

Von dem in der Seitenkette zweimal chlorirten Aethylbenzol giebt es z. B. drei verschiedene Isomere. Wenn die Stellung nicht bekannt ist, würde man sie danach als Exodichloräthylbenzole bezeichnen. Hat die Substitution zu gleicher Zeit im Benzol stattgefunden, würde man sagen Esotrichlor-Exodichloräthylbenzol. Weiss man endlich nicht, wie die Vertheilung der Chloratome in Bezug auf Kern und Seitenkette stattgefunden hat: Eso-Exopentachloräthylbenzol.

Dieselbe Bezeichnung lässt sich auch benutzen, wenn man im Allgemeinen von Substitutionsprodukten reden will, welche im Kern oder in der Seitenkette oder auch an beiden Stellen substituirt sind. Ausdrücke wie »die Exochloräthylbenzole« sind ohne Weiteres verständlich.

Endlich kann es auch vorkommen, dass die Stellung nur in einem Theil der Verbindung bekannt ist. Denkt man sich z. B. eine Bromzimmtsäure von unbekannter Constitution abgeleitet von einem bekannten Trichlorbenzaldehyd, so würde man sagen: ex-Brom-2,3,4-Trichlorzimmtsäure. Der Ausdruck Eso kann natürlich, wenn nöthig, auch mit dem Symbol des betreffenden Ringes vertauscht werden. Eine Chinolinzimmtsäure, welche im Benzol, im Pyridin und in der Seitenkette hydroxylirt ist und von der man nur weiss, dass in jedem der drei Theile ein Hydroxyl befindlich ist, würde heissen: B-Oxy-Py-Oxy-ex-Oxychinolinzimmtsäure oder B-Py-ex-Trioxychinolinzimmtsäure; ist es dagegen zweifelhaft, in welchem Theile des Chinolins sich die beiden Hydroxyle befinden: es-Dioxy-ex-Oxychinolinzimmtsäure.

## 242. Adolf Baeyer und Friedrich Bloem: Ueber die Bildung von Indigo aus Orthoamidoacetophenon.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 17. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die im folgenden beschriebene Bildung von Indigo<sup>1)</sup> aus dem in der Seitenkette gebromten Orthoamidoacetophenon ist von uns im Mai des Jahres 1882 bei Gelegenheit einer eingehenderen Untersuchung dieses Körpers<sup>2)</sup> aufgefunden worden. Kurze Zeit darauf erhielt Gevekoht<sup>3)</sup> den Farbstoff durch Einwirkung von Schwefelammon auf das in der Seitenkette bromirte Orthonitroacetophenon.

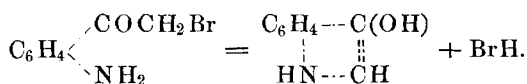
<sup>1)</sup> Vergl. D. P. 21592 vom 12. August 1882.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 2153.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 221, 330 und D. P. 23785 vom 13. Januar 1883, Zusatzpatent zu dem obigen Patent.

Beide Verfahren beruhen wahrscheinlich im wesentlichen auf demselben Vorgang, da bei der Gevekoht'schen Methode anzunehmen ist, dass das Schwefelammon zunächst in der Seitenkette bromirtes Amidoacetophenon erzeugt, welches bei unseren Versuchen den Ausgangspunkt bildet.

Die Darstellung des Indigos aus dem Amidoacetophenon ist insofern von Interesse, weil dadurch zum ersten Mal der Uebergang von einem Amidokörper zum Farbstoff bewerkstelligt worden ist. Dieser Uebergang beruht auf der intermediären Bildung von Indoxyl, wodurch zugleich ein neuer Beweis für die Richtigkeit der Annahme beigebracht wird, dass das Hydroxyl in dem Indoxyl an das dem Benzol zunächst stehende Kohlenstoffatom gebunden ist:



Für die Frage nach der Constitution des Indigos, welche übrigens inzwischen durch die letzte Untersuchung von Baeyer <sup>1)</sup> vollständig aufgeklärt worden ist, liefert diese Indigobildung indessen keinen Beitrag, und ebenso fehlt ihr, wenigstens bis jetzt, eine technische Bedeutung.

#### Darstellung des Acetylorthoamidoacetophenons.

Die Darstellung dieser Substanz geschah nach der l. c. gegebenen Vorschrift. Das als Ausgangsmaterial dienende Orthonitrophenylacetylen war mit der Paraverbindung verunreinigt, konnte aber leicht durch Umkrystallisiren aus Weingeist von der Beimengung befreit werden, da die ersten Fraktionen die ganze Menge des Paranitroacetylen enthielten. Zur Darstellung des Orthoamidoacetylen wurden je 20 g der fein gepulverten Nitroverbindung mit 60 g Zinkstaub, 40 ccm Ammoniak und 30 ccm Wasser zusammengebracht und tüchtig umgeschüttelt, bis alle festen Theile verschwunden waren. Die dabei auftretende Erwärmung wird durch Abkühlen so regulirt, dass die Temperatur nicht über 40° steigt. Die Amidoverbindung wird darauf mit Dampf übergetrieben und aus dem Destillat mit Aether aufgenommen. Nach dem Trocknen mit kohlensaurem Kali und Abdestilliren des Aethers hinterbleibt das Amidophenylacetylen zwar in reinem Zustande, es muss aber möglichst bald weiter verarbeitet werden, da es sich bei längerem Aufbewahren verändert. Zur Ueberführung in das Orthoamidoacetophenon wurden 50 g des Amidoacetylen mittelst eines Tropftrichters langsam in ein Gemenge von 200 ccm Wasser und 600 ccm concentrirter reiner Schwefelsäure unter stetem Umrühren eingetragen, wobei zunächst die Ausscheidung von Krystallen des

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2188.

schwefelsauren Salzes der ursprünglichen Base stattfindet, welche aber bald wieder in Lösung gehen. Ist alles eingetragen, so lässt man die Flüssigkeit noch etwa eine halbe Stunde stehen, bis kein Acetylen mehr in der Flüssigkeit vorhanden ist, was sich leicht an einer herausgenommenen Probe mittelst ammoniakalischer Kupferchlorürlösung constatiren lässt. Die Flüssigkeit wird darauf auf Eis gegossen mit Soda neutralisirt und im Dampfstrom destillirt, das Destillat mit Kochsalz gesättigt und mit Aether extrahirt. Die Ausbeute an Orthoamidoacetophenon beträgt etwa 50—60 pCt. der berechneten Menge. Das so gewonnene Amidoacetophenon wird zur Darstellung von Indigo zunächst durch Kochen mit Essigsäureanhydrid acetylirt. Behandelt man dieses schon l. c. beschriebene Acetylderivat in geeigneter Weise mit Brom, so wird ein in der Seitenkette substituirtes Acetylamidoacetophenon gebildet, welches beim Kochen mit Kali Indigo liefert. Da bei der Bromirung das Brom aber auch in den Kern eintreten kann, so entsteht bei dieser Reaktion zugleich Bromindigo.

#### Einwirkung von Brom auf Acetylamidoacetophenon.

Das Brom kann bei der Einwirkung auf Acetylamidoacetophenon entweder in den Kern oder in die Seitenkette eintreten, ersteres findet statt, wenn man in wässriger oder Eisessiglösung operirt, letzteres, wenn man das Brom trocken oder bei Gegenwart concentrirter Schwefelsäure in Anwendung bringt. Selbstverständlich liefert nur das in der Seitenkette bromirte Produkt Indigo.

#### Das Esobromacetylorthoamidoacetophenon<sup>1)</sup>

wird am besten durch Zusatz der nöthigen Menge Brom zu einer Eisessiglösung von Acetylorthoamidoacetophenon erhalten. Giesst man die Lösung in Wasser, so scheidet sich die neue Verbindung in feinen Nadeln aus, welche durch Zusatz von schwefliger Säure von überschüssigem Brom befreit, gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt werden. Die Analyse ergab 30.66 Br, die Formel  $C_{10}H_{10}BrNO_2$  verlangt 31.2 pCt. Die so erhaltene Substanz bildet feine, verfilzte, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt  $160^{\circ}$ , löst sich leicht in heissem, schwerer in kaltem Alkohol und sehr schwer in Wasser. Bei der Oxydation mit einer alkalischen Lösung von Permanganat in der Wärme liefert sie einen rothen Körper, der, aus Alkohol umkrystallisirt, den Schmelzpunkt  $250^{\circ}$  zeigte und sich ganz wie Monobromisatin verhielt (Schmp.  $255^{\circ}$  nach Baeyer und Oekonomides<sup>2)</sup>). Sie

<sup>1)</sup> In Bezug auf die Nomenclatur vergl. Baeyer: »Zur Nomenclatur« in diesem Hefte der Berichte.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 2098.

enthält das Brom also im Benzolkern:  $C_6H_3Br \llcorner \begin{matrix} COCH_3 \\ NHCOCH_3 \end{matrix}$  und zwar in der Parastellung zur Amidogruppe, d. h. sie ist ein *m*-Brom-*o*-Acetylamidoacetophenon.

$\omega$ -Dibrom-*m*-Brom-*o*-Acetylamidoacetophenon,



Während Acetophenon von Brom hauptsächlich in der Seitenkette angegriffen wird, liefert das Acetylamidoderivat, wie aus Obigem hervorgeht, bei Gegenwart von Wasser oder Eisessig ein im Kern bromirtes Produkt. Nimmt man dagegen die Bromirung in Chloroform oder Schwefelsäurelösung vor oder setzt man die Substanz Bromdämpfen aus, so findet der Eintritt des Broms an beiden Stellen statt. Das in der Seitenkette bromirte Acetylamidoacetophenon liefert beim Kochen mit Kalilauge Indigo, resp. Bromindigo, und bietet hierdurch ein bequemes Mittel dar, den Gang der Bromirung zu verfolgen. Dieselbe findet in der Chloroformlösung in Bezug auf die Seitenkette nur in geringem Grade statt, reichlicher in der Schwefelkohlenstoff- oder in der Schwefelsäurelösung und am reichlichsten bei der Einwirkung von Bromdämpfen auf die trockne Substanz. Bei der vollständigen Bromirung tritt ein Atom Brom in den Kern und zwei in die Seitenkette, führt man die Reaktion dagegen nicht zu Ende, so erhält man ein Gemisch verschiedener Substitutionsprodukte, die sich nur sehr schwierig von einander trennen lassen. Dies ist auch leicht begreiflich, wenn man bedenkt, dass nicht weniger als fünf verschiedene Körper entstehen können, von denen einer — der nur im Kern bromirte — keinen Indigo liefert, während zwei Indigo und zwei Bromindigo geben. Im Anfang der Operation tritt das Brom besonders bei Anwendung von concentrirter Schwefelsäure als Lösungsmittel wesentlich in die Seitenkette ein, wie man daraus sehen kann, dass das Produkt Indigo liefert, bald deutet aber das Auftreten von Bromindigo die beginnende Substitution im Kern an.

Genauer untersucht wurde aus den eben angegebenen Gründen nur das Tribromderivat, welches sich leicht in folgender Weise darstellen lässt. Die Acetylverbindung wird unter Zusatz von etwas Jod fünf Tage der Einwirkung von Bromdämpfen ausgesetzt. Die Masse verflüssigt sich hierbei anfangs unter reichlicher Entwicklung von Bromwasserstoff, dessen Entweichen man durch zeitweiliges Umrühren erleichtert, und erstarrt schliesslich zu einer krystallinischen Masse, welche nach Beendigung der Einwirkung mit schwefliger Säure zerrieben wird. Das so erhaltene körnige, schwach gelbliche Pulver ist in Alkohol sehr schwer, in Chloroform leicht löslich, und wird zur Reinigung am besten in letzterem aufgelöst und durch Alkohol aus-

gefällt, wobei es sich in Form schwach gelblicher Krystallkörner ausscheidet. Die Ausbeute ist quantitativ, indem 10 g Substanz 23 g Bromprodukt lieferten. Beim Erhitzen bräunt sich dasselbe bei 180° und schmilzt ungefähr bei 185° unter Schwärzung und Ausstossung von Bromwasserstoffsäuredämpfen. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Berechnet für	Gefunden					
	C <sub>10</sub> H <sub>3</sub> Br <sub>3</sub> N O <sub>2</sub>	I.	II.	III.	IV.	V.	
C	28.98	28.9	29.4	28.6	28.79	—	pCt.
H	1.93	2.71	3.0	3.3	2.12	—	»
Br	57.97	58.24	—	—	57.62	57.54	»

Bei der Oxydation mit Permanganat giebt die Substanz Monobromisatin, es kommt ihr daher folgende Formel zu:



*ω*-Dibrom-*m*-Brom-*o*-Amidoacetophenon.

Da Kalilauge und Salzsäure die eben beschriebene Verbindung in anderer Weise zersetzen, wird die Abspaltung der Acetylgruppe am zweckmässigsten mit Bromwasserstoffsäure und zwar in folgender Weise bewerkstelligt:

5 g Tribromacetylamidoacetophenon werden mit 40 ccm Alkohol, 20 ccm Wasser und 20 ccm Bromwasserstoffsäure vom Siedepunkt 125° bis zur vollständigen Lösung am Rückflusskühler gekocht. Nach dem Erkalten wird die intensiv gelb gefärbte Flüssigkeit in Wasser gegossen, wobei sich die neue Substanz in feinen, verfilzten orangefelben Nadeln ausscheidet, welche zur Reinigung aus Alkohol umkrystallisirt werden. Sie schmilzt unter Zersetzung bei 140—145° und verkohlt bei weiterem Erhitzen vollständig, während die weiter unten zu beschreibende Chlorverbindung sublimirt, ist in Alkohol, Aether und ähnlichen Lösungsmitteln leicht, in Wasser schwer löslich. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> Br <sub>3</sub> NO	Gefunden
Br	64.94	64.51 pCt.

Behandelt man die Substanz mit Essigsäureanhydrid im Wasserbad, so verschwindet die gelbe Farbe der Lösung fast vollständig und man erhält die ursprüngliche Acetylverbindung zurück. Die Formel der ersteren ist daher folgende: C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>Br  $\begin{array}{l} \text{COCHBr}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array}$ .

*ω*-Dichlor-*m*-Brom-*o*-Amidoacetophenon.

Auffallenderweise bewirkt Salzsäure die Substitution des in der Seitenkette enthaltenen Broms durch Chlor. Kocht man die dreifach bromirte Acetylverbindung mit concentrirter Salzsäure am Rückfluss-

kühler bis alles in Lösung gegangen, so färbt sich die Flüssigkeit gelbroth und scheidet auf Zusatz von Wasser feine verfilzte, orangegelbe Nadelchen aus, die, aus Alkohol umkrystallisirt, in Form glänzender hellorangegelber Nadeln oder bei langsamen Verdunsten der Lösung in bis 2 cm langen, sehr dünnen, flachen Prismen von prächtigem Glanze erhalten werden.

Die Substanz ist schwach basisch, ihre Salze werden durch Wasser zersetzt. Sie schmilzt bei 110—120° und sublimirt bei höherer Temperatur zum grössten Theil unzersetzt in Nadeln. In Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln ist sie leicht, in Wasser schwer löslich. Die Diazoverbindung liefert beim Kochen mit Wasser ein in schönen, glänzenden Blättchen krystallisirendes Produkt. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Ber. für $C_8H_6BrCl_2NO$	Gefunden
C	33.92	34.04 pCt.
H	2.12	2.58 »

Die Constitution des Körpers wird daher durch folgende Formel ausgedrückt:  $C_6H_3Br \begin{matrix} \diagup COCHCl_2 \\ \diagdown NH_2 \end{matrix}$

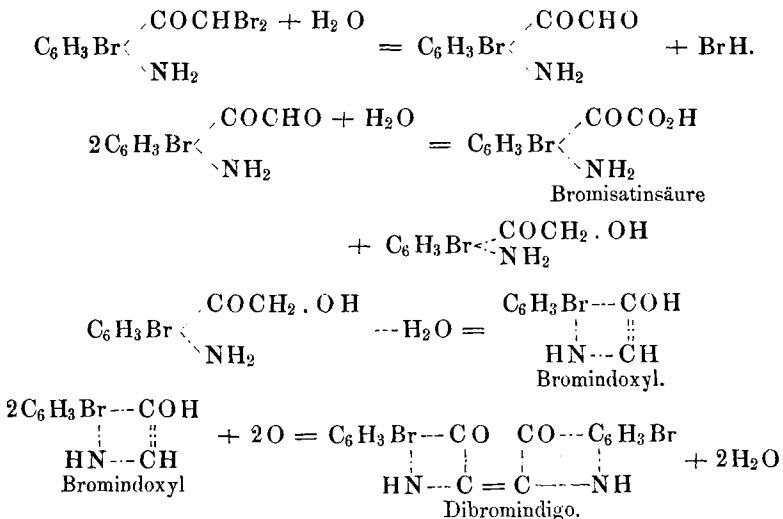
#### Bildung von Indigo aus den Exobrom- und Exochlor- *o*-amidoacetophenonen und ihren Derivaten.

Im ersten Theile dieser Mittheilung ist schon angegeben worden, dass man bei der Behandlung der gebromten Acetylamidoacetophenone mit Alkalien, je nachdem das Brom auch in den Kern eingetreten ist oder nicht, Bromindigo oder Indigo erhält. Genauer wurde diese Reaction indessen nur beim Tribromderivat studirt, da die niedriger gebromten Produkte nicht in genügender Reinheit erhalten werden konnten.

Kocht man das  $\omega$ -Dibrom-*m*-Brom-*o*-Acetylamidoacetophenon mit verdünnter Natroulauge, so löst es sich darin mit bräunlich gelber Farbe auf. Nach dem Abkühlen scheidet sich beim Umschütteln mit Luft Bromindigo in feinen Nadeln ab, welcher sich durch seine Unlöslichkeit in Chloroform leicht vom Indigo unterscheiden lässt. Die niedriger gebromten Substitutionsprodukte desselben Körpers liefern unter denselben Erscheinungen entweder Indigo oder ein Gemenge desselben mit Bromindigo. Dabei ist die Anwesenheit der Acetylgruppe ohne Bedeutung, indem die nicht acetylrte Verbindung sich ganz ebenso verhält.

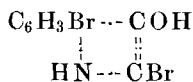
Säuert man die durch Kochen des Tribromproduktes mit Natroulauge erhaltene Flüssigkeit nach der Abscheidung des Bromindigo an, so lässt sich derselben mittelst Aether Bromisatin entziehen. Versetzt man die Flüssigkeit dagegen vor der Farbstoffbildung mit einer Säure, so fällt Bromindirubin nieder. Diese Erscheinungen lassen sich leicht

erklären, wenn man annimmt, dass die durch Kochen mit Natronlauge erhaltene Flüssigkeit Isatinsaures Natron oder Indoxyl enthält, oder vielmehr die Bromsubstitutionsprodukte derselben. Lässt man Luft zu der alkalischen Flüssigkeit hinzutreten, so bildet sich aus dem Bromindoxyl Bromindigo, setzt man dagegen eine Säure hinzu, so wirkt das freigewordene Bromisatin auf das Bromindoxyl ein oder erzeugt damit Bromindirubin. Die gleichzeitige Entstehung von Bromisatin und Bromindoxyl ist ebenso leicht zu verstehen, da durch Ersatz der beiden Bromatome in der Seitenkette zunächst ein aldehydartiger Körper entstehen kann, welcher in der alkalischen Lösung Veranlassung zur Bildung einer Säure — der Isatinsäure — und eines Alkohols giebt, welcher durch Wasserverlust in Indoxyl übergehen kann. Da die Acetylgruppe bei der Reaktion keine Rolle spielt, kann man die bei der Indigo-bildung stattfindenden Vorgänge vielleicht so formuliren:



Der Analogie nach kann man ferner annehmen, dass das  $\omega$ -Monobromderivat beim Kochen mit Kali blos Indoxyl und kein Isatin liefert. Mit dieser Auffassung stimmt das Verhalten des  $\omega$ -Dibromproduktes beim Kochen mit Sodalösung vollständig überein, da dabei neben Bromindigo auch Bromindirubin gebildet wird. In diesem Falle wirkt das entstehende Bromisatin gleich auf das Bromindoxyl ein, wie es von den nicht gebromten Substanzen bekannt ist. Die Ausbeute an Bromindigo ist bei der Anwendung von kohlen-saurem Natron grösser, Aetz-natron lieferte bei einem Versuche 3.2 pCt., Soda dagegen 10.8 pCt. Indigo nach Entfernung des Indirubins mittelst Alkohol. Alkoholisches Kali wirkt schon in der Kälte auf das Tribromacetyl-amidoacetophenon ein. Fügt man dieses Reagens zu dem mit Alkohol übergossenen Brom-

körper hinzu bis sich alles gelöst hat, so färbt sich die Flüssigkeit unter Abscheidung von Bromkalium gelbroth. Wasser bewirkt in der so erhaltenen Lösung keine Fällung, auf Salzsäurezusatz scheidet sich jedoch ein Oel aus, welches leicht veränderlich ist und beim Kochen mit Salzsäure ein Gemenge von gebromtem Indigo oder Indirubin liefert, mit Natroulauge dagegen nicht. Dieses Verhalten macht es wahrscheinlich, dass das Oel ein gebromtes Indoxyl von folgender Constitution ist:



weitere Beweise dafür können wir aber nicht beibringen.

Endlich sei noch bemerkt, dass das *o*-Dichlor-*m*-Brom-*o*-Amidoacetophenon sich genau ebenso verhält, wie das entsprechende Bromprodukt.

Hrn. L. Lehmann, welcher uns bei der Bearbeitung dieses Kapitels auf das erfolgreichste unterstützt hat, sagen wir unseren besten Dank.

### 243. Adolf Baeyer: Ueber einige Derivate des Orthoamidoacetophenons.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 17. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Bevor es gelungen war, durch Ueberführung des Aethylspeudoisatins in Diäthylindigo den Nachweis zu führen, dass der Indigo die Imidogruppe enthält<sup>1)</sup>, habe ich mehrere Versuche angestellt, um aus Aethyl- und Benzylamidoacetophenon nach der Methode von Baeyer und Bloem Diäthyl- und Dibenzylindigo darzustellen.

Wenn dies nun auch nicht geglückt ist, so wurden doch im Laufe der Untersuchung einige neue Derivate des Amidoacetophenons aufgefunden, welche ich im Folgenden kurz beschreiben will.

#### *o*-Aethylamidoacetophenon.

Die Aethylierung des Amidoacetophenons bietet einige Schwierigkeiten dar, da dabei leicht Verharzung eintritt. Am besten bewährte sich folgende Methode:

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2188.