

verd. Salniaklösung. Beim Abdunsten des Benzols blieb der Stoff neben geringen Mengen eines dunkeln Öls in großen, wasserhellen Rhomboedern zurück. Umkrystallisiert aus Benzol, Methylalkohol, Schmp. 88—89°.

0.0985 g Sbst.: 0.3089 g CO₂, 0.0633 g H₂O.

C₁₆H₁₆O (224.21). Ber. C 85.67, H 7.19. Gef. C 85.55, H 7.19.

9-Äthyl-anthracen entsteht durch Vakuum-Destillation des eben beschriebenen Stoffes (Sdp.₁₁ 189—191°). Man erhält es direkt, wenn man eine warme Anthron-Lösung ohne starke Kühlung auf die Grignard-Lösung einwirken läßt und mit verd. Schwefelsäure zersetzt. Weiße Blättchen, Schmp. 59°.

9-n-Propyl-anthracen: Farblose Nadeln aus Benzol und Alkohol. Schmp. 69—70°.

0.1734 g Sbst.: 0.5876 g CO₂, 0.1116 g H₂O.

C₁₇H₁₆ (220.2). Ber. C 92.68, H 7.32. Gef. C 92.45, H 7.20.

Mit konz. Schwefelsäure grüne Färbung.

Pikrat: Braunrote Nadeln, Schmp. 113.5—114.5° (unter Zersetzung).

0.1093 g Sbst.: 0.2471 g CO₂, 0.0420 g H₂O.

C₂₃H₁₈O₇N₃ (449.28). Ber. C 61.46, H 4.26. Gef. C 61.67, H 4.20.

9-n-Propyl-9.10-dihydro-anthracen: Farbloses Öl, Sdp.₁₁ 176° 176°. Zersetzt sich bei zu langsamem Destillieren unter leichter Gelbfärbung.

0.2416 g Sbst.: 0.8116 g CO₂, 0.1711 g H₂O.

C₁₇H₁₈ (222.14). Ber. C 91.84, H 8.16. Gef. C 91.62, H 7.93.

9-n-Butyl-anthracen: Aus Äthylalkohol lange, farblose Nadeln, Schmp. 49—50°. Mit konz. Schwefelsäure grüne Färbung.

0.1303 g Sbst.: 0.4401 g CO₂, 0.0890 g H₂O.

C₁₈H₁₈ (234.14). Ber. C 92.25, H 7.75. Gef. C 92.12, H 7.64.

Pikrat: Tief braunrote Nadeln, Schmp. 82° (ohne Zersetzung).

0.1752 g Sbst.: 0.4651 g CO₂, 0.0883 g H₂O. — 0.1633 g Sbst.: 9.3 ccm N (19°, 721 mm). — 0.1466 g Sbst.: 8.2 ccm N (19°, 723 mm).

2 C₁₈H₁₈, C₆H₃O₇N₃ (697.33). Ber. C 72.28, H 5.63, N 6.02.

Gef. » 72.40, » 5.64, » 6.15, 6.21.

9-n-Butyl-9.10-dihydro-anthracen: Farbloses, blau fluoreszierendes Öl. Sdp.₁₁ 191—192°.

0.1498 g Sbst.: 0.5019 g CO₂, 0.1121 g H₂O.

C₁₈H₂₀ (236.16). Ber. C 91.46, H 8.54. Gef. C 91.38, H 8.40.

244. Theodor Posner und Walter Heumann: Beiträge zur Kenntnis der Indigo-Gruppe, III¹⁾: Über die Einwirkung von nitrosen Gasen auf o-Tolyindigo.

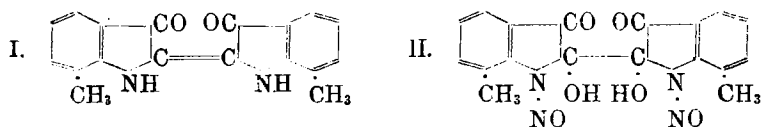
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Greifswald.]

(Eingegangen am 25. April 1923.)

Da erwartet werden durfte, daß die bei der Einwirkung nitrosen Gase auf Indigo²⁾ gesammelten Erfahrungen für die Konstitutionsaufklärung komplizierterer Farbstoffe von Nutzen sein könnten, erschien es uns wichtig, diese Reaktion noch an anderen indigoiden Farbstoffen bekannter Struktur zu verfolgen. Wir wählten zu diesem Zweck zunächst den dem gewöhnlichen Indigo besonders nahestehenden o-Tolyindigo (I).

¹⁾ H. Abhandlung: Posner und Pyl, B. 56, 31 [1923].

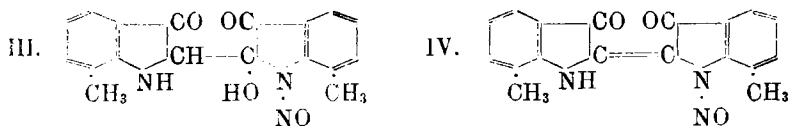
²⁾ Posner und Aschermann, B. 53, 1925 [1920].



Es sei vorausgeschickt, daß die Einwirkung nitroser Gase auf den Tolyindigo im allgemeinen in durchaus analoger Weise verlief, wie beim gewöhnlichen Indigo. Einige sekundäre Reaktionen, die in beiden Gruppen verschieden verlaufen, sollen noch Gegenstand besonderer Untersuchung werden, da sie vielleicht für die Beurteilung des ganzen Vorgangs von Bedeutung sind. Vorläufig scheint die vorliegende Untersuchung unsere frühere Auffassung zu bestätigen. Wir verweisen daher in theoretischer Hinsicht auf die erste Abhandlung, geben aber die Konstitutionsformeln der Zwischenprodukte nur mit Vorbehalt.

Das dem Ausgangsmaterial am nächsten stehende Zwischenprodukt erhält man beim Einleiten nitroser Gase in eine Suspension von Tolyindigo in Äther. Der dunkelblaue Farbstoff wird hierbei in ein gelbbraunes Pulver verwandelt, das sich nicht unverändert umkrystallisieren läßt und beim Aufbewahren in unreinem Zustande zu einer weichen, schaumigen, später wieder erhärtenden Masse wird, aber auch zuweilen von selbst entflammt und eine voluminöse Kohle hinterläßt. Nach sehr sorgfältigem Auswaschen mit Äther ist das Produkt einige Tage haltbar und liefert befriedigende Analysenwerte. Es hat die Zusammensetzung $C_{18}H_{16}O_7N_4$ oder $C_{18}H_{14}O_6N_4 + H_2O$ und wird als Dinitroso-dioxy-[dihydro-*o*-tolyindigo] (II) bezeichnet. Es entsteht in einer Ausbeute von 75–80%.

Übergießt man den Dinitroso-dioxy-[dihydro-tolyindigo] mit Alkohol, so entsteht unter Selbsterwärmung und lebhafter Stickstoff-Entwicklung ein nach der Reinigung hellgelbes Krystallpulver, das im Exsiccator monatelang unverändert bleibt. Diese Substanz hat die Zusammensetzung $C_{18}H_{15}O_4N_3$. Wir nennen sie vorläufig Nitroso-oxy-[dihydro-*o*-tolyindigo] und nehmen für sie die Konstitution III an. Diese Verbindung

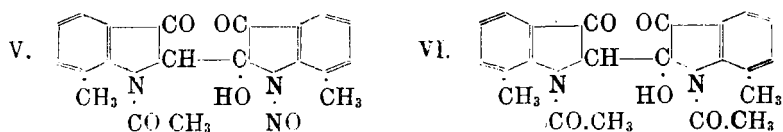


entsteht nur in einer Ausbeute von 20–25% vom Ausgangsmaterial, und aus der alkohol. Flüssigkeit lassen sich erhebliche Mengen von *o*-Methylisatin und von *m*-Toluy-l-ameisensäure-ester isolieren, von denen noch ausführlicher die Rede sein wird. Bezüglich des Mechanismus dieser Umwandlungen verweisen wir auf die frühere Arbeit.

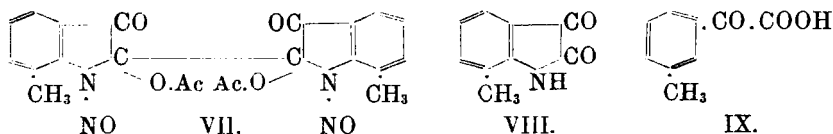
Der Nitroso-oxy-[dihydro-tolyindigo] ist, wie das entsprechende Derivat des gewöhnlichen Indigos, leicht löslich in Alkalien und Ammoniak, dagegen unlöslich in Alkalicarbonaten. Er verhält sich aber gegen Ammoniak chemisch ganz anders wie das Derivat des gewöhnlichen Indigos. Während der Nitroso-oxy-[dihydro-indigo] beim Verdunsten der ammoniakalischen Lösung eine farblose, in Wasser leicht lösliche, salzartige Verbindung hinterläßt, die aus dem gelösten Stoff durch Auf-

nahme von 2 Mol. NH_3 entstanden ist, entsteht bei gleicher Behandlung aus dem Nitroso-oxy-[dihydro-tolyindigo] eine orangegelbe, in Ammoniak zwar leicht, in Wasser aber ziemlich schwer lösliche Substanz, die, auch bei Verwendung ganz reiner Ausgangsmaterialien und bei Vermeidung wesentlicher Erwärmung nicht einheitlich zu sein scheint. Durch Umkrystallisieren erhält man aber goldgelbe Nadeln, die nach der Analyse die Zusammensetzung $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$ haben. Ist dies Ergebnis richtig, so hätte der Nitroso-oxy-[dihydro-tolyindigo] bei der Behandlung mit Ammoniak lediglich 1 Mol. Wasser verloren. Der Zusammensetzung $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_3\text{N}_3$ würde ein Mononitroso-tolyindigo (IV) entsprechen, doch erscheint die Bildung desselben auf diesem Wege nicht sehr wahrscheinlich. Die genannte Reaktion soll daher noch genauer untersucht werden.

Die eben erwähnte einfache Wasserabspaltung bei der Einwirkung von wäbrigem Ammoniak bei gewöhnlicher Temperatur wird um so unwahrscheinlicher, als sich der Nitroso-oxy-[dihydro-tolyindigo] bei kurzem Erhitzen mit Eisessig unverändert umkrystallisieren läßt. Bei längerem Kochen mit Eisessig entsteht zunächst durch einfache Acetylierung Acetyl-nitroso-oxy-[dihydro-tolyindigo] (V) und dann unter Entweichen nitrosen Gase durch Verdrängung der Nitrosogruppe Diacetyl-oxy-[dihydro-tolyindigo] (VI).



Die Einwirkung von nitrosen Gasen auf eine Suspension von *o*-Tolyindigo in Eisessig verläuft ganz ähnlich wie beim gewöhnlichen Indigo, obwohl sich im Einzelnen kleine Abweichungen zeigen. Während beim gewöhnlichen Indigo zunächst ein Diacetyl-dinitroso-dioxy-[dihydro-indigo] entsteht, der sehr unbeständig ist und bei kurzem Erhitzen mit Eisessig in Nitroso-oxy-[dihydro-indigo] übergeht, läßt sich im vorliegenden Falle, auch wenn man unter Kühlung arbeitet, der Diacetyl-dinitroso-dioxy-[dihydro-tolyindigo] (VII) nicht isolieren, sondern man erhält direkt Nitroso-oxy-[dihydro-tolyindigo] (III). Unterläßt man die Kühlung, so entsteht *o*-Methylisatin (VIII).



Läßt man nitrose Gase auf eine Suspension von *o*-Tolyindigo in Äthyl- oder Methylalkohol einwirken, so erhält man, wie zu erwarten war, den betreffenden Ester der bisher noch nicht bekannten *m*-Toluylsäure (IX), die auch in freiem Zustande dargestellt und durch ein Phenyl-hydrazon charakterisiert wurde. Unterbricht man die Nitrosierung vorzeitig, so läßt sich auch hier *o*-Methylisatin erhalten.

Beschreibung der Versuche.

1. Einwirkung nitroser Gase auf *o*-Tolylindigo³⁾ bei Gegenwart von Äthylalkohol.

m-Toluy-l-ameisensäure-äthylester, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$: Suspendiert man 25 g Tolylindigo in 250 ccm Alkohol (von 96%) und leitet einen lebhaften Strom nitroser Gase (aus Arsentrioxyd und starker Salpetersäure) ein, indem man bei starker Erwärmung zeitweilig kühlt, so ist nach 1—1¼ Stde. der Farbstoff verschwunden und klare rotbraune Lösung eingetreten. Nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Alkohols wird in Wasser gegossen und das abgeschiedene Öl in Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wird mehrmals mit verd. Salzsäure und Sodalösung ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen mit Glaubersalz wird der Äther abdestilliert und das zurückbleibende Öl mehrmals im Vakuum fraktioniert. Hellgelbes Öl vom Sdp. 141—142° bei 11—12 mm Druck. Der Sdp. bei 760 mm liegt bei 250—255°, doch tritt hierbei teilweise Zersetzung ein. Der reine Ester riecht schwach fruchtartig (Ausbeute 15 g).

0.2660 g Sbst.: 0.6682 g CO_2 , 0.1540 g H_2O . — 0.2154 g Sbst.: 0.5420 g CO_2 , 0.1232 g H_2O .
 $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_3$. Ber. C 68.7, H 6.3. Gef. C 68.5, 68.6, H 6.5, 6.4.

m-Toluy-l-ameisensäure, $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$ (IX): 15 g des vorstehenden Esters werden 4 Stdn. mit 150 ccm konz. Salzsäure am Rückflußkühler gekocht und nach dem Erkalten mit Äther ausgeschüttelt. Die entstandene Säure wird in Sodalösung und aus dieser wieder in Äther übergeschüttelt und schließlich in einem Säbelkolben im Vakuum destilliert. Bei 15—16 mm Druck geht fast alles bei 148—150° als hellgelbes, bald erstarrendes Öl über (Ausbeute 7 g). Farblose Tafeln aus Benzol unter Zusatz von etwas Petroläther, Schmp. 78—82°.

0.1124 g Sbst.: 0.2713 g CO_2 , 0.0508 g H_2O . — 0.1556 g Sbst.: 0.3750 g CO_2 , 0.0694 g H_2O .
 $\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_3$. Ber. C 65.9, H 4.9. Gef. C 65.9, 65.8, H 5.1, 5.0.

Die Säure ist in Äther, Alkohol und Benzol sehr leicht löslich, unlöslich in kaltem Wasser. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zerfällt sie unter Bildung von *m*-Toluylsäure und *m*-Toluylaldehyd. Die Lösung in thiophen-haltigem Benzol gibt mit konz. Schwefelsäure⁴⁾ erst tiefrote, dann blauviolette Färbung und bei Zusatz von Wasser eine rotgefärbte Benzolschicht.

Das Phenyl-hydrazon, $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}(\text{N} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{COOH}$, wird in üblicher Weise, bequemer aber direkt aus dem Ester hergestellt, indem man den beim Verreiben mit der äquivalenten Menge Phenyl-hydrazin entstehenden gelben Brei etwa ¼ Stde. mit alkohol. Natronlauge erwärmt und dann mit Salzsäure ansäuert. Hellgelbe Nadeln aus Benzol mit Petroläther oder aus verd. Essigsäure. Schmp. 158°.

0.1246 Sbst.: 12.0 ccm N (21°, 762 mm). — 0.1406 g Sbst.: 13.4 ccm N (21°, 763 mm).
 $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. N 11.0. Gef. N 11.2, 11.1.

Das Phenyl-hydrazon des Esters ist unbeständig und zerfließt schon nach wenigen Stunden unter Rotfärbung.

o-Methyl-isatin, $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$ (VIII): Unterbricht man das wie oben ausgeführte Einleiten nitroser Gase in die alkohol. Suspension von *o*-Tolylindigo schon nach ¼ Stde., so erhält man beim Filtrieren der

³⁾ Den Höchster Farbwerken, vorm. Meister, Lucius & Brüning, danken wir auch an dieser Stelle verbindlichst für die gütige Überlassung des Tolylindigos.

⁴⁾ Claisen, B. 12, 1505 [1879].

erhalteten Flüssigkeit 3—4 g eines dunkelbraunen krystallinen Niederschlags, der sich aus der 1500-fachen Menge Wasser umkrystallisieren läßt. Ziegelrote, feine Nadeln vom Schmp. 266⁰⁰), die in Benzol und Äther unlöslich, in Wasser, Alkohol und Eisessig schwer löslich sind, die Indophenin-Reaktion und beim Lösen in Alkalien den für Isatin charakteristischen Farbumschlag geben.

0.1524 g Sbst.: 0.3743 g CO₂, 0.0626 g H₂O. — 0.1226 g Sbst.: 0.3008 g CO₂, 0.0487 g H₂O. — 0.1674 g Sbst.: 12.5 ccm N (19⁰, 766 mm). — 0.1906 g Sbst.: 14.3 ccm N (18⁰, 764 mm).

C₉H₇O₂N. Ber. C 67.1, H 4.4, N 8.7.

Gef. » 67.0, 66.9, » 4.6, 4.4, » 8.8, 8.8.

Das Phenylhydrazon des *o*-Methyl-isatins, C₁₅H₁₃ON₃, krystallisiert aus Alkohol mit etwas Eisessig in feinen goldgelben Nadeln vom Schmp. 242⁰.

0.1212 g Sbst.: 17.4 ccm N (21⁰, 771 mm). — 0.1412 g Sbst.: 20.0 ccm N (18⁰, 767 mm).

C₁₅H₁₃ON₃. Ber. N 16.7. Gef. N 16.9, 16.8.

2. Einwirkung nitroser Gase auf *o*-Tolylyndigo bei Gegenwart von Äther.

Dinitroso-dioxy-[dihydro-tolylyndigo], C₁₈H₁₄O₆N₄ + H₂O (II): Wenn man 20 g *o*-Tolylyndigo in 250 ccm Äther suspendiert und unter zeitweiser Kühlung und wiederholtem Umschütteln einen lebhaften Strom nitroser Gase einleitet, so hat sich nach $\frac{3}{4}$ —1 Stde. der blaue Farbstoff in ein graubraunes Pulver verwandelt, das nach mehrstündigem Stehen abgesaugt und sorgfältig mit Äther gewaschen wird. Das gelbbraune Pulver wird am besten sofort, noch ätherfeucht verarbeitet, da es sich beim Trocknen zu einer weichen schaumigen Masse zersetzt und zuweilen von selbst entflammt. Die Verbindung ist in Äther und Benzol unlöslich und ist unter Äther ziemlich lange haltbar. Beim Erwärmen zersetzt sie sich stürmisch und ist in verd. Alkalien oder Ammoniak unter Gasentwicklung mit dunkelbrauner Farbe löslich.

Zur Herstellung der Analysensubstanz wurden 5 g *o*-Tolylyndigo in 300 ccm Äther suspendiert, die Nitrosierung 1½ Stdn. fortgesetzt, das gelbbraune Produkt besonders sorgfältig mit Äther gewaschen und bei gewöhnlicher Temperatur erst im trocknen Luftstrom und dann im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet; es war mehrere Tage lang haltbar. Die Verbrennung geschah in der früher geschilderten ⁷⁾ Weise.

0.1270 g Sbst.: 0.2486 g CO₂, 0.0476 g H₂O. — 0.1440 g Sbst.: 0.2828 g CO₂, 0.0534 g H₂O. — 0.1298 g Sbst.: 14.8 ccm N (21.5⁰, 766 mm). — 0.1566 g Sbst.: 18.1 ccm N (21⁰, 765 mm).

C₁₈H₁₆O₇N₄. Ber. C 54.0, H 4.0, N 14.0.

Gef. » 53.4, 53.6, » 4.2, 4.2, » 13.3, 13.5.

Aus der ätherischen Mutterlauge von der Darstellung des Dinitroso-dioxy-[dihydro-tolylyndigos] konnten keine einheitlichen Produkte mehr isoliert werden.

Nitroso-oxy-[dihydro-tolylyndigo], C₁₈H₁₅O₄N₃ (III): Der frisch dargestellte Dinitroso-dioxy-[dihydro-tolylyndigo] wird noch ätherfeucht mit der etwa 10-fachen Menge Alkohol übergossen. Man läßt 48 Stdn. bei gewöhnlicher Temperatur stehen und saugt dann den bräunlichen, krystallinen Niederschlag ab (Ausbeute 20—25% vom Tolylyndigo). 1 g Rohprodukt wird aus 70 ccm Alkohol oder 90 ccm Holzgeist mit Tierkohle unter Vermeidung längeren Kochens umkrystallisiert, indem man

⁵⁾ Bauer, B. 40, 2656 [1907]. ⁶⁾ Bauer, B. 40, 2657 [1907].

⁷⁾ Posner und Aschermann, B. 53, 1934 [1920].

schnell abkühlt und die Gefäßwand andauernd mit einem Glasstab reibt. Auch aus Eisessig läßt sich die Verbindung mit einiger Vorsicht umkrystallisieren. Schwach-gelbliches, krystallines Pulver vom Schmp. 198—200° (unter Zersetzung: bei etwa 185° beginnende Braunfärbung). Die Verbindung ist ziemlich schwer löslich in Alkohol und Holzgeist, leichter in Eisessig. Sie löst sich leicht in verd. Alkalien, weniger leicht in Ammoniak. Diese Lösungen gaben beim Ansäuern weiße, amorphe Fällungen, die nicht umkrystallisiert werden konnten.

0.1167 g Sbst.: 0.2743 g CO₂, 0.0449 g H₂O. — 0.1620 g Sbst.: 0.3800 g CO₂, 0.0638 g H₂O. — 0.1193 g Sbst.: 13.0 ccm N (23°, 764 mm). — 0.1814 g Sbst.: 19.8 ccm N (22°, 765 mm).

C₁₈H₁₅O₄N₃. Ber. C 64.1, H 4.5, N 12.5,
Gef. » 64.1, 64.0, » 4.3, 4.4, » 12.6, 12.5.

Engt man die alkoholische Mutterlauge von der Darstellung des Nitroso-oxy-[dihydro-tolyindigos] auf dem Wasserbade ein, so erhält man eine mit Krystallen durchsetzte rotbraune Schmiere. Die Krystalle lassen sich durch Auskochen mit Wasser herauslösen. Die wäßrige Lösung scheidet beim Erkalten ziegelrote Nadeln vom Schmp. 266° ab, die sich als *o*-Methyl-isatin erwiesen.

0.1356 g Sbst.: 0.3334 g CO₂, 0.0545 g H₂O. — 0.1516 g Sbst.: 0.3723 g CO₂, 0.0598 g H₂O. — 0.1394 g Sbst.: 10.5 ccm N (20°, 764 mm). — 0.1788 g Sbst.: 13.2 ccm N (19°, 766 mm).

C₉H₇O₂N. Ber. C 67.1, H 4.4, N 8.7,
Gef. » 67.1, 67.0, » 4.5, 4.4, » 8.8, 8.7.

Phenyl-hydrazon des *o*-Methyl-isatins: Goldgelbe Nadeln aus Alkohol mit etwas Eisessig; Schmp. 242°.

0.1090 g Sbst.: 15.6 ccm N (19°, 766 mm). — 0.1504 g Sbst.: 21.5 ccm N (20°, 766 mm).

C₁₅H₁₃ON₃. Ber. N 16.7, Gef. N 16.9, 16.8.

Aus der von Methyl-isatin befreiten Schmiere konnte durch Wasserdampf-Destillation ein hellgelbes Öl erhalten werden, das unter gewöhnlichem Druck bei 250—255° unter teilweiser Zersetzung siedete. Bei 11—12 mm Druck lag der Sdp. bei 140—142°. Es war *m*-Toluyl-ameisensäure-äthylester, CH₃·C₆H₄·CO·COO C₂H₅.

0.1866 g Sbst.: 0.4694 g CO₂, 0.1065 g H₂O. — 0.1324 g Sbst.: 0.3335 g CO₂, 0.0765 g H₂O.

C₁₁H₁₂O₈. Ber. C 68.7, H 6.3, Gef. C 68.6, 68.7, H 6.4, 6.3.

Lieferte bei der Verseifung *m*-Toluyl-ameisensäure.

0.1366 g Sbst.: 0.3292 g CO₂, 0.0598 g H₂O. — 0.1918 g Sbst.: 0.4626 g CO₂, 0.0840 g H₂O.

C₉H₈O₃. Ber. C 65.9, H 4.9, Gef. C 65.8, 65.8, H 4.9, 4.9.

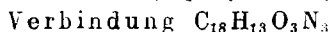
Phenylhydrazon der *m*-Toluyl-ameisensäure. 0.1526 g Sbst.: 14.4 ccm N (20°, 768 mm). — 0.1748 g Sbst.: 16.4 ccm N (19°, 767 mm).

C₁₅H₁₄O₂N₂. Ber. N 11.0, Gef. N 11.1, 11.1.

Umsetzungen des Nitroso-oxy-[dihydro-tolyindigos].

Nitroso-oxy-[dihydro-tolyindigo] geht beim Schütteln mit der 75-fachen Menge konz. Ammoniaks bei gewöhnlicher Temperatur mit gelber Farbe in Lösung. Beim freiwilligen Verdunsten der Lösung oder beim Eindampfen im Vakuum bei 30° scheidet sich ein gelber bis orange-gelber Niederschlag ab, der offenbar, auch bei Verwendung reiner Materialien und Vermeidung jeder Temperaturerhöhung, nicht ganz einheitlich ist, aber beim Umkrystallisieren aus der 60-fachen Menge Alkohol feine, hell-gold-gelbe Nadeln vom Schmp. 265—266° ergibt. Diese Verbindung ist in Alkalien, Ammoniak und Eisessig in der Kälte, in Alkohol und Holzgeist in der Wärme löslich; in Wasser löst sie sich wenig. Aus der Lösung in Ammoniak wird sie sowohl beim Verdunsten als auch beim Einleiten von Kohlensäure un-

verändert wieder abgeschieden. Dies gelbe Produkt ist keinesfalls, wie nach den Versuchen mit gewöhnlichem Indigo zu erwarten war, ein Ammoniak-Anlagerungsprodukt des Nitroso-oxy-[dihydro-tolyindigo], sondern eine



scheint also merkwürdigerweise aus dem Nitroso-oxy-[dihydro-tolyindigo] durch Wasserabspaltung entstanden zu sein. Sie soll noch näher untersucht werden.

0.2038 g Sbst.: 0.5044 g CO_2 , 0.0768 g H_2O . — 0.1610 g Sbst.: 0.3990 g CO_2 , 0.0618 g H_2O . — 0.1710 g Sbst.: 19.3 ccm N (17° , 754 mm). — 0.1620 g Sbst.: 18.2 ccm N (16° , 756 mm).

$C_{18}H_{13}O_3N_3$. Ber. C 67.6, H 4.1, N 13.2.
Gef. » 67.5, 67.6, » 4.2, 4.3, » 13.2, 13.2.

Wenn man Nitroso-oxy-[dihydro-tolyindigo] in der 25-fachen Menge Methylalkohol suspendiert und ohne Kühlung nitrose Gase einleitet, so ist nach etwa 20 Min. das hellgelbe Pulver in ein solches von roter Farbe übergegangen, das sich als *o*-Methyl-isatin erweist und aus Wasser in ziegelroten Nadeln vom Schmp. 266° krystallisiert.

0.1972 g Sbst.: 14.6 ccm N (17° , 763 mm). — 0.1432 g Sbst.: 10.7 ccm N (18° , 763 mm).
 $C_9H_7O_2N$. Ber. N 8.7. Gef. N 8.8, 8.8.

Setzt man bei vorstehendem Versuch das Einleiten nitroser Gase längere Zeit fort, so erhält man nach etwa $\frac{3}{4}$ Stde. eine klare rote Lösung, die beim Verdampfen des Holzgeistes ein rotes Öl hinterläßt. Dasselbe wird in Äther aufgenommen, mit verd. Salzsäure und Sodalösung ausgeschüttelt, mit Glaubersalz getrocknet und durch Destillation im Vakuum gereinigt. Die Hauptfraktion zeigt bei 11–12 mm Druck den Sdp. 137 – 138° , siedet bei 763 mm Druck zwischen 245° und 250° unter geringer Zersetzung und ist *m*-Toluy-l-ameisensäure-methylester, $CH_3 \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot COOCH_3$.

0.1646 g Sbst.: 0.4056 g CO_2 , 0.0854 g H_2O . — 0.1226 g Sbst.: 0.3025 g CO_2 , 0.0628 g H_2O .
 $C_{10}H_{10}O_3$. Ber. C 67.4, H 5.7. Gef. C 67.2, 67.3, H 5.8, 5.7.

Die daraus durch Verseifung dargestellte *m*-Toluy-l-ameisensäure zeigte den Schmp. 80 – 82° .

0.1574 g Sbst.: 0.3796 g CO_2 , 0.0696 g H_2O . — 0.1420 g Sbst.: 0.3422 g CO_2 , 0.0634 g H_2O .
 $C_9H_9O_3$. Ber. C 65.9, H 4.9. Gef. C 65.8, 65.7, H 4.9, 5.0.

Phenyl-hydrizon der *m*-Toluy-l-ameisensäure. Schmp. 158° .

0.1724 g Sbst.: 16.4 ccm N (19° , 761 mm). — 0.1636 g Sbst.: 15.6 ccm N (18° , 760 mm).
 $C_{15}H_{14}O_2N_2$. Ber. N 11.0. Gef. N 11.1, 11.2.

Wird Dinitroso-dioxy-[dihydro-tolyindigo] in der 25-fachen Menge Methylalkohol mit nitrosen Gasen behandelt, so wird er zunächst (in etwa 10 Min.) in Nitroso-oxy-[dihydro-tolyindigo] umgewandelt, der nach dem Umkrystallisieren bei 180 – 185° Braunfärbung zeigt und bei 198 – 200° unter Zersetzung schmilzt.

0.1364 g Sbst.: 0.3196 g CO_2 , 0.0558 g H_2O . — 0.1666 g Sbst.: 0.3902 g CO_2 , 0.0684 g H_2O . — 0.1252 g Sbst.: 13.4 ccm N (20° , 762 mm). — 0.1722 g Sbst.: 18.6 ccm N (20° , 760 mm).

$C_{18}H_{15}O_4N_3$. Ber. C 64.1, H 4.5, N 12.5.
Gef. » 63.9, 63.9, » 4.6, 4.6, » 12.5, 12.6.

Bei längerem Einleiten der nitrosen Gase entsteht *m*-Toluy-l-ameisensäure-methylester von den vorher angegebenen Eigenschaften.

0.1722 g Sbst.: 0.4248 g CO_2 , 0.0884 g H_2O . — 0.1904 g Sbst.: 0.4694 g CO_2 , 0.0988 g H_2O .
 $C_{10}H_{10}O_3$. Ber. C 67.4, H 5.7. Gef. C 67.3, 67.3, H 5.7, 5.8.

Schüttelt man Nitroso-oxy-[dihydro-tolyindigo] mit heißem Eisessig, so geht er in Lösung und krystallisiert bei schnellem Abkühlen und Reiben

der filtrierten Flüssigkeit unverändert wieder aus. Schmp. ca. 198° unter Zersetzung nach vorheriger Bräunung.

0.1644 g Sbst.: 0.3854 g CO_2 , 0.0675 g H_2O . — 0.1810 g Sbst.: 0.4240 g CO_2 , 0.0748 g H_2O . — 0.1280 g Sbst.: 13.7 ccm N (19° , 765 mm). — 0.1722 g Sbst.: 18.3 ccm N (18° , 764 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{N}_3$. Ber. C 64.1, H 4.5, N 12.5.
Gef. » 64.0, 63.9, » 4.6, 4.6, » 12.6, 12.5.

Kocht man dagegen 6 g Nitroso-oxy-[dihydro-tolyindigo] mit der 10-fachen Menge Eisessig, so nimmt die Lösung eine dunkelrotbraune Farbe an und schon nach 1 Min. beginnt Entwicklung nitroser Gase und Abscheidung eines gelben Niederschlags in der siedenden Flüssigkeit. Nach 2-stündigem Kochen wird heiß filtriert. Das Filtrat scheidet bei mehrtägigem Stehen 1.5 g goldgelber Krystalle ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig bei $237\text{--}239^{\circ}$ unter Zersetzung schmolzen, nachdem schon von etwa 200° an Dunkelfärbung eingetreten war. Die neue Verbindung ist in heißem Alkohol schwer, in Äther, Benzol und Chloroform gar nicht löslich, löst sich aber in Alkalien und Ammoniak leicht mit gelber Farbe. Sie ist nach der Analyse:

Acetyl-nitroso-oxy-[dihydro-tolyindigo], $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_3$ (V).

0.1278 g Sbst.: 0.2960 g CO_2 , 0.0536 g H_2O . — 0.1704 g Sbst.: 0.3912 g CO_2 , 0.0698 g H_2O . — 0.1133 g Sbst.: 10.8 ccm N (21° , 764 mm). — 0.1350 g Sbst.: 12.9 ccm N (20° , 765 mm).

$\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_3$. Ber. C 63.3, H 4.5, N 11.1.
Gef. » 63.2, 63.1, » 4.7, 4.6, » 11.1, 11.2.

Der bei der vorstehend erwähnten Filtration erhaltene Rückstand (3.5 g) ist eine gelbes krystallines Pulver, das in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich ist. Es wurde daher zur Analyse durch wiederholtes Auskochen mit Eisessig gereinigt. In Alkalien und Ammoniak ist auch diese Verbindung leicht und mit gelber Farbe löslich. Sie färbt sich über 250° dunkler, ist aber bei 300° noch nicht geschmolzen. Ihre Entstehung läßt sich so deuten, daß in vorstehender Verbindung noch die Nitrosogruppe durch ein Acetyl verdrängt worden ist. Wir bezeichnen diese Verbindung daher als Diacetyl-oxy-[dihydro-tolyindigo], $\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_2$ (VI).

0.1216 g Sbst.: 0.2996 g CO_2 , 0.0576 g H_2O . — 0.1544 g Sbst.: 0.3802 g CO_2 , 0.0740 g H_2O . — 0.1128 g Sbst.: 7.1 ccm N (21.5° , 764 mm). — 0.1808 g Sbst.: 11.2 ccm N (21° , 765 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_5\text{N}_2$. Ber. C 67.3, H 5.1, N 7.1.
Gef. » 67.2, 67.2, » 5.3, 5.4, » 7.3, 7.2.

3. Einwirkung nitroser Gase auf o-Tolyindigo bei Gegenwart von Eisessig.

Wenn man eine Suspension von o-Tolyindigo in der 20-fachen Menge Eisessig unter guter Kühlung mit nitrosen Gasen behandelt, so ist der Farbstoff in etwa 10 Min. völlig umgewandelt. Durch Filtration erhält man in einer Ausbeute von 22—25% des angewandten Farbstoffs Nitroso-oxy-[dihydro-tolyindigo] (III) von den vorher angegebenen Eigenschaften.

0.1822 g Sbst.: 0.4274 g CO_2 , 0.0746 g H_2O . — 0.1524 g Sbst.: 0.3570 g CO_2 , 0.0632 g H_2O . — 0.1685 g Sbst.: 18.1 ccm N (21.5° , 763 mm). — 0.1380 g Sbst.: 14.9 ccm N (21° , 764 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}_3$. Ber. C 64.1, H 4.5, N 12.5.
Gef. » 64.0, 63.9, » 4.6, 4.6, » 12.5, 12.6.

Zur Identifizierung wurde dies Produkt in die vorstehend beschriebenen beiden Acetylderivate übergeführt, die die angegebenen Eigenschaften zeigten.

Acetyl-nitroso-oxy-[dihydro-tolyindigo] (V): 0.1538 g Sbst.: 0.3562 g CO₂, 0.0638 g H₂O. — 0.1666 g Sbst.: 0.3864 g CO₂, 0.0700 g H₂O. — 0.1386 g Sbst.: 13.2 ccm N (20°, 765 mm). — 0.1196 g Sbst.: 11.4 ccm N (19°, 764 mm).

C₂₀H₁₇O₅N₃. Ber. C 63.3, H 4.5, N 11.1.
Gef. » 63.2, 63.3, » 4.6, 4.7, » 11.2, 11.2.

Diacetyl-oxy-[dihydro-tolyindigo] (VI): 0.1276 g Sbst.: 0.3143 g CO₂, 0.0602 g H₂O. — 0.1478 g Sbst.: 0.3636 g CO₂, 0.0706 g H₂O. — 0.1622 g Sbst.: 10.1 ccm N (21°, 764 mm). — 0.1884 g Sbst.: 11.8 ccm N (20°, 762 mm).

C₂₂H₂₀O₅N₂. Ber. C 67.3, H 5.1, N 7.1.
Gef. » 67.2, 67.1, » 5.3, 5.3, » 7.3, 7.3.

Versetzt man die rotbraune Eisessig-Mutterlauge vom Nitroso-oxy-[dihydro-tolyindigo] mit dem 3-fachen Volumen Wasser, so fällt ein weinrotes Pulver in einer Menge von etwa 50% des angewandten Farbstoffs, das beim Umkrystallisieren aus der 30-fachen Menge Alkohol neben einem unlöslichen, amorphen, rotbraunen Produkt und geringen, aus den Mutterlauen erhältlichen Mengen von *o*-Methyl-isatin wiederum Nitroso-oxy-[dihydro-tolyindigo] (III) ergibt.

0.1516 g Sbst.: 0.3626 g CO₂, 0.0635 g H₂O. — 0.1778 g Sbst.: 0.4166 g CO₂, 0.0733 g H₂O. — 0.1969 g Sbst.: 21.2 ccm N (23.5°, 763 mm). — 0.1338 g Sbst.: 14.6 ccm N (23°, 762 mm).

C₁₈H₁₅O₄N₃. Ber. C 64.1, H 4.5, N 12.5.
Gef. » 64.0, 63.9, » 4.6, 4.6, » 12.4, 12.6.

Auch dies Produkt wurde in die beiden Acetylderivate übergeführt.

Acetyl-nitroso-oxy-[dihydro-tolyindigo] (V): 0.1648 g Sbst.: 0.3824 g CO₂, 0.0684 g H₂O. — 0.1752 g Sbst.: 0.4058 g CO₂, 0.0734 g H₂O. — 0.1536 g Sbst.: 14.6 ccm N (19°, 764 mm). — 0.1326 g Sbst.: 12.6 ccm N (17°, 759 mm).

C₂₀H₁₇O₅N₃. Ber. C 63.3, H 4.5, N 11.1.
Gef. » 63.3, 63.2, » 4.6, 4.7, » 11.2, 11.2.

Diacetyl-oxy-[dihydro-tolyindigo] (VI): 0.1222 g Sbst.: 0.3010 g CO₂, 0.0578 g H₂O. — 0.1370 g Sbst.: 0.3372 g CO₂, 0.0652 g H₂O. — 0.1774 g Sbst.: 10.9 ccm N (18°, 765 mm). — 0.1644 g Sbst.: 10.2 ccm N (19°, 767 mm).

C₂₂H₂₀O₅N₂. Ber. C 67.3, H 5.1, N 7.1.
Gef. » 67.2, 67.2, » 5.3, 5.3, » 7.3, 7.3.

Leitet man in eine Suspension von 25 g *o*-Tolyindigo in 500 ccm Eisessig ohne Kühlung einen lebhaften Strom nitrosen Gase ein, so ist unter starker Erwärmung die Umsetzung bereits in 5 Min. beendet. Beim Filtrieren der erkalteten Lösung erhält man 15% des angewandten Farbstoffes an *o*-Methylisatin (VIII), das aus Wasser in ziegelroten Nadeln vom Schmp. 266° krystallisiert.

0.1344 g Sbst.: 0.3300 g CO₂, 0.0543 g H₂O. — 0.1702 g Sbst.: 0.4174 g CO₂, 0.0676 g H₂O. — 0.1652 g Sbst.: 12.4 ccm N (19°, 762 mm). — 0.1356 g Sbst.: 10.1 ccm N (18°, 761 mm).

C₉H₇O₂N. Ber. C 67.1, H 4.4, N 8.7.
Gef. » 67.0, 66.9, » 4.5, 4.4, » 8.8, 8.7.

Phenyl-hydrazone des *o*-Methylisatins: Gelbe Nadeln aus Alkohol mit etwas Eisessig, Schmp. 242°.

0.1450 g Sbst.: 20.9 ccm N (22°, 768 mm). — 0.1350 g Sbst.: 19.3 ccm N (20°, 767 mm).

C₁₅H₁₃ON₃. Ber. N 16.7. Gef. N 16.9, 16.8.

Auch aus der vorher erhaltenen Eisessig-Mutterlauge ließen sich neben einem amorphen braunen Pulver nur noch geringe Mengen *o*-Methylisatin isolieren.

Greifswald, im April 1923.