

Erklärung für die Acetessigester-Bildung gegeben hat. Neuerdings hat Scheibler¹⁾ 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 darlegte²⁾, 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.)

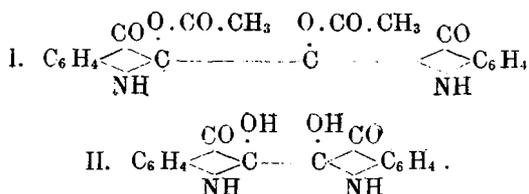
Bei Gelegenheit anderer Arbeiten ergab sich, daß Indigo von Athylalkohol bei gleichzeitiger Einwirkung nitrosen Gase leicht und unter Entfärbung gelöst wird, und daß dabei in befriedigender Ausbeute ein stickstoff-freies öliges Produkt entsteht, das als Benzoylameisensäure-äthylester erkannt wurde. Wir 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

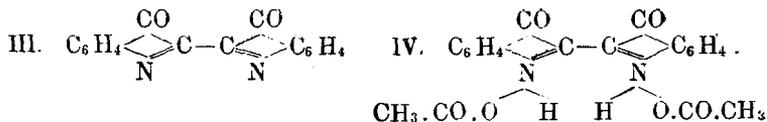
¹⁾ B. 53, 388 [1920].

²⁾ l. c. S. 2708.

Salpetersäure scheint zunächst lediglich als Oxydationsmittel zu wirken und liefert durchweg Produkte, in denen der Indolring erhalten geblieben ist. Daß Indigo bei Gegenwart von Wasser durch Salpetersäure zu Isatin oxydiert wird, ist schon 1841 von Erdmann und Laurent gleichzeitig beobachtet worden¹⁾. Unter Ausschluß von Wasser und bei Gegenwart von Eisessig gelang es später O'Neill²⁾ mit Hilfe von Kaliumpermanganat ein Oxydationsprodukt zu erhalten, in dem noch der gesamte Indigokomplex erhalten geblieben war und das er Oxy-aceto-indigotin nannte. Für diese Verbindung nehmen Marchlewski und Radcliffe³⁾ die Konstitution (I.) an, so daß das eigentliche Oxydationsprodukt ein Dioxy-indigo (oder richtiger Dioxy-[dihydro-indigo]) von der Formel (II.) sein würde.



Dies Oxydationsprodukt selbst konnte nicht isoliert werden, doch gelang es Kalb⁴⁾ durch Oxydation mit Bleidioxid in indifferenten Lösungsmitteln ein andersartiges Oxydationsprodukt Dehydro-indigo zu erhalten, für das die Konstitution (III.) bewiesen ist und das somit als Wasserabspaltungsprodukt des hypothetischen sog. Dioxy-indigos angesehen werden kann.



Kalb wies nach, daß das Acetat seines Dehydro-indigos identisch mit dem Oxy-aceto-indigo von O'Neill ist, kommt aber aus theoretischen Gründen⁵⁾ zu der Ansicht, daß dies Salz nicht ein solches des fünfwertigen Stickstoffs von der Formel (IV.) ist, sondern daß ihm wirklich die von Marchlewski und Radcliffe aufgestellte Formel (I.) zukommt. Das sog. Oxy-aceto-indigotin entsteht also aus Dehydro-indigo durch Anlagerung von Essigsäure an die Doppelbin-

¹⁾ Vergl. Friedländer, Roschdestwensky, B. 48, 1841 [1915]; C. 1915, II 1301.

²⁾ Chem. N. 65, 124; B. 25, Ref. 461 [1892].

³⁾ J. pr. [2] 58, 102; C. 1898, II 814.

⁴⁾ B. 42, 3642 [1909]; C. 1909, II 1652.

⁵⁾ B. 45, 2136 [1912]; C. 1912, II 1214.

dungen und wird nach Kalb als Dehydro-indigo-*C, C'*-diacetat bezeichnet.

Der sog. Dioxy-indigo und der Dehydro-indigo¹⁾ können als Zwischenprodukte der Oxydation von Indigo zu Isatin angesehen werden, können also möglicherweise auch bei der Einwirkung von Salpetersäure auf Indigo primär entstehen. Dafür spricht auch die Beobachtung, daß bei der Nitrierung von Indigo²⁾, die sich mit Hilfe von Salpetersäure unter tunlichstem Ausschluß von Wasser bewerkstelligen läßt, Nitroderivate des Dehydro-indigos erhalten werden.

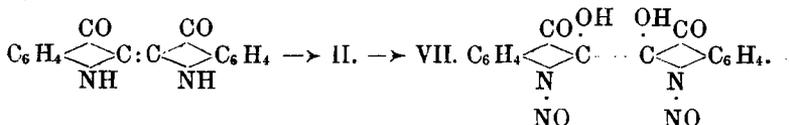
Die eingangs erwähnte Beobachtung, daß beim Einleiten von nitrosen Gasen in eine alkoholische Suspension von Indigo ziemlich glatt Benzoylameisensäure-ester entsteht, daß also der am Benzolkern stehende Stickstoff unter Austausch gegen Wasserstoff eliminiert wird, legt die Vermutung nahe, daß bei dieser Reaktion als Zwischenprodukt eine Diazoverbindung entsteht, die von Alkohol in bekannter Weise reduziert wird. Wir haben versucht, den Mechanismus dieser Reaktion aufzuklären, indem wir die Einwirkung von nitrosen Gasen auf Indigo auch noch in anderen Suspensionsmitteln untersuchten. Wenn auch diese Aufklärung noch nicht mit Sicherheit gelungen ist, so haben wir doch eine Reihe von interessanten Zwischenprodukten isolieren können, die noch den gesamten Indigo-Komplex enthalten und die in dieser vorläufigen Arbeit beschrieben werden sollen. Aus der Untersuchung dieser Zwischenprodukte läßt sich ein Bild des gesamten Reaktionsverlaufs konstruieren, das der Wirklichkeit vermutlich ziemlich nahe kommt, wenn auch die Konstitution der Zwischenprodukte noch nicht mit Sicherheit aufgeklärt ist und nur mit Vorbehalt angegeben werden kann.

Das dem Indigo am nächsten stehende Zwischenprodukt erhält man beim Einleiten nitrosen Gase in eine Suspension von Indigo in Äther. Hierbei wird der Indigo in eine gelbe pulverige Substanz verwandelt, die sich nicht unverändert umkrystallisieren läßt und beim Aufbewahren in unreinem Zustande von selbst entflammt und ein kohleartiges Produkt hinterläßt. Nach sorgfältigem Auswaschen mit Äther war die gelbe Substanz aber tagelang haltbar und ergab befriedigende Analysenzahlen. Dies Produkt, das nach seinem Verhalten gegen Alkohol noch das ganze Indigo-Skelett enthalten muß, hat die Zusammensetzung $C_{16}H_{12}O_7N_4$ oder $C_{16}H_{10}O_6N_4 + H_2O$. Es hat aller Wahrscheinlichkeit nach die Konstitution (VII.) und könnte so entstanden sein, daß der Indigo durch die Oxydationswirkung der

¹⁾ B. 42, 3644 [1909]; C. 1909, II 1652.

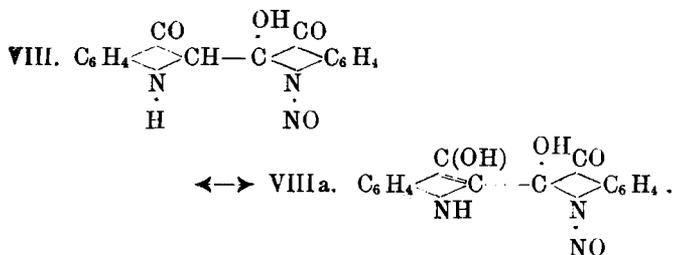
²⁾ D. R.-P. 242 149; C. 1912, I 305.

nitrosen Gase primär in den hypothetischen »Dioxy-indigo« (II.) verwandelt und dieser dann in den beiden Imidogruppen nitrosiert worden ist:

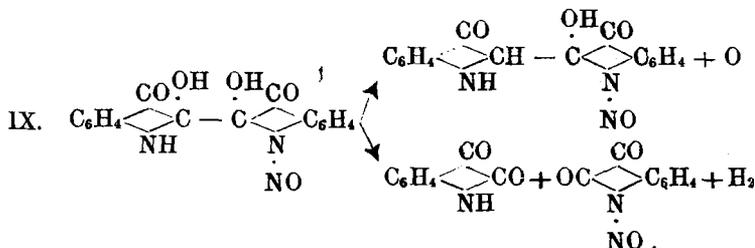


Danach soll die Verbindung im Folgenden mit Vorbehalt als Dinitroso-dioxy-[dihydro-indigo] bezeichnet werden.

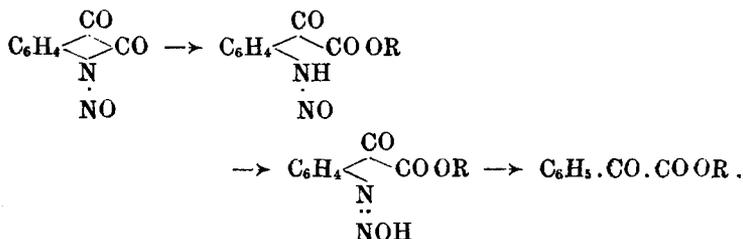
Erwärmt man den »Dinitroso-dioxy-[dihydro-indigo]« sehr gelinde mit Alkohol, so geht er teilweise in eine hellsandgelbe, gut umkrystallisierbare Substanz über, die ziemlich beständig ist, bei langem Aufbewahren aber nitrose Gase verliert und rot und schmierig wird. Wie Analyse und Molekulargewichtsbestimmung zeigen, liegt auch dieser neuen Verbindung noch das ungespaltete Indigo-Molekül zugrunde, und zwar hat der »Dinitroso-dioxy-[dihydro-indigo]« bei der Einwirkung des Alkohols nur eine der beiden Nitrosogruppen und eine Hydroxylgruppe durch Reduktion verloren, ist also offenbar nur halbseitig umgewandelt worden. Die entstehende Substanz hat die Zusammensetzung $\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_4\text{N}_3$. Wir nehmen für sie die Konstitution (VIII.) an und nennen sie vorläufig Nitroso-oxy-[dihydro-indigo].



Daß der Alkohol bei dieser Reaktion wirklich als Reduktionsmittel wirkt, zeigt der deutlich auftretende Aldehyd-Geruch. Die Ausbeute an dem sog. Nitroso-oxy-[dihydro-indigo] beträgt aber durchschnittlich nur 10—12% des Ausgangsmaterials. Die Hauptmenge des Dinitroso-dioxy-[dihydro-indigos] fällt also einer anderen Umwandlung anheim. Aus der alkoholischen Mutterlauge konnten denn auch Isatin und Benzoylameisensäure-ester isoliert werden. Vermutlich wird der »Dinitroso-dioxy-[dihydro-indigo]« (VII.) durch den Alkohol zunächst halbseitig denitrosiert und das entstehende Produkt (IX.), das man Mononitroso-dioxy-[dihydro-indigo] nennen könnte, wird teilweise zu dem vorher behandelten Nitroso-oxy-[dihydro-indigo] reduziert, teilweise wird es durch Oxydation in Isatin und ein hypothetisches *N*-Nitroso-isatin zerlegt:

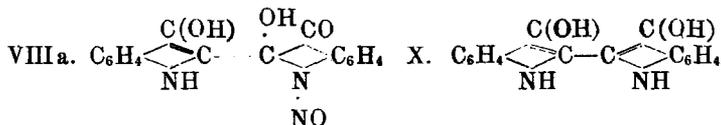


Letztere Verbindung wird unter Aufnahme von einem Molekül Alkohol zu *o*-Benzoylameisensäure-ester-diazohydrat aufgespalten und dann durch den Alkohol in üblicher Weise zu Benzoylameisensäure-ester reduziert:



Die vorstehend behandelten Reaktionen geben vermutlich ein annäherndes Bild von der Bildung des Benzoylameisensäure-esters beim Einleiten nitroser Gase in eine alkoholische Indigo-Suspension. Bei vorzeitig unterbrochenem Einleiten kann auch hier Isatin als Nebenprodukt isoliert werden. Bei längerer Einwirkung der nitrosen Gase wird auch das Isatin weiter umgesetzt. Es liefert, wie im experimentellen Teil gezeigt wird, ebenfalls Benzoylameisensäure-ester, offenbar über das *N*-Nitroso-isatin.

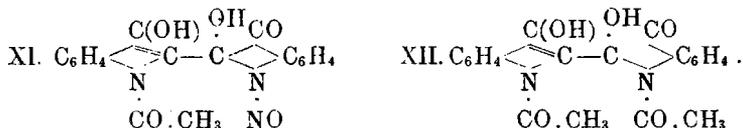
Der sog. Nitroso-oxy-[dihydro-indigo] (VIII.) wurde etwas eingehender untersucht. Diese Verbindung ist in Alkalien und Ammoniak leicht löslich, in Alkalicarbonaten dagegen unlöslich; besitzt also im Sinne von Formel (VIIIa.), ebenso wie das ähnlich konstituierte Indigoweiß (X.), phenol-artigen Charakter. Es konnte zwar



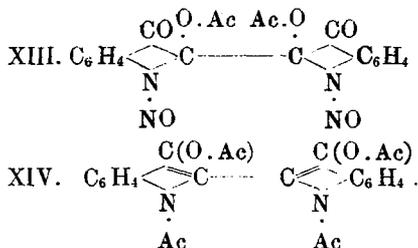
noch nicht nachgewiesen werden, ob die Verbindung ohne Zersetzung in Alkali löslich ist, denn die Lösungen geben beim Ansäuern nur gelatinöse Fällungen, doch konnte eine in Wasser leicht lösliche, salzartige Verbindung mit 2 Molekülen NH_3 isoliert werden. Man

wird also annehmen dürfen, daß die beiden Hydroxylgruppen der Formel (VIIIa.) sauren Charakter besitzen. Der Nitroso-oxy-[dihydro-indigo] ist, ähnlich wenn auch nicht so leicht wie das Indigweiß, oxydierbar. Schon bei längerem Erhitzen mit Alkohol wird er, offenbar unter Mitwirkung des Luftsauerstoffs, in Isatin und Benzoylameisensäure-ester zerlegt.

Der Nitroso-oxy-[dihydro-indigo] läßt sich auch acetylieren. Bei kurzem Erhitzen kann er aus Eisessig unverändert umkrystallisiert werden, bei längerem Kochen entstehen aber nebeneinander zwei Acetyl-derivate, indem gleichzeitig langsam nitrose Gase entweichen. Das eine der beiden Produkte hat die Zusammensetzung $C_{18}H_{13}O_5N_3$ und ist demnach durch einfache Monoacetylierung entstanden. Da dieser Acetyl-nitroso-oxy-[dihydro-indigo] noch in Alkali löslich ist, hat die Acetylierung in der Imidogruppe stattgefunden; ihm kommt also die Konstitution (XI.) zu. Das zweite Produkt hat die Zusammensetzung $C_{20}H_{16}O_5N_2$. Hier ist unter Eliminierung der Nitrosogruppe eine zweite Acetylgruppe eingetreten. Auch diese Verbindung ist noch alkalilöslich; sie dürfte also die Konstitution (XII.) besitzen und könnte als Diacetyl-oxy-[dihydro-indigo] bezeichnet werden.



Schließlich würde auch noch die Einwirkung nitrosener Gase auf eine Suspension von Indigo in Eisessig untersucht. Hierbei verwandelt sich der Indigo in ein hellgelbes krystallinisches Produkt, das sich mit einiger Vorsicht aus Alkohol umkrystallisieren läßt. Es besitzt die Zusammensetzung $C_{20}H_{14}O_5N_4$ und ist danach ein Diacetyl-derivat des in ätherischer Suspension erhaltenen »Dinitroso-dioxy-[dihydro-indigos]« (VII.) oder auch ein Dinitrosoderivat des Oxy-aceto-indigotins (I.) von O'Neill. Wir bezeichnen diese Verbindung als »Diacetyl-dinitroso-dioxy-[dihydro-indigo]« und erteilen ihm die Formel (XIII.). Offenbar hat die salpetrige Säure auch hier zunächst als Oxydationsmittel gewirkt und den Indigo, ebenso wie bei O'Neill das Permanganat, bei Gegenwart von Eisessig in Oxy-aceto-indigotin übergeführt und dieses dann nitrosiert. Daß der Diacetyl-dinitroso-dioxy-[dihydro-indigo] noch das unzerlegte Indigogerüst besitzt, ergibt sich daraus, daß er durch Einwirkung von Zinkstaub und Essigsäureanhydrid in das bekannte Tetraacetyl-indigweiß (XIV.) umgewandelt wird.



Auch der Diacetyl-dinitroso-dioxy-[dihydro-indigo] ist ziemlich unbeständig. Beim Aufbewahren zeigt sich bald starker Geruch nach Essigsäure und nach nitrosen Gasen, und die Substanz verwandelt sich in ein rotbraunes Pulver, aus dem durch Kochen mit Wasser Isatin ausgezogen werden kann.

Beim Erhitzen mit verschiedenen Lösungsmitteln wird Diacetyl-dinitroso-dioxy-[dihydro-indigo] ebenfalls zersetzt, und zwar unter Zwischenbildung der vorher behandelten Stoffe, denn bei längerem Kochen mit Alkohol entstehen Isatin und Benzoylameisensäure-ester. Beim Kochen mit Eisessig werden offenbar zunächst die beiden am Sauerstoff stehender Essigsäure-Reste abgespaltet, denn bei ganz kurzem Aufkochen läßt sich Nitroso-oxy-[dihydro-indigo] (VIII.) isolieren, der zweifellos sekundär aus Dinitroso-dioxy-[dihydro-indigo] (VII.) entstanden ist. Bei etwas längerem Kochen erhält man die normalen Umwandlungsprodukte des Nitroso-oxy-[dihydro-indigos], d. h. Acetyl-nitroso-oxy-[dihydro-indigo] (XI.) und Diacetyl-oxy-[dihydro-indigo] (XII.).

Versuche.

1. Einwirkung nitrosen Gase auf Indigo bei Gegenwart von Äthylalkohol.

Benzoylameisensäure-äthylester, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5$.

Suspendiert man 25 g Indigo in 250 ccm Alkohol (von 96 %) und leitet nitrose Gase (aus Arsenoxyd und starker Salpetersäure) in lebhaftem Strom ein, so geht der Indigo unter Selbsterwärmung ziemlich schnell in Lösung. Die klare gelbbraune Flüssigkeit scheidet beim Stehen nichts ab und wird zuerst auf dem Wasserbad vom Alkohol befreit. Das zurückbleibende Öl wird im Vakuum aus dem Ölbad destilliert. Als Hauptfraktion wurden hierbei aus 100 g Indigo 53.5 g eines hellgelben Öls erhalten, das bei 15 mm Druck zwischen 130° und 142° übergegangen war. Es schied beim Stehen geringe Mengen farbloser Krystalle (0.7 g) ab, die als Benzoesäure identifiziert wurden. Das Öl wurde durch wiederholte frak-

tionierte Destillation gereinigt und siedete schließlich bei 12 mm Druck zwischen 138° und 139.2° (korr.). Bei 756 mm siedet es zwischen 263.6° und 264.6° (korr.). Es erwies sich, wie aus dem Folgenden hervorgeht, als Benzoylameisensäure-äthylester, für den Claisen¹⁾ den Sdp. 256—257° unter gewöhnlichem und 151—154° bei 30—40 mm Druck angibt.

0.2180 g Sbst.: 0.5396 g CO₂, 0.1130 g H₂O.

C₁₀H₁₀O₃. Ber. C 67.4, H 5.6.

Gef. » 67.5, » 5.8.

Für die Darstellung des Esters ist es zweckmäßiger, die durch Nitrosieren von Indigo erhaltene Lösung nach dem Verjagen der Hauptmenge des Alkohols in Wasser zu gießen und das Öl mit Äther aufzunehmen. Die ätherische Lösung wird mehrmals mit verdünnter Salzsäure und Sodalösung ausgeschüttelt und nach dem Trocknen mit Glaubersalz destilliert. Bei der Destillation des Esters unter gewöhnlichem Druck findet übrigens offenbar geringe Zersetzung statt, denn der in reinem Zustande fast geruchlose Ester riecht nach der Destillation deutlich nach Benzoesäure-ester.

Benzoyl-ameisensäure, C₆H₅.CO.COOH.

30 g des vorstehenden Esters werden 4 Stdn. mit 300 ccm konz. Salzsäure am Rückflußkühler gekocht und nach dem Erkalten mit Äther ausgeschüttelt. Die entstandene Säure wird in Sodalösung und aus dieser wieder in Äther übergeschüttelt und nach dem Trocknen und Abdestillieren des Äthers in einem Säbelkolben im Vakuum destilliert. Bei 12 mm Druck geht bis auf wenige Tropfen Vorlauf fast alles bei 147—151° über und erstarrt sofort. Das Destillat (14.4 g) wird aus Benzol, in dem es sehr leicht löslich ist, eventuell unter Zusatz von Petroläther umkrystallisiert. Schmp. 61—63°, während Claisen²⁾ 65—66° angibt.

0.0988 g Sbst.: 0.2328 g CO₂, 0.0379 g H₂O.

C₈H₆O₃. Ber. C 64.0, H 4.0.

Gef. » 64.3, » 4.3.

Zerfällt bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck unter Bildung von Benzaldehyd, Benzoesäure, CO₂ und CO. Die Lösung in thiophen-haltigem Benzol gibt mit konz. Schwefelsäure erst tiefrote, dann blauviolette Färbung. Bei Zusatz von Wasser geht der Farbstoff, wie Claisen³⁾ angibt, karmoisinrot in die Benzol-schicht.

Das in üblicher Weise dargestellte Phenylhydrazon, C₆H₅.C(:N.NH.C₆H₅).COOH, bildete, aus Eisessig umkrystallisiert, gelbe Nadeln, die bei schnellem Erhitzen den Schmp. 163° zeigen, den Elbers⁴⁾ angibt.

¹⁾ B. 10, 844, 1666 [1877].

²⁾ B. 10, 844, 1666 [1877].

³⁾ B. 12, 1505 [1879].

⁴⁾ A. 227, 341 [1885].

0.1925 g Sbst.: 20.0 ccm N (26°, 761 mm). — 0.1542 g Sbst.: 18.1 ccm N (15°, 748 mm).

$C_{14}H_{12}O_2N_2$. Ber. N 11.7. Gef. N 11.5, 11.7.

2. Einwirkung nitroser Gase auf Indigo bei Gegenwart von Methylalkohol.

Benzoylameisensäure-methylester, $C_6H_5.CO.COOC_2H_5$.

Indigo wird in gleicher Weise wie vorher, aber in methylalkoholischer Suspension mit nitrosen Gasen behandelt. Wird die Nitrosierung nicht lange genug fortgesetzt, so bleibt beim Filtrieren der Lösung ein grünschwarzes Pulver zurück, das beim Auskochen mit Methylalkohol an diesen Isatin abgibt und unveränderten Indigo zurückläßt. Das Isatin bildete, aus Wasser umkrystallisiert, rote Nadelchen vom Schmp. 197°.

0.1632 g Sbst.: 13.2 ccm N (15°, 754 mm).

$C_9H_8O_2N$. Ber. N 9.5. Gef. N 9.5.

Die methylalkoholische Lösung wird im Wasserbad eingeeengt und in Wasser gegossen. Das abgeschiedene Öl wird in Äther aufgenommen, mit Salzsäure und Sodalösung gereinigt und im Vakuum destilliert. Man erhält ein gelbes, fast geruchloses Öl, das bei 14 mm Druck bei 136.8—137.2° (korr.) siedet. Sdp. bei 756 mm Druck 254.6—255.6° (korr.).

0.2143 g Sbst.: 0.5124 g CO_2 , 0.0974 g H_2O .

$C_9H_8O_2$. Ber. C 65.8, H 4.9.

Gef. > 65.5, > 5.1.

Der Ester liefert bei der Verseifung Benzoyl-ameisensäure, die wie vorher gereinigt wurde. Schmp. 60—62°.

0.1446 g Sbst.: 0.3404 g CO_2 , 0.0555 g H_2O .

$C_8H_6O_2$. Ber. C 64.0, H 4.0.

Gef. > 64.2, • 4.3.

Das Phenylhydrazon der Säure schmolz bei 163°.

0.1438 g Sbst.: 14.2 ccm N (16°, 762 mm).

$C_{14}H_{12}O_2N_2$. Ber. N 11.7. Gef. N 11.7.

3. Einwirkung nitroser Gase auf Indigo bei Gegenwart von Äther.

Dinitroso-dioxy-[dihydro-indigo], $C_{16}H_{10}O_6N_4 + H_2O$ (VII.).

Wenn man Indigo in der 12-fachen Menge Äther suspendiert und unter häufigem Umschütteln einen lebhaften Strom nitroser Gase einleitet, findet ziemlich starke Erwärmung statt, die man event. durch Kühlung mäßigt; hierbei verwandelt sich der Indigo, ohne in Lösung zu gehen, in ein dunkelgelbes Pulver. Man läßt zur vollständigen

Umwandlung noch vorhandener Indigoreste unter häufigem Umschüttern einige Stunden stehen, saugt ab und wäscht sorgfältig mit Äther aus. Das so erhaltene gelbe Pulver (Ausbeute 70—90 %) ist nach sehr sorgfältiger Reinigung einige Tage unverändert haltbar. Es ist aber nicht empfehlenswert, das Produkt in trockenem Zustande aufzubewahren, da in manchen Fällen nach einigen Stunden Selbstentzündung, in anderen nur langsame Zersetzung zu einer schaumigen, kittartigen Masse eintritt, die nach einigen Tagen wieder fest wird und dann bei der später beschriebenen Umwandlung mit Alkohol dieselbe Verbindung liefert wie das Rohprodukt. Unter reinem Äther ist die Substanz haltbar. Sie ist in Äther und Benzol unlöslich; von den meisten anderen Lösungsmitteln wird sie leicht verändert und kann daher nicht umkrystallisiert werden.

Die Analysensubstanz wurde in gleicher Weise hergestellt, nur wurde der Indigo in der 60-fachen Menge Äther suspendiert, bis zum völligen Verschwinden dunkelblauer Teilchen nitrosiert und das Produkt durch mehrfaches Aufschlännen mit reinem Äther und Wiederabsaugen sehr sorgfältig gereinigt. Es wurde im trocknen Luftstrom von Äther befreit und über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Es war mehrere Tage unverändert haltbar. Zur Verbrennung wurden zwei Verbrennungsröhre hintereinander geschaltet, von denen das eine in gewohnter Weise, das andere aber in seiner ganzen Länge mit reduzierten Kupferspiralen beschickt war.

0.1620 g Sbst.: 0.3034 g CO₂, 0.0482 g H₂O. — 0.1260 g Sbst.: 15.8 ccm N (15°, 765 mm).

C₁₆H₁₂O₇N₄. Ber. C 51.6, H 3.2, N 15.1

Gef. • 51.1, • 3.4, • 15.0.

Die Verbindung zersetzt sich schon bei geringer Erwärmung. Sie löst sich in verd. Alkalien und Ammoniak mit dunkelbrauner Farbe unter Zersetzung.

Die ätherischen Mutterlaugen von der Darstellung des sogen. Dinitrosodioxy-[dihydro-indigos] gehen beim Ausschütteln mit Sodalösung alle gelöste Substanz an diese ab. Beim Ansäuern der Soda-Ausschüttelungen wurden aber nur schmierige oder amorphe braune bis gelbe Fällungen erhalten, aus denen keine analysierbare Substanz isoliert werden konnte. Dampft man die ätherischen Mutterlaugen auf dem Wasserbad ein, so tritt zum Schluß stürmische Entwicklung von Stickoxyden und Kohlenoxyd ein, und es hinterbleibt ein dickflüssiger roter Brei, der über Nacht Krystalle abscheidet, die als Benzoesäure identifiziert wurden. Aus dem abgasaugten dicken Öl konnte durch Wasserdampf ein helles Öl abgeblasen werden, das sich nach der Reinigung als Benzoesäure-äthylester erwies. Offenbar hat der im Äther vorhandene Alkohol in der vorher geschilderten Weise die Bildung von Benzoylameisensäure-ester veranlaßt, der dann beim Eindampfen verseift und zerlegt worden ist.

Nitroso-oxy-[dihydro-indigo], $C_{16}H_{11}O_4N_3$ (VIII).

Wenn man das durch Nitrosieren von 25 g Indigo in 300 ccm Äther erhaltene gelbe Pulver sofort nach dem Absaugen noch ätherfeucht mit 150 ccm Äthylalkohol übergießt, tritt gelinde Selbsterwärmung und ziemlich lebhafte Stickstoff-Entwicklung auf. Man hält die Temperatur durch gelindes Erwärmen mit eingetauchtem Thermometer etwa 3 Stdn. bei 40° bis höchstens 55°, bis die Gasentwicklung nachläßt. Hierbei macht sich deutlicher Aldehydgeruch bemerkbar, und es setzt sich ein helles krystallinisches Pulver ab, während sich der Alkohol dunkelrotbraun färbt. Man erwärmt nun vorsichtig weiter bis zum kurzen Aufsieden, wobei sich der krystallinische Niederschlag wieder auflöst, filtriert heiß von etwas unverändertem Indigo ab, kühlt das Filtrat sofort unter lebhaftem Reiben mit einem Glasstabe stark ab und läßt nach Beginn der Krystallisation wenigstens 24 Stdn. in der Kälte stehen, wobei es zweckmäßig ist, die Krystallabscheidung durch öfteres Reiben zu befördern. Man erhält so etwa 3—3.5 g eines, meist rötlich gefärbten, Krystallpulvers, das beim Umkrystallisieren aus Methyl- oder Äthylalkohol unter Anwendung von Tierkohle fast farblos wird. Zum Lösen von 1 g sind etwa 60 ccm Äthylalkohol oder 85 ccm Methylalkohol erforderlich. In reinem Zustand schmilzt der so erhaltene Nitroso-oxy-[dihydro-indigo] bei 194° unter Zersetzung; bei etwa 190° beginnende Braunfärbung.

0.0560 g Sbst.: 0.1269 g CO_2 , 0.0178 g H_2O . — 0.1244 g Sbst.: 0.2823 g CO_2 , 0.0413 g H_2O . — 0.1792 g Sbst.: 20.8 ccm N (14°, 744 mm). — 0.1488 g Sbst.: 17.6 ccm N (15°, 745 mm).

$C_{16}H_{11}O_4N_3$. Ber. C 62.1, H 3.6, N 13.6.

Gef. » 61.8, 61.9, » 3.6, 3.7, » 13.5, 13.7.

0.2300 g Sbst. in 27.88 g Alkohol ergaben nach Beckmann eine Siedepunktserhöhung von 0.044°.

$C_{16}H_{11}O_4N_3$. Mol.-Gew. Ber. 309. Gef. 325.

Die Verbindung ist in Methyl- und Äthylalkohol ziemlich schwer, in Eisessig dagegen leichter löslich. Sie läßt sich mit einiger Vorsicht auch aus Eisessig umkrystallisieren, doch tritt bei längerem Kochen Umsetzung ein (s. unten). In verdünnten Alkalien und Ammoniak ist die Substanz leicht löslich, in Sodalösung unlöslich. Die alkalischen Lösungen geben beim Ansäuern nur amorphe Fällungen, die nicht gereinigt werden konnten.

Ammoniumsalz, $C_{16}H_{11}O_4N_3 + 2NH_3$. Fein gepulverter Nitroso-oxy-[dihydro-indigo] wird in starkem Ammoniak gelöst. Beim Verdunsten der filtrierten Lösung scheidet sich ein weißes Pulver ab, das abgesaugt und über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wird. Zersetzt sich über 140° allmählich. Schmp. 168—170°. Leicht löslich in Wasser. Beim

Ansäuern der Lösung entsteht flockige Fällung, die sich auf Alkohol-Zusatz wieder löst.

0.1332 g Sbst.: 0.2720 g CO₂, 0.0572 g H₂O. — 0.1379 g Sbst.: 0.2816 g CO₂, 0.0562 g H₂O. — 0.1090 g Sbst.: 18.8 ccm N (13°, 765 mm).

C₁₆H₁₇O₄N₅. Ber. C 56.0, H 4.9, N 20.4.
Gef. » 55.7, 55.7, » 4.8, 4.5, » 20.7.

Die alkoholischen Mutterlaugen von der Umwandlung des Dinitroso-dioxy-[dihydro-indigos] in Nitroso-oxy-[dihydro-indigo] hinterlassen beim Eindampfen eine dunkelbraune Schmiere neben Krystallen, die sich als Isatin erwiesen. Aus der Schmiere läßt sich mit Wasserdampf ein helles Öl abblasen, das sich als Benzoylameisensäure-äthylester erwies.

Auch wenn man den durch Nitrosieren von 25 g Indigo in 300 ccm Äther erhaltenen Dinitroso-dioxy-[dihydro-indigo] mit 500 ccm Methylalkohol übergießt und noch einige Zeit nitrose Gase einleitet, erhält man beim Filtrieren einen grünen krystallinischen Rückstand, der nach dem Umkrystallisieren bei 194° schmilzt und sich als Nitroso-oxy-[dihydro-indigo] erweist.

0.1862 g Sbst.: 0.2687 g CO₂, 0.0648 g H₂O. — 0.1884 g Sbst.: 21.8 ccm N (14°, 760 mm).

C₁₆H₁₁O₄N₃. Ber. C 62.1, H 3.6, N 13.6.
Gef. » 62.4, » 3.9, » 13.8.

Aus den Mutterlaugen konnte wiederum Benzoylameisensäure-methylester gewonnen werden.

Suspendiert man reinen, fein gepulverten Nitroso-oxy-[dihydro-indigo] in der 20-fachen Menge Methylalkohol und leitet unter sorgfältiger Kühlung nitrose Gase ein, so wird die Substanz nicht verändert. Führt man aber die Nitrosierung ohne Kühlung aus, so erhält man schließlich eine klare gelbrote Lösung, aus der sich in gewohnter Weise Benzoylameisensäure-methylester gewinnen läßt. Zur Identifizierung wurde derselbe in das Phenylhydrazon der Benzoylameisensäure vom Schmp. 163° übergeführt.

0.2034 g Sbst.: 20.2 ccm N (18°, 765 mm).

C₁₄H₁₂O₂N₂. Ber. N 11.7. Gef. N 11.7.

Acetylierung des Nitroso-oxy-[dihydro-indigos].

Wenn man Nitroso-oxy-[dihydro-indigo] mit der 10-fachen Menge Eisessig kocht, tritt zunächst Lösung ein. Nach einiger Zeit scheidet sich aber während des Kochens ein gelbes Pulver ab, und gleichzeitig entweichen aus der Lösung Stickoxyde. Nach 3-stündigem Kochen wird siedend heiß filtriert. Von dem auf dem Filter verbleibenden gelben Pulver wird weiter unten die Rede sein. Aus dem Filtrat scheiden sich bei mehrtägigem Stehen gelbe Krystalle ab (ca.

56 % der angewandten Substanz), die sich aus Eisessig umkrystallisieren lassen. Sie färben sich dann über 265° dunkel und schmelzen bei 275—278°. In Äther, Benzol und Chloroform sind sie unlöslich, in Alkohol schwer löslich. In Alkalien lösen sie sich leicht und werden beim Ansäuern wieder flockig gefällt. Nach der Analyse liegt ein einfaches Acetylierungsprodukt, d. h. Acetyl-nitroso-oxy-[dihydro-indigo], $C_{18}H_{13}O_5N_3$ (XI.), vor.

0.1153 g Sbst.: 0.2594 g CO_2 , 0.0412 g H_2O . — 0.1138 g Sbst.: 0.2556 g CO_2 , 0.0397 g H_2O . — 0.1388 g Sbst.: 14.6 ccm N (20°, 759 mm).

$C_{18}H_{13}O_5N_3$. Ber. C 61.6, H 3.7, N 11.9.
Gef. » 61.4, 61.3, » 4.0, 3.9, » 12.2.

Das vorher erwähnte, in siedendem Eisessig unlösliche, gelbe Pulver erwies sich als in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln ebenfalls unlöslich. Es wurde daher zur Analyse durch wiederholtes Auskochen mit Eisessig gereinigt. Seine Menge betrug 14 % der angewandten Substanz. Es färbt sich über 310° dunkel und schmilzt oberhalb 325°. Auch diese Verbindung ist in Alkali löslich und wird beim Ansäuern wieder als Gallerte gefällt. Dies Produkt erwies sich als ein Diacetylderivat und ist unter Eliminierung der Nitrosogruppe entstanden. Wir bezeichnen es vorläufig als Diacetyl-oxy-[dihydro-indigo], $C_{20}H_{16}O_5N_2$ (XII.).

0.1228 g Sbst.: 0.2972 g CO_2 , 0.0446 g H_2O . — 0.2114 g Sbst.: 0.5123 g CO_2 , 0.0718 g H_2O . — 0.0892 g Sbst.: 6.0 ccm N (19°, 773 mm).

$C_{20}H_{16}O_5N_2$. Ber. C 65.9, H 4.4, N 7.7.
Gef. » 66.0, 66.1, » 4.1, 3.8, » 7.9.

4. Einwirkung nitroser Gase auf Indigo bei Gegenwart von Eisessig.

Diacetyl-dinitroso-dioxy-[dihydro-indigo],
 $C_{20}H_{14}O_8N_4$ -(XIII.).

Die Einwirkung nitroser Gase auf Indigo verläuft bei Gegenwart von Eisessig schneller als in den vorher beschriebenen Fällen. Da das entstehende Produkt ziemlich empfindlich ist, empfiehlt es sich, während der Nitrosierung mäßig zu kühlen, die Nitrosierung zu unterbrechen, sobald anscheinend aller Indigo verschwunden und ein hellgrünes Pulver abgeschieden ist, und nach der Nitrosierung nicht länger als 2—3 Stdn. zur Vervollständigung der Krystallisation in kaltem Wasser stehen zu lassen. Man suspendiert Indigo in der 20-fachen Menge Eisessig, schüttelt während der Nitrosierung häufig um und wäscht das abgesaugte hellgrüne Krystallpulver erst mit etwas Eisessig und dann mit Alkohol aus. Mit einiger Vorsicht läßt sich die Verbindung, die in etwa 60 % Ausbeute entsteht, gut aus Al-

kohol umkrystallisieren. Am sichersten ist es, das Rohprodukt mit der 20-fachen Menge siedend heißen Alkohols, ohne zu kochen, einige Minuten kräftig zu schütteln, zu filtrieren, und die Lösung dann schnell und unter fortwährendem Reiben mit einem Glasstabe abzukühlen. Man erhält so ein schönes, hellgelbes Krystallpulver, das bei 172° unter Zersetzung schmilzt, wenn man es schnell erhitzt.

0.3258 g Sbst.: 0.6524 g CO₂, 0.0980 g H₂O. — 0.1914 g Sbst.: 0.3816 g CO₂, 0.0598 g H₂O. — 0.1374 g Sbst.: 14.8 ccm (20°, 759 mm).

C₂₀H₁₄O₈N₄. Ber. C 54.8, H 3.2, N 12.8.
Gef. » 54.6, 54.5, » 3.4, 3.5, » 12.5.

Die Verbindung läßt sich nicht unverändert aufbewahren. Nach einiger Zeit tritt starker Geruch nach Essigsäure und nitrosen Gasen auf, und allmählich entsteht ein schön mahagonirot Pulver, aus dem sich eine einheitliche Substanz nicht mehr isolieren läßt. Auch die Eisessig-Mutterlauge von der Nitrosierung des Indigos gibt beim stufenweisen Verdünnen braune bis rote pulverige Fällungen, aus denen aber ebenfalls kein krystallisiertes Produkt erhältlich ist.

Man kann übrigens das gut ausgewaschene Rohprodukt auch ruhig kurze Zeit mit Alkohol kochen. Nach halbstündigem Kochen krystallisierten aus der filtrierten Lösung noch beträchtliche Mengen reinen Diacetyl-dinitroso-dioxy-[dihydro-indigos] aus. Schmp. 172°.

0.3928 g Sbst.: 0.7880 g CO₂, 0.1240 g H₂O. — 0.2166 g Sbst.: 24.2 ccm N (27°, 758 mm).

C₂₀H₁₄O₈N₄. Ber. C 54.8, H 3.2, N 12.8.
Gef. » 54.7, » 3.5, » 12.3.

Aus der alkoholischen Mutterlauge dieser Krystalle ließen sich aber schon beträchtliche Mengen Isatin gewinnen. Als die Krystalle zum zweiten Male eine halbe Stunde mit Alkohol gekocht wurden, krystallisierten beim Erkalten wieder etwa 50 % unverändert aus. Schmp. 172°.

0.3989 g Sbst.: 0.8040 g CO₂, 0.1220 g H₂O. — 0.2303 g Sbst.: 26.1 ccm N (24.5°, 757 mm).

C₂₀H₁₄O₈N₄. Ber. C 54.8, H 3.2, N 12.8.
Gef. » 55.0, » 3.4, » 12.6.

Aus den Mutterlauge war wiederum Isatin zu erhalten.

Reiner Diacetyl-dinitroso-dioxy-[dihydro-indigo] wurde in alkoholischer Lösung etwa 20 Stdn. gekocht. In der Lösung war kein unverändertes Produkt mehr vorhanden. Dagegen konnten in gewohnter Weise Isatin und Benzoylameisensäure-ester isoliert und identifiziert werden.

Kocht man 5 g reinen Diacetyl-dinitroso-dioxy-[dihydro-indigo] wenige Sekunden mit 60 ccm Eisessig auf, so scheiden sich aus der filtrierten Lösung beim Erkalten 1.3 g eines hellgelben, krystallinischen

Pulvers ab, das bei 190—194° unter Zersetzung schmilzt und hiernach wie nach der Analyse Nitroso-oxy-[dihydro-indigo] (VIII.) ist.

0.04046 g Sbst.: 0.0920 g CO₂, 0.0124 g H₂O. — 0.2036 g Sbst.: 24.7 ccm N (27°, 763 mm).

C₁₆H₁₁O₄N₃. Ber. C 62.1, H 3.6, N 13.6.

Gef. » 62.0, » 3.4, » 13.4.

Setzt man das Kochen dagegen einige Minuten lang fort, so erhält man einen in siedendem Eisessig unlöslichen Niederschlag, der sich über 300° dunkel färbt und offenbar Diacetyl-oxy-[dihydro-indigo] (XII.) ist. Aus dem Filtrat scheidet sich eine Krystallisation von ganz unscharfem Schmelzpunkt (etwa 170—180°) ab, deren Schmelzpunkt aber durch Umkrystallisation mit Eisessig auf 270°, ungefähr den Schmelzpunkt des Acetyl-nitroso-oxy-[dihydro-indigos] (XI.), steigt.

Tetraacetyl-indigweiß, C₂₄H₂₀O₆N₂ (XIV.).

10 g Diacetyl-dinitroso-dioxy-[dihydro-indigo] werden mit 200 ccm frisch destillierten Essigsäure-anhydrids und 10 g geschmolzenen Natriumacetats im Ölbad zunächst gelinde erwärmt und nach und nach mit 50 g Zinkstaub in kleinen Portionen und unter häufigem Umschütteln versetzt. Hierbei färbte sich die Flüssigkeit erst malachitgrün, dann blau und schließlich rotviolett. Erst bei den letzten Eintragungen von Zinkstaub wird stärker und schließlich bis zum Sieden des Anhydrids erhitzt. Hierbei wird die Flüssigkeit wieder farblos und wird nun noch 2—3 Stdn. im Sieden erhalten. Aus der siedend heiß filtrierten Flüssigkeit scheiden sich beim Erkalten weiße Krystalle ab (3.4 g). Durch Auskochen des Filtrationsrückstandes mit Eisessig konnten weitere Mengen (1.6) derselben Substanz erhalten werden. Die Krystalle werden durch Verreiben mit einem Gemisch von Alkohol und starker Salzsäure von Zinkverbindungen befreit und aus Eisessig umkrystallisiert. Sie zeigten dann den von Vorländer und Drescher¹⁾ für Tetraacetyl-indigweiß angegebenen Schmp. 256°, sowie die von Liebermann und Dickhuth²⁾ beschriebenen Reaktionen. Hiermit stimmte auch das Ergebnis der Analyse überein.

0.1280 g Sbst.: 0.3109 g CO₂, 0.0515 g H₂O. — 0.1358 g Sbst.: 7.4 ccm N (19°, 776 mm). — 0.1880 g Sbst. in 34.91 g Eisessig. Siedepunkterhöhung: 0.278°.

C₂₄H₂₀O₆N₂. Ber. C 66.7, H 4.6, N 6.5. Mol.-Gew. 432.

Gef. » 66.3, » 4.5, » 6.5. » 463.

¹⁾ B. 34, 1859 [1901]: C. 1901, II 312.

²⁾ B. 24, 4134 [1891].