

0.1456 g Sbst.: 0.3743 g CO₂, 0.0552 g H₂O. — 0.2664 g Sbst.: 17.9 ccm N (13°, 758 mm).

C₂₁H₁₄O₄N₂. Ber. C 70.4, H 3.9, N 7.8. Gef. C 70.1, H 4.2, N 8.0.

Benzoyl-indirubin-malonester (XX): 5 g Indirubin-malonester werden mit 100 ccm reinstem Pyridin und 30 g Benzoylchlorid 15 Min. gekocht und die kalt filtrierte Lösung im Vakuum eingengt. Die aus dem Rückstand beim Stehen ausgeschiedene Substanz wird aus Eisessig umkrystallisiert. Dunkelrote Krystalle, in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich.

0.1418 g Sbst.: 0.3790 g CO₂, 0.0500 g H₂O. — 0.1728 g Sbst.: 8.4 ccm N (14°, 755 mm).

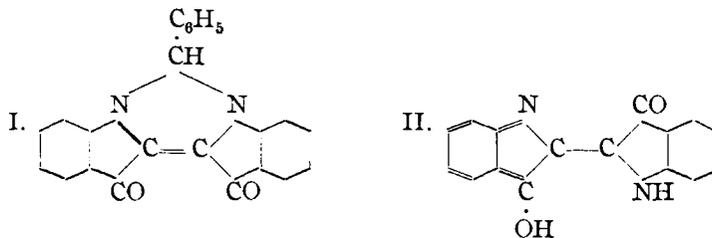
C₂₈H₁₈O₅N₂. Ber. C 72.7, H 3.9, N 6.1. Gef. C 72.9, H 3.9, N 5.8.

Greifswald, im März 1926.

285. Theodor Posner und Richard Hofmeister: Beiträge zur Kenntnis der Indigo-Gruppe, VII.: Vorläufige Mitteilungen über die Konstitution des Küpenfarbstoffs Indigogelb 3 G Ciba¹⁾.

(Eingegangen am 1. Juni 1926.)

Wie ich in der voranstehenden Arbeit ausgeführt habe, interessierte uns das aus Indigo und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Kupferpulver²⁾ entstehende Indigogelb 3 G Ciba zunächst wegen seines Zusammenhangs mit der räumlichen Konfiguration des Indigos. War nämlich die von seinem Erfinder Engi³⁾ angenommene Konstitution I richtig, so war dieser Farb-



stoff zur Zeit die einzige Verbindung, die mit Bestimmtheit als Derivat eines *cis*-Indigos anzusprechen war und deren vom Indigo-Spektrum durchaus abweichendes Absorptions-Spektrum mit diesem Umstand möglicherweise in Zusammenhang stand. Nun begegnete aber die Richtigkeit der Engischen Formel von vornherein erheblichen Zweifeln. Es mag hier gleich betont werden, daß sich die vorliegende Arbeit nur auf das Indigogelb 3 G Ciba (im Folgenden kurz als „Cibagelb“ bezeichnet), nicht aber auf die unter etwas anderen Bedingungen⁴⁾ entstehenden gelben Küpenfarbstoffe bezieht, die wir in der voranstehenden Abhandlung kurz als „Höchster Gelb“ bezeichnet haben und die mit dem Cibagelb nicht identisch sind.

Gegen die Richtigkeit der Engischen Formel spricht schon die außerordentlich große Widerstandsfähigkeit des Cibagelbs namentlich gegen

¹⁾ VI.: siehe voranstehende Abhandlung.

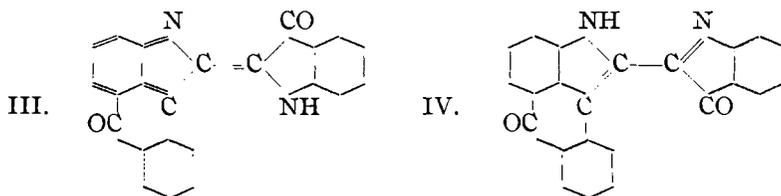
²⁾ D. R. P. 259145; C. 1913, I 1743. ³⁾ Engi, Z. Ang. 27, 144 [1914].

⁴⁾ D. R. P. 247154, 254567, 254734; C. 1912, II 76, 1913, I 200, 358.

Oxydationsmittel. Auch die von Engi angenommene Reduktion der CO-Gruppe des Benzoyl-Restes ist unter den Darstellungsbedingungen schwer verständlich. Viel schwerer wiegt aber das Verhalten des Cibagelbs bei der Verküpfung. Alle indigoiden Farbstoffe erleiden bei der Verküpfung starke Verminderung der Farbintensität, verbunden mit hypsochromer Verschiebung; so liefern bekanntlich die blauen Indigo-Farbstoffe hellgelbe Küpen. Im Gegensatz dazu liefert das Cibagelb eine tief violette Küpe, erleidet also eher eine Verstärkung der Farbintensität, verbunden mit bathochromer Verschiebung, erinnert also in dieser Hinsicht an die Küpenfarbstoffe, die sich vom Anthrachinon ableiten. In der Tat erwähnt auch Engi⁵⁾ die Möglichkeit der Bildung gemischter Anthrachinon-Indigo-Derivate, sieht aber auf Grund seiner Analysenwerte von einer derartigen Formulierung ab.

Von den Ergebnissen der vorliegenden Experimentaluntersuchung seien zur Beurteilung der Konstitution des Cibagelbs zunächst zwei Punkte hervorgehoben. Zunächst erwies sich das Cibagelb als außergewöhnlich schwer verbrennlich, und zahlreiche Verbrennungen zeigten, daß man nach der etwas modifizierten Scholl'schen Methode⁶⁾ übereinstimmend etwa 0.5% höhere Kohlenstoffwerte erhält als nach der üblichen Liebig'schen Methode. Unter Zugrundelegung dieser Werte muß man aber an Stelle der von Engi angenommenen Bruttoformel $C_{23}H_{14}O_2N_2$ für das Cibagelb die Zusammensetzung $C_{23}H_{12}O_2N_2$ annehmen. Das zweite wichtige Ergebnis unserer Arbeit war, daß Cibagelb bei der Oxydation Phthalsäure liefert, daß also in seinem Molekül ein Benzol-Kern mit zwei *o*-ständigen C-Atomen in direkter Bindung stehen muß. Damit ist aber die Formel I endgültig als irrtümlich erwiesen.

Da nach der Bruttoformel 1 Mol. Benzoylchlorid mit 1 Mol. Indigo kondensiert worden ist, muß der Indigo trotz seiner Symmetrie nur halbseitig in Reaktion getreten sein. Die Bildung von Phthalsäure bei der Oxydation ist nur zu erklären, wenn man annimmt, daß der Benzoyl-Rest in *o*-Stellung zu der schon vorhandenen CO-Gruppe in den Benzol-Kern der einen Indigo-Hälfte eingegriffen hat. Dies führte uns zunächst zur Formel III für das Cibagelb, die voraussetzt, daß die reagierende Hälfte des Indigo-Komplexes in einer tautomeren, orthochinoiden Form II in Reaktion tritt, die halbseitig an die alte Betain-Formel von Lifschitz und Lourié⁶⁾ erinnert.



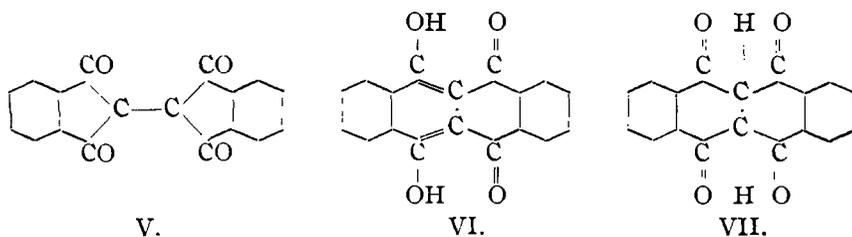
Diese Formel erklärt zwar die Bildung von Phthalsäure bei der Oxydation und, namentlich in der Form IV, das Verhalten bei der Verküpfung, begegnet aber doch schwerwiegenden Einwänden. So erklärt sie das weiter unten geschilderte Verhalten des Cibagelbs weniger gut, als die im Folgenden ent-

⁵⁾ Scholl, B. 43, 342 [1911]; Posner und Kemper, B. 57, 1313 [1924].

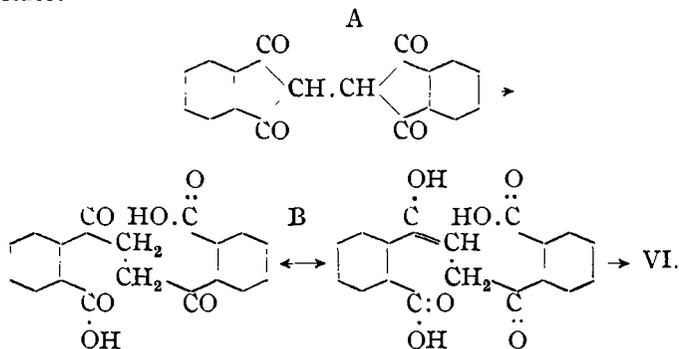
⁶⁾ Lifschitz und Lourié, B. 50, 897 [1917].

wickelte Formulierung, denn der Indoxyring des Indigos wird erfahrungsgemäß nicht leicht durch Alkali aufgespaltet, am wenigsten aber zwischen den beiden C-Atomen. In besonders schroffem Widerspruch zu den angeführten Formeln steht aber die außerordentlich große Widerstandsfähigkeit des Cibagelbs gegen Oxydationsmittel, denn sowohl Indigo selbst, als auch der Dehydro-indigo (an den Formel IV erinnert) werden durch Oxydation sehr leicht zu Isatin abgebaut.

Dies brachte uns zu der Überzeugung, daß der Indigo-Komplex bei der Bildung des Cibagelbs eine tiefgehende Umwandlung erlitten haben müsse, die den indigoiden Charakter vollständig verschwinden läßt. Für eine solche Umwandlung gibt es bereits ein Beispiel. Kaufmann⁷⁾ erhielt bei der Oxydation von α, γ -Diketo-hydrinden eine vermeintliche Verbindung $C_{18}H_8O_4$, die er, entsprechend der Oxydation des Indoxyls zu Indigo, für Diphthalyl-äthen (V) ansah und „Indenigo“ nannte. Gabriel und Leupold⁸⁾ wiesen



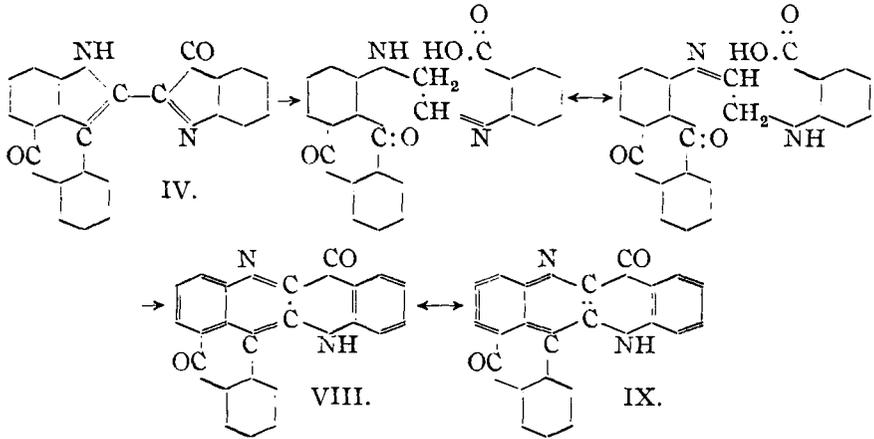
dann aber nach, daß der vermeintliche Indenigo die Zusammensetzung $C_{18}H_{10}O_4$ besitzt und mit ihrem Dioxy-naphthacenchinon (Isoäthindiphthalid) von der Konstitution VI (oder VII) identisch ist. Die Bildung dieses Stoffes bei der Oxydation von Diketo-hydrinden setzt eine Ring-Erweiterung voraus, die sich gut veranschaulichen läßt, wenn man annimmt, daß das in der Tat als Zwischenprodukt entstehende Diphthalyl-äthan (Dihydroindenigo) (A) doppelte Aufnahme (B) und Wiederabspaltung von Wasser (VI) erleidet:



Beim Cibagelb ist nun ein ganz analoger Vorgang möglich, wenn man annimmt, daß primär ein Produkt von der Konstitution IV entsteht. Man

⁷⁾ V. Kaufmann, B. **30**, 386 [1897].

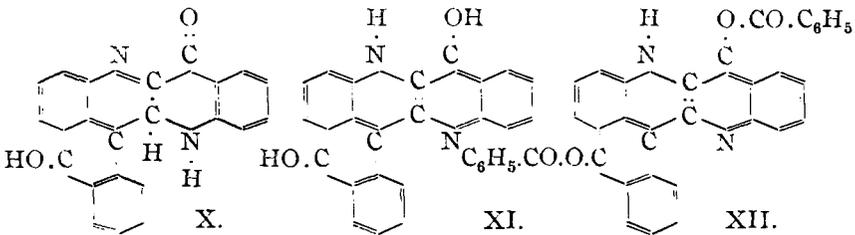
⁸⁾ Gabriel und Leupold, B. **31**, 1272 [1898].



kommt so zu einer Formel VIII (bzw. IX), die wir für die richtige Konstitutionsformel für das Indigogelb 3 G Ciba halten. Natürlich soll mit der angegebenen Reaktionsfolge nicht behauptet werden, daß die angenommene Ring-Erweiterung wirklich unter Mitwirkung von Wasser verläuft.

Die Formel VIII erklärt die bisher beim Cibagelb gemachten Beobachtungen befriedigend, wie im Folgenden kurz ausgeführt werden soll. Zunächst macht sie als Anthrachinon-Abkömmling die Bildung von Phthalsäure bei der Oxydation und die Farbänderung bei der Verküpfung verständlich. Auch die große Widerstandsfähigkeit gegen oxydierende und andere Agenzien findet in der Formel eine Erklärung. So entspricht die Tatsache, daß sich das Cibagelb trotz des Vorhandenseins einer NH-Gruppe nicht benzoylieren oder methylieren läßt, durchaus den Erfahrungen, die man beim Acridon⁹⁾ und dem blauen *leuko*-Flavanthren¹⁰⁾ gemacht hat.

Für die bei der Verküpfung des Cibagelbs entstehende violette Leuko-Verbindung vermuteten wir in Analogie mit dem blauen *leuko*-Flavanthren zunächst die Konstitution X. Eine solche Verbindung ließ aber bei der



Benzoylierung — wie das *leuko*-Flavanthren — die Bildung einer alkali-unlöslichen *Mono* benzoyl-Verbindung erwarten, während wir eine alkali-unlösliche *Di* benzoyl-Verbindung erhielten. Wir nehmen daher an, daß das *leuko*-Cibagelb X in der Küpe eine Tautomerisierung zu XI erleidet, so daß der Dibenzoyl-Verbindung die Formel XII zukommt. Diese Formeln scheinen uns auch die violette Färbung des *leuko*-Cibagelbs und die recht

⁹⁾ Graebe und Lagodzinsky, A. 276, 46 [1893].

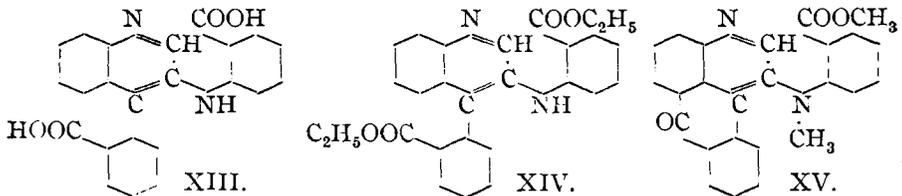
¹⁰⁾ Scholl, B. 41, 2304 [1908].

intensiv orangegelbe Farbe ihres Dibenzoyl-Derivats am besten zu erklären. Erwähnenswert ist noch, daß die in der Küpe vorhandene Verbindung sich bei gewöhnlicher Temperatur zwar glatt benzoylieren, aber nicht mit Dimethylsulfat methylieren ließ.

Es ist bekannt¹¹⁾, daß sich Cibagelb bei langem Erwärmen allmählich in verd. Natronlauge auflöst, und daß diese Lösung beim Ansäuern einen gelben Niederschlag gibt, der, im Gegensatz zum Cibagelb, in Alkali, Ammoniak und Soda in der Kälte glatt löslich ist. Beim Eindampfen der neutralen oder schwach alkalischen Lösung scheiden sich wieder unlösliche gelbe Niederschläge ab, ein Vorgang, der auch auf der Faser ausgeführt werden kann.

Die Untersuchung des soda-löslichen Umwandlungsproduktes, das wir im Folgenden kurz als „Cibagelb-Hydrat“ bezeichnen wollen, begegnete einigen Schwierigkeiten. Dasselbe verliert nämlich schon bei gelinder Wärme seine Alkali-Löslichkeit, indem es wieder in Cibagelb übergeht. Auch beim Umkrystallisieren wird es verändert (s. unten) und konnte daher nicht ganz aschen-frei gewonnen werden. Immerhin konnte mit Sicherheit festgestellt werden, daß das Cibagelb bei dem Übergang in das „Hydrat“ 2 Mol. Wasser aufgenommen hat. Wir stellten auch durch eine Molekulargewichts-Bestimmung fest, daß bei der Hydratisierung kein Abbau stattfindet. Hierfür war natürlich das Hydrat selbst nicht geeignet, aber das Methylierungs-Produkt (s. unten) zeigte das volle Molekulargewicht.

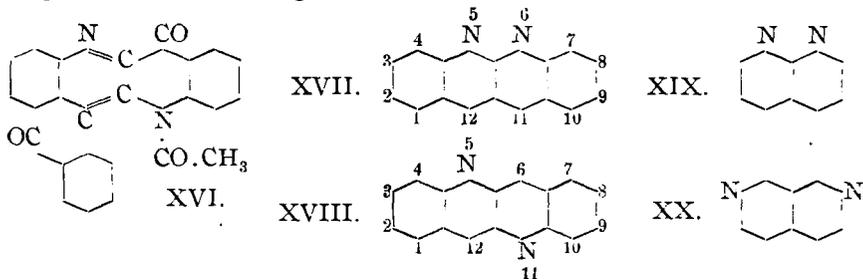
Das Cibagelb-Dihydrat läßt sich, im Gegensatz zu dem in der Cibagelb-Küpe vorhandenen *leuko*-Cibagelb, in alkalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur methylieren, aber nicht benzoylieren. Dies, zusammen mit der Soda-Löslichkeit und dem Verhalten gegen Äthylalkohol, macht es wahrscheinlich, daß bei der Hydratisierung unter Ringsprengung zwei Carboxylgruppen entstehen, deren Stellung die große Neigung zur Wiederabspaltung des Wassers und Rückbildung des Cibagelbs erklärt. Wir nehmen daher für das Cibagelb-Dihydrat die Formel XIII an.



Beim Umkrystallisieren aus Benzol oder anderen indifferenten Lösungsmitteln geht das Cibagelb-Hydrat schon wieder in Cibagelb über. Krystallisiert man dagegen aus Äthanol um, so werden zwei H-Atome durch C_2H_5 ersetzt, ohne daß Wasser-Abspaltung eintritt. Wir halten es für wahrscheinlich, daß hierbei der Diäthylester des Cibagelb-Dihydrats (XIV) entsteht. Schüttelt man die alkalische Lösung des Cibagelb-Hydrats mit Dimethylsulfat, so werden ebenfalls zwei H-Atome durch CH_3 ersetzt, gleichzeitig wird aber ein Mol. Wasser abgespalten. Wir formulieren das entstehende Dimethyl-cibagelb-Monohydrat entsprechend XV, indem wir annehmen, daß der eine der beiden Ringe sich, vielleicht infolge katalytischer Beeinflussung, besonders leicht wieder schließt, während die zweite Carboxyl-

¹¹⁾ D. R. P. 247155; C. 1912, II 76.

Gruppe verestert und gleichzeitig, da der betreffende Ring jetzt geöffnet ist, die NH-Gruppe methyliert wird. In gewisser Übereinstimmung hiermit steht, daß das Cibagelb-Hydrat beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid und Acetylchlorid ein Acetyl-cibagelb (XVI) liefert, das aus dem Cibagelb selbst nicht erhältlich ist, indem zunächst, bei offenem Ring, die NH-Gruppe acetyliert wird, dann aber natürlich doppelter Ringschluß eintritt. Natürlich können diese Formeln nur mit Vorbehalt gegeben werden, und wir beabsichtigen, die Untersuchung fortzusetzen.



Sowohl die Formeln III und IV, als auch VIII und IX setzen voraus, daß bei der Bildung des Cibagelbs das Benzoylchlorid in die eine *o*-Stellung zur CO-Gruppe (4-Stellung) des Indigos eingreift, während sonst Substitutionen im Indigo in *o*- oder *p*-Stellung zur NH-Gruppe (7- oder 5-Stellung) stattfinden. Diese Annahme, die sich aus der Phthalsäure-Bildung bei der Oxydation zwangsläufig ergibt, läßt sich aber auch durch frühere ähnliche Anomalien stützen, so durch die Bildung von Anthrachinon¹²⁾ aus Benzoessäure und durch die Bildung von Anthraflavinsäure¹³⁾ aus *m*-Oxybenzoessäure.

Zum Schluß noch einige Worte über die Benennung¹⁴⁾ einer Verbindung von der Konstitution VIII. Für das „aus 2 naphthalin-artig miteinander verketteten Chinolin-Komplexen“ bestehende Gebilde XVII ist der Name Naphththiolin¹⁵⁾ geprägt worden. Da man die beiden Naphthyridine¹⁶⁾ als 1.8-Naphthyridin (XIX) und 2.7-Naphthyridin (XX) unterscheidet, könnte man XVII als 5.6-Naphththiolin und XVIII als 5.11-Naphththiolin bezeichnen. Das Indigogelb 3 G Ciba (VIII) wäre dann als 6-Oxo-1.12-benzoylen-[5.11-naphththiolin-dihydrid-6.11] zu benennen. Für das Literatur-Register der Organischen Chemie¹⁷⁾ käme wohl die Bezeichnung: Benzoylen-5'.4'-[chinolino-2'.3': 3.2-chinolon-4] in Betracht.

Beschreibung der Versuche¹⁸⁾.

I. Darstellung und Analyse des Cibagelbs²⁾.

20 g Indigo werden mit 200 g Nitro-benzol und 80 g Benzoylchlorid unter Zusatz von 2 g Kupferpulver und unter dauerndem Rühren 9 Stdn. im Ölbad erhitzt (Bad-Temperatur: 150–160°) und nach dem Er-

¹²⁾ Kekulé und Franchimont, B. 5, 909 [1872].

¹³⁾ Schunck und Roemer, B. 11, 969 [1878].

¹⁴⁾ Hrn. Prof. Dr. Prager danken wir auch an dieser Stelle für seine liebenswürdige Unterstützung in dieser Frage.

¹⁵⁾ Reißert, B. 27, 2244 [1894].

¹⁶⁾ Meyer-Jacobson, Lehrb. d. Organ. Chemie II, 3, 1052 [1920].

¹⁷⁾ vergl. Stelzner, Lit.-Reg. d. Organ. Chemie, Bd. III, 30ff. [1921].

¹⁸⁾ Richard Hofmeister, Inaug.-Dissertat., Greifswald 1925.

kalten mit 750 ccm Äthanol versetzt. Beim Stehen über Nacht scheiden sich 19 g (72% der Theorie) des Farbstoffs als braungelber, feinkristallinischer Niederschlag ab, die zur Analyse 1-mal aus Nitro-benzol und 2-mal aus Xylol umkristallisiert werden. Grünstichig-gelbe Nadelchen vom Schmp. 275⁰, die in Alkohol kaum löslich sind und mit Hydrosulfit eine violette Küpe geben.

Wie schon erwähnt, ist das Cibagelb außerordentlich schwer verbrennbar. Wir benutzen daher hier und bei allen Verbrennungen dieser Arbeit die modifizierte Schollische Methode⁶⁾. Zahlenmäßig geben wir diejenige Bestimmung wieder, die den höchsten C-Wert darstellt, außerdem aber auch Mittelwerte aus sämtlichen¹⁸⁾ nach dieser Methode ausgeführten Bestimmungen. Für die zur Sicherheit ausgeführten Bestimmungen des Molekulargewichtes begnügen wir uns mit dem Mittelwert aus sämtlichen kryoskopisch in Phenol und ebullioskopisch in Nitro-benzol gewonnenen Einzelwerten.

0.1489 g Sbst.: 0.4333 g CO₂, 0.0490 g H₂O. — 0.1560 g Sbst.: 10.9 ccm N (20⁰, 764 mm).

Vorstehende Ergebnisse Gef. C 79.4, H 3.7, N 8.2.

Mittelwerte Gef. „ 79.2, „ 3.7, „ 8.1, Mol.-Gew. 356.

C₂₃H₁₂O₂N₂ (Posner) Ber. „ 79.3, „ 3.5, „ 8.0, „ 348.

C₂₃H₁₄O₂N₂ (Engi) Ber. „ 78.8, „ 4.0, „ 8.0, „ 350.

Zu Beginn unserer Arbeit benutzten wir selbst dargestelltes Cibagelb, später aber technisches Indigogelb 3 G Ciba¹⁹⁾. Es wurde noch besonders nachgewiesen, daß beide Präparate vollkommen identisch sind, nur war der Farbton des technischen Produktes etwas rotstichiger. Dagegen ist der hier untersuchte Farbstoff nicht identisch mit dem in der voranstehenden Arbeit unter dem Namen „Höchster Gelb“ erwähnten gelben Küpenfarbstoff.

II. Oxydativer Abbau des Cibagelbs.

Während das Cibagelb sich gegen die übrigen, von uns versuchten Oxydationsmittel, wie nitrose Gase, CrO₃, KMnO₄ und N₂O₃, als äußerst beständig erweist, geht es bei stundenlangem Kochen mit der 20-fachen Menge konz. Salpetersäure schließlich vollständig in Lösung. Gießt man letztere nach dem Erkalten in das 4-fache Vol. Wasser, so scheidet sich ein noch nicht genauer untersuchtes Nebenprodukt, von dem weiter unten die Rede sein wird, in gelben Flocken ab. Das Filtrat hiervon hinterläßt beim völligen Eintrocknen auf dem Wasserbade einen klebrigen, orangefarbenen Rückstand, der nach mehrmaligem Aufnehmen in kleinen Mengen heißen Eisessigs, Filtrieren, Einengen, Ausfrierenlassen und vorsichtigen Schmelzen des Eisessigs fast farblos geworden ist und sich nun gut aus Wasser umkristallisieren läßt. So erhielten wir unter Benutzung von Tierkohle rein weiße Blättchen vom Schmp. 203⁰, die sich als Phthalsäure erwiesen.

0.1874 g Sbst.: 0.3958 g CO₂, 0.0599 g H₂O.

C₈H₆O₄. Ber. C 57.8, H 3.6. Gef. C 57.6, H 3.6.

Das erhaltene Produkt zeigte im Gemisch mit reiner Phthalsäure keine Schmelzpunkts-Depression und lieferte beim Erwärmen mit Acetylchlorid²⁰⁾ Phthalsäureanhydrid, das nach dem Umkristallisieren aus Benzol den Schmp. 128⁰ und bei bekannter Kondensation mit Resorcin Fluorescein-Bildung zeigt.

0.1542 g Sbst.: 0.3666 g CO₂, 0.0403 g H₂O.

C₈H₄O₃. Ber. C 64.9, H 2.7. Gef. C 64.9, H 2.9.

¹⁹⁾ Der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel danken wir auch an dieser Stelle verbindlichst für die gütige Überlassung des Materials.

²⁰⁾ Anschütz, B. 10, 326 [1877].

Außerdem lieferte die vermeintliche Phthalsäure beim Erhitzen mit Rhodan ammonium²¹⁾ Phthalimid, das nach dem Umkrystallisieren aus Wasser unter Zusatz von etwas Eisessig weiße Nadeln vom Schmp. 228^o bildete.

0.1935 g Sbst.: 15.8 ccm N (18^o, 749 mm). — C₈H₅O₂N. Ber. N 9.5. Gef. N 9.4.

Das oben erwähnte gelbe Nebenprodukt, das beim Verdünnen der Salpetersäure ausfällt, sintert nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Benzol bei 245^o und schmilzt bei 255—258^o. Es ist wenig löslich in Alkohol, gut in Benzol und Chloroform und löst sich glatt in Alkalien, Soda und Ammoniak. Es ist nach der Analyse eine Verbindung C₁₄H₆O₆N₂.

0.1703, 0.1649 g Sbst.: 0.3522, 0.3396 g CO₂, 0.0350, 0.0324 g H₂O. — 0.1252, 0.1568 g Sbst.: 10.8, 13.5 ccm N (19^o, 746 mm), (18^o, 751 mm).

C₁₄H₆O₆N₂. Ber. C 56.4, H 2.0, N 9.4. Gef. C 56.4, 56.2, H 2.3, 2.2, N 9.9, 10.0.

Über die Konstitution dieses Nebenproduktes läßt sich noch nichts Sicheres aussagen. Möglicherweise liegt eine Verbindung von der Art des Nitroso-nitro-oxy-anthrachinons²²⁾ vor, das aus Dinitro-anthrachinon entsteht und ähnliche Eigenschaften hat.

III. Verküpfung des Cibagelbs. Dibenzoyl-*leuko*-cibagelb (XII).

10 g feinst verteiltes Cibagelb werden mit 10 g Natriumhydrosulfit und 10 g kalzinierter Soda verrieben und mit 170 g Wasser unter häufigem Umschütteln 2 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Nun wird nach Zusatz von 50 g konz. Natronlauge und 100 g Wasser noch 2 Stdn. auf der Schüttelmaschine geschüttelt, die tief violette Küpe auf 0^o gekühlt und im Lauf von 3 Stdn. unter allmählichem Zusatz von 12 Portionen von je 5 g Benzoylchlorid und 10 ccm 30-proz. Natronlauge weiter geschüttelt, wobei vor jeder Zugabe wieder gekühlt wird. Der entstandene rotbraune Niederschlag wird mehrmals aus Xylol unter Zusatz von Petroläther umgelöst. Orangegelbes, krystallines Pulver, dessen Schmp. 274^o dem des Cibagelbs fast gleich ist, im Gemisch mit letzterem aber eine Depression von über 30^o zeigt.

0.1804, 0.1388 g Sbst.: 0.5254, 0.4037 g CO₂, 0.0666, 0.0496 g H₂O. — 0.1824 g Sbst.: 7.6 ccm N (15^o, 760 mm).

C₃₇H₂₂O₄N₂. Ber. C 79.6, H 3.9, N 5.0. Gef. C 79.5, 79.4, H 4.1, 4.0, N 4.9.

IV. Einwirkung von Alkali auf Cibagelb: Cibagelb-Dihydrat (XIII).

3 g Cibagelb werden mit wenig Natronlauge angeteigt und mit 50 ccm 16-proz. Natronlauge unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbade erhitzt. Nach 2-tägigem Erhitzen ist fast alles in Lösung gegangen. Die erkaltete dunkle Lösung wird filtriert und unter Kühlung mit verd. Salzsäure angesäuert, der entstandene gelbe Niederschlag wird sorgfältig mit kaltem Wasser gewaschen. Da er nicht umkrystallisiert werden kann, wurde er zur Entfernung anorganischer Stoffe in noch feuchtem Zustande einige Stunden mit kalter, 20-proz. Salzsäure geschüttelt, nochmals sorgfältig ausgewaschen und im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur über H₂SO₄ getrocknet. Das hellgelbe Pulver schmilzt bei etwa 272—275^o und ist in Alkali, Soda und Ammoniak leicht löslich, verliert aber diese Eigenschaften schon bei gelinder Wärme sehr leicht.

Das zur Analyse benutzte Präparat zeigte noch einen Aschengehalt von 0.15 %, der bei den Analysen in Abrechnung gebracht wurde. Auch hier geben wir zahlenmäßig

²¹⁾ Aschan, B. 19, 1398 [1886].

²²⁾ D. R. P. 104282; C. 1899, II 924.

diejenige Analyse, die den höchsten erhaltenen Wert darstellt, außerdem aber die Mittelwerte aus sämtlichen Bestimmungen¹⁸⁾.

0.1429 g Subst.: 0.3758 g CO₂, 0.0497 g H₂O. — 0.1506 g Subst.: 9.7 ccm N (21°, 765 mm).

Vorstehende Ergebnisse.....	Gef. C	71.8,	H	3.9,	N	7.5.
Mittelwerte	Gef. „	71.5,	„	4.1,	„	7.5.
C ₂₃ H ₁₈ O ₄ N ₂ (Cibagelb + 2H ₂ O) ..	Ber. „	71.9,	„	4.2,	„	7.3.
C ₂₃ H ₁₂ O ₂ N ₂ (Cibagelb).	Ber. „	79.3,	„	3.5,	„	8.0.

V. Derivate des Cibagelb-Dihydrats: Diäthylester des Cibagelb-Dihydrats (XIV).

5 g trockenes, aber noch soda-lösliches Cibagelb-Hydrat werden in 150 ccm 96-proz. Alkohols suspendiert und auf dem Wasserbade unter Umschütteln erhitzt, bis völlige Lösung eingetreten ist. Beim Erkalten scheiden sich ockergelbe Nadeln ab, die noch mehrmals ebenso aus Alkohol umkrystallisiert werden. Sie sind wenig löslich in Benzol, leicht in Nitro-benzol und Pyridin, und schmelzen bei 267°.

0.1378, 0.1147 g Subst.: 0.3707, 0.3093 g CO₂, 0.0647, 0.0544 g H₂O. — 0.1465, 0.1917 g Subst.: 8.2, 11.1 ccm N (16°, 757 mm), (17°, 755 mm).

C₂₇H₂₄O₄N₂. Ber. C 73.6, H 5.5, N 6.4. Gef. C 73.4, 73.6, H 5.3, 5.3, N 6.6, 6.8.

Dimethyl-cibagelb-Monohydrat (XV): 5 g Cibagelb-Hydrat werden in 80 g (68 ccm) 16-proz. Natronlauge gelöst und im Laufe von 4 Stdn. unter sorgfältiger Kühlung und dauerndem Schütteln durch 8-maligen Zusatz von je 5 g Dimethylsulfat und 8 ccm 30-proz. Natronlauge methyliert. Der abgeschiedene, hellgelbe Niederschlag wird mehrmals aus Xylol unter Zusatz von Petroläther umgefällt. Gelbliches, krystallines Pulver, Schmp. 178°, leicht löslich in Xylol und Pyridin, wenig in Alkohol, unlöslich in Alkali. Für das Mol.-Gew. geben wir den Mittelwert aus sämtlichen¹⁸⁾ kryoskopisch in Phenol und ebullioskopisch in Nitro-benzol ausgeführten Bestimmungen an.

0.1247, 0.1420 g Subst.: 0.3470, 0.3492 g CO₂, 0.0548, 0.0619 g H₂O. — 0.1455, 0.1597 g Subst.: 8.5, 9.5 ccm N (13°, 765 mm), (15°, 762 mm).

C₂₆H₁₈O₃N₂. Ber. C 76.1, H 4.6, N 7.1, Mol.-Gew. 394.
Gef. „ 75.9, 75.7, „ 4.9, 4.8, „ 7.0, 7.1, „ 393.

Acetyl-cibagelb (XVI): 10 g Cibagelb-Hydrat werden in 300 ccm Essigsäure-anhydrid suspendiert und zum Sieden erhitzt. Allmählich werden durch den Rückflußkühler 20—25 ccm Acetylchlorid zugesetzt und noch 4 Stdn. gekocht. Aus der heiß filtrierte Lösung scheiden sich beim Erkalten orangegelbe Nadelchen ab, die noch mehrmals aus Essigsäure-anhydrid umkrystallisiert werden. Schmp. 256°.

0.1433, 0.1503 g Subst.: 0.4031, 0.4224 g CO₂, 0.0510, 0.0517 g H₂O. — 0.1363, 0.1223 g Subst.: 8.5, 7.8 ccm N (21°, 762 mm), (21°, 762 mm).

C₂₆H₁₄O₃N₂. Ber. C 76.9, H 3.6, N 7.2. Gef. C 76.7, 76.7, H 4.0, 3.9, N 7.3, 7.4.

Es sei zum Schluß noch erwähnt, daß Cibagelb auch beim Kochen mit alkohol. Natriumalkoholat-Lösung und schließlichen Fällen mit Säure ein alkali-lösliches, gelbes Produkt liefert. Ob dieses aber mit dem sogen. Cibagelb-Hydrat identisch ist, haben wir noch nicht festgestellt.

Greifswald, im März 1926.