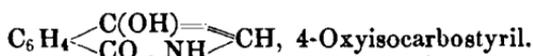
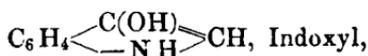


161. S. Gabriel und J. Colman: Ueber 4-Oxyisocarbostyryl.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

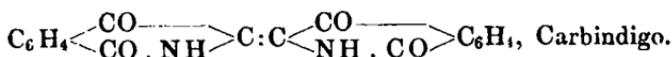
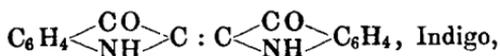
(Eingegangen am 27. März.)

Das in der vorangehenden Untersuchung beschriebene 4-Oxyisocarbostyryl besitzt hinsichtlich seiner Constitution eine gewisse Aehnlichkeit mit dem Indoxyl:



Die Analogie zwischen beiden Körpern tritt aber auch in ihrem Verhalten zu Tage.

Wie nämlich das farblose Indoxyl in alkalischer Lösung schon durch den Luftsauerstoff sich unter Austritt von zwei Atomen Wasserstoff zu Indigo oxydirt, so bildet sich aus dem ebenfalls farblosen Oxyisocarbostyryl, $\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_2$, in alkalischer Lösung durch spontane Oxydation ein intensiv gefärbter und zwar zinnoberrother Körper $(\text{C}_9\text{H}_5\text{NO}_2)_2$, in welchem anscheinend eine dem Indigo ähnliche Verbindung vorliegt, die wir deshalb Carbindigo nennen wollen:



Dass diese neue Verbindung, $(\text{C}_9\text{H}_5\text{NO}_2)_2$, jedenfalls unter Verdoppelung des Moleküls entstanden ist, folgt nicht nur aus ihrem sehr hohen Schmelzpunkt, sondern auch aus der Beobachtung, dass die Leukoverbindung des gefärbten Körpers, die allerdings nicht farblos, sondern gelb ist, der Formel $(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO}_2)_2$ entspricht, sodass also auf C_9 nicht zwei, sondern nur ein H fixirt worden ist.

Wir beschreiben im Folgenden die Darstellung des rothen Körpers und einige seiner Umsetzungen.

Die Oxydation des 4-Oxyisocarbostyryls

vollzieht sich spontan in alkalischer Lösung. Die anfangs citronengelbe Lösung überzieht sich von der Oberfläche her mit braunrothen Häuten, die sich beim Durchrühren besonders in der Wärme vermehren, und deren Bildung sich beschleunigen lässt, wenn man die Flüssigkeit auf dem Wasserbade unter Umrühren eindampft. Allmählich wird die braune Abscheidung rein zinnoberroth, indem die braune Kaliumverbindung durch die Kohlensäure der Luft nach und nach

zerlegt wird; durch Zusatz von frischem Kali schlägt die Rothfärbung wieder in Braun um, während die umgekehrte Farbwandlung durch Zusatz einer Mineralsäure oder Essigsäure zu beobachten ist. Der rothe Körper stellt ein sehr fein vertheiltes, mikrokrystallinisches Pulver dar.

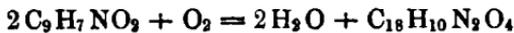
Dieselbe Substanz lässt sich schneller und in derberen Kryställchen, die besser filtrirt werden können, gewinnen, wenn man die Oxydation in saurer Lösung und zwar wie folgt vornimmt:

2 g Oxyisocarbostyryl werden in 100 ccm 20-procentiger, heisser Salzsäure gelöst und ganz allmählich mit 5 g krystallisirtem Eisenchlorid in 50 ccm 20-procentiger, heisser Salzsäure versetzt; das Gemisch erfüllt sich schnell mit rothen Krystallnadelchen und erhält das Ansehen geronnenen Blutes. Die Krystalle werden noch heiss abgesogen und mit heissem Wasser gewaschen.

Das Product löst sich nicht in den üblichen Lösungsmitteln, selbst nicht in siedendem Eisessig; beim Erwärmen mit verdünnter Kalilauge liefert es eine orangerothe Lösung, aus der es durch Salmiak in braunvioletten Flocken wieder ausfällt. Der zur Analyse bestimmte Antheil wurde in etwa 100 Theilen siedendem Nitrobenzol gelöst und schied sich daraus beim Erkalten in rubinrothen, flachen Nadeln ab; sie schmelzen erst bei sehr hoher Temperatur (über 400°) und sublimiren partiell schon vor dem Schmelzen in glitzernden, rothen Blättchen. Den Analysen zu Folge hat der Körper (Carbindigo) die Formel



ist also aus dem Oxyisocarbostyryl nach der Gleichung



hervorgegangen.

0.1895 g Sbst.: 0.4689 g CO₂, 0.0587 g H₂O. — 0.2017 g Sbst.: 0.4975 g CO₂, 0.0628 g H₂O. — 0.1600 g Sbst.: 12 ccm N (10°, 763 mm).

C₉H₅NO₂. Ber. C 67.92, H 3.15, N 8.80.
Gef. » 67.48, 67.27, » 3.44, 3.46, » 9.04.

Reduction des Carbindigos.

Die wie vorstehend bereitete, rothe Substanz wird nach sorgfältigem Auswaschen und Absaugen noch feucht in etwa 200 ccm Alkohol vertheilt und die heisse Aufschlammung mit alkoholischem Schwefelammonium versetzt; dabei geht, wenn man schnell und tüchtig umschüttelt, der Körper mit gelber Farbe in Lösung, doch scheidet sich sehr schnell ein citronengelbes, feines Krystallpulver ab; da sich dasselbe an der Luft bei Gegenwart von Ammoniak unter Rückbildung des Ausgangsmaterials sofort röthet, so wird es in einer Wasserstoffatmosphäre abfiltrirt, mit Alkohol gewaschen und bei

100° getrocknet. Nunmehr ist es luftbeständig. Die Substanz liess sich aus keinem der angewandten Mittel umkrystallisiren und wurde daher direct der Analyse unterworfen. Die erhaltenen Werthe zeigen aber deutlich, dass die Substanz nach der Gleichung



entstanden ist:

0.1839 g Sbst.: 0.4391 g CO₂, 0.0688 g H₂O. — 0.1775 g Sbst.: 0.4238 g CO₂, 0.0629 g H₂O. — 0.1870 g Sbst.: 0.4478 g CO₂, 0.0709 g H₂O.

C₁₈H₁₄N₂O₄. Ber. C 67.08,

H 4.34.

C₁₈H₁₂N₂O₄. Ber. » 67.50,

» 3.75.

Gef. » 65.95¹⁾, 65.95¹⁾, 66.66²⁾, » 4.21¹⁾, 3.99¹⁾, 4.30²⁾.

Oxydation des Carbindigos.

Man trägt 2 g der rothen Substanz in 10 ccm rother, rauchender Salpetersäure allmählich unter Umrühren ein, wobei eine rothe Lösung entsteht, die sich nach kurzer Zeit gelb färbt. Alsdann werden Eisstückchen eingeworfen, so lange sich ein schwach gelbliches, krystallisiertes Pulver abscheidet. Letzteres wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen und in etwa 160 ccm siedendem Wasser gelöst, aus dem es beim Erkalten in gelblichen, beiderseits zugespitzten Nadelchen (2.8 g) anschießt. Die Verbindung sintert von etwa 198° an und ist bei 220° unter starkem Aufschäumen geschmolzen.

Der Analyse zu Folge hat sie die Formel C₉H₅NO₃.

0.1710 g Sbst.: 0.3871 g CO₂, 0.0493 g H₂O. — 0.1728 g Sbst.: 11.9 ccm N (16°, 752 mm).

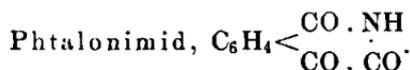
C₉H₅NO₃. Ber. C 61.71, H 2.86, N 8.00.

Gef. » 61.73, » 3.20, » 8.18.

Der Körper C₉H₅NO₃ ist mithin aus der rothen Substanz gemäss der Gleichung:



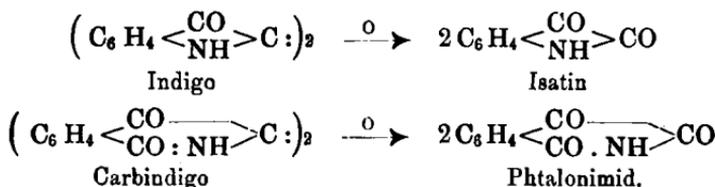
entstanden; dass er im Molekül nicht mehr 18, sondern nur 9 Kohlenstoffatome enthält, folgt aus seiner leichten Ueberführbarkeit in Phtalonsäure, HO₂C . C₆H₄ . CO . CO₂H; es ist also das



Die Bildung dieses Imids aus dem Carbindigo ist durchaus analog dem Uebergang von Indigo in Isatin, der sich bekanntlich ebenfalls durch Salpetersäure bewerkstelligen lässt:

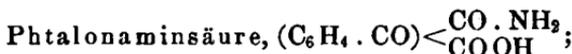
¹⁾ Berechnet nach Abzug von 0.76 pCt. Schwefel und 0.50 pCt. Asche (Fe₂O₃).

²⁾ Berechnet nach Abzug von 0.59 pCt. Schwefel und 1.44 pCt. Asche (Fe₂O₃).



Das Phtalonimid löst sich sehr leicht in fixem Alkali auf; fügt man. zu dieser Lösung einen geringen Ueberschuss von Salzsäure, so fällt, wenn die Flüssigkeit nicht zu stark verdünnt ist, beim Reiben mit einem Glasstabe ein farbloses Krystallpulver (A) aus. Hat man einen grossen Ueberschuss von Salzsäure angewandt, so ist die Fällung (A) viel geringer. Das saure Filtrat von (A) liefert beim Eindampfen auf dem Wasserbade einen Rückstand, der, neben Chloralkali und Salmiak, einen mit Aether extrahirbaren Syrup enthält. Letzterer ist stark sauer, krystallisirt nur sehr allmählich und besteht, wie seine Ueberführbarkeit in das von R. Henriques¹⁾ beschriebene Phenylhydrazon $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_3$ vom Schmp. 214° [unter Schäumen] erwies, aus Phtalonsäure.

Ausser dieser Säure, die in üblicher Weise aus dem Imid durch Aufnahme von 2 Mol.-Gew. Wasser unter Austritt von Ammoniak entstanden ist, bildet sich aus dem Imid durch Aufnahme von lediglich 1 Mol.-Gew. Wasser die entsprechende Aminsäure, d. h.



sie liegt in dem zuvor erwähnten Krystallpulver (A) vor. Löst man dies in einer geringen Menge warmen Wassers auf, so schiessen beim Erkalten völlig wasserklare, derbe, kurze Prismen resp. Rhomboëder an, welche an der Luft völlig klar bleiben, bei 100° dagegen unter Abgabe von Krystallwasser völlig glanzlos werden. Letzteres beträgt $1\frac{1}{2}$ Moleküle:

4.3365 g Sbst. lufttrocken verloren bei 100° 0.5870 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_4 + 1\frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$. Ber. H_2O 12.86. Gef. H_2O 13.54.

0.2032 g bei 100° getr. Sbst.: 0.4160 g CO_2 , 0.0681 g H_2O .

$\text{C}_9\text{H}_7\text{NO}_4$. Ber. C 55.96, H 3.63.

Gef. » 55.83, » 3.72.

Die Phtalonaminsäure (wasserfrei) schmilzt bei $178\text{--}179^\circ$ unter starkem Aufschäumen.

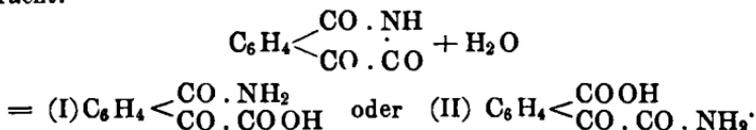
Ihr Silbersalz, $\text{C}_9\text{H}_6\text{NO}_4\text{Ag}$, fällt aus der warmen Lösung des Ammoniumsalzes durch Silbernitrat in flimmernden, langgestreckten flachen Nadeln aus:

¹⁾ Diese Berichte 21, 1610.

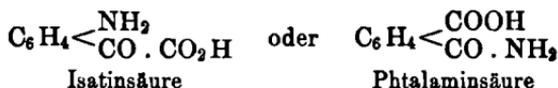
0.5152 g Sbst.: 0.1847 g Ag.

$C_9H_8NO_4$ Ag. Ber. Ag 36.00. Gef. Ag 35.85.

Für die vorliegende, aus dem Phtalonimid durch Aufnahme von Wasser entstandene Phtalonaminsäure kommen nun 2 Formeln in Betracht:



Um zwischen diesen Formeln zu entscheiden, wurde die Aminsäure der Hofmann'schen Reaction mit Alkalihypochlorit unterworfen; dabei war, je nachdem die Formel I oder II zutraf, die Bildung von



zu erwarten.

Zu dem Ende versetzten wir eine Lösung von 0.35 g Phtalonaminsäure in 2 ccm Normal-Natron mit 2 ccm Normal-Natriumhypochlorit; die farblose Mischung färbte sich auf dem Wasserbade bald gelb; nach 10 Minuten langem Erhitzen wurde sie mit Salzsäure übersättigt, wobei sie rothgelbe Farbe annahm, um beim Erkalten orange-rothe Nadeln abzuscheiden. Letztere wurden durch den Schmelzpunkt (200°) und die Indopheninreaction als Isatin erkannt; demnach besitzt die vorliegende Aminsäure die Constitution I, d. h.



Sie ist von dem isomeren Product, das C. Graebe und F. Trümpy¹⁾ aus Phtalonsäure und Ammoniak bereitet haben und möglicherweise eine polymere Verbindung darstellt, durchaus verschieden.

¹⁾ Diese Berichte 31, 369.