

### 13. K. Fries und A. Hasselbach: Über Oxindigo<sup>1)</sup>.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Marburg.]

(Eingegangen am 27. Dezember 1910.)

Es ist bisher nicht gelungen, 2-Cumaranon durch alkalische Oxydation, ähnlich dem Indoxyl und dem Oxy-thionaphthen, in eine symmetrische indigoide Verbindung, den Oxindigo, überzuführen<sup>2)</sup>. Auch die Bemühungen, ausgehend von Halogenderivaten des Cumaranons zum Oxindigo zu gelangen, nach Verfahren, die P. Friedländer in der Reihe des Oxy-thionaphthens erfolgreich benutzte, führten nicht zum Ziel<sup>3)</sup>. Wir haben jetzt versucht, die Methode von Sandmeyer, nach der sich Indigo aus Isatin-anilid mit Schwefelammonium gewinnen läßt, und die sich auch zur Darstellung von Thioindigo eignet, wenn man das Isatin-anilid durch Thionaphthenchinon-anil ersetzt, in der Sauerstoffreihe zu verwerten. Als Anil verwandten wir das Diketocumaran-1- $[p$ -dimethylamido-anil] (I), das wir mit Hilfe des Ehrlich-Sachsschen Verfahrens aus Cumaranon und Nitroso-dimethylanilin in der gleichen Weise erhielten, wie Pummerer<sup>4)</sup> die entsprechenden Anile des Isatins und des Thionaphthenchinons.

Weder durch Schwefelammonium, noch durch Schwefelwasserstoff läßt sich aber aus dem Anil das Sauerstoffisologe des Indigos darstellen. Unter geeigneten Bedingungen erhält man dagegen ein charakteristisches, schwefelhaltiges Einwirkungsprodukt, das den stickstoffhaltigen Rest noch enthält. Es soll erst später beschrieben werden.

Für die Gewinnung des Oxindigos kommt nun noch die Umsetzung von Cumaranon mit dem Anil I in Betracht, ein Verfahren, das sich bei dem Schwefel- und dem Stickstoffisologen des Anils bezw. des Cumaranons zur Darstellung einfacher und gemischter indigoide Verbindungen ausgezeichnet bewährt hat<sup>5)</sup>. Das Cumarandion-

<sup>1)</sup> So nennen wir nach einem Vorschlag von R. Stoermer (B. **42**, 199 [1909]) das Sauerstoffisologe des Indigos.

<sup>2)</sup> Vergleiche hierzu: Friedländer u. Neudörfer, B. **30**, 1077 [1897]; A. Felix u. P. Friedländer, M. **31**, 65 [1910]; R. Stoermer u. Bartsch, B. **33**, 3180 [1900]; R. Stoermer, B. **42**, 199 [1909]; Fries u. Finck, B. **41**, 4284 [1908]; Fries u. Pfaffendorf, B. **43**, 212 [1910] und die vorige Mitteilung.

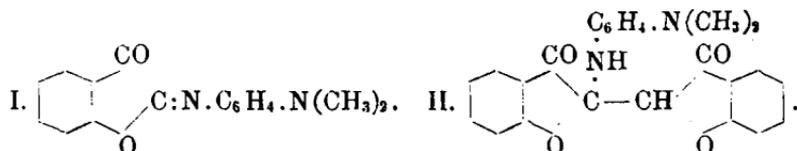
<sup>3)</sup> Fries u. Finck, loc. cit.; A. Felix u. P. Friedländer, loc. cit.

<sup>4)</sup> R. Pummerer u. M. Goettler, B. **42**, 4269 [1909]; R. Pummerer, B. **43**, 1370 [1910].

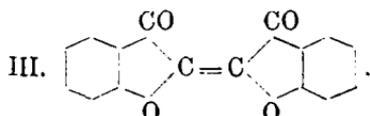
<sup>5)</sup> Vergl. z. B. P. Friedländer, M. **29**, 362 [1908]; A. Felix u. P. Friedländer, loc. cit.

anil nimmt wieder eine Ausnahmestellung ein, es bildet mit Cumaranon keine indigoide Verbindung<sup>1)</sup>, wie man auch die Bedingungen wählen mag.

Einwirkung findet aber statt, und unter Umständen läßt sich ein stickstoffhaltiges Reaktionsprodukt erhalten. Es ist in verdünnten Alkalien leicht löslich und wird aus diesen Lösungen beim Ansäuern wieder unverändert abgeschieden. Der Analyse zufolge ist es durch Zusammentritt von je einem Molekül Anil und Cumaranon entstanden. In welcher Weise die Verknüpfung der beiden Moleküle erfolgt, darüber dürfte kaum ein Zweifel sein; die reaktionsfähige Methylengruppe des Cumaranons addiert sich in bekannter Weise an die Kohlenstoff-Stickstoff-Doppelbindung des Anils. Der Verbindung  $C_{24}H_{20}O_4N_2$  geben wir darum die Formel II, die auch ihrem Verhalten entspricht.



Mit starken Säuren erleidet das Additionsprodukt eine Spaltung in Amino-dimethylanilin einerseits und eine Verbindung  $C_{16}H_8O_4$  andererseits, die mit Chromsäure oxydiert Cumarandion gibt und die nach Zusammensetzung und Bildung nur der Oxindigo (III) sein kann.



Der Oxindigo ist wie der gewöhnliche Indigo und der Thioindigo durch große Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Vorsichtig erhitzt, sublimiert er unzersetzt, dabei prächtige Krystalle bildend.

Er ist sowohl fest als auch in Lösung intensiv citronengelb gefärbt. Der Ersatz von Schwefel im Thioindigo durch Sauerstoff ist also, wie zu erwarten, mit einer Farberhöhung verknüpft. Gegenüber seinem Schwefel- und seinem Stickstoffisologen ist der Oxindigo gegen Alkalien, namentlich alkoholische, auffällig unbeständig; er geht damit ziemlich leicht in Lösung und erleidet dabei anscheinend weitgehende Zersetzung. Das ist wohl auch mit der Hauptgrund dafür, weshalb alle Versuche, Cumaranon in alkalischer Lösung zu Oxindigo zu oxydieren, bisher scheiterten.

<sup>1)</sup> Auch nicht mit Oxythionaphthen.

## Experimenteller Teil.

Cumarandion-1-*[p*-dimethylamido-anil] (I).

Eine Lösung von 1 Tl. Nitroso-dimethylanilin in 15 Tln. Alkohol, die auf 3° abgekühlt ist, wird mit 1 Tl. doppeltnormaler Natronlauge und dann weiter unter tüchtigem Rühren mit einer Lösung von 1 Tl. 2-Cumaranon in 8 Tln. Alkohol versetzt. Nach etwa ¼ Stunde verdünnt man mit 5 Tln. Wasser. Das Anil scheidet sich krystallinisch ab. Wird es zur Reinigung aus Benzol umkrystallisiert, dann erhält man große prismatische Krystalle mit blauschwarzem Oberflächenglanz, während aus Alkohol dunkelbraun glänzende Nadeln fallen. Schmp. 185°. Schwer löslich in Benzin und in Äther, etwas mehr in Alkohol, noch leichter in Benzol, leicht in Eisessig.

0.3286 g Sbst.: 0.8698 g CO<sub>2</sub>, 0.1620 g H<sub>2</sub>O. — 0.2500 g Sbst.: 22.7 ccm N (14°, 754 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 72.13, H 5.30, N 10.55.

Gef. » 72.19, » 5.51, » 10.56.

Das Anil wird von wäßrigen Alkalien nicht verändert. Konzentrierte Schwefelsäure löst es mit gelber Farbe, mit Wasser wird aus dieser Lösung das Anil nicht wieder gefällt. Es erleidet eine Spaltung in *p*-Amido-dimethylanilin und in Cumarandion, das aber durch Wasseraufnahme gleich weiter in die *o*-Oxybenzoyl-ameisensäure verwandelt wird. Andere starke Säuren wirken genau so.

Verbindung C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub> (II).

1 Tl. des vorher beschriebenen Anils wird in 10 Tln. Xylol gelöst und mit einer Lösung von 0.6 Tl. 2-Cumaranon in 3 Tln. Xylol gemischt. Das Ganze kocht man 3 Stunden und läßt dann 24 Std. stehen. Es scheiden sich schwarze, warzenartige Gebilde ab, die mit etwas Harz durchsetzt sind. Zur Reinigung des Reaktionsproduktes verfährt man so, daß man einmal aus Alkohol umkrystallisiert oder in Benzol löst und mit Benzin fällt; die Krystalle werden dann fein gepulvert und die Verbindung C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> durch Ausziehen mit verdünnter Natronlauge von anderen Produkten getrennt. Nach dem Fällen mit verdünnter Essigsäure wird der braunrote Niederschlag nochmals aus Benzol-Benzin umkrystallisiert. Bronzeglänzende, lange, flache Prismen, die bei 203° unter vollständiger Zersetzung schmelzen, bei 190° aber bereits zu sintern beginnen. In Benzin und in Äther sehr schwer löslich, auch in Alkohol noch ziemlich schwer, viel leichter in Benzol, leicht in Eisessig. Wäßrige Alkalien lösen leicht

mit rötlichbrauner Farbe, Soda löst nicht. Ausbeute etwa 30 % der Theorie, auf das Anil berechnet<sup>1)</sup>.

0.1345 g Sbst.: 0.3522 g CO<sub>2</sub>, 0.0640 g H<sub>2</sub>O. — 0.1532 g Sbst.: 9.3 ccm N (13.5°, 754 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 71.96, H 5.04, N 7.02.

Gef. » 71.42, » 5.32, » 7.08.

Konzentrierte Schwefelsäure nimmt die Verbindung mit rötlichgelber Farbe auf. Zusatz von wenig Wasser verändert die Farbe der Lösung: sie wird rotstichiger, und auf weitere Wasserzugabe fällt eine hellgelbe Verbindung aus, der Oxindigo. In der sauren Lösung läßt sich das *p*-Amino-dimethylanilin leicht mittels der Methylenblau-Reaktion nachweisen. Durch nicht allzu verdünnte Salzsäure wird die gleiche Spaltung hervorgerufen.

### 1.1-Bis-cumaron-indigo<sup>2)</sup> (Oxindigo) (III).

Zur Gewinnung des Oxindigos aus der eben beschriebenen Verbindung suspendiert man dieselbe in wenig Eisessig und gibt dann tropfenweise konzentrierte Salzsäure hinzu, bis eine klare, rötlichgelbe Lösung entstanden ist, aus der sich der Oxindigo alsbald in gelben Kryställchen abscheidet. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig oder aus Xylol erhält man die Verbindung leicht rein in Form länglicher, prismatischer Krystalle. Der Oxindigo ist intensiv citronengelb gefärbt. In den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln löst er sich sehr schwer, bis auf Eisessig und Xylol, die ihn leichter aufnehmen. Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt er eine gelblichrote Lösung, aus der ihn Wasser wieder unverändert fällt. Im Röhrchen erhitzt, beginnt er bei 250° zu sintern und schmilzt bei 272°. Erhitzt man ihn dagegen vorsichtig zwischen zwei Uhrgläsern, dann sublimiert er und scheidet sich aus dem gelben Dampf in schönen, gelben Krystallen aus.

0.1023 g Sbst.: 0.2724 g CO<sub>2</sub>, 0.0288 g H<sub>2</sub>O. — 0.1264 g Sbst.: 0.3373 g CO<sub>2</sub>, 0.0372 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 72.71, H 3.05.

Gef. » 72.62, 72.78, » 3.15, 3.29.

Von wäßriger Natronlauge allein wird der Oxindigo erst bei langem Stehen merklich angegriffen, bei Zusatz von Alkohol dagegen

<sup>1)</sup> Ersetzt man bei der Darstellung Xylol durch höher siedende Lösungsmittel, z. B. Petroleum, dann erhält man kohlige Produkte, in denen sich das Additionsprodukt nicht mehr nachweisen läßt. In Toluollösung verläuft die Reaktion zu langsam. In Eisessiglösung entsteht weder die stickstoffhaltige Verbindung, noch Oxindigo.

<sup>2)</sup> Bezifferung nach M. M. Richter.

geht er bald in Lösung. Die Veränderung, die er hierbei erleidet, scheint eine weitgehende zu sein, denn die rötlich-gelb gefärbte Flüssigkeit gibt beim Ansäuern keine Fällung mehr.

Selbst Sodalaugae bringt den Oxindigo in Lösung, wenn man sie auf seine alkoholische Suspension unter Erwärmen einwirken läßt. Die Flüssigkeit ist jetzt aber bläulich rot gefärbt, und auf Zusatz von Säuren fällt ein orangefarbener Körper aus, der sich bisher nicht in den Oxindigo zurückverwandeln ließ. Ob er zu ihm überhaupt noch in nahen Beziehungen steht, was man eigentlich denken sollte, müssen die weiteren Versuche lehren.

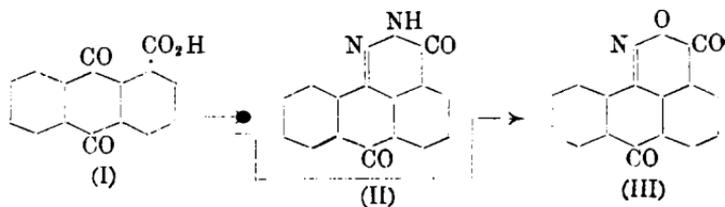
#### 14. Fritz Ullmann und Willem van der Schalk: Über Anthrachinon-carbonsäure.

(Vorläufige Mitteilung)

[Mitt. aus dem Techn.-chem. Institut der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]

(Eingegangen am 29. Dezember 1910.)

Die Anthrachinon- $\alpha$ -carbonsäure (Formel I) bildete ein wertvolles Ausgangsmaterial zum Aufbau neuer, ringförmiger Anthrachinonderivate<sup>1)</sup>. Ihr Chlorid läßt sich z. B. durch Behandeln mit Hydrazinhydrat sehr leicht in die Anhydro-anthrachinonhydrazon-(9)-carbonsäure-(1) (Formel II) verwandeln.



Diese Substanz, welche wohl zweckmäßig, in Analogie mit dem Benzanthron, Pyridazon-anthron<sup>2)</sup> genannt wird, bildet gelbe, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer lösliche Nadeln, die von verdünnter Natronlauge mit orangegelber Farbe aufgenommen werden.

0.1569 g Sbst.: 15.5 ccm N (16°, 754 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (248). Ber. N 11.29. Gef. N 11.57.

<sup>1)</sup> Vergl. die Patentanmeldung U 3856.

<sup>2)</sup> Wir befolgen bei der Benennung dieser Substanzen die Vorschläge von Hrn. Prof. P. Jacobson, dem wir hierfür verbindlichst danken.