

## Über Indigo.

Von W. MADELUNG, Freiburg i. B.

(Vortrag, gehalten in der Freiburger Chemischen Gesellschaft, am 21. Juli 1921.)

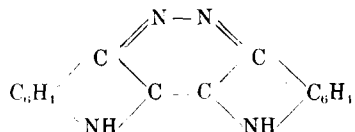
(Eingeg. 8./8. 1921.)

(Schluß von Seite 482.)

Die Reaktionen des Indigblau sind solche der Carbonyl- und der Iminogruppen. Es ist bemerkenswert, daß typische, leicht erfolgende Reaktionen eigentlich nur solche der Wasserstoffaufnahme und der Dehydrierung sind, d. h. solche, die man als typisch für chinoide oder teilchinoide Systeme kennt. Dagegen lassen sich die typischen Reaktionen der Carbonyl- und Iminogruppen nicht oder nur durch Gewaltreaktion erzwingen. Schon Baeyer hatte die größten Schwierigkeiten, die Iminogruppen nachzuweisen. Die Darstellung des Diäthylindigo, die er als Beweis für die Anwendbarkeit von Iminogruppen anführte, ist ihm auch nicht ausgehend von fertigem Indigo geglückt. Die Acetylierung gelingt nur durch langwieriges Kochen mit viel Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid. Gegen Ketonreagentien ist Indigo auffallend resistent. Ein Monoxim<sup>9)</sup> ist zwar aus alkalischer Hydroxylaminlösung erhältlich, seine Bildung erfolgt aber jedenfalls in komplizierter Weise über die Alkaliverbindung des Indigo hinweg. Dasselbe gilt von der Bildung des Monoimids des Indigo durch Einwirkung von Zinkhydroxyd-Ammoniak auf Natronindigo nach dem Verfahren von Binz und Lange<sup>7)</sup>. Nur durch Erhitzung des Indigo mit Chlorzinkammoniak auf eine Temperatur, die nahe der Zersetzungstemperatur liegt, gelang es mir<sup>8)</sup>, etwas Diimid neben dem sich zum größten Teil bildenden Monoimid auf dem Wege über Indigo darzustellen und eine ähnliche Gewaltreaktion ist die Einführung von Anilin zu Bisaryl-imid<sup>10)</sup>, indem man unter Zusatz wasserfreier Borsäure mit Anilin kocht. Demgegenüber steht die außerordentliche Leichtigkeit, mit der sich Indigodiimid umsetzt.

Wir, d. h. Herr Wilhelmi und ich, konnten das Diimid leicht in essigsaurer oder alkoholischer Lösung mit Ketonreagentien auf dem Wasserbade umsetzen. Man erhält so mit Hydroxylamin das Dioxim des Indigo, mit Phenylhydrazin ein Diphenylhydrazon.

Mit Hydrazin entsteht ein neuer Sechsring, das Indigodiazin, eine sehr empfindliche Verbindung, die nur in Salzform isolierbar ist.

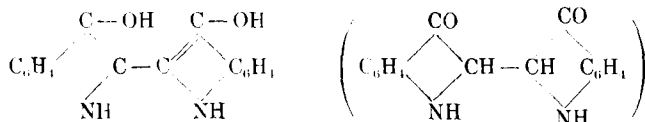


Auch das bekannte Dianil ist leicht durch schwaches Erwärmen mit Anilin in Eisessig darstellbar. Zu unserer Überraschung gelingt es aber auch, das Indigoimid mit aliphatischen Aminen umzusetzen, nämlich beim Erhitzen des Hydrochlorids des Indigodiimids mit einer alkoholischen Lösung von Methylamin das Dimethyldiimid zu erhalten.

Eine Verbindung, die ich hier noch erwähnen muß, ist das Diacetylderivat des Indigodiimids, das man leicht durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Indigodiimid erhält. Für diese Verbindung wären zwei Konstitutionsformeln möglich, je nachdem, ob die Acetylgruppen Wasserstoffatome der Ketimino- oder der Ringiminogruppen ersetzen. Das erstere ist der Fall. Das Diacetylindigodiimid ist eine Verbindung, deren Absorption von derjenigen des Indigo ganz unwesentlich abweicht, während die Farbe des Diacetylindigos rot ist. Dann ist sie ebenso wie Indigo sublimierbar unter Bildung roter Dämpfe, während sich Indigodiimid unter Ammoniakabspaltung zersetzt.

Die Untersuchung der Gruppenreaktionen des Indigo wurde nun auch auf am Stickstoff substituierte Derivate und auf die Leukoderivate ausgedehnt.

Diacetylindigo ist ebensowenig wie Indigo zur Bildung eines Carbonylderivats befähigt. Erwärmt man Diacetylindigo mit Phenylhydrazin, so erhält man, wie bereits Liebermann und Dickhut<sup>11)</sup> fanden, nicht etwa ein Phenylhydrazon, sondern die Verbindung wird zu  $\beta$ -Diacetylindigweiß reduziert. Dieses ist mit dem  $\alpha$ -Diacetylindigweiß isomer, das man durch Acetylieren von Indigweiß erhält und durch dessen Oxydation Diacetylindigo entsteht. Man erhält also ein Indigweißderivat, das gegen Phenylhydrazin beständig ist. Dasselbe gilt auch von dem isomeren  $\alpha$ -Diacetylindigweiß wie vom Indigweiß selber. Nun ist Indigweiß in der üblichen Schreibweise nichts anderes als die Dienolform eines 1,4 Diketons.



Reaktionsfähigkeit in der Ketoform wäre beim Indigweiß und seinen N-Acylderivaten eigentlich zu erwarten, denn vom Indoxyl, als

dessen Verdoppelung es erscheint, sind einige Reaktionen bekannt, die es als das tautomere Indolinon, die Ketoform des Indoxyls, erscheinen lassen, so seine Kondensationsfähigkeit mit Aldehyden unter Bildung von Indogeniden.

Am Indoxyl läßt sich die Bildung von Oximen und Hydrazonen allerdings nicht erzielen, denn Ketonreagentien wirken auf dieses als Oxydationsmittel unter Bildung von Indigblau. Man konnte aber am N-Acetylindoxyl, das viel beständiger ist als Indoxyl und sich nicht so leicht zu Diacetylindigo oxydiert, prüfen, ob die Unfähigkeit zur Bildung von Hydrazon eine Eigentümlichkeit des Ringsystems ist oder ob hier ein Einfluß wegfällt, der beim Indigweiß und Diacetylindigweiß die Bildung von Ketonderivaten verhindert. Tatsächlich fand Herr Haller, der auf meine Veranlassung diese Untersuchung ausführte, daß N-Acetylindoxyl mit Leichtigkeit ein Phenylhydrazon bildet, demnach in der Ketoform reagiert.

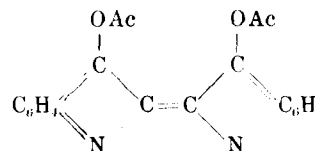
Was sind nun aber die Gründe dafür, daß eine analoge Reaktion beim Indigweiß und Diacetylindigweiß nicht auch eintritt. Ich glaube, daß sich eine einfache Deutung dieser Reaktionsunfähigkeit, die dann wohl auch für die der Carbonylgruppen des Indigblau gilt, aus Untersuchungen ergibt, die anschließend an frühere Befunde von Vorländer und Drescher<sup>12)</sup> am Indoxyl und Indigweiß ausgeführt wurden.

Diese Forscher fanden, daß Indoxyl je nach den Bedingungen der Reaktion in ein N-Acetyl- oder in O-Acetyl-Indoxyl übergeführt werden kann. Die erste Verbindung erhält man durch einfaches Erwärmen mit Essigsäureanhydrid; es ist die Verbindung mit der reaktionsfähigen Carbonylgruppe. Die zweite Acetylverbindung erhält man durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf eine alkalische Indoxyllösung. Daß sie eine Iminogruppe enthält, geht aus der Überführbarkeit in ein Nitrosoderivat hervor.

Beim Indigweiß erwarteten Vorländer und Drescher natürlich in analoger Weise zwei verschiedene Derivate zu erhalten. Sie konnten aber, gleichgültig wie sie arbeiteten, immer nur ein Diacetylderivat isolieren, dasselbe  $\alpha$ -Diacetylindigweiß, das schon Liebermann durch acetylierende Reduktion des Indigo mit Zinkstaub, Essigsäureanhydrid und Natriumacetat erhalten hatte. War nun dieses Acetylierungsprodukt ein N-Acetyl- oder ein O-Acetylderivat?

Als ich mich mit dieser Frage zu beschäftigen anfang, konnte man noch beide Möglichkeiten in Betracht ziehen.

Durch Oxydation wird das Diacetylindigweiß in den roten Diacetylindigo übergeführt. Liebermann hatte diese Oxydation oder vielmehr Dehydrierung durch Einwirkung von salpetriger Säure auf die Eisessiglösung des Diacetylindigweiß erzielt. Ich fand, daß sie auch schon unter Bedingungen wie denen der Dehydrierung des Indigo zu Dehydroindigo bei Einwirkung von Bleisuperoxyd in benzolischer Lösung erfolgt. Wenn nun das Diacetylindigweiß ein O-Acetylderivat wäre, dann müßte auch sein Oxydationsprodukt, der Diacetylindigo, eine von der bisher angenommenen wesentlich verschiedene Konstitution haben. Es bliebe dann nichts anderes übrig, als die Annahme orthochinoider Ringe, kurzum die einer Konstitution, die der Claassschen Annahme einer betainartigen Konstitution des Indigblau entspricht, indem nur die sauren Hydroxylgruppen, die durch ihre Vereinigung mit dem Ringstickstoff zur Betainbildung Anlaß geben, hier acetyliert sind.



Es schienen auch sonst gewisse Umstände für die Richtigkeit einer solchen Annahme eines O-Acetylderivats des Indigweiß und Indigo zu sprechen, so besonders der schon erwähnte, daß bei der Reduktion des durch Dehydrierung des  $\alpha$ -Diacetylindigweiß dargestellten Diacetylindigo ein Isomeres der Ausgangssubstanz erhalten wird, das aus dem etwa anzunehmenden ursprünglichen O-Derivat durch Acylwanderung an den Stickstoff entstanden sein konnte.

Liebermann und Dickhut hatten angegeben, daß dieses isomere  $\beta$ -Diacetylindigweiß alkalilöslich sei im Gegensatz zu dem ersten  $\alpha$ -Derivat und also Hydroxylgruppen enthalten könnte. Die Nachprüfung zeigte aber, daß von Alkalilöslichkeit nicht die Rede sein kann, auch läßt sich das  $\beta$ -Diacetylindigweiß, wie wir fanden, wenn auch schwerer, wieder zu Diacetylindigo dehydrieren.

Gegen die Annahme von O-Diacetylindigweiß und für N-Diacetylindigweiß sprach der Umstand, daß als bestes schon von Liebermann angewandtes Dehydrierungsmittel salpetrige Säure wirkt. Es war aber nicht recht einzusehen, warum die Iminogruppen des Diacetylindigweiß durch salpetrige Säure nicht nitrosiert werden sollten wie die Iminogruppe des O-Acetylindoxyls. p-Ständige Iminogruppen, etwa in 1,4 Diäthyl- oder 1,4 Diphenyl-p-phenyldiamin, aus denen Chinonimide entstehen könnten, werden z. B. durch salpetrige Säure glatt nitrosiert und nicht dehydriert.

Sollten also bei der Acetylierung aus alkalischer Lösung die Acetylgruppen doch an die Imino- und nicht an die Hydroxylgruppen getreten sein? Dann wäre das gleiche bei der Alkylierung aus alkalischer Lösung zu erwarten.

<sup>11)</sup> B. 34, 1858 [1901].

<sup>9)</sup> Thiele, Pickard, B. 31, 1252 [1898].

<sup>7)</sup> B. 46, 1691 [1913].

<sup>8)</sup> Madelung, B. 46, 2259 [1913].

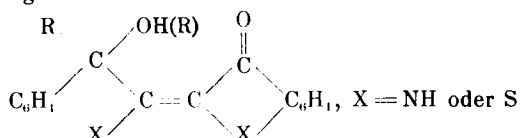
<sup>10)</sup> Grandmougin, Dessoulavy, B. 42, 3636, 4401 [1909].

<sup>11)</sup> B. 24, 4131 [1891].

Es wurden daher auch Alkylierungsversuche mit Indigweiß angestellt. Mit Dimethylsulfat wurde ein alkalionlösliches Dimethylindigweiß erhalten. Dieses ist nun jedenfalls kein am Stickstoff methyliertes Produkt, denn dann müßte es in Alkali löslich und die Lösung mit der Küpe des NN'-Dimethylindigo identisch sein. Eigentümlicherweise entsteht beim Behandeln seiner Eisessiglösung mit salpetriger Säure Indigblau. Bei Einwirkung von Benzylchlorid auf alkalische Indigweißlösung entstehen je nach den Bedingungen verschiedene Benzylierungsprodukte, in der Kälte je nach der Menge des angewandten Benzylchlorids ein grünliches Mono- und ein gelbes Dibenzylderivat, in der Wärme ebenso entweder ein mit dem ersteren isomeres im Unterschied zu ihm nitrosierbares ebenfalls gelbes Dibenzyldindigweiß und ein farbloses Tetrabenzylindigweiß. Worauf die Isomerie der zwei Dibenzylderivate zurückzuführen ist, vermag ich vorläufig nicht zu erklären.

Die Farbigkeit der Benzylierungsderivate könnte überraschend erscheinen, indessen ist auch Indigweiß, das ich mehrfach in reinem kristallisierten Zustand in Händen hatte, nicht rein weiß, sondern deutlich gelb. Das gelbe Dibenzyldindigweiß dürfte identisch sein mit einem Produkt, das bei der Einwirkung von Dimethylbenzylphenylammoniumchlorid auf Indigweiß in Gegenwart von Alkali entsteht, z. B. dann, wenn man einen mit Indigo gefärbten Stoff mit einer Paste aus dem genannten Ammoniumsalz, Zinkstaub und Alkali, bedruckt. Dieses ist das sogenannte Gelbfärbverfahren für Indigo.

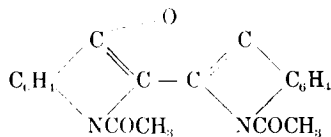
Ich muß dazu bemerken, daß unabhängig von mir ein russischer Forscher Tschilikin<sup>12)</sup> während des Krieges die Alkylierung von Leukoderivaten der Indigoide studiert hat. Er fand bei Einwirkung von Dimethylsulfat, Äthyljodid und Amylbromid farbige Monoalkylderivate des Indigweiß, die er als Chinole anspricht; genauer untersucht hat er die Alkylierung der Leukoderivate des Thioindigorot und des Thioindigoscharlach.



Mit Halogenalkylen und Dimethylbenzylphenylammoniumchlorid erhielt er Mono- und Dialkylderivate. Wenn er diese Dialkylderivate als Chinoläther anspricht, scheint mir seine Deutung doch fraglich zu sein, denn die Chinolhydroxylgruppe müßte den Charakter der Hydroxylgruppe eines tertiären Alkohols ohne saure Eigenschaften haben und dürfte daher in Gegenwart wässrigen Alkalis durch Halogenalkyl nicht alkylierbar sein.

Um wieder auf das Diacetyldindigweiß zu sprechen zu kommen, muß ich sagen, daß mir die von vornherein unwahrscheinliche Annahme einer primären Bildung des am Stickstoff acylierten Diacetylderivats aus alkalischer Lösung jetzt erst recht unwahrscheinlich erschien. Wenn nun aber das so entstehende Diacetylderivat ein O-Derivat wäre, dann müßte eine Erklärung dafür gefunden werden, daß bei der Acylierung in Abwesenheit von Alkalien sich nicht wie beim Indoxyl ein N-Derivat bildet. Nun gibt Drescher, der Mitarbeiter Vorländer's, in seiner Dissertation an, daß er bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid in nicht unbeträchtlicher Menge ein gelbes Nebenprodukt erhalten habe, das er aber nicht kristallinisch erhalten konnte.

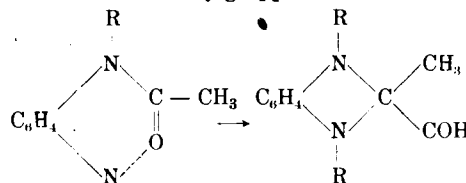
Es lag der Gedanke nahe, ob nicht gleichzeitig mit der Acetylierung eine Wasserabspaltung eingetreten sein könnte, denn wie schon hervorgehoben wurde, ist ja Indigweiß nach der gewöhnlichen Formulierung nichts anderes als die Enolform eines 1,4-Diketons, und von 1,4-Diketonen wissen wir, daß sie sich leicht zu Furanderivaten anhydrieren. Tatsächlich gelang es mir, beim Behandeln von Indigo mit Essigsäureanhydrid und Zinkstaub unter Zusatz von wenig Acetylchlorid ein Diacetylanhydroindigweiß in Form schöner gelber Nadelchen in aller-



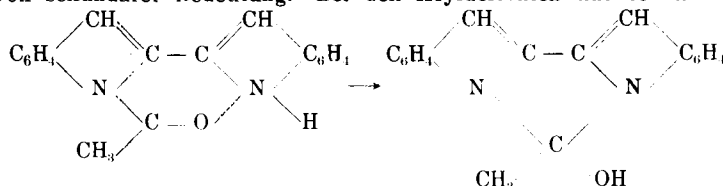
dings schlechter Ausbeute isolieren zu können. Damit glaubte ich nun den Beweis dafür zu haben, daß das Diacetyldindigweiß ein O-Derivat sei, denn dieses ließ sich nicht anhydrieren. Ebenso stieg die Claaszsche Betainhypothese des Indigo bei mir höher im Kurs. Dennoch war es damit nichts. Denn bald, nachdem ich dieses neue Acylierungsderivat gefunden hatte, kam eine Arbeit von Vorländer und Pfeiffer<sup>13)</sup> heraus, die zeigten, daß man wohl N-Acetylindoxyl nicht aber O-Acetylindoxyl durch Permanganat in Acetonlösung zum Diacetyldindigo und weiterhin zur Acetylanthranilsäure oxydieren kann.

Es war jetzt die Frage, welche Deutung kann man finden, die alle diese sich anscheinend widersprechenden Beobachtungen unter einen Hut bringt. Ich glaube dafür eine plausible Hypothese gefunden zu haben, für die ich etwas weiter ausholen muß.

Wenn man ein aromatisches Orthodiamin acyliert, so entsteht ein Derivat des Benzimidazols, d. h. ein cyclisches Amidin, in dem ein einmal eingetretener Acylrest unter Austritt eines Moleküles Wasser mit der zweiten Aminogruppe des o-Diamins reagiert hat. Das entsprechende gilt für o-Amidophenole, die bei der Acylierung Benzoxazole ergeben. Wenn es sich bei o-Diaminen nun nicht um primäre Amine handelt, sondern um sekundäre, wenn z. B. je ein Wasserstoffatom der Aminogruppen durch einen Alkylrest ersetzt ist, dann ist natürlich der Wasseraustritt, der zur Imidazolbildung führt, nicht mehr möglich, im übrigen verhalten sich solche Verbindungen ganz ähnlich wie die primären o-Diamine, d. h. sie werden nur einmal acyliert und die eintretende Acylgruppe steht in Beziehung zu beiden

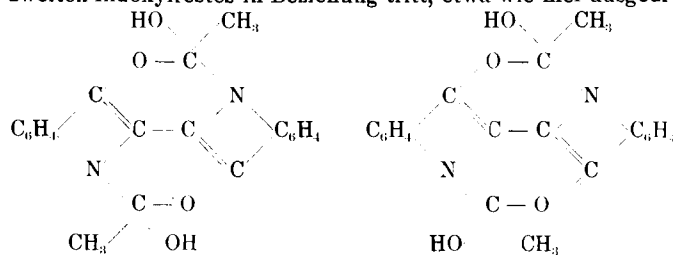


Aminogruppen<sup>14)</sup>. Offenbar ist das wesentliche der Erscheinung die gegenseitige Lage der Aminogruppen, die zur Ringbildung führen kann. Das zeigt sich auch an einer Beobachtung, die Herr Hager und ich am Diindolyl gemacht haben<sup>15)</sup>. Wenn man diese Verbindung mit Essigsäureanhydrid behandelt, so erhält man nebeneinander N-Monoacetyl und NN'-Diacetyldiindolyl. Das Monoacetylderivat läßt sich dann aber auch bei vielstündigem Kochen mit Essigsäureanhydrid nicht weiter acetylieren. Wir müssen daher annehmen, daß die zweite Iminogruppe schon in Beziehung zu dem Acetylrest getreten ist. Ob diese Beziehung, so wie in der zweiten Formel ausgedrückt, durch Valenzausgleich geschieht oder nur durch Nebenvalenzbeziehung, ist von sekundärer Bedeutung. Bei den Acylderivaten aus sekundären



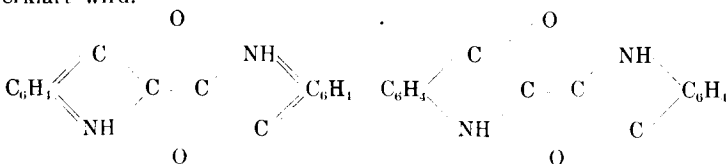
o-Phenyldiaminen läßt sich eine Hydroxylgruppe durch ionogen gebundene Säurereste ersetzen, beim Acetyldiindolyl war uns das nicht möglich.

Wir können jedenfalls erkennen, daß auch hier die gegenseitigen Beziehungen von Iminogruppen und Carbonylgruppen des Acylrestes von der Möglichkeit der Bildung von fünf- oder sechsgliedrigen Ringen abhängen. Wir sind nach den bekannten Erfahrungen über die Tendenz zur Ringbildung berechtigt anzunehmen, daß eine solche Ringbildung dann, wenn sie entstehen kann, auch wirklich eintritt. Meine Hypothese geht also dahin, daß bei der Acylierung des Indigweiß aus alkalischer Lösung sich primär tatsächlich das O-Acylderivat bildet, daß aber die Carbonylgruppe jedes Acylrestes sogleich mit der Iminogruppe des zweiten Indoxylrestes in Beziehung tritt, etwa wie hier ausgedrückt,



Damit gewannen wir dann auch eine Deutung der Isomerie der zwei Diacetyldindigweißmodifikationen, die dem tatsächlichen Verhalten gerecht wird. Die Isomerie der beiden Modifikationen wäre dann eine stereochemische, durch die Lage der zwei Methylgruppen in den beiden neu entstandenen Ringen bedingte. Rechts und links in den beiden Formeln bedeutet in Wirklichkeit Lage vor oder hinter den Ebenen der Bilder.

Wir können diese Betrachtung nun ohne weiteres auch auf das Molekül des Indigo selber übertragen. Auch hier liegt die Annahme eines Zusammentritts von Carbonyl- und Iminogruppen unter Bildung fünfgliedriger Ringe nahe, durch die gleichzeitig die chemische Indifferenz der Gruppen und die große Stabilität des Atomaufbaus des Indigo erklärt wird.



<sup>12)</sup> C. 1916, I, 942.

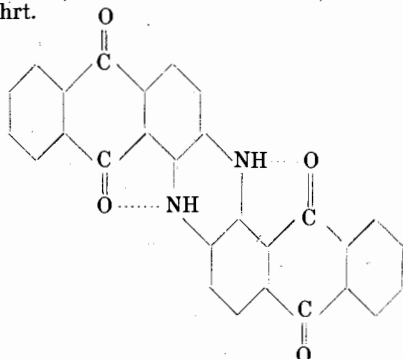
<sup>13)</sup> B. 52, 325 [1919].

<sup>14)</sup> O. Fischer, B. 34, 936, 4203 [1901].

<sup>15)</sup> B. 49, 2039 [1916].

Ob Sie es dann vorziehen, dem Indigo eine Valenzformel zu geben, die der Claaszschen Auffassung näher käme, oder eine Nebenvalenzformel, die mehr der Annahme von Lifschitz und Lourié entspräche, ist nach meiner Ansicht von nebensächlicher Bedeutung. Ich glaube, daß diese Fragestellung nicht mehr Bedeutung hat, als etwa die, ob im Brenzkatechin die Doppelbindung der Kekulé'schen Benzolformulierung sich zwischen den mit Hydroxylgruppen besetzten Kohlenstoffatomen befindet oder nicht. Wesentlich scheint mir nur zu sein, daß sich Carbonylgruppe und Iminogruppe, wie hier angedeutet, an den Enden eines fünfgliedrigen konjugierten Systemes befinden:  $O=C-C=C-NH$ .

Wenn Sie daraufhin die Strukturen anderer Küpenfarbstoffe untersuchen, sei es unter den Indigoiden oder unter den Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe, so werden Sie finden, daß diese Anordnung überall wiederkehrt.



Ich habe, um das klarzumachen, hier die Formel des Indanthrens aufgezeichnet. Ich glaube, daß diese Atomgruppierung  $O=C-C=C-NH$  für die Stabilität und technische Brauchbarkeit der Küpenfarbstoffe gerade so wichtig ist, wie die Nachbarstellung von Carbonylgruppen und Hydroxylgruppen in den Farbstoffen der Alizarinreihe, bei denen die Kette  $O=C-C=C-OH$  eine ähnliche Rolle spielt.

Wenn Sie meine Auffassung für die Konstitution des Indigo annehmen wollen, dann haben Sie gleichzeitig eine Beantwortung der Frage nach der stereochemischen Konfiguration des Indigo. Sie entspricht der Transform. Wir können Indigo somit als ein Derivat der farbigen und gleichzeitig stabilen Modifikation des Dibenzoyläthylens auffassen.

Ich möchte zum Schluß noch einige Mitteilungen im Anschluß an die vorhin berührte Auffindung eines Diacetylanhydroindigweiß machen. Es mußte natürlich mein Interesse erregen, auch das acetylfreie Anhydroprodukt zu erhalten. Die Acetylreste abzuspalten, gelang nicht ohne weitergehende Zersetzung. Dagegen bot sich ein Weg in der Reduktion des Indigo unter solchen Bedingungen, bei denen das dabei entstandene 1,4-Diketon, das Indigweiß, sich zu einem Furanderivat anhydrieren kann. Man konnte vermuten, daß eine solche Anhydroverbindung in dem bei saurer Reduktion entstehenden gelben Reduktionsprodukte zu suchen sei, das schon öfters beschrieben worden ist und von dem man nur weiß, daß es sich nicht zum Indigo zurückoxydieren läßt.

Eine solche vermeintlich überreduzierte Verbindung beschreibt Baeyer<sup>16)</sup> anlässlich seiner Versuche Indigo in Indol überzuführen. Er erhielt beim Behandeln von Indigo mit Zinn und Salzsäure ein gelbes zinnhaltiges Reduktionsprodukt, aus dem ihm wegen der leichten Oxydierbarkeit kein reines definierbares Produkt zu isolieren gelang. Dieses gelbe Reduktionsprodukt lieferte mit Zinkstaub angeteigt beim Erhitzen Indol.

Auch ich habe dieses gelbe Produkt zunächst untersucht. Ich konnte es in schönen Nadelchen, besonders gut beim Erwärmen mit stark salzsaurer alkoholischer Zinnchlorürlösung erhalten. Eine einheitliche zinnfreie Verbindung daraus zu isolieren, machte aber sehr große Schwierigkeiten, da die Verbindung durch Schwefelwasserstoff nicht zinnfrei gemacht werden kann und sie sich bei der Zersetzung durch freies Alkali äußerst leicht oxydiert. Nach dem Verreiben mit starker Natronlauge ließ sich mit Äther eine Substanz ausziehen. Die hochschmelzende sehr schwer lösliche und jedenfalls nicht dem ursprünglichen Reduktionsprodukt entsprechende gelbe Substanz, die sich in sehr schlechter Ausbeute aus Äther ausschied, hat die Zusammensetzung von Anhydroindigweiß, ist aber zweifellos erst durch weitere Umwandlung, Oxydation und vielleicht Polymerisation aus der ursprünglichen Verbindung hervorgegangen.

Eine andere Verbindung, ebenfalls von der Zusammensetzung eines Anhydroindigweiß, die ich auch nur in sehr geringer Ausbeute erhalten konnte, wurde gewonnen durch Auskochen der Zinnverbindung mit Alkohol unter Zusatz von Kaliumcarbonat unter Sauerstoffausschluß. Sie ist braungelb gefärbt, sehr empfindlich, besonders gegen Oxydation, gibt ein Monohydrochlorid und eine gelbe Monoacetylverbindung. Sie ist zwar monomolekular, stellt aber vermutlich ebenfalls nicht das ursprüngliche Reduktionsprodukt dar.

Da die Verbindung aus dem Zinndoppelsalze nur schwierig und unter großen Verlusten in Freiheit zu setzen war, versuchte ich andere Reduktionsmittel. Bei Reduktion mit Metallen wie Zink oder metallhaltigen Verbindungen wie Chromochlorid ergaben sich zunächst die gleichen Schwierigkeiten wie mit Zinn. Ich versuchte darauf die Reduktion mit Jodwasserstoff. Aber auch hier machte die Ge-

winnung des primären Reduktionsproduktes Schwierigkeiten, da das entstehende Hydrojodid sich an der Luft außerordentlich leicht oxydierte. So konnte zunächst nur das Oxydationsprodukt isoliert werden. Man erhielt ein sehr schön kristallisierendes braunrotes Hydrojodid, das jetzt auch bis auf den nicht ganz stimmenden Wasserstoffwert die Zusammensetzung eines Hydrojodids des Anhydroindigweiß hat. Die Molekulargewichtsbestimmung der Base zeigte aber, daß die Verbindung in bezug auf Anhydroindigweiß dimolekular ist, daß also zwei Moleküle unter Wasserstoffaustritt zusammengetreten sind. Bei der Acetylierung erhält man ein rotes Acetylderivat, indem auf jeden der zwei im Molekül enthaltenen Anhydroindigweißreste ein Acetylrest kommt. Die Untersuchung der nach dem kostspieligen Jodwasserstoffverfahren erhaltenen Produkte habe ich nun abgebrochen, denn inzwischen ist es mir gelungen, in sehr einfacher Weise das primäre Reduktionsprodukt des Indigo in sehr billiger und einfacher Weise zu erhalten.

Wenn man Indigo in alkoholischer salzsaurer Suspension mit Eisenpulver behandelt, so geht der Farbstoff schon bei Anwendung eines kleinen Bruchteils der Metallmenge mit gelber Farbe in Lösung, deren man etwa bei Anwendung von Zink bedarf. Es scheidet sich alsbald ein bei Gegenwart von Salzsäure schwer lösliches Hydrochlorid einer Base aus, die vermutlich primär in allen den gelben in saurer Lösung entstehenden Reduktionsprodukten enthalten ist. Die Leichtigkeit der Reaktion fand ihre Aufklärung, als sich zeigte, daß auch schon Eisenchlorür für sich die Reduktion zu bewirken vermag, was um so auffälliger erscheint, als Indigweiß durch dreiwertiges Eisen bei Gegenwart von Salzsäure zu Indigo oxydiert wird.

Die Analyse des zwar sehr empfindlichen aber doch in kristallisierter Form einige Zeit haltbaren Reduktionsproduktes zeigte, daß hier das Monohydrochlorid einer Base vorlag, die wir als ein hydriertes Anhydroindigweiß bezeichnen können, in dem also nicht der Furan-, sondern der Hydrofuranring enthalten ist. Durch schwache Oxydationsmittel wie Jod, Eisenchlorid oder den Sauerstoff der Luft wird die Verbindung dehydriert zu derjenigen mit größerem Molekül, die ich als aus dem Jodwasserstoffreduktionsprodukt erhalten beschrieb.

Daß nun durch Eisenchlorür in salzsaurer Lösung eine so weitgehende Hydrierung bewirkt sein sollte, hätte als sehr merkwürdig gelten können. Tatsächlich reduziert Eisenchlorür in alkoholischer Salzsäure auch nur bis zur Stufe des Indigweiß, das weitere geschieht dann von selbst. Es ist merkwürdig, daß es bisher anscheinend noch niemand aufgefallen ist, daß Indigweiß gegen Säure unbeständig ist. Wenn man Indigweiß in warme alkoholische Säure einträgt, so färbt sich die Verbindung auch bei Ausschluß von Luft blau. Es tritt eine Disproportionierung ein unter gleichzeitiger Bildung von Indigblau und dem hydrierten Anhydroindigweiß.

Wir haben hier wieder einen Beleg für die große Bildungstendenz des Indigo. Es liegt nahe, Indigweiß, das erste Hydrierungsprodukt des Indigo, mit Dehydroindigo, dem ersten Dehydrierungsprodukt, zu vergleichen. Dehydroindigo disproportioniert sich beim Erwärmen mit Wasser unter Bildung von Indigo und Isatin, indem also die Kohlenstoffverkettung gesprengt wird.

Die Disproportionierung des Indigweiß kann nun in der Weise erfolgen, daß neben Indigo eine wasserstoffreiche Base entsteht. Ob die Wasserabspaltung gleichzeitig mit der Disproportionierung oder erst als deren Folge eintritt, konnte bisher nicht entschieden werden. Die Bildung von Diacetylanhydroindigweiß scheint aber darauf hinzuweisen, daß nicht erst bei dem hydrierten Derivat der Ringschluß stattfindet. Bemerkenswert ist übrigens, daß die erwähnte Reaktion nur für Indigo gilt. Thioindigorot wird unter den gleichen Bedingungen nur bis zu seinem Leukoderivat reduziert, aus dem sich der Farbstoff quantitativ zurückbildet. Das neue Reduktionsprodukt des Indigo wurde bisher außer als Chlorhydrat auch als Perchlorat und Acetylderivat charakterisiert. Die freie Base konnte bisher wegen ihrer Veränderlichkeit nicht analysenrein isoliert werden. Die Verbindung ist außerordentlich reaktionsfähig und veränderlich. Doch möchte ich über ihre Reaktionen, die ich zurzeit zusammen mit Herrn Siegert bearbeite, noch nichts aussagen. Ich hoffe, Ihnen bald ausführlicher darüber berichten zu können.

[A. 189.]

## Personal- und Hochschulschriften.

Die technologische Abteilung des Allgemeinen Chemischen Laboratoriums ist zum Technologisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen ausgebaut worden. Mit dessen Leitung ist Prof. Dr. A. Kötze beauftragt worden.

Die Deutsche Bunsengesellschaft verlieh die Bunsennedaille Geh. Rat Prof. Dr. G. Tamman, Direktor des physikalisch-chemischen Universitätsinstituts in Göttingen.

Privatdozent Prof. Dr. J. Baerwald ist von der Technischen Hochschule Darmstadt ein Lehrauftrag für Relativitätstheorie und Prof. Dr. W. Moldenhauer für Grundzüge der Chemie erteilt worden.

Der Königsberger Privatdozent Dr. Fr. Lehmann hat den Ruf auf den Lehrstuhl der pharmazeutischen Chemie in Greifswald als Nachfolger Dankworths und Prof. Dr. Skita, a. o. Prof. für organische Chemie an der Universität Freiburg i. Br., hat einen Ruf als Leiter der organischen Abteilung am Chemischen Laboratorium der Universität Kiel angenommen.

Gestorben sind: Dr. C. Deite, Forscher auf dem Gebiete der Seifenindustrie, im Alter von 83 Jahren am 4./9. — E. Sohn, Geschäftsführer des Stickstoff-Syndikats G. m. b. H., Berlin, am 19./9.

<sup>16)</sup> B. 1, 17 [1898].