

292. E. Baumann und Ferd. Tiemann: Zur Constitution des Indigos.

II. Mittheilung.

(Vorgetragen von Hrn. Tiemann.)

In einer im letzten Hefte dieser Berichte (S. 1098) abgedruckten Mittheilung haben wir die Gründe entwickelt, welche dafür sprechen, dass das indigobildende Spaltungsproduct des Harnindicans, das Indoxyl, als ein im Benzolkern hydroxylirtes Indol aufzufassen ist. Wir haben weiter die Beziehungen des Indoxyls zum Indigo erörtert und eine aus der analogen Bildungsweise, sowie aus dem analogen Verhalten von Indigo und Cedrret abgeleitete Constitutionsformel des Indigos mitgetheilt. Nach derselben erscheint der Indigo als ein Diphenylchinon, in dessen Molekül zweimal die auch im Indol vorhandene zweiwerthige Gruppe ( $C_6H_3N$ ) eingetreten ist.

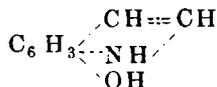
Wir haben gleichzeitig darauf hingewiesen, dass mit dieser Auffassung der Constitution des Indigos die Bildung von Isatin aus demselben nicht ohne Weiteres in Einklang zu bringen ist, und dass aus diesem Grunde die Richtigkeit unserer Formel durch die weitere Untersuchung der Zersetzungsproducte des Indigos zu prüfen sei.

Da das Indoxyl das einzige bis jetzt bekannte directe Benzolderivat ist, welches mittelst einer einfachen Reaction in glatter Weise in Indigo übergeführt werden kann, so erschien es wünschenswerth, zunächst die Beziehungen dieses Körpers zu den Zersetzungsproducten des Indigos, deren Constitution bekannt ist, weiter zu verfolgen.

Die Gewinnung neuer Mengen von indoxylschwefelsanrem Kalium hat uns schon jetzt in den Stand gesetzt, einige Versuche in dieser Richtung anzustellen.

Wenn dem Indigo die oben erwähnte Constitution zukommt, so ist die gleichzeitige Bildung von Tribromphenol und Tribromanilin aus demselben durch die Annahme eines ungleichen Zerfalles des Indigomoleküls in eine im Benzolkern sauerstoffhaltige und eine im Benzolkern sauerstofffreie Verbindung einfach zu erklären.

Aus einer Verbindung, welche nach der dem Indoxyl zugeschriebenen Formel:



zusammengesetzt ist, kann dagegen nach den vorliegenden Erfahrungen unter der Einwirkung von Brom nur ein gebromtes Amidophenol, vielleicht auch Tribromphenol, nicht aber Tribromanilin entstehen.

Der Versuch hat wider Erwarten ergeben, dass unter den erwähnten Bedingungen aus Indoxyl das bei  $119^\circ$  schmelzende Tribromanilin gebildet wird. Dieses Resultat führt zu der mit der aus-

gesprochenen Phenolnatur des Indoxyls in Widerspruch stehenden Folgerung, dass das Indoxyl die Hydroxylgruppe in der Seitenkette enthalte. Bei der leichten Veränderlichkeit des Indoxyls in saurer Lösung lässt sich allerdings hiergegen einwenden, dass das Tribromanilin möglicher Weise nicht direct aus Indoxyl, sondern aus einem Condensationsproduct desselben entsteht, welches dabei ähnlich, wie wir dies soeben für den Indigo vorgesehen haben, unregelmässig gespalten wird.

Die angeregte Frage war entschieden, sobald es gelang, mittelst einer einfachen Reaction aus dem Indoxyl die Kohlenstoffseitenkette ganz oder theilweise zu eliminiren. Es mussten dabei, je nach der Stellung der Hydroxylgruppe im Molekül des Indoxyls, Anilin resp. Anthranilsäure oder Amidophenol resp. Oxyanthranilsäure gebildet werden.

Nun geht das indoxylschwefelsaure Kalium beim Erhitzen mit trockenem Bariumhydrat in der That in Anilin über, welches sowohl durch die Chlorkalkreaction als auch durch die Isonitrilreaction identificirt wurde. Neben dem Anilin konnten wir andere aromatische Spaltungsproducte nicht nachweisen. Dieser Versuch deutet also ebenfalls darauf hin, dass die Hydroxylgruppe des Indoxyls sich nicht im Benzolkern befinde. Indess auch gegen diesen Versuch könnte geltend gemacht werden, dass das Anilin nicht direct aus Indoxyl, sondern aus, beim Erhitzen von indoxylschwefelsaurem Kalium eventuell zunächst gebildetem Indigo entstanden sei.

Der directe Nachweis, dass das Indoxyl kein Derivat des Phenols ( $C_6H_5OH$ ) ist, erscheint uns aber durch den folgenden Versuch erbracht.

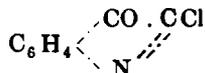
Wenn man indoxylschwefelsaures Kalium in verdünnter, wässriger Lösung vorsichtig mit Kaliumpermanganat oxydirt, so entsteht neben schwefelsaurem Kalium eine krystallinische Säure, welche die Eigenschaften der Anthranilsäure zeigt und beim Erhitzen mit Aetzbaryt Anilin abspaltet.

Wir haben bereits in der vorigen Mittheilung die grosse Beständigkeit des indoxylschwefelsauren Kaliums in alkalischer Lösung hervorgehoben und sind daher zu der Voraussetzung berechtigt, dass die unter den angegebenen Bedingungen erhaltenen Zersetzungsproducte direct aus Indoxyl und nicht erst aus einem Condensationsproducte desselben entstehen.

Aus den Ergebnissen der angeführten Versuche geht mithin hervor, dass das Indoxyl die Hydroxylgruppe nicht im Benzolkern, wie wir früher aus seinem chemischen Verhalten gefolgert hatten, sondern in der Seitenkette enthält. Es ist dies bemerkenswerth, da unseres Wissens bis jetzt keine einzige in der Seitenkette hydroxylirte, aromatische Verbindung von phenolartigen Eigenschaften bekannt war.

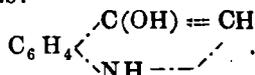
Unsere Versuche lassen es unentschieden, welches der in der Seitenkette des Indols vorhandenen Wasserstoffatome bei der Umwandlung des Indols in Indoxyl durch die Hydroxylgruppe ersetzt wird. Wohl aber ist daraus nunmehr deutlich ersichtlich, dass das Indoxyl zu den von A. Baeyer untersuchten Körpern der Indigo-Gruppe in nächster Beziehung steht, und Baeyer's Versuche gegen über die soeben angeregte Frage nach der Stellung der Hydroxylgruppe in der Seitenkette des Indoxyls weiteren Aufschluss.

Das Isatinchlorid, eine nach der Formel

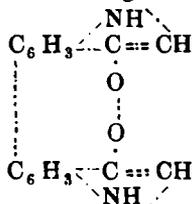


zusammengesetzte Verbindung, wird, wie A. Baeyer<sup>1)</sup> gezeigt hat, in Indigo übergeführt, wenn man dasselbe in einer Auflösung in Eisessig mit Zinkstaub reducirt und die so behandelte Lösung der Einwirkung der Luft preisgibt. Die Eigenschaften des Indoxyls, sowie die bei dieser Umwandlung eintretenden Erscheinungen zeigen an, dass in diesem Falle aus Isatinchlorid zunächst Indoxyl entsteht, welches durch den Sauerstoff der Luft später zu Indigo oxydirt wird.

Von der Formel des Isatinchlorids leitet sich die nachstehende Formel des Indoxyls ab:



Wenn man unter Zugrundelegung dieser Formel die Umwandlung des Indoxyls in Indigo genau ebenso erklärt, wie wir dies bereits in der vorigen Mittheilung gethan haben, so gelangt man zu der folgenden Constitutionsformel des Indigos:



welche der Analogie in der Zusammensetzung von Indigo und Cedrirt ebenfalls Rechnung trägt, der Chinonnatur des Indigos Ausdruck leiht und die Bildung von Anilin, Anthranilsäure etc. aus Indigo ohne Weiteres verständlich erscheinen lässt. Nach derselben und nach den von uns mit indoxylschwefelsaurem Kalium angestellten Versuchen lässt sich nunmehr das Entstehen von Tribromphenol und Trichlorphenol aus Indigo am einfachsten durch die Annahme einer secundären Umwandlung von zunächst gebildetem Tribromanilin resp. Trichloranilin in Tribromphenol resp. Trichlorphenol deuten.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1296; XII, 456.

Die Bildung von Indoxyl aus Indol weist auf die Möglichkeit hin, dass allgemein durch Ersetzung der in der Seitenkette des Indols vorhandenen Wasserstoffatome durch Atomgruppen oder Elemente Verbindungen entstehen, welche sich ähnlich wie die direct im Benzolkern substituirten Körper verhalten. Es ist also der Fall noch nicht völlig ausgeschlossen, dass bei dem Zusammentreten zweier Indoxylreste zu Indigo nicht die Benzolkerne, sondern die Seitengruppen verkettet werden. Versuche zur Prüfung der Richtigkeit der obigen Formel müssen daher vornehmlich darauf abzielen, festzustellen, ob der Indigo ein Derivat des Diphenyls ( $C_6H_5 \cdots C_6H_5$ ) oder des Distyrenyls ( $C_6H_5 \cdots C_2H_2 \cdots C_2H_2 \cdots C_6H_5$ ) ist, und ob derselbe Imidgruppen enthält.

### 293. Victor Meyer und Carl Meyer: Bestimmung der Dampfdichte einiger Chlormetalle.

(Eingegangen am 12. Juni.)

#### Zinnchlorür.

Obwohl das Zinnchlorür schon unterhalb der Rothglühhitze unzersetzt destillirt, ist merkwürdiger Weise die Dampfdichte desselben noch nicht sicher festgestellt; denn es liegt über dieselbe nichts als eine flüchtige Notiz vor, welche sich in Rieth's Abhandlung: „Ueber die Grösse des Gasmoleküls anorganischer Verbindungen“<sup>1)</sup> findet und wörtlich lautet:

„Im Stannochlorid wurde in 2 Versuchen gefunden: Gef.: Zinn: I. 134.9, II. 124.4, Mittel 129.6; berechnet: 118.“

Wenn wir diese etwas lakonische Bemerkung richtig verstehen, so soll sie ausdrücken, dass das Molekül des Zinnchlorürs nur 1 Atom (118) Zinn enthalte, also die Formel  $SnCl_2$  besitze, und dass Rieth für die Dampfdichte desselben die aus den Metallwerthen 134.9 und 124.4 sich berechnenden Zahlen 7.47 und 6.88 fand, während die Theorie für  $SnCl_2$  6.53, für  $Sn_2Cl_4$  13.07 verlangt.

Bei dem grossen theoretischen Interesse, welches die Frage nach der Molekulargrösse des Zinnchlorürs bietet, schien uns eine neue Dampfdichtebestimmung desselben am Platze. Wir verwandten ein durch Destillation gereinigtes Präparat, welches sich bei der Analyse als rein erwies:

	Gefunden		Berechnet
Sn	62.29	62.17	62.43.

Die Dampfdichtebestimmung wurde im rothglühenden Bleibade<sup>2)</sup> im Stickgase ausgeführt, und zwar stellten wir 2 Versuche bei ziem-

<sup>1)</sup> Diese Berichte III, 668.

<sup>2)</sup> Ebendasselbst XII, 610.