Auch das Pyrrolblau ist somit ein Vertreter einer grösseren Gruppe indigoblauer Isatinabkömmlinge.

Kein Pyrrolblau bildet: Isatin mit *N*-Aethylpyrrol, *N*-Acetylpyrrol, Indol, Furfuröl und Brenzschleimsäure.

Sehr eigenthümlich und interessant ist die Bildung des »Isatinblaus« von Schotten aus dem farblosen Dipiperidylisatin. Wenn man dieses in sein 5-faches Gewicht Essigsäureanhydrid einrührt und einige Minuten im Wasserbade anwärmt, erstarrt gleich das Ganze zu metallglänzendem Farbstoff. Schotten, der ihn analysirt, aber keine bestimmte Formel aufgestellt hat, hält die Identität des Farbstoffs mit V. Meyer's Pyrrolblau »nicht für ausgeschlossen«. Thatsächlich liegen die Analysenzahlen nicht sehr weit auseinander, und es besteht auch eine grosse Aehnlichkeit, doch ist Schotten's Farbstoff viel leichter, mit schön blauer Farbe, in Eisessig löslich. Aber sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, in der er, wie wir gefunden haben, sich mit gelbbrauner Farbe löst, entscheidet die Frage sofort und schliesst die Identität vollständig aus. Auch hier geben die gebromten Isatine sofort dieselben Reactionen der farblosen Dipiperidylverbindungen und daraus erhaltlicher blauer Farbstoffe mit gelbbrauner Schwefelsäurereaction. Wir werden diese Farbstoffe demnächst untersuchen.

Für die Pyrrolblaus haben wir nur Rohformeln gegeben, obwohl wir uns bis zu einem gewissen Grade eine Ansicht auch über ihre Constitution gebildet haben. Wir hoffen, im weiteren Verlauf der Arbeit auch die Constitutionsformeln festzustellen.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

507. Paul Herz: Ueber die Nebenreactionen bei der Darstellung des Piperonal-indigos und seine Oxydation.

(Eingegangen am 31. Juli 1905.)

Anschliessend an die Arbeit von Book¹⁾ über ein Nebenproduct des Opianindigos habe ich auf Veranlassung des Hrn. Geheimrath Liebermann die Producte näher studirt, welche bei der Einwirkung von Nitropiperonal auf Aceton neben dem Bismethylendioxyindigo²⁾ (Piperonalindigo) entstehen. Die Untersuchung hat ergeben, dass auch hier ganz analoge Reactionen statthaben, wie sie Baeyer und

¹⁾ Diese Berichte 35, 1498 [1902] und 36, 2208 [1903].

²⁾ Diese Berichte 23, 1566 [1890].

Drewsen¹⁾ bei der Reaction des *o*-Nitrobenzaldehyds auf Aceton und Book bei der Bildung des Opianindigos beobachtet haben, wozu in untergeordnetem Maasse noch einige andere treten. Die entstehenden Producte sind:

o-Nitropiperonyl-hydracrylsäure-methyl-keton,
 $(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2.\text{CO}.\text{CH}_3,$

o-Nitropiperonyl-acrylsäure-methyl-keton,
 $(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)\text{CH}:\text{CH}.\text{CO}.\text{CH}_3,$

Bis-*o*-nitropiperonyl-hydracrylsäure-keton,
 $[(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{C}_6\text{H}_2(\text{NO}_2)\text{CH}(\text{OH}).\text{CH}_2.]_2\text{CO},$

Nitro-methylenbrenzcatechin, $(\text{CH}_2\text{O}_2)\text{C}_6\text{H}_3.\text{NO}_2.$

Das *o*-Nitropiperonyl-hydracrylsäure-methyl-keton bildet nachweislich die erste Phase in der Entstehung des Piperonalindigos aus Nitropiperonal und Aceton.

o-Nitropiperonyl-hydracrylsäure-methyl-keton, $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}$, wird an Stelle des Piperonalindigos zum Hauptproduct, wenn man den Alkalizusatz bei der Reaction bedeutend vermindert.

50 g *o*-Nitropiperonal wurden in 300 cem Aceton gelöst, mit 15 cem 3-procentiger Natronlauge versetzt, durchgeschüttelt und 30 Minuten stehen gelassen; dann wird in die 10-fache Menge Wasser eingegossen. Das krystallinisch ausfallende Product wurde aus Wasser umkrystallisirt. Ausbeute 70–80 pCt. Zur völligen Reinigung wurde es einige Stunden auf 120–150° erwärmt, wobei etwas beigemengtes Nitro-methylenbrenzcatechin (s. u.) und *o*-Nitropiperonyl-acrylsäure-methyl-keton absublimiren, und dann nochmals aus Wasser umkrystallisirt.

0.1837 g Sbst.: 0.3542 g CO_2 , 0.0770 g H_2O . — 0.1999 g Sbst.: 9.5 cem N (23°, 764.7 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_6\text{N}$. Ber. C 52.18, H 4.35, N 5.53.

Gef. » 52.58, » 4.66, » 5.42.

Blassgelbe, längliche Täfelchen, schwer in kaltem, ziemlich leicht in heissem Wasser, leicht in Alkohol löslich. Schmp. 145°. Mit Natronlauge bildet es Piperonalindigo. Beim Kochen mit Essigsäureanhydrid entsteht durch Wasserabspaltung *o*-Nitropiperonyl-acrylsäure-methyl-keton²⁾.

o-Nitropiperonyl-hydracrylsäure-methyl-keton-phenylhydrazon, $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_3$, fällt beim Versetzen der alkoholischen Lösung des Ketons mit Phenylhydrazin in hellgelben Blättchen aus. Schmp. 134–139° unter Zersetzung. In kaltem Alkohol ziemlich schwer, in heissem leicht löslich.

¹⁾ Diese Berichte 15, 2860 [1882].

²⁾ Diese Berichte 24, 624 [1891].

0.1955 g Sbst.: 0.4218 g CO₂, 0.0727 g H₂O. — 0.1945 g Sbst.: 20.4 ccm N (26°, 761.5 mm). — 0.1819 g Sbst.: 0.3953 g CO₂, 0.0901 g H₂O. — 0.1706 g Sbst.: 17.9 ccm N (19°, 769.1 mm).

C₁₇H₁₇O₅N₃. Ber. C 59.47, H 4.96, N 12.25.

Gef. » 58.95, 59.27, » 4.13, 5.50, » 11.73, 12.27.

o-Nitropiperonyl-hydracrylsäure-methyl-ketoxim, C₁₁H₁₂O₆N₂ + H₂O, krystallisirt aus Wasser in gelben Nadeln, die im Exsiccator ihr Krystallwasser verlieren.

0.8012 g Sbst. verloren 0.0553 g. — 0.2535 g Sbst. verloren 0.0170 g.

C₁₁H₁₂O₆N₂ + H₂O. Ber. H₂O 6.29. Gef. H₂O 6.90, 6.71.

0.1979 g Sbst.: 0.3572 g CO₂, 0.0880 g H₂O. — 0.1808 g Sbst.: 16.2 ccm N (20°, 754.7 mm).

C₁₁H₁₂O₆N₂. Ber. C 49.26, H 4.48, N 10.45.

Gef. » 49.21, » 4.94, » 10.36.

Das wasserhaltige Oxim schmilzt bei 78—83°; bei 100° geht das Krystallwasser unter Aufschäumen fort. Die wasserfreie Substanz schmilzt bei 130°. Das Oxim löst sich in Wasser ziemlich, in Alkohol sehr leicht.

Zur Charakterisirung wurde das *o*-Nitropiperonylhydracrylsäure-methylketon ausser in den Indigo auch noch durch Reduction in das zugehörige Chinaldinderivat übergeführt:

5—7 g des Ketons wurden zu dem Zweck mit etwa der doppelten Menge Zinkstaub in $\frac{1}{4}$ bis $\frac{1}{3}$ L Wasser gekocht, bis die gelbe Farbe der Lösung verschwunden war. Nach Zusatz von etwas Blutkohle und nochmaligem Kochen und Filtriren krystallisirte das Reductionsproduct beim Abkühlen in weissen Nadeln aus. Schmp. 185°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Wasser, noch schwerer in Aether.

0.1938 g Sbst.: 0.4633 g CO₂, 0.0687 g H₂O. — 0.1934 g Sbst.: 11.6 ccm N (19°, 755.9 mm). — 0.1861 g Sbst.: 0.4425 g CO₂, 0.0779 g H₂O.

C₁₁H₉O₃N. Ber. C 65.03, H 4.43, N 6.90.

Gef. » 65.19, 64.85, » 3.94, 4.65, » 6.89.

Das salzsaure Salz dieser Verbindung, C₁₁H₉O₃N.HCl, wird durch Fällen der ätherischen Lösung der Base mit Salzsäuregas dargestellt. Weisses, seidenglänzende Nadeln; Schmp. 230—235° unter Zersetzung. In Wasser ziemlich schwer, in Alkohol leichter löslich.

0.1910 g Sbst.: 0.3868 g CO₂, 0.0777 g H₂O. — 0.1778 g Sbst.: 0.1086 g AgCl.

C₁₁H₉O₃N.HCl. Ber. C 55.12, H 4.18, Cl 14.82.

Gef. » 55.24, » 4.52, » 15.11.

Das Platindoppelsalz, $(C_{11}H_9O_3N \cdot HCl)_2PtCl_4$, erhält man, indem man die kalt gesättigte, alkoholische Lösung des Chlorhydrats mit einem grossen Ueberschuss 10-procentiger, alkoholischer Platinchloridlösung kurze Zeit erwärmt. Bei grösserer Verdünnung der Platinchloridlösung dissociirt das Salz zum Theil. Orangegelbe Nadelchen, Schmp. 234°. In Alkohol sehr schwer löslich.

0.1255 g Sbst.: 0.0300 g Pt. — 0.1117 g Sbst.: 0.0267 g Pt.

$(C_{11}H_9O_3N \cdot HCl)_2PtCl_4$. Ber. Pt 23.90. Gef. Pt 23.91, 23.91.

Acetyl-methylendioxy- γ -oxy-chinaldin, $C_{13}H_{11}O_4N$. Mittels Essigsäureanhydrids und Natriumacetats dargestellt. Bildet, aus Wasser und dann aus Ligroin krystallisirt, farblose Nadelchen vom Schmp. 110°. In heissem Wasser ziemlich schwer, leicht in Alkohol und Aether, wenig in Ligroin löslich.

0.1886 g Sbst.: 0.4429 g CO_2 , 0.0857 g H_2O . — 0.1840 g Sbst.: 9.8 ccm N (21°, 763.8 mm).

$C_{13}H_{11}O_4N$. Ber. C 63.66, H 4.49, N 5.71.

Gef. » 64.03, » 5.05, » 6.12.

o-Nitropiperonyl-acrylsäure-methyl-ketoxim, $C_{11}H_{10}O_5N_2$, in der üblichen Weise aus *o*-Nitropiperonyl-acrylsäure-methyl-keton und Hydroxylaminchlorhydrat erhalten. Gelbe Blättchen vom Schmp. 220° unter Zersetzung; fast unlöslich in Wasser, mässig leicht löslich in Alkohol.

0.1752 g Sbst.: 0.3393 g CO_2 , 0.0711 g H_2O . — 0.1736 g Sbst.: 16.8 ccm N (21.5°, 758 mm).

$C_{11}H_{10}O_5N_2$. Ber. C 52.81, H 4.00, N 11.20.

Gef. » 52.90, » 4.51, » 11.02.

Da derselbe Körper auch als Nebenproduct bei der Darstellung des Oxims aus rohem *o*-Nitropiperonyl-hydracrylsäure-methyl-keton entsteht, ist hierdurch das Vorhandensein des *o*-Nitropiperonyl-acrylsäure-methyl-ketons unter den Condensationsproducten von Nitropiperonal und Aceton erwiesen.

Bis-*o*-nitropiperonyl-hydracrylsäure-keton, $C_{19}H_{16}O_{11}N_2$, bildet den in siedendem Wasser unlöslichen Antheil der Condensationsproducte von Nitropiperonal mit Aceton. Aus Alkohol oder Aceton, worin die Substanz ziemlich schwer löslich ist, krystallisirt sie in farblosen Nadelchen vom Schmp. 195°. Geht beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in das von Haber¹⁾ beschriebene Bis-*o*-nitropiperonyl-acrylsäure-keton über.

0.1944 g Sbst.: 0.3596 g CO_2 , 0.0685 g H_2O . — 0.1904 g Sbst.: 9.8 ccm N (19°, 766.2 mm).

$C_{19}H_{16}O_{11}N_2$. Ber. C 50.89, H 3.57, N 6.25.

Gef. » 50.44, » 3.92, » 5.99.

¹⁾ Diese Berichte 24, 618 [1891].

Identisch mit der von Jobst und Hesse¹⁾ auf anderem Wege erhaltenen Verbindung, findet sich in kleinerer Menge in dem Rohproduct aus Nitropiperonal und Aceton und wird daraus durch Absublimiren bei 100° (s. o.) rein erhalten.

0.1756 g Sbst.: 0.3265 g CO_2 , 0.0490 g H_2O . — 0.1944 g Sbst.: 13.9 ccm N (19°, 766.2 mm).

$\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_4\text{N}$. Ber. C 50.23, H 2.99, N 8.40.

Gef. » 50.71, » 3.10, » 8.32.

Seine Entstehung verdankt das Nitromethylenbrenzcatechin offenbar der Oxydation einer kleinen Menge Nitropiperonals zu Nitropiperonylsäure und einer dann folgenden Kohlensäureabspaltung aus letzterer Verbindung. Der Beweis für die angeführte Stellung der Nitrogruppe ist weiter unten gegeben.

Zur weiteren Charakterisirung des Piperonalindigos führte ich denselben in das zugehörige Isatin über.

4 g möglichst fein zertheilten Piperonalindigos werden in einem Kolben mit 4 ccm Salpetersäure vom spec. Gewicht 1.35 und so viel Wasser vermengt, dass ein nicht zu dünner, aber doch leicht beweglicher Brei entsteht. Man erwärmt die Mischung im Wasserbade oder über freier Flamme, kühlt, sobald die Masse zu schäumen beginnt, schnell ab, filtrirt, wäscht mit Wasser nach und laugt den Filterinhalt mit $\frac{1}{4}$ L siedenden Wassers aus. Das aus dem Filtrat krystallisirende Methylendioxy-isatin wird unter Erwärmen mit Alkali gelöst, nach dem Filtriren durch Salzsäure gefällt und aus Wasser umkrystallisirt.

Es bildet dunkelrothe, bei 280° unter Zersetzung schmelzende Nadeln, die sich ziemlich schwer in Wasser und Alkohol, leicht in Eisessig lösen. In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Substanz mit blauer Farbe; Wasser fällt sie in Nadelchen wieder aus.

0.1765 g Sbst.: 0.3605 g CO_2 , 0.0486 g H_2O . — 0.1772 g Sbst.: 11.8 ccm N (19.5°, 763.4 mm).

$\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_4\text{N}$. Ber. C 56.54, H 2.62, N 7.33.

Gef. » 55.47, » 3.05, » 7.71.

¹⁾ Ann. d. Chem. 199, 74 [1879].

Als ein Isatin ist diese Verbindung noch dadurch gekennzeichnet, dass sie mit Thiophen und Schwefelsäure einen blauen Niederschlag:

Methylenedioxy-indophenin, $(C_9H_4O_3N) \cdot (C_4H_3S)$,
gibt.

0.1693 g Sbst.: 0.3737 g CO_2 , 0.0477 g H_2O . — 0.1521 g Sbst.: 0.1460 g $BaSO_4$.

$C_{13}H_7O_3NS$. Ber. C 60.70, H 2.72, S 12.46.
Gef. » 60.18, » 3.18, » 13.18.

Wie gewöhnliches Isatin sich mit Salpetersäure leicht weiter, wahrscheinlich über Nitro-anthranilsäure hinweg, zu Nitro-salicylsäure oxydirt, so entsteht aus Piperonalindigo an Stelle des Methylenedioxyisatins leicht eine Säure, die ich für Methylenedioxy-nitro-anthranilsäure halte, obwohl sie ihrer Zusammensetzung nach auch die um ein CO reichere Methylenedioxy-nitro-isatinsäure sein könnte.

bildet, aus Wasser oder Alkohol krystallisirt, gelbe Nadelchen. In Wasser ziemlich leicht, in Alkohol leicht löslich; die Lösungen fluoresciren grün.

0.2493 g Sbst.: 0.3837 g CO_2 , 0.0657 g H_2O . — 0.1731 g Sbst.: 17.4 ccm N (19°, 760.4 mm). — 0.1906 g Sbst.: 18.5 ccm N (18.5°, 773.7 mm).

$C_8H_6O_6N_2$. Ber. C 42.52, H 2.36, N 11.03.
 $C_9H_7O_6N_2$. » » 42.48, » 2.66, » 12.39.
Gef. » 41.98, » 2.93, » 11.61, 11.44.

Beim Erwärmen ihrer alkalischen Lösung spaltet sie Kohlensäure ab und giebt beim Erkalten sich abscheidendes:

Es krystallisirt aus Wasser in orangefarbenen Blättchen vom Schmp. 195°; leicht in heissem, ziemlich schwer in kaltem Wasser, leichter in Salzsäure löslich. Aus seiner concentrirten Lösung in starker Salzsäure fällt beim Verdünnen mit Wasser die freie Base aus.

0.2192 g Sbst.: 0.3688 g CO₂, 0.0766 g H₂O. — 0.2028 g Sbst.: 25.8 ccm N (21°, 765.3 mm). — 0.1824 g Sbst.: 0.3118 g CO₂, 0.0596 g H₂O. — 0.1784 g Sbst.: 22.8 ccm N (21°, 772.9 mm).

C₇H₆O₄N₂. Ber. C 46.15, H 3.30, N 15.38.
Gef. » 45.86, 46.62, » 3.88, 3.63, » 14.66, 14.87.

Beim Kochen dieser Verbindung mit Zinkstaub und Wasser erhält man das

Seine Lösung giebt die Reactionen auf Orthodiamine. Durch Oxydation erhält man aus ihm eine schwer lösliche gelbe Base, die sich wie ein Diamidophenazin verhält. Einen weiteren Beweis für die Orthostellung der Amidogruppen ergibt seine Ueberführung in

Nitro-amido-methylenbrenzcatechin wurde, in einer Mischung von Alkohol und Eisessig gelöst, mit Zinkstaub reducirt und zu der abfiltrirten Diaminlösung sofort die berechnete Menge Phenanthrenchinon, in Eisessiglösung, hinzugesetzt. Das Condensationsproduct fällt sogleich in blassgelben Nadelchen vom Schmp. 309° aus. Es löst sich nicht in Wasser, sehr wenig in Alkohol, leicht in Eisessig. Seine Lösungen fluoresciren violett. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit rothvioletter Farbe.

0.1560 g Sbst.: 0.4437 g CO₂, 0.0576 g H₂O. — 0.1576 g Sbst.: 11.7 ccm N (21°, 761.2 mm).

C₂₁H₁₂O₂N₂. Ber. C 77.78, H 3.70, N 8.64.
Gef. » 77.57, » 4.10, » 8.51.

Aus dem hier geführten Nachweis der Orthostellung der Amidogruppen im Diamido-methylenbrenzcatechin folgt zunächst die Orthostellung der Nitro- und Amino-Gruppe in dem Nitro-amido-methylenbrenzcatechin und der Methylendioxy-nitro-anthranilsäure. Damit aber ist die Stellung dieser Gruppen auch zu den übrigen Substituenten festgelegt, wie sich aus folgender Betrachtung ergibt.

Vom Piperonal sind zwei Formeln (I. u. II.)

für das *o*-Nitropiperonal und demgemäss zwei Formeln für den

Piperonalindigo und seine Abkömmlinge möglich. Die bei freier Oxydation entstehende, für sich nicht dargestellte Methylendioxy-anthranilsäure könnte also die beiden Formeln:

besitzen. Da aber in der oben beschriebenen Methylendioxy-nitro-anthranilsäure die Nitrogruppe als benachbart zur Aminogruppe nachgewiesen ist, ist die Formel II ausgeschlossen und nur noch I möglich, da nur sie die beiden Stickstoff-Gruppen in Orthostellung zulässt. Für das Nitropiperonal und alle seine Derivate ergibt sich daher die Configuration I als die richtige.

Organ. Labor. der Techn Hochschule zu Berlin.

508. Paul Claussner: Ueber Thiele's Xylol-Oxydation und über Terephthalaldehydgrün.

(Eingegangen am 31. Juli 1905.)

In der Absicht, das Bittermandelölgrün des Terephthalaldehyds zu gewinnen, benutzte ich die schöne Methode von Thiele¹⁾ zur Darstellung des Terephthalaldehydtetraacetats aus *p*-Xylol. Dabei erhielt ich, neben Thiele's, in Alkohol auch in der Siedehitze sehr schwer löslicher Verbindung, in der alkoholischen Mutterlauge beträchtliche Mengen eines von Thiele nicht beobachteten, schon in kaltem Alkohol leicht löslichen, gut krystallisirten Nebenproducts. Aus Alkohol unter Wasserzusatz unkrySTALLISIRT, bildete es farblose, glänzende Blättchen, die bei 69° schmolzen und in Alkalien unlöslich waren.

¹⁾ Ann. d. Chem. 311, 358.