

Alkalische Oxydation: 1 g Pyruvyl-veratroyl-veratrol (VI) wird mit 10 ccm 10-proz. Natronlauge verrieben und 3 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd zugetropft. Nach Rühren und schwachem Erwärmen entsteht eine klare, farblose Lösung, die beim Ansäuern mit verd. Schwefelsäure einen reichlichen Niederschlag von Veratroylveratrumssäure gibt. Schmp., nach Umlösen aus wenig Alkohol: 219—220°. Ausb. 0.86 g.

Saure Oxydation: 1 g Pyruvyl-veratroyl-veratrol wird in 5 ccm Eisessig zunächst mit 2 ccm konz. Salpetersäure 1 Stde. auf 50°, dann nach Zusatz von 2 ccm Wasser, weitere 30 Min. auf dem Wasserbad erwärmt. Der entstandene, goldgelbe Krystallbrei wird nach Zusatz von Wasser abgesaugt und aus Diamylphthalat umkrystallisiert. Ausb. 0.66 g 2.3.6.7-Tetramethoxy-anthrachinon vom Schmp. 336°.

Behandlung mit Schwefelsäure: 2 g Pyruvyl-veratroyl-veratrol werden in 8 ccm Eisessig mit 2 ccm konz. Schwefelsäure versetzt. Schon nach einigen Sekunden scheiden sich gelbe Nadelchen in geringer Menge ab, die von orangeroten Büscheln gefolgt werden. Das Gemisch wird auf der Nutsche mit wenig Eisessig nachgewaschen und im Vak. über festem Kaliumhydroxyd getrocknet. Die Reinigung scheidet an der Empfindlichkeit des Produkts gegen Feuchtigkeit. Das Produkt (1.2 g, Schmp. gegen 315°) ist in Aceton unlöslich. Mit Chloroform übergossen, geht es allmählich in Lösung, die dann lebhaft grüne Fluorescenz zeigt. Es scheint nach dem Verhalten und der Analyse ein unreines Sulfat des 2.3.6.7-Tetramethoxy-9-oxy-anthrone (VIII) vorzuliegen (C 52.9, H 5.3).

2 g dieser Substanz werden mit 20 ccm Wasser auf dem Wasserbad erwärmt. Ein Teil geht mit dunkelbrauner Farbe in Lösung, während der größere Teil sich in ein goldgelbes Krystallpulver verwandelt. Letzteres wird nach 30 Min. abgesaugt, getrocknet und aus Diamylphthalat umkrystallisiert. Lange, goldgelbe Nadeln (1.0 g) des 2.3.6.7-Tetramethoxy-anthrachinone (XI). Schmp. 336°.

$C_{18}H_{14}O_4$ (328.1). Ber. C 65.9, H 4.9. Gef. C 65.8, H 5.0.

Der in die wäbr. Lösung gegangene Anteil wird mit verd. Sodalösung als goldgelber flockiger Niederschlag gefällt, der in verd. Mineralsäuren leicht wieder aufgelöst wird. In organ. Lösungsmitteln ist dieses Produkt nur teilweise, mit grüner Fluorescenz löslich. Es scheint hauptsächlich aus 9-Oxy-2.3.6.7-tetramethoxy-anthron (IX) zu bestehen, gemischt mit 2.3.6.7-Tetramethoxy-anthrahydrochinon (X). Schmp. 177°. Ausb. 0.6 g.

$C_{18}H_{14}O_4$ (330.33). Ber. C 65.4, H 5.5. Gef. C 65.8, H 5.5.

Ein Teil der Versuche wurde von Fr. cand. chem. E. Patka und Hrn. stud. chem. Gy. Gál, die Analysen von Hrn. stud. chem. Z. v. RácZ ausgeführt. Für materielle Unterstützung der Arbeit wird dem Országos Természettudományi Tanács (Ungarischer Landes-Ausschuß zur Förderung der Naturwissenschaftlichen Forschung) ergebenst gedankt.

33. Gustav Heller: *cis*-Indigo, III.

[Aus d. Laborat. für Angewandte Chemie d. Universität Leipzig.]
(Eingegangen am 3. Januar 1944.)

Wie vor einiger Zeit mitgeteilt wurde¹⁾, entsteht durch Zutritt von Luft zu Indigoweißlösungen bei niedriger Temperatur nicht *trans*-Indigo, sondern ein Farbstoff, welcher wenig dunkler blau ist und als *cis*-Verbindung angesprochen wurde. Man erhält das Präparat, wenn man in Räumen unterhalb

¹⁾ B. 72, 1858 [1939].

15° oder bei Eiskühlung arbeitet. Bei längerem Stehen, schneller beim Erwärmen, geht die Verbindung in *trans*-Indigo über.

In Gegenwart von überschüssigem Hydroxylamin und starkem Alkali tritt schon bei niedriger Temperatur Reaktion ein; bei nur schwacher Alkalität und geringen Mengen Hydroxylamin erfolgt anomale Umsetzung unter Gasentwicklung. Es gelang auch, die sehr labile Substanz, deren blaue Lösung sich an der Luft rasch entfärbt und die ein in überschüssigem Alkali schwer lösliches Salz bildet, in krystallisierter Form zu isolieren, aber zunächst nicht rein zu erhalten. Der Umstand, daß das Indigoxim von Thiele und Pickard²⁾, welches erst bei Wasserbadtemperatur entsteht, sich weinrot in Alkali löst und ebenso leicht an der Luft verblaßt, deutete darauf hin, daß die Substanz ein *cis*-Oxim sei, da man von dem als 1.4-Diketon anzusehenden *cis*-Indigo eine bei niedrigerer Temperatur eintretende Umsetzung mit Hydroxylamin erwarten durfte.

Nach vielen Versuchen gelang es dann, dem Problem auf einem wenig wahrscheinlichen Wege näher zu kommen. Es sollte untersucht werden, in welcher Form der Farbstoff aus seinen Acylverbindungen erhalten wird.

Wie Liebermann und Dickhuth³⁾ angeben, geht der Diacetylindigo, welcher nach Posner optisch zur *trans*-Reihe gehört, durch Erwärmen mit verdünntem Alkali leicht und vollständig in Indigo über, und der Oxalylindigo, dessen Formel noch nicht feststand, soll durch verdünntes Alkali unter Regeneration von Indigo sehr leicht verseift werden.

Was zunächst die letztgenannte Verbindung betrifft, die von Friedländer und Sander⁴⁾ durch Erhitzen des Farbstoffs in Nitrobenzol mit Oxalylchlorid erhalten wurde, so ist sie vor einiger Zeit von van Alphen⁵⁾ in Pyridin bei Zimmertemperatur gewonnen worden, was mit der reaktions-erleichternden Wirkung der Base erklärbar erschien, aber es fand sich, daß der Ansatz von Friedländer und Sander ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur reagiert; schon nach 1/2 Stunde läßt sich die Bildung von Oxalylindigo feststellen, und bei längerem Stehenlassen tritt aller Farbstoff in Reaktion. Dem Nitrobenzol kommt hier eine gewisse kondensierende Wirkung zu, denn die Umsetzung beginnt auch in Benzol, gelangt aber bald zum Stillstand.

Auch die Spaltung mit Alkali brachte eine Überraschung, denn ihr Beginn ist schon bei Eiskühlung nach etwa 10 Sekunden erkennbar. Die Diacetylverbindung wird zwar langsamer gespalten, aber auch bei niedriger Temperatur. Der erhaltene Farbstoff ist als *cis*-Indigo anzusehen.

Aus dem *N,N*-Diacetylindigo, dessen Formel von Vorlaender⁶⁾ bewiesen wurde, entsteht unter den gleichen Bedingungen mit Oxalylchlorid dieselbe Oxalylverbindung wie aus Indigo, damit ist diese aber als zur *trans*-Reihe gehörig anzusprechen, auch erfolgt beim *cis*-Indigo mit Oxalylchlorid keine Reaktion, sondern nur in dem Maße, wie sich die Umlagerung in *trans*-Indigo vollzieht. Die Oxalylverbindung muß daher der Formel I entsprechen, in der die CO-Gruppen als oberhalb der Ebene stehend angenommen werden müssen.

²⁾ B. **31**, 1252 [1898].

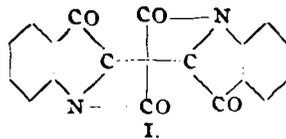
³⁾ B. **24**, 4131 [1891].

⁴⁾ B. **57**, 648 [1924].

⁵⁾ B. **72**, 525 [1939].

⁶⁾ B. **52**, 325 [1919].

Da nun aber beide *trans*-Acyl-Verbindungen, Oxalyl- und Acetylindigo, mit Alkali *cis*-Indigo geben, so muß an dieser Stelle die Umlagerung stattfinden, wie denn auch aus Indigweiß der labile *cis*-Indigo entsteht.



Wird die Verseifung der Oxalylverbindung bei niedriger Temperatur und Gegenwart von überschüssigem Hydroxylamin vorgenommen, so ist der *cis*-Indigo nur Durchgangsprodukt; es erfolgt keine Blaubildung, sondern es scheiden sich braune Nadeln ab. Der Diacetylindigo wird unter diesen Bedingungen nur unvollständig verändert, aber durch Stehenlassen mit Alkali bei niedriger Temperatur und nachheriger Zugabe von alkalischem Hydroxylamin entstand dieselbe Substanz wie aus der Oxalylverbindung. Sie ist außerordentlich labil und löst sich in Methanol, Aceton und anderen Lösungsmitteln mit lebhaft rotblauer Fluoreszenz, die aber schon auf Veränderung beruht.

In Chloroform bleibt die Farbe blau, und die Verbindung wird aus diesem Lösungsmittel beim schnellen Umkrystallisieren kleiner Mengen in mikroskopischen feinen Nadelchen vom Schmp. 214,5° erhalten. Bemerkenswerterweise ist ihre Bruttoformel ein Additionsprodukt des *cis*-Indigos mit einem Mol. Hydroxylamin, welches sich sehr leicht, aber nicht ganz glatt in das Oxim verwandelt. Man erhält beim Umkrystallisieren aus Methanol, wenig über 200° nicht scharf schmelzende Krystalle, die durch Umlösen auf den Schmp. 205—206° gebracht werden konnten und das eigentliche *cis*-Indigooxim sind. In Alkali verhalten sich beide Substanzen gleich und dem *trans*-Oxim analog, lösen sich aber nicht mit weinroter, sondern mit blauer Farbe, die ebenfalls schnell verblaßt.

Durch die Isolierung und Charakterisierung des *cis*-Indigos wird in ihren letzten Einzelheiten die Färberei des schönsten natürlichen Farbstoffs aufgeklärt, der das Interesse uralter Generationen wecken und zum Ausprobieren der Verwendungsmöglichkeiten veranlassen mußte. Die Jahrtausende alten Anwendungsvorschriften bestehen, abgesehen von modernen Reduktionsmitteln zur Löslichmachung des Farbstoffs, noch immer. Die nunmehr erklärte Tatsache, daß Baumwollwaren kalt gefärbt werden, weil sie zum *cis*-Indigo bessere Affinität haben, die Wolle aber warm, damit der hierfür mehr geeignete *trans*-Indigo gleich zur Geltung kommt, wird unter diesen Gesichtspunkten vielleicht noch zu weiteren Versuchen anregen.

Beschreibung der Versuche.

cis-Indigo aus Indigweißlösungen: Die Verbindung wird erhalten, wenn man eine Indigoküpe unter Eiskühlung bis zur vollendeten Farbstoffbildung mit Luft behandelt, abfiltriert und in der Kälte auf Ton und im Exsiccator trocknet, doch enthält das Präparat meist mehr oder minder *trans*-Indigo.

Um das Verhalten gegen Hydroxylamin zu prüfen, wurde eine aus 6 g Indigo bereitete und kalt vollständig oxydierte etwa 4-proz. Paste mit einer Lösung von 5 g Hydroxylaminhydrochlorid in wenig Wasser und 40 g

25-proz. Natronlauge versetzt und 6 Tage bei 12—14° stehengelassen; die Umsetzung schien damit ihr Maximum erreicht zu haben. Man saugte ab, wechselte die Vorlage, als beim Auswaschen das Filtrat blau wurde und filtrierte in verd. Salzsäure ein, wodurch dunkle Flocken erhalten wurden. Wenn es auch nicht gelang, das Reaktionsprodukt in reiner Form zu isolieren, so war damit doch die Bildung eines *cis*-Oxims wahrscheinlich gemacht.

cis-Indigo aus Oxalyl- und Diacetylindigo: Die Oxalylverbindung entsteht, wenn man zu einer Mischung aus 20 g Nitrobenzol und 2 g Indigo 4 g Oxalylchlorid gibt und bei Zimmertemp. stehen läßt. Nach einiger Zeit bildet sich allmählich ein Brei gelber Nadeln. Nach 2 Tagen wird auf dem Wasserbad erwärmt, mit Benzol verdünnt und warm abgesaugt, wodurch die Verbindung fast rein in guter Ausbeute erhalten wird; man kann dann aus der 100-fachen Menge Nitrotoluolgemisch umkrystallisieren. Gegen Säure ist der Oxalylindigo in der Hitze beständig, konz. Schwefelsäure löst karmintrot, erst oberhalb 170° erfolgt Sulfurierung; durch Eingießen in Wasser erhält man eine gelbe Sulfonsäure, die sich in heißem Wasser löst und auf Zugabe von Natriumacetat blau wird. Von verd. Ammoniaklösung wird die Oxalylverbindung in der Hitze nicht verändert, leichter von Sodalösung. Verd. Natronlauge spaltet die Verbindung bei Eiskühlung; schon nach etwa 10 Sek. läßt sich die beginnende Blaufärbung beobachten, welche schnell voranschreitet. Nach mehrstündigem Stehenlassen wird der *cis*-Indigo abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und kalt getrocknet. Während *trans*-Indigo aus Chloroform in feinen Nadeln krystallisiert, scheidet sich die *cis*-Verbindung nach 1—1½ Min. Erhitzen mit diesem Lösungsmittel und 2-tägigem Stehenlassen in mikroskopischen Blättchen aus. Im übrigen ist die gleiche schwere Löslichkeit vorhanden.

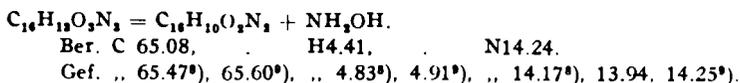
cis-Indigo und Hydroxylamin: Zu 1 Tl. reinstem, gepulvertem Oxalylindigo aus der Diacetylverbindung oder aus Indigo, wie oben dargestellt, wurden 10 Tle. Wasser und 1 Tl. Hydroxylaminhydrochlorid gegeben, in Eis stehengelassen, mit 2 Tln. Ätznatron in 5 Tln. Wasser versetzt und geschüttelt. In diesem Falle bildet sich nur vorübergehend *cis*-Indigo und es entstehen braune Nadeln; man läßt nach 1 Stde. über Nacht ohne Eiskühlung stehen, saugt ab und wechselt die Vorlage, wenn das Waschwasser eine blaue Färbung annimmt. Es wird in verd. Säure filtriert (darin Abscheidung A). Durch Zugabe von etwa 50° warmem Wasser kann man das Auswaschen beschleunigen und erhält so die freie Verbindung⁷⁾. Derselbe Vorgang vollzieht sich, wenn man *N,N*-Diacetyl-indigo zunächst bei niedriger Temperatur mit Alkali verseift und erst nach einigen Stunden Hydroxylamin zugeibt.

Die in der Säure abgeschiedenen Flocken A sind im wesentlichen mit der freien Verbindung identisch.

Zur Analyse wurden je etwa 8—10 mg Substanz in Reagensgläsern mit der 1000-fachen Menge Chloroform 1—1½ Min. unter Schütteln vorsichtig erhitzt und in einen Kolben filtriert. Nach 2 tägigem Stehen war die Ver-

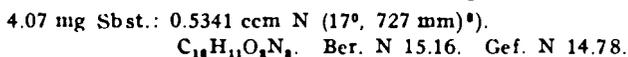
⁷⁾ Daß die Verbindung zunächst vollständig als Salz vorliegt, welches beim Auswaschen größtenteils dissoziiert, ist nicht wahrscheinlich, da kein entsprechender Farbumschlag stattfindet. Etwas Ähnliches wurde 2-mal bei Carbonsäuren beobachtet (A. 358, 371 [1908]; B. 46, 3980 [1913]). Wahrscheinlich umgibt sich die entstehende freie Verbindung mit einer Haut des schwer löslichen Salzes, welche die weitere Salzbildung verhindert.

bindung in sehr feinen Nadelchen auskristallisiert, welche bei 110° getrocknet wurden.



Die reine Substanz schmilzt scharf bei 214.5°; sie löst sich in verd. Alkali beim Erwärmen blau, worauf bald Entfärbung erfolgt. Konz. Schwefelsäure nimmt erst blaugrün auf, dann, anscheinend infolge Umlagerung hellgrün, wie *trans*-Indigo, mit nochmaligem Farbenwechsel nach Blau infolge Sulfonsäurebildung.

Trägt man das Additionsprodukt in andere Lösungsmittel wie Methanol oder Essigester ein, so sieht man alsbald rotblaue Fluoreszenz, beim Erhitzen erfolgt Lösung mit schöner feuerroter Farbe in der Durchsicht und blauer in der Aufsicht. Die auskristallisierte Substanz schmilzt unscharf wenig über 200°. Durch Lösen in Äthylalkohol, Eindampfen und Stehenlassen erhält man das reine *cis*-Oxim vom Schmp. 205—206°.



Gegen Alkali verhält sich die Substanz wie das Additionsprodukt.

Indigoweiß und Hydroxylamin: Eine aus 4 g Indigo mit 7.8 g Ätznatron, 70—80 ccm Wasser und 10 g Natriumhydro-sulfit hergestellte Küpe wird in eine Stöpselflasche filtriert und 5 g salzsaures Hydroxylamin, die in wenig Wasser gelöst und mit 40 ccm 17-proz. Natronlauge versetzt wurden, zugegeben. Man läßt nach erfolgter Klärung stehen, worauf nach einiger Zeit sich feine Nadeln abzuscheiden beginnen. Die Reaktion ist beendet, wenn nach mehreren Tagen eine Probe der Lösung an der Luft keinen Indigo mehr bildet, u. U. ist noch etwas Hydroxylamin zuzugeben. Durch Filtrieren erhält man die Substanz, welche tiefschwarz ist mit schwachem Violettschimmer. Es scheint das obige Additionsprodukt beigemischt zu sein und man erhält durch Auswaschen mit warmem Wasser die blaue Oxim-Lösung. Eine Reinigung der schwarzen Verbindung durch Lösungsmittel läßt sich nicht ohne Veränderung durchführen. Die Substanz ist dadurch charakterisiert, daß sie Äther und einige andere Lösungsmittel ohne Erwärmen lebhaft blau anfärbt. Beim 1/2-stdg. Erhitzen auf 160° verliert sie die Löslichkeit in Äther.

34. Harry Schmidt: Zur Raumisomerie in der Pinanreihe, IV. Mittell.*): Pinocarvon und die beiden diastereomeren Pino-carveole.

[Aus d. Laborat. der Schimmel & CO. A.-G., Miltitz bei Leipzig.]
 (Eingegangen am 8. Februar 1944.)

In einer an anderer Stelle veröffentlichten Arbeit¹⁾ wurde über die Konstitution des im spanischen Eucalyptusöl (E. globulus) vorkommenden

^{*)} Analysen von Dr. Joh. Hoppe, München.

^{*)} Analysen von Dr. Martin, Leipzig.

^{*)} Den früheren Mitteilungen wird folgende Bezifferung gegeben: I. Mittell.: Ber. Schimmel 1934, 97; II. Mittell.: Ber. Schimmel 1940, 38; III. Mittell.: Ber. Schimmel 1941, 50. ¹⁾ Ber. Schimmel 1941, 57.