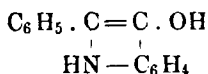


### 380. Emil Fischer: Ueber das Phenylloxyindol und die Nitrosobenzoësäure.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

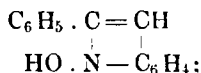
(Eingegangen am 1. August.)

Unter dem Namen Phenylindoxyl haben Hütz und ich vor einiger Zeit ein Indolderivat beschrieben<sup>1)</sup>, welches aus dem Oxim des Benzoïns durch Wasserabspaltung entsteht, und welches uns die Formel:



zu haben schien.

Obschon dieselbe mit der Entstehung und dem Verhalten des Körpers wohl in Einklang gebracht werden kann, so sind mir doch nachträglich Zweifel an ihrer Richtigkeit gekommen, besonders, nachdem A. Reissert eine Oxyindolcarbonsäure kennen gelehrt hat<sup>2)</sup>, in welcher das Hydroxyl an Stickstoff gebunden ist, und welche ebenso leicht, wie unsere Verbindung durch Reduction in das entsprechende Derivat des Indols übergeht. Allerdings fehlt der Reissert'schen Verbindung ebenso wie den Carbonsäuren des Indols die Fichtenspahnreaction; da aber L. Knorr nachgewiesen hat<sup>3)</sup>, dass Pyrrolderivate des Hydroxylamins existiren, welche die Färbung des Fichtenholzes sehr stark zeigen, so würde das Auftreten der gleichen Erscheinung bei unserer Verbindung nicht beweisen, dass sie das Hydroxyl an Kohlenstoff gebunden enthält. Für das sogenannte Phenylindoxyl muss deshalb neben der oben angeführten Formel noch die folgende in Betracht gezogen werden:



und da die bisher bekannten Thatsachen weder für die eine, noch für die andere streng beweisend sind, so scheint es mir zweckmässig, den älteren Namen Pr<sub>2</sub>-Phenylindoxyl durch die anspruchslosere Bezeichnung: Pr<sub>2</sub>-Phenylloxyindol, welche für beide Formeln passen würde, zu ersetzen.

Ich hatte gehofft, die vorliegende Frage durch Oxydation der Verbindung mit Permanganat entscheiden zu können, da Reissert gezeigt hat, dass seine *n*-Oxyindolcarbonsäure auf diesem Wege in Azoxybenzoësäure übergeführt wird, und darin eine Stütze für seine Auffassung erblickte. In der That liefert das Pr<sub>2</sub>-Phenylloxyindol bei der Behandlung mit Permanganat die noch unbekannte *o*-Nitroso-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 585.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 29, 639.

<sup>3)</sup> Ann. d. Chem. 236, 301.

benzoësäure, aber die Bedeutung dieser Thatsache wird abgeschwächt durch die Beobachtung, dass gleichzeitig Benzoylanthranilsäure entsteht. Da die letztere nun von Döbner und Miller auch durch Oxydation des Phenylchinolins erhalten wurde<sup>1)</sup>, so ist klar, dass bei dem Phenylxyindol aus dem Verlauf der Oxydation kein sicherer Schluss auf die An- oder Abwesenheit einer sauerstoffhaltigen Gruppe am Stickstoff gezogen werden kann. Die Entscheidung zwischen den beiden oben angeführten Formeln bleibt deshalb weiteren Versuchen vorbehalten.

#### Oxydation des $\text{Pr}_2$ -Phenylxyindols.

9.5 g fein gepulverte Substanz werden in 100 ccm 5 procentiger Natronlauge durch Schütteln gelöst, wobei in Folge der Einwirkung des atmosphärischen Sauerstoffs eine dunkle Färbung der Flüssigkeit eintritt.

Zu der in Eis gekühlten Lösung lässt man dann langsam eine ebenfalls abgekühlte Lösung von 20 g Permanganat in ein l Wasser unter Schütteln zufließen. Die Einwirkung findet sofort statt, wobei Braunstein abgeschieden wird. Zum Schluss ist die Flüssigkeit schwach röthlich gefärbt. Man fügt etwas Alkohol hinzu, lässt etwa  $\frac{1}{2}$  Stunde stehen, bis die Färbung verschwunden ist, und filtrirt. Die klare gelbe Lösung scheidet beim Versetzen mit Salzsäure ein dunkles Oel ab, welches sich bald in ein krystallinisches Pulver umwandelt. Seine Menge beträgt ungefähr 1.5 g. Dasselbe ist zum grössten Theil Benzoylanthranilsäure. Zur Reinigung wurde sie in Ammoniak gelöst, mit Thierkohle gekocht, durch Ansäuern wieder ausgefällt und dann aus heissem Benzol umkrystallisirt. Die feinen farblosen Nadeln sind in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich und besitzen die Zusammensetzung der Benzoylanthranilsäure.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_3$ .

Procente: C 69.7, H 4.56, N 5.80.

Gef. » • 69.5, » 4.86, » 5.85.

Durch zweistündiges Erhitzen mit der 25fachen Menge rauchender Salzsäure (spec. Gew. 1.19) auf  $110-120^\circ$  wurde die Verbindung in Benzoësäure und Anthranilsäure gespalten. Die erstere schmolz, nachdem sie mit Aether extrahirt und nochmals aus Wasser umkrystallisirt war, bei  $119-120^\circ$ . Die letztere krystallisirte, nachdem sie in der üblichen Weise aus dem salzsauren Salz durch Natriumacetat abgeschieden war, aus Wasser in derben Nadeln vom Schmp.  $143-144^\circ$ . Ihr Hydrochlorat schmolz bei  $193-194^\circ$  unter Zersetzung.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 1196.

Die wässrige Mutterlauge, aus welcher die Benzoylanthranilsäure beim Ansäuern ausfällt, enthält Benzoësäure und die Nitrosobenzoësäure. Sie wird zehnmal mit viel Aether ausgeschüttelt; aus der stark concentrirten, ätherischen Lösung fällt die Nitrosobenzoësäure als sehr schwach gelb gefärbtes Pulver aus. Die Ausbeute betrug 0.6 g. Das Filtrat hinterliess beim völligen Verdampfen 0.5 g Benzoësäure.

o-Nitrosobenzoësäure.

Das Rohproduct wurde in 40 Theilen siedendem absoluten Alkohol gelöst. Aus der grügefärbten Lösung fiel die Säure beim mehrtägigen Stehen fast vollständig in ziemlich derben und nahezu farblosen Krystallen aus. Für die Analyse wurden dieselben über Schwefelsäure getrocknet.

Analyse: Ber. für  $C_7H_5NO_3$ .

Procente: C 55.6, H 3.3, N 9.3.

Gef.       »       » 55.75, » 3.5, » 9.3.

Im Capillarrohr rasch erhitzt, färbt sie sich über  $180^{\circ}$  dunkel und schmilzt dann ganz unscharf gegen  $210^{\circ}$  unter totaler Zersetzung. Sie löst sich ausserordentlich schwer in Aether und Benzol, leichter in heissem Alkohol und Eisessig. Die beiden letzten Lösungen sind grün gefärbt. Ebenso gefärbt ist die ammoniakalische Lösung. Die Säure zeigt also dieselben Farbenunterschiede im festen und gelösten Zustande, wie das Nitrosobenzol.

Zur Umwandlung in Anthranilsäure wurde die Nitrosobenzoësäure in starkem Ammoniak gelöst, und die Flüssigkeit nach dem Sättigen mit Schwefelwasserstoff im geschlossenen Rohr eine Stunde auf  $100^{\circ}$  erhitzt, dann zur Trockne verdampft, und der Rückstand mit warmem Wasser ausgelaugt. Beim Verdampfen hinterblieb die Anthranilsäure, welche durch ihren Schmelzpunkt, durch das Hydrochlorat, das schwer lösliche Kupfersalz und die Verwandlung in Salicylsäure identificirt wurde.

Schliesslich sage ich Hrn. Dr. Pinkus, welcher mich bei diesen Versuchen unterstützte, besten Dank.