

47. D. Vorländer und Johannes von Pfeiffer: Über Diacetyl-indigo.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Halle.]

(Eingegangen am 1. November 1918.)

Der Diacetyl indigo von Liebermann und Dickhuth¹⁾ ist bemerkenswert durch seine prachtvoll rote Farbe, welche entweder durch eine vom Indigo völlig abweichende Konstitution oder bei unveränderter Struktur durch Verschiedenheiten im Sättigungszustande des Stickstoffs — $>NH$ und $>N \cdot COCH_3$ — erklärt werden kann. Wir haben nachgewiesen, daß die Acetyl-Gruppen im Diacetyl-indigo an den Stickstoff gebunden sind; die letztere Erklärung für die auffallende Farbänderung bei der Acetylierung des Indigos gewinnt dadurch an Bedeutung.

Oxydation von N-Acetyl-indoxyl zu Acetyl-anthranilsäure.

Die von Vorländer und Drescher als *N*-Acetyl-indoxyl²⁾ bezeichnete Verbindung (Schmp. 136°) liefert bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat Acetyl-anthranilsäure und ist somit tatsächlich die *N*-Acetylverbindung.

Darstellung von Indoxylsäure: In einem geräumigen Eisen- oder Silbertiegel werden 75 g Natriumhydroxyd bis zum ruhigen Fließen geschmolzen. Wenn die Temperatur nach Entfernung der Flamme auf etwa 350° gesunken ist, gibt man in einer Portion 35 g trockenes neutrales phenyl-glycin-*o*-carbonsaures Natrium unter Umrühren mit einem durch eine Eisenhülle geschützten Thermometer hinzu. Die Temperatur der Schmelze wird 7 Minuten auf 250—260° gehalten. Wenn die Schmelze eine gleichmäßige orange Farbe angenommen hat, hört man auf zu rühren, läßt, um eine poröse, leicht zerschlagbare Salzmasse zu bekommen, durch Erhitzen aufschäumen und im Exsiccator erkalten.

Man trägt 100 g zerkleinerte Indoxylatron-Schmelze in ein Gemisch von 200 g Eis und 200 g conc. Salzsäure (sp. Gew. 1.185) allmählich unter Umrühren ein. Die Indoxylsäure fällt in weißen Flocken aus, welche sich an der Luft hellgrün färben. Die Säure wird unter Kohlendioxyd schnell abgesaugt, mit eiskaltem luftfreiem Wasser ausgewaschen und möglichst schnell durch Umschäufeln auf Tontellern zur Trockne gebracht. Die lufttrockne Indoxylsäure wird

¹⁾ B. 21, 442 (Anm.) [1888]; 24, 4130 [1891].

²⁾ B. 34, 1857 [1901]; Drescher, Diss., Halle 1902. D. R.-Pat. 131400.

zur letzten Entfernung der Feuchtigkeit im Vakuumexsiccator unter Kohlendioxyd getrocknet; erhalten 10 g.

Darstellung von *N*-Acetyl-indoxyl: In einem Kölbchen mit Steigrohr werden 5 g trockne Indoxylsäure mit 15 ccm Essigsäureanhydrid im Wasserbade auf 90—100° erhitzt. Die bald beginnende Kohlendioxyd-Entwicklung ist in 15—20 Minuten beendet. Nach einstündigem Erhitzen gießt man den abgekühlten Kolbeninhalt zur Zerlegung des Essigsäureanhydrids in 100 ccm kaltes Wasser und läßt unter öfterem Umrühren einige Stunden stehen. Man trennt dann von den am Boden liegenden Schmieren und neutralisiert die Flüssigkeit durch Eintragen von festem Natriumcarbonat; hierbei scheidet sich das *N*-Acetindoxyl in farblosen Spießeln ab. Die Schmieren werden mit Wasser ausgekocht; beim Erkalten der neutralisierten Lösung erhält man noch eine Portion krystallisierten *N*-Acetindoxyls; Schmp. 136°. Den Rest kann man mit Äther der wäßrigen Lösung entziehen.

Überführung in Acetyl-anthranilsäure: 3.5 g *N*-Acetindoxyl (Schmp. 136°) werden in 100 ccm über Kaliumpermanganat gereinigtem Aceton gelöst und unter allmählichem Zusatz von 11.5 g gepulvertem Kaliumpermanganat unter Rückfluß gekocht (F. Sachs). Die farblose Acetonlösung färbt sich allmählich weinrot und nimmt, je weiter die Oxydation fortschreitet, an Intensität der Farbe zu, bis bei weiterem Erhitzen die Farbe verblaßt und die Lösung wieder farblos wird, wozu etwa 3 Stunden erforderlich sind.

Das Aceton wird abdestilliert und der Manganschlamm mit Ammoniak-Wasser ausgekocht. Durch Übersättigen der Ammoniakfiltrate mit Salzsäure fällt Acetyl-anthranilsäure krystallinisch aus (Schmp. 185°), welche in allen Eigenschaften mit einem aus Anthranilsäure dargestellten Präparat übereinstimmt.

$C_9H_9NO_3$. Ber. C 60.3, H 5.0, Acetyl¹⁾ 24.0, Äquiv.-Gew. 179.
Gef. • 60.2, » 5.0, » 25.9, » 179.

Oxydation von N-Acetyl-indoxyl zu Diacetyl-indigo.

Die Rotfärbung, welche bei der Oxydation des *N*-Acetyl-indoxyls mit Permanganat auftritt, stammt her von Diacetyl indigo, den man bei Vermeidung eines Überschusses von Permanganat leicht in reiner Form abscheiden kann.

Zur kochenden Lösung von 3 g *N*-Acetindoxyl in 100 ccm Aceton gibt man allmählich 6.0 g pulverisiertes Kaliumpermanganat, bis die

¹⁾ Durch Kochen mit 20-proz. Natronlauge und durch Destillation mit Phosphorsäure.

weinrote Farbe der Lösung an Intensität nicht mehr zunimmt. Der gebildete Diacetyl-indigo scheidet sich zum Teil in roten Flocken aus. Nach dem Abdestillieren des Acetons kocht man den Rückstand mit Benzol aus und überläßt das Filtrat der Krystallisation; rote prismatische Krystalle; auch Pyramiden von tetragonalem Aussehen; Schmp. 245—250° unter Zersetzung; erhalten 0.5 g.

$C_{20}H_{14}N_2O_4$ (346). Ber. C 69.4, H 4.1.
Gef. » 69.1, » 4.0.

Gefunden durch Siedepunktserhöhung der Lösungen:

in Äthylbromid . . . 273, 285.
» Benzol 409, 393, 340.
» Brombenzol . . . 306, 293, 283.
» Chlorbenzol . . . 346, 362.

Der Diacetyl-indigo liefert durch Aufkochen seiner Lösung in mit Chlorwasserstoff gesättigtem Eisessig in langen Nadeln krystallisierenden Indigo, der auffallend leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist. Das Präparat enthielt keine Acetylgruppen.

$C_{16}H_{10}N_2O_2$. Ber. C 73.3, H 3.8.
Gef. » 72.7, 73.4, » 4.2, 4.4.

Oxydation von O-Acetyl-indoxyl.

In ähnlicher Weise wie beim *N*-Acetylindoxyl wurde versucht, die isomere *O*-Acetylverbindung des Indoxyls¹⁾ (Schmp. 127°) durch Oxydation in ein *O*-Diacetylindigweiß zu verwandeln. Wir hatten früher bei diesen Versuchen mit konzentrierter Salpetersäure oder mit Bromwasser dunkel violettrote Lösungen beobachtet. Wir fanden nun, daß diese Färbungen nicht durch Diacetyl-indigo, sondern durch Indirubin hervorgerufen werden, das aus *O*-Acetylindoxyl nach Abspaltung des Acetyls aus der Kondensation von Isatin mit Indoxyl hervorgeht.

Darstellung von *O*-Acetyl-indoxyl. Die Lösung von 60^g Indoxylnatron-Schmelze in 1 l kochendem Wasser wird unter Leuchtgas 10 Min. zum Sieden erhitzt, um die Indoxylsäure in Indoxyl zu verwandeln. Man neutralisiert nach dem Abkühlen mit Eiswasser die Hauptmenge des Alkalis mit 50 g Schwefelsäure (spez. Gew. 1.38) und schüttelt die Lösung mit 20 g Essigsäureanhydrid. Das *O*-Acetylindoxyl fällt als grauer Niederschlag aus; farblose, luftbeständige Blättchen oder Spieße aus heißem Wasser, Schmp. 126-127°, erhalten 6—7 g.

¹⁾ Vorländer u. Drescher, a. a. O.

Oxydation von O-Acetyl-indoxyl mit Wasserstoffsperoxyd.

Beim Schütteln einer Eisessiglösung von 3 g O-Acetylindoxyl mit 10 ccm Perhydrol (30%) färbt sich erst die Lösung nach kurzer Zeit violettrot, und allmählich scheiden sich kupferfarbige Nadeln von Indirubin aus. Die Substanz ist acetylfrei, bleibt beim Kochen mit Chlorwasserstoff-Eisessig oder mit Kalilauge unverändert und löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit bräunlich violetter Farbe auf. Zur Identifizierung mit Indirubin wurde dieses durch Eintragen von 8 g Indoxylschmelze (enthaltend 40% Indoxylnatrium) in eine Eisessiglösung von 3 g Isatin dargestellt und verglichen.

Oxydation von Diacetyl-indigweiss und von Diacetyl-indigo zur Acetyl-anthranilsäure.

Während bei der Acetylierung von Indoxyl in saurer und alkalischer Lösung zwei verschiedene isomere Acetyl-indoxyle (O- und N-) entstehen, bildet sich aus Indigweiß nur ein in Alkalien unlösliches Diacetyl-indigweiß, gleichgültig ob die Acetylierung in Abwesenheit oder bei Gegenwart von Alkalien vor sich geht¹⁾. Ausserdem existiert ein noch wenig erforschtes in Alkalien lösliches Diacetyl-indigweiß²⁾, welches wir durch Reduktion von Diacetyl-indigo mit Zinkstaub und Eisessig gewonnen haben³⁾. Bei beiden sitzen die Acetylgruppen am Stickstoff; beide geben bei weiterer Acetylierung das gleiche Tetraacetyl-indigweiß. Letzteres entsteht aus Indigweiß auch durch Schütteln der alkalischen Indigo-Küpe mit Essigsäureanhydrid. Unsere Versuche, ein dem O-Acetylindoxyl entsprechendes O-Diacetyl-indigweiss darzustellen, hatten keinen Erfolg. Das in Alkalien unlösliche N-Diacetyl-indigweiß gibt bei der Oxydation zunächst Diacetyl-indigo und dann Acetyl-anthranilsäure.

Oxydation mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung.

Man kocht die Lösung von 10 g Diacetylindigweiß in 200 ccm mit Kaliumpermanganat gereinigtem Aceton unter allmählichem Zusatz von 45 g Kaliumpermanganat 20 Stunden bis zum Verschwinden der Indigoreaktion unter Rückfluß. Nach Verbrauch von 8.5 g Permanganat wird die Lösung hellrot. Eine Probe der vom Mangansperoxyd abfiltrierten Lösung zeigt nach dem Verdunsten des Acetons rote Flocken des durch die Oxydation gebildeten Diacetyl-indigos. Nach weiterem Zusatz von Permanganat und zweitägigem Erhitzen ist letzterer nicht mehr nachzuweisen. Man destilliert das Aceton ab,

¹⁾ Vorländer u. Drescher, B. 34, 1858 [1901].

²⁾ Liebermann u. Dickhuth, a. a. O.

³⁾ v. Pfeiffer, Diss., Halle 1911.

kocht den Manganschlamm dreimal mit verdünntem Ammoniak aus und entfärbt die sämtlichen Ammoniakfiltrate mit Tierkohle. Auf Zusatz von Salzsäure fällt Acetyl-anthranilsäure in büschelförmig angeordneten Blättchen oder Stäbchen aus. Ausbeute 60% der Theorie; Schmp. 184°.

$C_9H_9NO_3$. Ber. C 60.3, H 5.0, N 7.8. Äquiv.-Gew. 179.
Gef. » 60.2, » 5.1, » 7.6, 7.8. • » 176, 177.

Oxydation mit Chromsäure in Eisessig.

Die Lösung von 10 g Diacetyl-indigweiß in 600 ccm Eisessig bleibt nach Zusatz von 15 g Chromsäureanhydrid bei Zimmertemperatur solange stehen, bis eine Probe der Lösung keine Indigo-Reaktionen mehr zeigt. Nach Verdünnung mit Wasser kann man die gebildete Acetyl-anthranilsäure (1.4 g) mit Äther ausschütteln und durch Auflösen in Sodalösung und Wiederanfällung mit Salzsäure usw. reinigen; Schmp. 184—185°. Ber. Äquiv.-Gew. 179, gef. 180.

Diacetyl-*o*-dimethylindigweiß

entsteht aus sogenanntem *o*-Tolyindigo¹⁾ durch acetylierende Reduktion oder besser durch Acetylierung der alkalischen Indigweisslösung entsprechend der früher für Indigo gegebenen Vorschriften²⁾. Weiße Tafeln aus Chloroform; färbt sich bei etwa 200° violett und schmilzt unter Zersetzung bei 245—248°; unlöslich in Kalilauge; löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit grüner Farbe.

$C_{22}H_{20}N_2O_4$. Ber. C 70.2, H 5.4, N 7.5, Acetyl 22.9.
Gef. » 70.6, 70.1, • 5.0, 5.9, » 7.3, » 23.3, 22.3, 22.7.

Durch Einleiten von salpetriger Säure (aus Salpetersäure und As_2O_3) zu der Aufschlammung der Diacetylverbindung in Eisessig entsteht eine gelbe Lösung von

Diacetyl-*o*-dimethylindigo,

der mit Wasser als gelber Niederschlag ausfällt; orangegelbe Täfelchen aus Eisessig; Schmp. 178° unter Zersetzung; löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe. Beim Erwärmen der Eisessiglösung mit wenig Bromwasserstoff entsteht *o*-Tolyindigo.

$C_{22}H_{18}N_2O_4$. Ber. C 70.6, H 4.8, Acetyl 23.0.
Gef. » 70.4, » 4.5, • 23.1.

Die entsprechende Dibenzoylverbindung bildet ebenso wie die Acetylverbindung gelbe Krystalle; Schmp. etwa 175° unter Zersetzung; löslich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit gelbroter Farbe; beim Erwärmen blaue Lösung.

¹⁾ Indigo MLB/RR.

²⁾ B. 34, 1858 [1901]. D. R.-Pat. 126799.