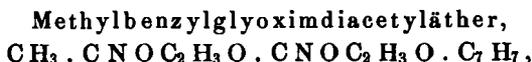


zersetzlichen Prismen. Diese lösen sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in heissem Wasser.

	Berechnet	Gefunden
für $\text{CH}_3(\text{CNO}_2\text{H}_3\text{O})_2\text{C}_2\text{H}_5$		
N	13.08	13.29 pCt.



analog den vorigen dargestellt, wird in kleinen weissen Krystallen erhalten, die bei  $80^\circ$  schmelzen.

Analyse:

	Ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden
N	10.15	10.46 pCt.

Zürich. Laboratorium des Prof. V. Meyer.

#### 408. Adolf Baeyer: Ueber die Verbindungen der Indigo- gruppe.

(Vierte Abhandlung.)<sup>1)</sup>

[Mitth. aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 15. August.)

Die folgende Untersuchung ist zu dem Zwecke unternommen worden, die Stellung des einen nicht im Benzolkern befindlichen Wasserstoffatoms im Indigo zu bestimmen. Nach vielen Bemühungen ist dies endlich geglückt, und somit ist jetzt der Platz eines jeden Atomes im Molekül dieses Farbstoffes auf experimentellem Wege festgestellt.

Der Indigo enthält das in Frage kommende Wasserstoffatom an Stickstoff gebunden und ist also ein Imidkörper, er verdankt seine optischen Eigenschaften einer eigenthümlichen Atomgruppe — dem Indogen —, welche in Verbindung mit an und für sich farblosen Gruppen rothe Körper erzeugt, deren Lösungen unter Umständen das charakteristische Spektrum des Indigos zeigen. Der Farbstoff selbst besteht endlich aus einer Verbindung zweier Indogengruppen.

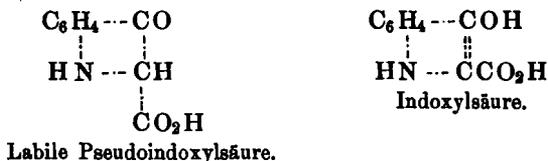
Diese Erkenntniss ist durch das eingehende Studium des Isatins und des Indoxyls gewonnen worden, wobei es sich herausgestellt hat, dass dieselben sich erst in isomere Verbindungen umwandeln müssen, wenn sie in Glieder der eigentlichen Indigogruppe übergehen. Die

<sup>1)</sup> Dritte Abhandlung: diese Berichte XV, 775.

Isomeren sind nur in Verbindungen bekannt, im freien Zustande gehen sie von selbst in die ursprüngliche Form zurück. Ihre Unbeständigkeit ist auf die Beweglichkeit der Wasserstoffatome zurückzuführen, da eine Ersetzung derselben durch andere Gruppen Stabilität hervorruft. Folgende Tabelle, in welcher die labilen Verbindungen durch das Wort »Pseudo« bezeichnet sind, wird diese Verhältnisse klar machen.

Stabile Form	Labile Form	Existenzfähiges Substitutionsprodukt der labilen Form
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \\   \quad \quad   \\ \text{N} \text{===} \text{COH} \\ \text{Isatin.} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \\   \quad \quad   \\ \text{HN} \text{---} \text{CO} \\ \text{Pseudoisatin.} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \\   \quad \quad   \\ \text{C}_2\text{H}_5\text{N} \text{---} \text{CO} \\ \text{Aethylpseudoisatin.} \end{array}$
$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{COH} \\   \quad \quad    \\ \text{HN} \text{---} \text{CH} \\ \text{Indoxyl.} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \\   \quad \quad   \\ \text{HN} \text{---} \text{CH}_2 \\ \text{Pseudoindoxyl.} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CO} \\   \quad \quad   \\ \text{HN} \text{---} \text{C} \text{===} \text{CHC}_6\text{H}_5 \\ \text{Benzylidenpseudoindoxyl} \\ \text{(Indogenid des Bittermandelöls).} \end{array}$

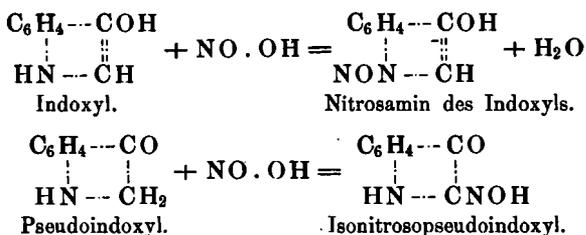
Zur Stabilmachung des Pseudoisatins genügt eine einwerthige Gruppe, zu der des Pseudoindoxyls ist eine zweiwerthige erforderlich, weil sonst eine Rückbildung stattfinden kann, wie aus folgender Zusammenstellung hervorgeht:



Die Abhandlung selbst zerfällt in 4 Abschnitte; aus dem ersten ist besonders die Beschreibung des Aethylpseudoisatins hervorzuheben, in dem zweiten ist das Verhalten der Indogenide und in dem dritten die Natur der Indirubine besprochen. Der vierte beschäftigt sich mit dem Diäthylindigo und enthält ausserdem eine Diskussion über die Constitution des Indigos.

### § I. Einwirkung der salpetrigen Säure auf Indoxyl und Indoxylverbindungen.

Die Einwirkung der salpetrigen Säure auf Indoxyl kann in zweierlei Weise stattfinden, indem entweder der Imidwasserstoff durch NO ersetzt wird oder der an Kohlenstoff gebundene Wasserstoff des durch Umlagerung entstehenden Pseudoindoxyls durch die Isonitrosogruppe, wie folgende Formeln zeigen:



### Nitrosamin des Indoxyls.

Säuert man eine mit Natriumnitrit versetzte wässrige Lösung von Indoxyl an, so scheiden sich schwach gelbliche, feine Nadeln aus, welche genau ebenso aussehen wie das auf gleichem Wege aus Aethylindoxyl gewonnene Nitrosamin des Aethylindoxyls. Da beide Körper beim gelinden Erwärmen mit Salzsäure in gleicher Weise unter Gasentwicklung Indigo geben, so kann kein Zweifel darüber herrschen, dass hier das Nitrosamin des Indoxyls vorliegt.

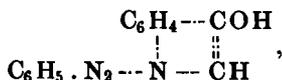
Im Anschluss an diese Substanz sei noch erwähnt das

### Phenylazoindoxyl.

Bringt man Indoxyl mit salzsaurem Diazobenzol in verdünnter wässriger Lösung zusammen, so scheidet sich eine reichliche Menge sehr schwer löslicher rother Nadeln ab. Ist die Flüssigkeit ausserordentlich stark verdünnt, so färbt sie sich nur gelbroth, und es kann dies Verhalten benutzt werden, um kleine Mengen von Indoxyl zu entdecken. In Alkohol ist die Substanz ziemlich löslich und krystallisirt daraus in orangefarbenen dicken Prismen, die einen schönen gelbgrünen Metallglanz zeigen. Sie schmilzt bei 236° unter Zersetzung und hat nach der Analyse die Zusammensetzung  $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}_3$ .

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	70.88	70.68	70.76 pCt.
H	4.64	4.79	4.83 >

Der Körper verhält sich wie ein Phenol, löst sich in erwärmter Natronlauge mit rothbrauner Farbe und wird durch Kohlensäure wieder ausgefällt. Durch Zinkstaub wird die alkalische Lösung entfärbt und scheidet dann an der Luft Indigo ab, wohl in Folge der Bildung von Indoxyl. Die wahrscheinlichste Formel ist hiernach

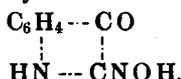


doch bedarf es zur Feststellung derselben noch einer eingehenderen Untersuchung.

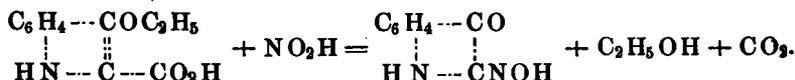
Die beiden eben genannten Verbindungen sind nur flüchtig untersucht worden, weil sie für den Zweck der vorliegenden Abhandlung von untergeordneter Bedeutung sind.

Der eigentliche Ausgangspunkt für die folgenden Betrachtungen ist dagegen das mit dem Nitrosamin des Indoxyls isomere

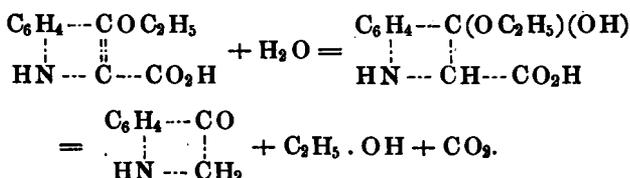
Isonitrosopseudoindoxyl oder Pseudoisatin- $\alpha$ -oxim<sup>1)</sup>,



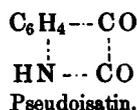
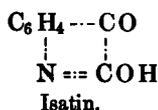
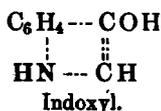
Dieser Körper, welcher sich bei der Einwirkung der salpetrigen Säure auf Aethylindoxylsäure bildet, ist unter dem Namen Nitrosoindoxyl schon ausführlich beschrieben worden<sup>2)</sup>. Ein genaueres Studium seiner Aether hat ergeben, dass er zu der zuerst von V. Meyer aufgestellten Klasse von Isonitrosoverbindungen gehört, so dass seine Bildung durch folgende Gleichung auszudrücken ist:



Dieser Vorgang ist leicht zu verstehen, wenn man sich denkt, dass die Aethylindoxylsäure Wasser aufnimmt und zugleich Kohlensäure und Alkohol abspaltet, wodurch Pseudoindoxyl entstehen muss, welches endlich mit der salpetrigen Säure eine Isonitrosoverbindung liefert:

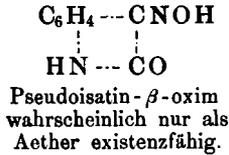
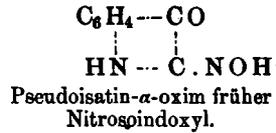
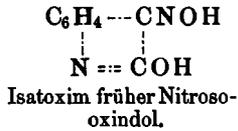
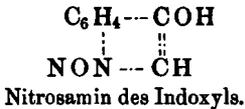


Da von dem Isonitrosopseudoindoxyl nicht weniger als drei Isomere existiren, so wird es zweckmässig sein, dieselben in einer Tabelle zusammenzustellen.



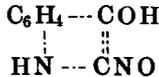
<sup>1)</sup> Die Bezeichnung  $\alpha$ -oxim bezieht sich auf das erste Kohlenstoffatom vom Stickstoff aus gerechnet.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 782.

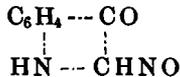


### Pseudoisatin- $\alpha$ -äthyloxim.

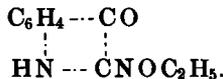
Dieser erste Aether des Pseudoisatoxims bildet sich, wie l. c. angegeben, beim Erwärmen einer alkoholischen Lösung desselben mit Jodäthyl und einem Molekül Natriumäthylat. Da der Aether bei Reduktion und Oxydation ebenso Isatin liefert wie die Muttersubstanz, so kann das Aethyl nicht an die Stelle eines Imidwasserstoffs getreten sein. Wäre ferner das Pseudoisatoxim ein Nitrosoindoxyl von der Formel



so müsste das Aethyl am Sauerstoff des Hydroxyls sitzen und leicht durch erwärmte Salzsäure abspaltbar sein, was nicht der Fall, da die Substanz mit concentrirter Salzsäure ohne Veränderung gekocht werden kann. Ebensowenig kann die Formel



der richtige Ausdruck für die Natur dieser Substanz sein, weil dann das Aethyl an den  $\alpha$ -Kohlenstoff treten und eine Verbindung geben müsste, die sich nicht so leicht in Isatin überführen lassen könnte. Es bleibt daher für die Muttersubstanz nur die oben angegebene Formel übrig, und für den ersten Aether die folgende:



Der erste Aether ist, wie schon früher hervorgehoben, noch eine schwache Säure und löst sich in alkoholischem Kali mit violetter, in einer alkoholischen Lösung von Natriumäthylat mit blauer Farbe. Diese Eigenschaft verdankt er dem Imidwasserstoff, da der von der blauen Natriumverbindung abgeleitete zweite Aether die Aethylimido-gruppe enthält. Die Analyse ergab:

für die Formel	Berechnet	Gefunden	
	$C_{10}H_{10}N_2O_2$	I.	II.
C	63.15	62.95	62.87 pCt.
H	5.26	5.47	5.54 »

### Aethylpseudoisatin- $\alpha$ -äthylloxim.

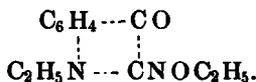
Zur Darstellung des zweiten Aethers wurde eine alkoholische mit Jodäthyl und einem Molekül Natriumäthylat versetzte Lösung des Pseudoisatoxims so lange gekocht, bis das zuerst entstandene Natriumsalz vollständig in Lösung gegangen war. Dann wurde noch ein Molekül Natriumäthylat und Jodäthyl hinzugefügt und etwa eine halbe Stunde gekocht. Die Beendigung der Reaktion wird daran erkannt, dass eine herausgenommene Probe von alkoholischem Kali nicht mehr gebläut wird; man destillirt dann den Alkohol ab, nimmt den Rückstand mit Aether auf, und lässt denselben nach mehrmaligem Waschen mit verdünnter Natronlauge verdunsten.

Der zweite Aether wird so in Form gut ausgebildeter, bräunlich gelber Krystalle erhalten, welche sich in heissem Wasser etwas, in Alkohol und Aether leicht lösen. Beim Umkrystallisiren aus Wasser scheidet sich die Substanz in gelben Nadeln ab. Sie schmilzt bei  $99^\circ$  und sublimirt bei stärkerem Erhitzen. Von Alkalien wird sie nicht angegriffen, auch nicht von kochender Salzsäure, in der sie sich ohne Zersetzung löst. Auf  $130^\circ$  mit letzterer erhitzt, verharzt sie.

Nach der von Herrn Sapper ausgeführten Analyse besitzt die Substanz die Zusammensetzung  $C_{13}H_{14}N_2O_2$

	Berechnet	Gefunden
C	66.05	65.68 pCt.
H	6.42	6.55 »
N	12.85	13.13 »

und hat demnach die Formel:



### Aethylpseudoisatin.

Isatoxim und seine beiden Aether, Pseudoisatoxim und sein erster Aether, geben alle bei der Reduktion und darauf folgenden Oxydation Isatin; der zweite Aether des Pseudoisatoxims liefert dagegen das dem Aethylisatin isomere Aethylpseudoisatin, weil bei ihm allein das Aethyl an Stickstoff gebunden ist.

Zur Darstellung des genannten Körpers löst man den zweiten Aether in Eisessig und setzt langsam unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung Zinkstaub hinzu. Wenn die anfangs gelbe Flüssig-

keit farblos geworden ist, verdünnt man mit viel Wasser, filtrirt, fügt Eisenchlorid hinzu und kocht 5—10 Minuten. Nach dem Erkalten entzieht man der Lösung das gebildete Aethylpseudoisatin durch Aether, wäscht den erhaltenen Auszug mit Sodalösung, und schüttelt ihn dann mit etwas Natronlauge durch, welche die Substanz aufnimmt. Aus dieser Lösung scheidet man sie endlich durch Ansäuern und nochmaliges Extrahiren mit Aether ab, nach dessen Verdunsten sie in Form centimetergrosser, blutrother Krystallplatten vom Aussehen des Azobenzols zurückbleibt. Sie ist in Alkohol leicht, in Aether etwas schwieriger löslich, und schmilzt bei 95°. In heissem Wasser ist sie leicht löslich und scheidet sich beim Abkühlen grösstentheils in bald erstarrenden Oeltropfen ab. Für sich erhitzt verflüchtigt sie sich, wie es scheint unzersetzt, in grünlich gelben Dämpfen.

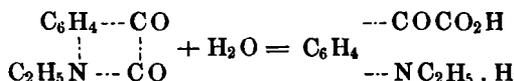
Die Analyse ergab Zahlen, welche für die Formel  $C_{10}H_9O_2N$  stimmen.

I.	0.212 g	Substanz	gaben	0.531	Kohlensäure	und	0.1063	Wasser
II.	0.2022 g	»	»	0.507	»	»	0.0947	»
III.	0.231 g	»	»	0.577	»	»	0.1083	»
IV.	0.2306 g	»	»	15.9 ccm	Stickstoff bei 0°	und	760 mm	

Barometerdruck.

	Berechnet für $C_{10}H_9NO_2$	Gefunden			
		I.	II. <sup>1)</sup>	III. <sup>1)</sup>	IV. <sup>1)</sup>
C	68.57	68.31	68.39	68.22	— pCt.
H	5.14	5.57	5.20	5.21	— »
N	8.0	—	—	—	7.82 »

In Alkalien löst sich das Aethylpseudoisatin mit gelber Farbe unter sofortiger Bildung eines äthylisatinsauren Salzes auf:



während Isatin bekanntlich zunächst das violette Salz des Isatins und dann erst das gelbe der Isatinsäure liefert. Das Acetylisatin, dem nach der neuen Nomenclatur der Name Acetylpseudoisatin zukommt, verhält sich übrigens genau wie die Aethylverbindung, indem es von Alkalien sofort in acetylisatinsaures Salz übergeführt wird.

Versetzt man die Lösung eines äthylisatinsauren Salzes mit einer Säure, so scheidet sich das Aethylpseudoisatin sofort als ein krystallinisch erstarrendes Oel ab. Die Isatinsäure ist bekanntlich etwas beständiger und geht erst nach längerem Stehen oder beim Erwärmen der Lösung in Isatin über. Die Acetylisatinsäure ist dagegen voll-

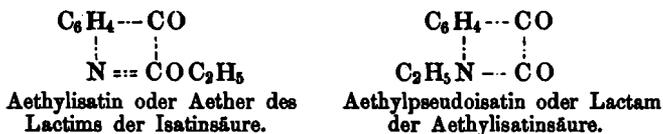
<sup>1)</sup> Von Herrn Sapper ausgeführt.

ständig beständig. Es erfolgt also die Bildung des inneren Anhydrides um so leichter, je positiver die Amidogruppe ist.

Von den Salzen der Aethylisatinsäure wurde nur die Baryumverbindung genauer studirt. Man erhält dieselbe durch Lösen des Aethylpseudoisatins in warmem Barytwasser, Entfernen des überschüssigen Baryts mit Kohlensäure und Einengen der Flüssigkeit in Form rein gelber, seidenglänzender Nadeln, welche 26.24 pCt. Baryum enthalten, während die Formel  $(C_{10}H_{10}NO_3)_2Ba$  26.42 pCt. Baryum verlangt. Das Silbersalz scheidet sich beim Zusatz von salpetersaurem Silber zu der Lösung eines Salzes der Säure in gelben flachen Nadeln ab, die in Wasser etwas löslich sind.

Mit Steinkohlentheerbenzol und concentrirter Schwefelsäure liefert das Aethylpseudoisatin ein mit blauer Farbe in Aether lösliches Indophenin, wodurch dasselbe leicht neben Isatin erkannt werden kann, da das Isatinindophenin in diesem Lösungsmittel absolut unlöslich ist.

Das Aethyl ist im Aethylpseudoisatin sehr fest gebunden, selbst bei 7stündigem Erhitzen mit concentrirter Salzsäure auf 150—160° blieb der grösste Theil unangegriffen, indem nur ein wenig Harz gebildet wurde, während Aethylisatin bekanntlich schon von verdünnten Alkalien in der Kälte verseift wird. Diese Thatsache ist von grosser Wichtigkeit für Untersuchungen auf diesem Gebiete, weil dadurch die Schlüsse, welche Oekonomides und ich aus der Unbeständigkeit des Aethylisatins gezogen haben, ihre experimentelle und definitive Bestätigung finden. Die Formeln der beiden isomeren Aether des Isatins mögen hier noch einen Platz finden:



Da das Aethylloxindol nach den Untersuchungen von Comstock und mir<sup>1)</sup> das Lactam der Aethylamidophenylelessigsäure ist, so steht es in einem sehr nahen Zusammenhange mit dem Aethylpseudoisatin,



und man konnte erwarten, dass das Eine sich in das Andere überführen lassen würde. In der That liefert auch das Aethylpseudoisatin bei der Reduktion mit Natriumamalgam, erst in alkalischer dann in saurer Lösung, ein Oel, welches sich ähnlich wie das Aethylloxindol verhält, und andererseits wurde bei der Behandlung des letzteren mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 1704.

alkalischer Permanganatlösung eine schmierige Masse erhalten, welche ein in Aether lösliches Indophenin gab. Genauere Angaben können indessen hierüber noch nicht gemacht werden.

Ebensowenig scheint sich die Griess'sche Methode zur Darstellung des Aethylpseudoisatins zu eignen, da bei der Behandlung von isatinsaurem Kali mit Jodäthyl hauptsächlich Isatin zurückerhalten wurde, während die kleine daneben entstehende Menge schmieriger Produkte, nach der Indopheninprobe zu schliessen, allerdings Aethylpseudoisatin enthielt.

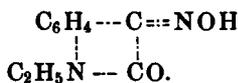
#### Aethylpseudoisatin- $\beta$ -oxim.

Bringt man Aethylpseudoisatin in fein gepulvertem Zustande mit einer Lösung der berechneten Menge von salzsaurem Hydroxylamin und kohlensaurem Natron in verdünntem Weingeist zusammen, so verwandeln sich die rothen Krystalle des ersteren in gelbe Nadelchen eines Oximes, das aus verdünntem Alkohol in gelben, vierseitigen Prismen auskrystallisirt.

Die Analyse ergab, dass sich nur ein Molekül Hydroxylamin addirt hatte. Die Formel  $C_{10}H_{10}N_2O_2$  verlangt:

C 63.15; H 5.26. Gef. C 62.68; H 5.68.

Der Körper ist also isomer mit dem Pseudoisatin- $\alpha$ -äthylloxim. Sein Schmelzpunkt liegt bei 160—162°, nachdem vorher schon Erweichung eingetreten. Bei Reduktion und darauf folgender Oxydation entsteht Aethylpseudoisatin. Bemerkenswerth ist, dass das Hydroxylamin an die  $\beta$ -Stellung tritt, da der Körper beim Behandeln mit Schwefelammon nicht wie  $\alpha$ -Oximverbindungen Indigo liefert. Der Aether ist demnach das Aethylpseudoisatin- $\beta$ -oxim:



#### §. II. Einwirkung von Aldehyden und Ketonsäuren auf Indoxyl.

Säuert man eine mit etwas Aldehyd versetzte wässrige Lösung von Indoxyl mit Salzsäure an, so scheidet sich ein reichlicher gelber, aus mikroskopischen Nadelchen bestehender Niederschlag ab, der äusserst unbeständig ist und sich schon beim Liegen an der Luft, schneller beim Lösen in Alkohol unter Grünfärbung zersetzt. Säuren und Alkalien zerstören die Substanz ebenfalls, letztere unter Bildung von Indoxyl.

Genau ebenso verhält sich ein Gemisch der wässrigen Lösungen von Indoxyl und Bittermandelöl, indem Salzsäure damit ebenfalls einen gelben, krystallinischen, unbeständigen Körper erzeugt.

Wendet man dagegen statt der genannten Aldehyde Paranitrobenzaldehyd, Terephtalsäurealdehyd, Anthroxanaldehyd oder Brenztraubensäure an, so erhält man rothe Niederschläge, welche sehr beständig sind. Diese rothen Substanzen gehören einer andern Klasse an, als die gelben unbeständigen, da man auch aus dem Bittermandelöl die entsprechende Verbindung herstellen kann, wenn man dasselbe auf Indoxyl im trocknen Zustande einwirken lässt. Ich werde sie aus später auseinander zu setzenden Gründen Indogenide nennen.

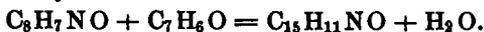
### Indogenid des Benzaldehydes.

Erwärmt man ein Gemisch von 7 Theilen trockner Indoxylsäure mit 10 Theilen Benzaldehyd vorsichtig, so beginnt schon bei 60° eine Kohlensäureentwicklung, die bei etwa 110° ihr Maximum erreicht. Wenn dieselbe beendet ist, steigert man die Temperatur auf 120° und behandelt die nach dem Erkalten krystallinisch gewordene Schmelze zur Entfernung des überschüssigen Bittermandelöls mit Wasserdampf. Der Rückstand wird zuerst aus Alkohol, dann aus Aether unter Anwendung von Thierkohle umkrystallisirt und liefert so orangegelbe, centimeterlange, flache Nadeln vom Schmelzpunkt 175—176°. Die Substanz löst sich mit gelbrother Farbe leicht in Alkohol und Chloroform, schwieriger in Aether, und zeigt in letzterem Lösungsmittel eine schöne, gelbgrüne Fluorescenz. In concentrirter Salzsäure und in Schwefelsäure löst sie sich mit tiefrother Farbe und wird durch Wasser daraus unverändert gefällt. In wässrigen Alkalien ist sie unlöslich, in alkoholischen löst sie sich mit grünblauer Farbe, welche auf Alkoholzusatz verschwindet.

Die Analyse ergab Zahlen, welche der Zusammensetzung  $C_{15}H_{11}NO$  entsprechen:

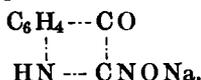
	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	81.44	81.15	81.39 pCt.
H	4.97	5.23	5.18 »

Hiernach ist die neue Substanz durch Austritt von einem Molekül Wasser aus Indoxyl und Bittermandelöl entstanden:

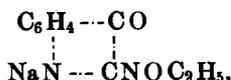


Da nun die salpetrige Säure mit Indoxyl ebenso wie das Bittermandelöl unter Austritt von einem Wasser eine beständige, gelbrothe Verbindung, das Pseudoisatoxim, liefert, so ist es von vornherein wahrscheinlich, dass beide Verbindungen analog constituirt sind. Diese Vermuthung wird durch das Verhalten derselben gegen Natriumäthylat zur Gewissheit erhoben.

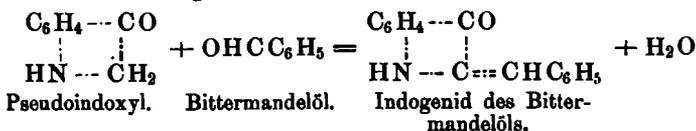
Pseudoisatin- $\alpha$ -oxim löst sich, wie oben angegeben, in Alkalien mit gelbrother Farbe in Folge der sauren Eigenschaften der Isosnitrosogruppe unter Bildung des Salzes:



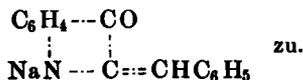
Ersetzt man nun das Wasserstoffatom dieser Gruppe durch Aethyl, so giebt die neuentstandene Verbindung in Folge der schwach sauren Eigenschaften der Imidogruppe mit alkoholischem Natriumäthylat ein blaues Salz, dessen Lösung in Chloroform das Indigospektrum zeigt. Nach der Zusammensetzung des Aethers kommt diesem Salze die Formel zu:



Genau ebenso verhält sich nun das Indogenid des Benzaldehydes, indem es sich in alkoholischem Natriumäthylat mit blauer, das Indigospektrum zeigender Farbe löst, welche auf Zusatz von Alkohol noch etwas leichter als bei oben genannter Verbindung wieder verschwindet. Das Indogenid ist daher unzweifelhaft dem Oxim entsprechend zusammengesetzt:



und dem blauen Salz desselben kommt die Formel



Das Indogenid enthält hiernach ein ketonartiges Carbonyl, welches der Reduktion zugänglich sein muss. Dies ist in der That auch der Fall, die Produkte sind aber so unbeständig, dass ein genaues Studium bisher noch nicht möglich war. Die gelbe Lösung in Eisessig wird auf Zusatz von Zinkstaub entfärbt, setzt man nun sofort Wasser hinzu, so entsteht eine farblose, gelbgrüne, fluorescirende Lösung; wartet man aber einige Augenblicke länger, so färbt sich der Eisessig wieder gelb, und Wasser scheidet jetzt einen gelblichen, krystallinischen Körper aus, der von dem ursprünglichen verschieden ist. Alkalische Reduktionsmittel wirken ähnlich, und es war auch hierbei eine der Küpe entsprechende Regeneration der ursprünglichen Verbindung nicht bemerkbar. Wahrscheinlich bildet sich hiernach im ersten Stadium der Reaktion ein Benzylindoxyl, welches sich dann weiter verändert.

## Indogenid des Paranitrobenzaldehydes.

Versetzt man eine mit Salzsäure angesäuerte, wässrige Lösung von Indoxyl mit einer Lösung von Paranitrobenzaldehyd in Eisessig, so scheidet sich ein rother Niederschlag ab, der zur Entfernung von beigemengtem Aldehyd wiederholt mit Wasser ausgekocht und dann aus Aceton, in dem er leichter als in anderen Lösungsmitteln löslich ist, umkrystallisirt wurde. So erhalten, stellt das Indogenid rothe Nadelchen vom Schmelzpunkt  $273^{\circ}$  dar, welche bei der Analyse mit der Formel  $C_{15}H_{10}N_2O_3$  übereinstimmende Zahlen gaben:

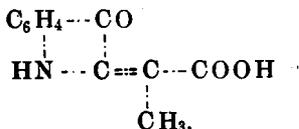
	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	67.66	67.42	67.45 pCt.
H	3.75	4.13	4.05 . »

## Indogenid der Brenztraubensäure.

Wird zu einer mit Brenztraubensäure vermischten wässrigen Lösung von Indoxyl concentrirte Salzsäure gesetzt, so färbt sich die Flüssigkeit roth und scheidet nach kurzer Zeit dunkelrothe Krystalle ab. Zur Reinigung wurde durch die Lösung der Substanz in Ammoniak längere Zeit ein Luftstrom geleitet, und eine geringe Menge von dabei gebildetem Indigo abfiltrirt. Verdünnte Salzsäure scheidet aus der so erhaltenen Lösung das Indogenid in rothen Nadeln ab, welche bei  $197^{\circ}$  schmelzen. Die Analyse ergab folgende auf die Formel  $C_{11}H_9NO_3$  stimmende Zahlen:

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	65.02	64.89	64.82 pCt.
H	4.43	4.67	4.77 . »

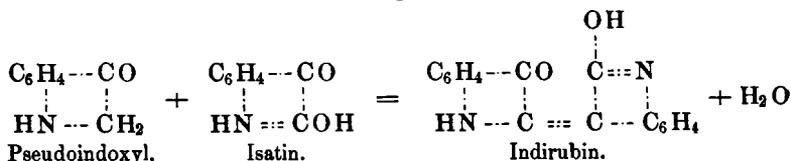
Dieses Indogenid ist daher ebenso wie das des Bittermandelöls durch Austritt von 1 Molekül Wasser aus 1 Molekül Indoxyl und Brenztraubensäure entstanden, wonach man seine Constitution in folgender Weise ausdrücken kann:



Der Körper löst sich leicht in Aceton und Alkohol und krystallisirt daraus in dunkelrothen Krystallen, er ist eine starke Säure und löst sich mit braunrother Farbe in ätzenden und kohlen-sauren Alkalien, mit blauer in Schwefelsäure. Von Ammoniak und Zinkstaub wird er reducirt unter Bildung einer farblosen Lösung, welche an der Luft gelb wird und auf Säurezusatz gelbe Flocken fallen lässt.

### §. III. Einwirkung von Isatin und Aethylpseudoisatin auf Indoxyl.

Die eben beschriebenen Reaktionen erinnern lebhaft an die Bildung von Indirubin beim Zusammenbringen von Indoxyl mit Isatin. Letzteres verhält sich in so vielen Beziehungen den Aldehyden ähnlich, dass man gewiss nicht fehl geht, wenn man seine Verbindung mit Indoxyl den Indogeniden an die Seite stellt. Man erhält so für die Constitution des Indirubins folgenden Ausdruck:



und es käme ihm demnach der Name Indogenid des Isatins zu.

#### $\beta$ -Indogenid des Aethylpseudoisatins.

Das Aethylpseudoisatin giebt mit Indoxyl eine dem Indirubin sehr ähnliche Verbindung. Giesst man eine heisse, wässrige Lösung von Indoxyl in eine ebenfalls erhitzte und mit  $\frac{1}{4}$  des Volumens concentrirte Salzsäure vermischte Lösung des Aethylisatins, so färbt sich die Flüssigkeit sofort violett und scheidet braunrothe Nadeln ab. Aus kochendem Alkohol, in dem sie ziemlich schwer löslich ist, umkrySTALLISIRT, wird die Substanz in Form kupferglänzender Nadeln erhalten, welche in Aeton ziemlich schwer, in Chloroform leichter löslich sind, bei 197—198° schmelzen und sich bei höherer Temperatur in gelbrothen Dämpfen verflüchtigen. Das Pulver ist violett, die Lösung in Chloroform ist in concentrirtem Zustande roth, in verdünntem rosa und zeigt dann einen breiten Streifen in der Mitte des Spectrums.

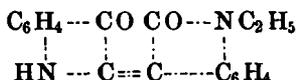
Die Substanz giebt mit Zinkstaub und Alkalien eine Küpe, löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit brauner Farbe, die beim Erhitzen in Folge der Bildung einer Sulfosäure in Violett umschlägt, kurz sie verhält sich ganz ähnlich wie Indigo.

Ihre Zusammensetzung ist nach der Analyse:  $\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$ .

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	74.48	74.34	74.25 pCt.
H	4.82	5.08	5.11 »

Was die Constitution derselben betrifft, so könnte man zweifelhaft sein, welches von den beiden Carbonylen des Aethylpseudoisatins bei ihrer Bildung thätig ist. Da indessen bei der Reduktion des letzteren nur das dem Benzol zunächst stehende, dem Carbonyl des Isatins entsprechende in Wirkung tritt und ebenso auch bei der Reak-

tion mit Hydroxylamin, so ist man zu der Annahme berechtigt, dass bei der Condensation mit Indoxyl das Gleiche der Fall ist. Dem neuen Farbstoff würde daher der Name  $\beta$ -Indogenid des Aethylpseudoisatins zukommen und die Formel:



Die Richtigkeit dieser Formel scheint mir so gut wie bewiesen zu sein, dagegen muss noch ermittelt werden, ob das Indirubin nicht etwa auch eine entsprechende Zusammensetzung besitzt, was durch den Uebergang der Lactim- in die Lactambindung leicht möglich wäre, und ebenso weshalb die Indogenide der Isatine eine Küpe geben, die der andern Substanzen aber nicht.

#### § IV. Diäthylindigo.

In der Einleitung zu dieser Abhandlung ist darauf hingewiesen worden, dass, nachdem die Stellung sämtlicher übrigen Atome im Indigo auf experimentellem Wege bestimmt war, es darauf ankam dem einen Wasserstoffatom seinen Platz anzuweisen. Die Lösung dieses Problems bot grosse Schwierigkeiten dar, da es nicht gelang, Aethyl oder ein Säureradikal direkt in den Indigo einzuführen, indem bei darauf hinzielenden Versuchen der Farbstoff entweder gar nicht angegriffen oder in harzige Substanzen verwandelt wurde. Aus diesem Verhalten konnte man indessen nach den auf dem Indigogebiete gemachten Erfahrungen gar keinen Schluss ziehen, da viele Substanzen dieser Familie die Imidogruppe nachgewiesenermaassen enthalten, ohne dass ihre Gegenwart durch die gewöhnlichen Erkennungsmittel constatirt werden könnte. Im Gegentheil machte der Umstand, dass bei dem Fortschreiten unserer Kenntnisse das Isatin die einzige Verbindung blieb, welche die Imidogruppe nicht enthält, es wahrscheinlich, dass auch der Indigo ein Imidokörper sei.

Ich bin daher bei den synthetischen Versuchen, welche zur Beantwortung dieser Frage angestellt wurden, von dieser Ansicht ausgegangen, und habe mich zunächst bemüht, das Aethyl- und das Benzylamidoacetophenon nach einer demnächst zu veröfentlichenden Methode in Aethyl- resp. Benzylindigo zu verwandeln. Als hierbei kein günstiges Resultat erzielt wurde, nahm ich meine Zuflucht zu den oben beschriebenen Derivaten des Pseudoisatins und gelangte endlich von diesem Ausgangspunkte zu einem Indigo, welcher Aethyl an Stickstoff gebunden enthält und dabei doch noch alle Eigenschaften des ursprünglichen Farbstoffes besitzt.

Der zweite Aether des Pseudoisatin- $\alpha$ -oxims kann nämlich durch schwache Reduktionsmittel in Diäthylindigo übergeführt werden, doch

gehört diese Operation zu den unsichersten und schwierigsten in der ganzen Indigochemie. Die besten Resultate gab noch folgende Methode, wobei indessen zu bemerken ist, dass ohne nachweisbaren Grund bald eine gute bald eine sehr schlechte Ausbeute erhalten wurde.

Der Aether wird in Alkohol gelöst und in einer wegen des notwendigen Luftabschlusses möglichst kleinen und sofort zu verstopfenden Flasche mit einem Ueberschuss von alkoholischem Ammoniumhydro-sulfid zusammengebracht. Die anfangs intensiv gelbe Lösung wird nach kurzer Zeit hellgelb. Bringt man sie nun mit Luft in Berührung, so färbt sie sich unter starker Erwärmung und Abscheidung von Schwefel roth, ohne eine Spur von Indigo zu bilden, leitet man dagegen — am besten nach halbstündigem Stehen — einen Kohlensäurestrom hindurch, so färbt sie sich dunkelgrün und scheidet Diäthylindigo ab. Das Hindurchleiten der Kohlensäure wird so lange fortgesetzt, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist, dann filtrirt man das ausgeschiedene Gemenge von Schwefel, kohlen-saurem Ammoniak und Diäthylindigo ab und lässt das mit Ammoniak versetzte Filtrat noch 24 Stunden an der Luft stehen, wobei sich eine weitere Menge des neuen Indigos in blauen Nadeln abscheidet. Dieselben werden zugleich mit dem vorhin erwähnten Niederschlage mit Wasser ausgewaschen, aus Alkohol umkrystallisirt und nach Entfernung von beigemengtem Schwefel mittelst Schwefelkohlenstoff noch einmal aus Alkohol umkrystallisirt. Der Diäthylindigo wird so in schönen verfilzten Nadeln von tief blauer Farbe und schwachem Kupferglanz erhalten, welche beim Zerreiben ein rein blaues, auf Druck Kupferglanz annehmendes Pulver liefern.

Die Analyse ergab Zahlen, welche mit den nach der Formel  $C_{20}H_{18}N_2O_2$  berechneten vollständig übereinstimmen.

I. 0.1613 g Substanz gaben 0.4439 g Kohlensäure und 0.0805 g Wasser.

II. 0.129 g Substanz gaben 0.3566 g Kohlensäure und 0.0675 g Wasser.

	Ber. für $C_{20}H_{18}N_2O_2$	Gefunden	
		I.	II.
C	75.47	75.35	75.38 pCt.
H	5.65	5.57	5.81 »

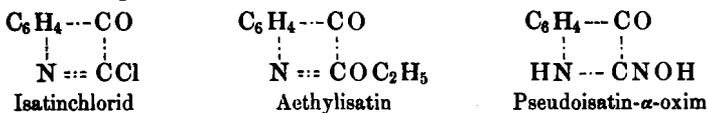
Der Diäthylindigo unterscheidet sich von dem gewöhnlichen sofort durch seine ziemlich leichte Löslichkeit in Alkohol. Aceton, Chloroform und Anilin, Aether und Schwefelkohlenstoff nehmen ihn schwieriger auf. Die Lösungen haben eine rein blaue Farbe und zeigen ein Absorptionsspektrum, welches dem des Indigos sehr ähnlich ist. In concentrirter Schwefelsäure löst er sich mit grünblauer Farbe, welche beim Erwärmen unter Bildung einer Sulfosäure schön blau wird. Beim

Erhitzen verflüchtigt er sich in purpurnen Dämpfen, welche sich zu dicken blauen Prismen verdichten. Alkalien und Zinkstaub liefern damit eine Küpe, bei der Oxydation wird Aethylpseudoisatin gebildet. Letzterer Versuch wurde in der Weise ausgeführt, dass der Farbstoff mit Eisessig und salpetrigsaurem Natron zusammengebracht wurde. Der Indigo löst sich dabei mit gelbrother Farbe, welche offenbar von Aethylpseudoisatin herrührt, da das ätherische Extrakt mit Benzol und concentrirter Schwefelsäure zusammengebracht ein in Aether lösliches Indophenin lieferte.

Diese Reaktion sowohl wie die Bildung aus dem Aethylpseudoisatin- $\alpha$ -äthylloxim durch ein schwaches Reduktionsmittel liefern den unwiderleglichen Beweis, dass in dem Diäthylindigo das Aethyl an Stickstoff gebunden ist.

Bei der Bildung des Diäthylindigos spielen die Aethylgruppen übrigens nur eine passive Rolle, da das nicht äthylirte Pseudoisatoxim nach derselben Methode behandelt Indigo liefert. Die Ausführung des Versuches gelingt am besten, wenn man in eine kochende Lösung der Substanz Schwefelammon eintröpfelt, nach kurzer Zeit findet dann eine reichliche Ausscheidung von Indigo und Indirubin statt.

Ferner ist hervorzuheben, dass zwei andere Körper, das Isatinchlorid und das Aethylisatin bei der Behandlung mit Schwefelammon ebenso Indigo liefern wie das Pseudoisatoxim, und dass die Indigo-bildung nur dann stattfindet, wenn die Reduktion eine gemässigte ist. So liefern die Oxime z. B. keine Spur dieses Farbstoffes, wenn man sie mit Eisessig und Zinkstaub bis zur Entfärbung behandelt und die Lösung dann an der Luft stehen lässt. Offenbar liegt diesen drei Reaktionen etwas Gemeinschaftliches zu Grunde, über das man indessen nach den vorliegenden Thatsachen nur Vermuthungen äussern kann. Ich begnüge mich daher, die Formeln der drei Indigo liefernden Körper neben einander zu stellen:



und darauf hinzuweisen, dass durch die Reduktion derselben Verbindungen entstehen können, welche durch Abspaltung von Salzsäure, Alkohol oder Hydroxylamin die freie Indogengruppe oder auch Indoxyl zu liefern im Stande sind.

Die Constitution des Indigos ergibt sich endlich aus folgenden Betrachtungen:

1. Der Indigo enthält die Imidogruppe.
2. Die Kohlenstoffatome sind in ihm nach seiner Entstehung aus dem Diphenyldiacetylen in folgender Weise angeordnet:



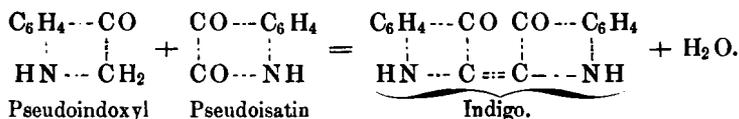
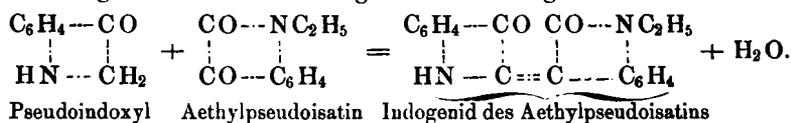
3. Er entsteht nur aus solchen Verbindungen, bei denen das dem Benzol zunächst stehende Kohlenstoffatom noch mit Sauerstoff beladen ist.

4. Bildung und Eigenschaften machen eine nahe Verwandtschaft mit dem Indirubin und dem Indogenid des Aethylpseudoisatins unzweifelhaft.

5. Letzteres entsteht durch die Verbindung des  $\alpha$ -Kohlenstoffatoms eines Pseudoindoxyls mit dem  $\beta$ -Kohlenstoffatom des Pseudoisatins.

Der Indigo muss demnach das  $\alpha$ -Indogenid des Pseudoisatins sein, wenn auch die direkte Darstellung desselben aus Indoxyl und Isatin oder Aethylpseudoisatin wegen der Trägheit des in letzterem enthaltenen  $\alpha$ -Sauerstoffatoms nicht ausführbar ist.

Folgende Zusammenstellung wird das Gesagte klar machen:



Man kann hiernach den Indigo als eine Doppelverbindung der zweiwerthigen Gruppe  $\text{C}_8\text{H}_5\text{NO} = \begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_4\text{---CO} \\ | \\ \text{HN---C} \text{---} \end{array}$  betrachten, die ich

deshalb Indogen nennen will, während der Name »Indogenide« solche Substanzen bezeichnen soll, welche diese zweiwerthige Gruppe an Stelle eines Sauerstoffatoms in irgend einem Molekül enthalten.

Zur Erklärung der optischen Eigenschaften des Indigos genügt diese Annahme vollständig, da alle Indogenide, den Azofarbstoffen ähnlich, gelb bis blauroth gefärbt sind, und einige von ihnen blaue Salze liefern, deren Lösungen das Indospektrum zeigen. Man braucht also nur die Hypothese zu machen, dass durch die Verbindung der Indogengruppe mit sich selbst ihre Wirkung auf das Licht so gesteigert wird, wie wir es am Indigo beobachten.

Hrn. S. Oekonomides, welcher mich bei der Ausführung dieser Untersuchung auf das Eifrigste und Erfolgreichste unterstützt hat, sage ich schliesslich meinen herzlichsten Dank.