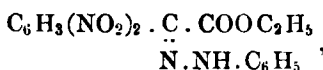


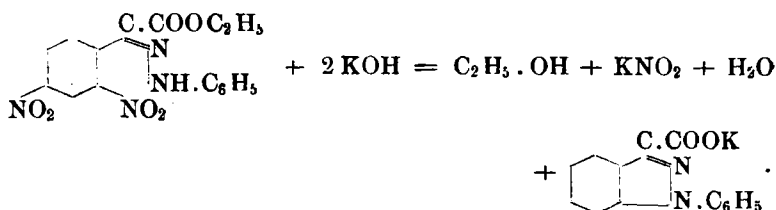
**419. Alf. Werner und Th. Herberger: Ueber Ringschlüsse unter Abspaltung aromatisch gebundener Nitrogruppen.**

(Eingegangen am 6. October.)

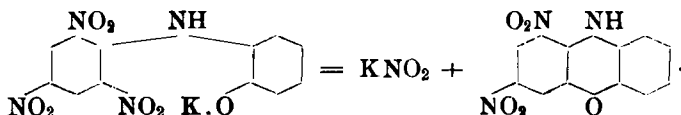
In eigenthümlichem Gegensatz zur festen Bindung der Nitrogruppe im aromatischen Kern, steht deren Fähigkeit, in gewissen Fällen, bei Bildung ringgeschlossener Moleküle, leicht in Form von salpetriger Säure, respective als Alkalinitrit, abgespalten zu werden. V. Meyer<sup>1)</sup> hat die erste dieser Reactionen aufgefunden<sup>2)</sup>; er hat gezeigt, dass die alkoholische Lösung des durch Einwirkung von Diazobenzolsalzlösung auf *o,p*-Dinitrophenylessigester entstehenden Phenylhydrazons des *o,p*-Dinitrophenylglyoxylsäureesters,



mit Alkali eine tiefblaue Färbung erzeugt, die nach einiger Zeit verschwindet und einer gelben Platz macht. Aus der gelben Lösung scheidet sich nach einiger Zeit das gelb gefärbte Kaliumsalz der Nitrophenylisindazolcarbonsäure ab. Die Bildung desselben kann folgendermaassen formulirt werden:



Eine ähnliche Reaction, und zwar bei einer ganz anderen Körperklasse, ist von Turpin<sup>3)</sup> beobachtet worden; aus Pikryl-*o*-amido-phenol entsteht mittels Kali äusserst leicht Dinitrophenoxazin,

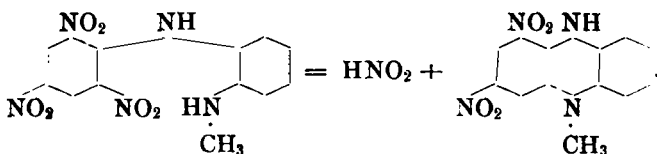


<sup>1)</sup> Die von E. Lellmann und O. Schmidt (diese Berichte 20, 3157) beobachtete Bildung von  $\beta$ -Naphtochinolin aus  $\alpha$ -Nitro- $\beta$ -Naphtylamin, Glycerin und Schwefelsäure erfolgt unter viel energischeren Versuchsbedingungen.

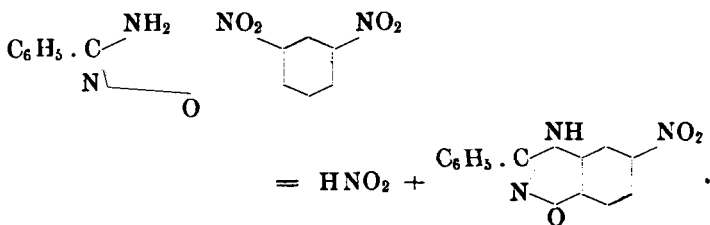
<sup>2)</sup> Diese Berichte 22, 319.

<sup>3)</sup> Turpin, Chem. Soc. 1891, I., 714—725. Diese Berichte Ref. 24, 949.

In gleicher Weise haben F. Kehrmann und J. Messinger<sup>1)</sup> Dihydrophenazin aus Pikryl-*o*-phenylendiamin darstellen können:



Durch eine intensive Farbenreaction des Benzenylamidoxim-dinitrophenyläthers,  $C_6H_5 \cdot C(NH_2) : N \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ , sind wir zur Auffindung eines ebenfalls in den Rahmen der obigen Synthesen passenden Ringschlusses unter Austritt der Nitrogruppe geführt worden. Kocht man den Dinitrophenyläther mit alkoholischem Kali, so färbt sich die Lösung intensiv blau, und ähnliche Färbungen treten mit sämtlichen Dinitrophenyl- und Pikryl-Derivaten aromatischer Amidoxime auf. Durch Zusatz von Säuren verschwindet die blaue Farbe, und aus den hierauf gelb gefärbten Lösungen können gelbe Substanzen isoliert werden, die sich alle durch die Eigenschaft, mit alkoholischem Kali blaue bis violette Lösungen zu geben, auszeichnen. Die Untersuchung dieser Verbindungen hat ergeben, dass sie sich von den ursprünglichen Körpern durch den Mindergehalt der Elemente der salpetrigen Säure unterscheiden; es unterliegt wohl keinem Zweifel, dass ihre Entstehung durch folgende Formulierung wiederzugeben ist.



Der neu gebildete Condensationsring dieser Verbindungen enthält 1 Sauerstoff-, 2 Stickstoff- und 3 Kohlenstoff-Atome, d. h. er ist nach dem Vorschlag von H. v. Pechmann<sup>2)</sup> als Azoxazinring zu bezeichnen.

Um eine Unterscheidung der möglichen ringförmigen Anordnungen dieser sechs Atome im Namen zu ermöglichen, möchte ich vorschlagen, die Bezeichnung Azoxazine durch Zufügen von Zahlen, die die Stellung der Stickstoffatome im Ring angeben, zu ergänzen.

Dabei wären folgende Regeln zu befolgen: 1. Die Stellung des Sauerstoffatoms ist stets mit 1 zu bezeichnen; 2. die Stellung des dem

<sup>1)</sup> Journ. prakt. Chem. 46, 566; diese Berichte 26, 2872.

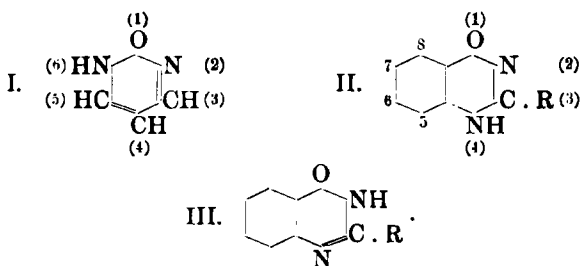
<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 999.

Sauerstoffatom zunächst stehenden Stickstoffatoms wird zuerst geschrieben; wenn beide Stickstoffatome in gleicher Stellung zum Sauerstoff sich befinden, so wird die Stellung des eine Doppelbindung tragenden Stickstoffatoms zuerst angegeben; 3. die Lage von Doppelbindungen wird in bekannter Weise durch  $\Delta$  mit dem Zahlenindex ausgedrückt.

Nach diesen Regeln ergeben sich folgende Bezeichnungen für die 16 möglichen Azoxazinringe.

2.3- $\Delta^{2.4}$ ; 3.4- $\Delta^{2.1}$ ; 2.4- $\Delta^{2.4}$ ; 2.5- $\Delta^{2.4}$ ; 2.6- $\Delta^{2.4}$ ; 3.5- $\Delta^{2.4}$ ;  
 2.3- $\Delta^{2.5}$ ; 3.4- $\Delta^{2.5}$ ; 2.4- $\Delta^{2.5}$ ; 2.5- $\Delta^{2.5}$ ; 2.6- $\Delta^{2.5}$ ; 3.5- $\Delta^{2.5}$ ;  
 2.3- $\Delta^{3.5}$ ; 3.4- $\Delta^{3.5}$ ; 2.4- $\Delta^{3.5}$ ; 2.5- $\Delta^{3.5}$ .

Von P. Henry und v. Pechmann<sup>1)</sup> sind Derivate der Atomcombination I, somit des 2.6- $\Delta^{2.4}$ -Azoxazins, dargestellt worden. In den von uns aufgefundenen Verbindungen ist ein Benzolkern mit einem Azoxazinkern naphthalinartig condensirt: wir haben somit Benzazoxazine und zwar Derivate des 2.4- $\Delta^3$ -Benzazoxazins (II) erhalten:



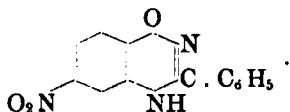
Es liegen Beobachtungen vor, die darauf schliessen lassen, dass einige dieser Verbindungen sehr leicht in solche des 2.4- $\Delta^3$ -Benzazoxazins (III) übergehen, indem verschiedene derselben, in denen das labile Wasserstoffatom vorhanden ist, in zwei verschieden gefärbten Modificationen auftreten, was jedoch nicht mehr der Fall ist, wenn das Imidwasserstoffatom durch weniger bewegliche Gruppen, z. B. Kohlenstoffradicale, ersetzt ist.

Im Folgenden werden die Benzazoxazine, die aus den Dinitrophenyläthern von Benzenylamidoxim, *p*-Tolonylamidoxim, *m*-Nitro- und *p*-Nitro-Benzenylamidoxim gebildet werden, beschrieben. Sie wurden alle in gleicher Weise, durch Erhitzen der Ausgangsproducte mit verdünnter alkoholischer Kalilauge, dargestellt. Die Reaction verläuft bei den Dinitrophenyläthern der substituirten Amidoxime viel glatter, als beim Dinitrophenylbenzenylamidoxim, am leichtesten beim Dinitrophenyl-tolonylamidoxim. Die Farbe der Benzazoxazine variirt von Gelb (beim einfachsten) bis Orange (bei den Nitroderivaten).

<sup>1)</sup> Diese Berichte 26, 999.

Der Wasserstoff der Imidogruppe reagirt nur schwierig; immerhin war es möglich, in der *p*-Tolylreihe eine Carbanilidoverbindung zu erhalten. Um zu untersuchen, in welchen Grenzen die Benzazoxazinbildung auf Amidoxime, die in der Amidogruppe substituiert sind, Anwendung findet, wurden die Dinitrophenyläther des Benzenylanilidoxims,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \end{smallmatrix}$ , der *m*- und *p*-Nitrobenzenylanilidoxime und des Benzenylbenzylamidoxims,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C} \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2 \end{smallmatrix}$ , derselben Behandlung mit alkoholischem Kali unterworfen. Die Lösungen färben sich dabei zunächst dunkelroth und dann gelb; eine Blaufärbung tritt nicht auf. Beim Abkühlen scheiden sich die Azoxazine ab. Die Reaction verläuft viel leichter, als bei den nichtsubstituierten Amidoximen, sodass sehr oft schon bei der Darstellung der Dinitrophenyläther die Azoxazine gebildet werden, wenn man nicht für genügende Kühlung Sorge trägt. Bis auf den vollständig neutralen Charakter, im Gegensatz zur schwach sauren Natur der am Stickstoff nichtsubstituierten Azoxazine, entsprechen sich die Verbindungen in jeglicher Beziehung.

3-Phenyl-6-nitro-2.4- $\Delta^2$ -benzazoxazin,  $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$ ,



Als Ausgangsproduct diente der Dinitrophenyläther des Benzenylanilidoxims, der in früher<sup>1)</sup> angegebener Weise dargestellt wurde. Derselbe wurde mit Alkohol und verdünnter Kalilauge (successiver Zusatz von 2 Mol.-Gew.) am Rückflusskühler gekocht. Die entstandene blaue Flüssigkeit wurde von etwas unverändertem Ausgangsproduct abfiltrirt, angesäuert, der Alkohol verdunstet und die trübe, wässrige Lösung mit Aether ausgezogen. Nach dem Verdunsten des Aethers blieb eine braune, krystallinische Masse zurück, die in Alkohol und Ligroïn schwer, in Chloroform leicht löslich war. Zur Reinigung wurde sie in Chloroform gelöst und durch Ligroïn wieder ausgefällt; hierbei wurde ein citronengelbes Pulver gewonnen, welches aus Chloroform umkrystallisirt wurde. Aus verdünnten Lösungen erhält man rothbraune Prismen, die pleochroitisch sind, aus concentrirten gelbe Prismen und Blättchen in büschelförmigen Krystallaggregaten. Beim Erhitzen färbt sich die Substanz bei 168° dunkelroth und schmilzt bei 173°. Beide Modificationen werden bei Krystallisationen oft neben einander beobachtet.

<sup>1)</sup> A. Werner, diese Berichte 27, 1656.

Rothe Modification: 0.100 g Sbst.: 0.2245 g CO<sub>2</sub>, 0.0250 g H<sub>2</sub>O.  
0.100 g Sbst.: 1417 ccm N (12°, 723 mm).

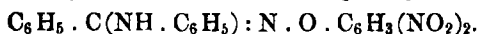
Gelbe Modification: 0.0995 g Sbst.: 0.2225 g CO<sub>2</sub>, 0.0289 g H<sub>2</sub>O.  
0.0700 g Sbst.: 10.5 ccm N (14°, 722 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 61.4, H 3.2, N 16.5.  
Gef. » 61.2, 61.05, » 3.1, 3.09, » 16.6, 16.65.

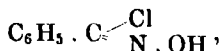
Beide Körper sind somit, da die procentualische Zusammensetzung dieselbe ist, identisch.

Die Ausbeute bei der Darstellung dieses Benzazoxazins ist keine gute; längeres Erhitzen ist bei der Darstellung zu vermeiden.

### Benzenylanilidoxim-dinitrophenyläther,



Das Benzenylanilidoxim ist schon früher von H. Müller<sup>1)</sup> aus Thiobenzanilid und Hydroxylamin erhalten worden. Wir haben dasselbe durch Einwirkung von Anilin auf Benzhydroximsäurechlorid.



dargestellt. Das Benzhydroximsäurechlorid wird in ätherischer Lösung mit der zweifachen molekularen Menge Anilin zusammengebracht. Nach etwa 1/2 Stunde filtrirt man vom gebildeten salzsauren Anilin ab, verjagt den Aether und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um. Man erhält lange weisse Nadeln, die den Schmp. 134–135° zeigen. Zur Darstellung des Dinitrophenyläthers arbeitet man folgendermaassen: Eine absolut alkoholische Lösung von Benzenylanilidoxim wird mit der äquimolekularen Menge Natriumalkoholat vermischt und dazu die concentrirte Lösung des Dinitrochlorbenzols unter guter Kühlung zugegeben. Nach kurzer Zeit scheidet sich eine dicke, gelbe Krystallkruste ab, die man aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält hierbei 2 verschiedene Körper, einen leicht löslichen, gelben und einen schwer löslichen, weissen. Aus heissem Alkohol bildet der erstere lang gestreckte, orangefarbene Prismen vom Schmp. 150°, der letztere lange, quadratische Prismen, die den Schmp. 173° zeigen.

Die gelbe Verbindung ist der erwartete Dinitrophenyläther.

0.1075 g Sbst.: 0.267 g CO<sub>2</sub>, 0.04 g H<sub>2</sub>O.

0.100 g Sbst.: 13.5 ccm N (20°, 722 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 62.4, H 3.8, N 14.8.

Gef. » 62.5, » 4.0, » 14.9.

In der weissen Substanz muss ein Umwandlungsproduct des Dinitrochlorbenzols vorliegen; die Analyse desselben stimmt auf ein Nitrodiäthoxybenzol, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>·NO<sub>2</sub>.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 1669.

0.100 g Sbst.: 0.212 g CO<sub>2</sub>, 0.047 g H<sub>2</sub>O.

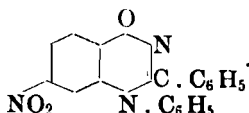
0.100 g Sbst.: 6.3 ccm N (20°, 717 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>N. Ber. C 56.87, H 6.11, N 6.33.

Gef. » 56.90, » 5.32, » 6.8.

Der Untersuchung dieser Verbindung sind wir nicht näher getreten; sonderbar erscheint es, dass der Körper bei der Bildung der übrigen Dinitrophenyläther nicht beobachtet werden konnte.

### 3.4-Diphenyl-6-nitro-2.4-*A*<sup>2</sup>-benzazoxazin,



Der soeben beschriebene Dinitrophenyläther des Benzenylanilidoxims wurde mit alkoholischem Kali erwärmt; die Flüssigkeit färbte sich zunächst unter Lösung desselben intensiv braunroth und wurde nach einiger Zeit wieder heller unter Abscheidung eines gelben krystallinischen Körpers. Aus heissem Chloroform konnte die neue Verbindung in gut ausgebildeten, bernsteingelben, rhombischen Prismen erhalten werden, die den Schmp. 168° besitzen.

0.1876 g Sbst.: 0.474 g CO<sub>2</sub>, 0.066 g H<sub>2</sub>O.

0.100 g Sbst.: 11.8 ccm N (20°, 717 mm).

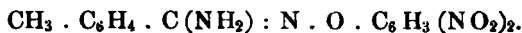
C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 68.7, H 4.2, N 12.65.

Gef. » 68.65, » 4.0, » 12.8.

In der Reactionsflüssigkeit lässt sich Kaliumnitrit in grosser Menge nachweisen; die Abspaltung der salpetrigen Säure geht hier viel glatter und leichter vor sich, als beim einfachen Amidoximderivat.

Blaufärbung tritt, weil das saure Wasserstoffatom durch Phenyl ersetzt ist, nicht auf, verschiedene Modificationen konnten nicht beobachtet werden.

### Dinitrophenyl-*p*-tolenylamidoxim,

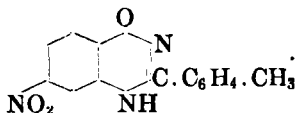


Aequimolekulare Mengen Tolenylamidoxim und Dinitrochlorbenzol werden in absolutem Alkohol gelöst und die Lösungen mit der berechneten Menge Natriumalkoholat unter Kühlung zusammengebracht. Die Flüssigkeit färbt sich tiefroth; nach einiger Zeit wird sie hellgelb und scheidet einen gelben, glänzenden Krystallbrei aus. Der in Alkohol ziemlich schwer lösliche Körper wird aus diesem Lösungsmittel in schwefelgelben, hexagonalen Prismen vom Schmp. 174° erhalten.

0.192 g Sbst.: 16.7 ccm N (17°, 718 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>. Ber. N 17.7. Gef. N 17.83.

3-*p*-Tolyl-6-nitro-2,4-*d*<sup>2</sup>-benzazoxazin,  $C_{14}H_{11}N_3O_3$ .



Der Dinitrophenyläther des Tolenylamidoxims wird mit Alkohol und Kalilauge bis zur Siedetemperatur erwärmt, wobei sich die Lösung dunkel schwarzblau färbt.

Die Reaction geht viel rascher und durchgreifender vor sich, als beim Benzenylamidoximderivat, besonders wenn etwas concentrirtere Kalilauge angewendet wird. Sobald Alles gelöst ist, versetzt man die erkaltete Lösung mit Salzsäure bis zum Farbumschlag in Gelb; es scheidet sich dann ein rothbrauner krystallinischer Körper aus, der abfiltrirt, mit Wasser und Alkohol gewaschen und aus heissem Chloroform umkrystallisirt wird. Man erhält dunkel orangerothe, rhombische Prismen und Tafeln, die bei 185° schmelzen.

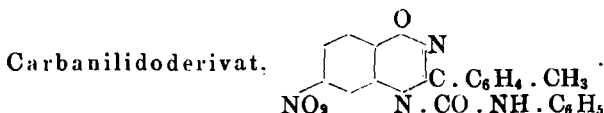
Die Verbindung ist in Alkohol und Aether schwer löslich, sie wird von Chloroform und Aceton dagegen leicht aufgenommen. Mit Kalilauge erhält man eine schwarzblaue Lösung.

0.100 g Sbst.: 0.2297 g  $CO_2$ , 0.0395 g  $H_2O$ .

0.100 g Sbst.: 14.5 ccm N (17°, 718 mm).

$C_{14}H_{11}N_3O_3$ . Ber. C 62.5, H 4.0, N 15.75.

Gef. » 62.6, » 3.9, » 15.85.



2 g Tolylnitrobenzazoxazin wurden mit der berechneten Menge Phenylecyanat mehrere Stunden in einem Reagensglas auf dem Wasserbade erwärmt. Es wurde eine rothbraune Krystallkruste erhalten, die mit kaltem Alkohol und Aether gewaschen und aus heissem, absolutem Alkohol umkrystallisirt wurde. Das Carbanilidoderivat bildet lange, schwefelgelbe, rhombische Nadeln, deren Schmp. bei 270° liegt.

0.100 g Sbst.: 13.6 ccm N (20°, 726 mm).

$C_{21}H_{16}N_4O_4$ . Ber. N 14.4. Gef. N 14.55.

Der Körper ist schwer löslich in Aether, kaltem Alkohol und Aceton, ziemlich leicht löslich in heissem Alkohol.

Dinitrophenyl-*p*-nitrobenzenylamidoxim,  
 $NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(NH_2) : N \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ .

Das *p*-Nitrobenzenylamidoxim wurde aus dem *p*-Nitrobenzhydroximsäurechlorid durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak dargestellt. Aus absolutem Alkohol umkrystallisirt erhielten wir es in nadelförmigen Krystallen vom Schmp. 150°.

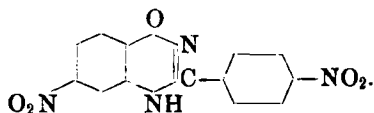
Die Combination des Amidoxims mit dem Dinitrochlorbenzol wurde in der üblichen Weise durchgeführt; man muss für gute Kühlung sorgen, da sonst leicht ein verunreinigtes Product entsteht.

Der als Krystallbrei abgeschiedene Dinitrophenyläther wurde aus heissem absolutem Alkohol in schwach gelb gefärbten, nadelförmigen Krystallen vom Schmp.  $240^{\circ}$  erhalten.

0.100 g Sbst.: 18.6 ccm N ( $20^{\circ}$ , 722 mm).

$C_{13}H_9N_5O_7$ . Ber. N 20.1. Gef. N 20.2.

3-*p*-Nitrophenyl-6-nitro-2.4- $\Delta^2$ -benzazoxazin,



Der oben beschriebene Dinitrophenyläther wurde mit Alkohol und Kalilauge erwärmt. Die resultierende dunkelblaue Lösung wurde filtrirt und angesäuert, wobei sie rothgelb wurde; beim Erkalten schieden sich rothbraune Krystalle ab, die von der Lauge getrennt und durch Ausfällen der heissen Aceton-Lösung mit Wasser und nochmaliges Umkrystallisiren aus Aceton gereinigt wurden.

Die Verbindung bildet dunkelrothe Nadeln; sie hat den Schmp  $126^{\circ}$  und ist in Aether und Alkohol wenig, in heissem Aceton ziemlich leicht löslich.

0.100 g Sbst.: 16.9 ccm N ( $16^{\circ}$ , 723 mm).

0.103 g Sbst.: 0.191 g  $CO_2$ , 0.0240 g  $H_2O$ .

$C_{13}H_8N_4O_5$ . Ber. C 52.09, H 2.6, N 18.6.

Gef. » 51.85, » 2.6, » 18.53.

Dinitrophenyl-*p*-Nitrobenzenylanilidoxim,

$NO_2 \cdot C_6H_4 \cdot C(NH \cdot C_6H_5) : N \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ .

a) *p*-Nitrobenzenylanilidoxim. Eine ätherische Lösung von *p*-Nitrobenzhydroximsäurechlorid wird mit einer ätherischen Lösung von 2 Mol.-Gew. Anilin vermischt. Nach etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde kann man vom salzsauren Anilin abfiltriren; man verdunstet den Aether und krystallisirt den Rückstand aus Alkohol um.

Das Anilidoxim bildet citronengelbe Nadeln vom Schmp.  $183^{\circ}$ .

b) Dinitrophenyläther. Die Combination des Anilidoxims mit dem Dinitrochlorbenzol erfolgte unter guter Kühlung wie in den früheren Fällen. Man muss in stark concentrirter Lösung arbeiten, weil das Reactionsproduct sich sonst nur zum geringeren Theil abscheidet. Der als Krystallbrei erhaltene Dinitrophenyläther wird abgesaugt und aus Alkohol unter Zusatz von Thierkohle umkrystallisirt. Er bildet dunkelorange-rothe Prismen, die schwalbenschwanzartige

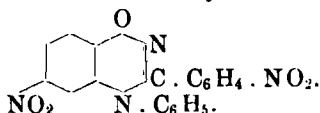


Endabgrenzungen zeigen und Zwillingsriefung in der Längsrichtung aufweisen. Schmp. 177°.

0.100 g Sbst.: 15.3 ccm N (20°, 717 mm).

$C_{19}H_{13}N_5O_7$ . Ber. N 16.6. Gef. N 16.67.

3-*p*-Nitrophenyl-6-Nitro-4-Phenyl-2.4-*d*<sup>2</sup>-Benzazoxazin,



Der soeben beschriebene Dinitrophenyläther wurde in der Wärme mit alkoholischem Kali behandelt, wobei eine dunkelbraune Lösung entstand, aus der sich beim Erkalten ein gelber Körper abschied.

Die erhaltenen Krystalle wurden aus Chloroform umkrystallisiert und in Form orangegelber, hexagonaler Prismen vom Schmp. 182° erhalten.

In Alkohol und Aether sind sie schwer, in Chloroform und Ligroin leichter löslich.

0.100 g Sbst.: 0.2215 g  $\text{CO}_2$ , 0.033 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

0.100 g Sbst.: 13.6 ccm N (20°, 721 mm).

$C_{19}H_{12}N_4O_5$ . Ber. C 60.3, H 3.7, N 14.8.

Gef. » 60.4, » 3.66, » 14.68.

Dinitrophenyl-*m*-Nitrobenzenylamidoxim,

$\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{NH}_2) : \text{N} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2$ .

Das *m*-Nitrobenzenylamidoxim wurde durch Einwirkung von Ammoniak auf *m*-Nitrobenzhydroximsäurechlorid dargestellt. Der Umsatz mit Dinitrochlorbenzol erfolgte wie in den früheren Beispielen.

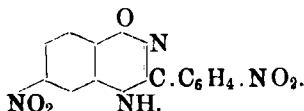
Der entstandene citronengelbe Krystallbrei wurde abfiltriert und aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Daraus scheidet sich der Körper in langen, schwefelgelben, wahrscheinlich quadratischen Prismen vom Schmp. 222°, ab.

0.100 g Sbst.: 18.6 ccm (20°, 717 mm).

$C_{13}H_9N_5O_7$ . Ber. N 20.1. Gef. N 20.5.

Die Verbindung ist schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in Chloroform und heissem Alkohol.

3-*m*-Nitrophenyl-6-Nitro-2.4-*d*<sup>2</sup>-Benzazoxazin,  $C_{13}H_8N_4O_5$ ,



Diese Verbindung ist aus dem soeben beschriebenen Dinitrophenyläther nach der allgemeinen Darstellungsmethode erhalten worden. Durch Krystallisation aus Aceton erhält man orangerothe, rhombische Prismen und Blättchen, die bei 118° schmelzen.

In Alkohol, Aether und Chloroform ist dieses Benzazoxazin fast unlöslich; mit alkoholischem Alkali giebt es eine dunkelblaue Lösung.

0.100 g Sbst.: 0.559 g CO<sub>2</sub>, 0.0225 g H<sub>2</sub>O.

0.100 g Sbst.: 18.2 ccm N (16°, 723 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 52.09, H 2.6, N 20.1.

Gef. » 51.8, » 2.56, » 20.02.

### Dinitrophenyl-*m*-Nitrobenzenylanilidoxim,

NO<sub>2</sub> . C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> . C(NH . C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) : N . O . C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>.

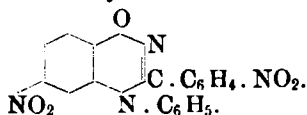
a) Metanitrobenzenylanilidoxim, NO<sub>2</sub> . C<sub>6</sub>H<sub>4</sub> . C(NH . C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) : N . OH. Diese Verbindung wird durch Einwirkung von Anilin auf *m*-Nitrobenzhydroximsäurechlorid in ätherischer Lösung gewonnen. Die Einzelheiten der Darstellung sind dieselben, wie sie sich bei der entsprechenden Paraverbindung angegeben finden. Aus Alkohol krystallisirt, bildet die Verbindung hellgelbe, nadelige Krystalle vom Schmp. 158°.

b) Dinitrophenyläther. Derselbe wird durch Combination des Anilidoxims mit Chlordinitrobenzol erhalten. Aus Eisessig krystallisirt er in citronengelben Blättchen vom Schmp. 162°. Alkohol, Aether und Chloroform lösen ihn nicht oder kaum; von Aceton und Eisessig wird er aufgenommen.

0.100 g Sbst.: 15.4 ccm N (20°, 717 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>N<sub>5</sub>O<sub>7</sub>. Ber. N 16.67. Gef. N 16.72.

### 3-*m*-Nitrophenyl-4-Phenyl-6-Nitro-2.4-*d*<sup>2</sup>-Benzazoxazin,



Das Dinitrophenyl-*m*-Nitrobenzenylamidoxim verwandelt sich beim Erhitzen mit alkoholischem Alkali in diese Verbindung, die sich aus der rothbraunen Lösung beim Erkalten als gelbes Krystallpulver absetzt. Krystallisirt man dasselbe aus Chloroform um, so entstehen gelbe, blättrige Krystallaggregate, die in Alkohol und Aether schwer löslich sind und bei 189° schmelzen.

0.100 g Sbst.: 0.221 g CO<sub>2</sub>, 0.0331 g H<sub>2</sub>O.

0.100 g Sbst.: 13.6 ccm N (20°, 721 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 60.3, H 2.66, N 14.8.

Gef. » 60.27, » 2.7, » 14.68.

### Benzenylbenzylamidoxim, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> . C(NH . CH<sub>2</sub> . C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) : N . OH.

Eine absolut ätherische Lösung von Benzhydroximsäurechlorid wird mit einer ebensolchen der doppelten molekularen Menge von Benzylamin versetzt. Durch die Ausscheidung des salzsauren Benzyl-

amins erstarrt die Flüssigkeit zu einer teigigen Masse. Hierzu wird, um das Benzenylbenzylamidoxim zu extrahiren, eine grössere Quantität trocknen Aethers zugegeben und abfiltrirt. Nach der Verdunstung des Aethers bleibt eine grünlich-weiße Krystallmasse zurück, die man aus Alkohol umkrystallisiren kann. Man erhält weiße Blättchen vom Schmp.  $120^{\circ}$ ; dieselben sind in Alkohol und Aether leicht löslich und stellen das erwartete Benzenylbenzylamidoxim dar.

0.100 g Sbst.: 20.6 ccm N ( $20^{\circ}$ , 721 mm).

$C_{14}H_{11}N_2O$ . Ber. N 22.3. Gef. N 22.32.

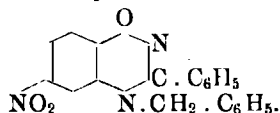
Dinitrophenylbenzenylbenzylamidoxim,  
 $C_6H_5 \cdot C(NH \cdot CH_2 \cdot C_6H_5) : N \cdot O \cdot C_6H_3(NO_2)_2$ .

Vermischt man alkoholische Lösungen der molekularen Mengen des beschriebenen Benzenylbenzylamidoxims, von Chlordinitrobenzol und von Natriumalkoholat, so tritt eine tiefrothe Färbung auf und es scheidet sich nach kurzer Zeit eine gelbe Krystallmasse ab, die abfiltrirt und aus viel Alkohol umkrystallisirt wird. Man erhält lange, büschelig angeordnete, hellgelbe Nadeln vom Schmp.  $130^{\circ}$ , die in Aether, Alkohol und Chloroform löslich sind.

0.100 g Sbst.: 12.9 ccm N ( $20^{\circ}$ , 722 mm).

$C_{20}H_{16}N_4O_5$ . Ber. N 14.11. Gef. N 13.99.

3-Phenyl-4-Benzyl-2.4.4<sup>2</sup>-Benzazoxazin,



Der Dinitrophenyläther des Benzenylbenzylamidoxims wird mit Alkohol und Kalilauge bis zur Siedetemperatur erwärmt.

Die Reaction zeigt dieselben Erscheinungen wie die analoge Anilidoximreaction. Aus der braunrothen Lösung scheidet sich ein gelber krystallinischer Körper aus, den man abfiltrirt. Wird er aus Alkohol umkrystallisirt, so stellt er grünlich-gelbe, lange Nadeln dar, die den Schmp.  $136^{\circ}$  zeigen.

Die Reaction erfolgt noch leichter, als bei den Dinitrophenyläthern der Anilidoxime.

Die Verbindung ist in Aether unlöslich; von Alkohol, Chloroform und Ligroin wird sie leicht aufgenommen.

0.100 g Sbst.: 0.254 g  $CO_2$ , 0.037 g  $H_2O$ .

0.100 g Sbst.: 11.5 ccm ( $20^{\circ}$ , 721 mm).

$C_{20}H_{15}N_3O_3$ . Ber. C 69.5, H 4.15, N 12.2.

Gef. » 69.35, » 4.1, » 12.4.

Zürich, Universitätslaboratorium, October 1899.