

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

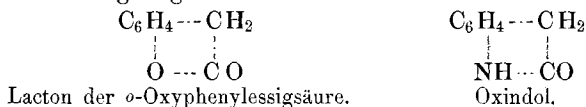
Lacton der *o*-Oxyphenylelessigsäure.

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 ₈ H ₆ O ₂	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 dargestellt¹⁾, 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.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1745.

Das Indirubin liefert bei der Oxydation, ebenso wie der Indigo, Isatin, ich habe daher hauptsächlich die Einwirkung reducirender Mittel studirt.

Darstellung von Isatin.

Die Darstellung von Isatin aus Orthonitrophenylpropionsäure nach Baeyer¹⁾ giebt nur dann ein gutes Resultat, wenn die Säure ganz rein ist. Da nun bei der Reinigung des käuflichen Produktes — durch Umkrystallisiren des Aethyläthers und Verseifung — viel verloren geht, ist es vortheilhafter, die alte Methode anzuwenden, welche mir bei Einhaltung folgender Bedingungen bis zu 25 pCt. Ausbeute geliefert hat.

Je 100 g fein geriebener, natürlicher Indigo werden in 300 g kochenden Wassers gut vertheilt und dann auf einmal mit 70 g Salpetersäure vom specifischen Gewichte 1.35 versetzt. Man lässt nun noch 2 Minuten kochen, giesst dann 2 L kochendes Wasser darauf und erhält die Flüssigkeit 5 Minuten im Sieden. Der nach dem Abfiltriren bleibende Rückstand wird noch mehrmals ausgekocht und das nach dem Eindampfen der vereinigten Laugen auskrystallisirte Isatin nach Hofmann's Vorschrift gereinigt.

Darstellung von Indoxylsäure.

Die Darstellung dieser Säure geschah ganz nach Baeyer's Vorschrift, indem Indoxylsäureäther langsam in die vierfache Menge von mit wenig Wasser versetztem Natronhydrat bei 175—180° eingetragen wurde. Zur Abscheidung der Säure aus dem so gewonnenen Natronsalz empfiehlt es sich, die Schmelze während des Abkühlens mit Wasser bis zur Consistenz eines dünnen Breis zu versetzen und diesen dann in einen grossen Ueberschuss von stark abgekühlter, verdünnter Schwefelsäure einzutragen, wobei sich die Indoxylsäure als ein weisses Pulver abscheidet, welches durch Coliren und Waschen mit viel kaltem Wasser zu reinigen ist.

Indirubin.

Die Darstellung von Indirubin wurde nach Baeyer's Methode in folgender Weise ausgeführt. Die aus 1 Theil Indoxylsäureäther erhaltene Indoxylsäure wurde durch kurzes Aufkochen mit 100 Theilen Wasser in eine Indoxyllösung verwandelt und diese, zur Entfernung geringer Mengen von Indigo und von harzartigen Substanzen, direkt in eine Lösung von $\frac{3}{4}$ Theilen Isatin in der 200fachen Menge kochend heissen Wassers hineinfiltrirt. Unter Umrühren wird nun nach been-

¹⁾ Diese Berichte XIII, 2259.

digter Filtration etwas Sodalösung zugesetzt und der in rothbraunen, aus feinen Nadelchen bestehenden, Flocken abgeschiedene Farbstoff abfiltrirt und mit heissem Wasser gewaschen. Die Ausbeute betrug circa 78 pCt. der theoretischen Menge von dem Indoxylsäureäther, d. h. ungefähr das gleiche Gewicht.

Das so erhaltene Indirubin bildet nach dem Trocknen ein leichtes, braunrothes Pulver, welches beim Reiben elektrisch wird und einen grünen Metallglanz annimmt. In Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln ist es mit purpurvioletter Farbe ziemlich, in Eisessig und Essigsäureanhydrid leichter löslich. In der Kälte löst es sich in concentrirter Schwefelsäure langsam mit grauschwarzer Farbe, welche beim Erwärmen unter Bildung einer Sulfosäure violett wird. Aus der mit Wasser verdünnten Flüssigkeit scheidet Kochsalz dunkelviolette Flocken ab. Aus Alkohol kann es umkrystallisirt werden.

Reduktion des Indirubins.

Baeyer hat beobachtet, dass Indigblau auch bei längerem Kochen mit Natronlauge und Zinkstaub nicht weiter als bis zu Indigweiss reducirt wird. Kocht man jedoch den Farbstoff mit Zinkstaub und Essigsäure, so geht das zuerst gebildete Indigweiss in ein amorphes, farbloses Reduktionsprodukt über, welches durch Salzsäure in eine gelbe, leicht veränderliche und ebenfalls amorphe Substanz übergeführt wird, identisch mit der durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure erhaltenen, welche er schon vor langer Zeit zur Darstellung von Indol benutzt hat.¹⁾

Das Indirubin verhält sich nun gegen alkalische Reduktionsmittel — z. B. Natronlauge und Zinkstaub — genau wie Indigo, ganz verschieden aber gegen saure.

Kocht man diesen Farbstoff nämlich mit Eisessig und Zinkstaub, so wird zwar zunächst auch Indirubinweiss gebildet, das an der Luft in Berührung mit Alkalien sofort wieder in Indirubin übergeht, setzt man die Reduktion dagegen länger fort, so wird ein krystallisirendes, an der Luft farblos bleibendes und gegen Salzsäure beständiges Produkt erzeugt, welches ich Indileucin nennen will.

Indileucin.

Kocht man Indirubin mit Eisessig und Zinkstaub, so entfärbt sich die Flüssigkeit schnell, nimmt aber auf Zusatz von Wasser und Alkali in Folge der Rückbildung von Indirubin wieder eine rothe Farbe an. Bei weiterem Fortschreiten der Reduktion geht die durch Alkali hervorgebrachte Farbe durch Violett in Blau, dann wieder in Roth über

¹⁾ Diese Berichte I, 17.

und verschwindet am Ende der Operation fast gänzlich. In dem Momente, wo die Flüssigkeit sich mit Alkali blau färbt, findet sich in dem dadurch hervorgerufenen Niederschlag eine nicht unbedeutende Menge von Indigo, dessen Bildung offenbar einer Spaltung des Indirubinmoleküls in Indoxyl und einem Reduktionsprodukt des Isatins zuzuschreiben ist. Dass bei der Reduktion des Farbstoffes derartige Spaltungen stattfinden, geht auch aus der gleichzeitigen Bildung von Indol hervor, welches bei der Destillation der Reaktionsmasse mit Wasserdampf nachgewiesen werden kann. Uebrigens liefert auch Indigo bei längerer Berührung mit einem aus Zink und Schwefelsäure bestehenden Wasserstoffentwicklungsgemisch Spuren von Indol, wie Baeyer schon vor lauger Zeit beobachtet hat. Ein Zusatz von Salzsäure beschleunigt die Reduktion, ohne die Natur des Endproduktes zu verändern. Es wurde daher folgendermaassen verfahren:

In ein gelinde kochendes Gemisch von 10 g Indirubin und 150 g Eisessig wurden während einer Stunde 100 g Zinkstaub eingetragen. Um die Reduktion vollständig zu Ende zu führen, war es dann noch nöthig, bei fortwährendem Kochen während 6 Stunden von Zeit zu Zeit etwas Salzsäure und Zinkstaub hinzuzusetzen, so dass eine lebhaftere Wasserstoffentwicklung unterhalten wurde. Nach dem Erkalten hatte sich eine feste Masse abgeschieden, welche nach dem Entfernen der Flüssigkeit mit kochendem und mit etwas Salzsäure versetztem Sprit ausgezogen wurde. Die Substanz schied sich nach dem Erkalten fast vollständig aus und war nach einmaligem Umkrystallisiren aus angesäuertem Sprit vollständig zinkfrei. Die ursprüngliche Flüssigkeit und die alkalischen Mutterlaugen enthalten viel harzartige Produkte, die Ausbeute an Indileucin betrug höchstens 37 pCt. Die Resultate der Analyse stehen in der Mitte zwischen den für die Formel $C_{15}H_{12}N_2O$ und $C_{16}H_{14}N_2O$ geforderten Zahlen. Die Zusammensetzung der weiter unten beschriebenen Derivate zeigt aber, dass die erstere Formel wahrscheinlich die richtige ist.

	Berechnet für		Gefunden			
	$C_{15}H_{12}N_2O$	$C_{16}H_{14}N_2O$	I.	II.	III.	IV.
C	77.4	76.8	76.9	76.8	77.1	— pCt.
H	4.8	5.6	5.5	5.5	5.3	— »
N	11.3	11.2	—	—	—	11.3 »

Das Indileucin krystallisirt aus Alkohol in farblosen, glänzenden Nadelchen, fängt oberhalb 220° an sich zu bräunen, sintert langsam zusammen und ist bei 260° vollständig zersetzt. Es ist in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol schwer, etwas leichter in Aceton und ziemlich leicht in Eisessig löslich. In concentrirter Schwefelsäure ist es löslich, wird aber durch Wasser nicht wieder ausgefällt. Lässt man Bromdämpfe zu einer Eisessiglösung treten, so färbt sich die

Flüssigkeit erst blau, dann grün und endlich braun. Dabei werden krystallinische Produkte gebildet, die nicht untersucht wurden. Vermischt man die Lösungen von gleichen Theilen Indileucin und Pikrinsäure in kaltem Eisessig, so färbt sich die Flüssigkeit orange-gelb und scheidet nach eintägigem Stehen eine Pikrinsäureverbindung in orange-farbenen Krystallen aus, deren Analyse zu Zahlen führte, welche annähernd zu der Formel $C_6H_{12}N_2O + C_6H_2(NO_2)_3OH$ stimmen:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	55.3	57.0	55.2 pCt.
H	3.1	3.8	3.4 »

Das Indileucin hat ganz schwach basische Eigenschaften, indem es sich beim Erwärmen mit Salzsäure spurenweise mit gelber Farbe löst, beim Erkalten aber wieder ausfällt. Es verhält sich ferner wie ein Phenol oder wie ein sehr beständiges Lacton, indem es zwar nicht in wässrigen Alkalien löslich ist, andererseits aber aus der Lösung in alkoholischem Kali durch Wasser nicht ausgefällt wird. Eisenchlorid erzeugt in der alkoholischen oder eisessigsäuren Lösung eine intensiv gelbgrüne Färbung, welche nach einiger Zeit in Gelb übergeht, ein Verhalten, welches an den Indoxylsäureäther erinnert. Die Eisessiglösung färbt sich mit salpetriger Säure tief orange und lässt auf Wasserzusatz blassrothe Flocken fallen, welche grosse Aehnlichkeit mit dem Produkt der Einwirkung von salpetriger Säure auf Indol haben. Vielleicht leitet sich daher dieses von einem ähnlich constituirten Condensationsprodukt ab.

Methyläther des Indileucins.

Aus der Lösung des Indileucins in alkoholischem Kali liess sich nicht ein Salz isoliren, wohl konnte daraus aber ein Aether dargestellt werden.

1 g Indileucin wurde mit 10 g Alkohol, 2 g einer alkoholischen Natronlösung, die 5 pCt. Natrium enthielt, und einem Ueberschuss von Jodmethyl $\frac{1}{4}$ Stunde auf $80-85^\circ$ erwärmt. Die so erhaltene rothe Flüssigkeit schied auf Zusatz von Wasser eine körnig krystallinisch erstarrende Substanz aus, welche in Benzol gelöst und durch Zusatz von etwas Ligroin von harzartigen Beimengungen befreit wurde. Nach Verdunsten desselben blieben schwach gefärbte Krystalle zurück, die zur Analyse mehrmals aus Aether umkrystallisirt wurden.

	Ber. für $C_{16}H_{11}(CH_3)N_2O$	Gefunden
C	77.86	77.81 pCt.
H	5.34	5.5 »

Der Methyläther ist leicht löslich in Aether, Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln, aus Alkohol krystallisirt er in grossen glasglänzenden, scheinbar klinorhombischen Prismen, welche bei $191-192^{\circ}$ unter theilweiser Zersetzung schmelzen. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit schwach gelber Farbe, alkoholisches Kali verseift ihn beim Erwärmen.

Acetylverbindungen des Indileucins.

Als 1 Theil Indileucin mit 3 Theilen Natriumacetat und 20 Theilen Essigsäureanhydrid 4 Stunden auf $70-80^{\circ}$ erhitzt wurden, resultirte eine braune Flüssigkeit, welche auf Wasserzusatz ein allmählich krystallinisch erstarrendes Harz ausschied. Dasselbe löste sich leicht in Benzol und schied sich auf Aetherzusatz als wenig gefärbtes Krystallmehl wieder ab. Dies Produkt ist ein Gemenge verschiedener Acetylverbindungen. Aus einer warmen, ätherischen Lösung schieden sich farblose Täfelchen in geringer Menge ab, die bei 256° unter Zersetzung schmelzen. Darauf folgte eine scheinbar einheitliche Krystallisation von Nadeln vom Schmelzpunkt $155-160^{\circ}$, und einer Zusammensetzung, welche zwischen der der Di- und Triacetylverbindung in der Mitte liegt C 71.1, H 4.75. Die eingedampfte Mutterlauge gab endlich nach mehrmaligem Lösen in Benzol und Ausfällen mit Aether ein Krystallpulver vom Schmelzpunkt $157-159^{\circ}$ und der Zusammensetzung C 73.2, H 5.3.

Ganz anders verhält sich das oben erwähnte Reaktionsgemisch, wenn man es unter Umschütteln etwa 10 Tage stehen lässt und schliesslich auf $70-80^{\circ}$ erwärmt. Wasser fällt jetzt ein in Benzol wenig lösliches Produkt, welches nach dem Waschen mit warmem Benzol ein gelbes Krystallpulver darstellt, das nach dem Umkrystallisiren aus Chloroform intensiv gelb gefärbte flache Nadeln vom Aussehen des Anthrachinons liefert. Es hat dieses Produkt die Zusammensetzung eines Triacetylindileucins; jedoch ist der Wasserstoffgehalt etwas zu niedrig gefunden.

	Berechnet	Gefunden
	für $C_{16}H_9N_2O(C_2H_3O)_3$	
C	70.59	70.5 pCt.
H	4.8	4.5 >

Die gelbe Farbe macht es indessen wahrscheinlich, dass neben der Acetylrung noch irgend eine andere Veränderung stattgefunden hat. Der Schmelzpunkt der Substanz liegt bei $277-278^{\circ}$.

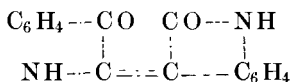
Endlich wurde noch versucht, den Sauerstoff des Indileucins durch Ammoniak zu verdrängen. Als 0.5 g der Substanz mit 25 g 30 procentigem Ammoniak 6 Stunden auf circa 200° erhitzt wurden, resultirten neben unveränderter Substanz braune Oeltropfen, die krystalli-

nisch erstarrten, und nach dem Umkrystallisiren aus Benzol farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 209—210^o und von basischen Eigenschaften lieferten.

Theoretisches.

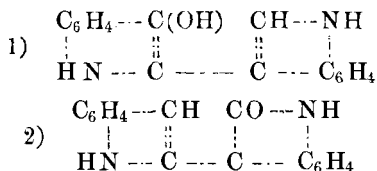
Vorstehende Untersuchung ist ursprünglich zu dem Zwecke unternommen worden, die Natur des Indirubins aufzuklären. Diese Aufgabe ist inzwischen von Baeyer auf einem anderen Wege gelöst worden, es handelt sich also jetzt nur noch darum zu zeigen, wie ein Körper von der Natur des Indileucins aus dem Indirubin gebildet werden kann.

Das Indirubin hat nach Baeyer¹⁾ die Formel:



d. h. es ist ein Oxindol, in dem zwei Wasserstoffatome durch die Indogengruppe ersetzt sind. Da nun bei der Reduktion desselben zu Indileucin ein Sauerstoffatom eliminirt wird, so muss entweder das Indogen oder der Oxindolrest ein solches verlieren.

Bedenkt man ferner, dass das Indogen ausserordentlich leicht reducirt wird, so gelangt man unter der Voraussetzung, dass die Zusammensetzung des Indileucins $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ ist, zu folgenden beiden Formeln:



Zwischen diesen beiden Ausdrücken kann nach dem vorliegenden Material keine Auswahl getroffen werden, da das Verhalten des Indileucins gegen alkoholisches Natron und Jodmethyl sowohl mit 1) wie mit 2) zu erklären ist. In dem ersten Falle wäre dasselbe nämlich als ein Derivat des Indoxyls, in dem zweiten als ein Abkömmling des Oxindols aufzufassen.

Der Umstand, dass eine Triacetylverbindung existirt, lässt sich leichter mit Formel 1) in Einklang bringen. Bedenkt man indessen, dass diese Triacetylverbindung gelb ist und sich in ihrem Verhalten bedeutend von den anderen Acetylverbindungen unterscheidet, so wird man darauf kein grosses Gewicht legen können. Ueberhaupt entbehren alle Spekulationen über die Natur des Indileucins eines sicheren

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2201.

Fundamentes, da es nicht gelungen ist, dasselbe durch Oxydation in Indirubin zurückzuführen. Es ist bei der Unbeständigkeit der Indol-derivate auch denkbar, dass die dem Indirubin eigenthümliche Atom-gruppierung durch die Reduction zu Indileucin eine wesentliche Um-änderung erfahren hat.

246. Carl Forrer: Ueber Abkömmlinge des Phenyllessigsäure-aldehydes.

[Mitth. aus dem chem. Laboratorium der Akad. der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 17. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Der zu den folgenden Versuchen verwendete Phenyllessigsäure-aldehyd wurde nach dem Erlenmeyer'schen Verfahren durch Destillation einer mit Soda versetzten Lösung von Phenylchlormilchsäure dargestellt. 1 Th. der nach Glaser's Vorschrift bereiteten Phenylchlormilchsäure wurde mit 10 Th. einer wässrigen Kochsalzlösung und $\frac{1}{2}$ Th. Soda versetzt und dann im Dampfstrom unter allmählicher Hinzufügung von $\frac{1}{4}$ Th. Soda destillirt. Wegen der leichten Löslichkeit des Aldehydes wurde das wässrige Destillat mit Kochsalz gesättigt, von neuem destillirt und diese Operation mehrmals wiederholt. Die Ausbeute betrug circa 30 pCt. der angewendeten Säure oder 50 pCt. der Theorie.¹⁾

I. Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auf Phenyl-essigsäurealdehyd.

ω -Dichloräthylbenzol.

Die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Phenyllessigsäure-aldehyd verläuft in der normalen Weise, indem das Sauerstoffatom durch zwei Chloratome ersetzt wird. Zur Ausführung dieser Operation ist es am zweckmässigsten, den gut getrockneten Aldehyd zu überschüssigem — das Doppelte der berechneten Menge — und mit Eis abgekühltem Pentachlorid allmählich zutropfen zu lassen, das Produkt zur Entfernung des Phosphoroxychlorids anhaltend mit Wasser zu waschen und dann im Dampfstrom zu destilliren. Eine Chlorbestimmung ergab 38.98 pCt. Cl, während die Formel $C_8H_8Cl_2$ 40.57 pCt. verlangt.

Das ω -Dichloräthylbenzol ist frisch bereitet eine schwere, stechend und etwas nach Terpentinöl riechende, farblose Flüssigkeit, die aber

¹⁾ Vergl. auch Lipp, diese Berichte XVI, 1286.