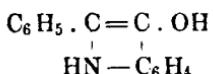


380. **Emil Fischer:** Ueber das Phenoxyindol und die
Nitrosobenzoësäure.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

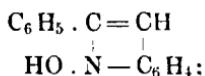
(Eingegangen am 1. August.)

Unter dem Namen Phenylindoxyl haben Hütz und ich vor einiger Zeit ein Indolderivat beschrieben¹⁾), welches aus dem Oxim des Benzoës 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 hat²⁾), 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 hat³⁾), 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 Pr₂-Phenylindoxyl durch die anspruchslosere Bezeichnung: Pr₂-Phenoxyindol, 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 Pr₂-Phenoxyindol bei der Behandlung mit Permanganat die noch unbekannte *o*-Nitroso-

¹⁾ Diese Berichte 28, 585.

²⁾ Diese Berichte 29, 639.

³⁾ Ann. d. Chem. 236, 301.

benzoësäure, aber die Bedeutung dieser Thatsache wird abgeschwächt durch die Beobachtung, dass gleichzeitig Benzoylantranilsäure entsteht. Da die letztere nun von Döbner und Miller auch durch Oxydation des Phenylchinolins erhalten wurde¹⁾, so ist klar, dass bei dem Phenyloxyindol 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 Pr₂-Phenyloxyindols.

9.5 g fein gepulverte Substanz werden in 100 ccm 5 prozentiger 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 zufiessen. Die Einwirkung findet sofort statt, wobei Braunstein abgeschieden wird. Zum Schluss ist die Flüssigkeit schwach röthlich gefärbt. Man fügt etwas Alkohol hinzu, lässt etwa 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 Benzoylantranilsäure. Zur Reinigung wurde sie in Ammoniak gelöst, mit Thierkohle gekocht, durch Ansäuern wieder ausgefällt und dann aus heissem Benzol umkrystallisiert. Die feinen farblosen Nadeln sind in Wasser unlöslich, in Alkohol und Aether leicht löslich und besitzen die Zusammensetzung der Benzoylantranilsäure.

Analyse: Ber. für C₁₄H₁₁NO₃.

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° wurde die Verbindung in Benzoësäure und Anthranilsäure gespalten. Die erstere schmolz, nachdem sie mit Aether extrahirt und nochmals aus Wasser umkrystallisiert war, bei 119—120°. Die letztere krystallisierte, nachdem sie in der üblichen Weise aus dem salzsauren Salz durch Natriumacetat abgeschieden war, aus Wasser in derben Nadeln vom Schmp. 143—144°. Ihr Hydrochlorat schmolz bei 193—194° unter Zersetzung.

¹⁾ 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 grüngefärbten 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° dunkel und schmilzt dann ganz unscharf gegen 210° 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° erhitzt, dann zur Trockne verdampft, und der Rückstand mit warmem Wasser ausgelaugt. Beim Verdampfen hinterließ die Anthranilsäure, welche durch ihren Schmelzpunkt, durch das Hydrochlorat, das schwer lösliche Kupfersalz und die Verwandlung in Salicylsäure identifiziert wurde.

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