

496. F. Hayduck: Versuche zur Darstellung eines Tetraoxyindigos.

(Eingegangen am 7. August 1903.)

Die folgenden Versuche bezweckten die Darstellung eines in den Benzolkernen dihydroxylierten Indigos, um dessen färberische Eigenschaften im Hinblick auf die Liebermann-v. Kostanecki'sche Theorie der Beizfärberei kennen zu lernen.

Die Synthese des Tetraoxyindigos ist mir bisher zwar nicht gelungen, doch möchte ich über die bei diesen Versuchen eingeschlagenen Wege und erhaltenen Substanzen hier kurz berichten.

Als nächster Weg zur Darstellung des gewünschten Tetraoxyindigos bot sich das *o*-Nitrobenzaldehyd-Aceton-Verfahren dar, wobei statt vom *o*-Nitrobenzaldehyd, vom *o*-Nitroprotocatechualdehyd auszugehen war. Da Protocatechualdehyd sich mit Salpetersäure nicht direct nitriren lässt, und ich der Ansicht war, dass sich diese Nitrierung am besten an einem Diacylprotocatechualdehyd erreichen liesse, den man nach dem Nitriren verseifen konnte, so stellte ich zu diesem Zweck den Dibenzoyl-protocatechualdehyd, $(C_6H_5CO.O)_2C_6H_3.CHO$, dar.

Eine Lösung von 5 g Protocatechualdehyd in wenig Wasser wurde nach Zusatz von 50 ccm Natronlauge (10 proc.) mit 15 g Benzoylchlorid geschüttelt und der Ueberschuss des Letzteren durch Schütteln mit noch etwa 100 ccm Natronlauge (10-proc.) zerstört. Der Aldehyd schied sich in gelblichen Klümpchen ab, die aus verdünntem Aceton in schönen, weissen Nadeln krystallisirten. Schmp. 98°.

0.1908 g Subst. (bei 50° getrocknet): 0.5085 g CO_2 , 0.0744 g H_2O .

$C_{21}H_{14}O_5$. Ber. C 72.83, H 4.05.

Gef. » 72.71, » 4.33.

Das Dibenzoyl-protocatechualdehyd-phenylhydrazon, $(C_6H_5CO.O)_2C_6H_3.CH:N.NH.C_6H_5$, bildet gelbe Blättchen vom Schmp. 167°.

0.2040 g Subst. (bei 100° getrocknet): 0.5559 g CO_2 , 0.0865 g H_2O . —
0.2007 g Subst.: 11.2 ccm N (24°, 759 mm).

$C_{27}H_{20}O_4N_2$. Ber. C 74.31, H 4.59, N 6.42.

Gef. » 74.33, » 4.72, » 6.29.

Dinitro-dibenzoyl-protocatechualdehyd, $(NO_2.C_6H_4.CO.O)_2C_6H_3.CHO$.

2 g Dibenzoylprotocatechualdehyd wurden in etwa 6 ccm concentrirter Salpetersäure (spec. Gewicht 1.52) gelöst und 24 Stunden stehen gelassen. Wasser fällte ihn dann als flockigen, gelben Niederschlag,

der aus Alkohol in undeutlichen, fast weissen Krystallwarzen krystallisirte.

0.2048 g Sbst. (bei 50° getrocknet): 0.4313 g CO₂, 0.0609 g H₂O. —
0.1956 g Sbst.: 10.9 ccm N (20°, 752.3 mm).

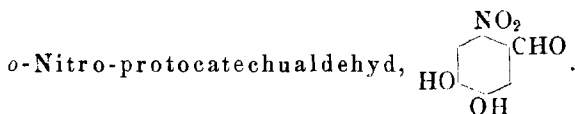
C₂₁H₁₂N₂O₉. Ber. C 57.80, H 2.75, N 6.42.
Gef. » 57.42, » 3.30, » 6.34.

Um die Stellung der Nitro-Gruppen nachzuweisen, wurde die Verbindung durch 24-stündiges Stehenlassen mit kalter, concentrirter Schwefelsäure verseift. Beim Eingiessen der schwefelsauren Lösung in Eiswasser fiel eine Säure aus, die erst aus Ligroïn, dann aus Wasser umkrystallisirt, als Nitrobenzoësäure erkannt wurde. Ob *o*- oder *m*-Nitrobenzoësäure, wurde nicht nachgewiesen. Weisse Nadeln vom Schmp. 140°.

0.1789 g Sbst. (bei 70° getrocknet): 0.3293 g CO₂, 0.0509 g H₂O. —
0.1550 g Sbst.: 11.4 ccm N (22°, 746.8 mm).

C₇H₅O₄N. Ber. C 50.30, H 2.99, N 8.38.
Gef. » 50.20, » 3.16, » 8.23.

Hieraus ergibt sich, dass bei der Nitrirung des Dibenzoylprotocatechualdehyds die Nitro-Gruppen nicht, wie verlangt, in den Protocatechualdehydest, sondern in die Benzoylreste eingetreten sind. Daher musste dieser Weg zur Darstellung des Nitroprotocatechualdehyds verlassen werden. Ich fand aber, dass sich Protocatechualdehyd auf einem anderen Wege gut nitriren lässt.



In eine eisgekühlte Lösung von 5 g Protocatechualdehyd in etwa 100 ccm Aether wurde 1/2 Stunde lang salpetrige Säure eingeleitet, die aus Natriumnitrit mit verdünnter Schwefelsäure entwickelt wurde. Die Lösung wurde mit Eiswasser gewaschen und gab, in der Kälte zum freiwilligen Verdunsten gebracht, einen gelben, krystallinischen Rückstand. Derselbe wurde aus Aether-Ligroïn in langen, gelben Nadeln vom Schmp. 176° erhalten. Ausbeute etwa 60 pCt.

0.1852 g Sbst. (bei 50° getrocknet): 0.3108 g CO₂, 0.0531 g H₂O. —
0.1860 g Sbst.: 12.5 ccm N (23°, 757.8 mm).

C₇H₅O₅N. Ber. C 45.90, H 2.73, N 7.65.
Gef. » 45.78, » 3.18, » 7.59.

Der Nitroprotocatechualdehyd gab mit Aceton und Alkali keinen Indigo. Dies konnte daran liegen, dass die Nitro-Gruppe nicht in die richtige (*o*)-Stellung zur Aldehyd Gruppe eingetreten war, vielleicht

indessen auch daran, dass aldolartige Condensationen¹⁾ bei Anwesenheit freier Hydroxyl-Gruppen häufig nicht eintreten. Um letzteren Hinderungsgrund zu beseitigen, habe ich den Nitroprotocatechualdehyd methylirt.

Zu diesem Zweck wurde durch Vereinigung der Lösungen molekularer Mengen Nitroprotocatechualdehyd und Kali in absolutem Alkohol das neutrale Kaliumsalz dargestellt. Es wurde als dunkler, amorpher, in Wasser mit dunkelrother Farbe spielend löslicher Niederschlag erhalten.

0.1822 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.1214 g K₂SO₄.

C₇H₃O₅NK₂. Ber. K 30.12. Gef. K 29.86.

o-Nitro-protocatechualdehyd-dimethyläther,
(CH₃O)₂C₆H₃(NO₂).CHO.

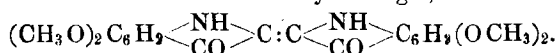
2 g des trocknen Kaliumsalzes wurden, mit Dimethylsulfat durchfeuchtet, auf dem siedenden Wasserbade erwärmt, bis die dunkle Farbe des Salzes in Gelb übergegangen war. Nach Zusatz von Wasser und Zerstören des überschüssigen Dimethylsulfats mit Kalilauge blieb der Dimethyläther in Form eines schweren Oeles zurück, das beim Reiben sofort zu einer festen Masse erstarrte und aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 63° krystallisirte.

0.1907 g Sbst. (getrocknet über Aetzkali im Vacuum): 0.3539 g CO₂, 0.0815 g H₂O. — 0.1898 g Sbst.: 10.5 ccm N (21.5°, 763.5 mm).

C₉H₉O₅N. Ber. C 51.18, H 4.26, N 6.64.

Gef. » 50.63, » 4.74, » 6.34.

Tetramethoxy-indigo,



Der Nitroprotocatechualdehyddimethyläther wurde in wenig Aceton gelöst und mit Wasser verdünnt. Auf Zusatz weniger Tropfen Kalilauge entstand der zugehörige Indigo und fiel in feinen, blauvioletten Nadelchen mit rothem Metallglanz aus. Ebenso krystallisirt er aus Eisessig. In siedendem Alkohol und Aceton ist er sehr schwer löslich, aber doch weitaus löslicher als gewöhnlicher Indigo. Er sublimirt im Vacuum (über 300°) in dunkelvioletten, metallglänzenden Nadeln. Er löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe. Das Absorptionsspectrum dieser Lösung zeigt einen schwachen, verwaschenen Streifen dicht bei D nach E zu. Mit Zinkstaub und verdünntem Alkali giebt der Tetramethoxyindigo eine gelbe Küpe mit an der Luft blauer Küpenblume. Oxydische Beizen färbt er nicht an.

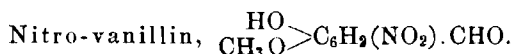
¹⁾ Herzog und Kruh, Monatsh. für Chem. 21, 1102, November 1900.

0.2035 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.4670 g CO₂, 0.0932 g H₂O. —
0.1861 g Sbst.: 12 ccm N (25°, 767 mm).

C₂₀H₁₈O₆N₂. Ber. C 62.82, H 4.71, N 7.33.

Gef. » 62.60, » 5.09, » 7.31.

Aus der Bildung des Tetramethoxyindigos folgt, dass in der That die Nitrogruppe in die gewünschte (*o*-) Stellung zur Aldehydgruppe im Protocatechualdehyd getreten ist. Durch Abspaltung der Methoxygruppen den gesuchten Tetraoxyindigo zu erhalten, ist mir bisher ohne weitergehende Zersetzung der Substanz nicht gelungen.



In der Annahme, dass man über das Vanillin das Ziel besser würde erreichen können, habe ich dies unter denselben Bedingungen wie den Protocatechualdehyd mit salpetriger Säure nitriert.

In die eisgekühlte Lösung von 5 g Vanillin in etwa 100 ccm Aether wurde etwa 1 Stunde lang salpetrige Säure eingeleitet, wobei sich das schwer lösliche Nitrovanillin in goldgelben Blättchen abschied. Aus Wasser und Alkohol krystallisirt es in gelben Nadeln, aus Toluol in gelben Blättchen vom Schmp. 175—176°.

0.1880 g Sbst. (bei 100° getrocknet): 0.3369 g CO₂, 0.0663 g H₂O. —
0.1860 g Sbst.: 11.8 ccm N (28°, 756 mm).

C₈H₇O₅N. Ber. C 48.73, H 3.55, N 7.11.

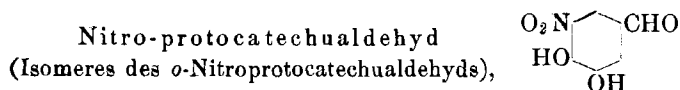
Gef. » 48.87, » 3.92, » 6.88.

Das Kaliumsalz des Nitrovanillins, $\begin{array}{c} \text{KO} \\ \text{CH}_3\text{O} \end{array} > \text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2) \cdot \text{CHO}$, fällt als ziegelrother, amorpher Niederschlag aus beim Zusammenbringen der Lösungen molekularer Mengen von Nitrovanillin und Kalium in absolutem Alkohol. Aus Wasser krystallisirt es in orangefarbenen Nadeln, die schon an der Luft Krystallwasser verlieren. Bei 130° wird es wasserfrei.

0.1995 g Sbst. (bei 160° getrocknet): 0.0754 g K₂SO₄.

C₈H₆O₅NK. Ber. K 16.59. Gef. K 16.94.

Nitrovanillin liess sich mit Aceton und Alkali nicht zu Indigo condensiren. Um festzustellen, an welcher Stelle die Nitrogruppe in das Vanillin eintritt, wurde eine Entmethylierung vorgenommen.



1 g Nitrovanillin wurde im Schiessrohr 3 Stunden mit rauchender Salzsäure auf 140° erhitzt. Ein Theil verkohlte dabei. Die Lösung wurde ausgeäthert, der Aether in der Kälte zum freiwilligen Ver-

dunsten gebracht, der gelbe, krystallinische Rückstand aus Toluol und dann aus Wasser umkrystallisirt. Gelbe Nadeln vom Schmp. 106°. Ausbeute etwa 75 pCt.

0.1792 g Subst. (bei 50° getrocknet): 0.3024 g CO₂, 0.0492 g H₂O. — 0.1732 g Subst.: 12 ccm N (29.5°, 761.7 mm).

C₇H₅O₅N. Ber. C 45.90, H 2.73, N 7.65.

Gef. » 46.02, » 3.06, » 7.72.

Das Kaliumsalz dieses Nitro-protocatechualdehyds, (KO)₂C₆H₂(NO₂).CHO, fiel als schwarzvioletter, in Wasser spielend mit gelbrother Farbe löslicher, amorpher Niederschlag beim Zusammenbringen absoluter alkoholischer Lösungen molekularer Mengen Nitroprotocatechualdehyd und Kali aus.

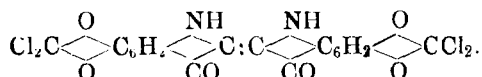
0.1735 g Subst. (bei 130° getrocknet): 0.1173 g K₂SO₄.

C₇H₃O₅NK₂. Ber. K 30.12. Gef. K 30.32.

Die Bildung des isomeren Nitroprotocatechualdehyds zeigt, dass im Nitrovanillin die Nitrogruppe nicht in *o*-Stellung zur Aldehydgruppe, demnach also in die *m*-Stellung der obigen Formel, getreten ist.

Es wurde nun versucht, von dem von Liebermann und Haber aus *o*-Nitropiperonal dargestellten Bisdioxymethylenindigo¹⁾ aus zum Tetraoxyindigo zu gelangen.

Tetrachlorbisdioxymethylen-indigo,



2 g Bisdioxymethylenindigo wurden mit etwas Phosphoroxychlorid 1/2 Stunde lang auf dem siedenden Wasserbade erwärmt und die dunkel gefärbte Lösung auf Eis gegossen, wobei sich ein schwarzgrüner Niederschlag abschied, der sich in verdünnter Kalilauge mit tiefblauer Farbe löste. Aus Pyridin wurde er durch Wasser in schwarzgrünen Flocken gefällt.

0.1932 g Subst. (im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure getrocknet): 0.3181 g CO₂, 0.0368 g H₂O. — 0.1454 g Subst.: 0.1635 g AgCl. — 0.1860 g Subst.: 10.4 ccm N (31°, 769 mm).

C₁₈H₆O₆N₂Cl₄. Ber. C 44.26, H 1.23, N 5.74, Cl 29.10.

Gef. » 44.92, » 2.11, » 6.16, » 27.88.

Aus dieser Verbindung konnte ich jedoch bisher den freien Tetraoxyindigo nicht erhalten.

Ich schlug nunmehr einen ganz anderen Weg ein, um zu dem gewünschten Indigo zu gelangen. Meine Absicht war dabei, Kaffee-

¹⁾ Diese Berichte 23, 1566 [1890].

säure in ätherischer Lösung mit salpetriger Säure zu nitriren, um dann über die *o*-Nitrodioxyphenylpropionsäure die Indigosynthese auszuführen. Die Kaffeesäure stellte ich mir auf einem neuen Wege dar.

3 g Protocatechualdehyd wurden mit 3 g Malonsäure und 2 g Eisessig durch 10-stündiges Erwärmen auf dem siedenden Wasserbade condensirt. Es bildete sich nicht, wie ich erwartete, Dioxybenzalmalonsäure, sondern unter Kohlensäureabspaltung direct Kaffeesäure. Sie krystallisirte aus Wasser unter Zusatz von Blutkohle in charakteristischen gelben Prismen vom Schmp. 203—205°.

0.1970 g Subst. (bei 100° getrocknet): 0.4351 g CO₂, 0.0847 g H₂O.

C₉H₈O₄. Ber. C 60.00, H 4.44.

Gef. » 60.24, » 4.77.

Die Nitrierung mit salpetriger Säure gelang nicht.

Die folgenden Verbindungen wurden in der Absicht, sie mit Salpetersäure direct zu nitriren, dargestellt, um dann weiter über die Dioxydibenzoyl-*o*-nitrophenylpropionsäure zu einem Tetrabenzoyltetraoxyindigo zu gelangen, der sich ja leicht in den gewünschten Tetraoxyindigo durch Verseifen überführen lassen musste.

Dibenzoyl-dioxybenzal-malonsäure,



3 g Dibenzoylprotocatechualdehyd wurden mit 1 g Malonsäure und 2 g Eisessig auf dem siedenden Wasserbade erwärmt, bis die Lösung nach etwa 2 Stunden zu einem festen Krystallkuchen erstarrte. Mit kaltem Benzol gereinigt, krystallisirte die Säure aus verdünntem Alkohol in weissen Nadeln vom Schmp. 200—201° (u. Z.).

0.1979 g Subst. (bei 100° getrocknet): 0.4872 g CO₂, 0.0681 g H₂O.

C₂₄H₁₆O₈. Ber. C 66.66, H 3.70.

Gef. » 66.64, » 3.82.

Dibenzoyl-caffeesäure, (C₆H₅CO.O)₂C₆H₃.CH:CH.COOH.

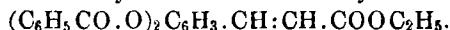
Sie entstand durch Erhitzen der Dibenzoyldioxybenzalmalonsäure im Paraffinbade auf 210° unter Kohlensäureabspaltung und krystallisirte aus Eisessig in weissen Nadeln vom Schmp. 204—206°.

0.1984 g Subst. (bei 100° getrocknet): 0.5160 g CO₂, 0.0785 g H₂O.

C₂₃H₁₆O₆. Ber. C 71.13, H 4.12.

Gef. » 70.96, » 4.39.

Dibenzoyl-caffeesäure-äthylester,



In die absolut-alkoholische, auf —18° abgekühlte Lösung der Dibenzoylcaffeesäure wurde Salzsäuregas bis zur Sättigung eingeleitet. Nach 24-stündigem, verschlossenem Stehen wurde die Lösung auf Eis

gegossen, wobei sich der Ester in weissen Flocken abschied, die aus verdünntem Alkohol in langen, weissen Nadeln vom Schmp. 104—105^o krystallisirten. Ausbeute etwa 60 pCt.

0.1986 g Sbst. (bei 50^o getrocknet): 0.5224 g CO₂, 0.0906 g H₂O.

C₂₅H₂₀O₆. Ber. C 72.12, H 4.81.

Gef. » 71.74, » 5.07.

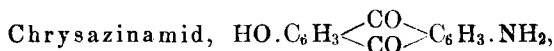
Die Nitrirung der letzten drei Verbindungen ist mir bisher nicht gelungen.

Berlin, Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule.

497. H. Schrobsdorff: Ueber einige Derivate des Chryszazins und Hystazarins.

(Eingegangen am 7. August 1903.)

Anschliessend an eine frühere ¹⁾ Arbeit berichte ich über einige weitere Derivate des Chryszazins und des Hystazarins.



wurde durch 5-stündiges Erhitzen von bei 0^o mit Ammoniak gesättigter Chryszazinpaste im Schiessrohr auf 145^o dargestellt. Aus der rothen ammoniakalischen Lösung gefällt und ausgewaschen, wurde es durch seine Löslichkeit in Barytwasser von unverändert gebliebenem Chryszazin getrennt und aus Alkohol umkrystallisirt.

0.1747 g Sbst.: 0.4481 g CO₂, 0.0632 g H₂O. — 0.1510 g Sbst.: 7.4 ccm N (19^o, 762 mm).

C₁₄H₉O₃N. Ber. C 70.29, H 3.77, N 5.86.

Gef. » 69.97, » 4.02, » 5.65.

Um die Stellung der Hydroxylgruppe zu ermitteln, habe ich in die kochende alkoholische Lösung des Chryszazinamids aus Natriumnitrit mit verdünnter Schwefelsäure entwickelte, salpetrige Säure bis zur Sättigung eingeleitet. Die mit Wasser gefällte Substanz wurde zur Beseitigung des unangegriffenen Chryszazinamids mit kaltem Barytwasser ausgezogen und der ungelöste Rückstand vom Baryt durch Salzsäure befreit. Aus Alkohol umkrystallisirt, bildet die Verbindung stickstofffreie, dunkelrothe Nadeln vom Schmp. 189—190^o.

0.1762 g Sbst.: 0.4814 g CO₂, 0.0592 g H₂O.

C₁₄H₉O₃. Ber. C 75.00, H 3.57.

Gef. » 74.50, » 3.73.

¹⁾ Diese Berichte 35, 2931 [1902].