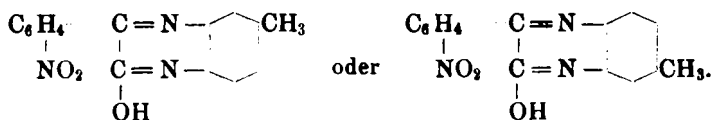


Bei dieser Gelegenheit wurden noch einige, dem obigen verwandte Körper dargestellt.

o-Nitrophenyl-hydroxy-methyl-chinoxalin.

Diese Verbindung wird in ganz analoger Weise erhalten wie der oben erwähnte, nicht methylierte Körper, durch Erwärmen einer wässrigen Lösung von *o*-Nitrobenzoylameisensäure mit der äquimolekularen Menge von Toluylendiaminchlorhydrat und Natriumacetat.

In Folge der unsymmetrischen Constitution des letztgenannten Körpers kann die erhaltene Verbindung eine der beiden folgenden Formeln besitzen:



Gelblich weisse Nadeln. Schmp. 293—294°.

0.1169 g Sbst.: 15.2 ccm N (16°, 745 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_3$. Ber. N 14.94. Gef. 14.90.

o-Nitrophenyl-hydroxy-äthoxy-chinoxalin.

Als Condensationsproduct des Äthoxy-*o*-Phenylendiamins (OC_2H_5 : NH_2 : $\text{NH}_2 = 4:2:1$) mit *o*-Nitrobenzoylameisensäure erhält man einen gelblichen, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslichen Körper, dessen Schmelzpunkt bei 215—216° liegt. Für die Constitution dieses Körpers kommen die analogen Formeln in Betracht wie oben bei dem Nitrophenylhydroxymethylchinoxalin.

0.1003 g Sbst.: 12.2 ccm N (23°, 758 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_4$. Ber. N 13.50. Gef. N 13.63.

Phenyl-hydroxy-chinoxalin.

Äquimolekulare Mengen von Benzoylameisensäure und *o*-Phenylendiaminchlorhydrat werden längere Zeit in wässriger Lösung mit einem Ueberschuss von Natriumacetat auf dem Wasserbade erhitzt. Der erhaltene Niederschlag wurde aus wässrigem, heissen Alkohol umkrystallisirt. Phenylhydroxychinoxalin bildet schwach gelbliche Nadeln, die ziemlich leicht in Aether und Alkohol, leicht in warmer Essigsäure und Natronlauge löslich sind. Schmp. 247°.

0.1214 g Sbst.: 0.3375 g CO_2 , 0.0519 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}$. Ber. C 75.67, H 4.50.

Gef. » 75.83, » 4.75.

Phenyl-hydroxy-äthoxy-chinoxalin.

Äquimolekulare Mengen Benzoylameisensäure und Äthoxy-*o*-Phenylendiamin wurden in wässriger Lösung erhitzt. Die Reaction

tritt rasch ein, auch bei Abwesenheit von Natriumacetat. Der erhaltene Niederschlag wurde aus Alkohol krystallisiert. Es wurden gelbliche Nadeln vom Schmp. 205° erhalten. Phenylhydroxyäthoxychinoxalin löst sich ziemlich schwer in kaltem Alkohol, Aether, Benzol, aber leicht bei Siedetemperatur dieser Lösungsmittel.

o-Aminophenyl-hydroxy-methyl-chinoxalin.

Wird Acetylisatin in essigsaurer Lösung mit *o*-Toluyldiamin-chlorhydrat bei Anwesenheit von Natriumacetat erwärmt, so entsteht ein Gemisch von Acetylmethylindophenazin und *o*-Acetaminophenyl-methylhydroxychinoxalin. Die Trennung beider geschieht durch warme verdünnte Natronlauge, welche nur Letzteres aufnimmt. Durch längeres Erwärmen der alkalischen Lösung wird die Acetylgruppe abgespalten, und man erhält *o*-Aminophenylhydroxymethylchinoxalin, welches durch verdünnte Säuren abgeschieden und aus siedendem Alkohol umkrystallisiert wird. Dunkelgelbe Nadeln, Schmp. 208—209°. Die Lösung in concentrirter Salzsäure giebt mit Aether eine rothe Färbung.

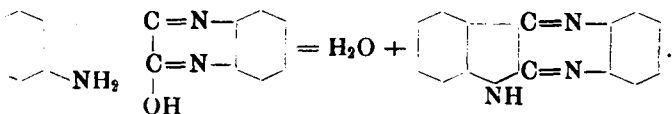
0.1101 g Sbst.: 16.2 ccm N (15°, 738 mm).

C₁₅H₁₃N₃O. Ber. N 16.73. Gef. N 16.68.

II.

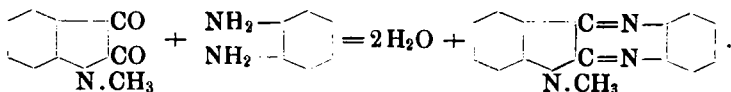
Constitution des Indophenazins und Derivate desselben.

Die Constitution des Indophenazins, welches bekanntlich durch Einwirkung von *o*-Phenylendiamin auf Isatin entsteht, ergibt sich ohne Weiteres aus der leichten Bildung desselben aus *o*-Aminophenylhydroxychinoxalin unter dem Einfluss von siedendem Eisessig:



Diese Schlussfolgerung wird noch durch die folgenden Beobachtungen erhärtet. Durch Methylierung des Indophenazins erhält man ein Methylindophenazin, welches identisch ist mit dem Condensationsproduct von Methyl-*ps*-Isatin mit *o*-Phenylendiamin.

Da bei letzterem Vorgange zwei Molekeln Wasser abgeschieden werden, so kann derselbe nur wie folgt formulirt werden:



In analoger Weise ergab sich die Identität des Benzylirungsproductes des Indophenazins mit dem Condensationsproduct von Benzylisatin (*Benzyl-ps*-Isatin) mit *o*-Phenylendiamin.

Condensation des Methylisatins mit *o*-Phenylendiamin.

Aequimolekulare Mengen von Methyl-*ps*-Isatin und *o*-Phenylendiaminchlorhydrat werden in essigsaurer Lösung bei Anwesenheit von Natriumacetat längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, darauf das Ganze in Wasser gegossen und der erhaltene Niederschlag aus wässrigem Alkohol krystallisirt. Es wurden so gelbliche Krystalle erhalten, deren Schmelzpunkt nach zweimaliger Krystallisation bei 148° lag. Leicht löslich in Benzol, Aether, Chloroform, Essigsäure, etwas schwerer, aber doch leicht, in Alkohol. Concentrirte Salzsäure giebt ein schwer lösliches, orangefarbenes Chlorhydrat.

0.1031 g Sbst.: 16.7 ccm N (20°, 737 mm).

$C_{15}H_{11}N_3$. Ber. N 18.02. Gef. N 17.96.

Im Einklang mit der früher¹⁾ vorgeschlagenen Nomenclatur nennen wir diesen Körper *Pr*-Methylindophenazin. Er ist isomer mit dem *D*₂- oder *D*₃-Methylindophenazin, welches von Hinsberg durch Erhitzen von *o*-Toluyldiamin mit Isatin erhalten wurde und mit dem *N*-Methyl-*ps*-Indophenazin, welches weiter unter beschrieben wird.

Methylierung des Indophenazins.

Aequimolekulare Mengen von Indophenazin, Jodmethyl und Natriumhydrat werden längere Zeit in alkoholischer Lösung auf einem Wasserbade erwärmt. Die Lösung wird darauf mit der mehrfachen Menge Wassers versetzt, der gebildete Niederschlag gut ausgewaschen, in Alkohol gelöst und mit ammoniakalischer Silbernitratlösung versetzt, damit sich das unverändert gebliebene Indophenazin in Form seines Silbersalzes abscheidet, darauf filtrirt und das Filtrat mit viel Wasser versetzt. Methylindophenazin scheidet sich mit gewissen Verunreinigungen aus und wird mehrfach aus verdünnter Essigsäure krystallisirt. Diese Procedur genügte aber nicht zur vollständigen Reinigung des Productes, welches noch um 10° niedriger schmolz als das Condensationsproduct von *m*-Methyl-*p*-Isatin mit *o*-Phenylendiamin. Die Weiterreinigung wird folgendermaassen ausgeführt. Das Product wird in Benzol gelöst und die Lösung mit trockenem Chlorwasserstoff gesättigt, ein Theil des vorher entstandenen Niederschlages wird dabei gelöst. Die Flüssigkeit wird filtrirt; aus dem Filtrat scheiden sich nach längerem Stehen orange gefärbte Nadeln des Chlorhydrats aus; dieselben werden mit Alkohol behandelt, in welchem sie sich mit gelber Farbe lösen. Die alkoholische Lösung wird mit Wasser versetzt und der entstandene Niederschlag nach dem Trocknen aus verdünnter Essigsäure krystallisirt. Die auf diese Weise erhaltenen gelben Krystalle schmolzen bei 147° und besaßen dieselben Eigen-

¹⁾ Diese Berichte 29, 201 [1896].

schaften, wie der durch Condensation von Methylisatin mit *o*-Phenylendiamin gewonnene Körper.

Pr-Benzyl-indophenazin.

Indophenazin wird mit 1 Mol.-Gew. Natriumhydrat und 1 Mol.-Gew. Benzylchlorid in alkoholische Lösung gebracht. Die Reaction geht rasch und ziemlich glatt vor sich. Die erhaltene Lösung wird auf einem Wasserbade abgedampft, der Rest mit warmem Wasser gewaschen und zwei Mal aus Alkohol krystallisirt. Zur vollständigen Reinigung wird das Product in sein Chlorhydrat, analog wie beim Methylindophenazin beschrieben, übergeführt.

Benzylindophenazin bildet schöne, glänzende, gelbe bis orange-gelbe Nadeln, die ziemlich leicht in kaltem Alkohol, sehr leicht in Aether, Benzol, Chloroform und Essigsäure, schwer in conc. Salzsäure und leicht in conc. Schwefelsäure mit braunrother Farbe löslich sind. Schmp. 171.5°.

0.1008 g Sbst.: 12.2 ccm N, $t=21$, $p=750$.

$C_{21}H_{15}N_3$. Ber. 13.59, Gef. N 13.55.

Die

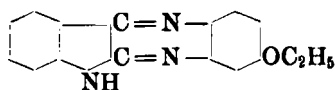
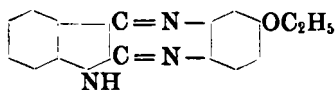
Condensation von Benzylisatin mit *o*-Phenylendiamin geschah ganz analog wie beim Methylisatin beschrieben. Der erhaltene Körper verhält sich in jeder Beziehung identisch wie das Benzylirungsproduct des Indophenazins.

0.1387 g Sbst.: 17.3 ccm. $t=27$, $p=743$.

$C_{21}H_{15}N_3$. Ber. 13.59, Gef. 13.39.

Trennung zweier isomerer Aethoxy-indophenazine.

Isatin, mit Aethoxy-*o*-phenylendiamin in essigsaurer Lösung erwärmt, giebt, wie früher gezeigt wurde¹⁾, einen gelben Körper, der die Zusammensetzung des Aethoxyindophenazins besitzt. Der Theorie nach können sich zwei Isomere — den nachstehenden Formeln entsprechend — bilden:



Es wurde versucht, die Voraussetzung der Theorie experimentell zu beweisen und die Existenz der beiden vorausgesehenen, isomeren Formen zu constatiren. Die Trennung gelang in der That wie folgt: Das unterhalb 200° schmelzende Rohproduct, welches durch Versetzen der bei der Condensation des Isatins mit Aethoxyphenylendiamin erhaltenen Lösung mit Wasser als Niederschlag erhalten wurde, wurde einige Zeit mit Essigsäureanhydrid gekocht. Das auf die gewöhnliche

¹⁾ Diese Berichte 32, 1869 [1899].

Art isolirte Product stellt ein Gemisch von zwei Acetyläthoxyindophenazinen dar. Dasselbe wurde mit Alkohol extrahirt. Ein Theil des Productes löste sich darin leichter auf, ein anderer blieb zurück. Der Letztere schmolz bei 205°, der Erstere bei 165°. Der schwer lösliche Theil wurde mehrmals aus Essigsäure umkrystallisirt, und so endlich ein bei 208° schmelzendes Product erhalten. Dasselbe wurde verseift und aus Essigsäure krystallisirt. Gelbe Nadeln, Schmp. 265°. Wir nennen dieses Isomere α -D-Aethoxyindophenazin.

Der in Alkohol lösliche Theil der Acetylverbindung wurde nochmals aus Alkohol krystallisirt; die zuletzt erhaltenen Krystalle schmolzen dann bei 171°. Nach der Verseifung wurde ein gelber Körper erhalten, der nach mehrmaligen Krystallisationen aus Alkohol bei 230° schmolz. Letzterer erhielt den Namen β -D-Aethoxyindophenazin.

Analyse der α -Verbindung:

0.1154 g Sbst.: 0.0648 g CO₂, 0.3071 g H₂O.

Analyse der β -Verbindung:

0.1008 g Sbst.: 14.33 ccm N (20°, 756 mm).

C₁₆H₁₃N₃O. Ber. C 73.00, H 6.08, N 16.32.

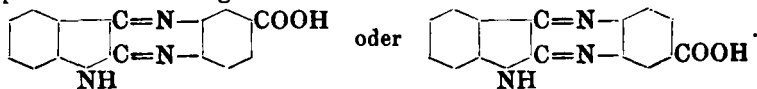
Gef. α : » 72,57, » 6.82.

» β : » — » — » 16.13.

Der Unterschied in dem Verhalten dieser beiden Aethoxyindophenazine ist sehr unbedeutend und tritt hauptsächlich in der Verschiedenheit der Schmelzpunkte und in den verschiedenen Löslichkeitsverhältnissen der Acetylverbindungen zu Tage.

Carbonsäure des Indophenazins.

Dieser Körper wird beim Erwärmen von *o*-Diamidobenzoësäure mit Isatin in essigsaurer Lösung erhalten. Er stellt eine in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer lösliche Verbindung dar und kann infolge dessen nur in Form eines krystallinischen Pulvers erhalten werden. Er löst sich leicht in Alkalien auf, in Uebereinstimmung mit seiner Säurenatur, die ihm durch die Carboxylgruppe verliehen wird. Schmelzpunkt über 300°. Seine Constitution entspricht einer der folgenden Formeln:



0.0880 g Sbst.: 12.2 ccm N (23°, 758 mm).

C₁₅H₉N₃O₃. Ber. N 15.92. Gef. N 15.54.

III. Derivate des *ps*-Indophenazins¹⁾.

N-Methyl-*ps*-Indophenazin.

1.5 g Isatin wurden in Essigsäure gelöst und mit einer entsprechenden Menge *o*-Aminomethylanilin (dargestellt nach dem Ver-

¹⁾ Vergl. diese Berichte 84, 1114 [1901].

fahren von Kehrman und Messinger) versetzt. Die Mischung wurde $\frac{1}{2}$ Stunde zum Sieden erhitzt und hierauf in Wasser gegossen. Die so erhaltene gelbe Flüssigkeit wurde mit Natronlauge neutralisirt und der entstandene orangerothe Niederschlag mehrmals aus heissem wässrigem Alkohol krystallisirt.

N-Methyl-*ps*-Indophenazin bildet rothe, sich leicht in Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform mit rother Farbe lösende Nadeln. Die Farbe dieser Lösungen schlägt auf Zusatz von Säuren in gelb um. Bei genügender Concentration wurden die hierbei sich bildenden Salze in krystallinischer Form erhalten. Bei 110° büsst die freie Base ihren ursprünglichen Glanz ein, ohne an Gewicht zu verlieren. Schmp. $175-176^{\circ}$.

0.1237 g Sbst.: 19.5 ccm N (12° , 746 mm).

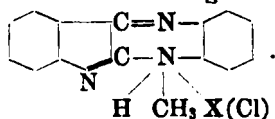
$C_{15}H_{11}N_3$. Ber. N 18.02. Gef. N 17.73.

Das Chlorhydrat des *N*-Methyl-*ps*-Indophenazins, welches durch Einwirkung von Chlorwasserstoff auf die alkoholisch-ätherische Lösung der Base erhalten wurde, bildet ein gelbes, krystallinisches Pulver, welches sich schon bei relativ niedrigen Temperaturen in seine Componenten zerlegt. In Wasser löst es sich mit gelbbrauner Farbe, die auf Zusatz von Säuren rein gelb wird.

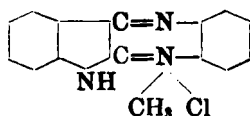
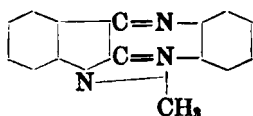
0.1008 g Sbst.: 13.7 ccm N (16° , 719 mm).

$C_{15}H_{12}N_3Cl$. Ber. N 15.58. Gef. N 15.57.

Die Constitution dieses Chlorhydrates, wie überhaupt aller Salze ähnlicher Basen, lässt sich durch die folgende Formel ausdrücken:



Dieses Salz verändert sich beim Acetyliren nicht, was wohl der Fall sein müsste, wenn das Condensationsproduct von Isatin mit *o*-Aminomethylanilin und sein Chlorhydrat die folgenden Formeln besäßen:



N-Phenyl-*ps*-Indophenazin.

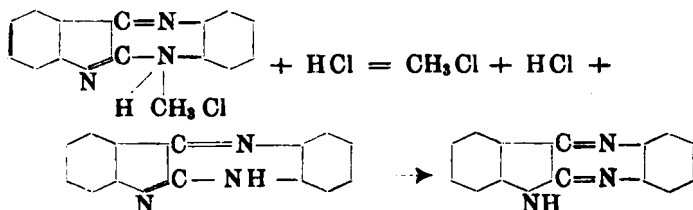
Wird auf ganz ähnliche Weise erhalten, wie die vorhin beschriebene Base, durch Condensation des Isatins mit *o*-Aminodiphenylamin. Es bildet schöne, glänzende Nadeln, welche ihren Glanz beim Erwärmen nicht verlieren. Die sonstigen Eigenschaften stimmen im Allgemeinen mit denen des *N*-Methyl-*ps*-Indophenazins überein. Schmelzpunkt $265-266^{\circ}$.

0.1275 g Sbst.: 15.7 ccm N (16° , 739 mm).

$C_{20}H_{13}N_3$. Ber. N 14.24. Gef. N 13.91.

Spaltung der alkylirten, bzw. alphylierten Derivate des *ps*-Indophenazins.

Concentrirte Mineralsäuren, bei hohen Temperaturen unter Druck angewandt, spalten die erwähnten Derivate in der Weise, dass ein Körper entsteht, der identisch ist mit dem Condensationsproduct des *o*-Phenylendiamins mit Isatin. Der Verlauf dieser Reaction kann durch folgende Gleichung versinnlicht werden :




Es folgt demnach, dass *ps*-Indophenazin bei den bisher beobachteten Verhältnissen in freiem Zustande nicht existiren kann, dass es sich vielmehr im Entstehungsmomente in Indophenazin umwandelt. Letzteres wurde durch den Schmelzpunkt, sein allgemeines Verhalten und den Schmelzpunkt der Acetylverbindung identificirt.

Krakau, im November 1901.

604. Eug. Bamberger u. Ed. Demuth: Ueber die Constitution des Anthranils.

(Eingegangen am 25. November 1901.)

Das Anthranil — bekanntlich das erste Glied in der Reihe der verschiedenen Reductionsproducte des Orthonitrobenzaldehyds — wurde von seinen Entdeckern, Friedländer und Henriques¹⁾, als An-

hydrid der Anthranilsäure betrachtet und demgemäss als C_6H_4  formulirt.

Später machten Friedländer und Schreiber²⁾ darauf aufmerksam, dass es mit gleichem oder vielleicht mit noch grösserem

Recht als Anhydro-Hydroxylaminobenzaldehyd C_6H_4  angesprochen werden kann.

In diesem Sinne aufgefasst, hat das Anthranil seit langem das Interesse des Einen von uns in Anspruch genommen und bereits vor Jahren Versuche über die Reduction des Ortho-

¹⁾ Diese Berichte 15, 2105 [1882].

²⁾ *ibid.* 28, 1332 [1895].