

Die früher angegebene<sup>1)</sup>

quantitative Bestimmung der Skelettsubstanzen  
bzw. der Inkrusten

wird nunmehr abgeändert und unter Verwendung kleiner Druckflaschen in der soeben beschriebenen Weise ausgeführt. So ergeben sich z. B. für: Buchenholz 54.09% Skelettsubstanz und 45.91% Lignin.

Der Aufschluß wurde zweimal, zunächst mit 6-proz., alsdann mit 0.2-proz. Chlordioxyd-Lösung ausgeführt.

Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

**3. Theodor Posner und Gottfried Pyl: Beiträge zur Kenntnis der Indigo-Gruppe, II.<sup>2)</sup>: Über einen neuen, aus Indigo und Malonester entstehenden Küpenfarbstoff.**

(Eingegangen am 23. Oktober 1922.)

Vor einiger Zeit fand der eine von uns<sup>3)</sup>, daß man aus Indigo und Malonsäure-ester ein Kondensationsprodukt erhalten kann, das noch den Charakter eines Küpenfarbstoffs besitzt, aber aus der Küpe in violetttrotten, von den Indigofärbungen völlig verschiedenen Tönen anfärbt. Da man bisher nur wenige Derivate des gewöhnlichen Indigos kennt, deren Farbe von der des Indigos selbst wesentlich abweicht, schien es uns namentlich in Hinblick auf den noch wenig erforschten Zusammenhang zwischen Konstitution und Farbe in der Indigogruppe von Interesse, die Konstitution des neuen Kondensationsproduktes aufzuklären.

Von den andersfarbigen Derivaten des Indigos ist bisher namentlich ein Küpenfarbstoff Cibagelb 3 G von Wichtigkeit geworden, der aus Indigo und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Kupferpulver entsteht<sup>4)</sup>, dessen Konstitution<sup>5)</sup> aber noch nicht feststeht. Ungefähr gleichzeitig wurde ein Kondensationsprodukt erhalten, das sich durch leuchtend rote Farbe und starke Fluoreszenz auszeichnet, aber nicht mehr verküpfbar ist. Dies Lackrot Ciba B<sup>6)</sup> entsteht durch Kondensation von 2 Mol. Phenyl-essigsäurechlorid mit 1 Mol. Indigo und hat wohl zweifellos die Konstitution I. Diese Konstitution des Ciba-Lackrots wird u. a. auch dadurch bestätigt, daß der 2-Thionaphthen-2'-indol-indigo sich nur

<sup>1)</sup> E. Schmidt und E. Graumann, B. 54, 1871 [1921].

<sup>2)</sup> I. Abhandlung: Posner und Aschermann, B. 53, 1925 [1920].

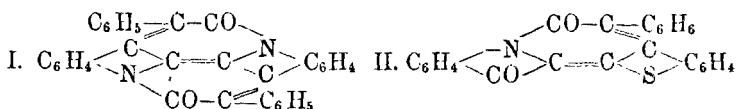
<sup>3)</sup> Posner, D. R. P. 281998 (C. 1913, I 409).

<sup>4)</sup> Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 259145 (C. 1913, I 1743).

<sup>5)</sup> Engi, Z. Ang. 27, 144 [1911].

<sup>6)</sup> Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 260243 (C. 1913, II 168).

mit einem Mol. Phenyl-essigsäurechlorid kondensieren läßt. Der hierbei entstehende Farbstoff<sup>1)</sup> von der Konstitution II. ist noch verküpfbar. Es



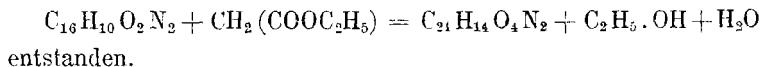
wird also vielleicht zweckmäßig sein, die von Friedländer<sup>2)</sup> gegebene Definition der »indigoiden Farbstoffe« als solcher mit der Atomgruppierung III., in der X und Y Kohlenstoff, Stickstoff, Sauerstoff oder



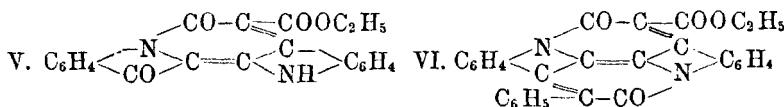
Schwefel bedeuten können, etwas zu erweitern und auf alle Farbstoffe mit der Gruppierung IV. auszudehnen, da man sowohl den eben genannten als auch den in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Farbstoff als indigoide Farbstoffe wird bezeichnen müssen.

Wenn man Indigo mit größeren Mengen Malonsäure-diäthylester kocht, so geht er zum Teil mit violettroter Farbe in Lösung, und beim Einengen der filtrierten Lösung krystallisiert ein Kondensationsprodukt aus, das einen neuen rotvioletten Küpenfarbstoff darstellt. Das neue Produkt, das zweckmäßiger unter Verwendung eines geeigneten Lösungsmittels dargestellt wird, soll im Folgenden kurz als »Indigo-malonester« bezeichnet werden.

Der neue Farbstoff hat nach der Analyse die Zusammensetzung  $\text{C}_{21}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{N}_2$  und ist demnach aus je 1 Mol. Indigo und Malonester nach der Gleichung:



Schon hiernach war für den Indigo-malonester die Konstitution V. sehr wahrscheinlich, und diese Formel ließ sich auch



durch eine Reihe von Umsetzungen als richtig erweisen. Auffallend ist es, daß es auf keine Weise gelang, ein Mol. Indigo mit zwei Mol. Malonester zu kondensieren, was nach dem Verlauf der Kondensation von Indigo mit Phenyl-essigsäurechlorid zu dem oben erwähnten Ciba-Lackrot zu erwarten gewesen wäre, um so mehr, als sich der Indigo-malonester leicht noch mit 1 Mol. Phenyl-essigsäurechlorid kondensieren ließ.

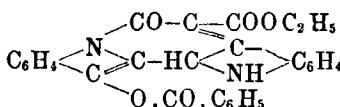
<sup>1)</sup> Engi, Z. Ang. 27, 111 [1914].

<sup>2)</sup> Friedländer, B. 41, 773 [1908].

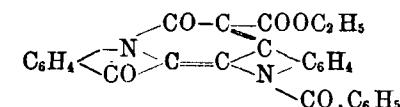
Der Indigo-malonester ist verküpbar. Dies stimmt überein mit der angenommenen Konstitution und den Beobachtungen, die man mit dem schon erwähnten Farbstoff aus 2-Thionaphthen-2'-indol-indigo und Phenyl-essigsäurechlorid gemacht hatte.

Da der Indigo-malonester die Gruppe —CO.C:C.NH— noch enthalten sollte, mußte er sich noch mit Phenyl-essigsäure-chlorid kondensieren lassen. Andererseits sollte diese Gruppierung nur einmal vorhanden sein. Dementsprechend kondensierte sich der Indigo-malonester immer nur mit einem Mol. Phenyl-essigsäurechlorid. Der entstehende Körper besitzt die Zusammensetzung  $C_{29}H_{18}O_4N_2$  und muß der Konstitutionsformel VI. entsprechen. Er wird als Anhydro-[phenyl-essigsäure]-[indigo-malonester] bezeichnet und ist entsprechend der angenommenen Formel ebenso wie das Ciba-Lackrot nicht mehr verkübar.

Zum Nachweis der Ketogruppe wurde der Indigo-malonester in der Hydrosulfit-Küpe nach Schotten-Baumann benzoiliert. Beim Indigo haben Vorländer und Drescher<sup>1)</sup> auf diese Weise Dibenzoyl-indigweiß erhalten. Dementsprechend erhielten wir, wie zu erwarten war, einen farblosen Körper von der Zusammensetzung  $C_{28}H_{20}O_5N_2$ , also einen Monobenzoyl-[dihydro-indigomalonester]. Nach den Ergebnissen einer kürzlich veröffentlichten Arbeit von Grandmougin<sup>2)</sup> ist es sehr wahrscheinlich, daß entgegen der Annahme von Vorländer und Pfeiffer<sup>3)</sup> die Acylgruppen im Diacyl-indigweiß an Sauerstoff gebunden sind. Wir nehmen daher für den Monobenzoyl-[dihydro-indigomalonester] die Konstitution VII. an. In Eisessig-Lösung mit Oxydationsmit-



VII.



VIII.

teln, wie Salpetersäure oder Bromwasser, versetzt, zeigt sich, ebenso wie beim Diacetyl-indigweiß<sup>4)</sup>, eine vergängliche Rotfärbung, die nach Grandmougin auf einer Wanderung der Acylgruppe an den Stickstoff unter gleichzeitiger Oxydation beruht.

<sup>1)</sup> Vorländer und Drescher, B. 34, 1895 [1901].

<sup>2)</sup> Grandmougin, C. r. 174, 758 (C. 1922, III 372).

<sup>3)</sup> Vorländer und Pfeiffer, B. 52, 325 [1919].

<sup>4)</sup> Liebermann und Dickhuth, B. 24, 4130 [1891].

Es lag uns nun daran, die Gegenwart einer Iminogruppe im Indigo-malonester durch Einführung einer Acylgruppe ohne Reduktion nachzuweisen. Versuche, die entsprechende Verbindung des Indigos durch direkte Einwirkung von Benzoylchlorid zu erhalten, hatten bisher<sup>1)</sup> nur zu einem amorphen, nicht einheitlichen Produkt geführt. Da es dem einen von uns aber inzwischen gelungen ist, durch direkte Benzoylierung von Indigo zu einheitlichen Verbindungen zu gelangen, über die später berichtet werden soll, führten wir dahingehende Versuche auch mit dem Indigo-malonester aus. Auch hier entsteht beim Erhitzen mit Benzoylchlorid ein amorphes Produkt, aus dem sich aber eine geringe Menge eines leuchtend orangefarbigen, einheitlichen Körpers isolieren ließ. Dieselbe orangefarbige Verbindung entsteht aber nahezu quantitativ, wenn man die Benzoylierung in Pyridin ausführt. Unter diesen Bedingungen hat Heller<sup>2)</sup> aus Indigo eine farblose Verbindung erhalten, die er als Tetrabenzoyl-indigweiß ansieht, bei deren Bildung also eine gleichzeitige Reduktion angenommen werden muß. Die aus Indigo-malonester entstandene orangefarbige Verbindung ergab bei der Analyse Werte, die für eine Formel  $C_{28}H_{18}O_5N_2$  sprechen, ohne daß sie allerdings eine um 2 H-Atome reichere Formel völlig ausschließen. Sicher ist danach, daß in den Indigo-malonester nur ein Benzoylrest eingetreten ist, während bei gleichzeitiger Reduktion unter diesen Bedingungen der Eintritt von zwei Benzoylresten erwartet werden konnte. Ferner schließt die intensive Färbung des Körpers das Vorliegen eines Reduktionsderivates aus, das übrigens mit dem durch Benzoylierung in der Küpe entstandenen Produkt hätte identisch sein müssen, wenn trotz Reduktion nur ein Benzoylrest eingetreten wäre. Danach steht es außer Zweifel, daß der orangefarbige Körper Benzoyl-[indigo-malonester] von der Konstitution VIII. ist. Auffallend ist die große Empfindlichkeit dieser Benzoylverbindung gegen Alkali. Die Reduktion der Benzoylverbindung in saurer Lösung ist bisher noch nicht gelungen.

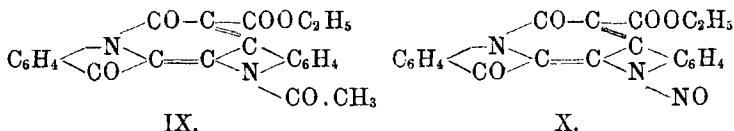
Unter denselben Versuchbedingungen wurde mit Acetylchlorid Acetyl-[indigo-malonester],  $C_{28}H_{16}O_5N_2$ , (IX.) erhalten, der intensiv rot gefärbt und ebenso empfindlich gegen Alkali ist.

Bemerkenswert ist, daß es nicht gelang, entsprechend den beiden vorstehenden Versuchen ein einfaches Phenylacetylderivat des Indigo-malonesters darzustellen.

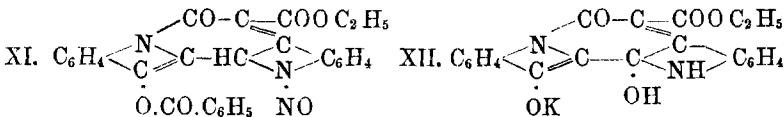
---

<sup>1)</sup> Schwartz, J. 1863, 557.

<sup>2)</sup> Heller, B. 36, 2764 [1903].



Die Gegenwart einer Iminogruppe konnte auch noch durch Einwirkung von nitrosen Gasen nachgewiesen werden. Während, wie der eine von uns in Gemeinschaft mit Aschermann<sup>1)</sup> gefunden hat, Indigo in alkoholischer Suspension durch nitrose Gase glatt unter Bildung von Benzoyl-ancisensäure-ester aufgespalten wird, tritt eine solche Aufspaltung bei dem Indigo-malonester nicht ein. Es entsteht vielmehr eine Verbindung  $C_{21}H_{13}O_5N_3$ , d. h. es tritt einfache eine Nitrosogruppe für ein Wasserstoff des Indigo-malonesters ein. Daß die Nitrosogruppe in der neuen Verbindung an Stickstoff gebunden ist, zeigt das Verhalten der Nitrosoverbindung. Dieselbe bleibt bei 3-stündigem Kochen mit Essigsäure-anhydrid und Acetylchlorid unverändert; bei der Behandlung der Verbindung mit Eisessig und Zinkstaub wird dagegen die Nitrosogruppe wieder eliminiert. Danach ist bei der Einwirkung von nitrosen Gasen auf Indigo-malonester Nitroso-[indigo-malonester] von der Formel X. entstanden. Merkwürdigerweise läßt sich dieser Nitroso-[indigo-malonester] in siedendem Pyridin benzoieren, ohne daß die Nitrosogruppe eliminiert wird. Da der Nitroso-[indigo-malonester] kein vertretbares Wasserstoffatom mehr enthält, muß eine Reduktion eingetreten sein. Dies entspricht der Beobachtung von Heller<sup>2)</sup>, der unter den gleichen Bedingungen aus Indigo-Tetrabenzoyl-indigoweiß erhielt. Wir bezeichnen die entstehende Verbindung daher als Benzoyl-nitroso-[dihydro-indigo-malonester] und geben ihr unter Vorbehalt die Formel XI., die uns allerdings mit der ziemlich intensiv orang-



roten Färbung des Körpers nicht recht übereinzustimmen scheint. Da im hiesigen Institut eine Arbeit über die Einwirkung von Säurechloriden, sowie von nitrosen Gasen auf Indigo-Derivate im Gange ist, soll diese Frage noch näher geprüft werden.

<sup>1)</sup> Posner und Aschermann, B. 53, 1925 [1920].

<sup>2)</sup> Heller, B. 36, 2761 [1903].

Bei der Einwirkung von nitrosen Gasen auf Indigo-malonester entsteht übrigens neben dem Nitrosoderivat noch ein farbloser, fester Körper, der nach der Analyse die Zusammensetzung  $C_{21}H_{17}O_7N_3$  hat und sauren Charakter besitzt. Er scheint aus dem Nitroso-[indigo-malonester] durch Aufnahme von 2 Mol. Wasser unter Aufspaltung des Indigo-Skeletts entstanden zu sein, doch konnte seine Konstitution noch nicht aufgeklärt werden.

Der Indigo-malonester ist gegen Alkali recht empfindlich. Wenn man den rotvioletten Stoff mit verd., wäßrig-alkoholischer Kalilauge zusammenbringt, so löst er sich, namentlich in der Wärme, schnell mit prachtvoll smaragdgrüner Farbe. Eine tiefergehende Veränderung findet bei kurzer Einwirkung des Alkalis nicht statt, denn aus der grünen Lösung kann zunächst durch Ansäuern unveränderter Indigo-malonester wieder ausgefällt werden, es handelt sich vielmehr zunächst nur um eine einfache Salzbildung. Das entstehende grüne Kaliumsalz konnte auch isoliert werden. Es entsteht offenbar, ebenso wie die Alkalosalze des Indigos<sup>1)</sup>, durch Addition von 1 Mol. KOH an den Indigo-malonester und dürfte die Konstitution XII. haben. Die einfache Verseifung der Carbäthoxylgruppe gelang weder durch Alkalien, noch durch Säuren; ebensowenig ihre Überführung in ein Säureamid. Bei andauerndem Kochen mit wäßrig-alkoholischem Kali verändert sich der Indigo-malonester allmählich immer weiter; es gelang aber nicht, ein Spaltungsprodukt einheitlicher Zusammensetzung zu erhalten. So läßt sich nur sagen, daß mit der Dauer der Alkali-Einwirkung der Stickstoffgehalt der beim Ansäuern ausfallenden Stoffe ansteigt und sich immer mehr dem Stickstoffgehalt des Indigos nähert. Es scheint also, daß ganz allmählich, vielleicht Hand in Hand gehend mit einer Verseifung, der ganze Malonester-Rest wieder abgespalten wird.

Wenn man den Indigo-malonester durch Kochen von Indigo mit reinem Malonester darstellt, entsteht in geringer Menge ein farbloses Nebenprodukt, das die Eigenschaften einer Carbonsäure zeigt. Seine Analyse deutet auf die Zusammensetzung  $C_{16}H_{18}O_{10}$ . Da diese Methode für die Darstellung des Farbstoffs nicht zweckmäßig ist, wurde sie sehr bald verlassen und auf eine nähere Untersuchung des Nebenproduktes verzichtet.

---

<sup>1)</sup> Binz. Schädel, B. 45, 591 [1912].

## Beschreibung der Versuche.

### Darstellung des Indigo-malonesters.

Trägt man in  $1\frac{1}{2}$  l siedenden Malonsäure-diäthylesters 16 g Indigo-Pulver<sup>1)</sup> ein, kocht 8 Stdn. und filtriert siedend heiß, so erhält man etwa 8 g Rückstand, der zum größten Teil aus unverändertem Indigo besteht. Auch beim Erkalten erhält man 3.5 g blauer Krystalle, die im wesentlichen Indigo darstellen. Destilliert man dann den größten Teil des Malonesters ab, bis reichliche Krystallisation eintritt, so gewinnt man 2.7 g eines roten Produktes, das in siedendem Eisessig ohne Rückstand löslich und mit dem weiter unten beschriebenen Indigo-malonester identisch ist. Beim vollständigen Abdestillieren des Malonesters erhält man aus der Mutterlauge einen blauroten Rückstand, der beim Umkristallisieren aus Alkohol mit Hilfe der Tierkohle etwa 1 g farbloser Krystalle ergibt. Die Substanz schmilzt bei 129°, löst sich leicht in Alkalien oder Sodalösung, wird beim Ansäuern unverändert wieder ausgefällt und zersetzt sich beim Versuch einer Vakuum-Destillation unter Bildung eines gelben Sublimats. Nach der Analyse handelt es sich um eine

#### Verbindung $C_{16}H_{18}O_{10}$ .

0.2431 g Sbst.: 0.4609 g  $CO_2$ , 0.1112 g  $H_2O$ . — 0.2159 g Sbst.: 0.4106 g  $CO_2$ , 0.1004 g  $H_2O$ .

$C_{16}H_{18}O_{10}$ . Ber. C 51.9, II 4.8.  
Gef. » 51.7, 51.9, » 5.1, 5.2.

Wegen der geringen Ausbeuten bei diesem Verfahren wurde sehr bald dazu übergegangen, bei der Darstellung des Farbstoffs Nitro-benzol als Lösungsmittel zu verwenden. Vor dem Kriege erhielten wir auch auf diese Weise einwandfreie Präparate; als wir aber die Versuche nach dem Kriege mit dem jetzt zur Verfügung stehenden Nitro-benzol wiederholten, erhielten wir stets mißfarbige Produkte, die sich sehr schlecht reinigen ließen, und das Ergebnis wurde nicht wesentlich besser, als wir das Nitro-benzol vor der Verwendung reinigten. Schließlich fanden wir nach zahlreichen Versuchen, daß sich der Überstand beheben ließ, indem wir beim Kochen eine ganz kleine Menge festes Ätznatron zusetzten. Das Natriumhydroxyd wirkt anscheinend katalytisch, denn ein vorhergehendes sorgfältiges Ausschütteln des Nitro-benzols mit Natronlauge hätte nicht dieselbe Wirkung. Andere Katalysatoren, die wir versuchten, wie Kupferpulver, Chlorzink oder freie Malonsäure, wirkten nicht im gewünschten Sinne, sondern hatten zum Teil eine ziemlich starke Abscheidung kohlinger Produkte zur Folge.

---

<sup>1)</sup> Den Höchster Farbwerken, vorm. Meister, Lucius & Brüning danken wir auch an dieser Stelle verbindlichst für die gütige Überlassung des Indigo-Pulvers.

Folgendes Verfahren erwies sich als zweckmäßig: In einem langhalsigen Jenenser Rundkolben werden 800 ccm Nitro-benzol zum Sieden erhitzt und 20.8 g Indigo-Pulver eingetragen. Dann fügt man 57.6 g Malonsäure-diäthylester und 0.05—0.1 g festes Natriumhydroxyd hinzu und hält das Gemisch im offenen Kolben im gelinden Sieden. Nach  $\frac{1}{2}$  Stde. ist die indigblaue Farbe der Lösung in ein blaustichiges Rot umgeschlagen. Man kocht im ganzen 6 Stdn., wobei geringe Mengen Essigsäure-äthylester entweichen, und filtriert heiß von einer geringen Menge schwarzen Rückstandes. Beim Stehen über Nacht scheidet die Flüssigkeit 17—18 g kupferglänzender, rotvioletter Krystalle ab. Durch möglichst weitgehendes Abdestillieren der Mutterlauge im Vakuum bei ca. 125° Badtemperatur und Waschen des Rückstandes mit Alkohol und Äther erhält man noch 6—7 g eines roten Pulvers. Bei Darstellung größerer Mengen empfiehlt es sich, die Mutterlauge nur bis zur beginnenden Krystallisation einzuhängen und die abgesaugte Flüssigkeit zusammen mit der nächsten Portion Mutterlauge aufzuarbeiten.

Es hatte zunächst den Anschein, als ob zwei verschiedene Farbstoffe entstanden, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in Alkohol unterschieden, und die im Folgenden kurz als leichtlösliches und schwerlösliches Produkt bezeichnet werden, die sich aber schließlich als identisch erwiesen. Zur Trennung wurden beide vorstehend erhaltenen Krystallisationen fein gepulvert und im Soxhlet-Apparat solange mit Alkohol extrahiert, als der ablaufende Alkohol noch stark gefärbt ist (20 Stdn.). Hierbei löst sich etwa  $\frac{1}{8}$  der angewandten Menge im Alkohol. Im Laufe der weiteren Untersuchung haben sich aber die beiden so getrennten Produkte als identisch erwiesen, und die aus dem Alkohol austrocknende Substanz ist nun auch im gleichen Lösungsmittel wenig löslich, so daß der ursprüngliche Unterschied in der Löslichkeit offenbar nur auf Verunreinigungen zurückzuführen ist.

Die so erhaltene Substanz ist

Indigo-malonester,  $C_{21}H_{14}O_4N_2$  (V.).

Kupferglänzende, rotviolette Krystalle aus Eisessig. Schmp. 296—297°. Löslichkeit in siedendem Eisessig ca. 2.85%. Leicht löslich in heißem Nitro-benzol, Xylol und Pyridin; wenig löslich in Alkohol, Aceton und Benzol; unlöslich in Wasser, Äther und Petroläther. Wird von konz. Schwefelsäure mit braunroter Farbe gelöst und beim Verdünnen in roten Flocken wieder abgeschieden. Smaragdgrün löslich in wäßrig-alkoholischer Kali- oder Natronlauge (s. weiter unten), beim Ansäuern wieder abgeschieden.

I. Schwerlösliches Produkt: 0.2411 g Sbst.: 0.6169 g  $CO_2$ , 0.0882 g  $H_2O$ . — 0.0798 g Sbst.: 0.2044 g  $CO_2$ , 0.0315 g  $H_2O$ . — 0.1907 g

Sbst.: 0.4906 g CO<sub>2</sub>, 0.0708 g H<sub>2</sub>O, . . . 0.1849 g Sbst.: 12.3 ccm N (17°, 755 mm). — 0.1181 g Sbst.: 8.0 ccm N (15°, 753 mm).

II. Leichtlösliches Produkt: 0.1344 g Sbst.: 0.3446 g CO<sub>2</sub>, 0.0494 g H<sub>2</sub>O. — 0.1317 g Sbst.: 9.2 ccm N (21°, 761 mm). — 0.1317 g Sbst.: 9.1 ccm N (22.5°, 767 mm).

C <sub>21</sub> H <sub>14</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> .	Ber. C 70.4,	H 3.9,	N 7.8.
	Gef. » 69.8, 69.9, 70.2,	» 4.1, 4.4, 4.2,	» 7.8, 8.0. (I.)
	Gef. » 70.0,	» 4.1,	» 8.2, 8.1. (II.)

### Einwirkung von Alkali auf Indigo-malonester.

Wie schon erwähnt, löst sich der Indigo-malonester in wäßrig-alkoholischem Alkali namentlich in der Hitze mit prachtvoll smaragdgrüner Farbe. Schon die weitgehende Farbänderung zeigt, daß es sich hier, ebenso wie bei der Salzbildung des Indigos, um eine tautomere Umlagerung handelt. Das Kaliumsalz (XII.) läßt sich auf folgende Weise in leidlich reinem Zustande gewinnen: In eine siedende Suspension von 2 g fein verriebenen Farbstoff in 500 ccm Alkohol werden 5 ccm 50-proz. wäßriger Kalilauge gegeben. Dann wird sofort filtriert und der Rückstand mit Alkohol gewaschen. Das erhaltene smaragdgrüne Pulver ließ sich nicht durch Umkristallisieren reinigen und wurde daher zur Analyse nur im Exsiccator über festem Kali getrocknet.

0.5171 g Sbst.: 0.1017 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, KOH. Ber. K 9.42. Gef. K 8.83.

Ein Teil des Kaliumsalzes wurde in heißem Eisessig gelöst und die rotviolette Lösung in Wasser gegossen. Die abfiltrierte Abscheidung wurde im Vakuum bei 136° getrocknet und erwies sich als unveränderter Indigo-malonester.

0.1229 g Sbst.: 8.1 ccm N (15.5°, 760 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 7.8. Gef. N 7.8.

Eine Verseifung der Carboxäthylgruppe oder eine andere tiefergehende Umwandlung des Indigo-malonesters hat also bei der Salzbildung noch nicht stattgefunden. Kocht man den Farbstoff aber längere Zeit mit dem 4-fachen Gewicht an Kaliumhydroxyd in 50-proz. Alkohol, so erhält man bei gleicher Aufarbeitung schwerlösliche, rotviolette bis blauviolette Produkte, deren Stickstoffgehalt mit der Kochdauer steigt und sich immer mehr dem des Indigos nähert, aus denen aber einheitliche Verbindungen nicht zu isolieren waren.

Kochdauer in Stunden	1	2 <sup>1</sup> / <sub>2</sub>	3	4 <sup>1</sup> / <sub>2</sub> .
Stickstoffgehalt . . .	8.0	8.9	9.2	9.6%.
Indigo-malonester:	N 7.8.	Indigo:	N 10.7.	

### Kondensation des

### Indigo-malonesters mit Phenyl-essigsäurechlorid.

5 g des Farbstoffs wurden mit 100 ccm Xylol und 15 g Phenyl-essigsäurechlorid 5<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Stdn. gekocht. Die Lösung wurde heiß fil-

triert und im Vakuum auf die Hälfte eingedampft. Beim Stehen schieden sich 3.8 g und durch Fällen der Mutterlauge mit Petroläther weitere 0.7 g der neuen Verbindung ab. Dieselbe wurde mit Alkohol gewaschen und 2-mal aus Xylol umkristallisiert. Die Lösung in Xylol fluoresciert prächtig grün.

Anhydro-[phenyl-essigsäure]-[indigo-malon-ester],  $C_{29}H_{18}O_4N_2$  (VI.).

0.2010 g Sbst. (im Vakuum bei  $136^\circ$  getrockn.): 0.5587 g  $CO_2$ , 0.0787 g  $H_2O$ . — 0.1491 g Sbst.: 0.4149 g  $CO_2$ , 0.0551 g  $H_2O$ . — 0.2262 g Sbst.: 11.6 ccm N ( $23^\circ$ , 764 mm). — 0.1600 g Sbst.: 7.8 ccm N ( $12^\circ$ , 770 mm).

$C_{29}H_{18}O_4N_2$ . Ber. C 76.0, H 4.0, N 6.1.  
Gef. » 75.8, 75.9, » 4.4, 4.1, » 6.0, 5.9.

Grünschillernde, beim Verreiben ziegelrote Krystalle. Schmp. über  $310^\circ$ . Fast unlöslich in Alkohol, Äther und Petroläther, wenig löslich in Eisessig und Benzol, ziemlich leicht löslich in siedendem Xylol. Die neue Verbindung löst sich braunrot in konz. Schwefelsäure und ist nicht mehr verküpfbar.

Kondensation des  
reduzierten Indigo-malonesters mit Benzoylchlorid.

3.5 g Indigo-malonester werden in einer Lösung von 4 g Natriumhydroxyd in 200 ccm Wasser suspendiert und in einer Leuchtgas-Atmosphäre mit ca. 3 g Natriumhydroxulfit verküpft. Die Kuppe wird filtriert und unter Kühlen und lebhaftem Schütteln in einer Leuchtgas-Atmosphäre abwechselnd mit kleinen Portionen Benzoylchlorid und Natronlauge versetzt. Im ganzen werden 28 g Benzoylchlorid und 18 g Natriumhydroxyd in 100 ccm Wasser verbraucht. Es scheiden sich 7.2 g einer gelben, sandigen Masse ab, die nach dem Trocknen zunächst unter Anwendung von Tierkohle aus Xylol und dann mehrmals aus Pyridin unter Zusatz von Wasser umkristallisiert wird:

Benzoyl-[dihydro-indigo-malonester],  $C_{28}H_{20}O_5N_2$  (VII.).

0.1395 g Sbst.: 0.3697 g  $CO_2$ , 0.0563 g  $H_2O$ . — 0.1103 g Sbst.: 0.2923 g  $CO_2$ , 0.0442 g  $H_2O$ . — 0.1412 g Sbst.: 7.4 ccm N ( $17^\circ$ , 760 mm).

$C_{28}H_{20}O_5N_2$ . Ber. C 72.4, H 4.4, N 6.0.  
Gef. » 72.3, 72.3, » 4.5, 4.5, » 6.2.

Farblose Blättchen; färbt sich bei ca.  $192^\circ$  rot und zersetzt sich bei höherem Erhitzen, ohne zu schmelzen. Leicht löslich in Pyridin, ziemlich leicht in Chloroform, Benzol und Eisessig, wenig in Alkohol, Äther und Petroläther. Alkalien bewirken

beim Erwärmen Verfärbung. Die Eisessig-Lösung gibt mit konz. Salpetersäure oder Bromwasser vergängliche Rotfärbung.

### Kondensation des Indigo-malonesters mit Benzoylchlorid.

Erhitzt man Indigo-malonester mit 10 Tln. Benzoylchlorid im Ölbad 4 Stdn. zum schwachen Sieden, dampft im Vakuum ein, gießt in verd. Ammoniak, so wird ein schwarzes Pulver erhalten, das noch mit heißem Wasser ausgewaschen wird. Löst man dasselbe in der 40-fachen Menge siedenden Benzols, fällt nach dem Erkalten mit dem gleichen Volumen Petroläther und dampft die filtrierte Lösung ein, so erhält man bei mehrfacher Wiederholung dieser Reinigung ein rotbraunes Produkt, das beim Umkristallisieren aus wenig Toluol orangefarbige Krystalle vom Schmp. 240° liefert.

Derselbe Körper wird bequemer und in guter Ausbeute erhalten, wenn man eine kochende Lösung von 3.5 g Indigo-malonester in 80 ccm Pyridin mit 16 g Benzoylchlorid versetzt und noch 10 Min. erhitzt. Nach 24 Stdn. wird die abgesaugte Flüssigkeit im Vakuum möglichst weit eingedampft, wobei schon ein geringer Teil der neuen Verbindung sublimiert. Aus dem Rückstand erhält man durch Umlösen aus heißem Eisessig 3.1–3.6 g orangefarbiger Blättchen, die durch Umkristallisieren aus Toluol gereinigt werden.

Das Benzoylderivat wurde benutzt, um die Identität der ursprünglichen Indigo-malonester-Präparate scheinbar verschiedener Löslichkeit (s. oben) zu erweisen und wurde daher aus dem sogenannten leicht- und schwerlöslichen Produkt getrennt hergestellt. Beide Präparate waren in jeder Hinsicht identisch:

Benzoyl-[indigo-malonester],  $C_{28}H_{18}O_5N_2$  (VIII.).

I. (aus dem schwerlöslichen Produkt): 0.1549 g Sbst.: 0.4139 g  $CO_2$ , 0.0606 g  $H_2O$ . — 0.1682 g Sbst.: 8.4 ccm N (15°, 772 mm).

II. (aus dem leichtlöslichen Produkt): 0.1253 g Sbst.: 0.3326 g  $CO_2$ , 0.0480 g  $H_2O$ . — 0.2554 g Sbst.: 12.8 ccm N (15.5°, 771 mm).

$C_{28}H_{18}O_5N_2$ . Ber. C 72.7, H 3.9, N 6.1.  
Gef. » 72.9, 72.4, » 4.4, 4.3, » 6.0, 5.9.

Orangefarbige Blättchen vom Schmp. 240°. Ziemlich leicht löslich in Benzol und Eisessig, wenig löslich in Alkohol, Äther und Aceton. Die Lösungen in Kohlenwasserstoffen fluorescieren grün. Die alkoholische Lösung färbt sich bei Zusatz von Alkali grün und scheidet beim Ansäuern rotviolette Flocken von Indigo-malonester ab.

Kondensation des Indigo-malonesters mit Acetyl-chlorid.

3.5 g Indigo-malonester werden mit 50 ccm Pyridin übergossen und mit 9 g Acetylchlorid versetzt. Beim Erwärmen findet heftiges Aufsieden statt. Dann wird noch 10 Min. gekocht und die nach dem Erkalten abgesaugte Flüssigkeit im Vakuum eingedampft. Durch Umlösen aus Alkohol erhält man 2.4 g der neuen Verbindung, die noch aus Eisessig umkristallisiert wird:

**Acetyl-[indigo-malonester]**,  $C_{23}H_{16}O_5N_2$  (IX.).

0.2118 g Sbst.: 12.5 ccm N (13.2°, 769 mm).

$C_{23}H_{16}O_5N_2$ . Ber. N 7.0. Gef. N 7.1.

Rote Krystalle vom Schmp. 182°. Blutrot löslich in Pyridin und Eisessig, weniger leicht in Alkohol. Durch Alkali erfolgt Grünfärbung und Spaltung.

Einwirkung von nitrosen Gasen auf Indigo-malonester.

In die schwach siedende Suspension von 25 g feinverriebenen Indigo-malonesters in 500 ccm Alkohol wurde  $1\frac{1}{2}$  Stdn. ein lebhafter Strom von nitrosen Gasen (aus glasiger arseniger Säure und starker Salpetersäure) unter häufigem Umschütteln eingeleitet und diese Behandlung am nächsten Tage wiederholt. Der schwere rotbraune Niederschlag wird nach dem Erkalten abgesaugt und mit Alkohol gewaschen. In der abgesaugten Flüssigkeit findet sich ein Nebenprodukt, von dem weiter unten die Rede sein wird. Der 14—15 g betragende Niederschlag wird aus viel Eisessig umkristallisiert:

**Nitroso-[indigo-malonester]**,  $C_{21}H_{13}O_5N_3$  (X.).

0.1307 g Sbst.: 0.3112 g  $CO_2$ , 0.0398 g  $H_2O$ . — 0.1919 g Sbst.: 18.3 ccm N (17°, 755 mm).

$C_{21}H_{13}O_5N_3$ . Ber. C 65.1, H 3.4, N 10.9.

Gef. » 65.0, » 3.4, » 11.2.

Ziegelrote Krystalle; zersetzt sich zwischen 267° und 270°. Ziemlich schwer löslich in siedendem Eisessig (0.5 g in 100 ccm), sehr viel leichter in Pyridin. Versetzt man eine Eisessig-Lösung in der Hitze mit Zinkstaub, so tritt Blaurotfärbung und schließlich fast völlige Entfärbung ein; beim Durchleiten von Luft wird dann Indigo-malonester abgeschieden. Durch 3-stündiges Kochen mit Essigsäure-anhydrid unter Zusatz von Acetylchlorid wird der Nitroso-[indigo-malonester] nicht verändert.

Löst man 9 g der Nitrosoverbindung in 90 ccm heißen Pyridins und kocht nach Zusatz von 24 g Benzoylchlorid 25 Min., so erhält man eine orangebraune Lösung, die nach dem Erkalten abgesaugt und nach dem Versetzen mit dem gleichen Volumen Eisessig in Wasser gegossen wird, wobei sich etwa 4 g eines orangefarbenen Niederschlaues abscheidet. Etwa 6 g eines reineren Produktes erhält man, wenn man den beim Absaugen der Pyridin-Lösung zurückbleibenden festen Körper mit heißem Eisessig in heißes Wasser spült. Beide Produkte werden aus Xylol umkristallisiert:

Benzoyl-nitroso-[dihydro-indigo-malonester],  
 $C_{28}H_{19}O_6N_3$  (XI).

0.2619 g Sbst.: 0.6550 g  $CO_2$ , 0.0843 g  $H_2O$ . — 0.2088 g Sbst.: 14.7 ccm N (16.5°, 739 mm).

$C_{28}H_{19}O_6N_3$ . Ber. C 68.1, H 3.9, N 8.5.  
 Gef. » 68.2, » 3.6, » 8.3.

Orangegelbe Krystalle. Beginnt bei 236° zu sublimieren, zersetzt sich bei ca. 245—250°. Ziemlich wenig löslich in Eisessig, Benzol und Xylol; die rote Lösung in Xylol fluoresciert schön grün.

Suspendiert man 2 g der Benzoylverbindung in 300 ccm siedenden Alkohols und kocht nach Zusatz von 10 ccm 50-proz. Kalilauge, so entsteht eine grüne Lösung. Dieselbe wird mit Eisessig bis zur Rotfärbung versetzt und nach dem Verdünnen mit 300 ccm Wasser filtriert. Der Rückstand erwies sich als Nitroso-[indigo-malonester].

0.1331 g Sbst.: 12.2 ccm N (16.5°, 735 mm).

$C_{21}H_{13}O_6N_3$ . Ber. N 10.9. Gef. N 10.7.

Die weiter oben erwähnte alkoholische Mutterlauge von der Darstellung des Nitroso-[indigo-malonesters] wird verdampft, der Rückstand mit Äther aufgenommen und mit Wasser gewaschen. Der beim Verdampfen des Äthers hinterbleibende ölige Rückstand scheidet nach dem Lösen in wenig heißen Benzols allmählich 4 g eines rotgelben festen Körpers ab, der aus Eisessig unter Zusatz von Wasser umkristallisiert wird. Das so erhaltene Nebenprodukt wurde im Vakuum bei 100° getrocknet und ist anscheinend eine

### Verbindung $C_{21}H_{17}O_7N_3$ .

0.1155 g Sbst.: 0.2500 g  $CO_2$ , 0.0442 g  $H_2O$ . — 0.1001 g Sbst.: 0.2167 g  $CO_2$ , 0.0390 g  $H_2O$ . — 0.0913 g Sbst.: 7.5 ccm N (19.5°, 765 mm).

$C_{21}H_{17}O_7N_3$ . Ber. C 59.6, H 4.1, N 9.9.  
 Gef. » 59.1, 59.1. » 4.3, 4.4. » 9.7.

Fast farblose Nadelchen, die sich beim Liegen an der Luft gelblich und bei 210° rot färben. Löst sich in Alkalien unter Braunfärbung; beim Einleiten von Kohlensäure tritt Aufhellung, aber keine Abscheidung ein. Mineralsäuren fällen die Substanz anscheinend unverändert wieder aus.

Greifswald, Chemisches Institut der Universität.

**4. Erich Benary und Rudolf Konrad: Über Oxy-pyrrol-Derivate. (II. Mitteilung.)**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 7. November 1922.)

Bei weiterem Ausbau der zur Synthese von Oxy-pyrrol-Derivaten ausgearbeiteten Methode<sup>1)</sup> wurde anges'reb', zu möglichst einfachen Oxy-pyrrolen zu gelangen. Die Darstellung solcher aus den früher beschriebenen Oxy-estern durch Verseifung und Kohlendioxyd-Abspaltung war deshalb undurchführbar, weil der Pyrrolring sich bei den Verseifungsversuchen mit Alkalien als zu wenig widerstandsfähig erwies. Wir haben daher die Versuche auf am Stickstoff phenylierte Oxy-pyrrol-carbonsäure-ester ausgedehnt, denen möglicherweise eine größere Stabilität zukam. Der schon früher beschriebene  $\alpha$ -Chloracetyl- $\beta$ -anilino-croton-säure-methylester<sup>2)</sup>,  $\text{CH}_3\cdot\text{C}(\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)\cdot\text{C}(\text{COOCH}_3)(\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{Cl})$ , ließ sich leicht in das erwartete Pyrrol-Derivat I. überführen. Ferner ließ sich der noch einfacher gebaute Ester II. ausgehend vom  $\beta$ -Anilino-acrylsäure-ester<sup>3)</sup>,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$ , synthetisieren. Dieser Ester lässt sich mit Chloracetylchlorid und Pyridin bei geeigneter Arbeitsweise unschwer in den  $\alpha$ -Chloracetyl- $\beta$ -anilino-acrylsäure-ester,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}\cdot\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)(\text{CO}\cdot\text{CH}_2\text{Cl})$  verwandeln und letzterer in das Pyrrol II. Bei der Acylierung wurde bisweilen in geringer Menge eine isomere Chlor-acetyl-Verbindung isoliert, in der der Säurerest lose haftet. Denn schon kaltes alkoholisches Kali spaltete diesen unter Rückbildung von  $\beta$ -Anilino-acrylsäure-ester ab. Das Isomere ist offenbar als N-Derivat von der Konstitution:  $(\text{C}_6\text{H}_5)(\text{CH}_2\text{Cl}\cdot\text{CO})\text{N}\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot\text{COOC}_2\text{H}_5$  zu betrachten. Das Vorlie-

<sup>1)</sup> Benary u. Silbermann, B. 46, 1365 [1913].

<sup>2)</sup> Benary, B. 42, 3912 [1909].

<sup>3)</sup> v. Pechmann, B. 25, 1053 [1892].