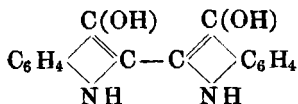


656. C. Liebermann und F. Dickhuth: Ueber Acetylingweiss und Acetylingigo.

(Vorgetragen in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Vor einiger Zeit<sup>1)</sup> hat der Eine von uns gelegentlich anderer Acetylleukofarbstoffe auch ein in schönen Nadeln krystallisirendes Diacetylingweiss,  $C_{16}H_{10}(C_2H_3O)_2N_2O_2$ , beschrieben, welches durch Behandlung von Indigo mit einer Mischung von Zinkstaub, essigsauerm Natron und Essigsäureanhydrid erhalten wird. Unter Berücksichtigung der nach A. von Baeyer's Untersuchungen wohl wahrscheinlichsten Formel des Indigweiss



musste es auffallen, dass hier bei der acetylirenden Reduction, statt vier nur zwei Acetyle in das Molekül eingetreten sind. Da bei erneuten Darstellungen immer dieselbe Substanz erhalten wurde:

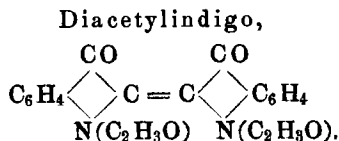
	Gefunden		Ber. für $C_{20}H_{16}N_2O_4$
C	68.71	—	68.96 pCt.
H	5.07	—	4.59 »
N	—	7.85	8.05 »

und auch eine, von dieser Substanz ausgehende, wiederholte acetylirende Reduction zu keiner höheren Acetylungsstufe führte, schien ein etwas näherer Einblick in die Constitution des Acetylingweiss erwünscht.

Bei der Verfolgung dieses Zieles wurde alsbald eine schöne rothe Farbreaction beobachtet, welche das Acetylingweiss zeigt, wenn man es in eisessigsaurer Lösung mit einem Tropfen einer Salpetersäure von 1.20 specifischem Gewicht einen Augenblick schwach erwärmt.

Die nächstliegende Annahme, dass es sich hier um eine Nitro- oder Nitrosoverbindung handeln möchte, fand indess in der Analyse der leicht gewinnbaren, rothen Substanz keine Bestätigung; erhält man ganz ähnliche rothe Farbreactionen und Verbindungen, wenn man die eisessigsaurer Lösung des Acetylingweiss mit Spuren Chlor oder Brom versetzt. Es schien hier also nichts Anderes als eine Oxydation vorzuliegen, und dies wurde auch durch den Versuch in der Weise bewiesen, dass die rothe Substanz aus der weissen auch durch Erwärmen der letzteren mit kleinen Mengen Chromsäure in Eisessig erhalten werden konnte.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 442.



Am besten erhält man die fragliche Substanz, indem man das fein zerriebene Diacetylingid weiss in seinem etwa 70 fachen Gewicht Eisessig aufschlämmt, und in die Flüssigkeit salpetrige Säure (aus Natriumacetat und Eisessig entwickelt) einleitet. Die Mischung färbt sich, indem die Substanz allmählich in Lösung geht, nach einigen Minuten erst gelb, dann braunroth und schliesslich, wobei gelindes Erwärmen zulässig, schön roth. Wird jetzt das Einleiten unterbrochen und filtrirt, so setzt die Flüssigkeit in kurzer Zeit die Verbindung in schönen karminrothen Krystallblättchen ab.

Die Substanz ist in Wasser unlöslich und in den meisten üblichen Lösungsmitteln recht schwer löslich; auch ist es nicht zweckmässig sie aus hochsiedenden Lösungsmitteln umzukrystallisiren, da sie dabei leicht etwas Acetyl verliert und einen Stich ins Violette annimmt. Am besten krystallisirt man sie aus Benzol um, in dem sie sich mit prächtig rother Farbe löst. Die Lösung zeigt einen charakteristischen Absorptionsstreifen von D bis gegen E hin. Aus der Benzollösung erhält man kleine glänzende rothe Krystalle, welche unter der Lupe das Aussehen spitzer tetragonaler Pyramiden darbieten. Der Schmelzpunkt liegt sehr hoch, ist aber der tiefen Färbung wegen schlecht zu erkennen.

	Gefunden				Ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4$
C	68.70	69.10	—	—	69.36 pCt.
H	4.40	5.00	—	—	4.05 »
N	8.65	8.56	7.99	8.09	8.09 »

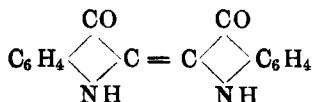
Dass die Verbindung noch das ungespaltene Molekül des Indigos besitzt, lässt sich leicht nachweisen. Erwärmt man sie mit verdünntem Alkali, so geht sie leicht und vollständig in Indigo über, dessen Analyse ergab:

	Gefunden		Ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$
C	72.77	72.75	73.28 pCt.
H	4.34	4.40	3.81 »
N	—	10.86	10.68 »

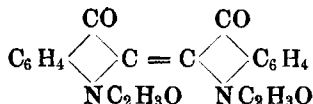
Der so erhaltene Indigo ist etwas stärker in Eisessig löslich, als der gewöhnliche, dies rührt aber offenbar nur von seiner grossen Reinheit und relativ feinen Vertheilung her. Dass die Verbindung nicht etwa das ähnlich zusammengesetzte Indoin ist, ergibt sich daraus, dass sie sich in wässriger schwefliger Säure nicht löst.

Concentrirte Schwefelsäure löst Diacetylintigo mit grüner Farbe; beim Erwärmen schlägt die Farbe unter Bildung von Indigosulfosäure in Blau um.

Dem Indigo kommt nach von Baeyer die Formel



zu. Der Diacetylintigo kann hiernach nur die Constitution:



d. h. die Acetylgruppen am Stickstoff haben. Dieselbe Stellung kommt nach Obigem natürlich auch den Acetylgruppen im Diacetylintigweiss zu.

Der Nachweis, das der Stickstoff im Indigo in Form einer Imidgruppe vorhanden ist, ist von Baeyer erst auf ziemlich umständlichem Wege durch Darstellung des Diäthylindigo<sup>1)</sup> aus dem Aether des Pseudoisatin- $\alpha$ -oxims gelungen. Allerdings ist schon zwanzig Jahre vorher ein Dibenzoylintigo von Schwartz<sup>2)</sup>, dieser aber als eine braune amorphe Masse beschrieben worden, die keineswegs die Kennzeichen einer reinen Verbindung an sich trägt und wohl deshalb wenig Beachtung gefunden hat; auch liegt für dieselbe keinerlei Nachweis vor, an welches Element die Benzoylgruppen gebunden sind.

Da der Acetylintigo demnach als weitere Stütze für die Imidgruppe des Indigo ein gewisses Interesse besitzt, so ergab sich die Frage, ob er denn nicht auch durch directe Acetylierung des Indigos dargestellt werden könne. Auch war es wünschenswerth, die Constitution des indirect erhaltenen Productes mittelst der directen Acetylierung zu beweisen.

Gegen alles Erwarten stellte es sich hierbei heraus, dass die directe Acetylierung des Indigos mit überraschender Leichtigkeit gelingt, und nur offenbar bisher der Versuch nie in geeigneter Weise ausgeführt worden ist. Behufs Acetylierung des Indigos ist es nur nöthig, einer kochenden Mischung von Indigo mit viel Essigsäureanhydrid (in welcher letzteren der Indigo noch ganz unverändert bleibt) Chloracetyl zuzusetzen. Alsbald stellte sich eine intensiv rothe Lösung her, die sich bei  $\frac{1}{2}$  — 1 stündigem Kochen immer tiefer färbt. Filtrirt man dann die siedende Flüssigkeit vom unveränderten Indigo ab, so krystallisirt

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2202.

<sup>2)</sup> Jahresberichte der Chemie 1863, 557.

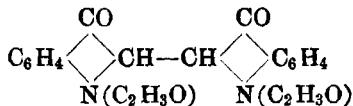
nach 24 Stunden aus dem Filtrat ein grosser Theil des Diacetylin- digos. Letzterer besitzt ganz die Eigenschaften des oben beschrie- benen Products. Aus Benzol umkrystallisirt ergab er bei der Analyse:

	Gefunden	Ber. für C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
C	69.23	69.36 pCt.
H	4.39	4.05 »
N	8.38	8.09 »

Die Acetylierung des Indigos geht auch bereits, wenn auch weniger gut, vor sich, wenn man der kochenden Mischung von Indigo und Essigsäureanhydrid etwas starke Salzsäure zufügt, indem sich unter diesen Bedingungen bekanntlich in Folge eines umkehrbaren Processes Chloracetyl bildet <sup>1)</sup>.

Sehr auffallend erscheint die rothe Farbe des Diacetylin- digos. Bei den Acetylverbindungen der Farbstoffe, wo allerdings hauptsächlich nur die der gelb- oder rothgefärbten Substanzen bekannt sind, sind wir im Allgemeinen gewöhnt, die Farbe nur heller werden, aber keineswegs so schroff wechseln zu sehen, wie hier vom Blau zu Roth. Selbst bei den Anilinfarben zeigen die von O. Fischer und G. Körner <sup>2)</sup> dargestellten Acetylverbindungen des Tetramethyl-*p*-rosanilins und des Pentamethyl-*p*-rosanilins nur den weniger ungewöhnlichen Uebergang von Violett zu Grün. Neuerlich führt allerdings Noeltig <sup>3)</sup> die Acetylverbindung des blaugrünen Dimethylamidodiphenyltolylcarbinols gleichfalls als roth an und es ist daher wohl möglich, dass sich diese Eigenthümlichkeit des Farbumschlags bei gewissen Färbungen der Grundsubstanz als eine allgemeinere herausstellen wird. Auch der Benzoylindigo scheint in reinem Zustande nicht braun sondern roth zu sein, wenigstens erhält man eine der des Acetylin- digos in der Farbe gleichende Lösung, wenn man Indigo mit Benzoëssäureanhydrid und Benzoylchlorid erhitzt.

Da in obigem Acetylin- digo die Acetylgruppen an Stickstoff gebunden sind, so sollte man nun annehmen, dass in dieser Verbin- dung noch zwei intacte Hydroxyle enthalten sein müssten, die dann der acetylierten Verbindung dieselbe Löslichkeit in Alkali verleihen sollten, welche das Indigo selbst wegen seiner Hydroxylgruppen besitzt. Das Acetylin- digo ist indessen in kaltem Alkali unlöslich. Es scheint daher, dass die hier vorliegende Verbindung einer tauto- meren Form, wie sie von Baeyer in der Indigogruppe als  $\psi$ -Form bezeichnet:



<sup>1)</sup> Siehe Gal, Annalen der Chemie Bd. 122, 374 und Bd. 125, 128, so- wie Kannonikoff u. Saytzeff, Annalen der Chemie Bd. 185, 191.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 2904.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXIV, 3138.

angehört, in der statt der Carbonyle die doppelt gebundenen Kohlenstoffatome Wasserstoff aufgenommen haben.

Tetraacetyлиндigweiss,  $C_{16}H_8(C_2H_3O)_4N_2O_2$ .

Dagegen nimmt Diacetyлиндigo, wenn man ihn der acetylirenden Reduction, mittelst Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und essigsäurem Natron, unterwirft, zwei Wasserstoffe so, offenbar unter Umwandlung der Carbonyl-Sauerstoffe in Hydroxyle, auf, dass diese acetylirbar werden. Auf diese Weise entsteht eine neue farblose Verbindung, das Tetraacetyлиндigweiss. Auch diese besitzt noch das volle Indigomolekül, da sie beim Erhitzen in der Flamme rothe Indigodämpfe giebt und beim Kochen mit verdünntem Alkali Indigo abscheidet. Die Verbindung ist sehr schwer löslich; aus viel siedendem Eisessig lässt sie sich umkrystallisiren und fällt daraus im Gegensatz zum Diacetyлиндigweiss, das in seideglänzenden Nadeln krystallisirt, als schweres sandiges Krystallpulver aus. In kaltem Alkali ist dieselbe unlöslich. Concentrirte Schwefelsäure löst sie in der Kälte mit grüner Farbe, die beim Erwärmen in Blau umschlägt. Der Schmelzpunkt, bei dem sich die Substanz zersetzt, liegt gegen  $258^{\circ}$ . Bei der Analyse ergab sie:

	Gefunden			Berechnet für $C_{16}H_8(C_2H_3O)_4N_2O_2$
C	66.76	66.66	66.83	66.66 pCt.
H	5.07	4.97	4.96	4.62 >
N	—	—	6.34	6.48 >

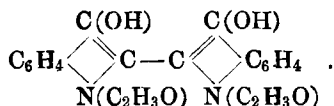
Tautomeres ( $\beta$ -)Diacetyлиндigweiss,  $C_{16}H_{10}(C_2H_3O)_2N_2O_2$ .

Um im Acetyлиндigo die Carbonylgruppen nachzuweisen, wurde noch versucht von demselben eine Phenylhydrazinverbindung darzustellen. Acetyлиндigo (17 Theile) wurde mit wenig heissem Benzol übergossen und die äquivalente Menge Phenylhydrazin (11 Theile) zugefügt. Bei vorsichtigem Erwärmen behufs Lösung des Acetyлиндigos tritt eine Reaction ein, bei der sich viel Gas, offenbar Stickstoff, entwickelt, während sich allmählich eine krystallinische, weisse, schwerlösliche Verbindung ausscheidet. Diese Substanz ist gleichfalls noch ein Indigoderivat. Erwärmen mit verdünntem Alkali genügt, sie in Indigo zu verwandeln, wobei sie ganz nach Art einer Küpe zunächst farblos bis grünlich in Lösung geht und dann durch den Luftzutritt Indigo ausscheidet. Dass die Verbindung noch die Acetylgruppe enthält, geht daraus hervor, dass beim Kochen derselben mit verdünntem Alkohol, worin sie übrigens äusserst schwer löslich ist, die Lösung bald die charakteristische rothe Farbe der Acetyлиндigolösung annimmt, und zwar bei fortgesetztem Auskochen mit immer neuen Mengen Spiritus immer von Neuem, bis die gesammte weisse Verbindung umgewandelt ist, was ersichtlich unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs

geschieht. Dagegen enthält die Verbindung keinen Phenylhydrazin- oder aus diesem stammenden Anilinrest. Dies geht schon aus der Analyse, zumal dem Stickstoffgehalt der Substanz hervor.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{10}(C_2H_3O)_2N_2O_2$
C	69.10	68.96 pCt.
H	4.94	4.59 »
N	8.35	8.05 »

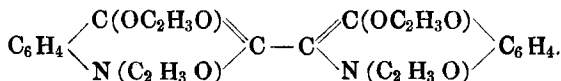
Auch lässt sich nach dem Zerlegen mit verdünntem Alkali im Filtrat vom Indigo keine Spur Anilin oder Phenylhydrazin nachweisen. Diese Verbindung ist daher, wie auch ihre Eigenschaften und die Analysen zeigen, Diacetyлиндigweiss, durch eine Reducationswirkung des Phenylhydrazins entstanden. Sie ist offenbar das Tautomere zu der eingangs beschriebenen gleichnamigen Verbindung und mag daher die Bezeichnung  $\beta$  erhalten. Von der früher beschriebenen unterscheidet sie sich äusserlich dadurch, dass sie nicht, wie jene, seideglänzende Nadeln, sondern ein schweres Krystallpulver bildet. Sie giebt beim Einleiten von salpetriger Säure in ihre Eisessiglösung keinen Acetyлиндigo und also keine Rothfärbung mehr, bleibt vielmehr hierbei fast ganz unverändert. Dagegen löst sie sich, zum Beweis der Anwesenheit von Hydroxyl, in kaltem Alkali zu einer Indigoküpe auf. Hiernach besitzt dieses  $\beta$ -Diacetyлиндigweiss die Constitutionsformel:



Dies wird auch noch dadurch bewiesen, dass es, wenn man es mit Essigsäureanhydrid und essigsaurem Natron behandelt, in dasselbe Tetracetyлиндigweiss übergeht, welches bereits weiter oben beschrieben ist:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_8(C_2H_3O)_4N_2O_2$
C	66.28	66.66 pCt.
H	4.97	4.62 »

Die Constitutionsformel des Tetracetyлиндigweiss ist demzufolge:



$\alpha$ -Diacetyлиндigweiss sollte seiner Constitution nach mit Phenylhydrazin sich zu einem Phenylhydrazon verbinden. In eisessigsaurer Lösung tritt zwar in der Kälte schon Braunfärbung ein, es konnte

aber nur das Ausgangsproduct zurückgewonnen werden; in der Wärme verläuft die Reaction anscheinend complicirter; doch haben wir von ihrer Verfolgung Abstand genommen, da freundlicher Privatmittheilung nach Hr. Prof. v. Baeyer zur Zeit mit der Untersuchung der Phenylhydrazinwirkung auf Indigweiss beschäftigt ist.

Organisches Laboratorium d. Technischen Hochschule zu Berlin.

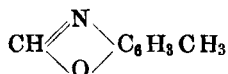
**657. Ludwig Limpach: Synthese des sechsten isomeren Dioxytoluols.**

(Eingegangen am 23. December.)

Von den sechs theoretisch möglichen isomeren Dioxytoluolen fehlt gegenwärtig nur noch eines, nämlich das Homologe des Brenzcatechins von der Formel  $C_6H_3(CH_3)(OH)(OH) = 1 : 2 : 3$

Es war vorauszusehen, dass dasselbe auf einem ähnlichen Wege wie das von mir dargestellte Isokreosol <sup>1)</sup> nämlich durch Austausch der Amidgruppe im *m*-Amido-*o*-Kresolmethyläther gegen Hydroxyl und Abspalten der Oxymethylgruppe zu erhalten wäre. In der That ist es mir gelungen, durch das oben angedeutete Verfahren zu dem gesuchten Dioxytoluol zu gelangen, das ich Isohomobrenzcatechin benennen will.

Als Ausgangsmaterial zur Darstellung des Isohomobrenzcatechins diente mir der von Hofmann und v. Miller <sup>2)</sup> zuerst erhaltene *m*-Amido-*o*-Kresolmethyläther, dessen Constitution diese Forscher dadurch feststellten, dass sie das entsprechende Amidokresol durch Destillation mit ameisensaurem Natron in die Methenylverbindung



überführten. Bekanntlich tritt diese Reaction nur dann ein, wenn Amid zum Hydroxyl in der Orthostellung steht.

Im *m*-Amido-*o*-Kresolmethyläther wurde zunächst die Amidgruppe durch Hydroxyl ersetzt. Zu diesem Zwecke wurden 20 g dieses Körpers mit 9.5 g Natriumnitrit diazotirt und das Reactionsproduct

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXII, 350.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIV, 570.