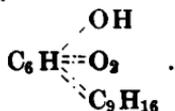


Bei dem Uebergang des Oxyperizons in Perezinon kann man zweifelhaft sein, in welcher Weise das Wasser aus dem Molekül austritt. Es ergeben sich nämlich die beiden Möglichkeiten, dass zur Bildung des Wassers das ursprünglich im Perezon vorhandene Hydroxyl oder dass das neu eingetretene Hydroxyl des Oxyperizons verbraucht wird. Es bedarf ferner der Feststellung, ob das zweite zur Vollendung des Wassers nothwendige Wasserstoffatom dem Benzolkern oder wie mir wahrscheinlicher ist, dem Kohlenwasserstoffradical C_9H_{17} entnommen wird. Ist das letztere der Fall, so würde im Perezinon das Radical C_9H_{16} mit 2 Affinitäten an den Kern des Oxyjnglons gebunden sein im Sinne des Schemas:



Durch Vergleichung dieses Schemas mit der Formel des Perezons wird die Frage angeregt, ob es nicht gelingen mag das Perezinon durch Reduktion in das Perezon überzuführen und zugleich die zweite, ob das Perezon im Stande ist, durch direkte Oxydation mit Uebergehung des Oxyperizons Perezinon zu bilden.

Die Beantwortung dieser Fragen beansprucht ein genaueres Studium der Pipitzahönsäure, als ich es ihr habe widmen können. Mögen die von anderer Seite eingeleiteten Untersuchungen über den Gegenstand alle vorhandenen Zweifel beseitigen und bald zu einer klaren Erkenntniss der Constitution des Perezons führen.

Freiburg i./B., den 19. März 1885.

Laboratorium des Prof. Baumann.

185. Wilhelm Löw: Ueber Indigodicarbonsäure.

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

(Eingegangen am 25. März.)

Da unter den Abkömmlingen des Indigos die Sulfonsäuren für die Zwecke der Färberei besonders brauchbar sind, war anzunehmen, dass die Carbonsäuren desselben ebenfalls werthvolle Eigenschaften in tinktorieller Beziehung besitzen würden. Ich habe mich daher auf Veranlassung von Herrn Professor v. Baeyer damit befasst, eine Indigodicarbonsäure synthetisch herzustellen, wozu in erster Linie ein passendes Ausgangsmaterial aufzusuchen war. Als solches hat sich der Terephthalaldehyd erwiesen. Da diese Substanz bisher noch wenig

untersucht war, musste eine Reihe von Derivaten dargestellt werden, die ich im Folgenden kurz beschreiben werde, indem ich bezüglich der ausführlichen Schilderung auf eine demnächst in Liebig's Annalen erscheinende Abhandlung verweise.

I. Abkömmlinge des Terephtalaldehydes.

Der Terephtalaldehyd wurde aus dem durch Bromiren von Paraxylol erhaltenen *p*-Xylylenbromid durch Kochen mit Wasser hergestellt¹⁾.

1. Terephtalaldehydsäure, $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup COH & (1) \\ \diagdown CO_2H & (4) \end{matrix}$.

Durch Oxydation des in heissem Wasser gelösten Dialdehydes mit der berechneten Menge von Kaliumdichromat und Schwefelsäure gelang es, die eine Aldehydgruppe in das Carboxyl überzuführen, und so zu einer Terephtalaldehydsäure zu gelangen. Die auf diesem Wege erhaltene Säure stellt einen in Nadeln krystallisirenden, in Aether, Chloroform nicht leicht, in heissem Wasser schwer löslichen Körper dar, welcher bei 255° schmilzt, und der vermöge des Einflusses der Carboxylgruppe auf die Parastellung die Eigenschaften, die ihm als Aldehyd zukommen, nur in sehr geringem Maasse zur Geltung kommen lässt.

Der Äethyläther, welcher viel reaktionsfähiger ist als die freie Säure, wird erhalten durch Behandlung derselben mit Alkohol und Chlorwasserstoffgas, und krystallisirt in schönen zu Gruppen vereinigten Spiessen.

2. Nitroterephtalaldehydsäure, $C_6H_3 \begin{matrix} \diagup COH & (1) \\ \diagdown NO_2 & (2) \\ \diagdown CO_2H & (4) \end{matrix}$.

Die Nitrirung der Terephtalaldehydsäure wurde ausgeführt durch Behandeln der auf 105° erwärmten Lösung in concentrirter Schwefelsäure mit der berechneten Menge der schwefelsauren Lösung von Kalisalpeter. Das Produkt, die Nitroterephtalaldehydsäure, krystallisirt aus heissem Wasser in grossen, vierseitigen, nadelförmigen Prismen, ist leicht löslich in Aether, Alkohol, schwer löslich in Chloroform und schmilzt bei 160°. Mit Aceton condensirt giebt die Säure die Indigo-reaktion.

Der Äethyläther, dargestellt durch Behandeln der Säure mit Alkohol und Chlorwasserstoffgas, ist ein Oel.

3. *p*-Zimmtcarbonsäure, $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup CHCHCO_2H & (1) \\ \diagdown CO_2H & (4) \end{matrix}$.

Mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid bei höherer Temperatur behandelt, verläugnet zwar die Terephtalaldehydsäure ihre Aldehyd-

¹⁾ Grimaux, Compt. rend. 83, 825.

natur, doch gelingt es, aus dem Aether der Säure auf diesem Wege glatt eine bei 220° schmelzende Aethersäure, und aus dieser durch Erhitzen mit verdünnter Natronlauge die *p*-Zimmtcarbonsäure herzustellen. Diese Säure ist unschmelzbar, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln nahezu unlöslich und nur in kochendem Eisessig in geringer Menge löslich, aus welchem sie nach dem Erkalten in schönen, schuppenförmigen Krystallen erhalten wird.

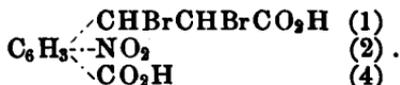


Der feste Bau des Moleküls der Zimmtcarbonsäure macht eine Addition von Brom bei gewöhnlicher Temperatur unmöglich, doch gelingt es leicht bei 100° im Rohr zwei Atome Brom in das Molekül einzuführen. Die so hergestellte Dibromzimmtcarbonsäure zersetzt sich über 300° ohne zu schmelzen, löst sich sehr leicht in Methylalkohol und krystallisirt daraus.

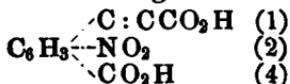


Die Zimmtcarbonsäure lässt sich leicht nitriren durch Eintragen in ein Gemenge von rauchender Salpetersäure und concentrirter Schwefelsäure. Das Produkt krystallisirt aus heissem Wasser in schönen regelmässigen Nadeln und schmilzt bei 287° unter Zersetzung.

6. Dibromnitrozimmtcarbonsäure,



Die Einführung von zwei Atomen Brom in das Molekül der Nitrozimmtcarbonsäure wird unter denselben Umständen ermöglicht wie bei der Zimmtcarbonsäure, und giebt als Produkt die bei 220° sich zersetzende Dibromnitrozimmtcarbonsäure, aus welcher durch Einwirkung von concentrirter Natronlauge die entsprechende Propiolsäure



erhalten wird.

Letztere Säure liefert das Material zur Herstellung der Indigodicarbonsäure.

II. Indigodicarbonsäure.

Dieser interessante Körper wurde an der Hand der Indigosynthesen von Baeyer¹⁾ in folgender Weise hergestellt:

1. Nitroterephthalaldehydsäure, C_6H_3 $\begin{cases} \text{COH} & (1) \\ \text{NO}_2 & (2) \\ \text{CO}_2H & (4) \end{cases}$, wird mit Aceton

und Natronlauge condensirt und die stark verdünnte Flüssigkeit zur Vollendung der Reaction noch 1 bis 2 Stunden auf 50° erwärmt. Die Lösung hat indessen eine schöne dunkelgrüne Färbung angenommen, und verdünnte Schwefelsäure fällt daraus die Indigodicarbonsäure in der Form eines tiefblauen Niederschlages, der nach dem Filtriren, Auswaschen und Trocknen einen intensiven Kupferglanz zeigt.

2. Die stark verdünnte Lösung von Nitrophenylpropiolcarbonsäure, C_6H_3 $\begin{cases} \text{C:CCO}_2H & (1) \\ \text{NO}_2 & (2) \\ \text{CO}_2H & (4) \end{cases}$, in kohlenurem Natron wird erhitzt unter

Zusatz von Traubenzucker und Natronlauge bis zu bleibender Alkalität. Aus der Flüssigkeit, welche allmählich eine schöne, grüne Farbe annimmt, wird, wie angegeben, das Produkt abgeschieden. Zur Reinigung, speciell zur Trennung vom unzersetzten Condensationsprodukt, wenn der Indigo auf dem Wege der Acetoncondensation hergestellt wurde, wird die Lösung in Ammoniak mit Chlorbaryum gefällt, das ausgewaschene Barytsalz mit Schwefelsäure zersetzt und hierauf mit Ammoniak der Indigo wieder in Lösung gebracht, aus welcher er nach dem Filtriren und Füllen mit Schwefelsäure rein erhalten wird.

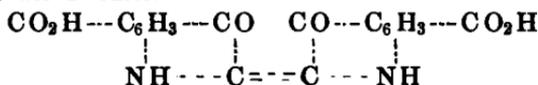
Diese Indigodicarbonsäure ist unlöslich in Chloroform, Aether, Alkohol, löst sich mit tiefblauer Farbe in concentrirter Schwefelsäure und fällt beim Verdünnen mit Wasser unverändert wieder heraus. In Alkalien löst sie sich mit blaugrüner Farbe, und diese Lösung zeigt sehr scharf das Spektrum des gewöhnlichen Indigo mit einer Verschiebung des charakteristischen, breiten Absorptionsstreifens gegen Roth hin.

Die Metallsalze der Indigodicarbonsäure sind in verschiedenen Nüancen grün bis blau gefärbt, nur das Silbersalz ist sepiabraun und zeigt nach dem Trocknen im auffallenden Lichte einen eigenen gelben metallartigen Glanz. Die Salze der Alkalien werden durch Kochsalz aus der wässerigen Lösung abgeschieden.

Die Baryumbestimmung im Barytsalz ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{18}H_8N_2O_6Ba$
Ba	28.36	28.25 pCt.

entsprechend der Formel:



¹⁾ Baeyer, diese Berichte XV, 2856 und XIII, 2260.

Das abweichende Aussehen des Silbersalzes, sowie die ganz auffällige Beständigkeit desselben allen Reagentien gegenüber, boten Anlass zu einer näheren Untersuchung, welche nun thatsächlich durch die Silberbestimmung ergab, dass vier Atome Silber im Molekül enthalten sind; hieraus folgt, dass nicht nur die Wasserstoffatome der Carboxylgruppen, sondern auch die der Imidgruppen durch Silber ersetzt sind, was vielleicht der sauermachenden Wirkung der Carboxyle zuzuschreiben ist.

Der Aethyläther der Indigodicarbonsäure wird erhalten aus dem Aether der Nitroterephthalaldehydsäure, C_6H_3 $\begin{matrix} \nearrow \text{COH} & (1) \\ \text{---} \text{NO}_2 & (2) \\ \searrow \text{CO}_2C_2H_5 & (4) \end{matrix}$,

durch Condensation mit Aceton und Natronlauge und Vollendung der Reaction durch gelindes Erwärmen. Das aus der Flüssigkeit in dichten Flocken sich abscheidende tiefblaue Indigoderivat löst sich in Alkohol und Aether nur in Spuren, schwer in Benzol, Chloroform, schmilzt bei höherer Temperatur und sublimirt in schönen, tafelförmigen und flach prismatischen Krystallen. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit tiefblauer Farbe, und bei Zusatz von Wasser scheidet sich unter theilweiser Verseifung der Aethergruppen ein in Alkali mit blauer Farbe lösliches Indigoderivat ab.

186. W. H. Perkin (jun.) und Gustav Bellenot: Ueber die Paranitrobenzoylessigsäure. II.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 25. März.)

In der ersten Mittheilung (diese Berichte XVII, 326) beschrieben wir kurz die Darstellung und Eigenschaften von Paranitrobenzoylessigsäure, Paranitrobenzoylessigäther¹⁾ und Nitrosobenzoylessigäther.

Zunächst haben wir constatirt, dass der Paranitrobenzoylessigäther wie der Benzoylessigäther selbst im Stande ist, durch die Einwirkung von Natriumäthylat eine Natriumverbindung zu geben, welche durch Behandeln mit Alkyljodiden die entsprechenden substituirten Paranitrobenzoylessigäther liefert.

¹⁾ Dieser Körper schmilzt bei 74°—76° und nicht bei 49°—50°, wie in der ersten Mittheilung angegeben wurde.