

**329. K. Fries und H. Hasenjäger: Über den Verlauf  
der Oxindigo-Synthese.<sup>1)</sup>**

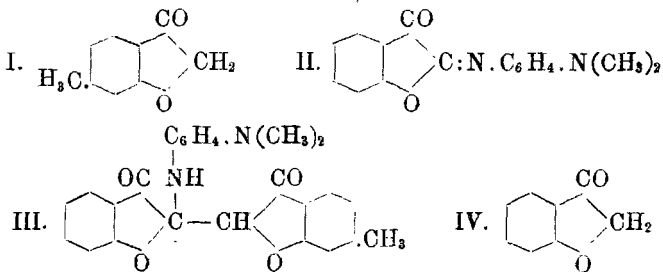
[Aus d. Chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 7. September 1921.)

Bei der Umsetzung von Cumaranon-3 mit Cumarandion-2-[*p*-dimethylamino-anil] erhält man nicht unmittelbar den Oxindigo, sondern eine Verbindung  $C_{24}H_{20}O_4N_2$ , die als ein Additionsprodukt der in Reaktion getretenen Verbindungen erscheint, und die erst durch Säuren in Oxindigo und *p*-Amino-dimethylanilin gespalten wird. Da sie sich aus diesen Spaltstücken leicht wieder aufbauen läßt, kann man ohne weiteres nicht entscheiden, ob sie bei der Synthese des Oxindigos als Zwischenprodukt auftritt, oder ob sie nachträglich aus ihm durch Aufnahme von *p*-Amino-dimethylanilin entsteht.

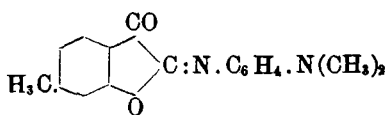
Für die zweite Auffassung scheinen Beobachtungen zu sprechen, die der eine von uns in Gemeinschaft mit Bartholomäus bei der Synthese des 2-Thionaphten-2-cumaron-indigos gemacht hat. Wie aus der Mitteilung<sup>2)</sup> hierüber, auf die wir verweisen, hervorgeht, schließen sie aber die erste Annahme nicht aus, und es ist uns jetzt gelungen, den Nachweis zu erbringen, daß diese die richtige ist.

Bringt man einmal 6-Methyl-cumaranon-3 (I) mit Cumarandion-2-[*p*-dimethylamino-anil] (II) in Reaktion und das andere Mal Cumaranon-3 (IV) mit 6-Methyl-cumarandion-2-[*p*-dimethylamino-anil] (V), dann entsteht in jedem Fall eine Verbindung von der Zusammensetzung  $C_{25}H_{22}O_4N_2$ . Die Reaktionsprodukte sind aber nicht gleich, dem einen kommt die Formel III, dem anderen die Formel VI zu.

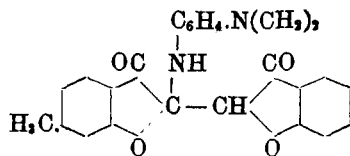


<sup>1)</sup> Fries und Hasselbach, B. 44, 124 [1911].

<sup>2)</sup> A. 405, 373 [1914].

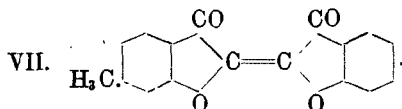


V.



VI.

Beide werden durch starke Säuren in *p*-Amino-dimethylanilin und den 6-Methyl-oxindigo (VII) gespalten.



VII.

Hieraus folgt nun, daß bei der Umsetzung der Anile II und V mit den Cumaranon I und IV nicht der Methyl-oxindigo (VII) das erste Reaktionsprodukt ist, sondern die isomeren Verbindungen III und VI. Würden diese erst in zweiter Reaktionsfolge aus dem Methyl-oxindigo und *p*-Amino-dimethylanilin entstehen, dann müßten sie in jedem der angeführten Fälle nebeneinander auftreten oder, was noch wahrscheinlicher wäre, es würde sich in beiden Fällen die gleiche Verbindung bilden.

### Versuche.

#### 6-Methyl-2'-[*p*-dimethylamino-anilino]- 2.2'-bis-cumaranon (III).

1 Tl. Cumarandion-2-[*p*-dimethylamino-anil]<sup>1)</sup> wird in 10 Tln. Xylol gelöst und mit einer Lösung von 0.6 Tln. 6-Methyl-cumaranon-3 in 3 Tln. Xylol vermischt; dann wird die Mischung im Ölbad 5 Stdn. auf 145° erhitzt. Nach 24 Stdn. filtriert man das ausgeschiedene Reaktionsprodukt ab, wäscht es mit Alkohol aus, pulvert es fein und zieht es nach dem Aufschlänmen in wenig Alkohol mit 2-n.-Natronlauge aus. Die Anilinoverbindung geht in Lösung und wird aus dem Filtrat durch Essigsäure wieder abgeschieden. Aus Benzol-Benzin krystallisiert sie in braunroten, glänzenden Nadelchen, die bei 229° zu sintern beginnen und bei 232° unter Zersetzung schmelzen. In Eisessig leicht löslich, etwas schwerer in Benzol, schwer in Benzin und in Alkohol.

0.1079 g Sbst.: 0.2856 g CO<sub>2</sub>, 0.0532 g H<sub>2</sub>O. — 0.1283 g Sbst.: 7.7 ccm N (19°, 753 mm).

C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 72.42, H 5.35, N 6.76.

Gef. » 72.19, » 5.51, » 6.95.

<sup>1)</sup> B. 44, 124 [1910].

Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist dunkelrot; setzt man Wasser hinzu, dann fällt der gelbe Methyl-oxindigo aus. Auch durch Salzsäure wird die Anilinoverbindung in den Methyl-oxindigo und *p*-Amino-dimethyl-anilin gespalten.

6-Methyl-2-[*p*-dimethylamino-anilino]-  
2.2'-bis-cumaranon (VI).

1 Tl. 6-Methyl-cumarandion-2-[*p*-dimethylamino-anil]<sup>1)</sup> und 0.5 Tle. Cumaranon-3 werden in 10 Tln. Benzol gelöst und 20 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Läßt man nun 24 Stdn. stehen, dann scheidet sich das Anilid in schönen Krystallen aus. Die Reinigung geschieht wie bei der vorher beschriebenen Verbindung.

Versucht man dieses Anilid, wie das Isomere, in Xylol-Lösung zu gewinnen, so erhält man ein völlig verharztes Reaktionsprodukt. Andererseits läßt sich die isomere Verbindung nicht in Benzol-Lösung darstellen.

Aus Benzol-Benzin krystallisiert das Anilid in bräunlich-hellroten Nadelchen, die bei 208° sintern und bei 211° unter Zersetzung schmelzen. Eine Mischung der beiden isomeren Verbindungen sinterte bereits bei 200° und schmolz bei 205°.

0.1103 g Sbst.: 0.2921 g CO<sub>2</sub>, 0.0541 g H<sub>2</sub>O. — 0.1204 g Sbst.: 7.7 ccm N (18°, 723 mm).

C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 72.42, H 5.35, N 6.76.  
Gef. » 72.22, » 5.49, » 7.14.

Mit Salzsäure tritt Spaltung in *p*-Amino-dimethylanilin und den 6-Methyl-oxindigo ein.

6-Methyl-[2.2'-bis-cumaron-indigo] (VII).

Die Aufschlammung einer der vorher beschriebenen Anilinoverbindungen in 5 Tln. Eisessig wird tropfenweise mit konz. Salzsäure versetzt, bis Lösung eintritt. Gleich danach scheidet sich der Methyl-oxindigo als zitronengelbes Krystallpulver ab. Aus Eisessig krystallisiert er in kleinen, gelben, prismatischen Krystallen, die bei 220° eine dunklere Farbe annehmen, bei 240° zu sintern beginnen und bei 265° unter Zersetzung schmelzen.

0.1214 g Sbst.: 0.3254 g CO<sub>2</sub>, 0.0412 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 73.36, H 3.62. Gef. C 73.10, H 3.79.

Die Eigenschaften des Methyl-oxindigos weichen im übrigen nicht merklich von denen der Mutterverbindung ab.

<sup>1)</sup> A. 405, 364 [1914].

Verbindung  $C_{17}H_{12}O_4$ .

Diese Verbindung entsteht neben der [4-Methyl-2-oxyl-benzoyl]-ameisensäure durch 5-stündiges Erhitzen des Methyl-oxindigos mit Eisessig-Chlorwasserstoff im Rohr auf  $100^{\circ}$ . Sie entspricht dem aus Oxindigo unter den gleichen Bedingungen entstehenden Reaktionsprodukt  $C_{16}H_{10}O_4$ <sup>1)</sup> und wird wie dieses über das prächtig krystallisierende Natriumsalz gereinigt.

Läßt sich aus Eisessig umkrystallisieren. Hellrote, derbe Kryställchen, die bei  $225^{\circ}$  zu sintern beginnen und bei  $245^{\circ}$  unter Zersetzung schmelzen.

0.0986 g Sbst.: 0.2618 g  $CO_2$ , 0.0399 g  $H_2O$ .

$C_{17}H_{12}O_4$ . Ber. C 72.83, H 4.32. Gef. 72.41, H 4.52.

In ihren sonstigen Eigenschaften gleicht sie ganz der oben genannten Verbindung  $C_{16}H_{10}O_4$ .

### 330. Otto Dimroth und Richard Heene: Reduktion von Pyridin mit Zinkstaub und Essigsäure-anhydrid.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 27. September 1921.)

Als bei Ausführung der Reduktion von Anthrachinon mit Zinkstaub und Essigsäure-anhydrid<sup>2)</sup> gelegentlich statt Natriumacetat, das man hierbei zuzusetzen pflegt, Pyridin zugegeben wurde, zeigte sich, daß dies ebenso wie Natriumacetat die Reaktion in Gang bringt, daß sich aber dabei die Lösung intensiv gelb färbt. Ein blinder Versuch ergab, daß auch Pyridin allein mit Zinkstaub und Essigsäure-anhydrid gelbe Färbung erzeugt, also offenbar unter diesen milden Bedingungen reduziert wird. Bei geeigneter Ausführung des Versuches erhält man in sehr reichlicher Ausbeute schöne citronengelbe Krystalle. Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung wiesen auf die Formel  $C_{14}H_{16}O_2N_2$ .

An feuchter Luft verändern sich die Krystalle langsam, riechen nach Essigsäure und verwandeln sich in eine weißgraue Substanz, die aus Wasser in schönen Nadeln krystallisierte und sich als  $\gamma, \gamma'$ -Dipyridyl erwies<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> A: 405, 360 [1914].

<sup>2)</sup> C. Liebermann, B. 21, 435, 1172 [1888].

<sup>3)</sup> Die Methode ist zur Darstellung des  $\gamma, \gamma'$ -Dipyridyls sehr zu empfehlen, da sie bequemer ist als der Weg über das unangenehme Pyridin-Natrium.