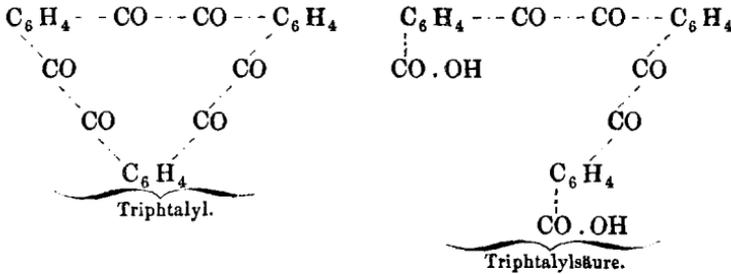


product des Phtalyls ist, so müsste sich dieses von drei Molecülen ableiten:



#### 146. A. Baeyer und A. Emmerling: Reduction des Isatins zu Indigblau.

(Vorgetragen von Hrn. A. Baeyer.)

Eins der wichtigsten Probleme in der Chemie des Indigos ist unstrittig die Herstellung desselben aus dem Isatin. So lange man das Isatin nur bis zum Isathyd reduciren konnte, lag die Vermuthung nahe, dass man durch eine weitergehende Reduction diese Aufgabe würde lösen können. Als aber durch die Arbeiten von Knop und dem Einen von uns eine ganze Reihe weiterer Reductionsproducte bekannt geworden und es gelungen war, sogar den ganzen Sauerstoffgehalt zu entfernen, ohne dass auf diesem langen Wege eine Reaction beobachtet worden, die zum Indigblau geführt hätte, da wurde die Hoffnung auf die künstliche Darstellung des Farbstoffes in immer weitere Fernen gerückt. Betrachtet man nun die Natur der Reagentien, welche man bisher zur Reduction des Isatins angewendet hat, so er giebt sich, dass alle wasserstoffzuführende sind, und dass man keinen Körper dazu benutzt hat, der im Stande ist Sauerstoff zu entziehen, ohne die Möglichkeit einer Wasserstoffaufnahme darzubieten.

Ein solches Mittel konnte daher noch Aussicht auf Erfolg bieten und in der That hat das Experiment gezeigt, dass zur Reduction des Isatins zu Indigblau es nöthig ist, den Wasserstoff ganz auszuschliessen, da man bei Gegenwart dieses Elementes in eine andere Reihe hineingeräth, welche nicht mehr zum Indigo führt. Ein Reagens, welches diese Bedingungen erfüllt, ist phosphorhaltiger Dreifachchlorphosphor. Erhitzt man Isatin damit im Wasserbade auf 100°, so erhält man durch Auflösen der Flüssigkeit in Wasser eine Lösung, welche Indigblau an der Luft absetzt. Noch besser gelingt diese Reaction, wenn man Chloracetyl hinzufügt. Das Chloracetyl kann begreiflicher Weise nicht reducirend wirken, und im reinen Zustande angewendet, giebt es auch keine Spur von Indigblau, wenn es frei von Phosphor und Dreifachchlorphosphor ist, aber in Verbindung mit diesen Substanzen wirkt

es günstig auf den Verlauf der Reaction ein. Wir erklären uns diesen Vorgang so, dass das Chloracetyl einerseits als Lösungsmittel des Isatins dient und andererseits vermuthlich eine Essigsäureverbindung des Indigblaus erzeugt, die vielleicht zugleich auch phosphorige Säure enthält und durch Wasser in Indigweiss übergeführt wird, welches endlich durch Oxydation an der Luft Indigblau liefert.

Zur Darstellung des Indigblaus aus Isatin verfährt man am besten so, dass das feingeriebene Isatin mit dem 50fachen Gewichte eines aus gleichen Theilen Dreifachchlorphosphor und Chloracetyl bestehenden Gemisches und mit etwas Phosphor in einem zugeschmolzenen Glasrohr mehrere Stunden auf 75—80° erwärmt wird. Die dunkelgrüne Flüssigkeit wird dann in viel Wasser gegossen, die Lösung filtrirt und in einer offenen Schale 24 Stunden stehen gelassen. Die hellgrüne Flüssigkeit wird allmählig blau und setzt ein dunkelblaues körniges Pulver ab. Dieses wird von der klaren gelben Mutterlauge abfiltrirt und mit Alkohol zur Entfernung eines darin löslichen rothen Farbstoffes gewaschen. Das so erhaltene blaue Pulver ist in kaltem Alkohol nicht, in heissem etwas mit blauer Farbe löslich, in concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit gelbgrüner Farbe, die beim Erhitzen in Blau übergeht, durch Zusatz von Wasser wird daraus eine rein blaue Lösung erhalten. Die Substanz verflüchtigt sich in purpurnen Dämpfen, die sich zu grossen schwärzlich metallglänzenden Nadeln verdichten; sie giebt auf Papier einen intensiv blauen Strich und zeigt gerieben starken Kupferglanz, kurz es ist Indigblau. Die Ausbeute beträgt nach diesem Verfahren etwa 10—20 pCt. des angewendeten Isatins. Sehr kleine Abweichungen davon bewirken übrigens eine grosse Verschiedenheit in der Ausbeute, unter Umständen bildet sich beinahe nur der rothe Farbstoff. Chloracetyl, welches mit Dreifachchlorphosphor dargestellt ist und noch etwas von diesem Körper enthält, giebt ebenfalls etwas Indigblau, ebenso Dreifachchlorphosphor allein, wahrscheinlich weil der letztere immer Spuren von Phosphor enthält.

Der rothe Farbstoff ist dem Indigblau sehr ähnlich, er sublimirt aber leichter in feinen röthlichen Nadeln, die sich zu einer wolligen Masse verdichten und in Schwefelsäure gelöst und mit Wasser verdünnt eine rein rothe Flüssigkeit geben. In Wasser ist er unlöslich, in Alkohol etwas löslich mit einer intensiv rothen Farbe. Wir wollen diesen Farbstoff, der nichts mit dem Indigroth gemein hat, und Seine ähnlich wie Fuchsin färbt, Indigpurpurin nennen, weil er in einem ähnlichen Verhältnisse zu Indigblau steht, wie das Purpurin zum Alizarin. Beachtenswerth ist übrigens noch, dass die durch Auflösen des Productes der Reaction in Wasser erhaltene grüne Flüssigkeit sich ganz so verhält wie nach Schunk's Beschreibung die mit einer Säure versetzte Lösung des Indicans. Schunk beobachtete, dass beim Er-

hitzen dieser Lösung sich zuerst eine blaue Färbung einstellte, die beim weiteren Erwärmen in Roth überging, während sich purpurfarbene Flocken abschieden. Diese Flocken gaben an Alkohol einen rothen Farbstoff, Indirubin genannt, ab, der für sich erhitzt, in purpurnen Dämpfen sich verflüchtigte, und hinterliessen nach dem Auswaschen reines Indigblau. Es scheint demnach, als ob in der Indigopflanze der Farbstoff in einer ähnlichen Verbindung mit einer zuckerartigen Substanz ist, wie in dem künstlichen Product mit Essigsäure oder phosphoriger Säure. Dass das natürliche Indigblau das Indigpurpurin nicht enthält, beruht wahrscheinlich auf den Bedingungen, welche bei der Indiggährung vorhanden sind.

Das Dioxindol liefert bei der Behandlung mit Chloracetyl, Dreifach-Chlorphosphor und Phosphor, auch etwas und zwar sehr reines Indigblau. Dies erscheint als eine sehr glatte Reaction, wenn man die Formeln beider Körper vergleicht; in der That braucht das Dioxindol nur ein Wasser zu verlieren, um einen Körper von der Zusammensetzung des Indigblaus zu geben. Aber schon Knop hat gefunden, dass das Dioxindol zwar leicht Wasser abgibt und in einen Körper von der Zusammensetzung des Indigblaus übergeht, dass diese Substanz indessen nur isomer damit und identisch mit Laurent's Indin ist. So bildet sich z. B. beim Kochen einer Lösung des Dioxindols in Glycerin Indin in reichlicher Menge, welches übrigens verschieden von dem oben beschriebenen Purpurin ist. Man sieht hieraus also, dass das neue Reagens auch in diesem Falle eine andere Wirkung ausübt, wie die sonst angewendeten Mittel zur Wasserentziehung, und dass es weiterer Versuche bedarf, um diese Verschiedenheit aufzuklären.

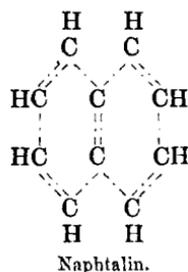
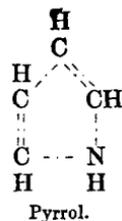
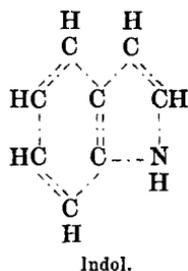
Die Synthese des Indigblaus ist jetzt um ein Bedeutendes erleichtert. Wir haben in einer früheren Mittheilung gezeigt, dass man Indol aus Zimmtsäure darstellen kann. Wir fügen hinzu, dass wir es in derselben Weise, aber leider nur in Spuren aus dem Binitronaphtalin gewonnen haben. Es wäre also nur nöthig, das Indol in Isatin zu verwandeln. Hoffentlich wird es aber gelingen, einen kürzeren Weg aufzufinden und auf eine einfache Weise Isatin oder Indigblau direct darzustellen.

Was die Formel des Isatins betrifft, so spricht die Leichtigkeit, mit der demselben Sauerstoff durch Phosphor entzogen wird, dafür, dass der Sauerstoff in einer lockeren, vielleicht dem Chinon ähnlichen Form darin enthalten ist, wie wir dies schon in diesen Ber. 1869, S. 681 ausgesprochen haben, und dass das Isatin also nicht das innere Amid der Benzolamido-Oxalsäure ist, wie Kekulé (d. Ber. 1869 S. 748) annimmt.

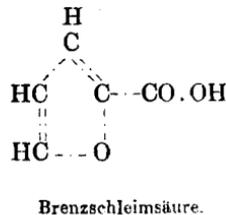
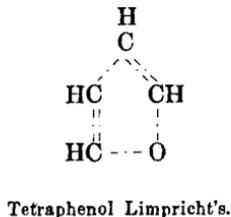
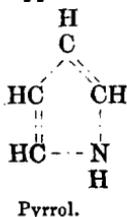
Bei dieser Gelegenheit wollen wir noch eine Bemerkung über die Beziehungen des Indels zum Pyrrol machen. Nach den Versuchen von Victor Meyer ist es unzweifelhaft, dass den sogenannten Meta-

verbindungen, also z. B. der Salicylsäure die Stellung 1,2 zukommt. Construiert man danach die Formel des Indols, welches jedenfalls eine Metaverbindung ist, so bekommt man die weiter unten ausgeführte.

Geht man in dieser Formel in der Seitenkette herum, indem man die beiden Affinitäten, durch welche der Nebenring mit dem Reste des Benzols zusammenhängt, durch zwei Atome Wasserstoff ersetzt, so bekommt man die Formel des Pyrrols  $C_4H_5N$ , so dass das Indol danach aus Benzol und Pyrrol zusammengesetzt wäre, gerade wie das Naphtalin aus zwei Benzolringen.



Diese Formel des Pyrrols stimmt sehr wohl mit dem Verhalten desselben gegen Kalium überein, da Lubavin gezeigt hat, dass dieses Metall leicht einen Wasserstoff ersetzt und selbst wieder durch Aethyl vertreten wird. Es lassen sich damit auch die sauerstoffhaltigen Derivate der Brenzschleimsäure leicht in Einklang bringen, wenn man die Gruppe NH durch O ersetzt.



#### 147. S. Cannizzaro: Einwirkung des festen Chlorcyans auf Benzylalkohol.

(Eingegangen am 14. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. W. Hofmann.)

Von demselben Gesichtspunkte aus als die HH. A. W. Hofmann und O. Olshausen in ihrer Arbeit über die Isomeren der Cyanursäureäther, studire ich bereits seit längerer Zeit die Einwirkung des festen Chlorcyans  $Cy_3Cl_3$  auf Benzylalkohol, in der Hoffnung, so ein Cyanür zu erhalten, das unter dem Einflusse der Basen Benzylalkohol liefere. Die ersten Versuchsergebnisse haben mich etwas von dem ursprünglichen Ziele abgelenkt, so dass noch einige Zeit vergehen