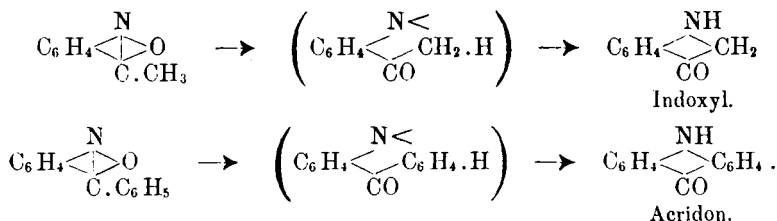


möglich, daß sich beide Prozesse unter Zwischenbildung analoger Molreste abspielen:



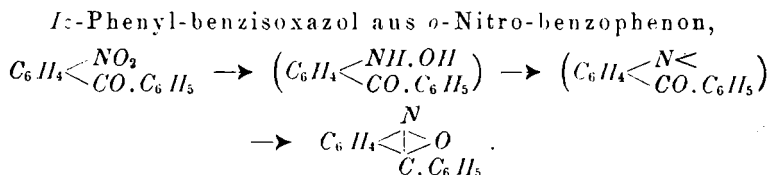
Zürich, Analyt.-chem. Laborat. des Eidgen. Polytechnikums.

255. Eug. Bamberger und Sven Lindberg:
Über *l*-Phenyl-benzisoxazol (*l*-Phenyl-anthranil).

(Eingegangen am 6. April 1909.)

Das vor mehr als 5 Jahren von uns aufgefundene *l*-Phenylbenzisoxazol, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{array}{c} \text{N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \\ \text{C} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$, ist bisher nur beiläufig und mit wenigen

Worten erwähnt worden¹⁾; da es durch die vorangehenden beiden Mitteilungen erheblich an Interesse gewonnen hat, so teilen wir nachstehend die schon früher in Aussicht gestellten experimentellen Einzelheiten aus unserm Arbeitsjournal vom Winter 1903—1904 mit. Das *l*-Phenyl-benzisoxazol kann nach zwei Methoden dargestellt werden: durch Reduktion von *o*-Nitro-benzophenon und durch Oxydation von *o*-Amino-benzophenon; erstere ist die empfehlenswertere Methode.



In die unter Rückfluß fast zum Sieden erhitzte Lösung von 4.4 g *o*-Nitrobenzophenon in 9 g Eisessig werden im Verlauf von 15—20 Min. portionenweis 3 g Stanniol eingetragen — neues erst dann, wenn das alte gelöst ist. Durch zeitweiliges Erhitzen mit der Flamme wird die

¹⁾ Diese Berichte **36**, 1615. 3650 [1903].

Temperatur so reguliert, daß die Reaktion mit nur mäßiger Heftigkeit verläuft. Die sich dunkel färbende Lösung wird nach Verbrauch des gesamten Metalls zunächst unter Kühlung mit konzentrierter Natronlauge, zum Schluß mit Sodalösung neutralisiert, dann abgesaugt und der Rückstand erschöpfend mit Äther ausgezogen. Das ätherische Extrakt hinterläßt 3.5 g annähernd reines *l*-Phenylbenzisoxazol in Form harter, gelber, glänzender Prismen, die nach einmaliger Krystallisation aus kochendem Petroläther konstant bei 52–53° (Vorbild 41°) schmelzen¹⁾. Den schon früher angegebenen Eigenschaften ist noch Folgendes hinzuzufügen: Das Phenylanthranil ist mit Wasserdampf — wenn auch ziemlich langsam — flüchtig, erteilt ihm einen charakteristischen, aber nicht sehr intensiven Geruch und gibt, im Schmelzröhrchen stark erhitzt, ein aus haarfeinen, netzartig durcheinander gewachsenen Nadeln bestehendes, sehr hoch schmelzendes Sublimat, welches, wie jetzt festgestellt²⁾ ist, aus Acridon besteht.

l-Phenylbenzisoxazol ist in Wasser nicht merkbar, in den übrigen Medien schon in der Kälte sehr leicht, in Ligroin leicht löslich; nur Petroläther löst es bei gewöhnlicher Temperatur recht schwer auf.

Seine alkoholische Lösung scheidet auf Zusatz alkoholischer Pikrinsäure ein schwer lösliches Additionsprodukt in Form gelber, seideglänzender Nadeln ab; Hr. Dr. Elger hat die analoge Eigenschaft zuerst beim Anthranil selbst aufgefunden. Auch *l*-*p*-Tolylbenzisoxazol und Benzisothiazol³⁾ zeigen diese Erscheinung, während sie beim *Bz*-Chlorbenzisoxazol, bei der Anthroxansäure und ihrem Aldehyd nicht zu beobachten ist.

Beim Mischen alkoholischer Lösungen von Phenylanthranil und Sublimat fällt das Quecksilberdoppelsalz, die Flüssigkeit in einen Kry stallbrei verwandelnd, in weißen, seideglänzenden Nadeln aus.

0.1526 g Sbst.: 0.4473 g CO₂, 0.067 g H₂O.

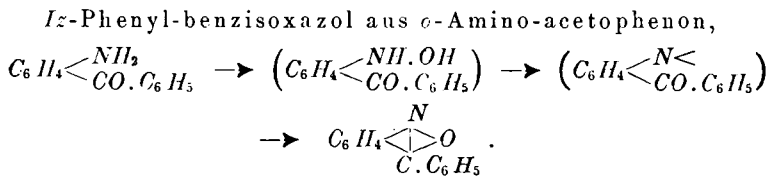
C₁₃H₉NO. Ber. C 80.00, H 4.62.

Gef. » 79.94, » 4.88.

¹⁾ Nach zweimonatlichem Aufbewahren war der Schmp. des Analysenpräparats um etwa 1–1½° gestiegen; einmaliges Umkrystallisieren aus heißem Ligroin brachte ihn wieder auf 52–53°.

²⁾ S. Kliegl, diese Berichte **42**, 591 [1909]. Ich konnte die Untersuchung dieses Sublimats damals (Anfang 1904) nicht ausführen, weil ich alle meine Arbeiten für Jahre lang plötzlich abbrechen mußte, sonst wäre die Umlagerung des *l*-Phenylanthranils in Acridon wohl schon vor 5 Jahren entdeckt worden. Siehe auch die Nachschrift zur voranstehenden Mitteilung.

³⁾ Gabriel und Posner, diese Berichte **28**, 1028 [1895].



1 g *o*-Aminobenzophenon wurde mit 11.4 ccm schwefelsaurer Sulfomonopersäurelösung übergossen, wobei es sich für einen Moment vollständig löste, um gleich darauf als Sulfat wieder auszukristallisieren. Letzteres wurde durch Zusatz von 20 ccm Wasser zerlegt und die suspendierte Base erst bei Zimmertemperatur 7 Stunden geschüttelt, dann noch 2 Tage bei der nämlichen Temperatur stehen gelassen. Das sich allmählich dunkelbraun färbende Reaktionsprodukt ergab ein Ätherextrakt, das — getrocknet und vom Lösungsmittel befreit — ein dunkelbraunes, zähflüssiges, beim Reiben und bei niederer Temperatur zum Teil erstarrendes Öl im Gewicht von 0.95 g hinterließ. Nachdem es in heißem Petroläther unter Zusatz von Tierkohle gelöst war, schieden sich beim Erkalten 0.45 g Krystalle aus, welche offensichtlich nicht homogen waren und leicht in das Hauptprodukt — große, hellgelbe Prismen von Phenylanthranil (0.4 g, Schmp. 50°) — und 0.05 g unverändertes Aminobenzophenon zerlegt werden konnten. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus siedendem Petroläther war das Phenylanthranil analysenrein und schmolz genau wie ein aus *o*-Nitrobenzophenon hergestelltes Präparat und wie eine Mischung beider.

0.0858 g Subst.: 5.8 ccm N (20°, 721 mm).

$\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NO}$. Ber. N 7.18. Gef. N 7.32.

Mit neutraler Sulfomonopersäurelösung konnte die Oxydation des *o*-Aminobenzophenons zum *Iz*-Phenylbenzisoxazol nicht bewerkstelligt werden.

Zürich, Analyt.-chem. Laborat. des Eidgen. Polytechnikums.

256. Frédéric Reverdin und A. de Luc: Die Nitrierung der *p*-Diäthylamino-benzoesäure.

(Eingegangen am 30. April 1909.)

Bei unseren früheren Untersuchungen¹⁾ über die Nitrierung der *p*-Dimethylamino-benzoesäure und ihres Methylesters haben wir eine Mononitroverbindung erhalten, die einer weiteren Nitrierung nicht fähig war, ohne daß die eine der beiden an Stickstoff

¹⁾ F. Reverdin und Delétra, diese Berichte **39**, 971 [1906]; F. Reverdin, *ibid.* **40**, 2442 [1907]; F. Reverdin und A. de Luc, *ibid.* **41**, 501 [1908].