

**345. Theodor Posner †, Walther Zimmermann
und Siegfried Kautz:
Beiträge zur Kenntnis der Indigo-Gruppe, VIII.: Über komplizierte
Reaktionsprodukte aus Indigo und Benzoylchlorid.**

(Eingegangen am 19. Juni 1929.)

Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf Indigo unter verschiedenen Bedingungen entstehen, außer dem normalen, dunkelvioletten Dibenzoyl-indigo, farblose bis gelbgefärbte Benzoylierungsprodukte, die sich nicht mehr durch Annahme einfacher Substitution am Indigokern erklären lassen, weil aus ihnen durch Verseifung Indigo nicht wieder erhalten wird. Da sind zu nennen einmal das Cibagelb, für das der eine von uns zusammen mit Hofmeister vor einigen Jahren eine vorläufige Formel vorschlug¹⁾, dann aber drei Produkte, deren Darstellung in einigen Patenten der Höchster Farbwerke geschützt ist, der Dessoulavi-Körper, das Höchster Gelb R und das Höchster Gelb U, über die bereits eine kurze vorläufige Mitteilung veröffentlicht wurde²⁾. Über diese soll die heutige Veröffentlichung Weiteres berichten. Zu nennen sind in diesem Zusammenhange auch die in ähnlicher Weise aus dem 2-Indol-2'-thionaphthen-indigo entstehenden, allerdings dunkelvioletten Produkte³⁾, die ebenfalls nicht mit dem normalen *N*-Benzoylierungsprodukt identisch sind und deren Untersuchung wir nicht fortsetzten, da wir infolge schlechter Ausbeuten nicht über genügende Mengen Material verfügten.

Zugleich soll schon an dieser Stelle erwähnt werden, daß man durch Kochen von Indigo mit Benzoylchlorid in Xylol unter Zusatz von Kupferpulver ein weiteres, bisher nicht bekanntes Reaktionsprodukt erhalten kann, das wir den Xylol-Körper nennen, und dessen Konstitution von uns dahin geklärt ist, daß es sich von einem der vorgenannten Körper, dem Höchster Gelb R, durch einfache Benzoylierung ableitet.

Das Darstellungsverfahren für den Dessoulavi-Körper wurde früher beschrieben²⁾. Wir fanden, daß man diese Verbindung aus jeder Indigosorte in leidlicher Ausbeute und ziemlich rein erhalten kann, wenn man zuvor den *N*, *N'*-Dibenzoyl-indigo durch Benzoylieren von Indigo in Pyridin herstellt; anderenfalls hängt die Ausbeute wesentlich von der verwendeten Indigosorte ab.

Behandelt man den Dessoulavi-Körper mit methylalkoholischem Ammoniak, so erhält man ein gelbbraunes Produkt, das sich vom Ausgangsmaterial in der Weise ableitet, daß das Halogen durch NH_2 ersetzt wurde; außerdem trat aber noch ein Ersatz eines Sauerstoff-Atomes durch eine Imino-Gruppe ein. Dieses Produkt war auffallenderweise beständig gegen Behandlung mit salpetriger Säure. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht ein ebenfalls gelbbraunes, gut krystallisiertes Produkt. Da aus unseren Analysen nicht hervorging, ob ein Di- oder ein Triacetat entstanden war, beschreiben wir es nicht im Versuchsteil.

Der Dessoulavi-Körper wird durch mehrstündiges Kochen mit Anilin verändert⁴⁾. Es entsteht ein Produkt, das der Analyse nach durch Aufnahme

1) Posner und Hofmeister, B. 59, 1827 [1926].

2) Posner, B. 59, 1799 [1926].

3) Dtsch. Reichs-Pat. 270334.

4) Unsere letzte Mitteilung 2) ist dahin zu berichtigen.

von 1 Mol. Wasser und 1 Mol. Anilin unter Abspaltung von Salzsäure entstanden sein muß.

Durch längeres Kochen mit Äthylalkohol bildet sich der schon beschriebene Äthoxy-Körper. Analoge Produkte scheinen auch mit anderen Alkoholen zu entstehen. Beim Kochen mit Wasser, dem man etwas Pyridin zusetzt, erhält man ein grünes, chlor-freies Produkt; doch haben wir diese Untersuchung nicht mehr abgeschlossen.

Behandelt man den Dessoulavi-Körper in der Kälte mit konz. Schwefelsäure, so entsteht reines Höchster Gelb R durch Ersatz des Chlors gegen Hydroxyl. In reinem, säure-freiem Zustand ist es durchaus beständig und kann aus siedendem Nitro-benzol und anderen Lösungsmitteln umkrystallisiert werden, ohne daß eine Umlagerung in Höchster Gelb U eintritt. Sowie es indes spurenweise verunreinigt ist, sei es durch Reste von Schwefelsäure, Chlorzink oder anderen Kontaktsubstanzen, erfolgt die früher beschriebene Umlagerung beim Erhitzen²⁾.

Das Höchster Gelb R entsteht weiter als Nebenprodukt bei der Darstellung des Dessoulavi-Körpers und des Xylol-Körpers, ferner beim Kochen von Indigo mit Benzoylchlorid und Chlorzink und im Gemisch mit Höchster Gelb U aus Indigo, Benzoessäure-anhydrid und Chlorzink. Durch Ozon und Eisessig wird es nicht angegriffen. Oxydation mit konz. Salpetersäure liefert Pikrinsäure und Benzoessäure, dagegen keine Spur von Phthalsäure. Durch Behandeln des Leukoproduktes mit Benzoylchlorid wurde ein Monobenzoyl-weiß erhalten. Bei der Behandlung mit Natriumalkoholat entstanden eine gelbe Säure $C_{14}H_{11}O_3N$ (Schmp. 178°)³⁾ unbekannter Konstitution und Benzoessäure; bei einem anderen Versuch wurden Azobenzol, die gleiche gelbe Säure, Benzoessäure und eine farblose Säure ebenfalls unbekannter Konstitution (Schmp. 225 bis 227°) erhalten, die durch ihr Ammoniumsalz charakterisiert ist.

Bei Versuchen, die Darstellung des Indigogelbs 3 G Ciba zu modifizieren, erhielten wir ein bisher unbekanntes Reaktionsprodukt — den „Xylol-Körper“ — dadurch, daß wir Indigo mit Xylol und Benzoylchlorid unter Zusatz von etwas Kupferpulver 9 Stdn. kochten. Die blaue Farbe verschwindet dann über rot nach gelbbraun. Neben Höchster Gelb R war der Elementaranalyse nach ein Produkt entstanden, das man sich aus Indigo und drei Benzoylresten zusammengesetzt vorstellen konnte. Es zeigte sich, daß eine Benzoylgruppe durch kalte, konz. Schwefelsäure abspaltbar ist. Als Verseifungsprodukt entstand nun außer der Benzoessäure Höchster Gelb R, die beide quantitativ bestimmt wurden, und damit war die Zugehörigkeit des Xylol-Körpers zu der hier geschilderten Gruppe gezeigt. Sie wurde dadurch bestätigt, daß man aus Höchster Gelb R durch Kochen mit Xylol und Benzoylchlorid ebenfalls den Xylol-Körper erhält, während bei kurzem Kochen in Pyridin und Benzoylchlorid eine Benzoylierung nicht erfolgt. Dementsprechend liefert der Xylol-Körper die gleichen Oxydations- und Spaltungsprodukte wie Höchster Gelb R: Pikrinsäure, Benzoessäure, aber keine Phthalsäure, Azobenzol und Stoffe unbekannter Konstitution. Bei der Verküpfung wird durch Verseifung ebenfalls Höchster Gelb R gebildet. Dagegen wird aus dem Körper durch 3-stdg. Kochen mit verd. Sodalösung Benzoessäure nur in ganz geringen Spuren in Freiheit gesetzt.

²⁾ vergl. S. Kautz, Dissertat., Greifswald 1929.

Das Höchster Gelb U gewinnt man sowohl aus dem Dessoulavi-Körper als auch aus Höchster Gelb R durch längeres Erwärmen mit konz. Schwefelsäure. Erwärmt man nur kurze Zeit, so erhält man aus dem Dessoulavi-Körper immer Gemische von R und U. Im Höchster Gelb U, das die gleiche Summenformel hat wie das Cibagelb, wurde abermals ein Indigo-Derivat gefunden, das bei der Oxydation Phthalsäure liefert. Damit wird aber ebenso wahrscheinlich gemacht, daß dieser Farbstoff ein Anthrachinon-Abkömmling ist, worauf die dunkelblauviolette Küpe hindeutete. Aus dieser Küpe zieht der Farbstoff mit leuchtend gelber Farbe auf Baumwolle auf, am besten, wenn man in mehreren Zügen färbt.

Von diesem Leukoprodukt wurden ein Dimethyl-Derivat und ein Monoacetat gewonnen. Die Benzoylierung dagegen gelang in wäßriger Küpe nicht, das Ausgangsmaterial wurde zurückgewonnen. Schüttelt man die Küpe mit Aceton aus und benzoyliert in dieser „Aceton-Küpe“, so entsteht ebenfalls ein Benzoyl-weiß, sondern durch die saure Wirkung des Benzoylchlorids wird ein Produkt abgeschieden, das jedenfalls ein Dihydroprodukt darstellt und aus dem bei Verseifungsversuchen mit Alkalien keine Benzoesäure isoliert werden kann. Vielleicht kann man aus der Nicht-Benzoylierbarkeit auf einen relativ sauren Charakter des Leukokörpers schließen. Durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid und Zinkstaub entsteht aus Höchster Gelb U ein Monoacetat, das noch 2 Wasserstoffatome mehr enthält. Durch Pyridin-Benzoylchlorid-Gemisch wird der Farbstoff auch bei 10-stdg. Kochen nicht angegriffen.

Durch längeres Kochen mit Natriumalkoholat bildet sich — jedenfalls unter Ringsprengung — ein ziegelrotes Monohydrat des Höchster Gelbs U, das durch ein Monomethyl-Derivat charakterisiert wurde. Aus dem Monohydrat bildet sich durch Erwärmen der Farbstoff zurück.

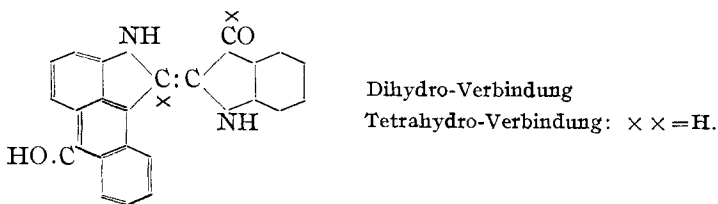
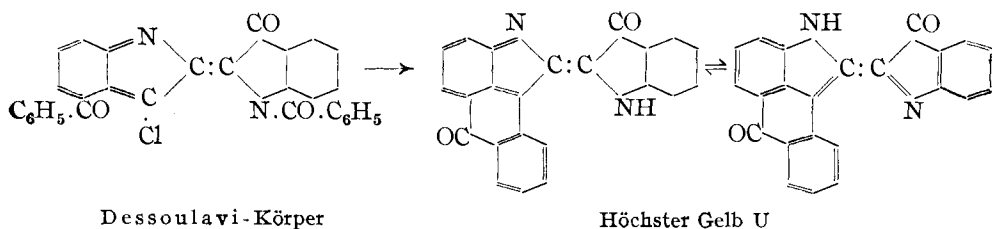
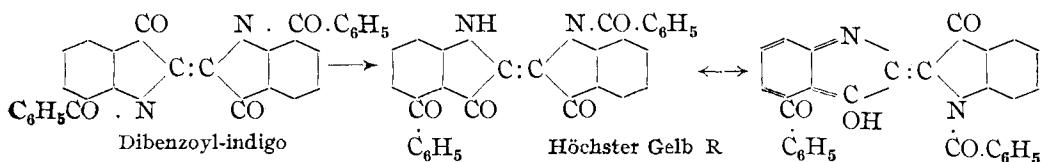
Über den Reaktions-Mechanismus bei der Bildung dieser drei Produkte stellen wir uns folgendes vor: Zunächst entsteht der *N, N'*-Dibenzoyl-indigo. Trotz wiederholter Versuche gelang es uns aber nicht, ihn aus dem Reaktionsgemisch zu isolieren, ganz gleich, in welchem Stadium der Versuch unterbrochen wurde. Da es jedoch gelang, aus Dibenzoyl-indigo ebenfalls den Dessoulavi-Körper zu erhalten, so ist unsere Annahme jedenfalls nicht unwahrscheinlich. Andererseits sind wir uns aber darüber klar, daß man diesem Versuch keine sehr große theoretische Bedeutung beimessen darf. Daß man aus Diacetyl-indigo ebenfalls einen zu dieser Reihe gehörigen Körper (Xylol-Körper) erhalten kann, zeigt, daß die Haftfestigkeit der Acyle nur gering ist. Nachträgliche Abspaltungen und anders geartete Eingriffe am Molekül sind durchaus vorstellbar. Theoretisch könnte die Rotfärbung des Reaktionsgemisches auch durch eine Substitution in der 6.6'-Stellung hervorgerufen werden.

Der *N, N'*-Dibenzoyl-indigo erfährt nun, jedenfalls unter der Einwirkung der Salzsäure oder des Benzoylchlorids, eine Umlagerung, vielleicht dahin, daß eine Benzoylgruppe in die *o*-Stellung zur Carbonylgruppe tritt, es entsteht ein 4.1'-Dibenzoyl-indigo, den wir in Anlehnung an die alte Betain-Formel von Claab *ortho*-chinoid auffassen: Höchster Gelb R. Auch diese Vorstellung wurde durch einen Versuch gestützt: Wir kochten Dibenzoyl-indigo in 75 ccm wasser-freiem Xylol 9 Stdn. und leiteten dabei einen lebhaften Strom mit konz. Schwefelsäure getrockneten Salzsäure-Gases ein. Die Hauptmenge der Substanz wird dabei zu Indigo verseift; daneben

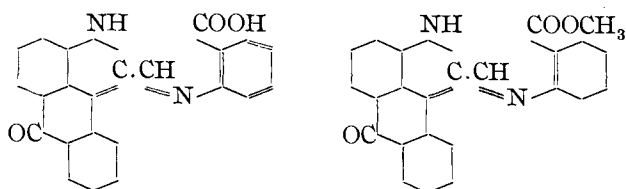
gelang es uns aber, eine kleine Menge eines farblosen, anscheinend halogenhaltigen Körpers zu isolieren, dessen Untersuchung wir nicht mehr abgeschlossen haben.

Vom Höchster Gelb R leitet sich der Dessoulavi-Körper durch Veresterung des Hydroxyls mit Salzsäure ab. Deshalb entstehen immer Gemische von Dessoulavi-Körper und Höchster Gelb R. Die Umwandlung des Höchster Gelbs R in den Dessoulavi-Körper gelingt durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid und Acetylchlorid.

Das Höchster Gelb U entsteht durch Abspaltung von Salzsäure aus dem Dessoulavi-Körper bzw. Wasser aus dem Höchster Gelb R; gleichzeitig wird eine Benzoylgruppe durch Verseifung abgespalten. Dabei entsteht ein ausgesprochenes Anthrachinon-Derivat, dessen Formel der Bildung von Phthalsäure bei der Oxydation und der tiefen Farbe der Küpe entspricht:



Die Formel erklärt ohne weiteres die dazugehörigen Dimethyl- und Acetylprodukte, die durch Ersatz der Wasserstoffatome entstehen. Das Monohydrat und sein Methyl-Derivat möchten wir folgendermaßen formulieren, indem wir — ähnlich wie beim Indigogelb 3 G Ciba- — Ringspaltung annehmen:



Während somit das Höchster Gelb U als ein gemischtes Anthrachinon-Indigo-Derivat aufgefaßt wird, besitzen der Dessoulavi-Körper und das Höchster Gelb R keine anthrachinoide Struktur. Diese Auffassung wird beim Höchster Gelb R gestützt durch das Verhalten bei der Oxydation und die geringe Farbigkeit der Küpe. Daß bei der Oxydation von Höchster Gelb R keine Phthalsäure auftritt, läßt sich daraus erklären, daß der *ortho*-chinoide Ring bei der Oxydation zerstört wird.

Zum Indigogelb 3 G Ciba.

Posner und Nähring²⁾ fanden, daß ein dem Cibagelb analoges Produkt vom *p*-Tolyl-indigo aus gewonnen werden kann. Dieser Körper schmilzt bei 326°. Beim *o*-Tolyl-indigo zeigte sich erneut das von uns an Indigokörpern oft beobachtete, verschiedene Verhalten von Präparaten verschiedener Herkunft. Von drei Präparaten der Höchster Farbwerke, vorm. Meister, Lucius & Brüning, lieferten zwei in der Hauptmenge schwarze, undefinierbare Schmierer, daneben geringe Mengen eines roten, nicht verküpbaren Körpers, wenn man sie nach der beim Cibagelb gegebenen Vorschrift behandelte, eins dagegen ein mit violetter Farbe verküpbares, gelbes Produkt vom Schmp. 300° in guter Ausbeute, das den *o*-Tolyl-Körper darstellt. Wir setzten seine Untersuchung wegen der Nicht-Reproduzierbarkeit nicht fort.

Andere Indigosorten, wie Thio-indigo, Tetrabrom-indigo, Alizarin-Indigo und dergl. reagierten nicht. Überhaupt ist die zum Cibagelb führende Reaktion sehr empfindlich gegen Modifikationen. Ersetzt man das Nitro-benzol durch ein anderes Lösungsmittel, so entstehen Produkte, die in die Höchster-Gelb-Reihe gehören, wie z. B. der Xylol-Körper. Wenn man das Kupferpulver fortläßt, wird die Reaktion verlangsamt und in anderem Sinne geleitet.

Bei der Spaltung des Cibagelbs mit Natriummethylat und Natriumäthylat entsteht das gleiche, in der vorigen Arbeit¹⁾ als Alkaliprodukt bezeichnete Derivat.

Derivate des 2-Indol-2'-thionaphthen-indigos.

Wir stellten her den *N*-Benzoyl-2-indol-2'-thionaphthen-indigo, das *O, O'*-Dibenzoyl-2-indol-2'-thionaphthen-indigweiß, das *N, O, O'*-Tribenzoyl-2-indol-2'-thionaphthen-indigweiß und das diesem Körper analoge Triacetat.

Beschreibung der Versuche.

Höchster Gelb U⁵⁾.

10 g „Dessoulavi-Körper“²⁾ wurden mit der 5-fachen Menge konz. Schwefelsäure übergossen und gingen nach einigen Minuten mit braunroter Farbe unter Salzsäure-Entwicklung in Lösung. Nach mehrstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade trat am oberen Kolbenhals in beträchtlicher Menge ein farbloses Sublimat auf, das durch Schmelzpunkt-Mischschmelzpunkt (121°) und Analyse als Benzoesäure identifiziert wurde. Aus der schwefelsauren Lösung ließ sich der Farbstoff durch Eingießen in Wasser in gelbbraunen Flocken ausfällen, die abgesaugt und mit Wasser, Alkohol und Äther nachgewaschen wurden. Ausbeute: 6.5 g Rohprodukt (91% d. Th.). Zweimal aus Nitro-benzol und Xylol umkrystallisiert, ergab der in gelben,

dolch-artigen, zu Büscheln vereinigten Blättchen krystallisierte Farbstoff den Schmp. 284⁰.

3.867 mg Sbst.: 11.22 mg CO₂, 1.20 mg H₂O. — 4.714 mg Sbst.: 13.73 mg CO₂, 1.50 mg H₂O. — 4.075 mg Sbst.: 11.83 mg CO₂, 1.28 mg H₂O. — 4.690 mg Sbst.: 0.333 ccm N (23⁰, 767 mm). — 4.386 mg Sbst.: 0.309 ccm N (21⁰, 765 mm).

C₂₃H₁₂O₂N₂ (348.24). Ber. C 79.31, H 3.45, N 8.04.
Gef. „ 79.13, 79.44, 79.17, „ 3.47, 3.56, 3.51, „ 8.26, 8.20.

Benzoesäure: 3.756 mg Sbst.: 9.46 mg CO₂, 1.68 mg H₂O.

C₇H₆O₂ (122.05). Ber. C 68.83, H 4.95. Gef. C 68.69, H 5.00.

Oxydation von Höchster Gelb U.

10 g Höchster Gelb U werden mit 300 ccm konz. Salpetersäure ($d=1.4$) übergossen. Der Farbstoff geht mit carminroter Farbe in Lösung, und nach etwa $\frac{1}{4}$ Stde. scheidet sich aus dieser Lösung ein Körper in roten Nadeln ab, der bei Berührung mit den meisten Agenzien, wie Wasser, Alkohol, Äther, Pyridin, Eisessig, das Ausgangsmaterial zurückbildet und jedenfalls ein Nitrat darstellt.

Erhitzt man den Kolben-Inhalt zum Sieden, so geht das Nitrat wieder in Lösung. Gleichzeitig wird die Farbe heller (bis orange-gelb). Nach $\frac{1}{4}$ -stdg. Kochen beginnt die Abscheidung eines gelben Niederschlages, der nach $2\frac{1}{2}$ -stdg. Erhitzen abfiltriert werden kann: 0.5 g feine, gelbe Nadeln, die, aus Nitro-benzol umkrystallisiert, oberhalb 360⁰ schmelzen und in den meisten Lösungsmitteln unlöslich sind.

4.534 mg Sbst.: 10.86 mg CO₂, 1.21 mg H₂O. — 4.725 mg Sbst.: 11.32 mg CO₂, 1.22 mg H₂O. — 4.762 mg Sbst.: 11.43 mg CO₂, 1.25 mg H₂O. — 4.391 mg Sbst.: 0.487 ccm N (23⁰, 762 mm). — 4.566 mg Sbst.: 0.505 ccm N (25⁰, 764 mm).

C₁₈H₉O₄N₃ (331.19). Ber. C 65.24, H 2.74, N 12.69.
Gef. „ 65.32, 65.34, 65.46, „ 2.98, 2.89, 2.94, „ 12.82, 12.73.

Kocht man indes weiter, so geht nach etwa 4-stdg. Kochen das beschriebene Produkt in Lösung. Nach 10-stdg. Kochen wurde die Reaktion unterbrochen und die klare Lösung, aus der beim Erkalten nichts mehr auskrystallisiert, in $1\frac{1}{2}$ l. dest. Wassers eingegossen; die ausgeschiedenen, gelben Flocken wurden abgesaugt und mit Wasser und Alkohol gewaschen. Ausbeute: 0.3 g. Wiederholt aus Aceton durch Wasser-Zusatz ausgefällt, wurde ein krystallines, gelbes Pulver erhalten, das bei 280—281⁰ sinterte und bei 284—285⁰ schmolz. Es löst sich in verd. Natronlauge teilweise unter Braunfärbung und wird durch Säuren wieder gelb daraus gefällt.

4.845 mg Sbst.: 10.04 mg CO₂, 1.03 mg H₂O. — 4.710 mg Sbst.: 0.389 ccm N (20⁰, 763 mm).

C₁₄H₆O₆N₂ (298.14). Ber. C 56.36, H 2.03, N 9.40. Gef. C 56.52, H 2.38, N 9.66.
0.195 mg in 2.580 mg Campher: $\Delta = 10.0^0$. Mol.-Gew. gef. 302.

Das von dem vorstehenden Oxydationsprodukt abgetrennte, wäßrig-salpetersaure Filtrat wurde auf dem Wasserbade eingedampft. Die zurückbleibende, orange-gelbe, sirupöse Masse wurde in Sodalösung gelöst und daraus durch Säuren in braunen Flocken gefällt, die in Alkohol aufgelöst, durch Eindunsten erneut abgeschieden und schließlich in Chloroform aufgenommen wurden. Dabei blieben 2.4 g eines hellgelben Anteils zurück.

Der Rückstand wird unter Zusatz von Tierkohle 2-mal aus Wasser umkrystallisiert. Farblose, schmale, rhombische Blättchen. Die Resorcin-Probe auf *o*-Phthalsäure (Bildung von Fluorescein) verlief positiv. Die

Phthalsäure wurde durch Sublimation in ihr Anhydrid übergeführt. Schmp. und Misch-Schmp. 128°.

3.826 mg Subst.: 9.12 mg CO₂, 0.98 mg H₂O.

C₈H₄O₃ (148.03). Ber. C 64.85, H 2.72. Gef. C 65.01, H 2.87.

Das Anhydrid wurde durch Erhitzen mit Rhodan-ammonium in das Imid übergeführt⁶⁾. Weiße Nadeln vom Schmp. und Misch-Schmp. 127°.

3.673 mg Subst.: 0.306 ccm N (20°, 756 mm).

C₈H₃O₂N (147.05). Ber. N 9.52. Gef. N 9.65.

Aus der Chloroform-Lösung ließen sich durch Eindampfen ca. 6 g eines roten Öles erhalten, aus dem reichliche Mengen Pikrinsäure vom üblichen chemischen Verhalten auskristallisierten. Sie wurde über das Kaliumsalz gereinigt und 2-mal aus Wasser umkristallisiert. Schmp. und Misch-Schmp. 122°.

3.893 mg Subst.: 0.614 ccm N (21°, 769 mm).

C₆H₃O₇N₃ (229.05). Ber. N 18.35. Gef. N 18.53.

Methylierung von Höchster Gelb U in der Küpe⁵⁾.

2 g feinst verteilter Farbstoff (durch Ausfällen aus konz. Schwefelsäure mit Wasser) wurde mit etwas Pyridin verrührt und in 40 ccm Wasser aufgenommen, dann mit 60 ccm 10-proz. Natronlauge und 4 g Natriumhydrosulfit bei 60° verküpt. Zu der tief blauvioletten, sehr luft-empfindlichen Küpe wurden unter Eiskühlung 15 ccm Dimethylsulfat und die äquivalente Menge Alkali in kleinen Portionen zugegeben, wobei die Lösung immer alkalisch bleiben muß. Die violette Küpenfarbe macht einem Dunkelrotbraun Platz unter Abscheidung eines rotbraunen Körpers, der mit Wasser ausgewaschen wird. Ausbeute: 2 g unreines Rohprodukt. Durch häufiges Lösen in siedendem Methylalkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle und einigen Tropfen Natronlauge⁷⁾ ließen sich die Verunreinigungen entfernen. Der Körper kristallisierte dann aus Methylalkohol und Wasser in zu Büscheln vereinigten, dolch-artig zugespitzten Blättchen von bordeauxroter Farbe. Schmp. 210°. Löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol.

4.845 mg Subst.: 14.05 mg CO₂, 2.10 mg H₂O. — 4.385 mg Subst.: 12.72 mg CO₂, 1.95 mg H₂O. — 4.512 mg Subst.: 0.294 ccm N (25°, 767 mm). — 4.858 mg Subst.: 0.319 ccm N (23.5° 766 mm).

Für ein Dimethylderivat C₂₅H₁₈O₂N₂ (378.29) ber. C 79.33, H 4.80, N 7.41.

Für ein Monomethylderivat

C₂₄H₁₆O₂N₂ (364.27). Ber. C 79.07, H 4.43, N 7.69.

Gef. „ 79.09, 79.11, „ 4.85, 4.98, „ 7.53, 7.62.

Wahrscheinlich liegt ein Dimethyl-Derivat des Leuko-Höchster Gelbs U vor.

Benzoylierungs-Versuch in alkali-freier Aceton-Küpe⁵⁾.

3 g Farbstoff, in 200 ccm Aceton suspendiert, werden im Schütteltrichter in Wasserstoff-Atmosphäre mit 30 ccm 30-proz. Natronlauge, 20 ccm Wasser und 9 g Natriumhydrosulfit bei Zimmer-Temperatur etwa 1/2 Stde. geschüttelt, bis der Farbstoff restlos verküpt und im Aceton mit blauvioletter Farbe in Lösung gegangen ist. Die unter der Aceton-Lösung befindliche,

⁶⁾ Aschan, B. 19, 1398 [1886].

⁷⁾ Herzig, Monatsh. Chem. 22, 608 [1901].

farblose Alkalischiicht wird abgelassen. Zu der äußerst luft-empfindlichen Aceton-Küpe wurden durch einen Tropftrichter tropfenweise 11 ccm eines Gemisches von 9-Raum-Tln. Benzoylchlorid und 10 Raum-Tln. Pyridin (beide Agenzien vorher in Wasserstoff-Atmosphäre auskochen!) zugegeben, wobei die blauviolette Farbe nach orange umschlug. Es begann eine reichliche Abscheidung eines krystallinen, orangestichig gelben Körpers (2,7 g), welcher nach vorhergehendem Sintern bei 276–279° schmolz. Misch-Schmp. mit Höchster Gelb U: Depression von 4–5°. Der abgeschiedene Körper enthält eine geringe Menge des Ausgangsmaterials in typischen Krystallen, während der Hauptbestandteil kleine, prismatische Säulen mit abgeschrägten Endflächen darstellt.

Beim Umkrystallisieren entsteht immer das Ausgangsmaterial von typischer Krystallform. Sogar Benzaldehyd als Lösungsmittel brachte nicht den gewünschten Erfolg. Versetzt man das nicht umkrystallisierte Benzoylierungsprodukt mit verd. Natronlauge und einem Tropfen Alkohol, so tritt beim Erwärmen erst Lösung mit blauvioletter Küpenfarbe, dann Oxydation und Abscheidung von Höchster Gelb U ein.

4.361 mg Sbst.: 12.54 mg CO₂, 1.55 mg H₂O. — 4.354 mg Sbst.: 12.47 mg CO₂, 1.52 mg H₂O. — 3.527 mg Sbst.: 0.250 ccm N (23°, 750 mm). — 5.200 mg Sbst.: 0.364 ccm N (21°, 756 mm).

Dihydroverbindung C₂₃H₁₄O₂N₂ (350.25). Ber. C 78.83, H 4.03, N 8.00.
Gef. ,, 78.42, 78.11, ,, 3.98, 3.91, ,, 8.06, 8.08.

Eine Benzoylierung ist nicht eingetreten. Beim Verseifen mit alkohol. Natronlauge wurde keine Benzoesäure abgespalten. Übrigens entsteht das gleiche Produkt, wenn man die Aceton-Küpe mit Salzsäure ansäuert.

Acetylierungs-Versuch in alkali-freier- Aceton-Küpe⁵).

Eine aus 2 g Höchster Gelb U in gleicher Weise wie vorher hergestellte Aceton-Küpe wurde nach dem Ablassen der wäßrigen Schicht mit einem Gemisch von 10 ccm Essigsäure-anhydrid und 10 ccm Pyridin versetzt. Die Küpenfarbe machte einer gelben Platz. Gleichzeitig schied sich ein gelber, krystalliner Körper ab (1.7 g). Neben prismatischen Säulen geringe Mengen Höchster Gelb U. Schmp. nach vorherigem Sintern 270°. Umkrystallisieren aus Essigsäure-anhydrid verändert nicht, sonst entsteht Höchster Gelb U zurück.

Mit alkohol. Natronlauge versetzt und erwärmt, geht die Substanz mit intensiv blauvioletter Küpenfarbe in Lösung, aus der sich durch Oxydation mit Luft-Sauerstoff Höchster Gelb U abscheidet. Die Substanz ist also wohl verschieden von der mit Essigsäure-anhydrid und Zinkstaub erhaltenen (vergl. spätere Angaben).

3.925 mg Sbst.: 11.00 mg CO₂, 1.27 mg H₂O. — 3.738 mg Sbst.: 10.34 mg CO₂, 1.31 mg H₂O. — 3.920 mg Sbst.: 0.252 ccm N (16.5°, 766 mm). — 4.540 mg Sbst.: 0.298 ccm N (16°, 764 mm).

Monoacetylderivat, C₂₅H₁₆O₃N₂ (392.28). Ber. C 76.50, H 4.11, N 7.14.
Gef. ,, 76.43, 75.44, ,, 3.62, 3.92, ,, 7.64, 7.79.

Darstellung des Monohydrats aus Höchster Gelb U⁵).

1 g Höchster Gelb U wird in einer Lösung von 5 g Natrium-Metall in 100 ccm 96-proz. Alkohol auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Dabei geht der Farbstoff allmählich mit dunkelblauer Farbe in

Lösung. Nach 3-stdg. Erhitzen wird durch ein gehärtetes Filter filtriert, mit etwa 30 ccm Wasser verdünnt und darauf vorsichtig mit Eisessig versetzt, bis die Lösung schwach sauer reagiert. Die Farbe der Lösung schlägt dabei nach orangerot um, und feine, ziegelrot gefärbte Krystallnadelchen fallen aus. Ausbeute: 0.8 g. Nach häufigem Nachwaschen mit dest. Wasser wird der Körper im Vakuum bei 65° getrocknet. Einigermaßen löslich in Alkohol, Eisessig, Aceton, leicht in Pyridin, Anilin, Nitro-benzol; löslich in Soda- und Ammoniak-Lösung mit orangegelber Farbe, in Natronlauge und Salzsäure mit blauer Farbe. Schmp. 283—284°. Bei 210—220° schlägt die Farbe nach gelb um, es entsteht wieder Höchster Gelb U.

4.463 mg Sbst.: 12.33 mg CO₂, 1.58 mg H₂O. — 4.239 mg Sbst.: 11.69 mg CO₂, 1.53 mg H₂O. — 4.911 mg Sbst.: 0.335 ccm N (20°, 745 mm). — 0.1828 g Sbst.: 12.10 ccm N (16°, 765 mm).

C₂₃H₁₄O₃N₂ (366.25). Ber. C 75.42, H 3.83, N 7.65.

Gef. „ 75.35, 75.21, „ 3.96, 4.04, „ 7.79, 7.89.

Die Substanz wurde im Glasrohr vorsichtig auf 220—230° erhitzt:

0.4073 g verloren 0.0234 g H₂O = 5.75 %. — 0.2964 g verloren 0.0164 g H₂O = 5.53 %.

Ber. für Austritt von 1 Mol. H₂O aus Monohydrat: 4.92 %.

„ „ „ „ 2 „ „ „ Dihydrat: 9.38 %.

Analyse der so erhitzten Substanz: 3.571 mg: 0.250 ccm N (16°, 758 mm).

Für Höchster Gelb U ber.: N 8.04. Gef. N 8.25.

Monomethylprodukt des Monohydrats vom Höchster Gelb U⁵⁾.

1 g des Farbstoffes wird, wie vorstehend in 5-proz. Natriumalkoholat gelöst, 50 ccm Wasser zugesetzt und nun 6 ccm Dimethylsulfat und die äquivalente Menge Natronlauge in kleinen Portionen zugegeben, so daß die Lösung immer alkalisch bleibt. Unter starker Wärmetönung schlägt die blaue Farbe nach orangerot um. Nach Zusatz von 100 ccm Wasser fällt ein roter Körper aus, der sich aus Methylalkohol + Wasser umkrystallisieren läßt. 0.8 g leuchtend scharlachroter Nadeln. Schmp. 166°. Leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, Pyridin; unlöslich in Benzol und Natronlauge.

4.323 mg Sbst.: 12.02 mg CO₂, 1.70 mg H₂O. — 4.196 mg Sbst.: 11.68 mg CO₂, 1.64 mg H₂O. — 3.862 mg Sbst.: 0.245 ccm N (18°, 765 mm). — 3.880 mg Sbst.: 0.247 ccm N (19°, 763 mm).

C₂₄H₁₆O₃N₂ (380.27). Ber. C 75.76, H 4.24, N 7.37.

Gef. „ 75.83, 75.92, „ 4.40, 4.37, „ 7.49, 7.47.

Darstellung von Höchster Gelb R aus dem Dessoulavi-Körper⁵⁾.

7 g Dessoulavi-Körper werden mit 35 g konz. Schwefelsäure übergossen. Dabei geht er mit blutroter Farbe und Entwicklung von Salzsäure in Lösung. Nach 16-stdg. Stehen wird in Eiswasser gegossen, die ausfallenden, bräunlich gelben Flocken werden abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. 6.5 g Rohprodukt. Die Substanz ist unlöslich in Alkohol, Eisessig, Benzol und Xylol, löst sich in siedendem Pyridin und Nitro-benzol. Der Schmelzpunkt des nicht umkrystallisierten Produktes liegt bei 344—346°. Die Analyse (Neumann⁸⁾) ergab:

⁵⁾ vergl. Posner, B. 59, 1818 [1926].

4.410 mg Sbst.: 12.40 mg CO₂, 1.60 mg H₂O. — 4.273 mg Sbst.: 12.06 mg CO₂, 1.57 mg H₂O. — 4.311 mg Sbst.: 0.259 ccm N (16°, 765 mm). — 4.001 mg Sbst.: 0.231 ccm N (21°, 768.5 mm).

C₃₀H₁₈O₄N₂ (470.31). Ber. C 76.57, H 3.86, N 5.96.
Gef. „, 76.68, 76.98, „, 4.06, 4.11, „, 7.14, 7.76.

Der Farbstoff wurde nunmehr aus Nitro-benzol umkrystallisiert: Grünstichig gelbe, rhombische Blättchen. Schmp. 350°. Misch-Schmp. mit dem nicht umkrystallisierten Präparat 348–349°. Mehrstündiges Kochen mit Nitro-benzol verändert den Körper nicht.

4.539 mg Sbst.: 12.73 mg CO₂, 1.64 mg H₂O. — 3.888 mg Sbst.: 10.89 mg CO₂, 1.38 mg H₂O. — 4.214 mg Sbst.: 0.229 ccm N (18°, 756 mm). — 4.090 mg Sbst.: 0.218 ccm N (20°, 758 mm).

Gef. C 76.49, 76.39, H 4.04, 3.97, N 6.34, 6.19.

Bei der Darstellung des Dessoulavi-Körpers entsteht in wechselnden Mengen ein gelbbraunes „Nebenprodukt“, das durch Analyse, Schmelzpunkt und Misch-Schmelzpunkt mit dem Höchster Gelb R identifiziert wurde.

Durch Kochen mit konz. Salpetersäure wird das Höchster Gelb R zu Pikrinsäure und Benzoesäure abgebaut. Von Phthalsäure war keine Spur nachzuweisen.

Alkali-Spaltung von Höchster Gelb R⁵⁾.

5 g Höchster Gelb R werden mit Natriumalkoholat (12 g Natriummetall in 250 ccm Äthylalkohol) auf dem Wasserbade 1 Stde. erhitzt. Dabei geht der Farbstoff in Lösung. Der Alkohol wird abgedampft, der Rückstand in Wasser aufgenommen. Dabei bleibt ein dunkelbraunroter Anteil ungelöst, der abfiltriert und mit Wasser gewaschen wurde. Dann wurde er mit Eisessig aufgenommen, von dunklen, harzigen Zersetzungsprodukten abfiltriert und die Eisessig-Lösung verdünnt. Der amorphe, hellrote Niederschlag wird in Petroläther gelöst; er fiel beim Eindunsten darauf in orangeroten Krystallen vom Schmp. 68° aus. Der Misch-Schmp. mit Azobenzol ergab keine Depression. Umkrystallisiert aus Methylalkohol unter Wasser-Zusatz.

4.722 mg Sbst.: 0.630 ccm N (18°, 756 mm).

C₁₂H₁₀N₂ (182.10). Ber. N 15.39. Gef. N 15.57.

0.241 mg Sbst. in 2.335 mg Campher: Δ = 21.8°. Gef. Mol.-Gew. 189.

Aus dem wäßrig-alkalischen Filtrat konnten Benzoesäure und eine Säure C₂₁H₁₆O₆N₂ unbekannter Konstitution isoliert werden⁹⁾.

Höchster Gelb R, Dtsch. Reichs-Pat. 279196¹⁰⁾.

5 g Indigo + 5 g Chlorzink werden in 100 g Benzoylchlorid 10 Min. gekocht. Die rote Lösung wird nach dem Erkalten in 300 ccm Alkohol eingegossen, das ausgeschiedene, gelbe Pulver mit Alkohol, Wasser und nochmals Alkohol gewaschen (4.5 g). Die Substanz krystallisiert aus Nitro-benzol in rhombischen Tafeln vom Schmp. 352° aus. Sie ist identisch mit Höchster Gelb R (Misch-Schmp., Krystallform).

6.007 mg Sbst.: 16.91 mg CO₂, 2.13 mg H₂O. — 5.076 mg Sbst.: 0.255 ccm N (21°, 761 mm).

C₃₀H₁₈O₄N₂ (470.31). Ber. C 76.57, H 3.86, N 5.96. Gef. C 76.77, H 3.97, N 5.84.

⁹⁾ vergl. Kautz, Dissertat. Greifswald, 1929.

¹⁰⁾ Bearbeitet von W. Zimmermann.

Eine Probe der Substanz wurde mit konz. Schwefelsäure auf 150° erhitzt. Dabei sublimiert Benzoesäure. Schmp. und Misch-Schmp. 121°. Die Lösung wird auf Eis gegossen, das ausgefallene, gelbe Präparat, Höchster Gelb U, aus Xylol umkrystallisiert; Schmp. 284°. Misch-Schmp. keine Depression. Gleiche Krystallform, Küpenfarbe, Spaltung mit alkohol. Alkali wie Höchster Gelb U.

6.345 mg Sbst.: 18.39 mg CO₂, 2.10 mg H₂O. — 4.789 mg Sbst.: 0.320 ccm N (15°, 764 mm).

C₂₃H₁₂O₂N₂ (348.24). Ber. C 79.31, H 3.45, N 8.06. Gef. C 79.05, H 3.70, N 7.96.

Gemisch von Höchster Gelb R und U, Dtsch. Reichs-Pat. 250744¹⁰).

10 g Indigo, 10 g Chlorzink und 40 g Benzoesäure-anhydrid werden unter Rühren ³/₄ Std. auf 150–160° erhitzt, die rote Schmelze in Benzol gegossen, das ausfallende, rote Pulver mit Alkohol, Wasser und Alkohol gewaschen. Beim Umkrystallisieren bleibt ein Teil der Substanz ungelöst zurück. Aus der Xylol-Lösung krystallisiert Höchster Gelb U in typischen Nadelchen vom Schmp. 285° (Misch-Schmp., Küpenfarbe, Halochromie des Alkali-Spaltproduktes).

5.232 mg Sbst.: 15.20 mg CO₂, 1.66 mg H₂O. — 5.514 mg Sbst.: 0.374 ccm N (17°, 760 mm).

C₂₂H₁₂O₂N₂ (348.24). Ber. C 79.31, H 3.45, N 8.06. Gef. C 79.23, H 3.55, N 7.98.

Der in Xylol unlösliche Rückstand wird aus Nitro-benzol umkrystallisiert. Rhombische Täfelchen, Schmp. 348° (Misch-Schmp. mit Höchster Gelb R, Umlagerung mit konz. Schwefelsäure in der Hitze).

5.325 mg Sbst.: 14.93 mg CO₂, 1.77 mg H₂O. — 6.521 mg Sbst.: 0.330 ccm N (18°, 762 mm).

C₃₀H₁₈O₄N₂ (470.31). Ber. C 76.57, H 3.86, N 5.96. Gef. C 76.47, H 3.72, N 5.95.

Gemisch von Höchster Gelb R und U, Dtsch. Reichs-Pat. 270943¹⁰).

Ansatz wie vorher, jedoch 2 Std. auf 200° erhitzt. Aufarbeitung und Trennung wie vorher. Der analytische Befund ist der gleiche.

Monobenzoyl-weiß von Höchster Gelb R¹⁰).

Eine direkte Verküpfung des Höchster Gelbs R nach den sonst üblichen Methoden gelingt nur schwer, leicht aber, wenn man nach folgendem Verfahren arbeitet: 3 g Höchster Gelb R werden in 150 ccm Aceton suspendiert, dazugegeben eine 60° warme Lösung von 30 ccm Natronlauge (30-proz.) und 60 ccm Wasser, dann in einer Wasserstoff-Atmosphäre Natriumhydro-sulfit und unter Schütteln verküpt. Dabei löst sich das Reduktionsprodukt in Aceton quantitativ. Die rotviolette Lösung wird von der wäßrigen Flüssigkeit immer in Wasserstoff-Atmosphäre abgetrennt und mit einem Gemisch von 60 ccm Pyridin und 15 ccm Benzoylchlorid versetzt. Die Farbe schlägt nach gelb um. Nach ¹/₂ Stde. hat sich die Flüssigkeit in 2 Schichten getrennt, deren untere (Pyridin) abgelassen wird. Die Aceton-Lösung wird mit viel Wasser versetzt, das ausfallende, allmählich erstarrte Öl abfiltriert und mit Alkohol gewaschen. Zum Umkrystallisieren wird es heiß in Benzol gelöst und unter Zusatz von Petroläther auskrystallisieren gelassen. Sandfarbene Bälkchen, Schmp. 223° unter Grünfärbung. Sie lösen sich in konz. Schwefel-

säure mit violetter Farbe, die allmählich nach gelb umschlägt (Unterschied vom Xylol-Körper).

5.923 mg Sbst.: 16.72 mg CO₂, 2.22 mg H₂O. — 5.711 mg Sbst.: 16.14 mg CO₂, 2.20 mg H₂O. — 7.780 mg Sbst.: 0.320 ccm N (17°, 760 mm). — 5.743 mg Sbst.: 0.252 ccm N (20°, 761 mm).

C₃₇H₂₄O₅N₂ (576.40). Ber. C 77.06, H 4.20, N 4.86.
Gef. „ 76.99, 77.08, „ 4.19, 4.31, „ 4.84, 5.12.

Quantitative Verseifung: 0.1824 g Sbst. in 5 ccm konz. Schwefelsäure kalt gelöst, nach 24 Stdn. in 100 ccm dest. Wasser eingießen, das ausfallende Höchster Gelb R abfiltrieren, bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit Wasser waschen, bei 120° trocknen: 0.1474 g. Die sauren Filtrate werden mehrmals ausgeäthert, der Äther verdampft, die Benzoesäure luft-trocken gewogen: 0.031 g.

Für Monobenzoyl-weiß berechnet:

Höchster Gelb R: 81.6 %. Gef. 80.81 %.
Benzoesäure: 21.4 %. „ 17.00 %.

Xylol-Körper¹⁰).

10 g Indigo werden unter Zusatz von 1 g Kupferpulver mit 100 g Xylol und 40 g Benzoylchlorid 9 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Die Farbe geht von blau über violett und rot nach gelbbraun. Nach dem Erkalten wird das Reaktionsgemisch in 350 ccm Alkohol eingegossen. Beim Stehen krystallisieren 11.7 g eines fast farblosen Produkts aus. Sie werden aus siedendem Xylol umkrystallisiert. Dabei bleibt eine kleine Menge Höchster Gelb R ungelöst zurück, das durch seine üblichen Kriterien, sein chemisches Verhalten und die Analyse identifiziert wurde.

Aus siedendem Xylol krystallisiert der „Xylol-Körper“ in sandfarbenen Täfelchen vom Schmp. 243–244° aus. Aus Toluol kann man ihn farblos erhalten.

5.589 mg Sbst.: 15.84 mg CO₂, 1.83 mg H₂O. — 5.000 mg Sbst.: 14.16 mg CO₂, 1.70 mg H₂O. — 6.405 mg Sbst.: 0.260 ccm N (19°, 762 mm). — 6.839 mg Sbst.: 0.289 ccm N (15°, 762 mm). — 0.595 mg in 5.878 mg Campher: Δ = 7.1°. — 0.730 mg in 3.907 mg Campher: Δ = 14.5°.

C₃₇H₂₂O₅N₂ (575.39). Ber. C 77.35, H 3.83, N 4.87.
Gef. „ 77.28, 77.24, „ 3.66, 3.81, „ 4.76, 5.02, M 570, 516.

Der Xylol-Körper läßt sich sowohl in saurer wie in alkalischer Lösung zu Höchster Gelb R verseifen.

a) Saure Verseifung: 10 g Xylol-Körper werden unter Eiskühlung in konz. Schwefelsäure eingetragen und diese Lösung 3 Stdn. bei Zimmer-Temperatur stehen gelassen, dann wird auf Eis gegossen und ausgeäthert. Aus dem Äther beim Verdunsten: 1.8 g Benzoesäure (85 % d. Th.), die unter Zusatz von Tierkohle aus siedendem Wasser umkrystallisiert wird. Schmp. und Misch-Schmp. 121°.

6.321 mg Sbst.: 16.00 mg CO₂, 2.83 mg H₂O.
C₇H₆O₂ (122.08). Ber. C 68.84, H 4.95. Gef. C 69.03, H 5.01.

Die wäßrige Lösung wird dekantiert, abgesaugt, mit 2-n. Sodalösung gewaschen, dann mit Wasser und wenig Alkohol. 7.8 g (95.4 % d. Th.). Umkrystallisiert aus Nitrobenzol: Krystallform, Schmp. und Misch-Schmp. von Höchster Gelb R.

5.003 mg Sbst.: 14.08 mg CO₂, 1.69 mg H₂O. — 6.323 mg Sbst.: 0.315 ccm N (18°, 762 mm).

C₃₀H₁₈O₄N₂ (470.31). Ber. C 76.57, H 3.86, N 5.96. Gef. C 76.75, H 3.78, N 5.86.

Zur Identifikation in Höchster Gelb U umgelagert durch Erwärmen mit konz. Schwefelsäure.

b) Alkalische Verseifung: Vollzieht sich am einfachsten durch Verküpen:

1) 1 g Xylol-Körper wird mit 10 ccm Natronlauge (30-proz.) + 30 ccm Wasser + 3 g Natriumhydrosulfit unter Zusatz von 50 ccm Aceton bei 60° unter Luft-Abschluß verküpt, ½ Stde. geschüttelt, die rotviolette Aceton-Lösung von der alkalisch wäßrigen Flüssigkeit getrennt, an der Luft oxydiert, das ausgeschiedene, gelbe Produkt abfiltriert. Umkrystallisiert aus Nitro-benzol: Höchster Gelb R vom Schmp. 356°, Misch-Schmp. und Krystallform.

6.543 mg Sbst.: 18.32 mg CO₂, 2.30 mg H₂O. — 4.565 mg Sbst.: 0.234 ccm N (19°, 760 mm).

Gef. C 76.36, H 3.93, N 5.99.

2) Die Verseifung vollzieht sich auch, wenn man bei sonst gleichem Arbeiten das Hydrosulfit fortläßt, nach dem Verdunsten des Acetons das Höchster Gelb aus der wäßrigen Suspension direkt abfiltriert und aus Nitro-benzol umkrystallisiert.

6.848 mg Sbst.: 0.346 ccm N (19°, 760 mm). — Gef. N 5.91.

Durch 3-stdg. Kochen mit 30 ccm 2-n. Sodalösung + 20 ccm Wasser werden nur Spuren der Substanz verseift.

Quantitative Verseifung des Xylol-Körpers: Die Substanz wird mit konz. Schwefelsäure in der Kälte verseift, die Schwefelsäure mit Wasser verdünnt, die Benzoesäure mit Wasserdämpfen abdestilliert und im Destillat mit Jodid-Jodat-Gemisch titriert¹¹⁾. 1.1264 g werden mit 10 ccm konz. Schwefelsäure 2 Stdn. verseift, in den Destillierkolben gespült und 2 Stdn. Wasserdampf durchgeleitet. Gef. 0.200 g Benzoesäure = 83.8% d. Th.

1.1264, 0.5826 g Sbst.: 0.9140, 0.4759 g Höchster Gelb R.

Ber. 81.7%. Gef. 81.2, 81.7%.

Die Bestimmung des Höchster Gelbs R ist wegen seiner Wasser-Unlöslichkeit wesentlich zuverlässiger und genauer als die der Benzoesäure.

Durch 10-stdg. Kochen des Xylol-Körpers mit konz. Salpetersäure wird die Substanz abgebaut. Im Reaktionsgemisch war keine Spur von Phthalsäure nachzuweisen. Es bestand in der Hauptmenge aus Pikrinsäure und Benzoesäure.

Mit Natriumalkoholat gibt der Xylol-Körper die gleichen Spaltprodukte wie Höchster Gelb R, u. a. auch Azobenzol.

Xylol-Körper aus Höchster Gelb R¹⁰⁾.

Umgekehrt wurde versucht, aus Höchster Gelb R durch Benzoylieren den Xylol-Körper zu gewinnen. Kurzes Kochen mit Pyridin + Benzoylchlorid führte nicht zum Ziel; die Verwandtschaft beider Körper wird aber durch folgenden Versuch dargetan: 2 g Höchster Gelb R werden mit 20 ccm Xylol, 8 ccm Benzoylchlorid und 0.5 g Kupferpulver 10 Stdn. gekocht; dann wird in 70 ccm Alkohol gegossen, nach längerem Stehen filtriert, das erhaltene, gelbbraune Produkt mit wenig Xylol aufgekocht und abfiltriert. Aus dem Filtrat 0.3 g Xylol-Körper, der, nochmals umkrystallisiert, durch Schmp. und Misch-Schmp. identifiziert wird.

6.438 mg Sbst.: 18.21 mg CO₂, 2.15 mg H₂O. — 8.287 mg Sbst.: 0.336 ccm N (18°, 761 mm). — 4.143 mg Sbst.: 0.173 ccm N (18°, 761 mm).

C₃₇H₂₂O₃N₂ (575.39). Ber. C 77.35, H 3.83, N 4.87. Gef. C 77.13, H 3.74, N 4.76, 4.91.

Die Hauptmenge war unverändertes Höchster Gelb R, das wegen seiner Schwerlöslichkeit in Xylol nur sehr langsam angegriffen wird.

¹¹⁾ vergl. Kalthoff, Maßanalyse 2, 376 [1928].

Xylol-Körper aus Diacetyl-indigo¹⁰).

10 g Diacetyl-indigo, 100 g Xylol, 40 g Benzoylchlorid und 0.5 g Kupferpulver werden 11 Stdn. am Rückflußkühler gekocht; das Reaktionsgemisch wird nach dem Erkalten in 350 ccm Alkohol gegossen. Nach 12 Stdn. waren 0.5 g brauner Kryställchen abgeschieden, die nach dem Umlösen aus Nitro-benzol in üblicher Weise als Höchster Gelb R identifiziert wurden.

5.988 mg Sbst.: 0.298 ccm N (18°, 762 mm). — Gef. N 5.85.

Nach 14-tägigem Stehen waren aus der Xylol-Mutterlauge 3 g Xylol-Körper auskrystallisiert, der sich durch Umlösen aus Toluol in rein weißen Krystallen vom Schmp. und Misch-Schmp. 243–244° erhalten ließ.

5.290 mg Sbst.: 14.95 mg CO₂, 1.78 mg H₂O.

C₃₇H₂₂O₅N₂ (575.39). Ber. C 77.35, H 3.83. Gef. C 77.08, H 3.77.

Nach wochenlangem Stehen krystallisierten 0.05 g Höchster Gelb U aus, das durch Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt, chemisches Verhalten und Analyse identifiziert wurde.

Der Diacetyl-indigo wurde also größtenteils umgeestert.

Dessoulavi-Körper aus Höchster Gelb R¹⁰).

5 g Höchster Gelb R werden mit 100 ccm Essigsäure-anhydrid + 5 ccm Acetylchlorid 4 Tage am Rückflußkühler gekocht und täglich 5 ccm Acetylchlorid zugegeben. Nach dem Erkalten wird vom unveränderten Höchster Gelb R abfiltriert (2.8 g), das Essigsäure-anhydrid im Vakuum größtenteils abdestilliert und mit Wasser zersetzt. Das ausgefallene Produkt wird aus Xylol, dann 2-mal aus Toluol umkrystallisiert. Schmp. 241°. Der Misch-Schmp. mit dem Dessoulavi-Körper zeigte keine Depression.

6.530 mg Sbst.: 17.68 mg CO₂, 2.03 mg H₂O. — 5.284 mg Sbst.: 0.268 ccm N (18°, 753 mm). — 6.290 mg Sbst.: 0.305 ccm N (18°, 753 mm). — 7.013 mg Sbst.: 2.000 mg AgCl.

C₃₀H₁₇O₃N₂Cl (488.77). Ber. C 73.68, H 3.51, N 5.73, Cl 7.25.
Gef. „ 73.84, „ 3.48, „ 5.89, 5.64, „ 7.06.

Es gelingt nicht, durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid + Acetyl-bromid ein dem Dessoulavi-Körper analoges Brom-Derivat zu erhalten.

Dessoulavi-Körper aus Dibenzoyl-indigo¹⁰).

10 g Dibenzoyl-indigo werden mit 60 ccm Benzoylchlorid in einem Ölbad unter Umschütteln gemäß Vorschrift von Dessoulavi erhitzt. Unter Salzsäure-Entwicklung ist die Reaktion nach etwa 12 Min. beendet. Der Kolben wird aus dem Bade entfernt und mit einem Rückflußkühler versehen; dann werden durch den Kühler allmählich 100 ccm Alkohol eingetragen. Nach 24 Stdn. wird filtriert und die ausgeschiedene Krystallmasse mit Alkohol gewaschen. Rohausbeute 4 g. Aus der Mutterlauge krystallisieren bei längerem Stehen weitere 2 g. Mehrmals aus Toluol umgelöst: Weiße Krystalle vom Schmp. 241°. Der Misch-Schmp. mit dem Dessoulavi-Körper zeigt keine Depression.

6.315 mg Sbst.: 17.08 mg CO₂, 1.89 mg H₂O. — 6.041 mg Sbst.: 16.38 mg CO₂, 1.92 mg H₂O. — 5.207 mg Sbst.: 0.260 ccm N (17°, 741 mm). — 5.880 mg Sbst.: 0.294 ccm N (18°, 741 mm).

C₃₀H₁₇O₃N₂Cl (488.77). Ber. C 73.68, H 3.51, N 5.73.
Gef. „ 73.76, 73.95, „ 3.35, 3.56, „ 5.73, 5.71.

Die Darstellung des Dessoulavi-Körpers aus dem Dibenzoyl-indigo hat den Vorzug, daß man aus jeder Indigosorte eine leidliche Ausbeute erhält, die kaum durch Höchster Gelb R verunreinigt ist.

Bei der Herstellung des Dibenzoyl-indigos wurde festgestellt, daß man mit der Hälfte des wertvollen Pyridins auskommt: 10 g Indigo wurden mit 100 ccm Pyridin + 24 ccm Benzoylchlorid erhitzt usw. nach B. 59, 1815 (1926).

Ammoniak-Derivat des Dessoulavi-Körpers¹⁰⁾.

1 g Dessoulavi-Körper wird in 50 ccm bei 0° gesättigten methylalkoholischen Ammoniaks eingetragen und unter Eiskühlung stehen gelassen. Dabei geht ein Teil der Substanz unter Rotfärbung in Lösung. Nun wird im Vakuum bei Zimmer-Zemperatur auf die Hälfte eingedampft; die ausgeschiedenen, orange-gelben Nadeln werden abfiltriert, mit Methylalkohol gewaschen und aus Xylol umkrystallisiert. Ausbeute: 0.25–0.3 g. Schmp. 247°. Der Körper löst sich in konz. Salzsäure unter Halochromie, fällt aber beim Verdünnen der Lösung wieder gelb aus. Er ist halogen-frei. Mit Essigsäure-anhydrid gibt er ein Acetylprodukt.

Die Mikro-Stickstoffbestimmung des Ammoniak-Körpers war schwierig. Die gefundenen Werte lagen wesentlich höher als für 3 N verlangt, aber niedriger als für 4 N berechnet. Erst durch ganz feines Zerreiben im Achatmörser und Mischen mit Kaliumchlorat gelang es, den theoretisch geforderten Wert zu erhalten.

5.627 mg Sbst.: 15.85 mg CO₂, 1.99 mg H₂O. — 5.541 mg Sbst.: 15.63 mg CO₂, 2.01 mg H₂O. — 5.626 mg Sbst.: 0.576 ccm N (16°, 761 mm). — 4.111 mg Sbst.: 0.400 ccm N (17°, 759 mm).

C₃₀H₂₀O₂N₄ (468.35). Ber. C 76.90, H 4.31, N 11.96.
Gef. „ 76.84, 76.93, „ 3.96, 4.06, „ 12.11, 11.86.

Aus der rotgefärbten Methylalkohol-Lösung läßt sich durch Verdünnen ein roter Körper abscheiden, den wir nicht beschreiben, da wir ihn nicht für einheitlich halten.

Dihydro-leukomonoacetat vom Höchster Gelb U¹⁰⁾.

1 g Höchster Gelb U wird mit 50 ccm Essigsäure-anhydrid und 3 g Zinkstaub 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht, heiß filtriert und das Essigsäure-anhydrid mit Wasser zersetzt. Die Lösung wird nun mit Wasser stark verdünnt, das ausgefallene, gelbe Produkt abfiltriert und getrocknet. Dann wird es in heißem Benzol gelöst und unter Zusatz von Benzin auskrystallisiert. Gelbe Kryställchen, die bei 230° zusammensintern und bei höherer Temperatur allmählich schmelzen. Mit Natriumalkoholat geben sie nicht die typisch blauviolette Küpenfarbe des Höchster Gelbs U, sondern eine rote Lösung.

5.144 mg Sbst.: 14.38 mg CO₂, 2.07 mg H₂O. — 4.646 mg Sbst.: 13.00 mg CO₂, 1.83 mg H₂O. — 5.100 mg Sbst.: 0.298 ccm N (18°, 772 mm). — 5.220 mg Sbst.: 0.299 ccm N (18°, 774 mm).

C₂₅H₁₈O₃N₂ (394.29). Ber. C 76.12, H 4.60, N 7.11.
Gef. „ 76.24, 76.31, „ 4.50, 4.41, „ 6.96, 6.84.

Einwirkung von Natriummethylat auf Cibagelb¹⁰⁾.

6 g Natrium werden in 100 ccm Methylalkohol gelöst, dazu 3 g Cibagelb gegeben und bis zur Lösung des Farbstoffes gekocht, was nach etwa 14 Stdn. der Fall ist. Nach dem Erkalten wurde in 300 ccm 2-n. Salzsäure

filtriert. Dabei schied sich ein Spaltprodukt als gelbes Pulver aus, das abfiltriert und an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, zur Analyse im Vakuum über Calciumchlorid getrocknet wurde: 2.6 g (79% d. Th.). Schmp. 273°. Leichtlöslich in Ammoniak; durch Säuren wird es daraus wieder abgeschieden. Kochen mit Anilin gibt Cibagelb. Umkrystallisierbar aus heißem Methylalkohol ohne Veresterung.

4.794 mg Sbst.: 12.64 mg CO₂, 1.90 mg H₂O. — 4.789 mg Sbst.: 12.64 mg CO₂, 1.89 mg H₂O. — 7.265 mg Sbst.: 0.446 ccm N (16°, 765 mm). — 6.235 mg (nicht umkrystallisierte) Sbst.: 0.372 ccm N (15°, 765 mm).

C₂₃H₁₆O₄N₂ (384.27). Ber. C 71.87, H 4.17, N 7.29.

Gef. „ 71.91, 71.98, „ 4.44, 4.42, „ 7.30, 7.12.

Mit Natriumäthylat entsteht das gleiche Produkt. Die Lösung des Farbstoffs tritt bei gleichen Mengen-Verhältnissen schon nach etwa 5 Min. ein. Kocht man den Körper mit Äthylalkohol, so entsteht das in Ammoniak unlösliche Äthyl-Derivat.

Anhang¹⁰).

Monobenzoyl-2-indol-2'-thionaphthen-indigo.

5 g 2-Indol-2'-thionaphthen-indigo werden in 100 ccm Pyridin (purum) + 14 ccm Benzoylchlorid 15 Min. unter Umschütteln gekocht. Das Reaktionsgemisch wird nach dem Erkalten in verd. Salzsäure gegossen, die ausfallenden Massen werden abgesaugt, an der Luft getrocknet und dann 1 Stde. im Soxhlet-Apparat mit Äthylalkohol extrahiert. Ausbeute: 5 g (73% d. Th.). Die Substanz ist mäßig löslich in Xylol und Eisessig. In alkoholischer Kalilauge löst sie sich mit gelbgrüner Farbe. Sie ist nicht identisch mit den von Engi im Dtsch. Reichs-Pat. 270 334 beschriebenen Körpern. Lange, rote Nadeln aus Tetralin, dann aus Eisessig. Schmp. 281°.

6.757 mg Sbst.: 17.85 mg CO₂, 2.04 mg H₂O. — 4.674 mg Sbst.: 12.35 mg CO₂, 1.48 mg H₂O. — 0.1568 g Sbst.: 4.9 ccm N (17°, 750 mm). — 0.1645 g Sbst.: 5.2 ccm N (20°, 754 mm).

C₂₃H₁₃O₃SN (383.28). Ber. C 72.05, H 3.42, N 3.66.

Gef. „ 72.07, 72.06, „ 3.38, 3.54, „ 3.63, 3.65.

Dibenzoyl-2-indol-2'-thionaphthen-indigweiß.

2.5 g 2-Indol-2'-thionaphthen-indigo werden mit 50 ccm Pyridin und 4 ccm Benzoylchlorid zum Sieden erhitzt, dann wird Zinkstaub in kleinen Mengen bis zur plötzlichen Entfärbung zugegeben und mit Wasser versetzt; die ausgefallenen Schmierer werden aus Wasser + Eisessig umgefällt; dann extrahiert man das luft-trockene Pulver im Soxhlet-Apparat mit Petroläther und krystallisiert das zink-haltige Rohprodukt aus Xylol, schließlich aus Eisessig um. Weiße Kryställchen. Ausbeute: 1.3 g (30% d. Th.). Schmp. 234° unter Rotfärbung.

5.300 mg Sbst.: 14.63 mg CO₂, 1.84 mg H₂O. — 6.001 mg Sbst.: 16.59 mg CO₂, 2.07 mg H₂O. — 6.663 mg Sbst.: 0.166 ccm N (23°, 766 mm). — 7.960 mg Sbst.: 0.202 ccm N (24°, 771 mm).

C₃₀H₁₈O₄SN (478.36). Ber. C 75.28, H 3.79, N 2.93.

Gef. „ 75.28, 75.40, „ 3.89, 3.86, „ 2.90, 2.96.

Tribenzoyl-2-indol-2'-thionaphthen-indigweiß.

2.5 g 2-Indol-2'-thionaphthen-indigweiß werden in 50 ccm Pyridin + 10 ccm Benzoylchlorid 10 Min. gekocht und dann Zinkstaub in kleinen Portionen bis zur Entfärbung zugegeben; hierauf wird heiß filtriert und mit verd. Salzsäure im Überschuß versetzt. Die ausgefallenen, weißen Schmierer werden zweimal zur Entfernung der Pyridin-Reste aus Eisessig mit Wasser umgefällt, dann aus Eisessig und aus Toluol umgelöst. Die auskrystallisierten Nadelchen werden mit Petroläther extrahiert und nochmals umkrystallisiert. Ausbeute: 0.8 g (15% d. Th.). Lange, weiße Nadeln vom Schmp. 222° (unter Rotfärbung).

6.020 mg Sbst.: 16.55 mg CO₂, 2.11 mg H₂O. — 4.576 mg Sbst.: 12.60 mg CO₂, 1.56 mg H₂O. — 6.772 mg Sbst.: 0.128 ccm N (20°, 762 mm).

C₃₇H₂₃O₃SN (593.39). Ber. C 74.86, H 3.91, N 2.36.
Gef. „ 74.98, 75.10, „ 3.92, 3.82, „ 2.21.

Triacetyl-2-indol-2'-thionaphthen-indigweiß.

5 g 2-Indol-2'-thionaphthen-indigo werden in 50 ccm Essigsäure-anhydrid gekocht, wobei man von Zeit zu Zeit Zinkstaub in kleinen Portionen zugibt, bis die rote Farbe plötzlich verschwindet. Nun wird filtriert und das Anhydrid allmählich mit Wasser zersetzt. Das ausgefallene Produkt wird abfiltriert und an der Luft getrocknet. Aus Xylol umkrystallisiert: Lange, weiße Nadeln, 4.5 g (62%); Schmp. 210–215° (unter Rotviolett-färbung).

5.258 mg Sbst.: 12.52 mg CO₂, 1.99 mg H₂O. — 5.544 mg Sbst.: 13.20 mg CO₂, 2.11 mg H₂O. — 0.2062 g Sbst.: 6.2 ccm N (20°, 756 mm). — 0.1709 g Sbst.: 5.2 ccm N (24°, 750 mm).

C₃₂H₁₇O₅NS (407.28). Ber. C 64.85, H 4.21, N 3.44.
Gef. „ 64.94, 64.93, „ 4.24, 4.25, „ 3.48, 3.45.

Die I.-G. Farbenindustrie unterstützte uns durch Überlassung von Ausgangsmaterialien, wofür wir ihr auch an dieser Stelle unseren Dank aussprechen.

Greifswald, im Mai 1929

346. O. Hinsberg: Über β -*n*-Butylsulfid.

(Eingegangen am 22. Juli 1929.)

Vor einiger Zeit konnte gezeigt werden¹⁾, daß Phenylsulfid beim Erwärmen mit Überchlorsäure in das Perchlorat einer Sulfoniumbase übergeht, aus welcher durch Behandeln mit alkohol. Kalilauge eine neue Verbindung entsteht, strukturidentisch mit dem Ausgangsprodukt, dem Phenylsulfid, und durch Schwefel-Isomerie mit ihm verknüpft.

Die Versuche sind nun auf die aliphatischen Sulfide ausgedehnt worden, und zwar wurde zunächst das bequem zu handhabende *n*-Butylsulfid auf sein Verhalten gegen Überchlorsäure geprüft. Das Sulfid geht beim Erwärmen mit der genannten Säure in ein leicht zu isolierendes Perchlorat von der Formel (C₈H₁₈S)₂, HClO₄, H₂O über. Zerlegt man dieses durch Kalilauge oder Kaliumacetat, so bildet sich direkt das neue schwefel-isomere Sulfid, das β -*n*-Butylsulfid. Es zeigt in seinen physikalischen

¹⁾ B. 62, 127 [1929].