

Die  $\beta$ -Gruppe wirkt demnach bei allen viere störender als die  $\alpha$ -Gruppe. Die Fettsäurekette deprimirt am meisten in der Form des Isovalerskeletts und in der  $\beta$ -Reihe bei dem Normalbuttersäurerest. Der Isobuttersäurerest dagegen kommt dem Propionsäurerest sehr nahe ( $\alpha$ ) bezw. erreicht dessen Werth ( $\beta$ ) und ist bei  $\alpha$  dem Normalbuttersäurerest gleich, bei  $\beta$  entschieden besser als der normale.

Meinen Assistenten, den HHrn. Ingenieur-Chemiker F. Reinhold und Dr. R. Koch, danke ich auch an dieser Stelle bestens für die treffliche Unterstützung bei den in dieser und der vorstehenden Abhandlung mitgetheilten Versuchen.

## 287. D. Vorländer und B. Drescher: Acylderivate der Indoxylsäure und des Indoxyls.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 10. Juni 1901.)

Seit der kurzen Mittheilung Baeyer's über die Acetylverbindung des Indoxylsäureäthylesters <sup>1)</sup> im Jahre 1881 sind weitere Arbeiten über die Acylierung von Indoxylsäureester, Indoxylsäure und Indoxyl nicht bekannt geworden.

### Acylderivate der Indoxylsäureester.

(nach Versuchen von F. Teller.)

Durch Schütteln der alkalischen Lösung oder durch Erhitzen der trocknen Indoxylsäureester mit Essigsäureanhydrid erhielten wir Monoacetindoxylsäureester.

Der Methylester schmilzt bei 143—144°, der Aethylester bei 136°. Die Ester krystallisiren aus Alkohol in Nadeln und geben keine Eisenchloridreaction.

Methylester,  $C_{12}H_{11}NO_4$ . Ber. C 61.8, H 4.7, N 6.0.

Gef. » 61.7, » 4.9, » 6.3.

Aethylester,  $C_{13}H_{13}NO_4$ . Ber. N 5.7. Gef. N 5.8.

Monobenzoylindoxylsäureester gewinnt man durch Benzoylierung der Indoxylsäureester nach Baumann-Schotten; der Methylester krystallisirt aus Methylalkohol in flachen Nadeln; Schmp. 160°.

$C_{17}H_{13}NO_4$ . Ber. C 69.2, H 4.4, N 4.7.

Gef. » 68.9, » 4.6, » 5.0.

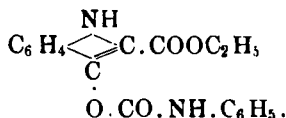
Der Aethylester schmilzt bei 163°.

$C_{18}H_{15}NO_4$ . Ber. C 69.9, H 4.8, N 4.5.

Gef. » 69.7, » 5.0, » 4.7.

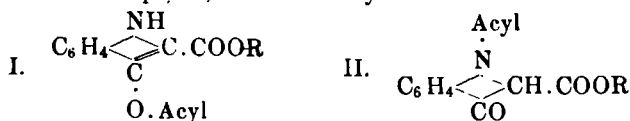
<sup>1)</sup> Diese Berichte 14, 1742 [1881].

Beim Erwärmen von Indoxylsäureäthylester mit 1 oder 2 Mol.-Gew. Phenylcyanat entsteht die Monophenylcyanatverbindung. Sie wird durch Umkrystallisiren aus Eisessig gereinigt; farblose lange Nadeln; Schmp. 187—189°. Die Verbindung zersetzt sich allmählich beim Kochen mit Weingeist unter Rückbildung von Indoxylsäureäthylester; sie ist demnach wahrscheinlich ein Carbanilsäureester:



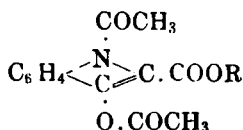
$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_4$ . Ber. C 66.7, H 4.9, N 8.6.  
Gef. » 66.3, 66.4, » 5.3, 5.4, » 8.9, 9.0.

Da die Monoacylderivate sich in Alkalilauge nicht auflösen und nicht mit Eisenchlorid reagiren, so sind sie entweder als *O*-Acylderivate (I) oder als Ketoformen der *N*-Acylderivate (II) aufzufassen. Für die erste Formel spricht, dass die Acylderivate aus der alkalischen



Lösung der Indoxylsäureester, also in Gegenwart der phenolisirend wirkenden Alkalilauge, hervorgehen; zu Gunsten der zweiten Formel kann man anführen, dass die Acylderivate sich unter den üblichen Bedingungen nicht nitrosiren lassen<sup>1)</sup>.

Durch Kochen der Indoxylsäureester mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat bilden sich Diacetylverbindungen, deren Constitution



kaum zweifelhaft ist.

Diacetindoxylsäuremethylester krystallisirt aus Methylalkohol in Blättchen; Schmp. 83—84°.

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_5$ . Ber. C 61.1, H 4.7, N 5.1,  $\text{CH}_3$  5.4,  $\text{CH}_3\text{CO}$  31.3.  
Gef. » 61.0, » 5.0, » 5.3, » 5.5, » 30.5.

Der Diacetäthylester bildet Nadeln. Schmp. 82°.

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_5$ . Ber. C 62.3, H 5.2, N 4.8.  
Gef. » 61.9, » 5.5, » 4.8.

Acylderivate der Indoxylsäure.

Bezüglich der Constitutionsbestimmung der Monoacylindoxylsäuren ergeben sich ähnliche Schwierigkeiten wie bei den Estern. Doch

<sup>1)</sup> Vergl. Baeyer, diese Berichte 15, 781 [1882].

kommt bei den Säuren die N-Acylierung mehr in Frage als bei den Estern, zumal wenn man das Verhalten der Phenylglycincarbonsäure und ihrer Ester zum Vergleich heranzieht. Salze der Phenylglycincarbonsäure werden beim Schütteln ihrer wässrigen Lösung mit Essigsäureanhydrid leicht am Stickstoff acetyliert; die Ester widerstehen oft der Einwirkung von Essigsäureanhydrid, sodass man nach einstündigem Kochen von Phenylglycincarbonsäurediäthylester mit überschüssigem Essigsäureanhydrid noch unveränderten Diäthylester vorfindet.

Das Acylierungsverfahren durch Schütteln alkalischer Indoxylsäurelösungen mit Essigsäureanhydrid, Propionsäureanhydrid und Benzoylchlorid erwies sich als besonders geeignet zur Darstellung von Acylindoxylsäuren, deren Alkalisalze während des Schüttelns krystallinisch ausfallen. Die so dargestellten Acylsäuren stimmen in ihrem Verhalten mit denjenigen überein, welche man durch Acylierung von trockner Indoxylsäure in Abwesenheit von Alkalien erhält; wenigstens konnten Unterschiede bisher nicht nachgewiesen werden.

Monoacetindoxylsäure schmilzt nach dem Umkrystallisiren aus Wasser bei etwa 175° unter Zersetzung; ihre alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid dunkelroth gefärbt; sie krystallisirt unverändert aus salpetrigsäurehaltigem Wasser aus.

$C_{11}H_9NO_4$ . Ber. C 60.3, H 4.1, N 6.4,  $CH_3CO$  19.6.  
Gef. » 60.6, 60.6, » 4.3, 4.2, » 6.8, 6.4, » 19.3.

Monopropionylindoxylsäure,  $C_{12}H_{11}NO_4$ , schmilzt bei 163°, Monobenzoylindoxylsäure,  $C_{16}H_{11}NO_4$ , bei 196°.

Beim Kochen von Indoxylsäure und Acetindoxylsäure mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid spaltet sich Kohlensäure ab und man erhält Diacetindoxyl<sup>1)</sup>,  $C_{12}H_{11}NO_3$ , Schmp. 82°; lange Nadeln aus kochendem Wasser.

$CH_3CO$ . Ber. 39.6. Gef. 39.9.

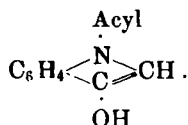
#### Acylderivate des Indoxyls.

Beim Erhitzen von trockner Indoxylsäure im Oelbad auf ca. 120° oder beim Kochen der Säure mit Wasser verharzt ein grosser Theil des gebildeten Indoxyls. In krystallinischem Zustande erhält man das Indoxyl, wenn Indoxylsäure mit der 20-fachen Menge Wasser auf 70–80° bis zur Beendigung der Kohlensäureentwicklung erwärmt wird. Beim Einstellen der Flüssigkeit in Eis scheidet sich ein Krystallbrei aus; hellgelbe, flache Prismen; Schmp. gegen 85°. Das krystallinische Product zeigt sämtliche, von Baeyer angegebenen Reactionen

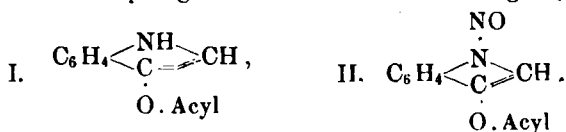
<sup>1)</sup> Farbenfabriken, vorm. Friedr. Bayer & Co. (B. Heymann) D. R. P. No. 113240.

des Indoxyls <sup>1)</sup>. Eine alkoholische Indoxyllösung färbt sich mit Eisenchlorid dunkelroth.

Durch Acylierung des freien Indoxyls wurden Monoacylderivate dargestellt, die sich in Alkalilauge auflösen und als *N*-Acylderivate anzusprechen sind:



Durch Einwirkung von Acylierungsmitteln auf die wässrige, alkalische Lösung von Indoxylsalzen bilden sich isomere, in Alkalilauge unlösliche Monoacylderivate, welche wir für *O*-Acylindoxyle (I) halten, da sie mit salpetriger Säure *N*-Nitrosoverbindungen (II) geben:



*N*-Acetindoxyl<sup>2)</sup> bildet sich während 1/2-stündigen Stehens einer Lösung von Indoxyl in Essigsäureanhydrid. Es krystallisirt aus heissem Wasser in flachen Nadeln oder Spiessen; Schmp. 136° nach vorhergehendem Sintern. Die alkoholische Lösung wird durch Eisenchlorid nicht gefärbt.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_2$ . Ber. C 68.6, H 5.1.

Gef. » 68.6, » 5.4.

Beim Schütteln einer Lösung des *N*-Acetindoxyls in stark verdünnter Kalilauge mit Essigsäureanhydrid entsteht ein Niederschlag von Diacetindoxyl, Schmp. 82°.

*O*-Acetindoxyl fällt krystallinisch aus bei Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf eine alkalische, wässrige Indoxyllösung. Es ist in kaltem Wasser schwerer löslich als *N*-Acetindoxyl und krystallisirt in Blättchen. Schmp. 126°. Die alkoholische Lösung giebt keine Färbung mit Eisenchlorid. Die Lösung in Eisessig färbt sich mit wenig concentrirter Salpetersäure oder Bromwasser dunkel violett-roth.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}_2$ . Ber. C 68.6, H 5.1, N 8.0, Mol.-Gew. 175.

Gef. » 68.7, 68.4, » 5.5, 5.4, » 8.1, » 182.

*N*-Nitroso-*O*-Acetindoxyl, dargestellt durch Zusatz von Natriumnitrit und Wasser zur Lösung des *O*-Acetindoxyls in Eisessig, krystallisirt in hellgelben Nadeln und schmilzt bei 83°. Es ist in

<sup>1)</sup> Diese Berichte 14, 1744 [1881]; 16, 2188 u. folg. [1883]; 26, 226 [1893].

<sup>2)</sup> vgl. Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co (Heymann und Herre) D. R. P. 108761.

kalter Alkalilauge unlöslich; mit heisser Alkalilauge entsteht eine Indoxyllösung. Mit Phenol-Schwefelsäure giebt es die Liebermannsche Reaction.

$C_{10}H_8N_2O_3$ . Ber. C 58.8, H 3.9, N 13.7, Mol.-Gew. 204.

Gef. » 58.2, » 4.4, » 13.5, » 203.

Diacetindoxyl entsteht bei der Einwirkung von kochendem Essigsäureanhydrid auf Indoxyl oder *N*-Acetindoxyl. Die *O*-Acetylverbindung wird wie Monoacetindoxylsäureester und Diacetylingweiss (s. unten) von kochendem Essigsäureanhydrid schwer angegriffen. Die weitere Acetylierung des *O*-Acetindoxyls zum Diacetindoxyl erfolgt leicht mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid.

Andere Acylderivate des Indoxyls, isomere Propionyl-, Benzoyl- und Phenylecyanat-Verbindungen sollen zunächst in der Dissertation von Bruno Drescher ausführlicher beschrieben werden.

#### Acylderivate des Indigweiss.

Man konnte erwarten, dass aus Indigweiss in ähnlicher Weise wie aus Indoxyl isomere *N*- und *O*-Diacylverbindungen entstehen würden. Wir erhielten aber durch Einwirken von Essigsäureanhydrid auf alkalische Indigweisslösungen, die von Liebermann und Dickhuth als Keto-Form des *N*-Diacetindigweiss beschriebene Verbindung<sup>1)</sup>, und durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf freies Indigweiss die gleiche Verbindung, allerdings nur in geringer Menge neben anderen Producten

Durch Schütteln von Indigoküpen mit Essigsäureanhydrid, Propionsäureanhydrid, Benzoylchlorid, Chlorkohlensäureester u. a. gewinnt man Diacylderivate des Indigweiss in fast quantitativer Ausbeute.

Das in Alkalilauge unlösliche Diacetindigweiss stellen wir in folgender Weise dar:

20 g Indigo werden mit 20 g Aetznatron, 600 ccm Wasser und 20 g Zinkstaub im Kolben unter Leuchtgas durch Erhitzen im Wasserbade reducirt. Man kühlt dann die Lösung durch Einstellen in Eis ab und acetyliert durch Schütteln mit ca. 60 ccm Essigsäureanhydrid, welches man portionenweise mit kleinen Mengen 20-procentiger Natronlauge hinzufügt, bis eine Probe des als grauweisser Niederschlag abgeschiedenen Diacetindigweiss luftbeständig ist. Das mit Zink vermischte Product wird von der essigsauren Flüssigkeit abgesaugt, mit Wasser gewaschen und wiederholt mit je 75 ccm Aceton ausgekocht. Aus der Acetonlösung fällt das Diacetindigweiss auf Zusatz von Wasser krystallinisch aus.

Um ein zinkfreies Product zu gewinnen, kann man die alkalische Indigweisslösung vor dem Zusatz des Essigsäureanhydrids durch Abheben in einen mit Leuchtgas gefüllten Kolben vom Zinkschlamm trennen, oder man acetyliert

<sup>1)</sup> Liebermann. diese Berichte 21, 442 Anm. [1888]. Liebermann und Dickhuth, ebenda 24, 4130 [1891]. Dickhuth, Diss., Jena 1893.

statt der Zinkalkaliküpe eine Hydrosulfitküpe, welche man aus 20 g Indigo, 240 g 12-procentiger Natronlauge, 600 g concentrirter Hydrosulfitlösung<sup>1)</sup> und 200 ccm Wasser bei 40–50° bereitet.

Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Aceton und Wasser mit Thierkohle wird das Diacetindigweiss vollkommen farblos; weisse Nadeln; beim Erhitzen färbt es sich gegen 205° violett und schmilzt unter Zersetzung zwischen 215° und 230°, je nach der Art des Erhitzens.

$C_{20}H_{16}N_2O_4$ . Ber. C 69.0, H 4.6, N 8.0,  $CH_3CO$  24.7.

Gef. » 69.1, » 5.1, » 8.2, » 25.4.

Die Eisessiglösung färbt sich mit wenig concentrirter Salpetersäure oder Bromwasser rothviolett. Durch Oxydation mit salpetriger Säure bildet sich die rothe Verbindung, welche von Liebermann und Dickhuth als Diacetylindigo<sup>2)</sup> beschrieben wird.

Das Diacetindigweiss ist sehr beständig gegen kochendes Essigsäureanhydrid, wird jedoch durch Kochen mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid in das bei etwa 258° schmelzende Tetraacetindigweiss<sup>3)</sup> verwandelt.

Man kocht 8 g Diacetindigweiss mit 8 g wasserfreiem Natriumacetat und 40 ccm Essigsäureanhydrid  $\frac{1}{2}$  Stunde über freiem Feuer, wobei die Tetraacetylverbindung als schweres Krystallpulver theilweise ausfällt. Dann zerlegt man das Essigsäureanhydrid mit Wasser und kocht das Rohproduct wiederholt mit Eisessig aus. Beim Erkalten der Eisessiglösung erhält man die Verbindung in Form kleiner, weisser Krystalle; Schmp. 256° nach vorhergehendem Sintern; Ausbeute 4.1 g.

$C_{24}H_{20}N_2O_8$ . Ber. C 66.7, H 4.6,  $CH_3CO$  39.8.

Gef. » 67.0, » 5.2, » 40.7.

Der Versuch wurde sowohl mit dem auf nassem Wage dargestellten, als auch mit dem nach Liebermann's Vorschrift gewonnenen Diacetindigweiss ausgeführt.

Dipropionylindigweiss schmilzt bei etwa 218° nach vorhergehender Zersetzung.

$C_{22}H_{20}N_2O_4$ . Ber. C 70.2, H 5.3, N 7.5.

Gef. » 69.9, » 5.4, » 7.7.

Dibenzoylindigweiss zersetzt sich gegen 240°.

$C_{30}H_{20}N_2O_4$ . Ber. C 76.3, H 4.2.

Gef. » 76.4, » 4.7.

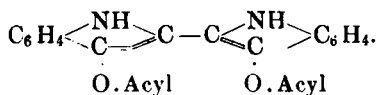
Braunrothe Krystalle (Dibenzoylindigo?) entstehen durch Oxydation des in Eisessig suspendirten Dibenzoylindigweiss mit salpetriger Säure; Zersetzungspunkt oberhalb 200°.

<sup>1)</sup> 1 L käufliche, mit schwefliger Säure frisch gesättigte Natriumbisulfitlösung (spec. Gewicht 1.37) wird mit einem Zinkbrei aus 130 g Zinkstaub und 500 ccm Wasser unter Eiskühlung reducirt, mit Wasser auf 1.9 L Gesamtvolum verdünnt, mit 600 ccm 20-procentiger Kalkmilch vermischt und nach 12-stündigem Stehen vom Niederschlag abgehoben.

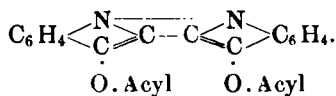
<sup>2)</sup> Diese Berichte 24, 4131 [1891].

<sup>3)</sup> Ebenda S. 4134.

Nach ihrer Entstehung und nach ihrem Verhalten gehören die genannten Diacylderivate des Indigoweiss zu derselben Art von Verbindungen wie die *O*-Acylindoxyle; sie würden demnach folgende Constitution haben:



Dem widerspricht jedoch die Existenz der eigenartig roth gefärbten Oxydationsproducte, Diacetylindigo, Dibenzoylindigo u. A. Wir sind im Begriff, diese Oxydationsproducte ausführlicher zu untersuchen, da wir es für möglich halten, dass bei der Oxydation des *O*-Diacetylindigoweiss das NH angegriffen wird unter Bildung von rothen, dem Indigo nahe stehenden Azinfarbstoffen, z. B.:



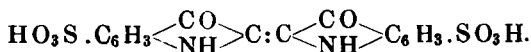
## 288. D. Vorländer und Ph. Schubart:

### Ueber die Constitution des Indigocarmins.

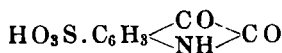
(Eingegangen am 10. Juni 1901.)

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Halle.]

Von der Stellung der Sulfogruppen im Indigocarmin, dem durch Sulfurirung von Indigo dargestellten Farbstoff, ist bisher nur bekannt, dass je eine der beiden Sulfogruppen in je einem Benzolkern steht:



Dies ergibt sich aus einer Mittheilung von G. und A. Schlieper<sup>1)</sup>, dass Indigocarmin von Kaliumdichromat und Schwefelsäure zu Isatinmonosulfosäure,



oxydirt wird.

Um zu ermitteln, in welcher Beziehung das  $\text{SO}_3\text{H}$  zum  $\begin{array}{c} \text{CO} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{NH} \end{array}$  steht, haben wir die Synthese isomerer Indigodisulfosäuren von bestimmter Constitution ausgeführt und unsere Sulfosäuren mit dem käuflichen Indigocarmin verglichen. Wir fanden, dass die 1.2.5-Disulfosäure, deren Sulfogruppen die Parastellung zum

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 120, 1 [1861].