

	Gefunden		Berechnet	
	I.	II.	für Indigo	für Benzylindigo
C	75.97	75.88	73.28	81.44 pCt.
H	4.75	4.78	3.81	4.97 »

Die Bildung von Indigo erklärt sich durch die Abspaltung der Benzylgruppe, da bei der Einwirkung der Schwefelsäure auf die Nitrosoverbindung ein sehr starker Geruch nach Bittermandelöl auftritt.

#### 244. Adolf Baeyer und Paul Fritsch: Ueber die *o*-Oxyphenylessigsäure und ihre Derivate.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. in München.]

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

H. Salkowski hat in einer im letzten Hefte dieser Berichte<sup>1)</sup> erschienenen Abhandlung »über die isomeren Oxyphenylessigsäuren« die Absicht ausgesprochen, zu untersuchen, ob die *o*-Oxyphenylessigsäure im Stande ist ein inneres Anhydrid zu geben. Seine Versuche haben zwar bisher kein positives Resultat ergeben, indessen bittet er doch, ihm das weitere Studium der Oxyphenylessigsäuren zu überlassen.

Wir bedauern nun sehr, diesem Wunsche nicht willfahren zu können, weil wir schon vor einiger Zeit und zwar auf einem ganz anderen Wege die *o*-Oxyphenylessigsäure und das innere Anhydrid derselben dargestellt haben. Die Untersuchung ist zwar noch nicht abgeschlossen, indessen zwingt uns die erwähnte Publikation schon jetzt eine vorläufige Mittheilung darüber zu machen.

Um zur *o*-Oxyphenylessigsäure zu gelangen, haben wir die Isatinsäure durch die Diazoverbindung in die *o*-Oxyphenylglyoxylsäure verwandelt, und diese zuerst mit Natriumamalgam und dann mit Jodwasserstoff reducirt. Es bildet sich hierbei in der ersten Operation die *o*-Oxymandelsäure und in der zweiten die *o*-Oxyphenylessigsäure.

#### *o*-Oxyphenylglyoxylsäure.

Zur Darstellung dieser Säure wurde eine Lösung von Isatin in etwas überschüssiger verdünnter Natronlauge mit der berechneten Menge Natriumnitrit versetzt und nach dem Abkühlen mit Eiswasser in überschüssige stark erkältete verdünnte Schwefelsäure langsam ein-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 504.

gegossen. Man erwärmt dann die so erhaltene Lösung von *o*-Diazophenylglyoxylsäure allmählich auf etwa 60°, wobei reichliche Mengen von Stickstoff entweichen, filtrirt nach dem Erkalten von etwas ausgeschiedenem Harz ab und extrahirt mit Aether.

Die ätherische Lösung hinterlässt nach dem Abdestilliren des Aethers ein dickflüssiges, dunkelroth gefärbtes Oel, welches bisweilen nach längerem Stehen krystallinisch erstarrt. Durch mehrmaliges Behandeln der wässrigen Lösung mit Thierkohle wurde eine nur noch schwach gelblich gefärbte Säure erhalten, welche aus einer mit Ligroin versetzten Benzollösung in concentrisch gruppirten Nadeln krystallisirte und bei 43—44° unregelmässig schmolz.

Wir haben uns bisher mit der Reindarstellung dieser immer Salicylsäure als Beimischung enthaltenden Säure nicht eingehender beschäftigt und uns begnügt, in dem Rohprodukt die Gegenwart einer Ketonsäure vermittelt Phenylhydrazin nachzuweisen, welches damit eine aus Alkohol in gelben Nadeln krystallisirende Verbindung liefert.

#### *o*-Oxymandelsäure.

Lässt man eine alkalische Lösung der rohen *o*-Oxyphenylglyoxylsäure mit Natriumamalgam mehrere Tage stehen, so kann man nach dem Ansäuern mit Aether eine syrupartige Säure extrahiren, welche nicht zum Krystallisiren gebracht werden konnte. Dieselbe ist aller Wahrscheinlichkeit nach identisch mit der von Plöchl<sup>1)</sup> aus Salicylaldehyd dargestellten *o*-Oxymandelsäure, indessen haben wir uns mit der Reinigung und Untersuchung dieser Substanz ebenfalls nicht weiter aufgehalten, weil das Reduktionsprodukt derselben durch seine grosse Krystallisationsfähigkeit die Isolirung der Zwischenprodukte unnöthig machte.

#### *o*-Oxyphenylessigsäure.

Die *o*-Oxymandelsäure wird durch Jodwasserstoffsäure sehr leicht reducirt. Kocht man dieselbe mit überschüssiger Jodwasserstoffsäure vom Siedepunkte 127° einmal auf, so entzieht Aether nach Zusatz von Wasser und schwefliger Säure der Flüssigkeit eine ölige Säure, welche schnell krystallinisch erstarrt. Zur Reinigung verwandelt man dieselbe am besten in das weiter unten zu beschreibende Lacton, löst dieses in Alkali auf und extrahirt nach dem Ansäuern mit Aether. Nach dem Verdunsten des letzteren hinterbleibt die *o*-Oxyphenylessigsäure in Form farbloser Nadeln vom Schmelzpunkt 137°, die ziemlich leicht in Wasser löslich sind. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Ber. für $C_8H_8O_3$	Gefunden
C	63.16	62.95 pCt.
H	5.26	5.49 »

Die wässrige Lösung der Säure wird ebenso wie die der Salicylsäure durch Eisenchlorid violett gefärbt.

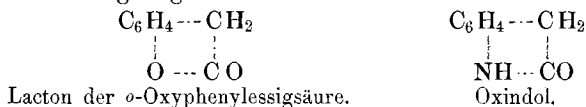
Lacton der *o*-Oxyphenylelessigsäure.

Destillirt man die *o*-Oxyphenylelessigsäure über freiem Feuer, so entweicht zuerst Wasserdampf, und es geht dann bei 236—238° ein Oel über, welches in der Vorlage krystallinisch erstarrt. Zur Reinigung dieser Substanz, und besonders zur Entfernung von beigemengter Salicylsäure, wurde die ätherische Lösung mit Sodalösung geschüttelt und der nach dem Verdunsten des Aethers hinterbleibende Rückstand in heissem Wasser gelöst. Beim Abkühlen trübt sich die Flüssigkeit milchig und scheidet beim ruhigen Stehenlassen grosse, federbartartige, farblose Krystallaggregate aus. Durch Verdunsten der ätherischen Lösung wurden auch grosse rautenförmige Tafeln erhalten. Das Lacton schmilzt bei 49° und siedet etwa bei 236—238°. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	Gefunden
C	71.6	71.2 pCt.
H	4.5	4.7 »

Durch längere Berührung mit heissem Wasser wird das Lacton in die Säure verwandelt, Auflösung in Alkalien bewirkt diese Umwandlung sofort.

Das Lacton entspricht durchaus dem Oxindol, wie folgende Zusammenstellung zeigt:



245. Carl Forrer: Ueber das Indirubin.

[Aus dem Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]  
(Eingegangen am 17. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Das Indirubin (Indigpurpurin) ist von Hrn. Prof. Baeyer synthetisch aus Isatin und Indoxyl dargestellt<sup>1)</sup>, bisher aber nur oberflächlich untersucht worden. Ich habe daher auf seine Veranlassung diese Lücke in unseren Kenntnissen durch ein eingehenderes Studium dieses Farbstoffes auszufüllen gesucht, bin aber leider durch eine Veränderung in meiner Lebensstellung verhindert worden, vorliegende schon im Sommer 1882 ausgeführte Arbeit in beabsichtigter Weise zu Ende zu führen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIV, 1745.