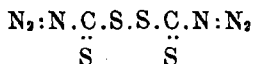


sind. Das Ferrichlorid hat demgemäß nur als Oxydationsmittel gewirkt. Ähnliche Oxydationsercheinungen geben zum Beispiel Kaliumpermanganat, Kaliumbichromat und Cerisalze in schwefelsauer Lösung, sowie Jod in Jodkaliumlösung. Es unterliegt kaum einem Zweifel, daß sich hier das durch Oxydation der $\text{C} \begin{smallmatrix} \text{S} \\ \diagup \\ \text{SH} \end{smallmatrix}$ -Gruppe entstandene Disulfid der Formel:



gebildet hat. Die enorme Explosivität deutet darauf hin. Erhitzt man die Nadeln in wäßriger Suspension, so wird das Reagensglas durch Explosion zertrümmert, bevor das Wasser kocht.

Es bestand die Absicht, die Eigenschaften der freien Azido-dithiokohlensäure, welche sich aus konzentrierten Azidosalzlösungen mittels Salzsäure in der Kälte abscheiden läßt, sowie das für die Säure so charakteristische, durch Oxydation leicht zu erhaltende Disulfid bereits in der vorliegenden Arbeit näher zu behandeln. Die plötzliche, durch die Zeitereignisse bedingte Unterbrechung der Arbeit hat es jedoch nicht mehr erlaubt, die nötigen experimentellen Unterlagen zu sammeln. Da die Untersuchung über den Imidcharakter der Stickstoffwasserstoffsäure, wenn möglich, späterhin fortgesetzt und erweitert werden soll, werden sodann zunächst einmal die diesbezüglichen Beobachtungen nachgetragen werden müssen.

Berlin N., Wissenschaftlich-chemisches Laboratorium, August 1915.

221. P. Friedländer und N. Roschdestwensky: Über ein Oxydationsprodukt des Indigblaus.

[Mitteil. aus dem Org.-chem. Laboratorium der techn. Hochschule zu Darmstadt.]
(Eingegangen am 18. Okt. 1915; vorgetragen in der Sitzung vom 11. Okt.
von Hrn. P. Friedländer.)

Bei der Extraktion der Farbdrüsen von *Murex brandaris* mit höher siedenden Lösungsmitteln wurde — leider erst gegen Ende der Untersuchung — die Beobachtung gemacht, daß der Farbstoff (6.6'-Dibrom-indigo) bei der Berührung seiner siedenden Lösung mit Luft allmählich oxydiert wird. Das gleiche Verhalten zeigt auch Indigo¹⁾, sowie mehr oder weniger auch andere indigoide Farbstoffe.

¹⁾ P. Friedländer, M. 30, 249.

Bei dem Siedepunkt der damals angewandten Lösungsmittel (Benzoesäureester, Chinolin) erfolgt die Oxydation allerdings nur langsam, führt aber bei stundenlangem Extrahieren doch zu erheblichen Verlusten. Sie geht wesentlich schneller vor sich bei Verwendung noch höher siedender Solvenzien. So verschwindet die blaue Farbe von einigen mg Indigo in 1—2 ccm Phthalsäure-diäthylester (Sdp. 295°) beim Erhitzen im Reagensglase zum Sieden und Schütteln schon nach wenigen Minuten und schlägt in ein bräunliches Gelb um. Bei längerem Stehen ist die Abscheidung sehr kleiner Mengen schwer löslicher Kryställchen zu beobachten. Noch schneller erfolgt die Zersetzung in siedendem Phenanthren (Sdp. 340°) beim Durchleiten von Luft. Auch größere Mengen Indigo (1 g in 20—30 g Phenanthren) werden hierbei in kurzer Zeit (ca. $\frac{1}{3}$ Stde.) vollständig zersetzt, zur überwiegenden Menge in dunkelbraune, amorphe, schwer lösliche Produkte; zum kleineren Teil entsteht jedoch eine gelbe Verbindung, die beim Destillieren mit dem Phenanthren übergeht und es bräunlichgelb färbt. Eine Isolierung derselben in fester Form gelang auf diesem Wege nicht, doch machen es die Reaktionen der Phenanthrenlösung sehr wahrscheinlich, daß es sich hier, wie schon früher vermutet (l. c.), um denselben Körper handelt, der bereits vorher von A. G. Perkin ¹⁾ beim Sublimieren von Indigo bei beschränktem Luftzutritt beobachtet wurde. Auch bei dieser Operation entsteht von der gelben Verbindung nur eine sehr kleine Menge, so daß, wie uns Hr. Perkin mitteilte, die mühsame Beschaffung einigermaßen größerer Quantitäten ihre nähere Untersuchung und die Aufklärung der Konstitution einstweilen verhindert hat. Immerhin gelang es ihm, die Zusammensetzung zu $C_{15}H_8N_2O_2$ festzustellen und einige charakteristische Reaktionen, das Verhalten gegen Reduktionsmittel und die Spaltung in Anthranilsäure durch konzentrierte Kalilauge durchzuführen.

Vor kurzem teilten nun die Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning ²⁾ (B. Homolka) die interessante Beobachtung mit, daß bei der Oxydation von Indigo mit neutralen Permanganatlösungen ein gelbes Produkt entsteht, das nach der Beschreibung die größte Ähnlichkeit mit der Perkinschen Verbindung besitzt. Beide zeigen nahezu denselben Schmelzpunkt (258—259° resp. 262°), sublimieren unzersetzt und sind sehr widerstandsfähig gegen Oxydationsmittel. Allerdings wird dem Permanganat-Oxydationsprodukt die abweichende Zusammensetzung $C_{15}H_8N_2O_2$ zugeschrieben.

¹⁾ P. Ch. S. 22, 198 [1906].

²⁾ D. R.-P. 281050 vom 14. Okt. 1913 (ausgegeben 11. Dez. 1914).

Seiner Entstehung aus Indigo geht offenbar die intermediäre Bildung von Isatin voraus, denn nach einem vorangehenden Patent derselben Firma¹⁾ liefert auch dieses bei der Oxydation mit Permanganat denselben Körper.

Wir haben die Angaben dieser Patente nachgearbeitet und können sie im wesentlichen nur bestätigen.

Für die Darstellung aus Isatin löst resp. suspendiert man es in etwa 20 Tln. siedenden Wassers und setzt unter lebhaftem Rühren das gleiche Gewicht fein gepulverten Kaliumpermanganats hinzu. Die Flüssigkeit schäumt sofort stark auf (bis auf das mehrfache Volumen, Kohlensäure-Entwicklung), und das Reaktionsprodukt scheidet sich zusammen mit Mangansuperoxyd, größtenteils an der Oberfläche, in glänzenden gelben Nadelchen ab. Man löst nun das Mangansuperoxyd in der ausreichenden Menge schwefliger Säure, filtriert und krystallisiert den Rückstand aus siedendem Xylol oder Chloroform um. Die Ausbeute beträgt höchstens 15–20 % des angewandten Isatins. Sie sinkt sofort, wenn man erhebliche Änderungen an obiger Patentvorschrift vornimmt, fast auf Null, wenn man beispielsweise zum Lösen von Isatin Essigsäure oder Alkalien verwendet oder die Heftigkeit der Reaktion durch langsameren Zusatz von Permanganatlösung oder Herabgehen mit der Temperatur zu mäßigen versucht.

Die gleiche Verbindung entsteht nach D. R.-P. 281050 bei der Oxydation von fein verteiltem Indigo in Wasser mit Permanganatlösung bei etwa 70°. Den daselbst gemachten Angaben haben wir nichts hinzuzufügen. Die Ausbeute ist hier noch geringer als bei der Verarbeitung von Isatin.

Wir verdanken Hrn. A. G. Perkin eine Probe seiner beim Sublimieren von Indigo erhaltenen Verbindung und konnten daher einen direkten Vergleich mit der aus Isatin gewonnenen anstellen. Es ergab sich eine so vollständige Übereinstimmung hinsichtlich des Schmelzpunktes 261° (Mischprobe), der Sublimierbarkeit, der Löslichkeitsverhältnisse und des weiter unten angegebenen chemischen Verhaltens, daß an der Identität nicht zu zweifeln ist. Bei der Analyse liefert das aus Isatin erhaltene Produkt nach einmaligem Umkrystallisieren bisweilen etwas zu hohe Kohlenstoffzahlen, die auf eine Verunreinigung mit einer kohlenstoffreicheren Verbindung (Isatindianilid) schließen lassen. Nach wiederholtem Umkrystallisieren und Sublimieren stimmten sie jedoch auf die Perkinsche Formel $C_{15}H_8N_2O_2$.

0.1096 g Sbst.: 0.2924 g CO_2 , 0.0406 g H_2O . — 0.1706 g Sbst.: 16.8 ccm N (10°, 745 mm).

$C_{15}H_8N_2O_2$. Ber. C 72.58, H 3.22, N 11.29.

$C_{16}H_8N_2O_2$. » » 73.84, » 3.08, » 10.76.

Gef. » 72.76, » 3.20, » 11.29.

¹⁾ D. R.-P. 276808 vom 12. Juni 1913 (ausgegeben 15. Juli 1914).

Bei einer Molekulargewichtsbestimmung nach Landsberger ergaben sich bei 42.1856 g Chloroform + 0.2440 g Subst., resp. 26.8122 g Chloroform + 0.4878 g Subst. Siedepunktsdepressionen von 0.07° resp. 0.29° , woraus sich das Mol.-Gew. zu 291 resp. 226 ableiten läßt; im Mittel 258 (ber. f. $C_{15}H_8N_2O_2 = 248$).

Die Verbindung ist, wie schon von Perkin, resp. im D. R.-P. 276808 angegeben, in Wasser, verdünnten Säuren und Alkalien (in der Kälte) unlöslich; kaum löslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (in der Kälte) mit Ausnahme von Chloroform und Acetylentetrachlorid, leichter löslich in höher siedenden in der Hitze (Xylol, Nitrobenzol), aus denen sie sich in feinen schwefelgelben Kristallen erhalten läßt. Von Schwefelsäure wird sie ohne Veränderung orangegelb aufgenommen und durch Wasser wieder ausgefällt. Alkalisches Hydrosulfit löst zu einer dunkelbraunen Küpe, die sich zunächst an der Luft mit einer gelben Blume der unveränderten Verbindung bedeckt. Erwärmt man die Küpe aber einige Zeit auf dem Wasserbade, so wird die Blume allmählich erst grün, dann rein blau; die Lösung enthält schließlich Indoxyl (nicht, wie im D. R.-P. 276808 angegeben, Indigweiß), das sich an der Luft zu Indigo oxydiert.

Die Fähigkeit der Küpenbildung läßt auf die Anwesenheit einer reaktionsfähigen Carbonylgruppe schließen, die bei der Reduktion in $CH.OH$ übergeht. Beim Erwärmen mit stark saurer Zinnchlorürlösung entsteht das in weißen Nadeln krystallisierende, durch Wasser dissoziierende, salzsaure Salz eines nicht näher untersuchten, leicht oxydablen, schwach basischen Reduktionsprodukts; dies ist bräunlich-gelb gefärbt und löst sich in kalter verdünnter Natronlauge zu der mit Hydrosulfit erhältlichen Küpe. Die Anwesenheit einer Carbonylgruppe ergibt sich ferner aus der Bildung eines Oxims und eines Hydrazons bei der Einwirkung von Hydroxylamin resp. Phenylhydrazin.

Das Oxim scheidet sich beim Kochen der eisessigsäuren, mit salzsaurem Hydroxylamin und essigsäurem Natrium versetzten Lösung in schwach gelbstichigen, feinen Nadeln ab, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind und bei ca. 265° unter Schwärzung und Zersetzung schmelzen. Von verdünnter Natronlauge wird es beim Erwärmen gelöst, desgl. von starker Salzsäure (1:1).

Das Hydrazon krystallisiert aus der eisessigsäuren Lösung bei Zusatz von Phenylhydrazin in orangegelben, sehr schwer löslichen Nadeln vom Schmp. 242° aus.

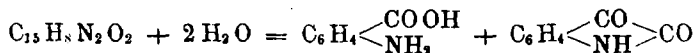
0.1193 g Subst.: 16.4 ccm N (19° , 755 mm). — 0.1464 g Subst.: 20.5 ccm N (21° , 755 mm).

$C_{21}H_{14}N_4O$. Ber. N 16.56. Gef. N 15.8, 15.8.

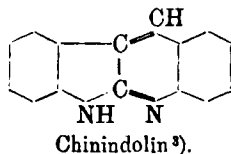
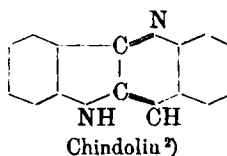
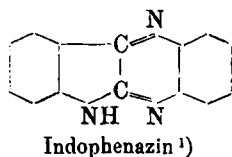
Weiteren Aufschluß über die Konstitution liefert das Verhalten gegen Alkalien. Von einer 5-prozentigen Natriummethylatlösung wird

die Verbindung beim Schütteln schon in der Lösung allmählich farblos aufgenommen (bei größerer Konzentration scheidet sich ein weißer krystallinischer Niederschlag aus); auf Zusatz von Wasser wird sie wieder regeneriert. Beim Erwärmen färbt sich die Lösung erst violettstichig blau, dann durch Reduktion braun, die blaue Färbung kehrt beim Schütteln an der Luft wieder. Bei größerer Konzentration scheiden sich violettschwarze Nadelchen aus, die in Berührung mit Wasser allmählich wieder in die ursprüngliche Verbindung übergehen. Eine sehr glatte und einfache Aufspaltung erfährt sie durch heiße, verdünnte wäßrige Alkalien. Unlöslich in kalter 10-prozentiger Natronlauge, geht sie beim Kochen damit allmählich (ohne vorübergehende Blau-Färbung) farblos in Lösung, die sich beim Ansäuern mit Schwefelsäure gelbbrot färbt. Durch Extrahieren mit Essigester läßt sich daraus Isatin gewinnen, das durch seine bekannten Reaktionen als solches identifiziert wurde, während in der sauren Lösung eine äquivalente Menge Anthranilsäure enthalten ist, die in der üblichen Weise isoliert wurde.

Die Verbindung wird demnach nach der Gleichung:



unter Wasseraufnahme in gleiche Moleküle Isatin und Anthranilsäure gespalten und man kann sich leicht a priori eine Vorstellung machen, in welcher Weise beide Komponenten in ihr vereinigt sind. Sie gleicht in vielen ihrer Eigenschaften (hoher Schmelzpunkt, Sublimierbarkeit, Beständigkeit) bereits bekannten Verbindungen, in denen an dem Indolkomplex weitere Ringsysteme angegliedert sind. Erinnert sei hier an folgende:

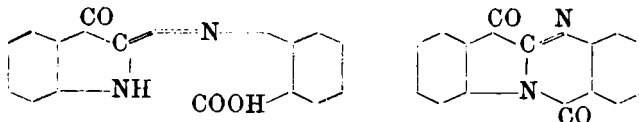


¹⁾ E. Schenck und R. Marchlewsky, B. 29, 200 [1896].

²⁾ Fr. Fichter und R. Boehringer, B. 39, 3982 [1906].

³⁾ S. Gabriel und G. Eschenbach, B. 30, 3017 [1897].

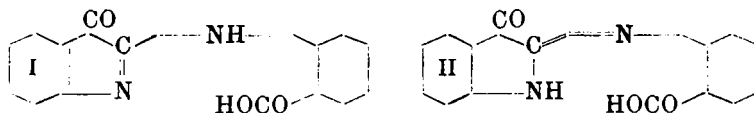
Hier vermitteln die beiden Kohlenstoffatome des Indolkerns den Aufbau weiterer Ringe. Es gelingt jedoch auch die NH-Gruppe und einen Kohlenstoff zur Ringbildung zu benutzen. Nach verschiedenen Methoden läßt sich, wie wir fanden, das dem α -Isatin-anilid entsprechende Derivat der Anthranilsäure, das α -Isatin-anthranilid erhalten, welches aber außerordentlich leicht Wasser verliert und in sein inneres Anhydrid übergeht:



Diese Verbindung, die man als Anhydro- α -isatinanthranilid bezeichnen kann, erwies sich als identisch mit dem Oxydationsprodukt des Indigos resp. Isatins.

Anhydro- α -isatin-anthranilid.

Wir erhielten die Verbindung zuerst bei folgender Umsetzung: α -Isatinanilid wird mit etwas mehr als 1 Molekül Anthranilsäure in der ausreichenden Menge Eisessig gelöst und die braungelbe Lösung erhitzt, bis die Nuance sich nicht weiter nach Gelb aufhellt. Setzt man nun etwas eines wasserentziehenden Mittels zu, wie Essigsäureanhydrid, H_2SO_4 + Eisessig, so erstarrt die Lösung schon in der Wärme zu einem Brei feiner gelber Nadelchen, die, abgesaugt, mit Eisessig ausgewaschen und aus Xylol umkrystallisiert, bei 261° schmelzen. Sie zeigen sämtliche der charakteristischen Reaktionen der Perkinschen Verbindung. Ihre Bildung auf diesem Wege ist einigermaßen auffallend, da nach den Erfahrungen der Einwirkung von Anilin auf Isatinanilid die Entstehung eines Dianilderivates, nicht aber der Ersatz des Anilinrestes durch den der Anthranilsäure zu erwarten war. Das hierbei zunächst entstehende Isatinanthranilid, das nicht isoliert wurde, ist gelb gefärbt und besitzt vermutlich nach Analogie der beiden Isatinanilide die Konstitution I, während in der blauen Methylalkohollösung (siehe oben) das Mono- oder Dinatriumsalz der violettblauen Modifikation II vorliegt.



Eine weitere Bildung des Anhydro-isatinanthranilids basiert auf der Umsetzung zwischen Isatinchlorid und Anthranilsäure. Wir verfahren in folgender Weise: 2 Mol. Anthranilsäure wurden in der

ausreichenden Menge siedenden Xylols gelöst und in der Hitze mit einer Lösung von 1 Mol. Isatinchlorid versetzt. Es scheidet sich harzige, an den Wandungen haftende salzsaure Anthranilsäure ab und die davon abgegossene heiße Xylollösung erstarrt beim Abkühlen zu einem gelben Krystallbrei des Anhydroproduktes. Die Reaktion verläuft sehr glatt.

0.1225 g Sbst.: 0.3252 g CO₂, 0.0367 g H₂O.

C₁₅H₈N₂O₃. Ber. C 72.58, H 3.22.

Gef. » 72.41, » 3.33.

Endlich läßt sich dieselbe Verbindung, wie zu erwarten, auch durch Vereinigung von *o*-Nitroso-benzoesäure in schwach alkalischer Lösung mit Indoxyl gewinnen. Es tritt zuerst Violettfärbung auf, offenbar unter Bildung des Natriumsalzes der Modifikation II des Isatinanthranilids, beim Erwärmen und Ansäuern scheidet sich das gelbe Anhydrid ab¹⁾.

Diese Synthesen gestatten zugleich die Darstellung zahlreicher Substitutionsprodukte und analoger Verbindungen durch Verwendung substituierter Anthranilsäuren einerseits, substituierter Isatine andererseits, worauf hier nicht näher eingegangen sei.

222. Emil Abderhalden und Egon Eichwald: Darstellung optisch-aktiver Fette. III. Synthese der vier möglichen optisch-aktiven Butyrine. Umkehrung des Drei-Kohlenstoff-Systems in die optischen Antipoden.

[Aus dem Physiologischen Institut der Universität Halle a. S.].

(Eingegangen am 23. August 1915.)

In unseren früheren Veröffentlichungen²⁾ hatten wir bei der Beschreibung des aktiven Epihydrinalkohols sowie des aktiven Amino-glycerins darauf hingewiesen, daß sich höher drehendes Material erhalten lassen müsse. Dies ist uns inzwischen durch Verbesserung der angegebenen Methoden gelungen. Noch nicht zum Ziel geführt haben jedoch alle unsere Versuche, von aktivem Dibromhydrin aus auf kürzerem Weg zu optisch-aktivem Amino-glycerin und aktiven Fetten zu kommen.

¹⁾ Die beiden letzten Darstellungsmethoden wurden von der Badischen Anilin- und Sodafabrik zum Patent angemeldet (B. 76940 vom 25. 4. 1914, B. 77174 vom 11. 5. 1914, ausgelegt den 22. März 1915). Bei dem Abschluß unserer Arbeit Juni 1914 hatten wir davon keine Kenntnis.

²⁾ B. 47, 1856, 2880 [1914]; 48, 113 [1915].