

Kalksalz von der Zusammensetzung $(C_4H_6ClO_3)_2Ca$ dargestellt wurde. Die Mutterlauge dieses Salzes lieferte noch ein syrupförmiges, in absolutem Alkohol leicht lösliches Salz, das noch nicht näher untersucht ist. Zersetzt man das krystallinische Salz mit Schwefelsäure und zieht die Säure mit Aether aus, so bekommt man nach Verdunsten des Aethers bei längerem Stehen wavellitähnliche Krystalle, die bei 53 bis 56° schmelzen und leicht in Alkohol, Aether und Chloroform, schwer in Schwefelkohlenstoff und Ligroin löslich sind.

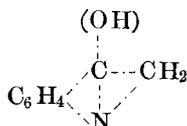
13. Adolf Baeyer: Ueber die Verbindungen der Indigogruppe.

[Zweite Abhandlung.]¹⁾

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. in München.]
(Eingegangen am 12. Januar.)

In der ersten Abhandlung ist der Nachweis geführt worden, dass die Bildung des Indigblaus aus der Orthonitrophenylpropionsäure auf der Entstehung eines Zwischenproduktes — des Indoxyls — beruhen kann, welches durch Oxydation in den Farbstoff übergeht.

Das Indigblau ist seinem ganzen Verhalten nach complicirter zusammengesetzt als das Indoxyl und liefert auch bei der Reduktion Produkte, welche den Charakter complicirterer Kohlenstoffverbindungen zeigen. Es ist daher wahrscheinlich, dass bei der Bildung des Indigos aus dem Indoxyl eine Kohlenstoffcondensation zwischen zwei Molekülen des letzteren stattfindet. Wenn nun die früher aufgestellte Formel des Indoxyls:



richtig ist, so kann eine solche Condensation nur mittelst des zweiten Kohlenstoffatoms, vom Benzol aus gerechnet, stattfinden, da am ersten Kohlenstoffatom nur ein Hydroxyl sitzt. Der Kohlenwasserstoff, von welchem sich der Indigo nach dieser Auffassung ableiten würde, müsste daher die Formel:



haben, d. h. mit dem Diacetylenphenyl Glaser's²⁾ identisch sein.

Um die Richtigkeit dieser Ansicht zu prüfen, war es nothwendig zuerst die Orthodinitroverbindung des Glaser'schen Kohlenwasserstoffs, welche ich Orthodinitrodiphenyldiacetylen nennen will, darzu-

¹⁾ Diese Berichte XIV, 1741. (Erste Abhandlung.)

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 154, 159.

stellen. Da dieser Körper durch direkte Nitrirung des Diphenyldiacetylens wegen der zu tief eingreifenden Wirkung der Salpetersäure nicht erhalten werden konnte, so wurde versucht nach der Glaser'schen Methode durch Schütteln der mit Ammoniak befeuchteten Kupferoxydulverbindung des Orthonitrophenylacetylens mit Luft zu dieser Verbindung zu gelangen.

Orthonitrophenylacetylen kann mit der grössten Leichtigkeit und fast quantitativ durch Kochen der Orthonitrophenylpropionsäure mit Wasser gewonnen worden. Nur ist die Gegenwart von Mineralsäuren, welche die Zersetzung verhindern, zu vermeiden. Das mit den Wasserdämpfen übergegangene Orthonitrophenylacetylen wird zur Darstellung der Kupferverbindung in viel Alkohol gelöst und mit ammoniakalischer Kupferchlorürlösung gefällt.

Der so erhaltene, voluminöse, rothe Niederschlag wurde nach dem Auswaschen mit Ammoniak zu einem Brei angerührt und Luft hindurchgeleitet. Obgleich nun diese Behandlung unter Ersatz des verflüchtigten Ammoniaks vierzehn Tage fortgesetzt wurde, bleibt doch der bei weitem grösste Theil der Kupferverbindung unzersetzt, und es gelang durch Extraktion des getrockneten Niederschlages mittelst Chloroform nur eine ganz geringe Menge eines neuen Körpers zu erhalten, der seinem Verhalten nach die gewünschte Verbindung sein konnte. Bei Versuchen zur Auffindung eines geeigneteren Oxydationsmittels stellte sich heraus, dass Ozon nicht viel besser wirkt als Luft, während Permanganat und Jod, mit der Kupferverbindung zusammengebracht, gar kein Resultat lieferten. Auch die Silberverbindung des Orthonitrophenylacetylens giebt mit Jod, mit Schwefelalkalien und mit einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff behandelt nicht den gesuchten Körper. Dagegen führt die Anwendung einer alkalischen Ferricyankaliumlösung leicht und glatt zum Ziele.

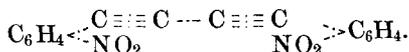
Orthodinitrodiphenyldiacetylen.

Zur Darstellung dieser Verbindung vertheilt man die aus einem Gewichtstheil Orthonitrophenylacetylen gewonnene Kupferverbindung in feuchtem Zustand in einer Lösung von 2.25 Theilen Ferricyankalium und 0.38 Theilen Kali in 9 Theilen Wasser, Verhältnisse, die je einem Molekül der drei Substanzen entsprechen. Man lässt dann die Masse bei gewöhnlicher Temperatur stehen bis zum Verschwinden der rothen Farbe des Acetylenkupfers, was längstens 24 Stunden dauert, wäscht den grünbraunen Niederschlag aus und extrahirt ihn nach dem Trocknen mit Chloroform, aus welchem das Dinitrodiphenyldiacetylen in goldgelben Nadeln auskrystallisirt. Zur Analyse wurde die Substanz einmal mit Chloroform umkrystallisirt und gab dann folgende Zahlen:

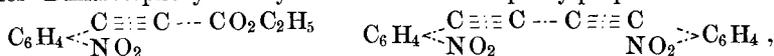
0.2007 g lieferten 0.0545 g H₂O und 0.4848 g CO₂.

Berechnet für $C_{16}H_8N_2O_4$	Gefunden
C 65.75	65.87 pCt.
H 2.74	2.99 »

Die Constitutionsformel der Substanz ist ihrer Entstehung nach folgende:



Dieselbe ist in kaltem Alkohol fast unlöslich, in heissem sehr schwer löslich, in Aether fast unlöslich, löslich in Chloroform und Nitrobenzol. Sie schmilzt bei 212° und zersetzt sich dabei. Reduktionsmittel wirken schwierig darauf ein; so wird sie z. B. weder von Schwefelammon noch von einer alkalischen Bisulfitlösung beim Kochen angegriffen. Eisenvitriol reducirt die Substanz bei Gegenwart von concentrirter Schwefelsäure zu Indoïn. Vergleicht man die Formeln des Dinitrodiphenyldiacetylen und des Nitrophenylpropionsäureäthers



Orthonitrophenylpropionsäureäther

Orthodinitrodiphenyldiacetylen

so ergibt sich, dass die in dem Aether sich einmal vorfindende Gruppe

Ortho $\left\langle \begin{array}{c} C \equiv \equiv C \\ \vdots \\ NO_2 \end{array} \right\rangle$ in dem Dinitrodiphenyldiacetylen zweimal enthal-

ten ist. Wenn daher der Aether durch concentrirte Schwefelsäure in den die Isatogengruppe einmal enthaltenden isomeren Isatogensäureäther übergeführt wird, so muss das Dinitrodiphenyldiacetylen unter denselben Umständen in das isomere Diisatogen übergehen, welches diese Gruppe zweimal enthält. Dies ist nun auch wirklich der Fall.

Diisatogen.

Dinitrodiphenyldiacetylen wird zur Darstellung dieser Verbindung im feinvertheilten Zustande mit concentrirter Schwefelsäure angerührt. Man lässt nun rauchende Schwefelsäure unter Abkühlung tropfenweise hinzufließen, bis alles gelöst ist, filtrirt durch Glaswolle, um etwa ungelöste Partikelchen zu entfernen, und lässt die dunkelkirschrothe Flüssigkeit in kalt gehaltenen Alkohol eintropfen, wobei das Diisatogen sich in rothen Nadelchen abscheidet.

Diese Art der Fällung ist der durch Wasser vorzuziehen, weil hierbei die Substanz leicht schmierig wird. Das nach der beschriebenen Methode gewonnene Diisatogen ist rein und gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0.184 g Substanz gaben 0.049 g Wasser und 0.442 g Kohlensäure.

Berechnet für $C_{16}H_8N_2O_4$	Berechnet
C 65.75	65.49 pCt.
H 2.74	2.99 »

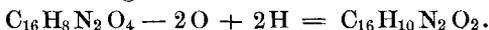
Das Diisatogen zeigt Löslichkeitsverhältnisse, welche an die des Indigblaus erinnern. Es ist in Alkohol und Aether unlöslich, in Chloroform etwas, in heissem Nitrobenzol leichter löslich und krystallisirt aus dem letzteren Lösungsmittel beim Erkalten in rothen Nadelchen aus.

Das Diisatogen nimmt ein hervorragendes Interesse in Anspruch, weil es von allen künstlich dargestellten Substanzen dem Indigo am nächsten steht und am leichtesten in diesen Farbstoff übergeführt werden kann. Mit Schwefelammon befeuchtet, geht es in der Kälte sofort in Indigo über und zwar quantitativ.

0.3 g Diisatogen wurden mit Schwefelammon zerrieben und der gebildete Indigo erst mit Wasser, dann mit Alkohol und endlich mit Schwefelkohlenstoff ausgezogen. Erhalten 0.2528 g Indigo; berechnet 0.269 g. Das Indigo war ganz frei von Indirubin.

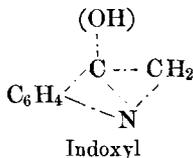
Ebenso wie Schwefelammon wirken andere Schwefelalkalien, Zinkstaub in Verbindung mit Ammoniak, Natronlauge oder Essigsäure, ferner Traubenzucker und Alkalien in der Wärme. Ja schon beim Kochen mit Barytwasser bildet sich etwas von diesem Farbstoff, indem ein Theil der Substanz auf Kosten des anderen reducirt wird. Zinn und Salzsäure geben eine gelbe amorphe Substanz, welche ähnlich aussieht wie das durch dieselben Reagentien entstehende Reduktionsprodukt des Indigos. Concentrirte Schwefelsäure und Eisenvitriol verwandeln die Substanz mit Leichtigkeit in Indoïn.

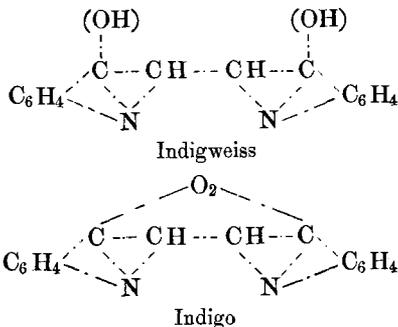
Die Bildung des Indigos aus Diisatogen findet statt unter Abspaltung von zwei Sauerstoff- und Addition von zwei Wasserstoffatomen nach folgender Gleichung:



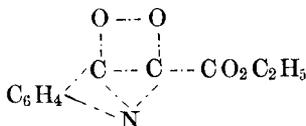
Der Farbstoff bildet sich dabei direkt, ohne dass vorher Indigweiss oder Indoxyl entstand, da das Diisatogen bei der Berührung mit den Reduktionsmitteln, ohne in Lösung zu gehen und ohne seine Form zu verändern, blau wird.

Erinnert man sich jetzt an das in der Einleitung Gesagte, so erscheint die Bildung des Indigos aus Indoxyl als ein doppelter Vorgang, indem einerseits das zweite Kohlenstoffatom zweier Moleküle durch Elimination zweier Wasserstoffatome eine dem Diacetylen entsprechende Kohlenstoffcondensation erleidet und andererseits der so gebildete Körper durch weitere Oxydation in Indigo übergeführt wird, wie folgende Formeln zeigen:

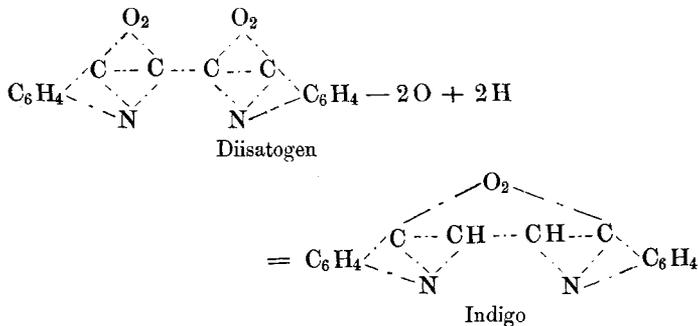




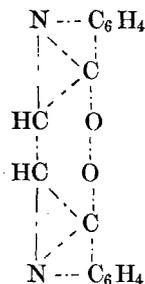
Was nun die Bildung des Indigos aus Diisatogen betrifft, so kann dieselbe nicht mit derselben Sicherheit formulirt werden, weil die Natur der Isatogengruppe trotz vieler Versuche noch nicht ganz aufgeklärt ist. Ich habe zwar in der ersten Abhandlung für den Isatogen-säureäther die Formel



gebraucht; indessen steht es noch nicht fest, dass die Gruppierung der Sauerstoffatome wirklich dieser Formel entspricht, und ich kann daher die folgende Gleichung nur als einen vorläufigen Versuch zur Aufklärung dieses Vorgangs bezeichnen.



Die eben angegebene Formel des Indigos wird noch verständlicher, wenn man sie folgendermaassen schreibt:



Um die Natur der Isatogengruppe aufzuklären, wurden verschiedene Versuche mit den dazugehörigen Verbindungen angestellt. Durch Reduktion geht der Isatogensäureäther in Indoxylsäureäther über, das Diisatogen in Indigblau. Concentrirte Schwefelsäure und Eisenvitriol geben mit beiden Substanzen Indoïn. Alkalien wirken auf den Isatogensäureäther sehr energisch ein.

Uebergießt man den fein zerriebenen Aether mit Barytwasser, so löst sich derselbe im ersten Moment farblos auf und nach wenigen Augenblicken scheidet sich ein Niederschlag von kohlenurem Baryt ab. Versetzt man die Flüssigkeit in diesem Moment mit einer Säure, so extrahirt Aether aus derselben eine farblose, ölige, in Wasser leicht lösliche Säure, welche mit Benzol und concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht, dieselbe rothe Färbung annimmt, welche die Phenylglyoxylsäure unter diesen Umständen zeigt. Es ist daher wahrscheinlich, dass dieser Körper ein Abkömmling letzterer Säure, vielleicht Azophenylglyoxylsäure ist. Lässt man die Lösung des Isatogensäureäthers in Barytwasser längere Zeit stehen, so verschwindet die eben beschriebene Substanz und Säuren fällen jetzt einen Niederschlag aus, welcher alle Eigenschaften der Orthoazobenzoësäure von Griess¹⁾ besitzt. Bei Anwendung von kohlenurem Natron verläuft die Reaktion etwas anders, indem neben Azobenzoësäure Isatin gebildet wird. Diisatogen löst sich ebenfalls im ersten Moment farblos in Barytwasser auf; es scheidet sich aber bald etwas Indigblau ab, während die Flüssigkeit Azobenzoësäure enthält. In kohlenurem Natron löst sich die Substanz mit rother Farbe, ebenfalls unter Bildung von Azobenzoësäure. Das Diisatogen verhält sich also Alkalien gegenüber ebenso wie der Isatogensäureäther und man ist demnach berechtigt, in beiden Körpern dieselbe Isatogengruppe anzunehmen.

Zu demselben Resultat hat auch das Studium der Einwirkung von alkalischen Bisulfiten auf die Körper der Isatogengruppe geführt. Kocht man den Isatogensäureäther mit einer wässrigen Lösung von Kalium- oder Ammoniumbisulfitt, so löst sich derselbe mit gelber Farbe

¹⁾ Diese Berichte X, 1869.

auf unter Bildung einer Sulfitverbindung, welche durch Reduktionsmittel in Indoxylsäureäther übergeführt wird. Kocht man Orthonitroacetylen mit Ammoniumbisulfit, so löst es sich darin ebenfalls mit gelber Farbe auf und giebt eine Sulfitverbindung, welche durch Ammoniak und Zinkstaub in Indoxyl übergeführt wird. Es geht hieraus hervor, dass das Bisulfit im Stande ist, das Orthonitroacetylen in Isatogen überzuführen unter gleichzeitiger Verbindung des letzteren mit dem Sulfit. Auch Orthonitrophenylpropiolsäure liefert beim Kochen mit Ammoniumbisulfit dieselbe Substanz unter Kohlensäureabspaltung, und es ist dies die einfachste Methode, sich die Isatogenschwefligsäure zu verschaffen. Zur Isolirung der Säure fällt man die schweflige Säure mit essigsaurem Baryt, entfernt den überschüssigen Baryt mit kohlensaurem Ammon, neutralisirt mit Essigsäure und fällt endlich mit basisch essigsaurem Blei, wodurch ein gelbes, basisches Bleisalz ausgeschieden wird. Durch Zersetzung mit Schwefelwasserstoff erhält man aus diesem die freie Säure, welche nach dem Eindampfen in Form eines gelben Syrups erhalten wird. Die Isatogenschwefligsäure wird durch concentrirte Schwefelsäure in Indoïn, durch Ammoniak und Zinkstaub in Indoxyl übergeführt, welches sich an der Luft sofort in Indigo verwandelt.

Die Behandlung mit Ammoniumbisulfit vermag die $\begin{array}{c} \text{---C}\equiv\text{C---} \\ \text{---NO}_2 \end{array}$ Gruppe des Dinitrodiphenyldiacetylen nicht in eine Isatogenverbindung überzuführen. Wohl verbindet sich aber Diisatogen direkt mit dem Sulfit. Kocht man dasselbe längere Zeit mit Ammoniumbisulfit, so erhält man eine gelbe Lösung, welche nach Entfernung der schwefligen Säure mit essigsaurem Baryt sich ähnlich verhält wie eine Lösung der Isatogenschwefligen Säure, jedoch dadurch von dieser verschieden ist, dass sie mit Ammoniak und Zinkstaub nicht Indoxyl, sondern direkt Indigo liefert und überhaupt viel leichter diesen Farbstoff bei Behandlung mit den verschiedensten Reagentien erzeugt.

Alle Bemühungen, das freie Isatogen, welches isomer mit dem Isatin sein muss, aus der Sulfitverbindung desselben abzuschneiden, sind bis jetzt gescheitert, was insofern bemerkenswerth ist, als die Isatinschwefligsäure von selbst in ihre Generatoren zerfällt.

Hrn. Dr. Ludwig Landsberg, welcher mich beim grössten Theile dieser Arbeit auf das eifrigste und erfolgreichste unterstützt hat, sage ich meinen besten Dank.