

kuppelt<sup>13)</sup>, sei hier die von uns benutzte Methode zur Darstellung von Indolazobenzol beschrieben.

#### Indolazobenzol.

Eine in üblicher Weise aus 5 g Anilin dargestellte Lösung von Phenyl-diazoniumchlorid wird soda-alkalisch gemacht und unter dauernder Kühlung durch Zusatz von Eisstückchen und unter Rühren eine Lösung von 4 g Indol in 50 ccm Methylalkohol tropfenweise hinzugegeben. Die Lösung nimmt allmählich dunkelgelbe Farbe an. Wenn alles Indol zugesetzt ist, läßt man zweckmäßig den Rührer noch 1 Stde. in Tätigkeit und stellt zur Vervollständigung der Reaktion die Lösung bis zum nächsten Tag in den Eisschrank. Die Hauptmenge der entstandenen Azoverbindung ist dann ausgefallen, sie wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Nach 2-maligem Umkrystallisieren schmelzen die gelbbraunen Krystalle ziemlich scharf bei 133—134°. Die Verbindung ist in den meisten organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich, außer in Ligroin, in dem sie sich schwer löst. Praktisch unlöslich ist sie in Wasser, doch zeigt sie in starker Alkalilauge geringe Löslichkeit, anscheinend unter Salzbildung.

0.1065 g Sbst.: 0.2982 g CO<sub>2</sub>, 0.0493 g H<sub>2</sub>O. — 0.1296 g Sbst.: 22.0 ccm N (20.5°, 741 mm)  
C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 76.10, H 4.90, N 19.00. Gef. C 76.36, H 5.15, N 19.24.

Für das uns überlassene Indol sprechen wir der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik unsern besten Dank aus.

#### 40. W. Madelung: Ueber Alkyl- und Acylderivate von Indigweiß und Indoxyl.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 20. August 1923.)

E. Grandmougin glaubt in einer kürzlich erschienenen, zusammen mit P. Seyder ausgeführten Arbeit<sup>1)</sup> durch die Methylierung des Indigweiß mittels Dimethylsulfats in alkalischer Lösung, die zu einem Dimethylderivat führt, in dem die Methylgruppen zweifellos nicht am Stickstoff sitzen, die Richtigkeit seiner Auffassung über die Acylierung des Indigweiß bewiesen zu haben. Nach dieser Ansicht, die übrigens zuerst von P. Jacobson<sup>2)</sup> ausgesprochen worden ist, sollen die primär durch Einwirkung von Säurechloriden oder -anhydriden auf Indigweiß oder Alkalisalze desselben entstehenden O-Acylderivate des Indigweiß erst bei der Oxydation unter Acylwanderung in N-Acylderivate des Indigos übergeführt werden. Die folgende z. T. mit Oskar Haller durchgeführte Arbeit<sup>3)</sup> zeigt, daß weder für die Alkyl- noch für die Acylderivate die Verhältnisse so einfach liegen. Ins-

<sup>13)</sup> G. Plancher und E. Soncini, G. 32, II 452, 461 [1902].

<sup>1)</sup> C. r. 174, 758 [1922].

<sup>2)</sup> Meyer-Jacobson, Lehrbuch der org. Chemie, 1. u. 2. Aufl 1920, 2. Bd., 3 Tl., S. 306.

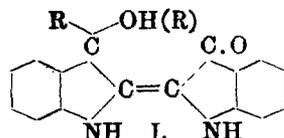
<sup>3)</sup> Die Ausführung der vorliegenden Arbeit liegt z. T. mehrere Jahre zurück, ist aber aus äußeren Gründen noch nicht im einzelnen veröffentlicht worden. Ein Teil der hierher gehörigen experimentellen Ergebnisse, darunter die der von Grandmougin und Seyder untersuchten Methylierung, ist aber bereits vor zwei Jahren, d. h. ein Jahr vor der Publikation Grandmougins in einem auch im Abdruck erschienenen Vortrage kurz mitgeteilt worden: Z. Ang. 34, 486 [1921].

besondere können für die Richtigkeit der Hypothese von Jacobson und Grandmougin die von Grandmougin herangezogenen Eigenschaften der Alkylierungsprodukte des Indigweiß um so weniger als Beweismaterial dienen, als die von ihm dem Dimethyl-indigweiß zugeschriebene Formel, mit der er diese alkali-unlösliche Verbindung als O-Derivat anspricht, sich jetzt ebenfalls als fraglich herausgestellt hat. Im Folgenden soll zuerst die Untersuchung der Alkylderivate, dann die der Acylderivate des Indoxyls und Indigweiß behandelt werden.

#### Alkylderivate von Indigweiß und Indoxyl.

Über die Alkylierung der Leukoderivate indigoider Farbstoffe liegen bereits Untersuchungen von M. Tschilikin<sup>4)</sup> vor. Dieser Forscher beschreibt die Einwirkung von Dimethylsulfat und Alkylhalogeniden auf alkalische Lösungen der Leukoderivate des Indigos, Bis-thionaphthen-2,2'-indigos (Thioindigorot B, Küpenrot), Thionaphthen-(2)-indol-(3')-indigos (Thioindigo-Scharlach R) und Acenaphthen-(1)-indol-(2')-indigos (Thioindigo-Scharlach GG, Ciba-Scharlach G). Er spricht die von ihm erhaltenen Alkylierungsprodukte, bei denen ein oder zwei Alkylreste eingetreten sind, als Chinole bzw.

Chinoläther an (I) und begründet diese Auffassung mit der analogen Bildung von Alkyl-oxanthron bei der Alkylierung des Anthrahydrochinons. So einleuchtend diese Hypothese für die alkali-unlöslichen Monoalkylderivate des Indigweiß erscheinen mag, so müssen doch gegen die Annahme einer bisher nicht beobachteten Ätherifizierung von Chinolen zu Chinoläthern unter den Versuchsbedingungen erhebliche Bedenken ausgesprochen werden. Andererseits wäre aber auch die Unlöslichkeit der Monoalkylderivate in wäßriger Alkalilauge für einen Monoalkyläther des Indigweiß kaum verständlich. Eine neue Auffassung dieser Verbindungen wird sich nun aus den folgenden Versuchsergebnissen ziehen lassen, durch die das oben angedeutete Problem in ganz neuer Weise beleuchtet wird.



Ätherifizierung von Chinolen zu Chinoläthern unter den Versuchsbedingungen erhebliche Bedenken ausgesprochen werden. Andererseits wäre aber auch die Unlöslichkeit der Monoalkylderivate in wäßriger Alkalilauge für einen Monoalkyläther des Indigweiß kaum verständlich. Eine neue Auffassung dieser Verbindungen wird sich nun aus den folgenden Versuchsergebnissen ziehen lassen, durch die das oben angedeutete Problem in ganz neuer Weise beleuchtet wird.

Dimethyl-indigweiß wurde in der gleichen Weise, wie von Grandmougin und Seyder angegeben, durch Einwirkung von Methylsulfat auf die alkalisch gehaltene Lösung von Indigweiß erhalten. Nach diesen Autoren wird aus Dimethyl-indigweiß durch Salpetersäure Indigo regeneriert. Wir hatten schon vorher festgestellt, daß eine Lösung der Verbindung in Eisessig bei Einwirkung salpetriger Säure alsbald Indigo ausscheidet. Ein gelbes Zwischenprodukt der Einwirkung von salpetriger Säure wurde beobachtet, konnte aber nicht isoliert werden. Brom und Jod führen die in Essigester gelöste Substanz in tief gefärbte, halogenhaltige Verbindungen über, die anscheinend nichts anderes als Dibrom- bzw. Dijod-indigo sind. Dagegen zeigt die Verbindung gegen die Einwirkung von Acylierungsmitteln, mit denen sie in verschiedener Weise erfolglos behandelt wurde, auffallenden Widerstand.

Eingehender wurden die Produkte der Einwirkung von Benzylchlorid auf alkalische Indigweiß-Lösung untersucht. Je nach der Menge des angewandten Benzylchlorids konnte der Eintritt von einem oder zwei Benzylresten erzielt werden. Das Monobenzyl-indigweiß (Schmp. 183°) ist

<sup>4)</sup> Ж 47, 539 [1915]; C. 1916, I 942.

eine ockergelbe, in organischen Lösungsmitteln fluorescierende Verbindung, die, in wäßriger Alkalilauge unlöslich, durch leichtere Löslichkeit in alkohol. Kalilauge ganz schwach saure Eigenschaften zeigt. Sie hat sich als identisch erwiesen mit der Verbindung, die Sachs und Kantorowicz durch Einwirkung von Benzyl-magnesiumchlorid auf Indigo erhielten<sup>5)</sup>.

Ferner ist sie jedenfalls identisch mit der Verbindung, die bei der Gelbätze nach dem sog. Leukotrop-Verfahren der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik entsteht, wenn man mit Indigo gefärbte Stoffe mit einer Paste bedruckt, die alkalisches Natriumhydrosulfit und Dimethyl-phenyl-benzyl-ammoniumchlorid (Leukotrop O) enthält und dämpft. Bei der Weißätze mit Leukotrop W ist der Benzylrest sulfuriert und das Benzylierungsprodukt alkali-löslich.

Bei Anwendung einer für den Eintritt zweier Benzylreste hinreichenden Menge oder mit überschüssigem Benzylchlorid erhält man bei Zimmertemperatur nebeneinander zwei isomere Verbindungen von der Zusammensetzung eines Dibenzyl-indigweiß. Das Hauptprodukt stellt eine in hellgrünlich-gelben, spießigen Krystallen krystallisierende Verbindung (Schmp. 203°) dar, die ebenso wie die Dimethylverbindung in Lösung fluoresciert. Neben ihr scheidet sich in meist geringer Menge ein in farblosen Nadeln krystallisierendes Isomeres (Schmp. 192°) aus. Diese Verbindung, die zum Unterschied von der gelblich-grünen durch Erhitzen mit organischen Lösungsmitteln nicht verändert wird, aber gegen Permanganat empfindlicher ist, dürfte als der normale Dibenzyläther des Indigweiß anzusprechen sein, während das gelblichgrüne, fluorescierende Isomere, wie aus dem Folgenden hervorgeht, als am Kohlenstoff benzyliertes Indigweiß anzusehen ist.

Wenn man die Umsetzung der alkalischen Indigweiß-Lösung mit Benzylchlorid bei etwas erhöhter Temperatur vornimmt, so erhält man ebenfalls zwei isomere Verbindungen von ähnlichem Aussehen, aber verschiedener Zusammensetzung wie bei den beschriebenen, bei Zimmertemperatur erhaltenen. Die eine Verbindung tritt in derber ausgebildeten Krystallen von kanariengelber Farbe (Schmp. 175°) auf, und ihre Lösungen fluorescieren intensiv, die andere Verbindung (Schmp. 198°), die sich jetzt in reichlicherer Menge bildet, krystallisiert in haarfeinen, farblosen Nadeln. Nach ihrer analytischen Zusammensetzung könnte man sie für die den erstbeschriebenen entsprechenden Tetrabenzylätherivate halten. Die Bestimmung des Molekulargewichtes zeigte aber, daß dieses bei beiden Verbindungen nur halb so groß ist, wie für ein Tetrabenzyl-indigweiß zu berechnen wäre. Die gelbe Verbindung hat sich als identisch mit der schon bekannten Verbindung erwiesen, die durch Umsetzen einer alkalischen Indoxyl-Lösung mit Benzylchlorid entsteht und die bisher als *O,N*-Dibenzyl-indoxyl angesehen wurde<sup>6)</sup>.

Die Erklärung dieses Befundes ergab sich durch die nähere Untersuchung des grünlichgelben Dibenzylätherivats; denn diese Verbindung zerfällt beim Erhitzen mit geeigneten Lösungsmitteln in zwei annähernd gleich zusammengesetzte Teile der halben Molekulargröße. Die dabei isolierte Verbindung hat sich als das Indogenid des Benzaldehyds erwiesen. Die Natur des Lösungsmittels, in dessen Lösung die Erhitzung stattfindet, ist für den Zerfall des Dibenzylätherivats des Indigweiß von wesentlichem Einfluß. Während eine Erhitzung in selbst hochsiedenden Kohlenwasserstoffen das Di-

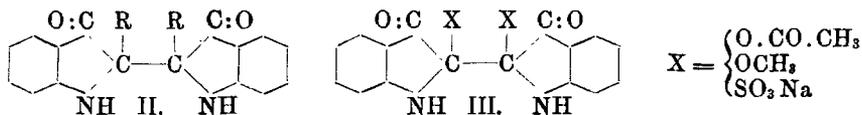
<sup>5)</sup> B. 42, 1575 [1909].

<sup>6)</sup> J. E. Thesen, H 23, 23 [1897]; C. 1897, I 862.

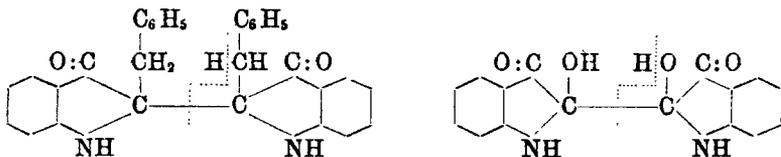
benzyl-derivat nicht verändert, wird es durch kurzes Kochen mit Eisessig gespalten. Auch Alkohol ist für sich ohne Einfluß, wohl aber erfolgt Zerfall auf Zusatz von etwas Mineralsäure oder Alkalilauge. Konz. Schwefelsäure bewirkt die Spaltung, indem sich gleichzeitig Schwefeldioxyd bildet. Die dadurch angezeigte oxydierende bzw. dehydrierende Wirkung wird andernfalls durch den Luft-Sauerstoff ausgeübt. Beim Zerfall des Dibenzyl-indigweiß muß nämlich neben dem erhaltenen Benzaldehyd-indogenid eine um zwei Wasserstoffatome reichere Verbindung entstehen, die diese Wasserstoffatome leicht wieder verliert. Diese wasserstoff-reichere Verbindung, Benzyl-2-indoxyl, kann als das Leukoderivat des Benzaldehyd-indogenids bezeichnet werden. Daß die einfachen Indogenide von Aldehyden nach ihrer Reduktion Leukoderivate geben, aus denen sie sich leicht wieder zurückbilden, ist von dem Entdecker derselben, A. v. Baeyer, nicht angegeben worden. Es dürfte aber bemerkenswert sein, daß Benzaldehyd-indogenid in alkalischer Hydrosulfit-Lösung sich zu einer farblosen Küpe löst, aus der die Verbindung sich beim Schütteln mit Luft wieder mit gelber Farbe abscheidet.

Die Entstehung der beiden Dibenzyl-derivate des Indoxyls durch Benzylierung des Indigweiß bei höherer Temperatur erklärt sich also vermutlich in der Weise, daß in der ersten Stufe Spaltung eintritt und die Spaltungsprodukte weiter benzyliert werden. Das gelbe Dibenzyl-derivat, das hierbei entsteht, ist gegen Permanganat beständig, läßt sich aber durch salpetrige Säure nitrosieren. Es ist demnach vermutlich als Dibenzyl-2,2'-indoxyl zu bezeichnen. Die farblose Verbindung, die Permanganat entfärbt, wäre dann der Benzyläther des Benzyl-2-indoxyls.

Aus den Versuchsergebnissen geht hervor, daß weder die Annahme von Grandmougin und Seyder, nach der die Alkylierung des Indigweiß immer zu einfachen Sauerstoffäthern führt, richtig ist, noch die von Tschilikin, nach der es sich bei den Dialkylderivaten um Chinoläther handelt. Bei der Alkylierung zu Dialkylderivaten vom Typus des grüngelben Dibenzyl-indigweiß werden sich vielmehr Verbindungen bilden, bei denen die beiden Alkylreste an Kohlenstoffatomen haften. Das können aber nur die beiden in 2,2'-Stellung befindlichen Kohlenstoffatome sein, und man wird demnach derartigen Dialkylderivaten eine Konstitution nach Formel II zu schreiben müssen.



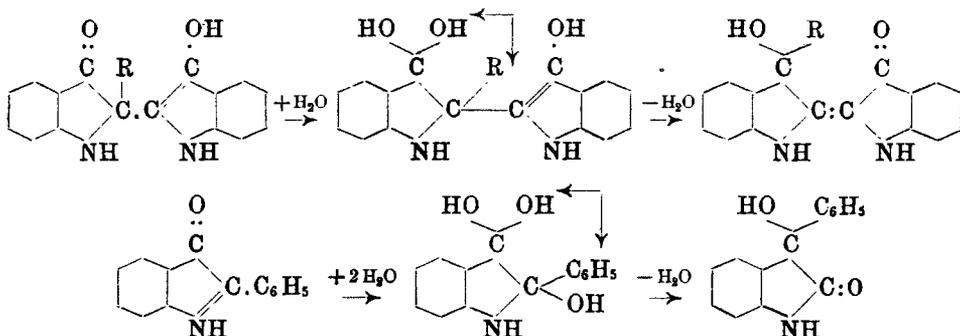
Diese Konstitution ist vollkommen analog derjenigen, die man für die durch Anlagerung verschiedener Verbindungen wie Essigsäure, Methylalkohol oder Bisulfit an Dehydro-indigo erhaltenen Additionsverbindungen annimmt (III). Ebenso entspricht der Zerfall oder die Disproportionierung dieser Verbindung der oben beschriebenen des Dibenzyl-indigweiß. Der durch Erwärmen des Dehydro-indigos mit Wasser erfolgende Zerfall zu Isatin und Indigo ist zu verstehen als ein solcher des Additionsproduktes von Wasser an Dehydro-indigo in Isatin und das dem Dioxindol isomere Wasser-Additionsprodukt des hypothetischen einfachen Indolons, welches letzteres dann sofort Wasser abspaltet und sich zu Indigblau dimerisiert:



Die Gegenüberstellung der Formeln mit Andeutung des Zerfalls zeigt, daß kein Unterschied im Verhalten besteht, wenn der Benzylidenrest an Stelle des Sauerstoffs tritt.

Durch die Aufklärung der Konstitution der Dialkylderivate des Indigweiß ist freilich der Mechanismus ihrer Bildung noch nicht einwandfrei aufgeklärt, und ebensowenig steht damit die Konstitution der Monoalkylderivate fest. Die Annahme liegt nahe, daß die Alkylierung in Analogie zu derjenigen anderer Enole, wie des Acetessigesters, beim Indigweiß und anderen Leukoderivaten der Indigoide immer in Stellung 2.2' erfolgt. Es ist dann aber schwer verständlich, warum Monoalkylderivate, bei denen, wie im Falle des Monoalkyl-indigweiß, doch die eine Indoxylhälfte unverändert wäre, in wäßriger Alkalilauge unlöslich sind. Die Tschilikinsche Chinol-Formel würde diesem Verhalten viel besser entsprechen. Es ist nun durchaus noch nicht sicher, daß Mono- und Dialkylderivate als Verbindungen gleichartiger Konstitution angesehen werden müssen, da es nicht gelungen ist, das Monobenzyl-indigweiß durch weitere Benzylierung in Dibenzyl-indigweiß überzuführen.

Vielleicht kann folgender Deutungsversuch ein annehmbares Bild der Bildungsweise und Konstitution von Mono- und Diderivaten geben: Wir nehmen für beide Derivate eine primäre Benzylierung in 2- bzw. 2.2'-Stellung an. Das Dibenzylderivat scheidet sich als unlösliches Produkt alsbald aus oder wird bei höherer Temperatur wie oben beschrieben disproportioniert und weiter benzyliert. Das Monoalkylderivat bleibt zunächst gelöst, erleidet dann aber unter dem Einfluß der Alkalilauge eine Umlagerung, die vollkommen einer solchen entspricht, die von L. Kalb<sup>7)</sup> für das Phenylindolon bzw. dessen Hydrat und andere in 2-Stellung substituierte Derivate des hypothetischen Isodioxindols wie den Indoxanthinsäure-äther A. v. Baeyers beschrieben worden ist, die unter gleichen Bedingungen zu 3-Phenyl-dioxindol bzw. Dioxindol-3-carbonsäure-ester umgelagert werden:



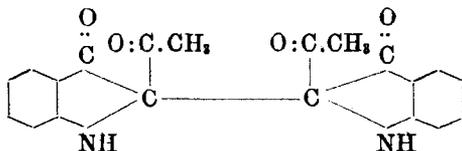
<sup>7)</sup> B. 44, 1458 [1911]; L. Kalb und Jos. Bayer, B. 45, 2156 [1912].

Das Ergebnis einer solchen Umlagerung wäre ersichtlich ein Monoalkylderivat der von Tschilikin angenommenen Konstitution. Diese Konstitution ist auch diejenige, die von Sachs und Kantorowicz an erster Stelle für die Einwirkungsprodukte von magnesium-organischen Verbindungen auf Indigo in Betracht gezogen worden ist.

Weitere Untersuchungen werden zeigen müssen, wie weit die für die Benzylierung des Indigweiß nachgewiesene vorwiegende Alkylsubstitution in 2,2'-Stellung sich verallgemeinern läßt. Die Bildung analoger Alkylderivate bei den Leukoverbindungen anderer Indigoide scheint nach den Versuchsergebnissen Tschilikins sicher zu sein. Ebenso dürften allgemein die durch Einwirkung von Alkylhalogeniden auf alkalische Lösungen des Indoxyls, 3-Oxy-thionaphthens, Cumeranons und ihrer Derivate, wie Indoxylsäure-ester etc., anscheinend vorwiegend entstehenden farbigen Alkylierungsprodukte C-Alkylderivate sein<sup>8)</sup>. Versuche zur endgültigen Bestimmung der Konstitution alkylierter Indoxylderivate wie auch derjenigen monoalkylierter Indigweiß-Derivate sind beabsichtigt.

#### Acylderivate von Indigweiß und Indoxyl.

Die Untersuchung der Alkylierung des Indigweiß hat gezeigt, daß die Bildung alkali-unlöslicher Alkylderivate bei der Einwirkung von Alkylhalogeniden bzw. Alkylsulfaten auf alkalische Indigweiß-Lösung keine Beweiskraft für die Annahme primärer Bildung von *O*-Acylderivaten haben kann, ja es tritt zu der bisher nur in Betracht gezogenen Formulierung der beiden isomeren Diacetyl-derivate des Indigweiß im Sinne von *O*- und *N*-Derivaten eine dritte Möglichkeit der Formulierung als *C*-Derivat hinzu:



Ebenso könnte möglicherweise auch die als *O*-Acetyl-derivat betrachtete Verbindung, die man bei der Behandlung einer alkalischen Indoxyl-Lösung mit Essigsäure-anhydrid erhält, ein *C*-Acetyl-derivat sein. Die leichte Abspaltung von Essigsäure, die bei der Einwirkung von Säuren oder Laugen erfolgt, wäre natürlich auch aus einer solchen Konstitutionsformel deutbar; denn man braucht sich die Carbonylgruppen nur durch Wasser-Anlagerung aufgerichtet zu denken; um die leichte Abspaltbarkeit von Essigsäure und Rückbildung von Indigweiß bzw. Indoxyl zu verstehen. Die Entscheidung für eine der verschiedenen Möglichkeiten der Formulierung kann erst nach eingehender Untersuchung ihrer Eigenschaften getroffen werden.

Zunächst sei bemerkt, daß die Deutung, die Liebermann und Dickhuth<sup>9)</sup>, die diese Verbindung zuerst untersuchten, für die Existenz von zwei Isomeren gaben, nicht richtig sein kann. Nach ihnen soll die durch Acetylierung des Indigweiß entstehende Verbindung wegen ihrer Unlöslichkeit in Alkalilauge die Konstitution eines Diketons besitzen, während das durch Reduktion des Diacetyl-indigos entstehende  $\beta$ -Diacetyl-indigweiß das ihm entsprechende Dienol sein soll. Die Angabe, dieses Isomere sei in Alkalilauge unlöslich, trifft aber, wie eine Nachprüfung ergab, nicht zu, demnach ist diese Deutung unzulässig.

<sup>8)</sup> vergl. K. v. Auwers, A. 393, 338—383 [1912]; K. v. Auwers und H. Schütte, B. 52, 77 [1919].

<sup>9)</sup> B. 24, 4131 [1891].

Daß beiden Isomeren trotz ihrer Oxydierbarkeit zu Diacetyl-indigo nicht die Konstitution eines in den Iminogruppen acetylierten Indigweiß zukommt, geht aus dem Vergleich mit dem von Vorländer und Drescher beschriebenen *N*-Acetyl-indoxyl hervor. Diese Verbindung ist wirklich in Alkalilauge löslich und reagiert, wie jetzt festgestellt wurde, mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin glatt unter Bildung eines Phenylhydrazons bzw. Oxims, während die beiden isomeren Diacetyl-indigweiß gegen Keton-Reagenzien indifferent sind.

Es bleibt die Formulierung als *O*-Diacetylderivat und *C*-Diacetylderivat, von denen man die eine Formel dem einen, die andere dem zweiten Isomeren zuschreiben könnte. Nun ist das durch die Acetylierung des Indoxylnatriums erhaltene Derivat durch salpetrige Säure in ein Nitrosoderivat überführbar. Es sollte also, wenn man den beiden Isomeren verschiedene Strukturformeln geben wollte, wenigstens eines sich ebenso verhalten. Man erhält aber in keinem Falle Nitrosoderivate, vielmehr wirkt salpetrige Säure im Falle des  $\alpha$ -Isomeren äußerst leicht, im Falle des  $\beta$ -Isomeren schwerer, aber entgegen der Literaturangabe ebenfalls, wenn man Natriumnitrit in die Eisessig-Lösung einträgt, nur dehydrierend unter Bildung von Diacetyl-indigo.

Die weitgehende Ähnlichkeit im Verhalten der beiden Isomeren spricht dafür, daß es sich bei ihnen gar nicht um Strukturisomere, sondern um Stereoisomere handelt. Für *O*-Diacetyl-indigweiß wäre die Möglichkeit des Vorkommens in zwei stereoisomeren Formen nicht vorauszusehen, wohl aber für *C*-Diacetyl-indigweiß, bei dem die in 2.2'-Stellung befindlichen Kohlenstoffatome ein Paar asymmetrisch substituierter Kohlenstoffatome darstellen.

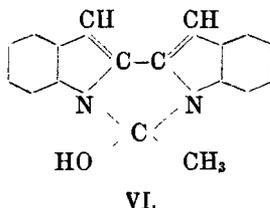
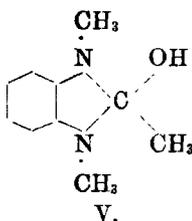
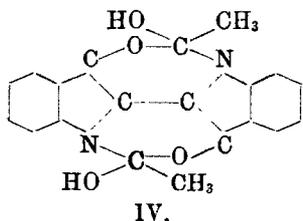
Eine Schwierigkeit bei dieser Auffassung der beiden Isomeren ist jedoch zunächst die, daß sie beide beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat in das gleiche Tetraacetylderivat übergeführt werden. Man müßte hier gleichzeitig mit der Acetylierung der Iminogruppen eine Umlagerung der weniger begünstigten Konfiguration in die begünstigte annehmen. Ferner gibt die Farblosigkeit beider isomerer Diacetylivate zu Bedenken gegen die Annahme Anlaß, diese könnten den *C*-Dialkyldervativen analog aufgebaut sein, und schließlich ist die dann notwendig werdende Folgerung der Wanderung des Acetylrestes an den Stickstoff bei der Oxydation zum Diacetyl-indigo recht unwahrscheinlich. Es sei aber darauf hingewiesen, daß für die Diacetylivate des Indigweiß noch eine weitere Möglichkeit der Stereoisomerie besteht. Eine entsprechende Konstitutionsannahme ist von mir früher entwickelt und begründet worden (IV)<sup>10</sup>. Es wird bei ihr angenommen, daß die Gruppen COCH<sub>3</sub> gar keine eigentlichen Acetylreste sind, sondern Brücken zwischen den Hydroxyl- und Iminogruppen bilden in ähnlicher Weise, wie dies bei dem Monoacetylderivat des symmetrischen Dimethyl-*o*-phenyldiamins (V)<sup>11</sup> und bei dem Monoacetylderivat des Diindols, der Stammsubstanz des Indigweiß, (VI)<sup>12</sup> angenommen werden kann:

Die Stereoisomerie wird hier durch das Auftreten zweier asymmetrischer Kohlenstoffatome innerhalb der beiden neuen Ringe bedingt. Eine derartige Bildung von fünf- oder sechsgliedrigen Ringen ist vielleicht all-

<sup>10</sup>) Z. Ang. 34, 487 [1921].      <sup>11</sup>) O. Fischer, B. 34, 936, 4203 [1901].

<sup>12</sup>) W. Madelung und F. Hager, B. 49, 2039 [1916].

gemein bei der oft beobachteten Erscheinung der Acylwanderung anzunehmen und im vorliegenden Falle ist bei der durch die Wirkung oxydierender Mittel eintretenden Ringspaltung die Bildung eines *N*-Acylderivates, nämlich des Diacetyl-indigos, selbstverständlich. Für die in Betracht gezogene Möglichkeit der Stereoisomerie könnte man dem leicht dehydrierbaren Isomeren die *cis*-Konfiguration, dem schwerer dehydrierbaren die *trans*-Konfiguration zuschreiben. Den Beweis für die Berechtigung derartiger Konstitutionsannahmen hoffe ich durch synthetische Versuche erbringen zu können.



Im Zusammenhang mit den bekannten Acetylderivaten des Indigweiß mag hier noch eine Verbindung Erwähnung finden, die bei einer Modifikation der Liebermannschen Methode zur Darstellung von  $\alpha$ -Diacetyl-indigweiß erhalten wurde. Wenn man diese Methode der acetylierenden Reduktion, die in der Behandlung des Farbstoffs mit Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat als reaktionserleichterndem Mittel besteht, in der Weise abändert, daß statt des Natriumacetats Acetylchlorid zugesetzt wird, so erhält man eine in gelben Nadeln kristallisierende Verbindung (Schmp. 209—210°), die sich vom Diacetyl-indigweiß dadurch unterscheidet, daß sie um 1 Mol. Wasser ärmer ist. Die Darstellung der Verbindung verläuft nicht immer glatt, da sich erhebliche Mengen amorpher Substanz bilden können. Die günstigsten Bedingungen, nach denen die Verbindung einmal in guter Ausbeute erhalten wurde, konnten noch nicht wieder aufgefunden werden. Man kann die Vermutung hegen, daß diese Verbindung, die die Zusammensetzung eines Diacetyl-anhydro-indigweiß hat, durch Ringschluß unter Bildung eines Furan-Ringes entstanden ist. Ob diese Annahme richtig ist, muß aber noch dahingestellt bleiben, da es bisher weder gelungen ist, die Verbindung abzubauen, noch sie auf anderem Wege zu erhalten. Der etwas hohe Wasserstoffgehalt der Analyse erlaubt, auch sie für eine etwas wasserstoff-reichere Verbindung zu halten.

### Beschreibung der Versuche.

#### Dimethyl-indigweiß.

(Mitarbeitet von O. Haller.)

Zu einer Indigoküpe aus 26 g Indigo, 26 g Natriumhydroxyd, 26 g Natriumhydrosulfit in 400 ccm Wasser wurden in kleinen Portionen 40 g Methylsulfat gegeben und bis zum Verbrauch des Methylsulfats in einer Stöpselflasche geschüttelt. Der entstandene schmutziggelbe Niederschlag wurde abgesaugt, mit Alkohol ausgewaschen und mehrfach aus Aceton umkristallisiert. Man erhält rhombische Blättchen von leicht bläulicher Farbe, die beim Liegen an der Luft dunkler werden. Bei etwa 200° färben sie sich dunkelviolett und schmelzen oberhalb 235° unter Zersetzung. Die Verbindung ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich. Ihre Lö-

sungen zeigen mehr oder weniger starke Fluorescenz. Konz. Schwefelsäure löst mit gelbgrüner Farbe, in Alkalilauge wird die Verbindung auch beim Erhitzen nicht gelöst.

0.1622 g Sbst.: 0.4418 g CO<sub>2</sub>, 0.0832 g H<sub>2</sub>O. — 0.1740 g Sbst.: 14.9 ccm N (19°, 748 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 73.97, H 5.47, N 9.58. Gef. C 74.29, H 5.73, N 9.64.

Durch Zusatz von Pikrinsäure zu einer Lösung der Verbindung in Benzol erhält man das Pikrat in dunkelvioletten gefärbten Nadeln vom Schmp. 173°.

0.1476 g Sbst.: 18.1 ccm N (24°, 744 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Ber. N 13.43. Gef. C 13.39.

2 g Dimethyl-indigweiß wurden in Eisessig gelöst und unter gelindem Erwärmen gasförmige salpetrige Säure eingeleitet. Ein dunkler Körper (Indigo) schied sich alsbald neben gelben Krystallen aus. Beim Versuche, dieselben aus Eisessig umzukristallisieren, wandelten sich auch diese in Indigo um.

0.1486 g Sbst. 13.5 ccm N (12°, 748 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (Indigo). Ber. N 10.68. Gef. N 10.56.

Brom und Jod in sehr verdünnter Lösung lassen bei gelindem Erwärmen mit einer Lösung des Dimethyl-indigweiß in Essigester dunkelblaue Nadeln ausfallen. Dieselben sind halogenhaltig und erwiesen sich durch ihr Verhalten (Küpenbildung usw.) als halogenierter Indigo.

#### Monobenzyl-indigweiß.

Eine Indigoküpe aus 26 g Indigo wurde, wie für das Methylierungsprodukt beschrieben, mit 15 g Benzylchlorid umgesetzt. Nach mehrstündigem Schütteln hatten sich braungelbe Flocken ausgeschieden. Sie wurden aus Aceton umkristallisiert. Die Verbindung kristallisiert in ockergelben Nadeln (Schmp. 183°). Sie ist in Benzol und Chloroform weniger, sonst gut löslich. Ihre Lösungen fluorescieren. In wäßriger Alkalilauge ist die Verbindung unlöslich, immerhin zeigen alkohol. Laugen erhöhtes Lösungsvermögen. Konz. Schwefelsäure löst mit blaugrüner Farbe.

0.1595 g Sbst.: 0.4553 g CO<sub>2</sub>, 0.0763 g H<sub>2</sub>O. — 0.1459 g Sbst.: 9.45 ccm N (15°, 774 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 77.93, H 5.12, N 7.91. Gef. C 77.67, H 5.53, N 7.82.

#### Gelbes und farbloses Dibenzyl-indigweiß.

Eine Indigoküpe aus 26 g Indigo wurde, wie oben beschrieben, mit überschüssigem Benzylchlorid (35 g) umgesetzt. Das Benzylierungsprodukt schied sich in zusammengeballten, orangegelben Massen aus. Es wurde abgesaugt, zur Entfernung anhaftenden, nicht umgesetzten Benzylchlorids mit wenig Alkohol nachgewaschen und auf Ton getrocknet. Beim Umkristallisieren aus Alkohol oder Xylol wurden nur die gelblichgrünen Krystalle des einen Isomeren (Schmp. 203°) erhalten. Das gelblichgrüne Dibenzyl-indigweiß ist in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich, leicht in Pyridin. Beim Erhitzen nehmen die Lösungen der Verbindung grüne Farbe an, die bei längerer Dauer in Gelbbraun umschlägt, besonders leicht mit sauren Lösungsmitteln, wie Eisessig oder Ameisensäure. Die braungelbe Farbe ist ein Zeichen eingetretener Spaltung. Aus den nur grün gefärbten Lösungen scheidet sich die Verbindung mit mehr oder weniger grüner Farbe aus. Durch vorsichtiges Behandeln mit wenig Tierkohle erhält man aber auch aus dunkelgrünen Präparaten die nur schwach gelblichgrüne reine Verbindung. Verd. Lösungen dieser zeigen starke Fluorescenz. Durch salpetrige Säure, Essigsäure-anhydrid und Acetylchlorid wird die Verbindung in der Kälte nicht verändert.

0.1437 g Sbst.: 0.4210 g CO<sub>2</sub>, 0.0727 g H<sub>2</sub>O. — 0.1587 g Sbst.: 8,5 ccm N (15°, 774 mm).  
C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 81.04, H 5.57, N 6.31. Gef. C 79.90, H 5.79, N 6.46.

Das farblose Isomere wurde gefunden bei dem Versuche, daß Benzylie-  
rungsprodukt aus Eisessig umzukristallisieren, wobei jedoch das gelbgrüne  
Isomere zu leichter löslichen Spaltungsprodukten zersetzt wurde. Aus der  
konzentrierten Lösung scheiden sich feine Nadeln aus, die zunächst noch  
grünlich gefärbt waren, bei wiederholter Krystallisation aus Eisessig aber  
farblos wurden. Die Verbindung schmilzt unter Zersetzung bei 192°; sie ist  
ziemlich schwer löslich in organischen Lösungsmitteln. In konz. Schwefel-  
säure löst sie sich mit schmutzgelber Farbe. Salpetrige Säure wirkt nicht  
auf die Verbindung ein, ebensowenig Essigsäure-anhydrid und Acetylchlorid.  
Acetonische Permanganat-Lösung wird entfärbt.

0.1522 g Sbst.: 0.4517 g CO<sub>2</sub>, 0.0765 g H<sub>2</sub>O. — 0.1510 g Sbst.: 8,4 ccm N (16°, 764 mm).  
Gef. C 80.94, H 5.62, N 6.48.

### Spaltung des gelbgrünen Dibenzyl-indigweiß. Indogenid des Benzaldehyds.

10 g des gelbgrünen Indigweiß wurden etwa 5 Min. mit der 10-fachen  
Menge Eisessig gekocht, darauf die gelöste Substanz durch Eingießen in viel  
Wasser ausgefällt und nach dem Absaugen in Benzol aufgenommen. Nach  
dem Trocknen mit wasserfreiem Calciumchlorid und Einengen schied sich  
in reichlicher Ausbeute das Indogenid des Benzaldehyds mit allen von  
A. v. Baeyer angegebenen Eigenschaften<sup>13)</sup> aus.

0.1607 g Sbst.: 0.4800 g CO<sub>2</sub>, 0.0736 g H<sub>2</sub>O. — 0.1567 g Sbst.: 8,55 ccm N (13°, 762 mm).  
C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>ON. Ber. C 81.44, H 4.97, N 6.33. Gef. C 81.46, H 5.13, N 6.53.

Mol.-Gew.-Bestimmung. 0.0110 g Sbst. in 0.1076 g Campher: Depression 17°.  
Ber. Mol.-Gew. 223. Gef. Mol.-Gew. 240.

Zur Kontrolle wurde die Verbindung auch aus Indoxylsäure und Benzaldehyd  
dargestellt. Es ist hierfür nicht notwendig, getrocknete Indoxylsäure entsprechend  
der Vorschrift A. Baeyers<sup>13)</sup> anzuwenden. Die Indoxylsäure wurde unmittelbar,  
nachdem sie aus der Indoxylsäure-Natronschmelze in Freiheit gesetzt war, mit über-  
schüssigem Benzaldehyd versetzt, durch einen eingeleiteten Wasserdampf-Strom gleich-  
zeitig die Kondensation bewirkt und der überschüssige Benzaldehyd abgetrieben.  
Das Kondensationsprodukt wurde dann in Benzol aufgenommen und schied sich  
daraus nach dem Trocknen und Einengen in rhombischen Blättchen vom Schmp.  
176° aus.

Eine alkoholische Lösung wurde mit einer alkalischen Hydrosulfit-Lö-  
sung versetzt. Bei schwachem Erwärmen ging die sich im ersten Moment  
ausscheidende Substanz in Lösung und blieb auch beim Verdünnen mit  
Wasser gelöst, schied sich aber beim Schütteln mit Luft wieder aus.

### Gelbes und farbloses Dibenzyl-indoxyl.

Die Darstellung der beiden isomeren Dibenzylindoxyl-Derivate, aus-  
gehend vom Indigweiß, unterscheidet sich von derjenigen der Dibenzyl-  
indigweiß-Derivate nur dadurch, daß die Indigoküpe während des Benzy-  
lierens auf eine Temperatur zwischen 70 und 80° gehalten wurde. Das  
überschüssige Benzylchlorid wurde mit Wasserdampf abgetrieben, dann nach  
dem Erkalten abgesaugt. Die Trennung der beiden Isomeren ist relativ leicht  
durch fraktionierte Krystallisation durchführbar, da das farblose Isomere in  
Alkohol schwer löslich ist, während das gelbe Isomere sich erst aus kon-  
zentrierterer Lösung ausscheidet. Man erhält dieses in leuchtend gelben

<sup>13)</sup> B. 15, 784 [1882].

Krystallen vom Schmp. 174—175°. Verd. Lösungen fluorescieren außerordentlich stark. Durch Permanganat wird die Verbindung nicht verändert.

0.1700 g Sbst.: 0.5226 g CO<sub>2</sub>, 0.0948 g H<sub>2</sub>O. — 0.1475 g Sbst.: 0.4557 g CO<sub>2</sub>, 0.0818 g H<sub>2</sub>O. — 0.1658 g Sbst.: 5.15 ccm N (13°, 761 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>ON. Ber. C 84.30, H 6.11, N 4.47. Gef. C 83.83, 84.26, H 6.24, 6.20, N 3.71.

Mol.-Gew.-Bestimmung. 0.0104 g Sbst. in 0.1160 g Campher: Depression 13°.

Ber. Mol.-Gew. 312. Gef. Mol.-Gew. 299.

Zum Vergleich wurde das Dibenzyl-indoxyl nach den Angaben von J. E. Thesen<sup>14)</sup> dargestellt. Es verhielt sich in allen Punkten gleich. Der Schmelzpunkt wird von dem genannten Autor als bei 166° liegend angegeben.

Durch Einleiten von salpetriger Säure in eine Lösung der Verbindung in Eisessig wurde ein Nitrosoderivat dargestellt. Hellgelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 135°.

0.1342 g Sbst.: 0.3805 g CO<sub>2</sub>, 0.0646 g H<sub>2</sub>O. — 0.1395 g Sbst.: 10.0 ccm N (13°, 772 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 77.19, H 5.26, N 8.18. Gef. C 77.22, H 5.39, N 8.69.

Das farblose Isomere wurde in feinen langen Nadeln vom Schmp. 198—199° erhalten. Es ist in den meisten organischen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich. Durch Permanganat wird es leicht angegriffen, gegen salpetrige Säure ist es beständig.

0.1590 g Sbst.: 0.4928 g CO<sub>2</sub>, 0.0860 g H<sub>2</sub>O. — 0.1684 g Sbst.: 6.25 ccm N (14°, 761 mm).

Gef. C 84.57, H 5.81, N 4.42.

Mol.-Gew.-Bestimmung. 0.0132 g Sbst. in 0.0890 g Campher: Depression 20°.

Gef. Mol.-Gew. 312.

#### Phenyl-hydrazon und Oxim des *N*-Acetyl-indoxyls.

(Mitarbeitet von O. Haller.)

2 g *N*-Acetyl-indoxyl wurden in wenig Alkohol gelöst, mit 1.2 g frisch destilliertem Phenyl-hydrazin  $\frac{1}{4}$  Stde. auf dem Wasserbade erwärmt und schließlich mit ein wenig Tierkohle aufgeköcht. Bei Eiskühlung schieden sich gelblich gefärbte Nadeln des Phenyl-hydrazons aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 154° schmolzen.

Das Phenyl-hydrazon ist in organischen Lösungsmitteln leicht löslich. In kalter Natronlauge unlöslich, löst es sich beim Erwärmen mit gelber Farbe. Von konz. Schwefelsäure wird es mit brauner Farbe gelöst.

0.1592 g Sbst.: 22.5 ccm N (20°, 748 mm). — C<sub>16</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. N 15.84. Gef. N 15.82.

2 g *N*-Acetyl-indoxyl wurden mit einer alkohol. Lösung von 1.5 g Hydroxylamin-Hydrochlorid kurze Zeit gelinde erwärmt. Aus der rot gefärbten Lösung schieden sich beim Erkalten farblose Nadeln des Oxim-Hydrochlorids aus, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 139° schmolzen.

Das Hydrochlorid des *N*-Acetyl-indoxyl-oxims ist in Alkohol, Aceton und Eisessig leicht löslich. Beim Erwärmen mit Natronlauge, in der das Oxim bei Zimmertemperatur sich nicht löst, erhält man eine blauviolette Lösung. In konz. Schwefelsäure löst sich die Verbindung beim Erwärmen mit moosgrüner Farbe.

0.1576 g Sbst.: 16.7 ccm N (13°, 749 mm). — 0.1672 g Sbst.: 0.1053 g Ag Cl.

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>.HCl. Ber. N 12.36, Cl 15.65. Gef. N 12.28, Cl 15.55.

#### Diacetyl-anhydroindigweiß.

5 g Indigo werden, in ca. 30 ccm Essigsäure-anhydrid suspendiert, auf dem siedenden Wasserbade so lange mit kleinen Mengen Zinkstaub und Acetylchlorid versetzt, bis aller Indigo entfärbt war. Dann wurde in Eiswasser eingetragen und nach Zersetzung des Essigsäure-anhydrids abgesaugt. Aus Alkohol wurden gelbe Nadeln vom Schmp. 209—210° erhalten. Für

<sup>14)</sup> loc. cit.

die Darstellung ist die Anwendung reiner Ausgangsstoffe wichtig, ebenso rechtzeitige Unterbrechung des Erhitzens, da man andernfalls nur amorphe Substanz erhält. Infolge überwiegender Bildung solcher war die Ausbeute meist geringfügig. Die Verbindung ist in organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich.

0.1300 g Sbst.: 0.3460 g CO<sub>2</sub>, 0.0581 g H<sub>2</sub>O. — 0.1461 g Sbst.: 11 ccm N (16°, 753 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 72.70, H 4.27, N 8.49. Gef. C 72.59, H 5.00, N 8.89.

Mol.-Gew.-Bestimmung. 0.2076 g Sbst. in 10 g Naphthalin: Depression 49°.

Ber. Mol.-Gew. 330. Gef. Mol.-Gew. 328.

#### 41. Oscar Routala und Werner Neovius: Über Dichlor-acetaldoxim<sup>1</sup>). (Mitgeteilt von R. Scholl.)

(Eingegangen am 28. November 1923.)

Glyoxal-monoxim ist als einfachster Isonitroso-aldehyd und angenommenes Zwischenglied beim Übergange des Äthylalkohols in Knallsäure<sup>2</sup>) wohl schon wiederholt das erstrebte, aber bisher nicht erreichte Ziel chemischer Forschung gewesen. Auch wir haben mehrere erfolglose Anläufe gemacht, ihm näher zu kommen. Nachdem unsere Versuche, es aus äquimolekularen Mengen von Glyoxal oder dessen Bisulfitverbindung und Hydroxylamin zu gewinnen, ergebnislos gewesen waren, unter den verschiedensten Bedingungen vielmehr nur Glyoxim erhalten worden war, haben wir uns bemüht, es aus dem bis dahin gleichfalls unbekanntem Dichlor-acetaldoxim darzustellen. Die dahin zielenden Versuche haben uns zwar diese Verbindung in reinem Zustande bereiten gelehrt, die Darstellung des Glyoxal-monoxims ist uns aber auch auf diesem Wege nicht geglückt.

Dichlor-acetaldoxim, CHCl<sub>2</sub>.CH:N.OH.

Den erforderlichen Dichlor-acetaldehyd bereiteten wir nach Risse<sup>3</sup>) aus Trichlor-milchsäure, da uns diese in größerer Menge zur Verfügung stand. Für unseren Zweck brauchte der Aldehyd nicht in reiner Form isoliert zu werden, er wurde vielmehr in der durch Erhitzen des trichlor-milchsauren Natriums erhaltenen wäßrigen Lösung mit Hydroxylamin zur Reaktion gebracht.

Eine mit wasserfreiem Natriumcarbonat neutralisierte Lösung von 62 g Trichlor-milchsäure in 130 g Wasser wurde am Rückflußkühler auf etwa 70° erwärmt, bis die Kohlendioxid-Entwicklung beendet war (nach etwa 15 Min.), die sauer gewordene Flüssigkeit in der Kälte nachneutralisiert, von neuem bis zum Aufhören der Gasentwicklung erhitzt und dieser Vorgang noch 2-mal wiederholt. Die erkaltete Lösung wurde nun mit 40 g salzsaurem Hydroxylamin, 2 ccm konz. Salzsäure und, um das gebildete Dichlor-acetaldoxim in Lösung zu halten, mit 40 g Wasser versetzt, 4 Stdn. turbiniert und über Nacht stehen gelassen. Man versetzt die, nötigenfalls filtrierte<sup>4</sup>), Lösung unter Wasserkühlung mit 50 g wasser-

<sup>1</sup>) vergl. Routala, Ann. acad. scient. fennicae A III 3 (Helsingfors 1911).

<sup>2</sup>) H. Wieland, B. 40, 421 [1907]; Monographie über die Knallsäure, S. 49; B. 43, 3363 [1910]; L. Wöhler, B. 43, 755 [1910]. <sup>3</sup>) A. 257, 331 [1890].

<sup>4</sup>) Die Lösung scheidet, namentlich wenn man bei der Darstellung des Dichlor-acetaldehyds ohne nachzuneutralisieren zu lange erhitzt, Krystalle aus, die als Chloralid erkannt wurden, offenbar entstanden nach der Wallachschen Reaktion (A. 193. 1) infolge teilweiser Zersetzung der Trichlor-milchsäure zu Chloral.