

Mittheilungen.

320. Adolf Baeyer: Ueber die Verbindungen der Indigogruppe.
(Erste Abhandlung.)

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissensch. in München.]
[Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. Liebermann.]

Das weitere¹⁾ Studium der Orthonitrophenylpropriolsäure hat zu einer grossen Reihe von neuen Substanzen geführt, welche in ihrem Zusammenhange eine befriedigende Erklärung der bei der Farbstoffbildung stattfindenden Vorgänge gewähren. Das thatsächliche Material ist dadurch aber so angewachsen, dass eine genauere Beschreibung aller Derivate nicht in den Rahmen der Berichte hineinpasst. Ich werde daher an dieser Stelle nur einen kurzen Abriss derjenigen Reaktionen geben, deren Studium schon zu einem gewissen Abschluss gelangt ist, und beabsichtige in einem der nächsten Hefte eine Fortsetzung folgen zu lassen. In Bezug auf eine ausführlichere Schildierung verweise ich auf eine demnächst in den Annalen erscheinende Abhandlung.

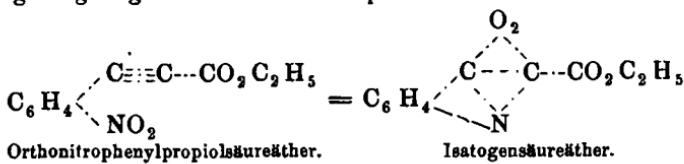
Die leichte Bildung von Indigo aus Orthonitrophenylpropriolsäure hat etwas Befremdliches, weil die dazu erforderliche grosse Umwälzung in der Atomgruppierung durch so wenig energisch wirkende Mittel wie Traubenzucker in alkalischer Lösung oder Schwefelalkalien mit einem Schlage zu Stande gebracht werden kann. Die folgenden Untersuchungen werden das Wunderbare dieser Erscheinungen zwar nicht aufheben, indessen durch die Feststellung einer grossen Reihe von Zwischenstufen den Vorgang verständlich machen. Schon in der ersten Mittheilung ist hervorgehoben, dass die Einwirkung der Nitrogruppe auf die Kohlenstoffatome der Seitenkette einen wesentlichen Theil der bei der Indigobildung stattfindenden Reaktionen ausmacht. Die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure gestattet nun zunächst, diesen Vorgang in seiner ganzen Reinheit zu studiren, da die Orthonitrophenylpropriolsäure dabei durch einfache Umlagerung in eine Substanz übergeführt wird, welche schon die dem Indigblau eigenthümliche Atomverkettung enthält und leicht in den Farbstoff verwandelt werden kann.

Isatogensäure.

Concentrirte Schwefelsäure verwandelt Orthonitrophenylpropriolsäureäther schon in der Kälte in den isomeren Isatogensäureäther. Derselbe krystallisiert in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 115°. Wegen der grossen Unbeständigkeit der Isatogensäure ist es bisher nicht gelungen aus dem Aether die Säure darzustellen. Ebensowenig

¹⁾ Vgl. diese Berichte XIII, 2254.

war dies durch Einwirkung von concentrirter Schwefelsäure auf die freie Säure erreichbar, obgleich dieselbe dabei offenbar in Isatogensäure übergeführt wird, da die letztere bei allen Versuchen sie zu isoliren in mannigfacher Weise zersetzt wird. Giesst man z. B. die Lösung in Wasser, so finden sich nach einiger Zeit reichliche Mengen von Isatin darin vor. Das Verhalten des Isatogensäureäthers macht es wahrscheinlich, dass die bei der Bildung desselben stattfindende Umlagerung folgenden Formeln entspricht:



Indoin.

Versetzt man die Lösung von Propiolsäure in Schwefelsäure mit einem Reduktionsmittel, z. B. mit Eisenvitriol, so färbt sich die Masse unter Entwickelung von Kohlensäure blau; mit Wasser zusammengebracht, scheidet sich eine reichliche Menge von dunkelblauen, indigoähnlichen Flocken aus, welche aus einem neuen Farbstoff, dem Indoin, bestehen. Nach der Reinigung durch Auskochen mit Alkohol und Chloroform liefert das Indoin Zahlen, welche am besten auf die Formel $\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_5$ stimmen. Das Indoin ist dem Indigblau sehr ähnlich, unterscheidet sich aber durch folgende Merkmale: es löst sich in concentrirter Schwefelsäure in der Kälte mit blauer Farbe und liefert beim Erhitzen nur schwierig eine Sulfosäure. Ebenso ist es in kaltem Anilin und in wässriger schwefliger Säure, mit der es eine Verbindung eingeht, mit blauer Farbe löslich. Beim trocknen Erhitzen bildet sich etwas gewöhnliches Indigblau. Mit alkalischen Reduktionsmitteln behandelt, liefert es eine Küpe.

Indoxylverbindungen.

1) Indoxylsäureäther.

Isatogensäureäther geht durch Reduktionsmittel in Indoxylsäureäther über, andererseits wird der Propiolsäureäther durch Schwefelammonium direkt in Indoxylsäureäther übergeführt. Derselbe kry stallisiert in farblosen, dicken Prismen vom Schmelzpunkt $120-121^\circ$ und besitzt die Zusammensetzung $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{NO}_3$. Der Aether enthält ein vertretbares saures Wasserstoffatom und besitzt phenolartige Eigenschaften. Er löst sich unverändert in Alkalien und wird durch Kohlensäure wieder ausgefällt. Essigsäureanhydrid erzeugt eine bei 138° schmelzende, in weissen Nadeln kry stallisirende Acetylverbindung. Beim Behandeln des Kalium- oder Natriumsalzes mit Jodäthyl entsteht der Aethyläther, $\text{C}_{11}\text{H}_{10}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{NO}_3$, welcher grosse, farblose Kry-

stalle vom Schmelzpunkt 98° bildet. Durch saure Oxydationsmittel entsteht aus dem Indoxylsäureäther eine Substanz von der Zusammensetzung $C_{19}H_{20}N_2O_6$, welche ein isatydähnliches Condensationsprodukt zu sein scheint. Der Indoxylsäureäther giebt bei schnellem Erhitzen etwas Indigblau; im Wasserbade mit concentrirter Schwefelsäure erwärmt, geht er quantitativ in Indigosulfosäure über.

2) Indoxylsäure.

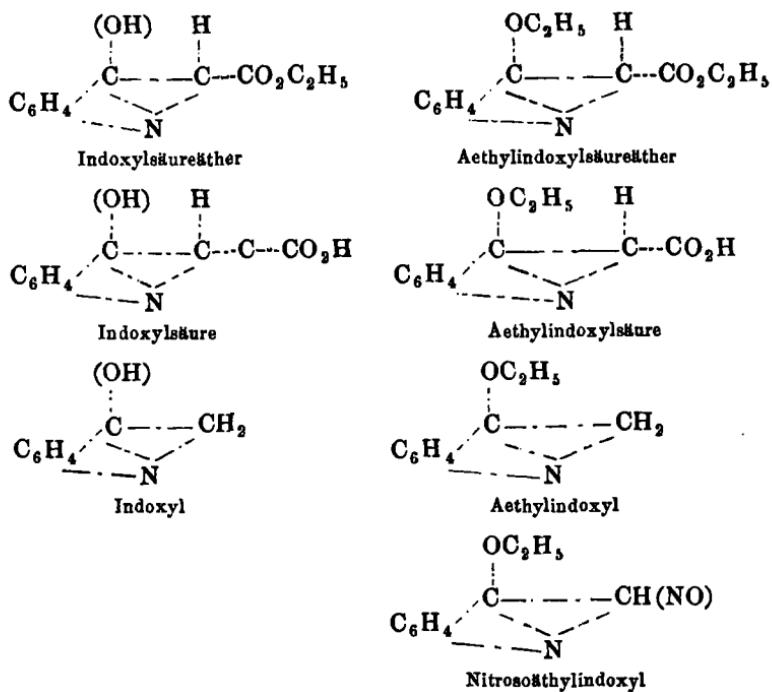
Der Indoxylsäureäther wird am zweckmässigsten so verseift, dass man ihn in geschmolzenes Aetznatron von circa 180° einträgt. Säuren scheiden aus dem so erhaltenen, gelben Salz die Indoxylsäure in Form eines krystallinischen, fast weissen, in Wasser schwer löslichen Niederschlages ab. In trockenem Zustande ist dieselbe ziemlich beständig und färbt sich nur allmälig blau. Sie besitzt die Zusammensetzung $C_9H_7NO_3$ und schmilzt bei $122-123^{\circ}$ unter starker Gasentwickelung. In verdünnter alkalischer Lösung mit Luft zusammengebracht, oder bei Einwirkung saurer Oxydationsmittel liefert sie glatt Indigblau.

3) Aethylindoxylsäure.

Diese Säure wird durch Kochen des Aethylindoxylsäureäthers mit alkoholischen Baryt und darauf folgendes Ansäubern in weissen, krystallinischen Flocken erhalten, welche aus Alkohol in glänzenden Blättchen vom Schmelzpunkt 160° krystallisiren. Der Körper ist isomer mit Indoxylsäureäther und besitzt die Zusammensetzung $C_{11}H_{11}NO_3$, ist aber eine starke Säure. In alkalischer Lösung oxydirt sich die Substanz nicht zu Indigblau, dagegen leicht durch gelindes Erwärmen einer Lösung von Eisenchlorid und Salzsäure, indem durch letztere zunächst die Aethylgruppe abgespalten wird.

4) Nitrosoäthylindoxylsäure.

Die Aethylindoxylsäure verhält sich gegen salpetrige Säure genau wie Oxindol und liefert damit ein in gelben Nadeln krystallisirendes Nitrosoderivat, welches durch Umkrystallisiren aus Alkohol in Form grosser, platter, goldgelber Nadeln erhalten werden kann. Es besitzt die Zusammensetzung $C_{11}H_{10}(NO)NO_3$ und zersetzt sich gegen 200° . Bekanntlich geht das Nitrosooxindol in ein Amidooxindol über, welches bei der Oxydation mit Eisenchlorid und Salzsäure quantitativ Isatin liefert. Genau ebenso verhält sich nun auch die Nitrosoäthylindoxylsäure, woraus hervorgeht, dass die Indoxylsäure ein am Kohlenstoff befindliches Wasserstoffatom, von ähnlichen Eigenschaften wie das entsprechende Oxindolwasserstoffatom, enthält, und dass demnach das Stickstoffatom nicht mit Wasserstoff verbunden ist. Hieraus, so wie aus dem phenolartigen Charakter des Indoxylsäureäthers ergeben sich folgende Formeln für die hier besprochenen Substanzen:



5) Indoxyl.

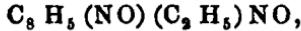
Erhitzt man Indoxylsäure bis zu ihrem Schmelzpunkt, so tritt eine stürmische Koblensäureentwickelung ein, und es hinterbleibt ein braunes Öl, welches etwas in heissem Wasser mit gelblich grüner Fluorescenz löslich, mit Wasserdämpfen aber nicht flüchtig ist. Dieselbe Reaktion findet noch glatter beim Kochen von Indoxylsäure mit Wasser statt. Wenn auch die Substanz wegen ihrer leichten Zersetzbarkeit noch nicht analysirt werden konnte, so geht doch aus ihrer Entstehung hervor, dass sie Indoxylsäure minus Kohlensäure ist, also die Zusammensetzung C_8H_7NO besitzt. Die Verbindung zeigt sowohl schwach saure wie schwach basische Eigenschaften. Die alkalischen Lösungen verhalten sich in Berührung mit Luft ebenso wie die der Indoxylsäure, indem sich daraus schnell und reichlich Indigblau abscheidet. Dasselbe findet bei der Einwirkung von Eisenchlorid und Salzsäure statt, während Eisenchlorid allein einen weissen, amorphen Körper bildet, welcher sich in Berührung mit Salzsäure sofort in Indigblau umwandelt. In concentrirter Schwefelsäure ist das Indoxyl verhältnissmässig beständig, und man erhält daher bei kurzem Erhitzen einer Lösung von Indoxylsäure in diesem Reagens Indoxyl; ebenso verhält sich concentrirte Salzsäure. Erwärm't man

dagegen mit verdünnter Salzsäure, so bildet sich unter Entwickelung eines unangenehmen Geruchs ein amorpher, rother Körper.

Eine Lösung von Indoxyl oder Indoxylsäure in concentrirter Schwefelsäure giebt, mit Orthonitrophenylpropionsäure zusammengebracht, sofort schon in der Kälte Indoin. Eine Lösung von Indoxyl oder Indoxylsäure in kohlensaurem Natron liefert auf Zusatz von Orthonitrophenylpropionsäure beim Erwärmen Indigblau. Besonders hervorzuheben ist die Einwirkung des Isatins auf Indoxyl, welche die Bildung von Indirubin zur Folge hat. Dieselbe findet am glattesten statt, wenn man eine Lösung von Indoxyl und Isatin in Alkohol mit kohlensaurem Natron versetzt. Das Indirubin scheidet sich dabei in braunrothen, metallglänzenden Nadeln ab. Führt man den Versuch mit Bromisatin aus, so erhält man einen dem Indirubin vollständig gleichenden, bromhaltigen Körper, welcher aus Alkohol in langen Nadeln krystallisiert und die Zusammensetzung $C_{16}H_9BrN_2O_2$ besitzt. Hierdurch ist also nachgewiesen, dass das Indirubin nicht durch eine Oxydation des Indoxyls, sondern durch eine Vereinigung je eines Moleküls Indoxyl und Isatin entsteht.

6) Aethylindoxyl.

Erhitzt man Aethylindoxylsäure bis zum Schmelzen, so findet eine lebhafte Kohlensäureentwickelung statt und es hinterbleibt ein farbloses Oel, das mit Wasserdämpfen flüchtig ist, einen indolartigen Geruch besitzt und einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan braunrot färbt. Es besitzt die Zusammensetzung $C_8H_6(C_3H_5)NO$, wie aus der Analyse einer in braunen Nadeln krystallisirenden Pikrinsäureverbindung $C_8H_6(C_3H_5)NO + C_6H_2(NO_2)_3OH$, sowie aus einem in gelben Nadeln krystallisirenden Nitrosoderivat,



hervorgeht. Der einfache Zusammenhang zwischen Aethylindoxylsäure und Aethylindoxyl ergiebt sich daraus, dass beide Substanzen unter denselben Bedingungen Isatin und Indigblau liefern.

7) Indoxylschwefelsäure.

Behandelt man nach Baumann's Methode eine concentrirte Lösung von Indoxyl in Kali mit pyroschwefelsaurem Kali, so erhält man nach Entfernung des aus unangegriffenem Indoxyl gebildeten Indigo eine farblose Lösung, welche alle Eigenschaften des indoxylschwefelsauren Kali von Baumann und Brieger¹⁾ besitzt. Die hierdurch wahrscheinlich gemachte Vermuthung, dass das indoxylschwefelsaure Kali im Harn eine Schwefelsäureverbindung des synthetisch erhaltenen Indoxyls ist, fand ihre Bestätigung, indem es

¹⁾ Zeitschr. f. phys. Chem. III, 254.

gelang aus dem Harnindican freies Indoxyl mit allen Eigenschaften des synthetischen darzustellen. Hr. Prof. v. Voit hatte die Güte einen Hund mit Indol füttern zu lassen und mir den Harn zur Verfügung zu stellen. Das nach Baumann und Briege's Vorschrift daraus dargestellte indoxylschwefelsaure Kali wurde mit concentrirter Salzsäure erwärmt, wobei es sich roth färbte. Die verdünnte Lösung zeigte alle Reaktionen des Indoxyls, indem sich daraus auf Zusatz von Eisenchlorid schon in der Kälte Indigblau abscheidet. Dasselbe findet statt, wenn man die Flüssigkeit mit Ammoniak alkalisch macht, während auf Zusatz von Isatin und Soda Indirubin entsteht. Das Oel, welches Baumann und Briege l. c., sowie Baumann und Tie-mann¹⁾ bei der Behandlung von indoxylschwefelsaurem Kali mit Säuren sich abscheiden sahen, ist in der That freies Indoxyl gewesen, wobei ich noch bemerken möchte, dass dieser Körper zwar sehr veränderlich ist, aber doch nicht in so hohem Grade, dass es nicht leicht gelänge, sich durch Behandlung des indoxylschwefelsauren Kalis mit concentrirten Säuren fast reine Lösungen dieser Substanz herzustellen, welche durch die Ammoniak- und Isatinreaktion mit Sicherheit nachgewiesen werden kann.

Eine Fortsetzung dieser Abhandlung wird, wie oben bemerkt, in einem der nächsten Hefte erscheinen, und ich möchte mir eine eingehendere Discussion der so eben mitgetheilten Thatsachen bis zu diesem Zeitpunkte vorbehalten.

Hrn. Dr. P. Friedländer, welcher mich bei dieser Untersuchung auf das eifrigste und erfolgreichste unterstützt hat, sage ich meinen herzlichsten Dank.

321. A. Lipp: Ueber ein Hydramid der Fettreihe (Triisobutyliden-diamin).

(Eingegangen am 23. Juli; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit²⁾ machte ich die Mittheilung, dass bei der trocknen Destillation der Ammoniakverbindung des Isobutylaldehyds neben Ammoniak und Isobutylaldehyd eine Flüssigkeit von der Zusammensetzung $C_8H_{15}N$ entsteht. Ein genaueres Studium dieses Vorganges, den ich früher durch folgende Gleichung ausdrückte:



hat nun ergeben, dass er in zwei Phasen verläuft. Wenn man die

¹⁾ Diese Berichte XII, 1098, 1192; XIII, 408.

²⁾ Diese Berichte XIII, 905 und Ann. Chem. Pharm. 205, 1.