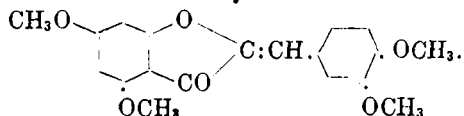


Lösung in konzentrierter Schwefelsäure blutrot.

$C_{19}H_{18}O_6$. Ber. C 66.63, H 5.27.
Gef. » 66.79, » 5.38.

1.3.3'.4'-Tetramethoxy-benzalcumaranon,



Aus Alkohol feine, gelbe Nadelchen, die bei 175° schmelzen.

$C_{19}H_{18}O_6$. Ber. C 66.63, H 5.57.
Gef. • 66.30, » 5.25.

Das 1.3.3'.4'-Tetramethoxy-benzalcumaranon färbt sich beim Betupfen mit konzentrierter Schwefelsäure orange, die Lösung erscheint blutrot.

Bern, Universitätslaboratorium.

311. P. Friedländer und Erw. Schwenk: Über die Zersetzung von Indigblau und Indigrot durch Alkalien.

[Vorläufige Mitteilung aus dem Chemischen Institut des K. K. Technologischen Gewerbeinstituts in Wien.]

(Eingegangen am 17. Juni 1910; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. F. Ullmann.)

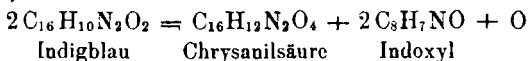
Die Zersetzung des Indigos durch Ätzkali bei höherer Temperatur wurde bekanntlich schon vor 70 Jahren von Fritzsche¹⁾ studiert und die Untersuchung führte zu der folgenschweren Entdeckung des Anilins und der Anthranilsäure. Auffallenderweise ist man seit dieser Zeit auf diese Reaktion kaum wieder zurückgekommen und hat nicht versucht (wenigstens nicht mit Erfolg), näheren Einblick in die Vorgänge der Zersetzung zu gewinnen.

Fritzsche fand, daß Indigo bei ca. 150° von konzentrierter Kalilauge unter völliger Zersetzung mit orangeroter Farbe in Lösung geht, aus der sich beim Verdünnen mit Wasser in Berührung mit Luft wieder etwas Indigo abscheidet. Aus dem Filtrat fallen Säuren als Hauptreaktionsprodukt die sogenannte Chrysanilsäure, deren Zusammensetzung jedoch aus den Analysen von Fritzsche nicht mit Sicherheit hervorgeht. Beim Erwärmen mit Säuren liefert sie eine schwarzblaue Substanz und Anthranilsäure. Letztere kann als

¹⁾ Ann. d. Chem. 39, 79 [1841].

Kaliumsalz auch aus der Kalischmelze isoliert werden und ihre Menge nimmt zu, wenn man bei der Zersetzung Oxydationsmittel (KClO_3 usw.) zusetzt (Liebig).

Sehr viel später wiesen K. Heumann und F. Bachofen¹⁾ nach, daß der Indigo liefernde Bestandteil der Kalischmelze nicht, wie früher angenommen, Indigweiß, sondern Indoxyl sei und schließlich formulierte W. Henschel²⁾ den Zersetzungsvorgang (unter der ganz willkürlichen Annahme der Zusammensetzung der Chrysanilsäure als $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_4$)

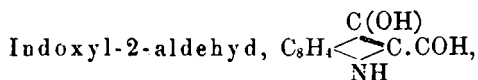


Eine Wiederholung der Versuche von Fritzsche ergab jedoch sofort die Unmöglichkeit dieser Gleichung. Die Menge des in der Schmelze enthaltenen Indoxyls ist bei vorsichtigem Arbeiten sehr viel geringer, als die Gleichung erfordert (5—10 % des angewandten Indigblaus), und hängt stark von der Temperatur und Dauer der Einwirkung ab. Das Indoxyl ist ein sekundäres Zersetzungsprodukt.

Aber auch die Chrysanilsäure ist kein primäres Zersetzungsprodukt des Indigos, was sich eigentlich schon aus den Angaben von Fritzsche vermuten ließ. Versetzt man die stark verdünnte, mit Luft geschüttelte und vom Indigblau filtrierte, grünlichgelbe Kalischmelze mit Mineralsäuren, so erfordert die völlige Abscheidung der in Wasser fast unlöslichen Chrysanilsäure in der Kälte einige Sekunden. Sie entsteht erst durch die kondensierende Wirkung der Säure aus primär gebildeter Anthranilsäure und einer zweiten, sehr reaktionsfähigen Verbindung, deren Alkalisalze sich hinsichtlich Löslichkeit von denen der Anthranilsäure nicht so sehr unterscheiden, daß eine Isolierung durchführbar wäre. Eine fast vollständige Trennung beider Verbindungen gelingt aber, wenn man die sehr verdünnte, von Indoxyl befreite Lösung der Schmelze in der Kälte unter kräftigem Schütteln in verdünnte Salzsäure gießt, die mit Äther überschichtet ist. Hierdurch läßt sich die Bildung der Chrysanilsäure fast vollständig vermeiden; Anthranilsäure geht in die saure, wäßrige Lösung, und die zweite Komponente der Chrysanilsäure kann dem mit Wasser und verdünnter Salzsäure gewaschenen Äther durch Schütteln mit wenig 40-prozentiger Natronlauge als grünlich gelbes, in Natronlauge schwer lösliches Salz entzogen werden. Aus der wäßrigen Lösung desselben scheiden sich beim Neutralisieren schwach gelblich gefärbte Nadelchen einer Verbindung ab, die nach Zusammensetzung und Eigenschaften als

¹⁾ Diese Berichte **26**, 225 [1893].

²⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] **60**, 577 [1900].



aufzufassen ist. Er zeigt eine Reihe der typischen Aldehyd-Reaktionen, läßt sich leicht zu Indigblau oxydieren und vereinigt sich bei Gegenwart von Säuren mit Anthranilsäure zu gleichen Molekülen glatt zu Chrysanilsäure, welcher die Formel $C_{16}H_{12}N_2O_3$ und die Konstitution $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{COOH} \quad \text{C(OH)} \\ \text{N:CH.C} \\ \text{NH} \end{array} C_6H_4$ zukommt. Verdünnte Mineral-

säure verwandeln in der Wärme sowohl den reinen Aldehyd, wie (nach vorangegangener Hydrolyse) auch die Chrysanilsäure in einen schwarzblauen, schön krystallisierenden Körper.

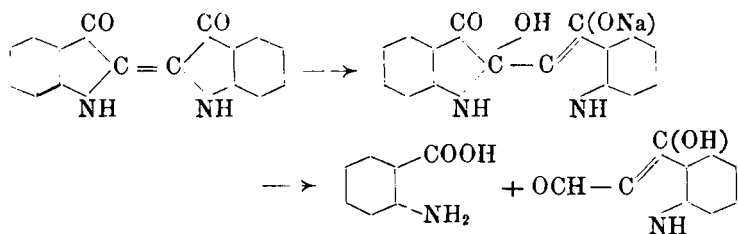
Aus warmem Wasser oder aus Chloroform + Ligroin wurde der Aldehyd in glänzenden Nadeln erhalten, die sich bei ca. 160° zersetzen und bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

0.1256 g Sbst.: 0.3081 g CO_2 , 0.0465 g H_2O . — 0.1598 g Sbst.: 12.9 ccm N (17° , 742 mm).

$C_9H_7NO_2$. Ber. C 67.09, H 4.35, N 9.04.

Gef. » 66.90, » 4.15, » 9.09.

Die Aufspaltung des Indigblaus durch Kalilauge erfolgt hiernach in derselben Weise, wie es durch die Untersuchungen des einen von uns¹⁾ bei verschiedenen indigoiden Farbstoffen festgestellt werden konnte:



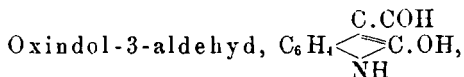
Anscheinend ganz abweichend verläuft die Einwirkung konzentrierter Alkalien auf Indigrot (Indirubin). Dieser Farbstoff verwandelt sich beim Erhitzen mit konzentrierter, wäßriger Natronlauge auf 150° glatt in ein krystallinisches, auch in reinem Wasser sehr schwer lösliches Natriumsalz von der Zusammensetzung $C_{16}H_{11}N_2O_3Na$, aus dem Säuren eine in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer lösliche Verbindung $C_{16}H_{12}N_2O_3$ frei machen, die aus Nitrobenzol in langen, glänzenden, gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt über 295° krystallisiert. Die Analyse ergab:

¹⁾ Diese Berichte **41**, 1035 [1908].

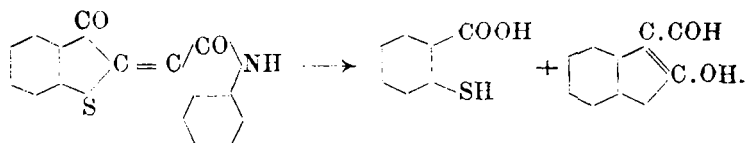
0.1151 g Sbst.: 0.2896 g CO₂, 0.0414 g H₂O. — 0.1570 g Sbst.: 13.2 ccm N (16°, 740 mm).

C₁₆H₁₂N₂O₃. Ber. C 68.52, H 4.32, N 10.03.
Gef. » 68.63, » 4.03, » 9.49.

Die Konstitution der Verbindung geht aus ihrer Zersetzung durch Säuren und aus ihrer Synthese hervor. Widerstandsfähig gegen verdünnte, kochende Mineralsäuren, wird sie beim Erhitzen auf 150° unter Kohlensäure-Abspaltung vollständig zersetzt in 1 Mol. Anilin und Oxindol, jedoch ist die Ausbeute an letzterem keine besonders gute. Einen klareren Einblick in die Spaltungsvorgänge gewährt das Verhalten des dem Indirubin analog zusammengesetzten Thioindigoscharlachs R von Kalle & Co. (2-Thionaphthen-3-indolindigo¹⁾) gegen Alkalien. Dieser schöne Farbstoff zerfällt hierbei glatt in Thiosalicylsäure und



die sich z. B. auf Grund der verschiedenen Löslichkeit ihrer Natriumsalze leicht von einander trennen lassen:



Die Verbindung, die wesentlich beständiger ist als der isomere Indoxylaldehyd und gleichfalls verschiedene typische Aldehydreaktionen zeigt, krystallisiert aus verdünntem Alkohol in schwach gelblichen Nadeln vom Schmp. 213°.

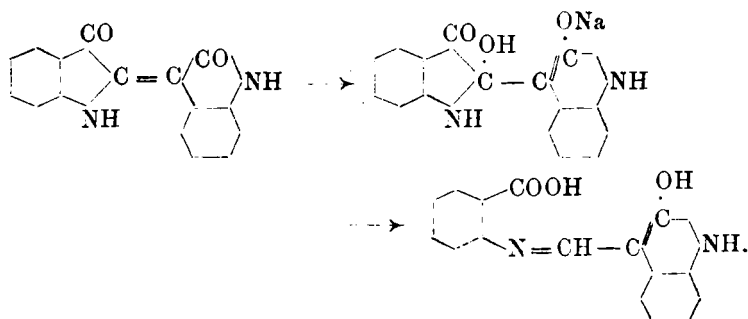
0.1181 g Sbst.: 0.2914 g CO₂, 0.0490 g H₂O. — 0.1459 g Sbst.: 11.7 ccm N (19°, 747 mm).

C₉H₇NO₂. Ber. C 67.09, H 4.35, N 8.65.
Gef. » 67.27, » 4.65, » 9.04.

Mit Anthranilsäure vereinigt sich der Aldehyd leicht und glatt zu einem beständigen Azomethin, das sich als identisch mit der Verbindung aus Indirubin erwies. Wir formulieren die Veränderung des

¹⁾ Kalle & Co., D. R.-P. 182260. — A. Bezdik und P. Friedländer Monatsh. f. Chem. 29, 375.

selben durch Alkali daher nach einem ganz ähnlichen Schema wie beim Indigblau:



Durch die vorstehend skizzierten Spaltungsreaktionen, über die wir an anderer Stelle ausführlicher berichten werden, sind die beiden Oxyindol-aldehyde leicht zugänglich geworden. Wir haben mit ihnen bereits eine Reihe interessanter Umsetzungen ausführen können und möchten uns das Gebiet für einige Zeit reservieren.

312. Carl Bülow und Karl Haas: Zur Kenntnis der Heterohydroxylsäuren.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 20. Juni 1910.)

Als »Heterohydroxylsäuren« hat Bülow Substanzen beschrieben, die entstehen, wenn man *N*-1-Amido-3,4-triazol und ähnlich zusammengesetzte Verbindungen mit 1,3-Ketocarbonsäureestern kondensiert¹⁾.

Die am Kohlenstoff 4 des heterokondensierten, heterocyclischen Doppel-Kernes hängende Hydroxylgruppe verleiht dem Molekül stark sauren Charakter; denn es lassen sich die Repräsentanten der erschlossenen Körperklasse ungemein scharf mit $\frac{1}{10}$ -*n*. Alkalilauge titrieren, bilden also neutral reagierende Salzlösungen.

Diese auffallende Tatsache mußte uns Anlaß geben, das chemische Verhalten der neuen Säuregruppe zu erforschen, um zu sehen, inwieweit es mit den bekannten Eigenschaften der gleichartig reagierenden Carbonsäuren übereinstimmt.

¹⁾ Bülow, diese Berichte **42**, 2594, 4435 [1909]; Bülow und Haas, diese Berichte **42**, 4642 [1909]; **43**, 379 [1910].