

Zur Kenntniss des Indigotins;

von

L. Marchlewski und L. G. Radcliffe.

Im Jahre 1892 publicirte O'Neill¹⁾ interessante Beobachtungen über die Einwirkung von Eisessig auf Indigotin bei Anwesenheit von oxydirenden Körpern. Die erwähnte Publication enthält nur vorläufige Mittheilungen, deren Ergänzung durch den frühen Tod ihres Verfassers vereitelt wurde. Seiner Zeit mit Herrn E. Schunck²⁾ mit Studien in der Indigo-gruppe beschäftigt, wurde meine Aufmerksamkeit auf die O'Neill'schen Befunde gelenkt, und es schien mir interessant, die genannte Reaction genauer zu studiren.

Die erhaltenen Resultate habe ich zum Theil bereits im vorigen Jahre der Akademie der Wissenschaften zu Krakau³⁾ vorgelegt und die von uns gemeinschaftlich weiter ausgedehnte Untersuchung wurde auszugsweise in dem Journ. of the Society of Chemical Industry⁴⁾ niedergelegt.

Die O'Neill'sche Reaction besteht wie gesagt in Folgendem: Indigotin wird der Oxydation durch Permanganat bei Anwesenheit von Eisessig unterworfen. Es verwandelt sich hierbei in eine grünlich weisse Substanz, deren Zusammensetzung annähernd auf die Formel $C_{20}H_{16}N_2O_6$ stimmt und die ich als Diacetyldioxyindigotin auffasse. Ihre Entstehung mag der der Weinsäuren aus den ungesättigten Verbindungen, der Fumarsäure oder Maleinsäure, an die Seite zu stellen sein, d. h. es ist nicht unwahrscheinlich, dass die doppelte „aliphatische“ Bindung im Indigotin gesprengt wird und, dass analoger Weise, zwei Hydroxylgruppen eingeführt werden, die im Entstehungsmomente sofort acetylirt werden. Diese Ansicht stimmt mit den Reactionen des O'Neill'schen Körpers überein. Unter seinen Spaltungsprodukten lässt sich immer Essigsäure nachweisen und daneben wird z. Thl. Indigotin regenerirt, z. Thl. Isatin gebildet oder schliesslich ein Körper, der als ein Polymeres des letzteren aufgefasst werden muss. Dieser Körper

¹⁾ Memoirs of the Manchester Literary and Philosophical Society 1892.

²⁾ Ber. 1895, S. 2525.

³⁾ Rocznik, Akademii Umiejętności 1897.

⁴⁾ 1898 S. 430.

bildet sich bei der Einwirkung von Natronlauge auf Diacetyldioxyindigotin. Er kann in zwei Modificationen erhalten werden, einer wasserhaltigen und einer wasserfreien. Die elementare Zusammensetzung und das Molekulargewicht des ersteren stimmen mit der Formel $C_{16}H_{14}N_2O_6$ überein, während die Zusammensetzung des wasserfreien Körpers der Formel $C_{16}H_{10}N_2O_4$ entspricht, aus welchem Grunde wir dieses Anhydrid vorläufig als Diisatin bezeichnet haben. Die Constitution dieser interessanten Verbindung ist uns noch unbekannt, wir beabsichtigen jedoch, weitere diesbezügliche Untersuchungen zu unternehmen, sobald uns das nöthige Material zur Verfügung steht. Die Umwandlung des Diacetyldioxyindigotins unter dem Einfluss von siedendem Eisessig, die zu ganz anderen Produkten führt, soll dann ebenfalls näher untersucht werden.

Darstellung des O'Neill'schen Körpers.

Reines äusserst fein gepulvertes Indigotin wird mit dem 30fachen Gewicht an Eisessig verrieben und zu der Mischung allmählich fein gepulvertes Kaliumpermanganat zugesetzt. Die blaue Farbe macht alsbald einer graugrünen Platz, wobei eine nicht unbedeutende Temperatursteigerung wahrnehmbar ist. Das resultirende Produkt wird abfiltrirt, zunächst mit reinem Eisessig und sodann mit SO_2 -haltigem ausgewaschen. Sollte das Präparat noch merklich grün gefärbt sein, so behandelt man es mit verdünnter Schwefelsäure und Permanganatlösung, um die letzten Spuren des anhaftenden Indigotins zu entfernen (der O'Neill'sche Körper widersteht der Wirkung des Permanganats in saurer Lösung). Es gelingt jedoch nur schwer, ein vollständig farbloses Produkt zu erhalten. Meine reinsten Präparate besaßen immer noch, wenn auch kaum bemerkliche Grünfärbung, die auf Anwesenheit von Spuren Indigotin hindeutete. Unter dem Mikroskop betrachtet, stellt die O'Neill'sche Substanz farblose rhombische Blättchen dar. Sie ist in keinem der gebräuchlicheren Lösungsmitteln in der Kälte löslich und bei erhöhter Temperatur findet immer Zersetzung, unter theilweiser Regenerirung von Indigotin statt. Der Schmelzpunkt lässt sich der Zersetzlichkeit der Substanz wegen nicht mit Sicherheit ermitteln.

Zusammensetzung des O'Neill'schen Körpers.

O'Neill schlug für seine Substanz die Formel $C_{20}H_{16}N_2O_6$ vor, bemerkte jedoch, dass seine Analysen eher das Verhältniss $C:H = 20:15$ dargelegt hatten. Die von mir analysirten Proben, welche über Schwefelsäure im Dunkeln getrocknet hatten, ergaben folgende Resultate:

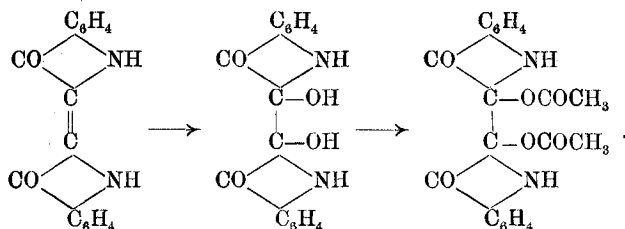
1. 0,2562 Grm. gaben 0,5918 Grm. CO_2 und 0,0899 Grm. H_2O .
2. 0,3007 Grm. gaben 0,6977 Grm. CO_2 und 0,1068 Grm. H_2O .

	Berechnet für $C_{20}H_{16}N_2O_6$:	Gefunden:	
		1.	2.
C	63,15	63,0	63,28 %
H	4,21	3,89	3,94 „
N	7,37 %	—	—
O	25,27 „	—	—
	<hr/> 100,00 %.		

Die Verbrennungen wurden im Sauerstoffstrom unter Anwendung von Bleichromat ausgeführt. Die ermittelten Werthe sprechen sehr für die Richtigkeit der von O'Neill vorgeschlagenen Formel. Trotzdem mochte ich auf dieselben ein allzu grosses Gewicht nicht legen, da man der eigenthümlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften der Substanz wegen nicht in der Lage ist, ihren Reinheitsgrad zu ermitteln. Betonen möchte ich jedoch, dass die von mir analysirten Proben vollständig aschefrei waren und nur minimalste Spuren Indigotin enthalten konnten. Die obige Formel harmonirt sehr gut mit allen bis jetzt genau studirten Umwandlungen des O'Neill'schen Körpers und obwohl man noch gar keine direkten Beweise für die Annahme besitzt, dass dieselbe zugleich das Molekulargewicht ausdrückt, so möchte ich doch vorschlagen, denselben jetzt schon als Diacetyldioxyindigotin zu benennen, da aus demselben durch gelinde Eingriffe eine Substanz erhaltbar ist, welche unzweifelhaft ebenso viel Kohlenstoffatome enthält, wie die Muttersubstanz des O'Neill'schen Körpers, das Indigotin.

Unter der Annahme, dass die obige Bezeichnungsweise berechtigt ist, liesse sich die Bildung des O'Neill'schen Körpers unter den oben auseinandergesetzten Bedingungen ungezwungen erklären. Ich nehme an (wie bereits bemerkt), dass die Wirkung des Permanganates auf Indigotin zuunächst analog der Wirkung von Oxydationsmitteln auf gewisse ungesättigte Verbindungen

verläuft, d. h. dass analog, wie z. B. aus Fumarsäure und Maleinsäure Weinsäuren entstehen, bei der Oxydation des Indigotins die „aliphatische“ Doppelbindung gesprengt wird und 2 Hydroxylgruppen eingeführt werden, welche durch den anwesenden Eisessig sofort acetyliert werden. Diese Umwandlungen erklären sich durch die folgenden Formelbilder:



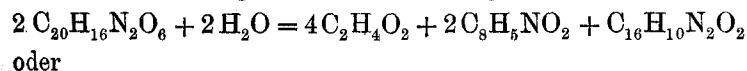
Zersetzung des O'Neill'schen Körpers unter dem Einfluss von siedendem Wasser.

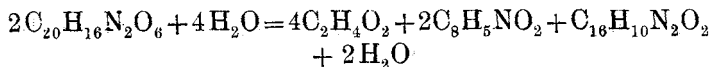
Wie bereits der Entdecker des Diacetyl-Dioxyindigotins bemerkt hat, spaltet sich dasselbe unter dem Einfluss von siedendem Wasser in Essigsäure, Isatin und Indigotin. Diese Zersetzung verläuft sehr regelmässig, wenn man wie folgt operirt:

5 Grm. werden mit 200 Ccm. Wasser am Rückflusskühler 3 Stunden lang gekocht. Um die gebildete Essigsäure zu bestimmen, wurde die Flüssigkeit aus dem Oelbade destillirt und die Essigsäure im Filtrat wie gewöhnlich ermittelt. Der Rückstand wurde mit 50 procent. Alkohol extrahirt und durch Verdampfen des Extractes das Isatin bestimmt, welches in Form des Indophenazins und Phenylhydrazons identificirt wurde. Das zurückbleibende Indigotin endlich wurde direct als solches gewogen. Auf diese Weise wurden folgende Resultate erhalten:

5 Grm. des O'Neill'schen Körpers gaben 1,501 Grm. Essigsäure, 2,336 Grm Isatin und 1,99 Grm. Indigotin oder 30,0% Essigsäure, 46,7% Isatin und 3,98% Indigotin.

Aus Obigem folgt mit ziemlicher Sicherheit, dass die Spaltung des Diacetyl-dioxyindigotins unter dem Einfluss von siedendem Wasser gemäss den Gleichungen:





verläuft, dass also 2 Mol. der Verbindung in 4 Mol. Essigsäure, 2 Mol. Isatin und 1 Mol. Indigotin aufgelöst werden. Bezüglich der Mechanik dieser Zersetzung lässt sich annehmen, dass das siedende Wasser zunächst verseifend unter Bildung des Dioxyindigotins wirkt, welches letztere vielleicht in je 1 Mol. von Isatin und eines hypothetischen Dihydroisatins zerfällt. Aus diesem könnte sich dann spontan Indigotin regeneriren.

Zersetzung des O'Neill'schen Körpers unter dem Einfluss von Alkalien.

Unter dem Einfluss von Alkalien spaltet sich das Diacetyldioxyindigotin anders, als unter dem Einfluss von siedendem Wasser. Es resultirt neben essigsaurem Natrium und Indigotin eine interessante Säure, die aus unten angegebenen Gründen Diisatinsäure benannt werden mag. Diese Säure wird wie folgt erhalten:

20 Diacetyldioxyindigotin werden in der Kälte mit 200 Ccm. doppelt normaler Natronlauge behandelt. Nach 24 stündigem Stehen wird mit Wasser verdünnt und von dem regenerirten Indigotin abfiltrirt. Das Filtrat wird angesäuert, wodurch ein brauner Niederschlag entsteht, der alsbald krystallinische Beschaffenheit annimmt. Der Niederschlag wird einige Mal aus siedendem Wasser umkrystallisirt; sollte die Säure durch einen braunen Farbstoff verunreinigt sein, so wird sie durch Zuhülfenahme von reiner, neutraler Thierkohle weiter gereinigt. In reinem Zustande stellt sie eine farblose, gut krystallisirende Substanz vor, die leicht in siedendem Wasser, Aceton und Alkohol, schwer in Aether und kaltem Wasser und unlöslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff ist.

Der Schmelzpunkt liegt bei 226°—227°, die Substanz erweicht jedoch bereits bei 140°—149° unter Abgabe von Wasser.

Die Säure ist, wie bereits von O'Neill betont wurde, polymer mit Isatinsäure, ihr Molekulargewicht ist jedoch nicht wie O'Neill behauptet 660, sondern um die Hälfte geringer, wie durch die Molekulargewichtsbestimmungen erwiesen wird.

Die Analyse der lufttrocknen Säure ergab folgende Resultate:

0,2318 Grm. gaben 0,4968 Grm. CO_2 und 0,0939 Grm. H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_6$:	Gefunden:
C	58,18	58,45 %
H	4,24	4,49 „

Das Molekulargewicht wurde nach der Siedemethode ermittelt. Ich führe nur die mit Aceton als Lösungsmittel erhaltenen Werthe an, die von Herrn Prof. E. Beckmann erhalten wurden, für deren Mittheilung ich ihm auch an dieser Stelle meinen besten Dank sagen möchte.

$$k = 17.$$

Gewicht des Lösungsmittels (Aceton) = 100 Grm.

Grm. Säure	Δ	M
1,35	0,070°	328
3,10	0,162°	325
1,98	0,105°	321
4,58	0,229°	340.

Gestützt auf die obigen Resultate wurde eben für die O'Neill'sche Säure der Name Diisatinsäure vorgeschlagen; das Molekulargewicht derselben ist doppelt so gross wie das der hypothetischen Isatinsäure (165). Inwiefern beide Substanzen miteinander verwandt sind, werden hoffentlich weitere Untersuchungen klar stellen. Die Diisatinsäure verliert bei längerem Erhitzen auf 110° — 115° nahezu 2 Mol. Wasser; die Anhydrisirung auf diesem Wege ist jedoch keine vollständige, da wir statt eines theoretisch berechenbaren Verlustes von 10,91% nur einen solchen von 8,17% constatiren konnten. Dies hat jedoch wahrscheinlich seinen Grund in dem Umstande, dass die eingehaltene Temperatur nicht genügend hoch war. Wir versuchten natürlich auch höhere Temperaturen anzuwenden, da nach den Schmelzpunktbestimmungen zu schliessen, die Anhydrisirungstemperatur um ca. 140° liegt, überzeugten uns jedoch alsbald, dass bei längerem Erhitzen auf höhere Temperaturen die Substanz theilweise zersetzt wird.

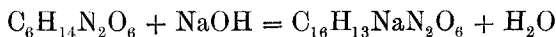
Die Elementaranalyse von bei 115° getrockneten Proben ergab Folgendes:

0,0967 Grm. gaben 0,2298 Grm. CO_2 und 0,0434 Grm. H_2O .
0,1500 Grm. gaben 12,9 Cem. feuchten Stickstoff bei 14° u. 736,7 Mm.

	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$:	Gefunden:
C	65,31	64,81 %
H	3,40	4,98 „
N	9,52	9,87 „

Die Uebereinstimmung ist wie zu erwarten war, keine genügende, die Zahlen lassen jedoch die Annahme, dass Isatinsäure thatsächlich 2 Mol. beim Trocknen verliert, sehr wahrscheinlich erscheinen. Es gelang uns übrigens, das Anhydrid auf eine andere Art vollständig rein zu gewinnen. Beim häufigen Umkrystallisiren der Diisatinsäure aus siedendem Wasser wurde bemerkt, dass ein Theil derselben unlöslich wurde und sich in Form eines unlöslichen amorphen Pulvers abschied. Dasselbe wurde abfiltrirt und nach gehörigem Auswaschen mit siedendem Wasser auf einem Thonteller bei gewöhnlicher Temperatur trocknen gelassen. Eine Portion davon wurde sodann während 6 Stunden bei 120° getrocknet und der bestimmte Verlust betrug nur 0,15% — die Substanz war also praktisch wasserfrei. Das Anhydrid löst sich leicht in Natronlauge, und beim Ansäuern der Lösung fällt eine krystallinische Substanz mit allen Eigenschaften der wasserhaltigen Säure, d. h. der Diisatinsäure.

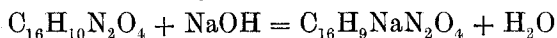
Die Diisatinsäure ist eine einbasische Säure. Beim Titiren derselben wurden folgende Resultate erhalten. 0,5 Grm. wurden in 20 Ccm. $\frac{n}{10}$ -Natronlauge gelöst und mit $\frac{n}{10}$ -Schwefelsäure zurücktitirt. Die Diisatinsäure verbrauchte 15,8 Ccm. Natronlauge, woraus sich für 100 Grm. Diisatinsäure 7,26 Grm. Na ergibt. Nach der Gleichung:



berechnet sich 6,97 Grm. Na.

Die wasserfreie, beim Umkrystallisiren der Diisatinsäure erhaltene Substanz verbraucht im Verhältniss mehr Natronlauge beim Neutralisiren: 0,5 Grm. der Substanz wurden in 25 Ccm. Natronlauge gelöst und mit $\frac{n}{10}$ - H_2SO_4 zurücktitirt. Das Anhydrid verbrauchte 17,3 Ccm. $\frac{n}{10}$ -Natronlauge, d. h. 100 Grm. derselben neutralisiren 7,95 Grm. Na. In einem zweiten Versuch wurden 7,68 Grm. Na erhalten. Mittelwerth 7,815 Grm.

Nach der Gleichung:



berechnet sich für 100 Grm. Anhydrid 7,82 Grm. Na. Das Silbersalz der Diisatinsäure wurde auf die gewöhnliche Art dargestellt, d. h. eine Lösung derselben wurde mit Ammoniak

neutralisirt und mit Silbernitrat gefällt. Es ist ein weisses Pulver. Dasselbe enthält 25,68 % Ag, nach der Formel $C_{16}H_{11}AgN_2O_5$, d. h. $C_6H_{13}AgN_2O_6 - H_2O$, berechnet sich 25,77 % Ag. Aus diesem Resultate wäre zu schliessen, dass von den 2 in der Diisatinsäure nachgewiesenen Molekülen Wasser nur eins als „Constitutionswasser“ anzusehen ist.

Die Diisatinsäure bildet leicht ein Bromsubstitutionsprodukt. Vorläufigen Untersuchungen nach kommt demselben im lufttrocknen Zustande die Zusammensetzung $C_{16}H_{12}Br_2N_2O_6$ zu.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Manchester, im Juli 1898.

Ueber eine Umwandlung von Linalool in Terpeneol vom Schmelzp. 35°;

von

K. Stephan.

Von den bisher bekannten Terpenalkoholen der allgemeinen Zusammensetzung $C_{10}H_{18}O$ wird das Linalool am leichtesten durch chemische Agentien verändert. Während dasselbe noch verhältnissmässig beständig gegen Alkalien ist, wird es durch Säuren in der mannigfachsten Weise umgestaltet. Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid¹⁾ wird es in Geraniol, mit Ameisensäure²⁾ in Dipenten und Terpinen übergeführt. Beim Schütteln mit 5 procent. Schwefelsäure³⁾ entsteht Terpinhydrat. Ferner ist beobachtet worden⁴⁾, dass aus l-Linalool bei der Veresterung Produkte sich bilden, welche den polarisirten Lichtstrahl mehrere Grade nach rechts drehen. Diese entstehen sowohl bei dem Behandeln mit einem Säureanhydrid als auch bei dem Bertram'schen Verfahren⁵⁾ durch Einwirkung einer

¹⁾ Barbier, Compt. rend. 116, 1200; Bouchardat, das. S. 1253 und Bertram u. Gildemeister, dies. Journ. [2] 49, 185.

²⁾ Bertram u. Walbaum, dies. Journ. [2] 45, 601.

³⁾ Tiemann u. Semmler, Ber. 28, 2137.

⁴⁾ Barbier, a. a. O.

⁵⁾ D.R.P. Nr. 80711.