

krystallisiert es in schwach gelb gefärbten Blättchen, die bei 185° unter Zersetzung schmelzen.

0.2618 g Sbst.: 18.7 ccm N (14°, 745 mm).

$C_9H_7O_3N$. Ber. N 7.93, Gef. N 8.25.

d) 4-Methyl-2-oxy-benzoylameisensäure (XIV).

Durch Spaltung des vorigen mit konzentrierter Salzsäure nach der bei dem Isomeren oben gegebenen Vorschrift. Krystallisiert aus Benzin in farblosen Blättchen und schmilzt wasserhaltig bei 64°, wasserfrei bei 100°. Löst sich in Wasser mit schwach gelber Farbe, in Eisessig und in Benzin dagegen unter kräftiger Gelbfärbung.

0.1623 g Sbst.:¹⁾ 0.3551 g CO_2 , 0.0668 g H_2O .

$C_9H_8O_4$. Ber. C 59.98, H 4.48.

Gef. » 59.67, » 4.61.

e) α -Oxy- β -[2-oxy-4-methyl-phenyl]-chinoxalin.

Aus der Ketosäure (d) mit *o*-Phenylendiamin in Eisessiglösung. Gleich in den Eigenschaften vollkommen dem oben beschriebenen Isomeren. Krystallisiert aus Eisessig in gelben Nadelchen, die über 300° schmelzen.

0.1777 g Sbst.: 17.1 ccm N (11°, 741 mm).

$C_{15}H_{12}O_2N_2$. Ber. N 11.14. Gef. N 11.16.

667. K. Fries und G. Finck:

Über Sauerstoff-Isologe²⁾ homologer Indirubine.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 3. Dezember 1908.)

Wie wir bereits in der voranstehenden Mitteilung andeuteten, liegen über die Beziehungen des Cumarans zu indigoiden Verbindungen bisher keine Beobachtungen vor, abgesehen von einem kurzen Hinweis von Friedländer und Neudörfer³⁾, daß das Keton unter dem Einfluß alkalischer Oxydationsmittel in eine fuchsinrote, alkalilösliche Verbindung übergeht, die er als den Bis-cumaran-indigo⁴⁾, das Sauerstoff-Isologe des Indigos, anspricht.

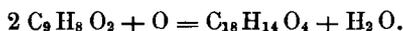
¹⁾ Im Schwefelsäure-Exsiccator bis zur Konstanz getrocknet.

²⁾ Vergl. vorige Abhandlung Anmerkung 3 S. 4271.

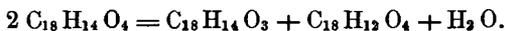
³⁾ Diese Berichte **30**, 1077 [1897]; **32**, 1837 [1899]; **39**, 1061 [1906].

⁴⁾ In der Benennung der indigoiden Verbindungen folgen wir dem Vorschlag von Jacobson und Friedländer, diese Berichte **41**, 773 [1908]. Die Numerierung erfolgt der Einheitlichkeit wegen wie beim Cumaran nach M. M. Richter.

Wir haben die von uns dargestellten, in der vorangehenden Mitteilung beschriebenen Homologen des Cumaranon ebenfalls in alkalischer Lösung mit Oxydationsmitteln — Ferricyankalium, Wasserstoffsperoxyd, Fehlingsche Lösung, unterchlorige Säure, ammoniakalische Silberlösung — behandelt. Die Oxydation erfolgt sehr leicht. Welches aber auch die Bedingungen waren, unter denen wir sie ausführten, aus den sich anfänglich blutrot färbenden Lösungen erhielten wir stets gelbe oder rote amorphe Produkte, die sich nicht in kristallisierende Verbindungen überführen ließen. Nach ihrem ganzen Verhalten kann man es als ausgeschlossen betrachten, daß in ihnen Sauerstoffisologe des Indigos vorliegen. Inwieweit die von uns erhaltenen Oxydationsprodukte mit der von Friedländer aus Cumaranon erhaltenen Verbindung übereinstimmen, können wir natürlich nicht sagen, da die experimentellen Daten über diese noch nicht veröffentlicht sind. Wir halten es für sehr wohl möglich, daß unter geeigneteren Bedingungen als wir sie wählten, die Oxydation zum Bis-cumaranon-indigo erfolgt; es wäre überaus merkwürdig, wenn diese Reaktion hier ausbliebe. Auch durch den Luftsauerstoff werden die alkalischen Lösungen oder Suspensionen der Cumaranone oxydiert, was sich an der bald auftretenden Rotfärbung erkennen läßt. Aus dem hierbei mit dem 4-Methyl-2-cumaranon erhaltenen gelb gefärbten Reaktionsprodukt ließ sich eine kristallisierende Verbindung isolieren, die man auch noch auf anderem Wege und in besserer Ausbeute erhält, wenn man nämlich das Methylcumaranon — oder auch direkt das 2-Oxy-5-methyl- ω -chlor-acetophenon — mit Natriumäthylat behandelt. Sie hat die Zusammensetzung $C_{18}H_{14}O_4$. Man kann sie sich aus dem Methylcumaranon nach der folgenden Gleichung entstanden denken:



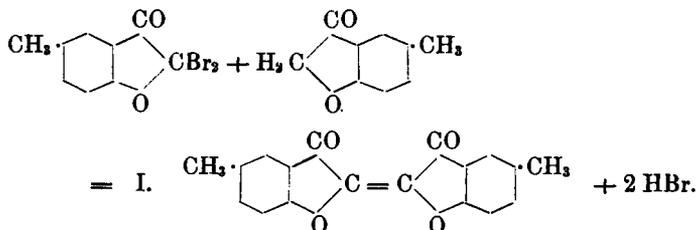
Die Konstitution dieser Verbindung haben wir bisher noch nicht ermitteln können. Beim Kochen ihrer Eisessiglösung erleidet sie Spaltung in eine gelbe Verbindung $C_{18}H_{14}O_3$ und eine orangefarbene $C_{18}H_{12}O_4$, vielleicht nach dem Schema:



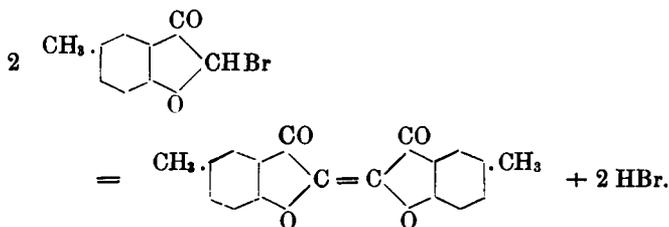
Danach würde es sich um eine der häufig beobachteten, gleichzeitig neben einander laufenden intramolekularen Oxydations- und Reduktionsreaktionen handeln.

Die Konstitution der Verbindung $C_{18}H_{14}O_3$ ist ebenfalls noch nicht sicher gestellt, dagegen sind wir uns über das zweite Spaltungsprodukt $C_{18}H_{12}O_4$ nicht mehr im unklaren. Seine Zusammensetzung entspricht der des Bis-[methyl-cumaranon]-indigos, und es erwies sich identisch mit dem Reaktionsprodukt, das wir erhielten, als wir

— zwecks Gewinnung des »Sauerstoff-Indigos«, den wir, wie oben erwähnt, durch direkte Oxydation des Cumaranon nicht erhalten konnten — 1.1-Dibrom-4-methyl-cumaranon in Eisessiglösung auf 4-Methylcumaranon einwirken ließen. Stellt man diese Reaktion in Parallele zu der, die sich zwischen Isatinchlorid und Indoxyl und zwischen 1.1-Dibromthiooxynaphthen und Oxythionaphthen abspielt, so sollte man erwarten, daß sie nach folgendem Schema verläuft:



Wir haben darum die Verbindung $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4$ auch zuerst für den Bis-methylcumaran-indigo (I) gehalten, zumal noch eine andere Bildungsweise des Körpers für diese Auffassung unbedingt zu sprechen schien. Er entsteht nämlich auch beim Erhitzen des Monobrom-4-methyl-cumaranon in Eisessiglösung. Da Monobromoxythionaphthen unter ähnlichen Bedingungen¹⁾ den Bis-thionaphthen-indigo liefert, so lag es nahe, den Reaktionsverlauf wie folgt zu deuten:

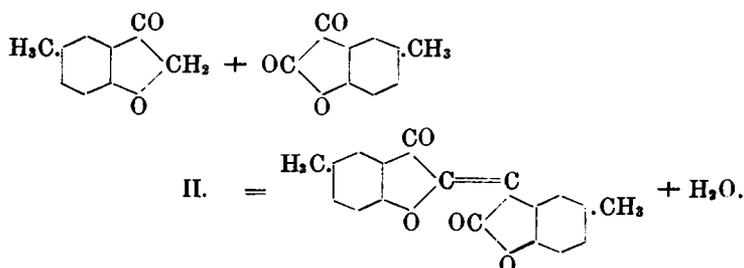


In dieser Auffassung wurden wir aber schwankend gemacht, als sich herausstellte, daß die Verbindung $\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_4$ auch entsteht — und zwar weitaus am glattesten —, wenn man das 4-Methyl-cumaranon mit dem 4-Methyl-diketocumaranon²⁾ bei Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure oder von Salzsäure kondensiert. Isatin und Indoxyl treten zu Indirubin zusammen, Oxythionaphthen und Thionaphthenchinon zu 1.2-Bis-thionaphthen-indigo¹⁾. In analoger

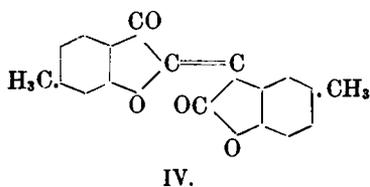
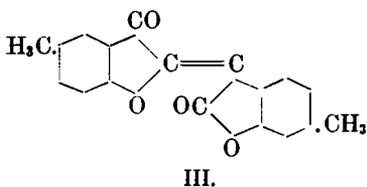
¹⁾ Friedländer, *Monatsh. für Chem.* **29**, 371 [1908].

²⁾ Wir verwendeten die entsprechende 5-Methyl-2-oxy-benzoylameisensäure, die unter diesen Verhältnissen wohl als Lacton vorhanden ist oder wenigstens wie dieses reagiert (vergl. die vorhergehende Abhandlung).

Weise sollte aus den Cumaran-Abkömmlingen der 1.2-Bis-[4-methyl-cumaran]-indigo (II) entstehen:

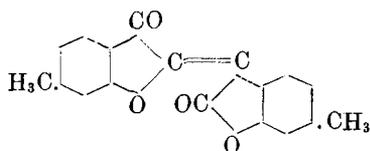


Da wir auf Grund der bisher besprochenen Bildungsweisen nicht zu einem Entscheid kommen konnten, ob der indigoiden Verbindung $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_4$ die symmetrische Formel (I) oder die unsymmetrische (II) zuzuschreiben ist, so haben wir, um einen sicheren Schluß ziehen zu können, den folgenden Weg beschritten. Wir haben einmal 4-Methyl-cumaranon mit 5-Methyl-diketocumaranon kombiniert und dann das 5-Methyl-cumaranon mit dem 4-Methyl-diketocumaranon. Führt diese Kondensation von Cumaranonon mit Diketocumaranon zu Sauerstoff-Isologen des Indigos, so mußten die entstehenden Reaktionsprodukte identisch sein, führt sie aber zu solchen des Indirubins, so mußten wir zwei verschiedene Verbindungen erhalten. Der Versuch entschied zugunsten der letzteren Auffassung. Es entstanden zwei isomere Verbindungen $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{O}_4$, die als 1-[4-Methyl-cumaran]-2-[5-methyl-cumaran]-indigo (III) und als 1-[5-Methyl-cumaran]-2-[4-methyl-cumaran]-indigo (IV) anzusprechen sind.

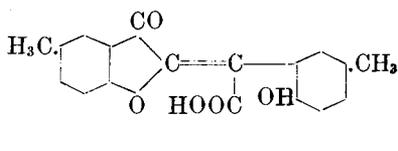


Der durch Spaltung der Verbindung $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_4$ und aus dem 4-Methyl-cumaranon und seinen verschiedenen Derivaten nach den oben erwähnten Bildungsweisen entstehende Körper $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{O}_3$ ist demnach als 1.2-Bis-[4-methyl-cumaran]-indigo zu bezeichnen, es kommt ihm Formel II zu. Durch Kombination des 5-Methyl-cumaranonon mit dem 5-Methyl-diketocumaranon erhielten wir noch den 1.2-Bis-[5-methylcumaran]-indigo (V).

Diese Sauerstoff-Isologen des Dimethyl-indirubins sind orangegefärbte, gut krystallisierende Verbindungen, die im Vakuum unzersetzt sublimieren. Gegen kaltes wäßriges Alkali sind sie beständig, beim Erwärmen damit werden sie langsam angegriffen. Von alkoholischem Kali werden sie in der Wärme rasch gelöst, viel leichter als Indirubin und sein Schwefel-Isologes. Aus der alkoholisch-alkalischen Lösung scheiden sich alsbald prächtig gefärbte Dikaliumsalze ab. Das des 1.2-Bis-[4-methyl-cumaran]-indigos (II) z. B. ist in krystallisiertem, trockenem Zustand dem echten Goldschaum ähnlich, verrieben ist es blauviolett. In Wasser löst sich das Salz unter starker Hydrolyse mit brauner Farbe. Aus dieser Lösung fällt Essigsäure eine gelbgefärbte, wasserlösliche Säure, die beim Erwärmen ihrer Lösungen langsam, auf Zusatz von Mineralsäuren rasch den 1.2-Methylcumaran-indigo regeneriert. Der Säure, die wir wegen ihrer leichten Rückverwandlung in die indigoide Verbindung noch nicht analysenrein erhalten konnten, kommt ohne alle Frage die Formel VI zu.



V.

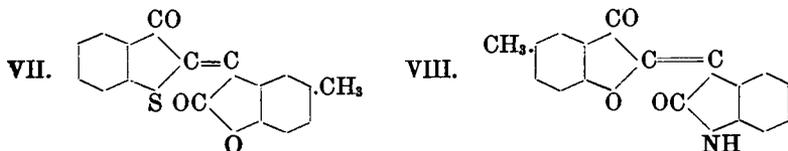


VI.

Unter den oben erwähnten Bildungsweisen des 1.2-Bis-[4-methyl-cumaran]-indigos (II) ist die aus Dibrommethylcumaranon und Methylcumaranon sehr merkwürdig. Verständlicher wird sie durch die Beobachtung, daß die Reaktion nur in Eisessiglösung, nicht aber in indifferenten Lösungsmitteln, wie Toluol oder Xylol, erfolgt. Es spielen hierbei offenbar hydrolytische Prozesse eine Rolle, das Dibromid wird vielleicht unter dem Einfluß des Wassers in Methyl-diketocumaran und Bromwasserstoff gespalten, und dieser bewirkt dann die Kondensation. Schwieriger erklärt sich die Bildung der indigoïden Verbindung aus dem Monobromcumaranon beim Kochen seiner Eisessiglösung. Vielleicht bilden sich aus zwei Molekülen der Monobromverbindung je ein Molekül Dibrommethylcumaranon und Methylcumaranon, die dann in der eben angedeuteten Weise mit einander reagieren. Merkwürdig bleibt es auf alle Fälle, daß bei keiner dieser Reaktionen der symmetrische »Sauerstoff-Indigo« entsteht.

Wir haben auch noch gemischte indigoïde Verbindungen dargestellt, indem wir das 4-Methyl-diketocumaran mit Oxy-thio-

naphthen kondensierten; es entstand der rote 2-[4-Methyl-cumaran]-1-thionaphthen-indigo (VII).



Aus Dibromoxythionaphthen und 5-Methylcumaranon hofften wir zu dem entsprechenden symmetrischen 1-Methyl-cumaran-1-thionaphthen-indigo zu gelangen. Überraschender Weise erhielten wir aber wieder die unsymmetrische Verbindung VII. Ihre Entstehung, die immer auffallend bleibt, läßt sich so erklären, daß Dibromoxythionaphthen und Methylcumaranon sich teilweise in Oxythionaphthen und Dibrommethylcumaranon umsetzen; dieses wird hydrolytisch in Diketomethylcumaranon und Bromwasserstoff zerlegt, der alsdann die Kondensation bewirkt.

Mit Isatin tritt das 4-Methyl-cumaranon zum 1-[4-Methyl-cumaran]-2-indol-indigo¹⁾ (VIII) zusammen.

Die von uns dargestellten indigoiden Verbindungen, die einen Cumaranon-Rest enthalten, scheinen nach vorläufigen Versuchen keine Küpenfarbstoffe zu sein.

Experimenteller Teil.

I. Verbindung $C_{18}H_{14}O_4$.

5 g 5-Methyl-2-oxy- ω -chlor-acetophenon wurden mit einer aus 2 g Natrium dargestellten 5-prozentigen Natriumalkoholat-Lösung $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht, die dunkelrote Lösung mit Wasser versetzt, eventuell filtriert und dann angesäuert. Das bräunlichgelb ausfallende Reaktionsprodukt wird abgesaugt, auf Ton getrocknet und dann mit wenig Aceton verrieben. In Lösung gehen amorphe Produkte und eine intensiv gelb gefärbte, krystalline Verbindung bleibt zurück. Diese krystallisiert aus Benzol in kleinen, gelben Nadelchen, die bei 205° zusammensintern und bei 215° unter Zersetzungerscheinungen schmelzen. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln ist sie schwer löslich, nur in den hochsiedenden löst sie sich etwas leichter, erleidet dabei aber Zersetzung.

0.1462 g Sbst.: 0.3920 g CO_2 , 0.0624 g H_2O . — 0.1546 g Sbst.: 0.4177 g CO_2 , 0.0667 g H_2O .

$C_{18}H_{14}O_4$. Ber. C 73.45, H 4.79.
Gef. > 73.20, 73.70, > 4.77, 4.80.

¹⁾ Entspricht dem Gallorubin, diese Berichte **37**, 827 [1904].

Konzentrierte Schwefelsäure löst die Verbindung mit roter Farbe, kaltes, starkes, wäßriges Alkali langsam mit gelber Farbe. Beim Erwärmen mit Alkalien tritt Zersetzung ein.

Durch Erhitzen ihrer Eisessig- oder Xylollösung wird die Verbindung in den 1.2-Bis-[4-methylcumaran]-indigo und einen Körper von der Zusammensetzung $C_{18}H_{14}O_3$ gespalten.

Die Verbindung $C_{18}H_{14}O_4$ entsteht auch, wenn man an Stelle des Chloracetylkresols das 4-Methyl-cumaranon mit Natriumäthylat behandelt, oder wenn man das Keton in fein verteilter Form mit stark verdünnten, wäßrigen Alkalien längere Zeit stehen läßt. Die Ausbeute ist in diesem Fall eine schlechte. Wir haben den Körper auch in ziemlich beträchtlicher Menge aus den schmierigen Produkten gewinnen können, die bei der Selbstzersetzung des nicht gereinigten Methylcumaranon sich bilden (vergl. die vorhergehende Abhandlung). Die Isolierung geschieht in all diesen Fällen durch Anreiben mit wenig kaltem Aceton, in dem sich die Beimengungen leicht lösen.

II. Verbindung $C_{18}H_{14}O_3$.

Kocht man eine Eisessiglösung der vorher beschriebenen Verbindung mehrere Stunden, so färbt sich die anfangs gelbe Lösung rot, und aus der siedenden Lösung fallen nach und nach gelbe, flache Kryställchen aus. Nimmt deren Menge nicht mehr zu, dann filtriert man sie ab und wäscht mit heißem Eisessig nach. Aus dem Filtrat krystallisiert der 1.2-Bis-[4-methyl-cumaran]-indigo in orange-farbenen Nadeln. Die gelbe Verbindung ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln, selbst in Nitrobenzol sehr schwer löslich; wir glauben darum, daß sie ein Polymeres von $C_{18}H_{14}O_3$ ist. Zur Reinigung wurde sie mehreremal mit Eisessig ausgekocht.

0.1719 g Sbst.: 0.4906 g CO_2 , 0.0730 g H_2O . — 0.1827 g Sbst.: 0.5188 g CO_2 , 0.0780 g H_2O .

$C_{18}H_{14}O_3$. Ber. C 77.77, H 5.07.
Gef. » 77.84, 77.45, » 4.80, 4.77.

Von kalter, konzentrierter Schwefelsäure und von kochender Natronlauge wird die Verbindung kaum angegriffen. In alkoholischem Kali löst sie sich beim Erwärmen mit gelber Farbe und wird mit Säuren aus dieser Lösung wieder zurückgewonnen.

III. Sauerstoff-Isologe des Dimethyl-indirubins.

1. 1.2-Bis-[4-methylcumaran]-indigo (Formel II, S. 4287).

Gleiche Gewichtsmengen 4-Methyl-cumaranon und 5-Methyl-2-oxy-benzoylameisensäure werden in der doppelten Menge Eisessig gelöst und noch warm mit der zehnfachen Gewichtsmenge kon-

zentrierter Schwefelsäure versetzt. Die Lösung färbt sich unter starker Wärmeentwicklung braun. Nach dem Erkalten gießt man in Wasser, kocht den gelbbraunen Niederschlag mit wenig Eisessig auf, filtriert und krystallisiert dann aus Eisessig und zur völligen Reinigung aus Xylol um.

Orangefarbene Nadeln, die bei 240° zu sintern beginnen und bei 264° scharf durchschmelzen. Beim Erhitzen im Vakuum sublimieren sie, ohne dabei Zersetzung zu erleiden.

0.1651 g Sbst.: 0.4500 g CO₂, 0.0625 g H₂O. — 0.1435 g Sbst.: 0.3872 g CO₂, 0.0534 g H₂O.

C₁₈H₁₂O₄. Ber. C 73.95, H 4.14.
Gef. » 74.33, 73.59, » 4.24, 4.15.

In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die indigoide Verbindung mit braunroter Farbe, auf Zusatz von Wasser fällt sie unverändert wieder aus.

Von wäßrigen Alkalien wird sie in der Kälte kaum angegriffen, beim Erwärmen tritt dagegen, wenn auch nur sehr langsam, unter Braunfärbung teilweise Lösung ein. In alkoholischem Kali löst sie sich beim Erhitzen leicht. Die Lösung ist blauviolett gefärbt, erstarrt aber bald zu einem Krystallbrei kleiner Kryställchen, die prachtvollen, grünlich-goldenen Oberflächenglanz zeigen. Fein zerrieben sind sie blauviolett. In Äthylalkohol ist das Salz fast unlöslich, in Methylalkohol hingegen merkwürdigerweise ganz leicht löslich. Von Wasser wird es mit braunroter Farbe aufgenommen, die Lösung reagiert stark alkalisch; beim Verdunsten des Wassers scheidet sich aus ihr ein gelbes Kaliumsalz aus, wahrscheinlich ein Monokaliumsalz. Auf Zusatz von Säure zur braunroten Lösung erhält man eine gelblich gefärbte, krystalline Substanz, die ausgeprägten Säurecharakter hat und in Wasser löslich ist. Diese Säure gibt mit Alkali das blaue Salz zurück. Aus Benzol läßt sie sich umkrystallisieren, ebenso aus Methylalkohol. Dabei findet aber bereits teilweise Rückverwandlung in die indigoide Verbindung statt. Rasch erfolgt diese, wenn man zur alkoholischen Lösung einige Tropfen Salzsäure gibt. Die Säure und ihre Salze sind bis jetzt nur flüchtig untersucht, wir werden uns aber noch eingehend damit beschäftigen.

b) Wie wir im allgemeinen Teil bereits auseinandersetzen, entsteht der 1.2-Bis-methylcumaran-indigo auch aus 4-Methyl-cumaranon durch Kombination mit 4-Methyl-dibrom- oder 4-Methyl-dichlor-cumaranon.

Molekulare Mengen der Dibromverbindung und des Cumaranon werden in Eisessiglösung mehrere Stunden gekocht. Schon während des Siedens scheiden sich Krystalle aus, und beim Erkalten erstarrt

das Ganze zu einem Krystallbrei, den man absaugt und aus Eisessig umkrystallisiert. Das orangefarbene Reaktionsprodukt ist identisch mit dem oben beschriebenen 1.2-Bis-[4-methyl-cumaran]-indigo. Ausbeute bis zu 40% der Theorie.

c) Kocht man eine Eisessiglösung des Monobrom-4-methyl-cumaranons mehrere Stunden, so färbt sich die Lösung allmählich dunkel, und es entweichen Ströme von Bromwasserstoff. Die beim Erkalten sich ausscheidenden orangefarbenen Nadeln sind identisch mit der oben beschriebenen indigoiden Verbindung. Die Ausbeute ist wechselnd, steigt aber selten über 20% der Theorie.

2. 1.2-Bis-[5-methyl-cumaran]-indigo (V).

Wird aus 5-Methyl-cumaranon und 4-Methyl-2-oxy-benzoylameisensäure in ähnlicher Weise wie die vorher beschriebene isomere Verbindung gewonnen. Krystallisiert aus Eisessig in orangefarbenen Nadeln von gelbstichigerer Nuance wie die vorigen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 279°, bei 235° tritt aber bereits wieder Sintern ein. Auch die durch Sublimation im Vakuum erhaltenen prachtvollen Krystalle zeigen genau dieselben Erscheinungen beim Schmelzen. In Benzol und Alkohol sehr schwer löslich, etwas mehr in Eisessig und noch leichter in Xylol. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit violetter Farbe.

0.1504 g Sbst.: 0.4072 g CO₂, 0.0558 g H₂O.

C₁₈H₁₂O₄. Ber. C 73.95, H 4.14.

Gef. » 73.84, » 4.15.

3. 1-[4-Methyl-cumaran]-2-[5-methyl-cumaran]-indigo (III).

Durch Kondensation von 4-Methyl-cumaranon mit 5-Methyl-2-oxy-benzoylameisensäure in der oben beschriebenen Weise. Aus Xylol orangegefärbte Nadeln von ähnlicher Nuance, wie sie das zuerst beschriebene Isomere zeigt. Auch die Löslichkeitsverhältnisse sind die gleichen wie dort. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit violetter Farbe.

Die Verbindung schmilzt bei 286°, beginnt aber bei 250° bereits zu sintern.

0.1464 g Sbst.: 0.3952 g CO₂, 0.0557 g H₂O.

C₁₈H₁₂O₄. Ber. C 73.95, H 4.14.

Gef. » 73.62, » 4.26.

4. 1-[5-Methyl-cumaran]-2-[4-methyl-cumaran]-indigo (IV).

Wie die vorigen aus 5-Methyl-cumaranon und 5-Methyl-2-oxy-benzoylameisensäure gewonnen.

Aus Xylol orangerote derbe Nadelchen, die bei 250° zu sintern beginnen und bei 258° schmelzen. Sublimiert im Vakuum in kleinen

derben, hellrot erscheinenden Kryställchen. Löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit braunvioletter Farbe.

0.2013 g Subst.: 0.5454 g CO₂, 0.0752 g H₂O.

C₁₈H₁₂O₄. Ber. C 73.95, H 4.14.

Gef. » 73.90, » 4.18.

Ein Gemisch dieser indigoiden Verbindung mit der vorher beschriebenen schmilzt bereits bei 230°.

IV. Gemischte indigoide Verbindungen.

1. 1-Thionaphthen-2-[4-methyl-cumaran]-indigo (VII).

a) 3 g Oxy-thionaphthen-carbonsäure werden vorsichtig erhitzt, bis die Kohlendioxyd-Abspaltung beendet ist. Dann versetzt man mit 2.6 g 5-Methyl-2-oxy-benzoylameisensäure, löst in 20 ccm Eisessig und setzt zur warmen Lösung 15 ccm reine konzentrierte Schwefelsäure.

Die Flüssigkeit erstarrt zu einem Brei feiner Nadeln, die man nach dem Erkalten absaugt, mit Eisessig mehrmals nachwäscht und dann aus Xylol umkrystallisiert.

Leuchtend rot gefärbte Nadeln, die bei 250° sintern und bei 257° schmelzen. Nur in hochsiedenden Lösungsmitteln einigermaßen löslich.

0.2485 g Subst.: 0.6294 g CO₂, 0.0817 g H₂O. — 0.1404 g Subst.: 0.1140 g BaSO₄.

C₁₇H₁₀O₃S. Ber. C 69.36, H 3.43, S 10.88.

Gef. » 69.08, » 3.67, » 11.15.

Die gemischte indigoide Verbindung ist gegen wäßrige Alkalien wieder sehr beständig; von alkoholischem Kali wird sie dagegen gelöst, es scheidet sich aber, im Gegensatz zu den Sauerstoff-Isologen, kein schwer lösliches Salz ab. Sie sublimiert im Vakuum. Von konzentrierter Schwefelsäure wird sie mit olivgrüner Farbe aufgenommen. Wasser fällt aus dieser Lösung die unveränderte Verbindung wieder aus.

b) Die gleiche indigoide Verbindung entsteht in Ausbeuten bis zu 60 % der Theorie, wenn man äquimolekulare Mengen Dibrom-oxythionaphthen und 4-Methyl-cumaranon in Eisessiglösung etwa 1½ Stunden kocht. Es entweichen Bromwasserstoffdämpfe, und die Lösung färbt sich dunkelrot. Beim Erkalten erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei. Man reinigt das Reaktionsprodukt in der oben beschriebenen Weise. Es schmilzt bei 257°. Mischt man es mit der unter a) bereiteten Substanz, so sinkt der Schmelzpunkt nicht. Auch das Verhalten gegen konzentrierte Schwefelsäure und vor allem gegen wäßriges

und alkoholisches Kali läßt die Identität mit der nach a) dargestellten Verbindung erkennen.

2. 1-[4-Methyl-cumaran]-2-indol-indigo (VIII).

Eine Lösung von 3 g Isatin und 3 g 4-Methyl-cumaranon in 25 ccm Eisessig wird noch warm mit 6 ccm konzentrierter Schwefelsäure versetzt, dann langsam erkalten gelassen und in Wasser gegossen. Das anfangs sich harzig ausscheidende Produkt wird nach kurzer Zeit krystallinisch. Es wird mit wenig Eisessig aufgeköcht, nach dem Erkalten scharf abgesaugt und dann aus Eisessig umkrystallisiert. Prachtvoll dunkelrote Nadeln, die bei 286° schmelzen, aber bereits bei 250° zu sintern beginnen. Die Verbindung hält hartnäckig Eisessig fest. Trocknet man sie bei 120° bis zur Konstanz, so enthalten zwei Moleküle des indigoiden Körpers genau ein Molekül Essigsäure. Auch beim Umkrystallisieren aus Xylol wird die Essigsäure nicht abgegeben. Erst bei längerem Erhitzen auf 200° erhält man die Substanz essigsäurefrei. Sie ist dann braunrot gefärbt, nimmt beim Umkrystallisieren aus Eisessig aber wieder die dunkelrote Farbe an.

0.1977 g Sbst.: 0.5062 g CO₂, 0.0700 g H₂O. — 0.1616 g Sbst.: 0.4180 g CO₂, 0.0520 g H₂O. — 0.2237 g Sbst.: 9.5 ccm N (10°, 741 mm).

(C₁₇H₁₁O₃N)₂ · C₂H₄O₂. Ber. C 70.33, H 4.08, N 4.57.
Gef. » 69.83, 70.55, » 4.01, 3.59, » 4.95.

Von kalten wäßrigen Alkalien wird die Verbindung nicht gelöst, von alkoholischem Kali dagegen sehr leicht. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit rotbrauner Farbe.

668. O. Hinsberg: Zur Konstitution der Disulfoxyde. II.

(Eingegangen am 30. November 1908.)

In einer unlängst erschienenen Abhandlung¹⁾ kam ich bei Gelegenheit des Studiums der Einwirkung von Hydroperoxyd auf organische Disulfide zu dem Schlusse, daß den entstehenden Oxydationsprodukten, den Disulfoxyden, die symmetrische Formel R. SO. SO. R

¹⁾ Diese Berichte **41**, 2836 [1908]. Berichtigend sei bemerkt, daß sich nach Löwig, Weidmann und Kopp, Ann. d. Chem. **35**, 343 [1840], sowie Märker, Ann. d. Chem. **136**, 75 [1865] Disulfide auch durch Behandeln mit Salpetersäure in Disulfoxyde überführen lassen. Die Hydroperoxyd-Methode scheint aber den Vorzug allgemeiner Anwendbarkeit und größerer Bequemlichkeit zu haben.