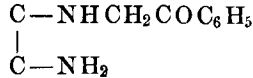


28. Eug. Lellmann und A. Donner:
Ueber Phen- α -phenylpazoxin.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Tübingen.]
 (Eingegangen am 25. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der vorhergehenden Abhandlung ist gezeigt worden, mit welcher Leichtigkeit die Gruppe



unter Wasseraustritt in einen sechsgliedrigen Ring übergeht, und es war zu vermuthen, dass derselbe Vorgang eintreten würde, wenn sich an Stelle der Imidgruppe ein Sauerstoffatom befände. Unsere in dieser Richtung angestellten Versuche ergaben alsbald die Richtigkeit dieser Annahme.

o-Nitrophenolphenacyläther, $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OCH}_2\text{CO C}_6\text{H}_5$.

Möhlau¹⁾, welcher die Phenacyläther des Phenols und des *p*-Nitrophenols durch Erhitzen wässriger Lösungen der betreffenden Kaliumphenolate mit Bromacetophenon dargestellt hat, bemerkt, dass die Versuche zur Erzeugung des *o*-Nitrophenolphenacyläthers an der Verharzung der Substanz gescheitert seien. Wir haben indessen die Bedingungen gefunden, unter denen sich der genannte Körper glatt und in guter Ausbeute, sowohl aus dem Silbersalz, wie aus der Kaliumverbindung des *o*-Nitrophenols bildet.

Eine alkoholische Lösung von Phenacylbromid wurde mit der berechneten Menge des in Alkohol schwer löslichen Silbersalzes des *o*-Nitrophenols versetzt und unter häufigem Umschütteln 2 Tage lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Während dieser Zeit hatte sich reichlich Bromsilber gebildet, während gleichzeitig ein geringer Theil des sehr unbeständigen Silbersalzes unter Abscheidung von metallischem Silber Zersetzung erlitten hatte. Die Flüssigkeit wurde nunmehr auf dem Wasserbade erwärmt, sodann filtrirt und der Rückstand noch mehrmals mit erwärmtem Alkohol ausgelaugt. Aus den Filtraten schieden sich beim Erkalten weisse Nadeln aus, welche, durch Auswaschen mit verdünnter Natronlauge von in sehr geringer Menge vorhandenem *o*-Nitrophenol befreit, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 118° schmolzen und, wie die weitere Untersuchung zeigte, die gesuchte Verbindung darstellten.

Noch bequemer kommt man zum Ziel, wenn man *o*-Nitrophenolkalium und Phenacylbromid innig gemischt im Wasserbade auf 68° erhitzt; die Reaction erfolgt hierbei glatt und ohne Harzbildung. Bedingung für den Erfolg ist indessen, die angegebene Temperatur ein-

¹⁾ Diese Berichte XV, 2498.

zuhalten, da schon eine Erhöhung um wenige Grade eine vollständige Verharzung der Substanz zur Folge haben kann. Man hat folgendermaassen zu verfahren:

Die beiden reagierenden Substanzen werden, im molecularen Verhältnisse innig verrieben, in einen mit Steigrohr versehenen Kolben gebracht und 4 Stunden lang im Wasserbade, welches beständig auf der angegebenen Temperatur auf 68° erhalten wird, erwärmt. Um die Reaction möglichst vollständig vor sich gehen zu lassen, ist es gut, während des Erwärmens den zu einem Kuchen vereinigten Kolbeninhalt ein- bis zweimal aus dem Kolben zu entfernen und im Mörser wieder zu einem feinen Pulver zu zerreiben. Solange die Masse noch warm ist, lässt sie sich leicht glatt vom Boden des Kolbens abheben, und nach vorsichtigem Zerstoßen mit einem Glasstabe aus dem Kolben entfernen, ohne dass die Zertrümmerung desselben erforderlich ist. Nach Beendigung der Reaction wird die nunmehr fast rein weisse Masse abermals zerstoßen, zur Entfernung des entstandenen Bromkaliums zunächst mit Wasser, sodann — um vorhandene Spuren von *o*-Nitrophenol zu entfernen — mit verdünnter Natronlauge ausgelaugt, worauf der nunmehr verbleibende Rückstand aus Alkohol umkrystallisirt wird. Man erhält so den Aether in gut ausgebildeten Nadeln, welche den bereits angeführten Schmelzpunkt zeigen.

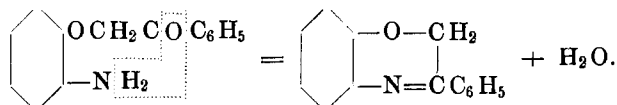
0.335 g lieferten 17.2 ccm Stickstoff bei 21° und 732 mm Druck.

Ber. für C ₁₄ H ₁₁ O ₄ N	Gefunden
N 5.44	5.62 pCt.

Der Aether löst sich in Benzol, Chloroform und Eisessig, schwerer in Aether und Alkohol, kaum in Wasser und concentrirter Salzsäure. Beim Kochen mit concentrirter Natronlauge geht er unter Verseifung mit rother Farbe in Lösung, welche Farbe beim Ansäuern mit Salzsäure unter Abscheidung von *o*-Nitrophenol in Gelb übergeht.

Reduction des *o*-Nitrophenolphenacyläthers.

Der eben beschriebene Niträther geht durch Reduction in das zugehörige Amidderivat, den *o*-Amidophenolphenacyläther über, eine Substanz, die nicht isolirt werden kann, da sie sofort unter Wasserverlust eine neue Base bildet, welche unter Benutzung der Widman'schen Nomenclatur Phen- α -phenylpazoxin heissen möge:



Die Reduction des *o*-Nitrophenolphenacyläthers haben wir wie folgt ausgeführt:

Die fein gepulverte Substanz wurde in eine Lösung von überschüssigem Zinnchlorür in concentrirter Salzsäure eingetragen, die

Mischung unter öfterem Umschütteln 24 Stunden stehen gelassen und hierauf noch eine Stunde lang im Wasserbade erwärmt. Hierbei nahmen die Flüssigkeit, sowie der ungelöst bleibende Theil eine gelbe Farbe an.

Um aus dem Reactionsproducte die entstandene Base zu isoliren, wurde dasselbe in dünnem Strahle und unter beständigem Umrühren in gelbes Schwefelammonium eingetragen, der abgeschiedene Körper auf ein Filter gebracht, durch Auswaschen — zunächst mit Schwefelammonium, sodann mit Wasser — gereinigt und in erwärmtem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schieden sich aus der Lösung concentrisch gruppirte weisse Nadeln aus, welche bei $102-103^{\circ}$ schmolzen.

0.1305 g Substanz lieferten 0.3865 g Kohlendioxyd und 0.0620 g Wasser.
0.2535 g ergaben 15.5 ccm Stickstoff bei 18° und 732 mm Druck.

	Ber. für $C_{14}H_{11}ON$	Gefunden
C	80.38	80.76 pCt.
H	5.26	5.27 »
N	6.69	6.79 »

Das Phen- α -phenylpazoxin löst sich in concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure mit rother Farbe, welche beim Verdünnen in Gelb übergeht. Zusatz grösserer Quantitäten Wasser scheidet die freie Base zum Theil aus der sauren Lösung aus.

Aus der salzsauren Lösung fallen Platinchlorid und Goldchlorid die entsprechenden Doppelverbindungen in Form mikroskopischer Tafeln die Platinverbindung wird durch Wasser zersetzt, lässt sich jedoch aus; bei 100° trocknen, während die Goldverbindung schon durch geringe Temperaturerhöhung zersetzt wird.

Eine Platinbestimmung des Platindoppelsalzes ergab:

0.3005 g Substanz gaben 0.069 g Platin.

	Berechnet	Gefunden
	für $(C_{14}H_{11}ON \cdot HCl)_2PtCl_4$	
Pt	23.50	22.96 pCt.

Auch Kaliumbichromat ruft in der salzsauren Lösung einen gelben, beim Stehen dunkler werdenden Niederschlag hervor, während Zinnchlorür erst nach einiger Zeit eine Ausscheidung bewirkt.

Die Base ist leicht löslich in Benzol, Aether, Chloroform und Mineralsäuren, löslich in Alkohol und Ligroin, schwerer in warmem Wasser, aus welchem sie beim Erkalten in Blättchen krystallisirt.

Beim Erwärmen auf dem Uhrglase schmilzt die Base unter Verbreitung eines angenehmen, orangeartigen Geruches; beim Erhitzen im Röhrchen destillirt sie zum Theil unzersetzt.