wird durch Abdestillieren des Chloroforms erhalten, doch wird man meist vorziehen, letzteres zum Ansatz weiterer Portionen zu gebrauchen. Da *v. Baeyer* keine näheren Angaben macht, sei noch erwähnt, dass sich die Substanz bei 287° unter Gasentwicklung und Grünfärbung zersetzt. Sie ist löslich in viel Eisessig oder Acetylentetrachlorid und zeigt ihren chinoïden Charakter durch Oxydation von angesäuerter Natriumjodid-Acetonlösung.

Basel, Anstalt für Organische Chemie, Juni 1921.

Über die Einwirkung von Phenylhydrazin auf Isatogene.

(III. Mitteilung¹⁾ über Isatogene)

von

Paul Ruggli und Adolf Bolliger.

(14. VI. 21.)

Anschliessend an unsere Versuche über die Reduktion der isomeren Isatogene haben wir auch Phenylhydrazin auf Isatogene einwirken lassen, da sich dieses Reagens in den Arbeiten von *O. Diels* und *C. Salomon*²⁾ bei der Eliminierung des Sauerstoffs aus dem NOC-Dreiring der cyclischen Anhydride von Dioxy-dihydroglyoxalinen als besonders günstig erwiesen hatte.

Lässt man Phenylhydrazin auf chinoïdes 6-Nitro-2-phenylisatogen (Formel I) einwirken, so wird nicht nur der am Stickstoff stehende Sauerstoff eliminiert, sondern es werden ausserdem zwei Atome Wasserstoff an die Enden des konjugierten Systems addiert, und man erhält 6-Nitro-2-phenylindoxyl (Formel II).

¹⁾ Vergl. die vorstehende Arbeit und B. 52, 1 (1919).

²⁾ B. 52, 45 (1919).

III.

IV.

Da die Indoxyle als Hydrochinone der Isatogene aufgefasst werden können¹⁾, verläuft die Reaktion hier analog der Einwirkung von Phenylhydrazin auf gewöhnliches Chinon, wobei bekanntlich Reduktion zu Hydrochinon stattfindet.

Das Nitrophenylindoxyl ist ein sehr beständiger, orangeroter Körper, dessen Farbe sich aus der Anwesenheit von Chromophor (NO_2) und Auxochrom (OH) erklärt; es wurde durch Darstellung zweier isomerer Acetylderivate von gelber Farbe näher charakterisiert. Als Phenol ist es alkalilöslich und reagiert mit Phenylisocyanat. Das Nitrophenylindoxyl ist unseres Wissens der erste Repräsentant der nitrierten Indoxyle und erscheint uns insofern bemerkenswert, als derartige Körper nach den üblichen Bildungsweisen für Indoxyle nicht ohne weiteres darstellbar sind²⁾, da die Nitrogruppe in der Regel sowohl gegen Alkalischmelze wie starke Reduktionsmittel empfindlich ist.

Die Hydrochinon- resp. Phenolnatur zeigt sich darin, dass es mit dem chinoiden Nitrophenylisatogen ein typisches Chinhydron bildet. Gibt man die roten Eisessiglösungen der beiden Substanzen zusammen, so krystallisiert beim Erkalten das Chinhydron in tiefbraunschwarzen Nadeln aus. Es ist das beständigste der bisher in dieser Reihe gefundenen Chinhydronen und lässt sich sowohl umkrystallisieren wie auswaschen; in Lösung ist es wie die andern vollständig in seine Komponenten dissoziiert.

Mit der Isoform des Nitrophenylisatogens³⁾ gibt das Nitrophenylindoxyl keine tieffarbige Substanz.

Lässt man Phenylhydrazin auf die Isoform des Nitrophenylisatogens (III) einwirken, so tritt gleichfalls eine Reaktion ein, und man erhält prachtvolle rote Nadeln, deren Analyse auf ein Phenylhydrazon eines 6-Nitro-2-phenyl-3-keto-indolenins (Formel IV) hin-

¹⁾ Vergl. z. B. die Chinhydronbildung, *P. Pfeiffer*, A. **411**, 86 (1916).

²⁾ Vergl. z. B. *Schwarz*, M. **26**, 1261 (1905); *P. Ruggli*, B. **52**, 3, 4 (1919).

³⁾ *P. Ruggli*, B. **52**, 5 (1919).

weist; die Konstitution soll nach Beschaffung von mehr Material durch Spaltung und weitere Reduktion geprüft werden. Die Substanz hat keine oxydierenden Eigenschaften gegen angesäuerte Natriumjodidlösung.

Bringt man Phenylhydrazin in Reaktion mit dem orangefarbenen chinoïden Isatogensäure-methylester (Formel V), so ist der Verlauf ähnlich wie beim chinoïden Nitrophenylisatogen, doch lässt sich hier noch eine Zwischenstufe isolieren. Geht nämlich die Einwirkung in kalter verdünnter Lösung vor sich, so wird nur der am Stickstoff befindliche Sauerstoff eliminiert, und man erhält das gelbe 2-Carbomethoxy-3-keto-indolenin (Formel VI).

Die hierin noch vorhandene Ketogruppe wurde durch Bildung eines Oxims (Formel VIII) nachgewiesen. Führt man die Einwirkung des Phenylhydrazins in der Wärme weiter, so lagern sich zwei Wasserstoffatome an die konjugierten Doppelbindungen des 2-Carbomethoxy-3-keto-indolenins an und es entsteht der bekannte Indoxylsäure-methylester (Formel VII), welcher auch in direkter Reaktion aus Isatogensäure-methylester erhältlich ist. In zwei Fällen erhielten wir bei besonders lebhafter Einwirkung von Phenylhydrazin auf Isatogen-säure-methylester eine orange Substanz der Formel $C_{16}H_{13}O_2N_3$, in welcher wahrscheinlich das Phenylhydrazon des 2-Carbomethoxy-3-keto-indolenins (Formel IX) vorliegt.

Bei Versuchen, Phenylhydrazin mit *Iso*-isatogensäure-methylester umzusetzen, haben wir unter den üblichen Bedingungen bis jetzt keine Einwirkung beobachtet. Um indes keinen Zweifel an der Ketogruppe des Isoesters aufkommen zu lassen, haben wir die Substanz oximiert, worüber in der vorangehenden Mitteilung berichtet wurde.

Experimentelles.

6-Nitro-2-phenylindoxyl

1,5 gr 6-Nitro-2-phenylisatogen werden mit 25 cm³ Alkohol und 1 cm³ Phenylhydrazin oder $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ cm³ Hydrazinhydrat zusammengegeben und etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, bis die lebhafteste Stickstoffentwicklung vorüber und alles mit tieferer Farbe in Lösung gegangen ist. Die eventuell filtrierte Lösung wird auf ein Drittel ihres Volumens eingedampft; beim Erkalten erstarrt sie zu einem Krystallbrei orangefarbener Blättchen, welche, aus Äthylalkohol umkrystallisiert, bei 215° etwas unscharf schmelzen. Die Ausbeute ist sehr gut; die Reinigung ist bei Anwendung von Hydrazin statt Phenylhydrazin etwas leichter. Die Substanz ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln in der Wärme gut löslich, ebenso in kalter Natronlauge, aus welcher sie durch Säuern wieder gefällt wird.

20,970 mgr Subst. gaben 50,850 mgr CO₂ und 7,490 mgr H₂O

21,285 mgr Subst. gaben 51,895 mgr CO₂ und 8,015 mgr H₂O

0,1608 gr Subst. gaben 16,0 cm³ N₂ (17°, 739 mm).

C₁₄H₁₀O₃N₂ Ber. C 66,12 H 3,97 N 11,02%

Gef. „ 66,15; 66,52 „ 4,00; 4,21 „ 11,10%

Acetylderivate.

Je nach der Temperatur entstehen zwei verschiedene Acetylverbindungen, welche beide in Natronlauge unlöslich sind; ein N-Acetylderivat liegt also hier nicht vor. Das eine der beiden Isomeren ist jedenfalls das O-Derivat, das andere kann man als C-Derivat auffassen, doch sollen sie in Ermangelung näherer Untersuchungen hierüber einfach als α - und β -Verbindung bezeichnet werden.

α -Acetylverbindung: 0,2 gr 6-Nitro-2-phenylindoxyl werden mit 12 cm³ Essigsäure-anhydrid, welches eine Spur konzentrierter Schwefelsäure enthält, übergossen. Die Substanz löst sich auf; nach einigen Minuten wird in Wasser gegossen und der orangefarbene Niederschlag wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert. Orangefarbene Nadeln vom Smp. 192°—193°.

0,2151 gr Subst. gaben 0,5050 gr CO₂ und 0,0859 gr H₂O

0,1170 gr Subst. gaben 9,9 cm³ N₂ (15°, 739 mm).

C₁₆H₁₂O₄N₂ Ber. C 64,26 H 4,05 N 9,46%

Gef. „ 64,04 „ 4,37 „ 9,58%

β -Acetylverbindung: 1 gr Nitrophenylindoxyl wird mit 7 cm³ Essigsäure-anhydrid und einer Spur Schwefelsäure versetzt; in dieser höheren Konzentration tritt Selbsterwärmung ein, die durch eventuelle Kühlung auf ca. 40° gehalten wird. Die dunkle Lösung wird in Wasser gegossen und nach Verschwinden des Anhydrids der Niederschlag wiederholt aus Alkohol umkrystallisiert. Grünlich gelbe Nadelchen vom Smp. 172° (Erweichen bei 164°). Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine gelbrote Färbung.

20,300 mgr Subst. gaben 48,050 mgr CO₂ und 8,195 mgr H₂O

10,105 mgr Subst. gaben 0,864 cm³ N₂ (15°, 715 mm).

C₁₈H₁₂O₄N₂ Ber. C 64,26 H 4,05 N 9,46 %

Gef. „ 64,57 „ 4,50 „ 9,36 %

Die Mischprobe von α - und β -Acetylverbindung ergibt eine Schmelzpunktsdepression.

Chinhydron aus 6-Nitro-2-phenylisatogen und 6-Nitro-2-phenylindoxyl.

Man gibt gleiche Mengen beider Komponenten, eventuell mit kleinem Überschuss der Indoxylkomponente, in heissem Eisessig gelöst zusammen. Die heisse Mischung zeigt zunächst keine Farbveränderung; beim Erkalten fallen die braunschwarzen Nadeln des Chinhydrons aus, welches aus Eisessig umkrystallisiert wird. Smp. 208° bis 210°. Es enthält die Komponenten im Verhältnis eins zu eins.

21,390 mgr Subst. gaben 50,510 mgr CO₂ und 6,650 mgr H₂O

11,360 mgr Subst. gaben 1,09 cm³ N₂ (15°, 715 mm)

C₂₈H₁₈O₇N₄ Ber. C 64,23 H 3,47 N 10,71 %

Gef. „ 64,42 „ 3,48 „ 10,51 %

Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Isoform des 6-Nitro-2-phenylisatogens.

In kalter verdünnter Lösung tritt keine Reaktion ein. 1,5 gr Iso-nitrophenylisatogen werden mit einer Lösung von 1 cm³ Phenylhydrazin in 24 cm³ Alkohol auf dem Wasserbad gekocht. Nach etwa 20 Minuten beginnt die Substanz sich zu lösen und es tritt Gasentwicklung ein. Zehn Minuten später ist alles mit dunkelrotbrauner Farbe gelöst. Beim Erkalten krystallisieren 0,8 gr eines roten Körpers,

welcher nach zweimaligem Umkrystallisieren aus viel Alkohol prächtige rote Nadeln vom Smp. 260° — 261° bildet. Die Analyse stimmt auf das Phenylhydrazon des 6-Nitro-2-phenyl-3-keto-indolenins (Formel IV).

20,450 mgr Subst. gaben 52,470 mgr CO_2 und 8,275 mgr H_2O

$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_4$ Ber. C 70,17 H 4,09 %

Gef. „ 70,00 „ 4,52 %

2-Carbomethoxy-3-keto-indolenin.

4 gr chinoïder Isatogensäure-methylester werden in 80 cm^3 Methylalkohol suspendiert; unter Eiskühlung wird eine Lösung von 2 cm^3 Phenylhydrazin in 20 cm^3 Methylalkohol tropfenweise unter Umschwenken zugegeben. Dann lässt man die Mischung sich auf Zimmertemperatur erwärmen. Ganz allmählich beginnen sich feine Blasen von Stickstoff zu entwickeln, doch darf die Reaktion niemals zu lebhaft werden, da sonst die Reduktion weiter geht. Es beginnt sich nach und nach ein gelbes Pulver neben dem noch ungelösten Isatogensäure-ester abzuscheiden; schliesslich wird die Reaktion durch gelindes Erwärmen auf dem Wasserbad bei einer Innentemperatur von 40° — 50° vervollständigt. Nach dem Erkalten wird der gelbe Niederschlag abgesaugt und der Rest aus der Mutterlauge mit sehr verdünnter Salzsäure ausgefällt. Die Ausbeute beträgt 3,5 gr. Man krystallisiert aus heissem Nitrobenzol um und setzt vor dem Absaugen noch ein gleiches Volum Äther zu, worauf die Substanz mit Äther oder Alkohol gut ausgewaschen und auf dem Wasserbad zur Konstanz getrocknet wird. Feine, glänzend gelbe Nadelchen; Smp. unter lebhafter Zersetzung bei ca. 255° (mässig rasch erhitzt, ab 230° rotbraune Färbung). Gut löslich in heissem Nitrobenzol, einigermassen auch in heissem Xylol; nicht löslich in Natronlauge. Sehr schwer verbrennlich. In konzentrierter Schwefelsäure zunächst gelb, dann olivgrün löslich, beim Erwärmen rot, braun und schliesslich dauernd indigoblau; in der Kälte tritt letztere Färbung erst nach Wochen auf.

21,300 mgr Subst. gaben 49,330 mgr CO_2 und 8,015 mgr H_2O

0,2348 gr Subst. gaben 0,0821 gr H_2O (C unvollständig verbrannt)

8,609 mgr Subst. gaben $0,36\text{ cm}^3$ N_2 (25° , 715)

0,1749 gr Subst. gaben $11,7\text{ cm}^3$ N_2 (20° , 741 mm)

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$ Ber. C 63,48 H 3,73 N 7,40 %

Gef. „ 63,18 „ 4,21; 3,91 „ 7,57; 7,42 %

Oxim. 1 gr 2-Carbomethoxy-3-keto-indolenin und 3,5 gr Hydroxylaminchlorhydrat werden in 40 cm³ Alkohol etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbad bis zur völligen Lösung erwärmt, eventuell filtriert und über Nacht stehen gelassen. Es krystallisiert das Oxim vorläufig grünstichig gelb, nur etwa 0,4 gr; die Mutterlauge enthält amorphe grüne Substanzen. Nach Umkrystallisieren aus Alkohol besteht das Oxim aus rein gelben Nadelchen vom Smp. 221° (Zersetzung).

11,960 mgr Subst. gaben 1,55 cm³ N₂ (23°, 711 mm)

C₁₀H₈O₃N₂ Ber. N 13,72 Gef. N 13,98 %

*Indoxylsäure-methylester*¹⁾.

(Formel VII.)

a) *Durch Reduktion von 2-Carbomethoxy-3-keto-indolenin* (Formel VI → VII): 0,9 gr 2-Carbomethoxy-3-keto-indolenin werden mit 1,2 cm³ Phenylhydrazin in 20 cm³ Alkohol auf dem Wasserbad etwa 45 Minuten unter Rückfluss gekocht, bis alles gelöst ist. Aus der Lösung krystallisieren nach dem Eindampfen beim Erkalten die Nadeln des Indoxylsäure-methylesters aus. Sie wurden durch Analyse, den Smp. 156° und die Mischprobe mit einem analog der Methode von *Vorländer* und *v. Schilling* ²⁾ gewonnenen Präparat identifiziert.

20,190 mgr Subst. gaben 46,800 mgr CO₂ und 8,510 mgr H₂O

10,000 mgr Subst. gaben 0,65 cm³ N₂ (14°, 713 mm).

C₁₀H₉O₃N Ber. C 62,82 H 4,71 N 7,33 %

Gef. „ 63,23 „ 4,72 „ 7,13 %

b) *Aus Isatogensäure-methylester und Phenylhydrazin* (Formel V → VII): 2,5 gr chinoider Isatogensäure-methylester werden in 25 cm³ Alkohol suspendiert und 2,5 cm³ Phenylhydrazin zugegeben. Es tritt spontan eine heftige Reaktion ein, welche man durch etwa drei Minuten langes Erwärmen auf dem Wasserbad vervollständigt. Beim Erkalten krystallisiert der Indoxylsäure-methylester zunächst mehr oder weniger rotbraun gefärbt aus. Er wird durch Behandlung mit Tierkohle entfärbt und zeigt dann den Smp. 156°; er wurde durch Mischprobe identifiziert.

¹⁾ *Vorländer* und *v. Schilling*, A. **301**, 351 (1898).

²⁾ A. **301**, 350 (1898).

Phenylhydrazon des 2-Carbomethoxy-3-keto-indolenins.

(Formel IX?)

In zwei Fällen erhielten wir bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Isatogensäure-methylester, wie sie in dem eben genannten Versuch zum Indoxylsäure-ester führte, orange Krystalle, welche zweimal aus Alkohol umkrystallisiert bei 218° schmolzen. Sie zeigten kein Oxydationsvermögen gegen angesäuerte Natriumjodid-Acetonlösung.

21,090 mgr Subst. gaben 53,515 mgr CO₂ und 9,020 mgr H₂O

9,985 mgr Subst. gaben 1,36 cm³ N₂ (15°, 723 mm)

C₁₆H₁₃O₂N₂ Ber. C 68,82 H 4,66 N 15,05%

Gef. „ 69,21 „ 4,78 „ 15,11%

Basel, Anstalt für organische Chemie, Juni 1921.

De l'action de l'ortho-aminothiophénol sur les orthoquinones III

par

Knut Stahrfooss.

(15. VI. 21.)

La réaction entre l'o-aminothiophénol et la 4-amino-β-naphtoquinone dans l'acide acétique donne lieu à la formation de plusieurs substances, dont deux ont été décrites dans des publications précédentes¹⁾:

naphtho-phénothiazime-6

disulfure de l'o-mercaptophényl-naptho-phénothiazime-6

¹⁾ Helv. 3, 134 (1920); Helv. 4, 273 (1921).