Auwers und Jordan gut zugänglich geworden ist, bei der Diazotierung untersucht.

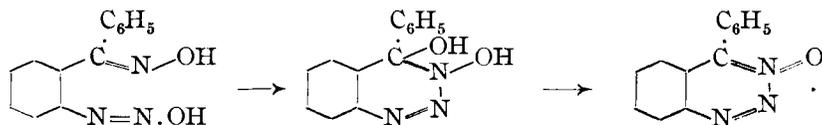
Das *n*-Oxim liefert in salzsaurer Lösung mit salpetriger Säure sofort einen intensiv gelben Niederschlag, der recht beständig ist und sich gut umkrystallisieren läßt. Er stellt nicht, wie man erwarten könnte, ein Diazoniumsalz vor, sondern hat die Zusammensetzung eines inneren Diazo-anhydri-

<sup>1)</sup> F. v. Meyenburg, B. 26, 1657 [1893]; J. Meisenheimer und H. Meis, B. 57, 291 [1924]; K. v. Auwers und O. Jordan, B. 57, 800 [1924].

des,  $C_{13}H_9ON_3$ . Beim Erwärmen mit verd. Salzsäure verwandelt sich diese gelbe Substanz allmählich unter Stickstoff-Entwicklung in ein Öl, das sich als Phenyl-anthranil (VI) erwies. Diazotiert man unter gleichen Bedingungen das *h*-Oxim, so bleibt die Lösung bis auf ganz geringe Mengen sich abscheidenden Harzes zunächst klar, und wenn man nun sofort zum Sieden erhitzt, so erhält man in guter Ausbeute, wie oben schon angegeben, Phenyl-indoxazen. Läßt man dagegen die diazotierte Flüssigkeit stehen, so beginnt nach einigen Minuten die Ausscheidung gelber Flocken, die mit der aus dem *n*-Oxim erhaltenen gelben Substanz  $C_{13}H_9ON_3$  identisch sind. Das *h*-Oxim liefert also ein Diazoniumsalz, das relativ beständig ist und sich nur allmählich unter Chlorwasserstoff-Abspaltung in die gelbe Substanz umwandelt, das Diazoniumsalz aus dem *n*-Oxim geht fast augenblicklich in jene Substanz über. Für letztere kommen drei Formeln in Frage, IIIa, IIIb und V. Davon sind IIIa und b auszuschließen, weil sie den Übergang



in Phenyl-anthranil (VI) nicht zu erklären vermögen; eine von diesen beiden Formeln muß vielmehr als Zwischenglied für die Umwandlung des Diazoniumsalzes des *h*-Oxims in Phenyl-indoxazen (IV) betrachtet werden, dessen Bildung aus III zwanglos durch normale Stickstoff-Abspaltung sich ergibt. Der Ringschluß zu IIIa oder b bei der Diazotierung von I (Aminogruppe und Oxim-Hydroxyl in *syn*-Stellung) erscheint einleuchtend. Für die gelbe Substanz bleibt also nur V. Die Entstehung eines derartigen Gebildes aus dem Diazoniumsalz bzw. dem Diazohydrat des *n*-Oxims (II, *anti*-Stellung von Aminogruppe und Oxim-Hydroxyl) kann man sich folgendermaßen vorstellen:



Auch die intensiv gelbe Farbe ist mit III nicht, mit V gut vereinbar (konjugierte Doppelbindungen; auch 5.6-Benzo-1.2.4-triazin ist tief gelb). Dementsprechend ist die gelbe Substanz als 4.5-Benzo-6-phenyl-1.2.3-triazin-1-oxyd zu bezeichnen.

Von Formel V scheint ein sehr einfacher Weg zu VI hinüber zu leiten; es wird indessen unten beim *o*-Amino-acetophenon-oxim gezeigt werden, daß diese Reaktion nicht in einer einfachen Stickstoff-Abspaltung besteht, sondern über mehrere Zwischenstufen, darunter das *o*-Azido-benzo-phenon, hinweggeht; wir sehen auch in diesem Reaktionsverlauf eine sehr wichtige Stütze für Formel V. Alle unsere Versuche, die Formel des 4.5-

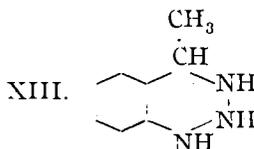
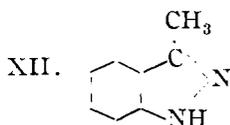
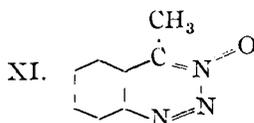
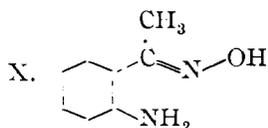


gruppen (VII), als auch unter vorheriger Anlagerung des Enol-Hydroxyls an die Doppelbindung der Oximidogruppe (VIII) vor sich gehen kann (Zwischenprodukt VIII a). Einheitlicher verläuft die Wiederaufspaltung des 7-Rings; sie führt unter allen Umständen (in alkalischer und in salzsaurer Lösung, sowie beim Überhitzen mit Wasser) zum Acyl-*n*-oxim (VIII). Will man nicht mit allen anderen Tatsachen in Konflikt geraten, so bleibt nichts übrig als hier mit K. v. Auwers und O. Jordan eine *trans*-Spaltung des Ringes anzunehmen. Eine solche ist in diesem Falle in der Tat gut möglich, da hier die Bedingung gegeben ist, die früher<sup>6)</sup> als Voraussetzung einer *trans*-Aufspaltung gefordert worden ist, d. h. die Aufspaltung erfolgt an dem Atom, dessen Substituenten bei der Spaltung die räumliche Umkehrung erleiden.

Da ursprünglich mit der Möglichkeit gerechnet wurde, daß die bei der Spaltung des Heptoxidiazin-Ringes auftretenden *n*-Oxim-Derivate nicht das primäre Spaltprodukt seien, sondern aus zunächst entstandenen Abkömmlingen des *h*-Oxims durch Umlagerung hervorgingen, haben wir das Verhalten besonders der *N*-Benzoyl-Derivate gegen verseifende Mittel genau studiert und festgestellt, daß eine nachträgliche Umlagerung bei der Ringspaltung nicht in Frage kommt. Im Gegenteil: Das *N*-Benzoat des *n*-Oxims wird durch stundenlanges Kochen mit verdünnter alkoholischer Natronlauge quantitativ zum *N*-Benzoat des *h*-Oxims umgelagert. Mit konzentrierter alkoholischer Natronlauge tritt normale Verseifung zum *n*-Oxim ein; ebenso wird das *N*-Benzoyl-Derivat des *h*-Oxims durch konzentrierte alkoholische Natronlauge zu fast reinem *h*-Oxim verseift.

Der zweite Teil unserer Untersuchung beschäftigt sich mit dem *o*-Aminoacetophenon-oxim. Da feststeht, daß bei den Acetophenon-oximen, auch wenn sie in *o*-Stellung im Benzolkern einen Substituenten tragen, die *syn*-Methyl-Formen die begünstigten sind<sup>7)</sup>, so war von vornherein zu erwarten, daß das nur in einer Form bekannte *o*-Aminoacetophenon-oxim die Konfiguration X besitzt. Unsere Versuche haben diese Vermutung bestätigt.

K. v. Auwers und G. Allardt<sup>8)</sup> haben gezeigt, daß das genannte Oxim durch Diazotieren und Verkochen in Methyl-anthranil umgewandelt wird. Als Zwischenprodukt tritt dabei eine gelbbraune Substanz auf, die bisher nicht analysiert war. Wir fanden, daß dieses Zwischenprodukt in jeder Hinsicht, nach Zusammensetzung und allen Eigenschaften, dem 4,5-Benzo-



6-phenyl-1,2,3-triazin-1-oxyd aus dem niedrig schmelzenden *o*-Amino-benzophenon-oxim (V) analog ist, und teilen ihm daher die Formel XI zu. Daraus folgt für das Oxim selbst die dem *n*-*o*-Amino-benzophenon-oxim entsprechende Konfiguration, die *syn*-Methyl-Form (X).

<sup>6)</sup> J. Meisenheimer, B. **58**, 1491 [1925].

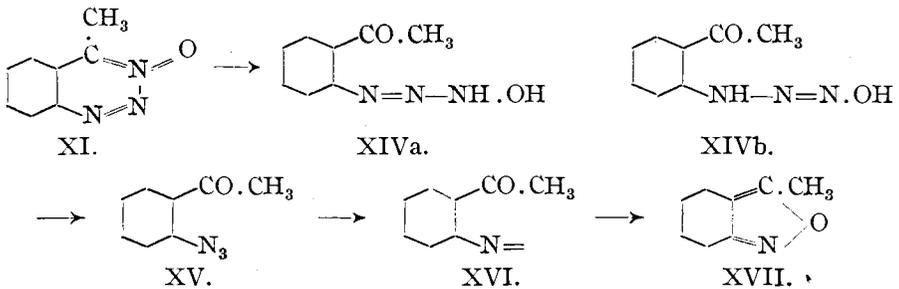
<sup>7)</sup> J. Meisenheimer, P. Zimmermann und U. v. Kummer, A. **446**, 208 [1926].

<sup>8)</sup> B. **57**, 466 [1924].

Wir haben zahlreiche Versuche angestellt, um für die Formel XI sicheres Beweismaterial herbeizuschaffen. Unser Streben ging besonders dahin, durch Reduktion das Sauerstoffatom zu entfernen und so zum 4.5-Benzo-6-methyl-1.2.3-triazin zu gelangen. Die Reduktion ging indessen stets weiter und lieferte, soweit überhaupt definierbare Produkte entstanden, ausschließlich 3-Methyl-indazol (XII). Das Resultat läßt sich leicht so deuten, daß zuerst die im stickstoff-haltigen Kern perhydrierte Verbindung XIII entsteht, die dann unter Ring-Verengung Ammoniak abspaltet. P. Neber<sup>9)</sup> hat kürzlich darauf hingewiesen, daß durchhydrierte 6-Ringe, die zwei Stickstoffatome nebeneinander enthalten, außerordentlich leicht unter Ammoniak-Abspaltung reagieren, und auf diese Weise die Fischersche Indol-Synthese in einleuchtender Weise erklärt. Es ist indessen nicht zu leugnen, daß auch die Formeln IIIa und b (mit CH<sub>3</sub> statt C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) die Bildung des Indazol-Rings gut verständlich erscheinen lassen würden.

Nach dem Vorgange von H. Wieland und L. Semper<sup>10)</sup> war ferner mit der Möglichkeit zu rechnen, daß das Oxyd-Sauerstoffatom mit Phosphorpentachlorid oder eventuell mit Phosphortrichlorid zu eliminieren sei, entsprechend der von den genannten Autoren durchgeführten Umwandlung von Azoxybenzol in Azobenzol, von Furoxanen in Furazane usw. Der Versuch nahm indessen nicht den erwarteten, sondern einen sehr unglatten Verlauf und konnte nicht völlig geklärt werden. Wahrscheinlich tritt der Hauptsache nach zunächst Umlagerung in Azido-acetophenon ein (vergl. unten).

Besseren Aufschluß gab die eingehende Untersuchung des Übergangs des gelbbraunen Diazotierungsproduktes (XI) in Methyl-anthranil. Die Umwandlung geht sehr leicht von statten, schon beim Stehen mit kalter verd. Schwefelsäure oder beim Kochen mit Wasser. Unter diesen milden Bedingungen läßt sich nun ein Zwischenprodukt fassen, welches durch Darstellung eines Dinitrophenyl-hydrazons als Keton gekennzeichnet und als *o*-Azido-acetophenon (XV) erwiesen werden konnte. Der weitere



Übergang des Azido-ketons in das Anthranil unter Abstoßung von zwei Atomen Stickstoff über XVI in XVII bedarf keiner besonderen Erläuterung. Schwieriger zu verstehen erscheint die Umwandlung von XI in XV. Da glückte es schließlich, noch ein weiteres Zwischenprodukt zu isolieren, das auch auf diesen Vorgang einiges Licht wirft: Das Triazin-oxyd (XI) löst sich in wäßriger oder alkoholischer Alkalilauge rasch mit dunkelroter Farbe auf. Säuert man die wäßrige Lösung alsbald an, so erhält man in ausgezeichneter Ausbeute eine rasch erstarrende Fällung von hoher Krystallisationsfähigkeit, die sich von dem Triazin-oxyd in der Zusammensetzung durch den Mehrgehalt von 1 Mol. Wasser unterscheidet. Die Substanz kann nicht gut etwas

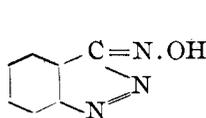
<sup>9)</sup> Chem.-Ztg. 1925, 709.

<sup>10)</sup> A. 358, 45 [1908].

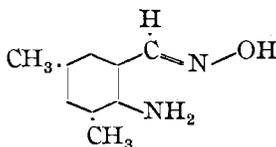
andres sein als [*o*-Aceto-phenyl]-azo-hydroxylamin (XIVa), bzw. das damit tautomere [*o*-Aceto-anilino]-azo-hydroxyd (XIVb). Azo-hydroxylamine sind zuerst von E. Bamberger<sup>11)</sup> beschrieben worden, allerdings nur solche, in denen das Wasserstoffatom neben der Hydroxylgruppe durch einen Kohlenwasserstoff-Rest ersetzt war; später hat L. Wacker<sup>12)</sup> das Anthra-chinon-sulfonsäure-azo-hydroxylamin gefunden, das unserer Substanz am meisten analog ist. Das [*o*-Aceto-phenyl]-azo-hydroxylamin löst sich in Natronlauge sehr leicht mit tiefgelber Farbe und wird durch Säuren unverändert wieder abgeschieden. Beim längeren Stehen trübt sich die alkalische Lösung, indem reines *o*-Azido-acetophenon sich bildet. Dieselbe Umwandlung findet sehr glatt auch in Berührung mit verd. Schwefelsäure statt.

Die Formeln IIIa und b (mit CH<sub>3</sub> statt C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), die man für das Triazin-oxyd zur Not auch noch in Betracht ziehen könnte, sind durchaus nicht imstande, die Entstehung des Azo-hydroxylamins oder des Azido-ketons erklärlich erscheinen zu lassen; ein solches Diazoanhydrid sollte vielmehr beim Verkochen ein Indoxazen liefern.

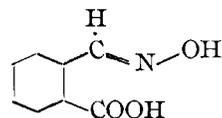
Ein eingehendes Studium der Literatur zeigte, daß die oben besprochenen Reaktionen des *o*-Amino-acetophenon-oxims (mit Ausnahme des Nachweises des Azo-hydroxylamins) nicht ohne Vorbild sind, und zwar finden wir dies Vorbild in dem von E. Bamberger und seinen Schülern<sup>13)</sup> studierten Übergang des *o*-Amino-benzaldoxims in Anthranil. Auch hier entsteht zunächst beim Diazotieren eine schön krystallisierte, gelbbraune Verbindung, die Bamberger allerdings als Indiazon-oxim (XVIII) bezeichnet hat. Zusammensetzung und Eigenschaften (Löslichkeit, Krystallisationsfähigkeit,



XVIII.



XIX.



XX.

Farbe, Übergang in Anthranil über die Azidoverbindung) entsprechen so völlig unserem Phenyl- und Methyl-triazin-oxyd, daß man sich kaum mit dem Gedanken befreunden kann, daß den drei Verbindungen nicht dieselbe Konstitution zukommen soll. Da aber für unsere Substanz eine Formel analog XVIII wegen der Substitution des Kohlenstoffatoms im Heteroring durch die CH<sub>3</sub>- bzw. C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-Gruppe unmöglich ist, so ist die Bambergersche Indiazon-oxim-Formel XVIII in unsere XI (H statt CH<sub>3</sub>) abzuändern. Alle Umsetzungen der Substanz stehen mit dieser Konstitution ebensogut oder besser im Einklang wie mit der Bambergerschen Annahme, so besonders der leichte Übergang in *o*-Azido-benzaldehyd.

Die Bildung der von Bamberger als „Indiazon-oxim“ beschriebenen Verbindung erfolgt beim *o*-Amino-benzaldoxim selbst mit sehr schlechter Ausbeute, beim 3,5-Dimethyl- und 3,6-Dichlor-2-amino-benzaldoxim dagegen sehr glatt. Es müssen also zum mindesten die beiden letzten Oxime die gleiche sterische Konfiguration besitzen, wie das *o*-Amino-acetophenon-oxim, also H und OH in *cis*-Stellung enthalten (XIX). Daraus folgt, daß

<sup>11)</sup> B. **29**, 103 [1896], **30**, 2280 [1897]; A. **316**, 273 [1901].

<sup>12)</sup> B. **35**, 2600 [1902].

<sup>13)</sup> E. Bamberger und E. Demuth, B. **34**, 1330 [1901].

die leichter gewinnbaren und beständigeren bzw. vielfach allein bekannten Formen der aromatischen Aldoxime entgegen der bisherigen Anschauung und in Übereinstimmung mit den neueren Arbeiten<sup>14)</sup> auf diesem Gebiet aromatischen Kern und Hydroxylgruppe in *anti*-Stellung enthalten. Zum gleichen Schluß führt weiterhin das Verhalten des Phthalaldehydsäureoxims: Im Gegensatz zu dem Oxim der *o*-Benzoyl-benzoesäure ist es in freier Form existenzfähig, während die letztgenannte Substanz sich sofort in ihr inneres Anhydrid verwandelt. Dem Oxim der Phthalaldehydsäure muß demnach Formel XX zukommen, wie dies schon von A. Werner angenommen worden ist<sup>15)</sup>.

### Beschreibung der Versuche.

#### I. Über die *o*-Amino-benzophenon-oxime.

Das erforderliche *o*-Amino-benzophenon wurde aus Anthranilsäure über die *p*-Toluolsulfonyl-anthranilsäure nach der von F. Ullmann und H. Bleier<sup>16)</sup> beschrieben und von R. Stoermer und H. Fincke<sup>17)</sup> ergänzten Methode dargestellt. Das Verfahren liefert ein reineres Produkt in bedeutend besserer Ausbeute als das von C. Graebe und F. Ullmann<sup>18)</sup> angegebene.

Das *n*-Oxim bereiteten wir, den Angaben von K. v. Auwers und O. Jordan<sup>19)</sup> folgend, durch Isomerisierung des Gemisches beider stereoisomeren Oxime mit kochender 92-proz. Ameisensäure. Nach unseren Erfahrungen nimmt die Reaktion folgenden Verlauf: Wenn nach 4-stdg. Kochen in überschüssige, stark gekühlte, verdünnte Natronlauge eingegossen wird, so erfolgt zwar eine Ausscheidung in Gestalt eines langsam erstarrenden gelbbraunen Öls, doch beträgt dieses nur  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{3}$  vom Gewicht des angewandten Oxim-Gemisches und besteht nicht, wie angegeben ist, aus dem *N*-Formyl-Derivat des *n*-Oxims. Letzteres kann sich gar nicht abscheiden, da es, wie alle *N*-Acyl-Derivate dieser Oxime, in Natronlauge leicht löslich ist; höchstens könnte das Natriumsalz auskristallisieren. Das *n*-Oxim blieb bei uns stets in der alkalischen Lösung und wurde daraus mit einer Ausbeute von 60—70%, bereits recht rein, durch Kohlensäure ausgefällt.

Der alkali-unlösliche Anteil ließ sich durch Umlösen aus Alkohol leicht reinigen. Lichtgelbe Nadeln vom Schmp. 173—174<sup>0</sup>; leicht löslich in Chloroform und Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol, schwerer in Benzol und fast unlöslich in Äther. Die Substanz ist, wie nach der Gewinnungsart zu erwarten war und die Analyse bestätigte, trotzdem wir den Schmelzpunkt<sup>20)</sup> um 6<sup>0</sup> höher fanden, 4,5-Benzo-3-phenyl-[hept-1.2.6-oxdiazin] (IX, R = H).

0.1492 g Sbst.: 0.4125 g CO<sub>2</sub>, 0.0615 g H<sub>2</sub>O. — 0.1211 g Sbst.: 13.4 ccm trockn. N (13<sup>0</sup>, 732 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub> (222.1). Ber. C 75.64, H 4.54, N 12.61. Gef. C 75.42, H 4.61, N 12.72.

#### Diazotierung des *n*-Oxims zu 4,5-Benzo-6-phenyl-1.2.3-triazin-1-oxyd (V).

Eine Lösung von 1 g *n*-Oxim in wenig Alkohol wird mit 50 ccm 3—4-proz. Salzsäure und mit einer wäßrigen Lösung von 0.35 g Natriumnitrit versetzt. Das durch den Salzsäure-Zusatz in feinen, farblosen Nadelchen ausgefällte Chlorhydrat des Oxims verwandelt sich bei der Nitrit-Zugabe sofort in einen

<sup>14)</sup> O. Brady und G. Bishop, Journ. chem. Soc. London **127**, 1357 [1925]; J. Meisenheimer, P. Zimmermann und U. v. Kummer, A. **446**, 210 [1926].

<sup>15)</sup> Lehrbuch der Stereochemie, Jena 1904, S. 290.

<sup>16)</sup> B. **35**, 4273 [1902].

<sup>17)</sup> B. **42**, 3118 [1909].

<sup>18)</sup> A. **291**, 11 [1896].

<sup>19)</sup> B. **57**, 805 [1924].

<sup>20)</sup> K. v. Auwers, B. **57**, 1729 [1924].

intensiv gelb gefärbten, flockigen Niederschlag (0.9 g). Aus viel siedendem Alkohol umkrystallisiert, schmilzt er unt. Zers. bei 154°. Kanariengelbe, blättrige Krystalle, deren Oberfläche unter der Einwirkung des Tageslichtes ihre Farbe schon in wenigen Stunden über citronengelb nach dunkelorange wechselt. In Chloroform und Eisessig leicht, in Alkohol, Benzol und Aceton ziemlich, in Äther schwer löslich.

0.1306 g Sbst.: 0.3354 g CO<sub>2</sub>, 0.0490 g H<sub>2</sub>O. — 0.0992 g Sbst.: 16.4 ccm trockn. N (14°, 736 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>3</sub> (223.1). Ber. C 69.92, H 4.07, N 18.84. Gef. C 70.06, H 4.20, N 19.04.

Die gelbe Farbe der alkoholischen Lösung schlägt auf Zusatz von Alkali sofort in tieforangefarben um, auf Zusatz von Wasser erfolgt Trübung, mit Kohlensäure fällt aus der wäßrig-alkoholischen Flüssigkeit ein erst hellgelbes, später dunkel werdendes Öl. Reduktionsversuche in saurer Lösung führten zu unerquicklichen, zersetzlichen Sirupen: Die Einwirkung von Phosphorpentachlorid verlief ebenfalls unglatt, als einziges krystallisierbares Produkt ließ sich Benzenyl-phenylen-amidin in geringer Menge fassen.

#### Umwandlung des *n*-Oxims in Phenyl-anthranil.

Nimmt man die Diazotierung des *n*-Oxims in der Wärme vor und läßt nachher auf dem Wasserbade stehen, so geht das zunächst auskrystallisierte Triazin-oxyd unter gelinder Gas-Entwicklung in ein gelbbraunes, schweres Öl über, das nach dem Erkalten von der nur wenig getrübbten gelben Flüssigkeit abfiltriert werden kann. Das Öl läßt sich durch Destillation im Wasserdampf-Strom, in dem es nur mäßig flüchtig ist, reinigen. Aus dem Destillat durch Ausäthern gewonnen und in wenig Alkohol aufgenommen, liefert es beim Versetzen mit einer alkohol. Quecksilberchlorid-Lösung einen grauen, flockigen Niederschlag, der sich bei 175° zu zersetzen beginnt, bei 200° zu einer schwarzen, undurchsichtigen Schmelze zerlaufen ist; aus Aceton krystallisiert er in farblosen, seidigen, dünnen Nadeln vom Schmp. 200°. Die Identität dieser Substanz mit der Quecksilberchlorid-Verbindung des Phenyl-anthranils (Schmp. 200°) wurde durch Mischprobe sichergestellt. Durch gelindes Erwärmen obiger Quecksilberverbindung mit wäßriger Cyankalium-Lösung entstand nahezu reines, bei 49° schmelzendes Phenyl-anthranil; die Mischprobe mit reinem Phenyl-anthranil (52—53°) ergab den Schmp. 51°.

Das wäßrige Filtrat vom rohen Phenyl-anthranil schied beim Abkühlen auf 0° in geringer Menge feine, farblose Nadelchen vom Schmp. 310—315° ab; sie bestanden aus dem Chlorhydrat des Benzenyl-phenylen-amidins<sup>21)</sup> (Schmp. der aus dem Chlorhydrat gewonnenen freien Base nach Umlösen aus Aceton: 285°).

4.587 mg Sbst.: 11.460 mg CO<sub>2</sub>, 2.09 mg H<sub>2</sub>O. — 2.998 mg Sbst.: 0.303 ccm N (19°, 735 mm) — 4.091 mg Sbst.: 0.578 mg Cl. — 0.0324 g Sbst.: 1.42 ccm <sup>1</sup>/<sub>10</sub>-n. AgNO<sub>3</sub>-Lösung.

C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>, HCl (230.6). Ber. C 67.67, H 4.81, N 12.15, Cl 15.38.

Gef. „ 68.16, „ 5.10, „ 11.43, „ 14.13, 15.54.

Bei einem anderen Versuch wurde das *n*-Oxim (2.5 g) nicht durch Alkohol, sondern durch Kochen mit 50 ccm 3—4-proz. Salzsäure in Lösung gebracht. Dabei wurde ein Teil des Oxims zum  $\alpha$ -Amino-benzophenon (0.3 g) abgebaut. Benzenyl-phenylen-amidin bildete sich nicht. Es wurden 1.9 g Öl und daraus 2.8 g Quecksilberverbindung des Phenyl-anthranils erhalten.

<sup>21)</sup> K. Auwers und F. v. Meyenburg, B. **24**, 2386 [1891]; J. Meisenheimer und H. Meis, B. **57**, 291 [1924].

Diazotierung des *h*-Oxims.

Das *h*-Oxim liefert fast quantitativ Phenyl-indoxazen: Aus 0.2 g *h*-Oxim in 10 ccm *n*-Salzsäure wurden durch Diazotieren mit 0.07 g Natriumnitrit unter den von v. Meyenburg<sup>22)</sup> angegebenen Bedingungen 0.17 g Phenyl-indoxazen erhalten; das sind 93% d. Th. Das Indoxazen war sofort fast rein, der Schmelzpunkt lag nur 1–2° unter dem des reinen Produktes, das bei 83–84° schmilzt.

Filtriert man jedoch nach der Nitrit-Zugabe nicht sofort von einer geringen Menge ausgeschiedenen Harzes ab und erhitzt nicht sogleich zum Sieden, sondern überläßt die Reaktionsflüssigkeit (0.2 g *h*-Oxim in 3 ccm *n*-Salzsäure und 0.07 g Natriumnitrit in 1.5 ccm Wasser) sich selbst, so beginnt nach einigen Minuten die Abscheidung gelber Flocken, in ganz ähnlicher Weise wie bei der Diazotierung des *n*-Oxims. Die Identität dieses nach dem Waschen mit Äther bei 154° schmelzenden Niederschlags (0.12 g) mit dem aus dem *n*-Oxim durch Diazotieren erhaltenen Triazin-oxyd wurde durch eingehenden Vergleich der Eigenschaften und Bestimmung des Misch-Schmelzpunkts sichergestellt. Ein Teil des Oxims wird durch Indoxazen-Bildung der Umsetzung zum Triazin-oxyd entzogen; aus der ätherischen, mit Chlorcalcium getrockneten Waschflüssigkeit wurden 0.07 g große Indoxazen-Krystalle gewonnen (Mischprobe). Verdünntere Lösungen begünstigen die Indoxazen-Bildung; 0.2 g *h*-Oxim in 12 ccm *n*-Salzsäure + 0.07 g Natriumnitrit in 1.5 ccm Wasser lieferten nur 0.05 g Phenyl-triazin-oxyd und 0.13 g Phenyl-indoxazen.

Verhalten der *N*-Benzoyl-*o*-amino-benzophenon-oxime gegen Alkali.

Die darüber von K. v. Auwers<sup>23)</sup> gemachten Angaben scheinen auf den ersten Blick einander zum Teil zu widersprechen. Wir haben sie daher nachgeprüft und dabei, in Bestätigung des v. Auwersschen Befunds, recht merkwürdige Verhältnisse festgestellt: Während wäßrige Natronlauge das *n*-Oxim zum *h*-Oxim umlagert, liefert das Benzoylderivat des *n*-Oxims bei 1–8-stdg. Kochen mit heißer, konz., alkoholischer Natriumhydroxyd-Lösung reines *n*-Oxim, das des *h*-Oxims unter gleichen Bedingungen reines *h*-Oxim. Bei 12–24-stdg. Kochen mit 2 Äquivalenten Natriumhydroxyd in verdünnter alkoholischer Lösung bleibt dagegen Benzoyl-*h*-oxim unverändert, das Benzoyl-*n*-oxim wird quantitativ in Benzoyl-*h*-oxim umgelagert. Identifizierung erfolgte in jedem Falle durch Mischproben.

## Aufspaltung der Heptoxidiazine (IX).

a) 4.5-Benzo-3-phenyl-7-methyl-[hept-1.2.6-oxidiazin]<sup>24)</sup> wird schon durch 5 Min. langes Kochen mit konz. Salzsäure bis zum *o*-Aminobenzophenon abgebaut. 2-stdg. Stehen mit konz. Salzsäure ist so gut wie ohne Einfluß, bei 24-stdg. Stehen damit wird die Hälfte in Natronlauge löslich und wird durch Kohlendioxyd daraus als Acetyl-*n*-oxim gefällt, der Rest ist unverändert. Auch beim Überhitzen mit Wasser (0.2 g Oxidiazin mit 30 ccm Wasser 5 Stdn. auf 170–180°) entsteht neben öligen Produkten Acetyl-*n*-oxim, das aus dem Wasser als körniger Niederschlag sich abscheidet.

<sup>22)</sup> B. 26, 1657 [1893]    <sup>23)</sup> B. 57, 807, 1730 [1924].

<sup>24)</sup> vergl. auch K. v. Auwers, B. 29, 1264 [1896], 57, 1729 [1924].

b) 4.5-Benzo-3.7-diphenyl-[hept-1.2.6-oxdiazin]: 0.15 g wurden mit 0.05 g Natriumhydroxyd in 5 ccm Alkohol gekocht. Schon nach 10 Min. blieb die Lösung beim Verdünnen mit Wasser klar. Durch Einleiten von Kohlendioxyd wurde ein flockiger Niederschlag gefällt, der roh bei 185—190°, nach 1-maligem Umlösen aus Alkohol bei 198° schmolz und sich dadurch als fast reines Benzoyl-*n*-oxim erwies (Mischprobe); in der Mutterlauge fanden sich geringe Mengen von Benzoyl-*h*-oxim. Dagegen ergab 4-stdg. Kochen fast nur noch Benzoyl-*h*-oxim, Schmp. 175—176°, neben Spuren des *n*-Derivates.

c) 4.5-Benzo-3-phenyl-[hept-1.2.6-oxdiazin]: Gegen konz. Salzsäure von Zimmer-Temperatur fanden wir dieses Oxidiazin etwas beständiger als v. Auwers<sup>25)</sup>. Während letzterer schon nach 8 Min. völlige Aufspaltung zum Formyl-*n*-oxim beobachtete, hatte bei uns nach 10 Min. die Reaktion noch kaum eingesetzt, und erst nach etwa 3/4 Stdn. war die Ringsprengung vollendet. Verd. alkoholisch-wäßrige Natronlauge verseift beim Kochen in 15 Min., bei gewöhnlicher Temperatur im Laufe eines Tages vollständig zu nahezu reinem *n*-Oxim.

## II. Über das *o*-Amino-acetophenon-oxim.

### 4.5-Benzo-6-methyl-1.2.3-triazin-1-oxyd.

5 g *o*-Amino-acetophenon-oxim werden in 50 ccm warmer *n*-Salzsäure gelöst, durch Einwerfen von Eis gekühlt und eine Lösung von 2.3 g Natriumnitrit langsam dazu gegossen<sup>26)</sup>. Das Chlorhydrat geht allmählich in Lösung, die Flüssigkeit färbt sich gelb, und bald beginnt das Reaktionsprodukt sich als hellgelbes Pulver auszuschcheiden. Nach einigen Minuten wird abgesaugt, gut mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Das gelbe Filtrat trübt sich, auch bei 0°, bald; das gebildete Öl ist Methyl-anthranil. Es kann durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt und durch Überführung in die bei 167° schmelzende Quecksilberchlorid-Verbindung identifiziert werden.

Das Hauptprodukt der Reaktion (4.8 g) krystallisiert aus Alkohol in orangeroten, briefkuvert-artigen Blättern, aus Benzol in derben Krystallen; die Farbe vertieft sich bis dunkelrotbraun, wenn die Krystallisation im Licht erfolgt. Sehr leicht löslich in Eisessig, ziemlich leicht in Chloroform und Aceton, weniger in Alkohol und Benzol, schwer in Äther. Zers.-Pkt. roh 175—180°, rein 185—188°.

0.1489 g Sbst.: 0.3252 g CO<sub>2</sub>, 0.0604 g H<sub>2</sub>O. — 0.1387 g Sbst.: 31.2 ccm trockn. N (20°, 741 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>ON<sub>3</sub> (161.1). Ber. C 59.61, H 4.37, N 26.09. Gef. C 59.58, H 4.53, N 26.15.

Konz. Salz- und Schwefelsäure lösen zu wenig gefärbten Lösungen ohne Gasentwicklung, beim Verdünnen mit Eis fällt aus der salzsauren Lösung das Triazin-oxyd unverändert aus. Stehen mit verd. Säure bewirkt schon in der Kälte Zersetzung. Aus der konz. Chloroform-Lösung fallen beim Sättigen mit Chlorwasserstoffgas rosa gefärbte Kryställchen, die sich beim Absaugen, offenbar unter Chlorwasserstoff-Verlust, in das Ausgangsmaterial zurückverwandeln.

### Reduktion des 4.5-Benzo-6-methyl-1.2.3-triazin-1-oxys.

1. 1 g wird in 15 ccm Eisessig gelöst und bei 20—30° in kleinen Portionen mit Zinkstaub versetzt. Die Farbe verblaßt, ohne völlig zu verschwinden.

<sup>25)</sup> B. 57, 1729 [1924].

<sup>26)</sup> vergl. K. v. Auwers, B. 57, 466 [1924].

Dann wird vom Zinkstaub abfiltriert, zum Filtrat Salmiak und Ammoniak zugegeben und ausgeäthert. Der dunkle Äther-Rückstand (0.9 g) erstarrt allmählich in langen Nadeln, die nach dem Umkrystallisieren aus Wasser bei 112° schmelzen (0.5 g). Als Methyl-indazol charakterisiert durch die Quecksilberchlorid-Verbindung, das in schönen Nadeln krystallisierende Chlorhydrat (Schmp. 177°) und das gelbe Nitrosoderivat (60°).

2. 0.5 g Triazin-oxyd werden mit 30 ccm mäßig verdünnter alkoholischer Schwefelammonium-Lösung im Rohr 3 Stdn. unter öfterem Umschütteln auf 100° erhitzt. Nach Verdünnen mit Wasser nimmt man mit Chloroform auf; die Chloroform-Lösung hinterläßt ein übelriechendes Öl (0.4—0.45 g), aus dem sich mit Pikrinsäure ein Pikrat gewinnen läßt, das nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 196° schmilzt. Ausbeute etwa 30%. Durch Analyse und Herstellung eines Vergleichspräparates wurde es als 3-Methyl-indazol-Pikrat erwiesen. In der Mutterlauge sind noch andere krystallisierbare Pikrate vorhanden, die aber schwefelhaltig sind; auf ihre nähere Untersuchung wurde verzichtet.

3. 1 g Triazin-oxyd wurde in 100 ccm absol. Alkohol gelöst und mit einer mit etwas weniger als der berechneten Menge Natriumäthylat versetzten alkoholischen Lösung von 0.5 g Hydroxylamin-Chlorhydrat 1½ Stdn. gekocht. Nach starkem Einengen fiel auf Wasser-Zusatz ein Öl (0.75 g), das bald erstarrte und nach dem Umlösen aus Benzol bei 106° schmolz. Es wurde durch Mischprobe als *o*-Amino-acetophenon-oxim (109°) erwiesen.

#### Verhalten gegen Phosphorchloride.

Das Triazin-oxyd wurde mit überschüssigem Phosphorpentachlorid unter Zusatz einiger Tropfen Phosphortrichlorid oder auch in Chloroform-Lösung längere Zeit erwärmt. Nach der Zerlegung mit Wasser konnte *o*-Azido-acetophenon durch sein Dinitrophenyl-hydrason als Reaktionsprodukt nachgewiesen werden, daneben entstanden durch weitere Umwandlung des Azido-ketons Methyl-anthranil und noch andere Stoffe, deren Aufklärung nicht gelang.

#### [*o*-Aceto-phenyl]-azo-hydroxylamin (XIVa).

2.5 g Triazin-oxyd werden mit 25 ccm 2-*n*. Natronlauge von 0° übergossen und unter Zugabe von 10 g Eis geschüttelt. Innerhalb 2—3 Min. bildet sich eine tiefrotbraune, klare Lösung. Nun wird sofort mit eiskalter verd. Salzsäure angesäuert; es entsteht eine blaß gelbrote Fällung, die sehr rasch in Nadelchen erstarrt. Die Fällung wird in Äther aufgenommen, wobei ein wenig Harz zurückbleibt. Die rötlichgelbe Lösung wird mit Chlorcalcium getrocknet und im Vakuum eingengt.

Dabei scheidet sich eine geringe Menge eines orangefarbenen Pulvers aus, das aus Alkohol sehr schön krystallisiert und in Natronlauge mit rein gelber Farbe löslich ist. Der Schmelzpunkt liegt zwischen 165° und 170° unter schwacher Zersetzung. Wir haben den Stoff wegen seiner geringen Menge nicht näher untersucht, sondern uns mit der Feststellung begnügt, daß bestimmt nicht zurückgebildetes Triazin-oxyd vorliegt.

Das ätherische Filtrat davon läßt man am besten im Vakuum-Exsiccator über Schwefelsäure abdunsten. Allmählich erscheinen prächtige, blaß hellgelbe Nadeln. Ausbeute 2 g. Zur Reinigung löst man nochmals in kaltem Äther, filtriert von geringen Mengen orangefarbenen Pulvers ab, setzt nun etwas Benzol zu und läßt langsam das Lösungsmittel verdampfen. Zers.-Pkt. 116—117° nach vorherigem Sintern. Das Azo-hydroxylamin löst sich in verd. Natronlauge leicht mit tiefgelber Farbe, etwas weniger leicht in Soda; durch Kohlensäure wird es aus der alkalischen Lösung in Flocken wieder

ausgefällt. Ähnlich wirkt Zugabe einer Chlorammonium-Lösung, doch bleibt die Fällung unvollständig. Mit konz. Schwefelsäure erfolgt Verpuffung unter Schwarzgrünfärbung, mit verd. Schwefelsäure allmähliche, sehr glatte Umwandlung in *o*-Azido-acetophenon. Beim Kochen mit Benzol und anderen organischen Lösungsmitteln (die Löslichkeit ist sehr groß) erfolgt Zersetzung.

3.972 mg Sbst.: 7.860 mg CO<sub>2</sub>, 1.95 mg H<sub>2</sub>O. — 2.608 mg Sbst.: 0.542 ccm N (22°, 729 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub> (179.1). Ber. C 53.66, H 5.06, N 23.46. Gef. C 53.98, H 5.49, N 23.08.

*N*-[*o*-Aceto-phenyl]-*N'*-phenyl-harnstoff,  
C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CO.CH<sub>3</sub>).NH.CO.NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

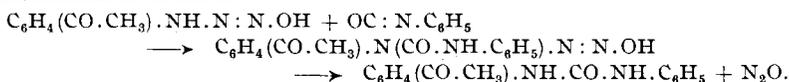
0.5 g obigen Azo-hydroxylamins wurden in wenig absol. Äther gelöst und mit 0.35 g Phenylisocyanat versetzt. Nach einigen Tagen wurde stark eingeengt, die erhaltene Krystall-Abscheidung in Benzol gelöst und von geringen Mengen Diphenyl-harnstoff abfiltriert. Das Filtrat gab nach dem Einengen eine reichliche, gegen 170° unt. Zers. schmelzende Krystallisation, die nun noch wiederholt aus wenig Methylalkohol umgelöst wurde. Die Abscheidung erfolgt bei raschem Abkühlen manchmal zuerst in verfilzten Nadelchen, die sich rasch in derbe, prächtig ausgebildete Krystalle verwandeln. Die Substanz schmilzt, in ein Bad von 170° getaucht, unter stürmischer Zersetzung, wird bei weiterem Erhitzen wieder fest und schmilzt von 215° an von neuem; bei 223° ist sie wieder völlig zu einer braungelben Flüssigkeit geschmolzen. Erhitzt man die Schmelzprobe in normaler Weise unter allmählicher Temperatur-Steigerung, so beobachtet man in der Gegend von 170° nur ein geringfügiges, mit schwacher Gelbfärbung verbundenes Sintern; nachher ist der Verlauf wie oben. Die Analyse ergab, daß das Reaktionsprodukt nicht durch einfache Anlagerung von Phenylisocyanat an das Azo-hydroxylamin entstanden ist, sondern daß außerdem ein Verlust von Stickoxydul eingetreten ist.

4.801 mg Sbst.: 12.530 mg CO<sub>2</sub>, 2.50 mg H<sub>2</sub>O. — 2.642 mg Sbst.: 0.271 ccm N (24°, 727 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (254.2). Ber. C 70.85, H 5.55, N 11.02. Gef. C 71.20, H 5.83, N 11.28.

Die Analyse stimmt also auf den in der Überschrift genannten Harnstoff. In der Tat erwies sich die Substanz als identisch mit einem synthetisch aus *o*-Amino-acetophenon dargestellten Präparat: Vermischt man eine konz. Lösung von *o*-Amino-acetophenon in absol. Äther mit Phenylisocyanat, so erwärmt sich die Lösung, und beim Kühlen erfolgt Krystallisation. Der so gewonnene Stoff krystallisiert aus wenig Methylalkohol in großen, flächenreichen Krystallen und zeigt genau dasselbe Verhalten beim Erhitzen, wie es oben geschildert ist. Auch die Winkelmessung am Goniometer ergab, daß die entsprechenden Winkel je einer Prismenzone im Bereich der Meßgenauigkeit gleich waren.

Die Bildung des [*o*-Aceto-phenyl]-phenyl-harnstoffs steht am besten mit Formel XIV b (vergl. oben) im Einklang; man kann damit den Reaktionsverlauf einfach folgendermaßen formulieren:



*o*-Azido-acetophenon.

0.2 g fein gepulvertes Triazin-oxyd werden mit einigen ccm 2-*n*. Schwefelsäure längere Zeit stehen gelassen. Die Krystalle verwandeln sich allmählich

unter nur sehr geringfügiger Gas-Entwicklung in ein Öl, das man nach etwa 24 Stdn. durch Aufnehmen in Äther sammelt. Man erhält 0.19 g einer leichtflüssigen, gelblichen Substanz, die in Kältemischung eisblumen-artig erstarrt und dann zwischen 20° und 22° schmilzt. Durch Umkrystallisieren aus wenig niedrig siedendem Ligroin steigt der Schmelzpunkt auf 22—22.5°. Schüttelt man die Lösung kurze Zeit mit Tierkohle, so wird sie völlig entfärbt, und auch die nachher beim Einstellen in eine Kältemischung anschließenden Krystalle sind farblos.

Wir haben das Keton nur in Gestalt seines Dinitrophenyl-hydrazons analysiert. Dies wird leicht erhalten, wenn man das Keton in einer heißen, mit einigen Tropfen konz. Salzsäure versetzten, 1-proz., alkoholischen Lösung von Dinitrophenyl-hydrazin auflöst. Augenblicklich fällt das Hydrazon in glänzenden, rotbraunen Blättchen vom Zers.-Pkt. 182—183° aus. Sehr schwer löslich in allen Lösungsmitteln, außer Chloroform.

0.0960 g Sbst.: 0.1723 g CO<sub>2</sub>, 0.0286 g H<sub>2</sub>O. — 0.1350 g Sbst.: 34.4 ccm trockn. N (22.5°, 743 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>4</sub>N<sub>7</sub> (41.2). Ber. C 49.26, H 3.25, N 28.74. Gef. C 48.95, H 3.33, N 28.78.

Das Azido-acetophenon gibt in alkoholischer Lösung eine in verfilzten, weißen Nadelchen krystallisierende Quecksilberchlorid-Verbindung, die bei 100° zu schmelzen beginnt, bei 120° lebhaft Gas entwickelt und wieder zum größten Teil erstarrt, um zwischen 160° und 170° unter Schwärzung vollständig zu schmelzen. Wahrscheinlich tritt dabei Umwandlung in die Quecksilberverbindung des Methyl-anthranils ein; auch schon beim Umkrystallisieren scheint die gleiche Veränderung zu erfolgen.

#### 4.5-Benzo-1.2.3-triazin-1-oxyd (E. Bambergers „Indiazon-oxim“).

Das Verfahren von E. Bamberger und E. Demuth<sup>27)</sup> lieferte uns noch schlechtere Resultate, als die Autoren angeben. Wir arbeiteten in folgender Weise: *o*-Amino-benzaldoxim wird in Portionen von 0.4 g mit 2 ccm konz. Salzsäure innig verrieben und mit weiteren 3 ccm Säure in einen kleinen Erlenmeyer-Kolben gespült. Zu dem farblosen Krystallbrei läßt man unter Schütteln in einer Kältemischung eine Lösung von 0.5 g Natriumnitrit in 1.5 ccm Wasser im Laufe einer Viertelstunde zutropfen. Die Flüssigkeit färbt sich sofort gelb. Sobald alle Nadelchen verschwunden sind und nur noch körniges Chlornatrium zu sehen ist, wird rasch eine übersättigte, auf 0° gekühlte Natriumacetat-Lösung in geringem Überschuß dazugegossen. Aus der sich klärenden Flüssigkeit beginnt nach wenigen Augenblicken das Diazotierungsprodukt sich als gelbes Pulver abzuscheiden.

Das Rohprodukt, 0.2—0.35 g, schmilzt zwischen 90° und 100° unt. Zers. Durch Umkrystallisieren aus Benzol erhöht sich der Schmp. auf 100—115°. Unter dem Mikroskop kann man dann deutlich feine Nadelchen neben derber ausgebildeten Krystallen unterscheiden. Eine Stickstoff-Bestimmung des Krystallgemisches zeigte, daß die Zusammensetzung bereits die erwartete war (gef. N 28.0; für C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>ON<sub>3</sub> ber. N 28.6). Durch 1-maliges Umkrystallisieren aus Alkohol schnell der Schmp. auf 150—152° empor, um bei 158—159° (angegeben ist 160.5°, korr.) konstant zu werden. Die Ausbeute ist sehr schlecht, etwa 15% d. Th. Reduktionsversuche ergaben infolge der geringen zur Verfügung stehenden Materialmengen keine eindeutigen Resultate.

<sup>27)</sup> B. 34, 1331 [1901].