

Niederschlag besteht indessen aus einer Mischung von Methylindoxylsäureestern (Schmelzpunkt unscharf zwischen 90° und 150°). Durch Umkrystallisiren aus wasserfreiem Methylalkohol wurden aus der Mischung zwei Ester erhalten; der eine ist in kaltem Methylalkohol schwerer löslich und schmilzt bei 144—146°.

$C_{11}H_{11}O_3N$. Ber. C 64.4, H 5.4, N 6.8.

Gef. » 64.7, » 5.8, » 6.8.

Der andere ist leicht löslich in Methylalkohol und schmilzt bei etwa 88°. Abgesehen von solchen Unterschieden, haben beide Ester die gleichen Eigenschaften: ihre alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid vorübergehend grün gefärbt ohne Abscheidung eines krystallinischen Niederschlags¹⁾ (Unterschied von Indoxylsäureester und dessen Acylderivaten); sie sind in Alkalilauge leicht löslich, weniger in Sodalösung und verdünnter Salzsäure. Durch Erhitzen mit wasserfreier oder rauchender Schwefelsäure bilden sich orange Lösungen. Beim Erhitzen mit concentrirter Schwefelsäure entsteht anfangs eine schmutzig grüne, dann eine blaue Lösung, beim Verdünnen mit Wasser eine rein grüne Lösung (*N*-Alkyliindigo).

N-Alkyliindoxyl- bzw. Indigo-Derivate erhält man aus den Alkylphenylglycincarbonsäuren auch mit Hilfe der allgemein anwendbaren Condensationsmittel, Aetzalkali oder Essigsäureanhydrid-Natriumacetat. *N*-Alkyl-*O*-Acetyliindoxyle und *N*-Alkyliindoxyle hat Hr. M. Popp dargestellt und wird darüber später berichten. Da die am Stickstoff alkylirten Indigoderivate keine technische Bedeutung haben, so ist eine Collision unserer Arbeiten mit Patentschriften nicht zu erwarten, und wir hoffen die vorstehenden Untersuchungen ungestört fortsetzen zu können.

278. D. Vorländer und B. Drescher: Das krystallisirte Indoxyl.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Halle a/S.]

(Eingegangen am 24. April 1902.)

Das Indoxyl wird seit seiner Entdeckung durch Baumann und Tiemann (1879) und seit der von Baeyer ausgeführten Synthese aus *o*-Nitrophenylpropionsäure (1881) als ein in Wasser lösliches, unbeständiges und leicht verharzendes Oel beschrieben, welches nicht analysirt werden konnte. Wir waren daher überrascht, dass das bräunliche Oel, welches wir durch Kohlendioxyd aus einer alkalischen Indoxyllösung ausgefällt hatten, schon bei Zimmertemperatur zu halb-festen, theilweise krystallinischen Klumpen erstarrte. Dann erhielten

¹⁾ vergl. die vorhergehende Abhandlung.

wir das Indoxyl sogar in schönen, gelben Krystallen¹⁾ durch Zersetzung von Indoxylsäure mit warmem Wasser unter Leuchtgas, Filtriren vom ungelösten Harz und Einstellen der gelben, grün fluorescirenden Lösung in Eiswasser. Der Versuch ist so leicht auszuführen, dass er sich für die Vorlesung eignet; die erforderliche Indoxylsäure wird aus Phenylglycin-*o*-carbonsäure²⁾ und Natriumhydroxyd dargestellt, aus der Indoxylsäurenatronschmelze³⁾ kurz vorher mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt und nach dem Absaugen und Auswaschen sogleich zu dem Versuche verwendet. Das Indoxyl schmilzt bei 85°; es löst sich in Wasser, Alkohol, Aether, Chloroform, Eisessig und Benzol, besonders leicht in Aceton, sehr wenig in Petroläther. Die grüne Fluorescenz der wässrigen Lösung verschwindet auf Zusatz von überschüssiger Kalilauge oder Salzsäure, nicht mit Sodalösung. Es ist im Vacuum kaum destillirbar, verflüchtigt sich jedoch theilweise unzersetzt beim Erhitzen für sich oder mit schwach überhitztem Wasserdampf (105—110°); die Dämpfe riechen fäcalartig. Die gelbe Farbe der Krystalle, die sich durch Umkrystallisiren mit Thierkohle nicht entfernen liess, ist dem Indoxyl eigenthümlich.

Wir haben nun die Substanz analysirt, die seither aus Analysen von Indoxylderivaten gefolgerte Zusammensetzung des Indoxyls bestätigt und durch Molekulargewichtsbestimmungen festgestellt, dass dem Indoxyl die monomolekulare Formel zukommt.

Das krystallisirte Indoxyl wurde im Dunkeln unter Luftabschluss abgesaugt, mit wenig Eiswasser gewaschen, möglichst rasch zerrieben und im trocknen Wasserstoffstrom unter Schütteln in einem U-Rohr von der Feuchtigkeit befreit; das getrocknete Indoxyl ist im Gegensatz zu dem feuchten ziemlich luft- und licht-beständig und im Wasserstoffstrom einige Tage haltbar.

0.2304 g Sbst.: 0.6102 g CO₂, 0.1042 g H₂O. — 0.2515 g Sbst.: 0.6645 g CO₂, 0.1230 g H₂O. — 0.2546 g Sbst.: 23.0 ccm N (9.0°, 762 mm). — 0.1995 g Sbst.: 17.8 ccm N (9.5°, 762 mm).

C₈H₇NO. Ber. C 72.18, H 5.26, N 10.52.

Gef. » 72.24, 72.04, » 5.02, 5.43, » 10.91, 10.76.

0.2261 g Sbst. in 16.96 g Benzol: Gefrierpunktserniedrigung 0.492°.

0.2645 g » » 19.54 g Eisessig: » 0.375°.

Mol.-Gew.: Ber. 133. Gef. 143, 141.

¹⁾ Diese Berichte 34, 1856 [1901].

²⁾ Ueber Darstellung von Phenylglycin-*o*-carbonsäure und Abscheidung derselben als saure Alkalisalze vergl. Badische Anilin- und Soda-Fabrik, D. R.-P. 127178; Chem. Centralblatt 1902 I, 151. — E. Mumme, Diss. Halle 1901.

³⁾ Die Indoxylsäurenatronschmelze ist monatelang haltbar; eine Vorschrift zur Darstellung derselben steht in der Dissertation von B. Drescher, Halle, 1902.