

# Über einige Derivate des Phenylindoxazens

(I. Mittheilung)

von

**Paul Cohn.**

Aus dem chemischen Laboratorium des Prof. Dr. Ed. Lippmann an der  
k. k. Universität in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. November 1894.)

Durch Cathcart und Victor Meyer's<sup>1</sup> Mittheilungen über die Indoxazenbildung ist die Thatsache bekannt geworden, dass das Halogen der orthosubstituirten Benzophenonoxime mit der grössten Leichtigkeit durch Alkali als Halogenwasserstoff abgespalten wird.

Diese Abspaltung vollzieht sich bei den Bromiden<sup>2</sup> leicht, bei den Chloriden langsamer, aber ebenfalls vollständig beim mehrstündigen Kochen, bei den Jodiden so leicht, dass eine fast vollständige Entjodung<sup>3</sup> sogar bei gewöhnlicher Temperatur eintritt. Es ist ferner durch V. Meyer und List<sup>4</sup> festgestellt worden, dass auch *o*-Nitrobenzophenonoxim beim Behandeln mit Alkali salpetrige Säure abspaltet und Indoxazen liefert.

In der Meta- und Parareihe dagegen bleibt die Indoxazenbildung gänzlich aus und zeigen die entsprechenden Oxime

---

<sup>1</sup> Berl. Ber. XXV., S. 1498, 3291.

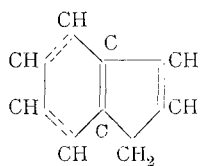
<sup>2</sup> Verfahren zur Darstellung von Phenylindoxazen aus *o*-Brombenzophenonoxim mit alkohol. Kali. Deutsches Reichs-Patent Nr. 65826, vom 6. März 1892, Kl. 22, Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning, Höchst a. M.

<sup>3</sup> Frank Hall Thorp, Über die Oxime der ortho-substituirten Benzophenone. Inauguraldissertation, Heidelberg 1893.

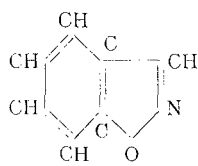
<sup>4</sup> Berl. Ber. XXVI, 1256, 2451.

beim Erhitzen mit Alkali ganz jene Unangreifbarkeit, welche den aromatischen Halogenverbindungen im allgemeinen eigen ist.<sup>1</sup>

Das Phenylindoxazen ist ein Körper von hervorragender Krystallisationsfähigkeit, der sich in grossen, schneeweissen Krystallen abscheidet, zwischen 83 und 84° Celsius schmilzt,<sup>2</sup> sowie in Säuren und Basen unlöslich ist. Die nicht basische Eigenschaft dieser Verbindung ist aus der Structur-Formel leicht zu erklären, indem der Stickstoff einerseits mit einem Atom Sauerstoff und andererseits mit der Gruppe C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) in Verbindung gedacht wird. In kleinen Mengen ist die Substanz unzersetzt destillirbar. Man kann den Körper als das Phenylsubstitutionsproduct eine dem Naphthalin und dem Inden<sup>3</sup> — worin der fünfgliedrige Ring durch den Oxazen-Ring ersetzt ist — analogen Benzo-Isoxazols oder Isoxazol-Indens, welches man nach V. Meyer passend als Indoxazen bezeichnet, auffassen.



Inden



Indoxazen

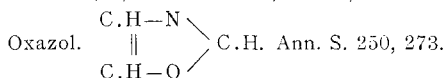
Die Muttersubstanz des Phenylindoxazens zu gewinnen ist bisher nicht gelungen, die gewünschten Reactionen, um durch entsprechende Behandlung des *o*-Brom- oder *o*-Nitro-bittermandelöls zum Indoxazen zu gelangen, blieben aus. Auch der Weg über das Oxim der Phenylglyoxyssäure führte nicht zum Ziele.

Das im phenylirten Zustande ausserordentlich beständige Indoxazen scheint sich phenylfrei sehr leicht in das Isomere Salicylnitril umzulagern, und zwar scheint diese mit ausser-

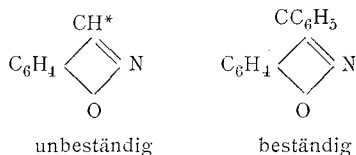
<sup>1</sup> Berl. Ber. XXVI, S. 1250; XXVI, S. 1657.

<sup>2</sup> Berl. Ber. XXV, S. 1499.

<sup>3</sup> Berl. Ber. XXII, S. 1830; XXIII, S. 1881, 1887. Vergl. übrigens auch Thiophen (V. Meyer), Berl. Ber. XVI, S. 1465; XVII, S. 2641, 2852, Imidazol, Ann. 184, 1; Berl. Ber. XIII, S. 511; Berl. Ber. XXII, S. 568, 1353, Thiazol und



ordentlicher Leichtigkeit eintretende Umlagerung durch die Anwesenheit eines beweglichen Wasserstoffatoms bedingt<sup>1</sup> zu sein.



Auf Anregung des Herrn Geheimrathes Prof. Victor Meyer habe ich auf Grund von Versuchen, welche im Heidelberger Universitätslaboratorium begonnen und infolge der Veränderung meines Wohnortes hierorts fortgesetzt wurden, einige Derivate des Phenylindoxazens dargestellt, welche den Gegenstand der nachfolgenden I. Mittheilung bilden.

#### Sulfurirung.

Phenylindoxazen ist gegen gewöhnliche conc.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  sehr beständig, auch beim längeren Digeriren und gelinden Erwärmen wird es nicht angegriffen, indem es auf Zusatz von Wasser wieder ausfällt. Wird es dagegen mit einer grösseren Menge  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 : 50) unter Druck auf 200—220° C. 24—36 Stunden erhitzt, so bildet sich unter geringer Bräunung und  $\text{SO}_2$  Entwicklung ein im Wasser lösliches Product. Leichter und rascher gelingt die Sulfurirung bei Anwendung von  $\text{SO}_3$ -haltiger Säure.

#### Phenylindoxazendisulfosäure.

Trägt man 10 g Phenylindoxazen in 60  $\text{cm}^3$  etwa 40%  $\text{SO}_3$ -haltiger Schwefelsäure ein und erwärmt man gelinde  $\frac{1}{2}$  Stunde, so ist alles Indoxazen verschwunden. Mit relativ geringer Säuremenge, 1 Theil : 10—12 Theile Schwefelsäure, kommt man zum Ziele, wenn man circa 12 Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 200° C. erhitzt. Alle Versuche, eine Monosulfosäure zu erhalten, blieben ohne Resultat, dagegen bildet sich sofort eine Disulfosäure, indem die Analysen sämtlicher Salze zu Gunsten einer Disulfosäure stimmen. Die freie

<sup>1</sup> Berl. Ber. XXV, S. 3297; Berl. Ber. XXVI, S. 2457; Berl. Ber. XXVI, S. 1250.

Säure, durch Zerlegen ihres Blei-Salzes mit Schwefelwasserstoff dargestellt, wurde in Form eines braunen Syrups erhalten. Derselbe ist in Alkohol löslich und wird die Säure aus diesem Mittel durch Äther in Form von festen weissen Krystallen gefällt.

### Phenylindoxazendisulfosaures Baryum



Das mit viel Wasser verdünnte Sulfurirungsgemisch wird in der Wärme mit aufgeschlämmtem Baryumcarbonat versetzt. Man colirt vom ausgeschiedenen Baryumsulfat ab und kocht den Filtrerrückstand noch zweimal gut mit heissem Wasser aus. Das Baryumsalz krystallisirt nach dem Einengen des Filtrates aus der wässerigen Lösung in schönen weissen Blättchen, welche im kalten Wasser schwer, in Weingeist fast unlöslich sind und wird sofort in reinem Zustande erhalten.

Die Analyse der lufttrockenen Substanz ergab:

I. 0·3180 g Substanz, bis zur Gewichtsconstanz bei 110° C. getrocknet, gaben 0·0102 g H<sub>2</sub>O.

Der Gewichtsverlust beim Trocknen entspricht 1 Molekül Krystallwasser.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{NO}_7\text{S}_2\text{Ba} + \text{H}_2\text{O}$	Gefunden
H <sub>2</sub> O . . . . .	3·54	3·20

II. 0·3078 g wasserfreie Substanz lieferten beim Abrauchen mit Schwefelsäure 0·1450 g BaSO<sub>4</sub>.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{N. O}_7\text{S}_2\text{Ba}$	Gefunden
Ba . . . . .	27·95	27·69

### Phenylindoxazendisulfosaures Blei



wurde in ähnlicher Weise, wie das vorstehend beschriebene Salz, aus der Sulfurirungsflüssigkeit durch Digestion mit Blei-

carbonat isolirt. Sobald eine abfiltrirte Probe mit Bleizucker keine Trübung mehr gibt, ist die Reaction beendet. Das Bleisalz krystallisirt wie das Barytsalz in Blättchen, welche im kalten Wasser ziemlich schwer, leicht in heissem und fast unlöslich in Alkohol sind.

Eine Metallbestimmung der bei 120° C. getrockneten Substanz ergab:

I. 0·5815 g wasserfreier Substanz lieferte 0·3170 g  $\text{PbSO}_4$ .

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{NO}_7\text{S}_2\text{Pb}$	Gefunden
Pb . . . . .	36·9	37·23

Der Gewichtsverlust der lufttrockenen Substanz bei 120° C. war zu gering, um auf die Anwesenheit von Krystallwasser schliessen zu können.

Das Natriumsalz  $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{NO}(\text{SO}_3\text{Na})_2$  wurde sowohl aus der freien Säure durch Neutralisation mit Soda, Eindampfen der Lösung und Fällung mit absolutem Alkohol, als auch durch Umsetzung direct aus dem Bleisalz dargestellt. Das Salz ist im Wasser sehr leicht löslich und krystallisirt nur beim längeren Stehen. Am leichtesten wird es gereinigt durch Umkrystallisirung aus Alkohol, wobei man es in feinen zarten Nadelchen erhält. Eine an dem Natriumsalz vorgenommene Schwefelbestimmung (nach Carius) im zugeschmolzenen Rohr ergab:

0·3038 g Substanz lieferte 0·3582 g  $\text{BaSO}_4$ .

In 100 Theilen:

	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_7\text{NO}_7\text{S}_2\text{Na}_2$	Gefunden
S . . . . .	16·05	16·15

Die Analyse spricht auch zu Gunsten einer Disulfosäure.

I. 0 4011 g bei 120° getrockneter Substanz lieferten 0·1462 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

	Berechnet für $C_{13}H_7NO_7S_2Na_2$	Gefunden
Na.....	11·53	11·83

II. 0·4425 g Substanz gaben 0·0383 g H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für $C_{13}H_7NO_7S_2Na_2 + 2 \text{ aq.}$	Gefunden
H <sub>2</sub> O.....	8·27	8·65

Das Kalisalz  $C_{13}H_7NO(SO_3K)_2$  kann in analoger Weise erhalten werden wie das Natronsalz, indem man die freie Säure mit reiner Pottasche neutralisirt und die concentrirte Lösung in Alkohol giesst. Es lässt sich aus Weingeist leichter umkrystallisiren wie das Natronsalz und bildet ein körniges Krystallaggregat. In sehr reinem Zustande und von blendend weisser Farbe erhält man es aus dem Bleisalze, indem man dasselbe mit kohlensaurem Kalium kocht, bis eine Probe kein Blei mehr zeigt. Durch Concentrirung der dann so erhaltenen Lösungen erhält man das Salz in Form von kugeligen Krystallen; die wässrige Lösung wird durch starken Alkohol gefällt; aus Weingeist krystallisirt dasselbe in farblosen Prismen. Die Substanz enthält 1 Molekül Krystallwasser, das beim Erhitzen auf 110° entweicht.

0·4485 g lufttrockener Substanz gaben 0·1665 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und 0·0196 g H<sub>2</sub>O.

	Berechnet für $C_{13}H_7NO_7K_2S_2 + H_2O$	Gefunden
H <sub>2</sub> O.....	4·01	4·49
K.....	17·37	16·64

Das Silbersalz  $C_{13}H_7NO(SO_3Ag)_2$  wird am besten erhalten, wenn man eine kalte concentrirte Lösung des Kali- oder Natronsalzes mit einer concentrirten Lösung von salpetersaurem Silber versetzt. Anfangs entsteht ein gelatinöser Niederschlag, der nach und nach ein mehr krystallinisches Gefüge annimmt. Man filtrirt, wäscht und trocknet vorsichtig im Dunklen. Beim Erwärmen und am Lichte wird das Salz bald zersetzt. Im Wasser ist es nicht unbedeutend löslich.

Analyse des phenylindoxazendisulfosauren Silbers:

0·3098 g Substanz gaben 0·1470 g AgCl + 0·0068 g Ag.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{13}H_7NO_7S_2Ag_2$	Gefunden
Ag. . . . .	37·96	37·90

Das über Schwefelsäure getrocknete Salz ist krystallwasserfrei.

Es wurden noch ein Kalk-, Zink- und Cadmiumsalz erhalten. Ferner wurde durch Behandeln des Natriumsalzes mit Phosphorpentachlorid ein Sulfochlorid, und aus diesem mit kohlen-saurem Ammon ein Sulfamid vom Schmelzpunkte 187—188° C. dargestellt. Die Körper sind zum Theile schlecht charakterisirt, und infolge dessen unterblieb vorläufig die Analyse, doch behalte ich mir vor, auf dieselben in einer II. Mittheilung noch näher zurückzukommen.

### Bromirung.

Lässt man Phenylindoxazen in einem Exsiccator über Brom stehen, so wird letzteres absorbirt und die Masse nach und nach flüssig. Über Natronkalk gestellt erstarrt dieselbe alsbald zu einem festen Kuchen von gelbbrauner Farbe, der aber im Allgemeinen sein Brom, zum Theil schon an der Luft, leicht abgibt. Mit Wasser gekocht wird das Indoxazen regenerirt. Wahrscheinlich liegt ein leicht zersetzbares Perbromid vor. Einmal erhielt ich beim Behandeln mit Brom unter Abscheidung von Bromwasserstoff ein Bisubstitutionsproduct in Form schöner weisser Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 148—149° C.

Dibromphenylindoxazen ist in Alkohol und Eisessig schwer, in Äther sehr leicht löslich. Mit Natriumäthylat 4 Stunden am Rückflusskühler gekocht trat keine Abspaltung von Brom ein.

0·1546 g der auf dem Wasserbade getrockneten Substanz lieferten bei einer Halogenbestimmung im zugeschmolzenen Rohre nach Carius 0·1638 g AgBr.

In 100 Theilen:

	Berechnet für $C_{13}H_7NOBr_2$	Gefunden
Br . . . . .	45·32	45·08

Ein Versuch, diesen Körper zum zweiten Male darzustellen, ist mir nicht gelungen.

### Einwirkung schmelzenden Alkalis auf phenylindoxazen- disulfosaures Natrium.

Das Natriumsalz wurde mit der vier- bis fünffachen Menge Ätzkali etwa  $1\frac{1}{2}$  Stunde in einem Ölbade auf  $250^\circ C$ . erhitzt.<sup>1</sup> Die Masse reagirt erst unter starkem Aufschäumen, färbt sich dunkelroth und verwandelt sich schliesslich in eine feinblasige homogene Masse. Während der Schmelze ist der charakteristische Geruch organischer Stickstoffbasen zu verspüren. Nach dem Erkalten löst man in Wasser, säuert mit verdünnter Schwefelsäure an, wobei der Geruch von schwefliger Säure sehr deutlich wahrzunehmen ist. Nach vier- bis fünfmaligem Ausäthern bleibt ein rother, stark phenolartig riechender Körper, der schon auf dem Wasserbade sublimirt und adstringierend süsslich-bitter wie Resorcin schmeckt. Die Substanz gibt mit Bromwasser einen intensiv gelben Niederschlag, mit Eisenchlorid entsteht eine blaviolette Färbung, mit Phtalsäureanhydrid zusammengeschmolzen konnte keine Fluoresceinbildung beobachtet werden. Schwefel<sup>2</sup> oder Stickstoff<sup>3</sup> sind in dem Körper nicht enthalten. Derselbe ist in Wasser in der Kälte schwer, in Benzol, Xylol und Ligroin desgleichen, in Alkohol leicht löslich. Aus heissem Wasser umkrystallisirt schmolz er scharf bei  $189^\circ C$ .<sup>4</sup>

0·1486 g wasserfreier Substanz gab 0·0496 g  $H_2O$  und  
0·3302 g  $CO_2$ .

<sup>1</sup> Barth und Schreder, Phenolschmelze. Berl. Ber. XII, S. 418.

<sup>2</sup> Schwefelprobe nach Ann. 159, S. 95.

<sup>3</sup> Stickstoffprobe nach Ann. 48, S. 367.

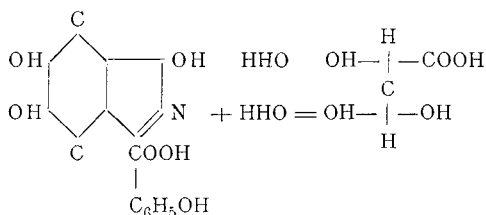
<sup>4</sup> Diese Untersuchung wurde noch im Heidelberger Universitätslaboratorium ausgeführt.



Dies entspricht in 100 Theilen:

C . . . . . 60·60  
H . . . . . 3·71

Es wurde vermuthet, dass die Reaction nach dem folgenden Schema vor sich gegangen sei und dachte ich daher eine Dioxysalicylsäure zu finden.



Der resultirende Körper sollte also eine Trioxybenzoesäure  $\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_3\text{COOH}$  sein, doch stimmt die Analyse nicht darauf.

	Berechnet für $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_5$	Gefunden
C . . . . .	49·41	60·60
H . . . . .	3·51	3·71

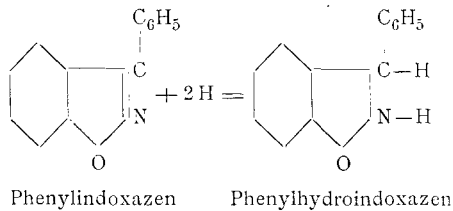
Dagegen stimmen die Zahlen approximativ auf Salicylsäure, sowie auch auf ein fünffach hydroxyliertes Benzophenon.

	Berechnet für Salicylsäure $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{10}\text{O}_6$
C . . . . .	60·87	59·54
H . . . . .	4·35	3·81

Wegen Mangel an der äusserst langwierig und schwierig darzustellenden Substanz konnte ich das interessante Spaltungsproduct nicht mehr näher charakterisiren.

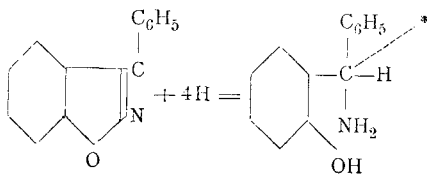
### Hydrirung.

Bei näherer Betrachtung der Structurformel des Indoxazens erschien es wahrscheinlich, dass Wasserstoff im Status nascens leicht einwirken wird und voraussichtlich die doppelte Bindung zur Lösung kommt, unter Bildung eines Dihydrophenylindoxazens.



Nach Analogie des Acetessigesters, des Nitromethans u. s. w. könnte dann der negative Charakter der Imidgruppe dem zweiten Wasserstoffatom die Ersetzbarkeit durch K, Na oder von Säureresten verleihen.

Ferner war noch eine zweite Möglichkeit die Bildung eines Tetrahydrokörpers unter Aufspaltung des Indoxazeninges.



Meine bisherigen Versuche sprechen zu Gunsten der letzteren Ansicht, indem alle Analysen auf die Formel  $C_{13}H_{13}NO$  stimmen. Der Structurformel gemäss ist der Körper als ein *o*-Kresol aufzufassen, wo in der Methylgruppe ein Wasserstoff durch Phenyl- und einer durch die Amidogruppe vertreten ist, und würde ihm der Name eines *o*-Kresolphenylamins<sup>1</sup> zu kommen.

Was die praktische Hydrirung anbelangt, so wurde die Baeyer-Ladenburg'sche Methode<sup>2</sup> angewandt, und zwar in der Form wie sie von Bamberger speciell für die Hydrirung von Naphthalin und seiner Derivate empfohlen wird,<sup>3</sup> indem man Natrium in eine äthylalkoholische Lösung rasch einträgt.

<sup>1</sup> Wie die Structurformel zeigt, kann man im Molekül des *o*-Kresolphenylamins einen asymmetrischen Kohlenstoff annehmen, der mit einem Sternchen\* versehen ist. Hiernach könnte die Verbindung optisch activ, oder eine racemische Modification sein. Die nähere Untersuchung hierüber soll einem späteren Zeitpunkte vorbehalten bleiben.

<sup>2</sup> Berl. Ber. XII, S. 459. Ann. 247, S. 51. Reduction des Chlor-Oxindolchlorids.

<sup>3</sup> Bamberger, Über die Hydrirung aromatischer Kohlenwasserstoffe. Berl. Ber. XX, S. 3073, sowie Bamberger und Kitschelt, Über das Ver

Man verfährt dabei am besten so, dass man 20 g Indoxazen in einem Kolben in circa  $\frac{1}{4}$  Liter Alkohol löst und mit einem aufrecht stehenden Kühler verbindet. Nachdem der Kolbeninhalt zum Sieden gebracht wurde, fügt man durch die obere Öffnung des Kühlrohres Natrium in mässig grossen Scheiben und in rascher Aufeinanderfolge ein, so dass die Reaction recht stürmisch verläuft. Wenn man circa 15 g Natrium eingetragen hat, beginnt die Reaction träger zu werden und alsbald erstarrt die Masse zu einem festen Brei. Durch Zusatz neuer Mengen Alkohol kann wohl die Einwirkung wieder begünstigt werden, doch empfiehlt es sich die Verdünnung nicht allzuweit zu bringen und nur etwa 20—25 g Natrium einzutragen und hierbei häufig den Kolben gut durchzuschütteln. Man lässt nun erkalten, giesst vorsichtig in salzsäurehaltiges Wasser und verjagt den Alkohol am Wasserbade, wobei sich das unveränderte Indoxazen als braunes Öl abscheidet, das man zweckmässig zu einer neuen Hydrirung verwenden kann.

Man filtrirt, entfärbt durch Zinnchlorür und Schwefelwasserstoff, zum Schluss kocht man noch mit Thierkohle und erhält dann eine fast farblose salzsaure Lösung der neuen Base. Nach vorsichtigem Übersättigen mit Natriumcarbonat schüttelt man wiederholt mit Äther aus, trocknet die ätherische Lösung mit Chlorcalcium und destillirt hierauf den grössten Theil des Äthers ab. Es bleibt nun ein rothbraun gefärbtes Öl zurück, welches schwer krystallisirt. Am einfachsten verfährt man, wenn man die concentrirte ätherische Lösung vorsichtig in kalt gehaltenes Ligroin giesst. Die anfangs noch flüssige Base wird beim häufigen Umrühren nach einiger Zeit fest und haftet stark an den Gefässwänden. Man lässt nun eine zeitlang stehen, filtrirt und wäscht mit Ligroin. Die so erhaltene Base ist gewöhnlich schwach rosenroth gefärbt, durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Lösen in Alkohol und neuerliches Fällen mit Ligroin kann die Base in farblosem Zustande erhalten werden, man trocknet dieselbe im Vacuum über Paraffin.

Die Hydrirung des Phenylindoxazens in saurer Lösung erfolgt ziemlich schwierig und kann nur durch Zusatz von halten von Naphthalin und Anthracen bei der Reduction. Berl. Ber. XXIII, S. 1561; ferner Berl. Ber. XX, S. 2916; Berl. Ber. XXI, S. 847.

Alkohol oder Eisessig bewerkstelligt werden. Da die Reaction hier möglicherweise anders verlaufen könnte, so wurde ein Versuch mit Zinn und Salzsäure ausgeführt. Lange Zeit bleibt der grösste Theil der Substanz unangegriffen und fällt beim Erkalten der weingeistigen Lösung unverändert aus; erst nach ein- bis zweitägigem Kochen am Rückflusskühler wird sie theilweise hydrirt und geht eine Verbindung in die salzsaure Lösung; hiebei werden aber beträchtliche Mengen von Zinn aufgebraucht, dessen Entfernung durch Schwefelwasserstoff umständlich und langwierig ist.

Wird eine solche entzinnte Flüssigkeit zur Verjagung der freien Salzsäure verdampft und mit etwas reiner Thierkohle entfärbt, so scheidet sich bei hinreichender Concentration das salzsaure Salz einer Base aus. Wird letztere durch kohlen-saures Natron in Freiheit gesetzt und ausgeäthert, so bleibt nach dem Abdestilliren des Äthers ein schwach rothbraunes Öl zurück, welches auf Zusatz von Petroleumäther krystallisirt und im Schmelzpunkte, sowie allen übrigen Eigenschaften identisch ist mit der bereits beschriebenen Hydrobase.

Der Körper löst sich sowohl in Säuren wie in verdünnten Laugen. Durch concentrirte Natronlauge fällt das Natriumsalz. Chlorammon fällt aus der alkalischen Lösung ebenfalls die Base. In Wasser löst sie sich nur in geringer Menge, leicht dagegen in Äther und Chloroform, weniger gut in Alkohol. Aus der alkoholischen Lösung krystallisirt sie in kleinkörnigen, warzig aussehenden Krystallen, die im feuchten Zustande an der Luft leicht nachdunkeln und verharzen. Ihre alkoholische Lösung färbt Lackmus intensiv blau. Die Base hat einen schwach aromatischen Geruch und schmilzt bei  $102-3^{\circ}\text{C}$ .<sup>1</sup> scharf. Mit wässerigem Silbernitrat entsteht in kalter alkoholischer Lösung ein schöner amorpher weisser Niederschlag, der beim Erhitzen reducirt wird, mit Kupfervitriol ein zeisiggrüner Niederschlag. Fehling'sche Lösung wird nicht reducirt. Beim Erhitzen mit Chloroform und alkoholischem Kali

---

<sup>1</sup> Der Schmelzpunkt der Base wurde mit einem Thermometer controlirt, welches von der königl. physikalischen Reichsanstalt in Charlottenburg stammte und dessen Richtigkeit durch ein Zeugnis belegt war.

tritt der charakteristische Geruch des Isonitrils nicht auf, in dessen ist dies für die Abwesenheit der Amidogruppe nicht beweisführend, da das structurverwandte Benzylamin dieselbe Reaction zeigt. Der Körper gibt in schwefelsaurer Lösung mit Nitrosylschwefelsäure eine braune Färbung (Phenolreaction). Mit übermangansaurem Kali in schwefelsaurer Lösung tritt Entfärbung ein, während Phenylindoxazen diese Reaction nicht zeigt. Ich glaubte daher die Anzahl der angelagerten Wasserstoffatome eventuell massanalytisch bestimmen zu können, doch geht die Oxydation zu weit und der Körper wird ganz verbrannt.

Die salzsaure Lösung der Base wird durch Ferro- oder Ferridcyankalium nicht gefällt.

Salpetersäure wirkt auf die Substanz leicht ein; beim Erwärmen mit schwacher Säure tritt schon Gelbfärbung und der Geruch nach Nitrokörpern auf; aus der verdünnten Lösung scheidet sich dann beim Abkühlen und auf Zusatz von Ammon ein flockiger Körper aus, der von Äther aufgenommen wird und beim Verdunsten desselben in gelben Krystallen ausfällt. Zur Erzielung einer guten Ausbeute ist die Einhaltung gewisser Bedingungen nothwendig. Wird die Base in Eisessig gelöst und die annähernd berechnete Menge Salpetersäure hinzugefügt, so bildet sich gleichfalls ein Nitroproduct, das auf Zusatz von Wasser fällt. Als Nitroderivate sind die Körper gut charakterisirt: dieselben werden durch Zinnchlorür entfärbt.

Concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure wirken auch bei starker Kühlung heftig ein, und es entstehen hier höher nitrirte Producte.

Wird die Base in Chloroform gelöst und lässt man Brom, das mit demselben Mittel verdünnt wird, zutropfen, so verschwindet die Farbe des letzteren, und es entstehen in Alkohol, Äther etc. leicht lösliche bromhältige Körper.

Die Analyse der im Vacuum bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen:

- I. 0·1598 g Substanz gaben mit Kupferoxydasbest verbrannt 0·4601 Kohlensäure und 0·1005 g Wasser.
- II. 0·1405 g Substanz gaben 0·4012 g Kohlensäure und 0·0853 g Wasser.

III. 0·1589 g Substanz gaben 0·4566 g Kohlensäure und 0·0949 g Wasser.

IV. 0·1385 g Substanz gaben 0·3960 g Kohlensäure und 0·0837 g Wasser.

V. 0·1264 g Substanz lieferten bei 18° C. und 760 mm Druck 7·8 cm<sup>3</sup> feuchten Stickstoff.

Gefunden in 100 Theilen:

	1.	2.	3.	4.	5.
C . . . . .	78·67	77·87	78·37	77·97	—
H . . . . .	6·98	6·74	6·64	6·72	—
N . . . . .	—	—	—	—	7·13

	Berechnet für C <sub>13</sub> H <sub>11</sub> NO	Berechnet für C <sub>13</sub> H <sub>13</sub> NO
C . . . . .	79·18	78·39
H . . . . .	5·58	6·53
N . . . . .	7·11	7·03

Die durch die Analysen gefundenen Zahlen sprechen für die letztere Formel.

Mit Säuren liefert die Base zum Theil sehr gut charakterisirte Salze.

### Chlorhydrat.

Dasselbe wird erhalten, indem man die Base in verdünnte Salzsäure einträgt und krystallisirt bei geringer Concentration in wohl ausgebildeten wasserfreien Prismen; dieselben sind in salzsäurehaltigem Wasser schwer löslich, so dass sie aus concentrirter wässriger Lösung hiedurch gefällt werden können. In Alkohol ist das Salz gleichfalls löslich. Es gibt mit einigen Metallchloriden gut charakterisirte Doppelsalze. Das Chlorid schmilzt bei 194—196° zu einer rothbraunen Flüssigkeit.

I. Analyse: 0·2340 g Substanz gaben 0·5680 g CO<sub>2</sub>.

» » » » » 0·1284 g H<sub>2</sub>O.

II. 0·3083 g Substanz gaben 0·1894 g AgCl.

In 100 Theilen:

	Gefunden		
	I.	II.	
Cl.....	—	15·19	
C .....	66·20	—	
H .....	6·09	—	
	Berechnet		Berechnet
	für $C_{13}H_{11}NOHCl$		für $C_{13}H_{13}NOHCl$
Cl.....	15·20		15·07
C .....	66·81		66·24
H .....	5·14		5·94

**Chloroplatinat.**

Fällt auf Zusatz von Platinchlorid zu einer kalten salzsauren Lösung der Base als ein hell orangegelber Niederschlag, der nach kurzer Zeit krystallinisch wird; in warmer Lösung entsteht der Körper in dichter Form. Das Salz lässt sich ohne Zersetzung aus Wasser, worin es in der Kälte schwer löslich ist, krystallisiren. Es bildet spitze zu Büscheln vereinigte Nadeln, die bei 110° krystallwasserfrei sind.

- I. 0·2277 g  $H_2O$  freie Substanz gaben geglüht 0·0543 g Pt.  
 II. 0·3193 » » » » » » 0·0755 g Pt.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet
	1.	2.	für $(C_{13}H_{13}NO)_2H_2PtCl_6$ <sup>1</sup>
Pt.....	23·92	23·64	24·06

<sup>1</sup> Der Unterschied in der Analyse der folgenden Salze zwischen der Formel  $C_{13}H_{11}NO$  und  $C_{13}H_{13}NO$  ist so gering, dass er kaum die erlaubte Fehlergrenze überschreitet.

So zum Beispiel ergibt das Platinsalz:

	für $(C_{13}H_{11}NO)_2H_2PtCl_6$	für $(C_{13}H_{13}NO)_2H_2PtCl_6$
Pt.....	24·19	24·07
C .....	38·94	38·74
H .....	2·93	3·47

**Natriumverbindung.**

Dieselbe wurde erhalten, indem man eine weingeistige Lösung der Hydrobase mit einer möglichst genau berechneten (1 Mol.) Menge Natriumalkoholat versetzt und über Schwefelsäure verdunsten lässt. Nach einiger Zeit bildet sich ein Krystallbrei; man filtrirt, wäscht mit Weingeist vorsichtig und trocknet dann rasch auf der Thonplatte. Das Product stellt feine, filzartige Nadelchen dar, die beim Trocknen ihr Aussehen einbüßen. Die Substanz ist im Wasser sehr leicht löslich.

0·3060 g Substanz gaben 0·0875 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und verloren bei  $115^\circ$  0·0445 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{NaNO} + 2\text{H}_2\text{O}$
Na . . . . .	9·03	9·33
$\text{H}_2\text{O}$ . . . .	14·54	14·01

**Jodhydrat.**

Wird in analoger Weise wie das Chlorhydrat erhalten und krystallisirt erst nach längerer Zeit in seidenglänzenden feinen filzartigen Nadelchen ohne Krystallwasser. Beim Erhitzen im offenen Capillarrohr erweicht das Salz unter Gelbfärbung bei  $180^\circ$  C. und verwandelt sich bei höherer Temperatur in eine theerige Masse.

0·2001 g Substanz gaben in Wasser gelöst und mit  $\text{AgNO}_3$  gefällt etc. 0·1434 g Ag J.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO} + \text{HJ}$
J . . . . .	38·71	38·83

**Sulfat.**

Durch vorsichtiges Neutralisiren der Base mit verdünnter Schwefelsäure unter Vermeidung eines grösseren Überschusses erhält man nach einiger Zeit feine, zu Sternen sich gruppierende



Nadeln, die nach dem Filtriren und Auswaschen mit reinem Wasser auf der Platte getrocknet frei von dem letzteren Mittel sind. Das Salz erweicht beim Erhitzen im Capillarrohr bei 180° C. und zersetzt sich allmählig bei höherer Temperatur.

0·3010 g Substanz gaben im Wasser gelöst mit BaCl<sub>2</sub> gefällt etc. 0·1422 g BaSO<sub>4</sub>.

	Gefunden	Berechnet für <u>(C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>NO)<sub>2</sub>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></u>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> . . . . .	19·84	19·75

### Nitrat.

Erhält man auf dieselbe Art wie das Sulfat. Es krystallisirt in prächtigen Würfeln, die beträchtliche Grösse erreichen können und dann farblos erscheinen. An Krystallisationsvermögen übertrifft dasselbe die oben beschriebenen Salze dieser Base. Es ist in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich, schmilzt im offenen Capillarrohr bei 98° C. zu einer fast farblosen Flüssigkeit, die sich beim weiteren Erhitzen unter Gasentwicklung und Bräunung zersetzt. Hiedurch, sowie durch die leichte Bildungsweise ist dieses Salz für diese Verbindung charakterisirt. Es enthält Krystallwasser, dessen directe Bestimmung schwierig und unsicher ist, weshalb dasselbe der Elementaranalyse unterworfen wurde.

0·2350 g lufttrockener Substanz gaben mit Kupferoxydasbest verbrannt 0·4893 g Kohlensäure und 0·1278 g Wasser.

	Gefunden	Berechnet für <u>C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>NOHNO<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O</u>
C . . . . .	55·70	55·71
H . . . . .	6·04	5·75

### Oxalsaures Salz.

Durch längeres Kochen der Base mit einer verdünnten Auflösung von Oxalsäure erhält man beim längeren Stehenlassen einen dichten, weissen, undeutlich krystallisirenden Niederschlag, der im kalten Wasser ziemlich schwer, im heissen Wasser aber leicht löslich ist. Alkohol löst denselben ebenfalls.

Beim Erhitzen im Capillarrohr schmilzt das Salz bei  $214^{\circ}$ , nachdem es sich vorher orangeroth verfärbt hat.

0·1580 g gaben mit Kupferoxyd verbrannt 0·3627 g  $\text{CO}_2$  und 0·0793 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO} + \text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$
C . . . . .	62·61	62·28
H . . . . .	5·57	5·17

Wie die Analyse zeigt, liegt hier ein saures Oxalat vor.

#### Pikrat.

Eine weingeistige Lösung der Base wird durch eine ebensolche von Pikrinsäure nicht gefällt. Erwärmt man dagegen eine wässrige Lösung dieser Säure mit der Substanz, so wird letztere aufgenommen; beim mässigen Verdunsten dieser Lösung scheidet sich ein gelbes Öl ab, das alsbald krystallinisch erstarrt und das Pikrat dieser Base bildet. Im Capillarrohr erhitzt, verwandelt es sich nach und nach in eine schwarze kohlige Masse, ohne dass man einen eigentlichen Schmelzpunkt beobachtet.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

0·2200 g Substanz gaben 0·4260 g  $\text{CO}_2$  und 0·0795 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

	Berechnet für $(\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}) + \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)_3\text{HO}$	Gefunden
C . . . . .	52·90	52·80
H . . . . .	3·72	4·01

#### Tartrat.

Ist gleichfalls leicht aus Weinsäure und der freien Base zu erhalten. Wegen seiner schwereren Löslichkeit in kaltem Wasser krystallisirt es ziemlich leicht und stellt kleine Prismen dar, die bei langsamem Erkalten oft farblos erscheinen, und schmeckt wie die meisten Salze dieser Base schwach bitter,

färbt sich, über 200° erhitzt, nach und nach braun und braust bei 245—250° stark auf. Bei der Elementaranalyse wurden Zahlen für ein neutrales Salz erhalten.

0·2160 g Substanz gaben mit Kupferoxydasbest verbrannt  
0·5160 g CO<sub>2</sub> und 0·1185 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für (C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> NO) <sub>2</sub> C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub>
C . . . . .	65·17	65·69
H . . . . .	6·04	5·83

### Dibenzoat.

1 g Natriumsalz des hydrierten Phenylindoxazens wird in Wasser und etwas Kali gelöst und mit einem Überschuss von frisch destillirtem Benzoylchlorid versetzt. In der Wärme scheidet sich ein weisser Körper aus, der sich beim Abkühlen zusammenballt. Man giesst vom Wasser ab, wäscht mehrmals mit Wasser nach und verreibt dann den Körper mit Alkohol, um das überschüssige Benzoylchlorid zu entfernen. Man saugt den entstandenen Niederschlag an der Pumpe ab, wäscht mit Alkohol nach und löst den schön weissen Filtrerrückstand in kochendem Alkohol. Der Körper ist in Alkohol sehr schwer löslich, aus verdünntem Alkohol krystallisirt er in prachtvollen weissen Krystallnadeln.

Der Schmelzpunkt liegt scharf bei 176° C.

Stickstoffbestimmung nach Dumas vorgenommen an der auf dem Wasserbade bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz.

0·2064 g Substanz lieferten bei 18° und 755 mm Druck 6·3 cm<sup>3</sup> Stickstoff.

	Berechnet für C <sub>27</sub> H <sub>21</sub> NO <sub>3</sub>	Gefunden
N . . . . .	3·45	3·50

### Verseifung des Dibenzoats.

Der Körper gibt, mit alkoholischer Natronlauge gekocht, einen Niederschlag, der wahrscheinlich das Natriumsalz des

Monohydroindoxazenbenzoats ist. In Wasser löst sich dieses Salz, auf Zusatz von Säuren wird es aber wieder gefällt. Es ist ein sehr hoch schmelzender Körper, was gegen die Vermuthung spricht, dass sich das freie Hydrophenylindoxazen zurückgebildet habe.

#### Monobenzoat.

0·5 g Dibenzoat werden mit etwas Alkohol angefeuchtet, in Natronlauge gelöst und über freier Flamme am Rückflusskühler 2 Stunden lang gekocht. Es scheidet sich aus der klaren Lösung ein weisser Kuchen ab. Man fischt denselben mit einem Spatel aus der alkalischen Flüssigkeit heraus, presst ihn auf Thon und zwischen Fliesspapier ab. Der Körper wird jetzt in heissem Wasser gelöst und der durch Schwefelsäure entstandene Niederschlag an der Saugpumpe abfiltrirt. Der Filterrückstand, das Monobenzoat dieses Körpers, löst sich schwer in verdünntem Alkohol, sowie in Eisessig. Wir krystallisirten den Körper aus heissem Eisessig um und erhielten ihn auf diese Weise in dicken, weissen Kryställchen vom Schmelzpunkte 208° C. Das schwefelsaure Filtrat wird der Wasserdampfdestillation unterworfen, dann mit Kochsalz bis zur Sättigung versetzt, ausgeäthert und der Äther verdampft. Die hinterbleibende Benzoesäure wurde durch Bestimmung des Schmelzpunktes charakterisirt.

Stickstoffbestimmung nach Dumas an der auf dem Wasserbade bis zur Gewichtsconstanz getrockneten Substanz:

0·1874 g Substanz lieferten bei 20° C. und 749 mm Druck  
7·9 cm<sup>3</sup> Stickstoff.

	Berechnet für $C_{20}H_{17}NO_2$	Gefunden
N . . . . .	4·65	4·75

Die Darstellung der beiden letzten Verbindungen soll wiederholt werden.

Herr Prof. Gärtner wird die besondere Freundlichkeit haben, die Hydrobase auf ihre physiologischen Wirkungen zu untersuchen.