

langjährige Erfahrung gestützten Vorschläge nicht gleich von der Hand weisen, sondern sie einmal mehr oder weniger vollständig praktisch erproben und schliesslich vielleicht durch eine noch besser und leichter an das natürliche System der Elemente sich anschliessende Art des Vortrages ersetzen werde. Dies würde mir selbst nur zur Freude gereichen.

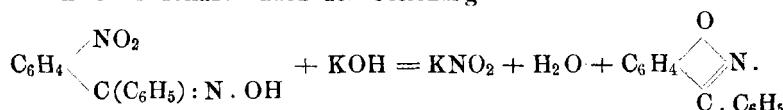
241. Victor Meyer: Ueber die Indoxazengruppe¹⁾.

(Eingegangen am 8. Mai.)

I. Indoxazenbildung aus Nitrokörpern.

In Cathcart's und meinen früheren Mittheilungen über die Indoxazengruppe ist die Thatsache mitgetheilt, dass das Halogen der orthosubstituirten Benzophenonoxime mit grösster Leichtigkeit durch Alkali als Halogenwasserstoff abgespalten wird. Diese Abspaltung vollzieht sich bei den Bromiden leicht, bei den Chloriden langsamer, aber ebenfalls vollständig beim mehrstündigen Kochen; bei den Jodiden so leicht, dass eine fast vollständige Entjodung sogar bei gewöhnlicher Temperatur eintritt. Versucht man, *o*-Monojodbenzophenon bei Zimmertemperatur in stark alkalischer Lösung zu oximiren, so erhält man nach Versuchen des Hrn. Thorp fast nur Phenylindoxazen.

Da es für die Gewinnung gewisser Indoxazene wünschenswerth war, statt von Halogenverbindungen von Nitroderivaten ausgehen zu können, so habe ich Hrn. List veranlasst, das Verhalten des *o*-Nitrobenzophenonoxims gegen Alkali zu prüfen. Das Oxim, aus dem Keton durch salzaures Hydroxylamin bei 120° erhalten, spaltet mit der grössten Leichtigkeit salpetrige Säure ab und liefert Indoxazen nach der Gleichung:



Ueber die Einzelheiten des Versuches sei Folgendes mitgetheilt: Aus dem nach den Angaben von Geigy (diese Berichte 18 b, 2403) hergestellten *o*-Nitrobenzophenon wurde das Oxim durch zweitägiges Erhitzen in der Bombe auf 125° mit salzaurem Hydroxylamin und etwas Alkohol erhalten. Der Inhalt der Bomben wurde in Wasser gegossen, wobei sich ein Oel abschied, das nach wenigen Stunden zu einem Kuchen erstarrte; dieser wurde auf Thon abgepresst. Da immer

¹⁾ Nach Versuchen von O. List, J. Marcusson und W. A. Bone.

noch etwas Keton unverändert geblieben war, wurde der Kuchen mit verdünnter Natronlauge in der Kälte verrieben, wobei das Oxim sich mit rother Farbe löste. Das Keton wurde abfiltrirt, das Oxim durch Kohlensäure oder verdünnte Salzsäure ausgefällt und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Es bildet weisse Nadeln und ist in Alkohol leicht löslich. Beim Behandeln mit concentrirter Salzsäure im Rohr bei 130° spaltet es sich in Keton und Hydroxylamin.

Analyse: Ber. Procente: N 11.57.
Gef. » » 11.63.

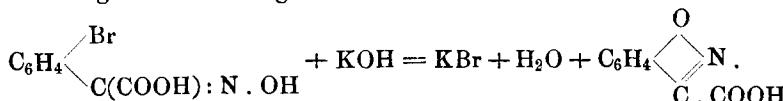
Dieses Oxim wurde nun mit Natriumhydroxyd behandelt auf 1 Mol. Oxim 4 Mol. Natron im fünffachen Gewicht Wasser gelöst. Beim Kochen schied sich nach wenigen Minuten ein rothes Oel ab, welches bald erstarrte. In der alkalischen Lösung waren grosse Mengen von salpetriger Säure nachzuweisen. Das Product wurde aus Alkohol umkristallisiert und ergab schöne Krystalle von reinem Phenylindoxazen.

Analyse des Phenylindoxazens:

Ber. Procente: N 7.18.
Gef. » » 7.36.

II. Versuche, aus orthosubstituierten Benzoylameisensäuren Indoxazencarbonsäure zu erhalten.

Hr. Russanow¹⁾ hatte im vorigen Sommer im hiesigen Laboratorium die überraschende Beobachtung gemacht, dass die Versuche, zu einer Indoxazencarbonsäure und damit zu dem phenylfreien Indoxazen zu gelangen, nur Salicylsäure gaben. Ausgehend vom Oxim der *o*-Brombenzoylameisensäure hoffte er Indoxazencarbonsäure nach folgender Gleichung zu erhalten:



Aus dem Umstande, dass statt ihrer nur Salicylsäure entstand, war zu schliessen, dass das im phenylierten Zustande so ausserordentlich beständige Indoxazen als solches nicht oder wenig beständig sei, und, wenigstens in alkalischen Flüssigkeiten, sogleich in das Nitril der Salicylsäure übergehe:



Diese Umlagerung habe ich im hiesigen Laboratorium nach mehreren Richtungen studiren lassen.

¹⁾ Diese Berichte 25, 3297 ff.

Da Hr. Russanow bei seinen Versuchen freies Alkali angewandt hatte, welches jene eingreifende Umwandlung bewirkte, so schien es von Interesse, das Experiment mit einem milder wirkenden Agens zu wiederholen. Hr. Marcusson unternahm es daher, die Orthobrom-, später die nach den oben mitgetheilten List'schen Beobachtungen noch besser verwendbare *o*-Nitrobenzoylameisensäure in ihr Oxim überzuführen und sie der Einwirkung von kochendem Wasser, Sodalösung und schliesslich von Alkali auszusetzen. Der Versuch bestätigte jene merkwürdige Neigung zur Umlagerung und ergab neue Anzeichen für die Nichtbeständigkeit des nicht substituirten Indoxazens.

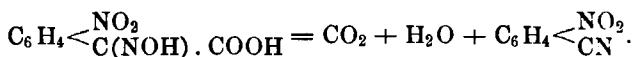
Oxim der *o*-Nitrobenzoylameisensäure.

Das Oxim wurde dargestellt durch zweitägiges Stehenlassen einer wässrigen Lösung der Orthonitrophenylglyoxylsäure mit drei Molekülen salzaurem Hydroxylamin und sechs Molekülen Kali. Beim Ansäuern fiel ein Oel aus, das schnell krystallisierte und sich aus warmem Wasser umkrystallisierte. Die Krystalle zeigten eine schwach braune Färbung, die sich auch durch Behandeln mit Thierkohle nicht entfernen liess.

Analyse: Ber. Procente: N 13.33.
Gef. * * 12.76.

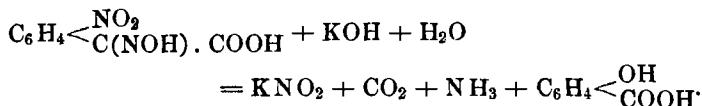
Einwirkung von kochendem Wasser, von Alkalien und von Soda auf das Oxim.

Als das Oxim eine Stunde mit Wasser gekocht wurde, verwandelte es sich glatt in *o*-Nitrobenzonitril, was sich nach folgender Gleichung erklärt:



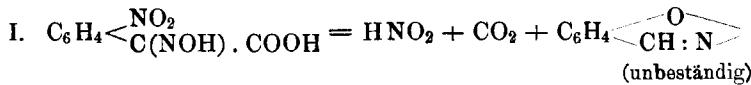
Der so erhaltene Körper schmolz bei 109° C. und erwies sich in allen Eigenschaften mit jenem Nitril identisch.

Mit Alkali gekocht, ging das Oxim glatt in Salicylsäure über, nach der Gleichung:



Da somit das Alkali, wie in Russanow's Versuchen, zugleich verseifend gewirkt hatte, so wurde statt seiner eine Sodalösung angewandt. Beim Kochen des Oxims mit dieser trat eine Umsetzung ein, genau entsprechend derjenigen, welche Hr. Russanow theils beobachtet, theils vorausgesagt hatte: eine Verseifung etwa entstehenden Nitrils konnte jetzt nicht eintreten und also Salicylsäure nicht erhalten werden. Statt ihrer gewann Hr. Marcusson glatt das

Nitril derselben, mit den Eigenschaften, wie sie von Tiemann angegeben worden sind. Diese Substanz charakterisirt man, wenn sie in nur kleinen Mengen vorliegt, am besten durch Ueberführung in ihr, von Hrn. Bone dargestelltes Nitroderivat (s. unten), welches durch Krystallform, Schmelzpunkt und Reaction mit Eisenchlorid leicht erkannt werden kann. Die Umsetzung entspricht den Gleichungen:



Das durch Nitrirung erhaltene Nitrosalicylnitril schmolz bei 189° und glich in jeder Hinsicht dem im Nachstehenden beschriebenen Bone'schen Körper.

Versuche mit *o*-Chlorbenzaldoxim.

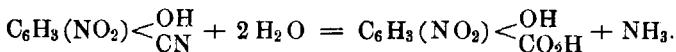
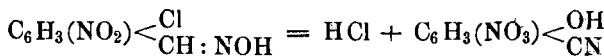
Schon früher theilte ich mit, dass die Indoxazenenreaction überhaupt nur eintritt, wenn das orthosubstituierte Benzoyl mit einem negativen Radicale in Verbindung steht. Während *o*-Brombenzophenon-oxim leicht reagirt, ist es unmöglich, *o*-Brombenzaldoxim in die Reaction zu verwickeln. Das Gleiche constatirte Claus für orthosubstituiertes Acetophenon. Um nun die Reaction dennoch beim Benzaldehyd durchführen zu können und somit, wenn dies überhaupt möglich, zu einem phenylfreien Indoxazen zu gelangen, wurde statt des *o*-Chlorbenzaldoxys selbst dessen Nitroderivat angewandt und dies in Oxim verwandelt. Dass das Chlor bei Gegenwart einer Nitrogruppe abspaltbar sein würde liess sich von vornherein annehmen und wurde in der That bestätigt. Die Versuche wurden von Hrn. Bone auf meine Veranlassung ausgeführt. Die Darstellung des *o*-Chlorbenzaldoxys, seines Nitroderivates und dessen Oxims hatten wir eben bewirkt, als die Abhandlung von Erdmann¹⁾ erschien, welcher für die Gewinnung dieser Körper Vorschriften giebt. Diese letzteren haben auch wir mit Vortheil benutzt. Das Oxim des *o*-Chlornitrobenzaldoxys geht beim Kochen mit Alkali glatt in Nitrosalicylsäure über, welche sowohl in freiem Zustande, als auch in Gestalt des Silbersalzes rein erhalten und analysirt wurde. Der Schmelzpunkt lag bei 222—224° C. (statt 228°), mit Eisenchlorid gab sie eine rothe Farbenreaction. Die Analyse des Silbersalzes ergab:

Ber. Proc.: 37.25.

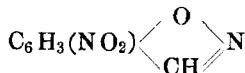
Gef. « 37.84, 37.51.

Demgemäß verhält sich das Oxim genau wie nach Russanow's Versuchen dasjenige der *o*-Brombenzoylameisensäure, indem es nach den Gleichungen reagirt:

¹⁾ Ann. d. Chem. 272, 151.



Da somit Aetzalkali eine zu energisch verlaufende, mit Verseifung verbundene Reaction hervorrief, so haben wir statt dessen kochende Sodalösung angewandt. Hierbei konnte Verseifung nicht eintreten, und war die Bildung von Nitroindoxazin zu erwarten. In der That lieferte das Nitrochlorbenzaldoxim beim Kochen mit Soda keine Nitrosalicylsäure, sondern eine, aus heissem Wasser in schönen, langen gelben Nadeln krystallisirende Substanz vom Schmelzpunkt 190° C., welche mit Eisenchlorid eine schön rothe Färbung gab. Die Analysen lieferten Zahlen, welche zu der Formel des Nitroindoxazins



führen:

Analyse: Ber. Procente: C 51.20, H 2.44, N 17.07.
Gef. » » 50.07, » 2.94, » 17.27.

Allein die Eisenchloridreaction und der Umstand, dass die Substanz in Alkalien löslich ist, legten die Annahme nahe, dass statt des gesuchten Körpers das Nitril der Nitrosalicylsäure, $\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2) \begin{array}{c} \text{CN} \\ \diagup \\ \text{COOH} \end{array}$, vorliege. Das ist in der That der Fall. Da diese Substanz noch nicht bekannt war, haben wir sie zum Vergleiche aus Salicylnitril dargestellt. Für die

Gewinnung von Salicylnitril

lagen bisher mehrere Wege vor¹⁾, allein keiner derselben bietet eine recht bequeme Methode zur Darstellung desselben. Wir haben das folgende Verfahren als zur Gewinnung sehr praktisch gefunden: Salicylaldehyd wird in sein Oxim verwandelt und letzteres mit Essigsäureanhydrid gekocht. Hierbei erhält man zuerst das Acetat des Salicylnitrils, welches durch Verseifen mit 10 procent. Kalilauge leicht die Acetylgruppe abspaltet und in Salicylnitril übergeht. Ueber die beste Ausführung des Versuches hat Hr. Bone Folgendes festgestellt:

Etwa 5 g Salicylaldoxim wurden mit 15 ccm Essigsäureanhydrid 2—3 Stunden am Rückflusskühler auf 140° erhitzt und darauf in das fünffache Volumen Wasser eingegossen. Es scheidet sich dann ein braunes Oel ab, welches von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, vorsichtig mit 10 prozentiger Kalilauge erwärmt wird, bis Alles in Lösung gegangen ist. Darauf säuert man mit verdünnter Schwefelsäure an und

¹⁾ Tiemann, diese Berichte 20, 3082; Victor Meyer, diese Berichte 20, 3289.

extrahirt das sich ausscheidende Oel mit Aether. Nach dem Verdunsten des Aethers tritt bald Krystallisation ein. Das Rohproduct schmilzt bei 94° . Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

Das erhaltene Nitril besitzt die von Tiemann angegebenen Eigenschaften. Zur Nitrierung wurde dasselbe zunächst in rauchender Salpetersäure gelöst und die Lösung sofort in Wasser gegossen. Es schied sich eine gelbe Masse ab, welche nach dem Umrückstalliren aus heissem Wasser schöne, gelbe Tafeln bildet. Der Schmelzpunkt lag bei 175° . Dieser Körper giebt keine Färbung mit Eisenchlorid. Durch die Analyse erwies er sich als Dinitrosalicylnitril.

Analyse: Ber. Procente: N 20.10.

Gef. » » 20.13.

Die Constitution dieses Körpers ergab sich durch seine Verseifbarkeit zu einer Dinitrosalicylsäure, welche bei 171° schmilzt und eine rothe Färbung mit Eisenchlorid giebt. Diese Säure und das Nitril haben die Constitution 1, 2, 3, 5.



Um zu dem gesuchten Mononitroproduct zu gelangen, lösten wir das Salicylnitril in gewöhnlicher conc. Salpetersäure unter Abkühlung auf 15° . Nach einstündigem Stehen wurde in Wasser gegossen und der sich ausscheidende gelbe Körper aus heissem Wasser umkrystallisiert.

Das so erhaltene Nitril erwies sich in allen Eigenschaften identisch mit den oben beschriebenen gelben Nadeln, und so ist denn in der That festgestellt, dass das Aldoxim des o-Chlornitrobenzaldehyds durch Soda in das Nitril der Nitrosalicylsäure übergeht¹⁾.

¹⁾ Dargestellt wurden von Hrn. Bone bei diesem Anlasse noch die Amidoxime des oben beschriebenen Mono- und Dinitrosalicylnitrils. In beiden Fällen erhielt man eine alkoholische Lösung von ca. 0.5 g des Nitrils mit einer ebenfalls alkoholischen Lösung von 0.3 g salzs. Hydroxylamin, die mit Soda schwach alkalisch gemacht war, 4 Stunden auf 80° . Nach dem Abkühlen scheidet sich sehr bald das Amidoxim ab.

Das Mononitrosalicylamidoxim krystallisiert schwierig. Man reinigt es am besten durch Ueberführung in das Hydrochlorid, welches in schwach gelben Tafeln krystallisiert.

Analyse des Hydrochlorids: Ber. Procente: N 18.00.

Gef. » » 18.02.

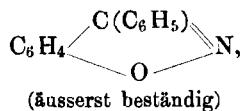
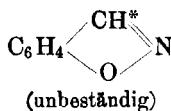
Das Dinitrosalicylamidoxim krystallisiert in orangefarbenen Tafeln vom Schmelzpunkt 204° .

Analyse: Ber. Procente: N 23.21.

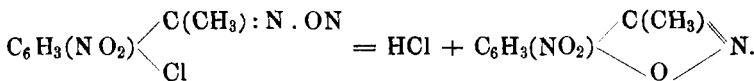
Gef. » » 23.71.

Nach allen diesen Beobachtungen scheint es zweifellos, dass das phenylfreie Indoxazin entweder gar nicht besteht, oder jedenfalls in alkalischen Flüssigkeiten nicht existenzfähig ist. In solchen wird es vielmehr sogleich in das isomere Salicylnitril verwandelt, ebenso wie es im nitrierten Zustande in Form von dessen Nitroderivate erhalten wird.

Da diese mit so ausserordentlicher Leichtigkeit eintretende Umlagerung ohne Zweifel durch die Anwesenheit eines beweglichen (in der Formel mit einem Stern bezeichneten) Wasserstoffatoms bedingt ist:

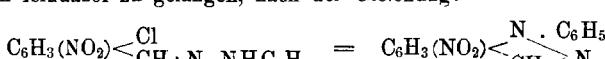


so deutet sich ein einfacher Weg an, um, wenn nicht zum Nitroindoxazin selbst, doch zu den einfachen alkylirten Derivaten desselben zu gelangen, welche aus dem *o*-bromirten Acetophenonoxim und seinem Homologen nicht zu erhalten sind. Das nitrierte *o*-Chloracetophenonoxim wird beim Kochen mit Sodalösung, entsprechend den beschriebenen Versuchen von Bone und Marcusson, ohne Zweifel in Ortho-Nitromethylindoxazin übergehen, gemäss der Gleichung:



Schliesslich sei noch bemerkt, dass durch Versuche von Herrn List ausdrücklich festgestellt worden ist, dass die Indoxazinbildung, welche bei orthosubstituirten Benzophenonoximen so glatt eintritt, in der Meta- und Parareihe gänzlich ausbleibt. Während aus den

Im Anschluss hieran prüfte Hr. Bone auch das Verhalten des Hydrazons des Orthochlornitrobenzaldehyds gegen Alkali, in der Hoffnung, so zu einem Isindazol zu gelangen, nach der Gleichung:



Das noch unbekannte Hydrazon wurde dargestellt, indem der Orthochlornitrobenzaldehyd in wenig Eisessig gelöst und in der Kälte mit der berechneten Menge Phenylhydrazin versetzt wurde. Sofort entstand ein rother Niederschlag, welcher mit verdünnter Essigsäure und Wasser gewaschen und aus Eisessig umkristallisiert wurde. Er bildet schöne rothe Nadeln, die bei 182° schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 15.25.

Gef. » » 15.45.

Bei der Behandlung mit Kali trat vollkommene Zersetzung ein.

Orthoderivaten das Halogen oder die Nitrogruppe mit der grössten Leichtigkeit abgespalten wird, zeigt das Metabrom- und Parabrombenzophenonoxim beim Erhitzen mit Alkalien ganz jene Unangreifbarkeit, welche den aromatischen Halogenverbindungen im Allgemeinen eigen ist. Es gelingt nicht, durch Alkalien Halogen aus denselben abzuspalten.

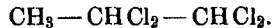
Heidelberg, Universitätslaboratorium.

242. A. D. Herzfelder: Ueber Substitution in der aliphatischen Reihe.

(Eingegangen am 18. Mai.)

Durch das eingehende Studium von 15 Substitutionsvorgängen hatte Victor Meyer in Gemeinschaft mit Kronstein, Franz Müller und Petrenko-Kritschenko nachgewiesen, dass die Bromirung aliphatischer Bromide und die Chlorirung der entsprechenden Chloride bei glattem Verlaufe der Reaction stets so vor sich geht, dass ein Halogenid entsteht, welches die Halogenatome an benachbarten Kohlenstoffatomen enthält. Um diese Regelmässigkeit noch weiter zu prüfen, habe ich auf Veranlassung von Hrn. Prof. V. Meyer weitere Bromirungen und Chlorirungen vorgenommen und hierbei in ganz unerwarteter Weise eine Reaction beobachtet, welche einen von den bisher beobachteten Fällen durchaus abweichenden Verlauf nimmt.

Wie früher gezeigt, entsteht aus Propylenbromid beim Bromiren Tribromhydrin. Da alle Chlorirungen bei den bisherigen Versuchen den Bromirungen vollkommen analog verlaufen waren, so zweifelte ich nicht, dass aus Propylenchlorid Trichlorhydrin entstehen werde. Das ist aber nicht der Fall. Bei Anstellung der Chlorirung unter sehr verschiedenartigen Bedingungen erhielt ich regelmässig ein Chlorid, welches nicht wie Trichlorhydrin bei 158° , sondern vielmehr bei 132° siedet. Die Constitution desselben bestimmte ich mit grosser Wahrscheinlichkeit zu



Diese Beobachtung bildet den ersten und bisher einzigen Fall einer Abweichung von der oben erwähnten Regel. Sie bietet deshalb ein besonderes Interesse, weil sich in diesem einen Falle ein gänzlich verschiedenes Verhalten von Chlor und Brom bei der Substitution zeigt.

Durch Einwirkung von Eisen und Brom auf Chloräthyl erhielten V. Meyer und Petrenko-Kritschenko Bromäthyl und Aethylen-