

## 226. G. Schroeter:

**Über die Beziehungen zwischen den dimeren Ketenen und dem 1.3-Cyclobutandion und seinen Derivaten<sup>1)</sup>.**

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Tierärztlichen Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 30. August 1920.)

In meiner letzten Abhandlung über dieses Thema hatte ich an Hand reichlichen experimentellen Materials nachgewiesen, daß die Annahme Staudingers und anderer Forscher, die dimeren Ketene seien als 1.3-Cyclobutandione aufzufassen, nicht allgemein zutreffe. Denn ich hatte mehrere der letzteren durch Ringkondensation aus Dialkyl-aceton-dicarbonensäureestern mit kalter konz. Schwefelsäure usw. hergestellt und in ihren Eigenschaften durchaus verschieden gefunden von den isomeren dimeren Ketenen. Ich faßte letztere vielmehr als Vertreter der Gruppe der »Polymoleküle« auf, deren Molekularbestandteile nicht durch Atom-Haupt- oder -Nebenvalenzen, sondern durch Molekularvalenzen verknüpft sind.

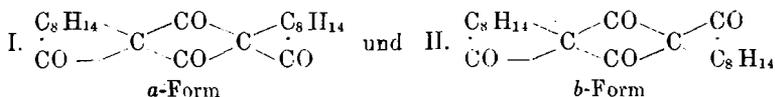
Es scheint mir, daß die neueste Entwicklung der Anschauungen über den Bau der Materie diesen Betrachtungen über »Molekularvalenzen« weitere Stützen bietet. Denn während man früher die Atome im Molekül als selbständig betrachtete, haben Spektro- und Radiographie, sowie Röntgen-Strahlen-Forschung zu der Auffassung geführt, daß das Atom, wie das Molekül, ein verwickelt gebauter Mikrokosmos ist, und daß das Molekül von dem Atom sich nur dadurch unterscheidet, daß in diesem nur ein, in jenem mehrere elektropositiv geladene Atomkerne das Zentrum bilden, um welches die sämtlichen negativen Elektronen gravitieren. Da letztere, besonders die in den äußeren Bahnen sich bewegenden, nach diesen Anschauungen Träger der chemischen Valenzen sind, so hat meine damalige Darlegung, daß die Molekularvalenzen als Resultanten aller in einem Atomverband wirksamen chemischen Kräfte zu betrachten sind, an Anschaulichkeit gewonnen. Der Unterschied zwischen dem Zustandekommen unitärer Moleküle mit gemeinsamen Atomkernkomplexen und dem der »Polymoleküle« wird darin zu sehen sein, daß die Betätigung der Molekularvalenzen, welche zur Vereinigung der Moleküle zu Polymolekülen führt, die Atomkern-Konstellation der einzelnen Moleküle unbeeinflusst läßt, und nur zwischen den äußersten Elektronenbahnen eine Fusionierung hervorruft, die einem Wiederzerfall der Aggregate in die einfachen Moleküle in vielen Fällen nur geringen Widerstand leisten wird.

<sup>1)</sup> Vergl. Schroeter, B. 49, 2698 [1916]; Staudinger, B. 53, 1073 [1920].

Die Kohlenstoff-Chemie mit der Fülle ihrer Isomerie-Erscheinungen wird auch dieser Spekulation die nötige breite experimentelle Basis schaffen, und ich glaubte in der oben zitierten und einer weiteren Abhandlung<sup>1)</sup> einige Bausteine hierzu herangetragen zu haben.

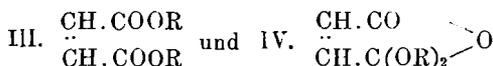
Staudinger (l. c.) aber hält daran fest, daß die Isomerie zwischen dimeren Ketenen und 1,3-Cyclobutandionen als »Keto-Enol«-Isomerie aufzufassen seien. M. E. würde eine solche Auffassung dieser Isomerie im Widerspruch mit unseren zahlreichen Erfahrungen über Keto-Enol-Umwandlung stehen; die Staudingerschen Beweisstücke müssen daher reiflich geprüft werden.

Neues Material als Beweis für den Kernpunkt, nämlich die angebliche Moleküleinheit der dimeren Ketene, bringt Staudinger in soweit bei, als er angibt, zwei stereoisomere dimere Ketene aufgefunden zu haben und zwar zwei Camphoketene, die als



formuliert werden.

Aber Staudinger hat keinerlei Beweis für das Vorliegen von *cis-trans*-Isomerie zwischen diesen beiden Substanzen erbracht. Die beiden Isomeren unterscheiden sich durch Schmelzpunkt und Löslichkeit nur wenig, bei den Aufspaltungsreaktionen geben sie die nämlichen Substanzen, insbesondere liefern sie, gemäß der von mir<sup>2)</sup> aufgefundenen Reaktion für dimere Ketene in alkoholischer Lösung mit Spuren von Natrium, Camphocarbonsäureester. Aber die beiden Isomeren unterscheiden sich sehr erheblich durch optische Drehung, indem die *a*-Form in Essigester  $[\alpha]_D = +126.8^\circ$ , in Benzol  $+116.3^\circ$ , die *b*-Form  $+62.8^\circ$  bzw.  $+61.1^\circ$  aufweist. Diese Tatsache spricht nicht für *cis-trans*-Isomerie. Staudinger verweist zwar auf den Befund Waldens<sup>3)</sup>, daß auch die aktiven Fumar- und Maleinsäureamylester eine gewisse Verschiedenheit der optischen Drehung zeigen; aber die Frage, ob Fumar- und Maleinsäureester wirklich *cis-trans*-isomer sind, ist eine offene, Stoermer und Kirchner<sup>4)</sup> haben erst kürzlich wieder auf die Möglichkeit der Formeln



verwiesen. Außerdem ist die Differenz bei der optischen Drehung der beiden Camphoketen-Polymeren sehr groß; diese Differenz weist

<sup>1)</sup> B. 52, 2224 [1919].

<sup>2)</sup> l. c. S. 2705.

<sup>3)</sup> Ph. Ch. 15, 642.

<sup>4)</sup> B. 53, 1293 [1920].

auf Strukturisomerie hin, und zwar wächst bekanntlich die optische Drehung eines aktiven Körpers stark durch Einführung von Olefin-Gruppen in Nachbarschaft zu den asymmetrischen C-Atomen. Mit diesem Hinweis ist die wahrscheinlich richtige Deutung dieser Isomerie gegeben.

Schon Brühl<sup>1)</sup> hat über die Keto-Enol-Isomerie bei den Camphocarbonsäure-Derivaten ausführliche Untersuchungen, besonders an Hand der Eisenchlorid-Reaktion mitgeteilt. Nach diesen Versuchen befinden sich in Benzollösungen die Camphocarbonsäure-ester in der Ketoform, indem diese Lösungen mit Eisenchlorid keine Färbungen geben; löst man Natrium z. B. in den Benzollösungen von Camphocarbonsäure-methylester, so tritt infolge von Enolisierung sofort intensive Blaufärbung mit Eisenchlorid ein.

Polarisationsversuche hat Brühl für seine Betrachtungen nicht herangezogen. Ich habe mich in obigem Zusammenhange veranlaßt gesehen, nach dieser Richtung Versuche anzustellen; es zeigte sich folgendes:

Camphocarbonsäure-methylester<sup>2)</sup> zeigt in Benzollösung  $[\alpha]_D = +18.40^\circ$  (Mittelwert aus einer größeren Zahl von Ablesungen mit Lösungen, deren Konzentration sich zwischen 3% und 0.3% bewegte). Dieses ist also der Polarisationswert für die reine Ketoform des Esters. In anderen Lösungsmitteln, nämlich

Camphocarbon- säure-methyl- ester in	}	Alkohol	$[\alpha]_D^{20} = +59.58^\circ$
		Essigester	» = +59.00°
		Äther	» = +54.39°
		Aceton	» = +62.66°
		Chloroform	» = +62.33°

befinden sich Keto- und Enolform in einem Gleichgewicht, das sich erst mit der Zeit, schneller mit Hilfe beschleunigender Katalysatoren, wie Piperidin, konstant einstellt. Wird in der Benzollösung des Esters die äquivalente Menge Natrium aufgelöst, so zeigt sich in diesen nunmehr vollkommen enolisierten Lösungen  $[\alpha]_D = +157.9^\circ$ , hier fallen die Anfangswerte der Ablesungen allmählich etwas ab, was wohl durch weitere chemische Vorgänge innerhalb der Lösungen zu erklären ist<sup>3)</sup>. Auch wenn man das Natrium-Äquivalent in Alkohol gelöst den Benzollösungen des Camphocarbonsäure-methylesters zufügt, erhält man ähnliche Werte (z. B.  $[\alpha]_D^{20} = +145.3^\circ$ ) und Er-

<sup>1)</sup> B. 36, 669 [1903] u. a. a. O.

<sup>2)</sup> Ein Präparat, welches mir Hr. Kollege J. Bredt liebenswürdigerweise zur Verfügung stellte.

<sup>3)</sup> Zum Teil aber auch dadurch, daß sich allmählich in der Röhre etwas Na-Salz ausscheidet.

scheinungen, und schließlich erhält man ähnliche Werte, nämlich z. B.  $[\alpha]_D^{20} = +141.2^\circ$ , wenn man zu der rein alkoholischen Lösung des Esters die äquivalente Menge Natriumalkoholat zusetzt; auch diese Werte fallen bei längerem Stehen der Lösungen etwas ab, durch Zusatz eines Überschusses von Alkoholat werden sie noch weiter gesteigert, fallen aber beim Stehen wiederum allmählich ab. Es ist daher nicht ohne weiteres zulässig, den Mittelwert von etwa  $[\alpha]_D^{20} = +154^\circ$  als die spez. Drehung für die reine Enolform des Camphocarbonsäure-esters in Benzol- oder Alkohollösung zu bezeichnen, zumal da der Einfluß des Natriums auf die Drehung im Molekül dabei nicht berücksichtigt ist, aber groß wird dieser Einfluß vermutlich nicht sein, und somit gibt dieser Wert wohl annähernd die Drehung des Enolesters an. Es kommt aber bei dieser Beweisführung nur darauf an, den großen Unterschied der optischen Drehungen zwischen Keto- und Enolformen bei Camphocarbonsäure-Derivaten nachzuweisen, und es ergibt sich aus unseren Versuchen, daß bei Camphocarbonsäure-methylester das Drehungsvermögen der Keto- zur Enolform sich etwa wie 1:8 verhält, während in den Lösungen mit Gleichgewichten aus Keto- und Enolform in der Mitte zwischen diesen beiden Schwellenwerten liegende Zahlen sich einstellen.

Die optischen Drehungen bei Keto-Enol-Isomerien sind im übrigen gerade in der Campher-Reihe schon früher von verschiedenen anderen Autoren bestimmt worden. Forster<sup>1)</sup> hat vom Benzoyl-campher Keto- und Enolform in reinem krystallinischem Zustande isoliert und in Chloroformlösung für die Enolform  $[\alpha]_D = 281^\circ$ , für die Ketoform  $[\alpha]_D = 125^\circ$  gefunden, Dimroth<sup>2)</sup> hat die desmotropen Umwandlungen der beiden Formen an Hand der optischen Drehungsverhältnisse verfolgt und diese Methode mit der K. H. Meyerschen konform gefunden. Forster<sup>3)</sup> hat in einigen weiteren Veröffentlichungen auf Grund des Studiums der chemischen Umsetzungen des Enol-Benzoyl-camphers Zweifel geäußert, ob diesem die Formel V oder VI zukommt, m. E. spricht die hohe optische Drehung für



Formel V, da in dieser die Olefin-Bindung in Nachbarschaft zu beiden asymmetrischen C-Atomen des Camphers steht und daher die Drehung besonders stark beeinflussen wird.

In diesem Zusammenhänge ist schließlich noch auf eine Arbeit von Pope und Read<sup>4)</sup> zu verweisen; diese Autoren haben nämlich

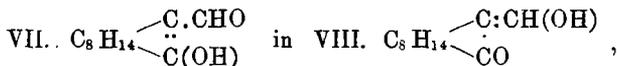
<sup>1)</sup> Soc. 29, 987.

<sup>2)</sup> A. 399, 111.

<sup>3)</sup> Soc. 81, 160; 83, 98.

<sup>4)</sup> Soc. 95, 171.

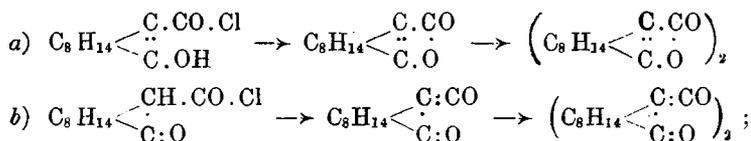
gefunden, daß der Formyl- oder Oxymethylen-campher, welcher nach Brühl und Federlin<sup>1)</sup> in allen Lösungsmitteln als Enolform vorliegt, besonders in Benzollösung einen starken Abfall der optischen Drehung (z. B. Anfangswert  $[\alpha]_D = 169.5^\circ$ , Endwert  $[\alpha]_D = 80.8^\circ$ ) zeigt, und sie erklären diese Mutarotation aus dem Übergang von:



d. h. also dadurch, daß die Olefin-Bindung, welche in den frisch gelösten Molekülen zwischen den beiden asymmetrischen C-Atomen liegt, in eine semicyclische Olefin-Bindung allmählich umgewandelt wird.

Diese Versuche und Betrachtungen führen zu dem Schluß, daß auch Staudingers isomere Camphoketene ihren starken Drehungsunterschied einer Keto-Enol-Isomerie verdanken. — Auch eine andere Angabe<sup>2)</sup> Staudingers bestätigt den Schluß auf Keto-Enol-Isomerie: die  $\alpha$ -Form, das ist die stark drehende, gibt nämlich mit Eisenchlorid eine ultramarinblaue, die  $\beta$ -Form, das ist die schwächer drehende, eine grasgrüne Färbung; gleiche Färbungen hat Brühl bei den Enolformen der Camphocarbonsäure-Derivate einerseits, bei den Ketoformen, die sich in beginnender Enolisation befinden, andererseits gefunden.

Die gegebene Erklärung für Bildung und Verhalten der von Staudinger isolierten beiden dimeren Camphocarbonsäure-anhydride ist hiernach die folgende: Camphocarbonsäurechlorid wird wie die andern Camphocarbonsäure-Derivate zum Teil enolisiert, so daß sich ein Gleichgewichtszustand zwischen den beiden Formen  $a$  und  $b$  einstellt.



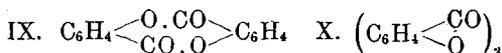
$a$  gibt durch HCl-Abspaltung ein »Salicylid«-artiges, inneres Anhydrid, das sich, ähnlich dem nicht beständigen, einfachen Salicylid, dimerisiert;  $b$  gibt durch HCl-Abspaltung das eigentliche  $\beta$ -Keto-keten, das sich wie alle andern Substanzen dieser Art gleichfalls dimerisiert. Die  $\alpha$ -Form des Dimeren, welche man dimeres »Campho-salicylid« benennen könnte, enthält eine Olefin-Bindung im Campherring in Verknüpfung mit den beiden asymmetrischen C-Atomen und zeigt daher, wie die entsprechende Enolform des Camphocarbonsäure-methylesters und des Benzoyl- und Formyl-camphers (s. o.), die hohe optische Drehung;

<sup>1)</sup> A. 356, 251.

<sup>2)</sup> B. 53, 1120 Anm. [1920].

die *b*-Form, das dimere eigentliche »Campho-keten«, enthält eine solche Olefin-Bindung nicht und hat daher geringere optische Drehung. Die *a*-Form gibt mit alkoholischem Eisenchlorid Blaufärbung infolge von Aufspaltung des »Salicylidringes« zu der Enolform der Camphocarbonsäure, die *b*-Form wird zunächst zur Ketoform der Camphocarbonsäure aufgespalten und gibt daher mit alkoholischem Eisenchlorid nur die Grünfärbung.

Das Ergebnis dieser Isomerie-Betrachtungen wird sich vielleicht auch für die Erklärung von Isomerien in der Salicylid-Chemie fruktifizieren lassen. Ich habe in meiner letzten Abhandlung<sup>1)</sup> über isomere Salicylide gezeigt, daß aus Salicylo-salicylsäurechlorid,  $\text{HO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{Cl}$ , durch Ringkondensation ein zweifellos der Formel IX entsprechendes, also unitäres Di- oder Salo-salicylid entsteht, und daß diesem als isomere Polymoleküle die aus Salicylsäure direkt sich bildenden Salicylide der Formel X gegenüberstehen.



Da aber auch unter diesen letzteren dimeren Salicyliden Isomerien zu bestehen scheinen<sup>2)</sup>, so bereitet deren Formulierung Schwierigkeiten; vielleicht nun werden sich diese Isomeren dadurch erklären lassen, daß sie von den beiden Grundformen XI und XII abzuleiten sind.



Hierauf werde ich an anderer Stelle gelegentlich zurückkommen, da Isomerie-Fragen auf noch andern Gebieten der Kohlenstoffchemie damit im Zusammenhang stehen.

Nachdem somit der einzige neue Beweis, den Staudinger für die unitäre Formel eines dimeren Ketens beigebracht zu haben glaubte, hinfällig geworden ist, ist weiterhin seine Auffassung der synthetischen 1.3-Cyclobutandione als 1.3-Cyclobutenolone erneut zu erörtern. Aus der Indifferenz dieser Substanzen in Benzol-, Toluol- usw. Lösung gegen Metalle habe ich den Schluß gezogen, daß in diesen Lösungen, sowie auch wahrscheinlich im kristallinen Zustand, die Diketonformen vorliegen; erst nach Zusatz von etwas Alkohol und damit beginnender Enolisierung werden die Metalle lebhaft angegriffen. Staudinger sucht diese Beobachtung damit abzutun, daß er sie durch »Passivitätserscheinungen« erklärt; aber die Enolformen dieser Substanzen zerlegen Carbonate und Bicarbonate in wäßrigen Lösungen, sind also starke Säuren; eine Passivität so starker Säuren gegen Kalium und Natrium ist m. W. noch nicht beobachtet worden. Die-

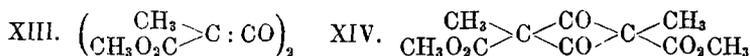
<sup>1)</sup> B. 52, 2224 [1919].

<sup>2)</sup> B. 52, 2234, 2237 [1919].

ser Erklärungsversuch Staudingers ist also recht gezwungen; vielmehr ist die normale Erklärung auch hier, wie bei andern Keto-Enol-Desmotropen, daß die Lösungsmittel die Bildung der Keto- oder Enolformen beeinflussen.

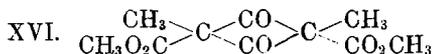
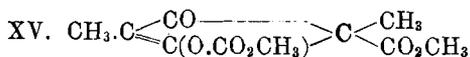
Das gibt übrigens auch Staudinger zu, indem er bei Erörterung der von mir beobachteten glatten Bildung eines Dioxims aus 1.3-Dimethyl-cyclobutandion sagt (B. 53, 1091 [1920]), »daß in Lösung selbst ausgesprochene Enolformen in der tautomeren Form reagieren«. Wenn also auch nach Staudingers Ansicht bei diesen Substanzen Tautomerie eintreten kann, so muß er konsequenterweise zugeben, daß die 1.3-Cyclobutandione, als welche er die dimeren Ketene auffaßt, in Enolform reagieren könnten, es müßte also z. B. das einfachste dimere Ketene,  $(\text{CH}_2:\text{CO})_2$ , in alkoholischer Lösung mit Natrium in die beständigen Salze des 1.3-Cyclobutenolons übergehen; das ist aber, wie ich gezeigt habe, auch nicht spurenweise der Fall, vielmehr liefert die alkoholische Lösung des dimeren Ketens, außer einer kleinen Menge eines höheren Polymeren, mit Natrium nur Acetessigester. Auch müßten konsequenterweise die dimeren Ketene als Cyclobutandione Dioxime geben, was eben auch nicht der Fall ist, sondern sie werden durch Hydroxylamin gleichfalls gespalten.

Auch über meine Feststellungen bezüglich der Isomerie zwischen dem dimeren Methylketen-carbonsäureester und dem 1.3-Dimethyl-cyclobutan-dicarbonensäureester, entsprechend den Formeln XIII und XIV, geht Staudinger mit großer Leichtigkeit hin-

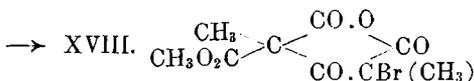
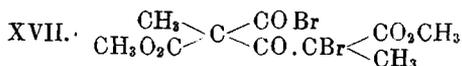


weg. Er sagt: »Der Beweis für die Schroetersche Auffassung ist scheinbar dadurch gegeben, daß ein isomerer Dimethyl-cyclobutan-dion-dicarbonensäureester hergestellt wurde, der ganz andere Eigenschaften hat als der polymere Methylketen-carbonsäureester. Ich selbst habe diesen Körper bisher nicht herstellen können; aber die Reaktionen, hauptsächlich das Verhalten gegen Brom, scheinen mir sehr gut mit der von Schroeter aufgestellten Formel I auf S. 2702 vereinbar zu sein; die Verbindung ist also kein Cyclobutandion-, sondern ein Cyclobutenolon-Derivat.\*

Das ist eine gewaltsame Folgerung. Es handelt sich um sorgfältig von meinen Mitarbeitern und mir ausgeführte Versuche. Ich hatte die Formel XV diskutiert und nachgewiesen, daß das Verhalten der Substanz sich eben nicht sehr gut mit dieser Formel verträgt, wohl aber mit der Formel XVI. Denn ein Brom-Additionsprodukt an die Olefin-Bindung der Formel XV hätte keinen Anlaß, bei gewöhnlicher Temperatur ein Bromatom mit einer andern Gruppe austreten zu lassen. Das Brom-

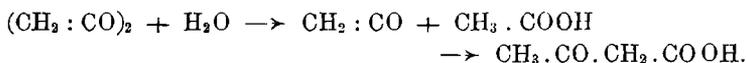


Additionsprodukt, welches wir erhielten, spaltet aber spontan Brommethyl ab; das ist plausibel aus der Formel XVI zu erklären, indem primär unter Aufspaltung des 4-gliedrigen Ringes ein gebromtes Dicarbonestersäurebromid (Formel XVII.) entsteht; solche Dicarbonestersäurehaloide spalten bekanntlich, wenn dabei ein bevorzugtes 5- oder 6-gliedriges Ringsystem gebildet werden kann, sehr leicht Halogenalkyl ab, und so geht auch hier spontan unter  $\text{BrCH}_3$ -Abspaltung das labile Produkt Formel XVII in das stabilere Anhydrid der Formel XVIII über:



Staudinger selbst hat im Laufe seiner hier erörterten Arbeit (auf S. 1107) angegeben, daß Campher-methylester-säurechlorid beim Bromieren schon bei tiefer Temperatur unter Abspaltung von Brommethyl in ein gebromtes Camphersäure-anhydrid übergeht, also ein ganz analoger Fall, wie der von mir interpretierte, so daß Staudinger meine Schlußfolgerungen auch hier nicht nur nicht widerlegt, sondern durch eine neue Beobachtung gestützt hat.

Was schließlich die auf den ersten Blick einleuchtend erscheinende Schlußfolgerung aus der Umwandlung der dimeren Ketene zu Ketonen und  $\beta$ -Keton-carbonsäure-Derivaten auf die Struktur jener als 1.3-Cyclobutandione anlangt, so ist diese Folgerung, wie ich schon zeigte, bei näherer Betrachtung gleichfalls hinfällig. Denn da die dimeren Ketene leicht entpolymerisiert werden, die einfachen Ketene aber sehr additionsfähig sind, so können sich letztere mit Carbonsäuren oder deren Derivaten auch zu  $\beta$ -Keton-säuren usw. vereinigen:



Ich hatte diesbezüglich auf die Acetessigester-Bildung verwiesen und diese so erklärt, daß Essigester mit Natrium ein ketenoides Na-Salz,  $\text{CH}_2 : \text{C}(\text{ONa}) \cdot \text{OC}_2\text{H}_5$ , bildet, das Essigester unter Bildung von Natracetessigester addiert. Ich habe später gesehen, daß schon vor mir K. H. Meyer<sup>1)</sup> eine wenigstens in erster Phase ähnliche

<sup>1)</sup> A. 398, 54 Anm. [1913].

Erklärung für die Acetessigester-Bildung gegeben hat. Neuerdings hat Scheibler<sup>1)</sup> gezeigt, daß Essigester mit Natriumstaub in der Tat eine Na-Verbindung obiger Struktur zu bilden scheint.

Es findet sich also in den Staudingerschen Abhandlungen keine Tatsache, die für die Auffassung der dimeren Ketene als 1.3-Cyclobutandione spricht, sehr gewichtige Tatsachen aber sprechen gegen diese Auffassung.

Wohl können, wie ich auch schon in meiner ersten Abhandlung über diese schwierige, aber auch grundlegend wichtige Isomeriefrage darlegte<sup>2)</sup>, die dimeren Ketene in 1.3-Cyclobutandione übergehen — das beweist die Bildung des Tetramethyl-1.3-cyclobutandions, welches als echtes Diketon ein Dioxim liefert, aus Dimethylketen, ferner die Umbildung des dimeren Methylketens in 1.3-Dimethyl-cyclobutandion und des dimeren Phenylketens in 1.3-Diphenyl-cyclobutandion — aber eine Umwandlung der eigentlichen 1.3-Cyclobutandione in dimere Ketene ist bislang nicht ausführbar gewesen, und eine solche Rückverwandlung müßte ausführbar sein, wenn wirklich die dimeren Ketene und die synthetischen 1.3-Cyclobutandione im Verhältnis der Keto-Enol-Isomerie zu einander ständen.

Im experimentellen Teil dieser Arbeit bin ich von Hrn. Dr. Freiherrn von Buttlar in dankenswerter Weise unterstützt worden.

## 227. Theodor Posner und Günther Aschermann: Über die Einwirkung von nitrosen Gasen auf Indigo.

(Aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald.)

(Eingegangen am 31. August 1920.)

Bei Gelegenheit anderer Arbeiten ergab sich, daß Indigo von Athylalkohol bei gleichzeitiger Einwirkung nitrosen Gase leicht und unter Entfärbung gelöst wird, und daß dabei in befriedigender Ausbeute ein stickstoff-freies öliges Produkt entsteht, das als Benzoylameisensäure-äthylester erkannt wurde. Wir haben versucht, diese eigenartige Aufspaltung des Indigo-Moleküls durch Isolierung von Zwischenprodukten aufzuklären.

Frühere Beobachtungen über die Einwirkung von salpetriger Säure oder von nitrosen Gasen auf Indigo scheinen noch nicht vorzuliegen, wohl aber ist das Verhalten des Indigos gegen Salpetersäure und andere Oxydationsmittel mehrfach untersucht worden. Die

<sup>1)</sup> B. 53, 388 [1920].

<sup>2)</sup> l. c. S. 2708.