

#### 44. K. Heumann und F. Bachofen: Ueber das Verhalten des Indigos beim Erhitzen mit Alkalien.

(Eingegangen am 30. Januar.)

In einer früheren Mittheilung<sup>1)</sup> ist von Heumann die Vermuthung ausgesprochen worden, dass die bräunlichrothe Schmelze, welche beim Erhitzen von Indigo mit Alkalien (event. unter etwas Wasserzusatz) erhalten wird und die nach den älteren Angaben (Gerhardt<sup>2)</sup> Indigweiss enthalten soll, nicht diesen Körper, sondern Indoxyl, resp. dessen Alkalisalz enthalte.

Wir haben jene Reaction jetzt genauer untersucht und jene Vermuthung bestätigt gefunden.

Das aus einer Küpe gewonnene Indigotin wurde zur Reinigung in einem Extractionsapparat so lange mit heissem Alkohol ausgekocht, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr roth, sondern nur noch bläulich gefärbt war. Der bei 110° gut getrocknete Farbstoff wurde nun mit der zehnfachen Menge trocknem, feingepulvertem Aetzkali gut gemischt und in kleinen Portionen geschmolzen, von denen jede für einen besonderen Versuch gebraucht und unmittelbar vor diesem hergestellt wurde. Man schmilzt die Masse so lange, bis die blaue Farbe des Indigos vollständig verschwunden ist und die Schmelze eine gleichmässige orangerothe bis dunkelbraune Farbe angenommen hat.

Hierauf lässt man die Masse vollständig erkalten, zerschlägt sie in grössere Stücke und bringt sie in einen Scheidetrichter, der über dem Hahn etwas Glaswolle trägt zum nachherigen Filtriren der Flüssigkeit. Zum möglichst guten Luftabschluss wird eine Schicht von Benzol von ca. 1 cm Dicke auf die Schmelze gegeben und diese dann vorsichtig in kaltem, vorher ausgekochtem Wasser gelöst. Dabei entsteht eine klare Flüssigkeit, in der, wenn zu stark erhitzt worden war, schwarze Flocken von verkohlter Substanz herumswimmen.

Die Farbe der Lösung ist gelbgrün, genau wie diejenige der Indigoküpe; an der Luft scheidet die Flüssigkeit an der Oberfläche in reichlicher Menge Indigo ab in Form einer dicken, stark kupferglänzenden Haut.

Beim Einfliessenlassen der filtrirten, alkalischen Flüssigkeit in verdünnte Säuren bei Luftabschluss wurde kein Niederschlag erhalten, während bei der Bildung von Indigweiss in der Kalischmelze dieses sich jetzt hätte abscheiden müssen.

Da mit der durch Wasser erhaltenen, stark alkalischen Lösung wegen der enormen Leichtigkeit der Oxydation nicht gut gearbeitet

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem., N. F. 43, 111.

<sup>2)</sup> Rev. scient. 10, 371; s. a. Gmelin-Kraut's Lehrb. 3. 415.

werden konnte, so wurde bei den übrigen Versuchen die zerkleinerte Schmelze nicht mehr in Wasser, sondern in stark verdünnter Schwefelsäure (1 Theil Schwefelsäure auf 10—15 Theile Wasser) unter Zuhilfenahme von Benzol als Luftabschlussmittel gelöst, so dass die Lösung noch deutlich sauer reagirte; allerdings erlitt man hierbei einen kleinen Verlust, da durch die ausgetriebene Kohlensäure des Aetzkalis viele Gasblasen aufstiegen, die Flüssigkeitstheile mit durch das Benzol an die Oberfläche rissen, wo sich etwas Indigo in Form von feinen blauen Häutchen abschied. Das Benzol nahm eine intensiv purpurrothe Farbe an. Die saure Lösung besass eine hellgrüne Farbe, ähnlich wie die Indigoküpe; die Flüssigkeit schied aber an der Luft keinen Indigo mehr ab, wohl aber, und zwar sofort, beim Versetzen mit Alkalilauge bis zur alkalischen Reaction. Beim Stehen und noch mehr beim Erwärmen wird sie undurchsichtig und trüb durch Abscheidung eines braunen Harzes, weshalb die Schmelze unmittelbar vor jedem Versuch ausgeführt wurde.

Zum Nachweis des Indoxyls wurden die von A. v. Baeyer<sup>1)</sup> angegebenen Reactionen benutzt, die er verwendet hatte, um die Stellung des einen nicht im Benzolkern befindlichen Wasserstoffatoms im Indigo zu bestimmen.

a) Benzolazoindoxyl. Versetzt man die saure Lösung der Indigokalischesmelze mit frisch bereitetem Diazobenzolchlorid in wässriger Lösung, so entsteht ein flockiger, aus kleinen rothen Nadelchen bestehender Niederschlag, der mit viel Wasser gewaschen und aus viel warmem Alkohol umkrystallisirt wurde, wobei er in kleinen, gelbgrün metallglänzenden Nadeln auskrystallisirte. Der Schmelzpunkt wurde zu 229° gefunden, während A. v. Baeyer ihn zu 236° angiebt.

Die Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

Gef. Proc.: N 17.49; ber. für  $C_{14}H_{11}N_3O$  Proc.: N 17.72.

Schon v. Baeyer giebt an, dass in alkalischer Lösung durch Zinkstaub das Benzolazoindoxyl in eine Verbindung übergeht, die beim Zutreten der Luft wieder Indigo abscheidet und vermuthete, dass bei dieser Reduction Indoxyl sich bilde. Versetzt man in der That die vom Zinkstaub abfiltrirte Lösung nach dem Ansäuern mit Diazobenzolsulfosäure, so erhält man zuerst eine intensive Rothfärbung der Flüssigkeit und nach kurzem Stehen einen braunrothen, schwachen Niederschlag, der aus Indoxylazobenzolsulfosäure besteht, s. u.

Wir haben ferner in analoger Weise die seither noch nicht bekannte

b) Indoxylazobenzolsulfosäure dargestellt. Beim Zusammenbringen der sauren Lösung der Indigokalischesmelze mit einer wässe-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 2188 u. f.

rigen Lösung von *p*-Diazobenzolsulfosäure erhält man zuerst eine lebhaft rothgefärbte Flüssigkeit, welche alsbald, oder wenn verdünnt, nach kurzer Zeit rothbraune Flocken abscheidet, die sich unter dem Mikroskop als Häuflein kleiner, brauner Kryställchen erkennen lassen. Man filtrirt nach einigem Stehen und wäscht den Niederschlag gut mit Wasser. Da beim Auflösen der Kalischmelze in verdünnter Schwefelsäure nothwendigerweise eine grosse Quantität Kaliumsulfat sich bilden muss, so erhält man beim Zusatz von Diazobenzolsulfosäure nicht Indoxylazobenzolsulfosäure, sondern deren Kaliumsalz. Getrocknet bildet es grün metallisch glänzende Krusten, die sich beim Zerreiben leicht in ein braunrothes Pulver verwandeln.

Die Analyse der längere Zeit über Schwefelsäure getrockneten Substanz ergab folgende Resultate:

Gef.: Proc.: S 8.94, 9,20, K 10.84; ber. für  $C_{14}H_{10}N_3O_4SK$  Proc.: S 9.01, K 10.98.

Beim Reiben nimmt das braune Pulver einen intensiv grünen Metallglanz an. In Wasser und kaltem Alkohol ist es mit brauner Farbe etwas löslich. In kaltem Ammoniak, ebenso in verdünnter Natronlauge löst sich die Substanz mit dunkelpurpurrother Farbe.

Die Verbindung besitzt ausgesprochenen Farbstoffcharakter, denn ihre schwach angesäuerte Lösung färbt Seide und Wolle schön rothgelb. Durch Zinkstaub wird die alkalische Lösung momentan entfärbt, die fast farblose oder nur sehr wenig grünliche Lösung giebt nach dem Ansäuern auf Zusatz von Diazobenzolsulfosäure eine schwache Rothfärbung, für sich allein beim Stehen an der Luft eine ganz schwache Indigoabscheidung.

Bei  $230^{\circ}$  schmilzt die Substanz noch nicht, beim stärkeren Erhitzen zersetzt sie sich unter starkem Aufblähen fast momentan. — Vor dem Spektroskop zeigt es sich, dass die gelbe Lösung einseitig von E ab rechts den grünen und blauen Theil des Spectrums absorhirt; durch Zusatz eines Tropfens verdünnter Natronlauge, wodurch die Lösung intensiv roth gefärbt wird und passender Verdünnung wird von D ab rechts Alles absorhirt, nur Roth bleibt stehen, wird aber auch ziemlich gedämpft. Beim starken Verdünnen entsteht ein Absorptionsband im Grünen von E bis F.

c) Brenztraubensäureindogenid. Versetzt man die wässrige Lösung der Indigokalischmelze mit Brenztraubensäure und giebt alsdann viel concentrirte Salzsäure zu, so färbt sich die Lösung, wie Baeyer<sup>1)</sup> für eine Indoxyllösung angiebt, intensiv rothbraun und scheidet beim Stehen rothbraune Krystalle ab, die zur Reinigung nach der Angabe Baeyer's in Ammoniak gelöst werden. Man leitet einige Zeit einen kräftigen Luftstrom durch die braungelbe Flüssigkeit und

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 2199.

fällt nach dem Abfiltriren den Brenztraubensäurekörper durch Zusatz von Salzsäure wieder aus und krystallisirt aus Alkohol um. Es wurden so kleine, braunrothe Nadeln vom Schmp.  $190^{\circ}$  erhalten, während Baeyer ihn zu  $197^{\circ}$  angiebt.

Die Ausbeute war nur eine sehr geringe und es konnte wegen Mangel an Substanz keine quantitative Analyse vorgenommen werden, doch liegt hier unzweifelhaft derselbe Körper vor, den Baeyer in seinen Abhandlungen beschrieben hat.

d) Indirubin. Dasselbe wurde analog den Angaben von Forrer<sup>1)</sup> dargestellt. Die wässrige Lösung der Schmelze versetzten wir mit einer Lösung von 0.5 g Isatin in 150 Th. heissem Wasser; beim darauffolgenden Zusatz von etwas Sodalösung fiel in rothbraunen Nadelchen das Indirubin aus, das mit viel Wasser gewaschen und dann über Schwefelsäure getrocknet wurde. Man erhält so ein braunrothes Pulver, dass beim Reiben metallisch glänzend und stark elektrisch wird.

Die Stickstoffbestimmung bestätigte die Formel  $C_{16}H_{10}N_2O_2$ .

Gef. Proc.: 10.34; ber. 10.68.

Die Eigenschaften und Reactionen des Körpers stimmen mit den von Forrer für Indirubin angegebenen genau überein.

Wie man aus allen diesen Reactionen ersieht, wird bei der Kalischmelze des Indigos wirklich Indoxyl (und kein Indigweiss) gebildet; es blieb nur noch übrig festzustellen, ob auch beim Erhitzen des Farbstoffes mit flüssigen, stark concentrirten Alkalilaugen eine analoge Zersetzung des Indigos eintritt.

Zu diesem Zwecke wurde eine Kalilauge vom spec. Gew. 1.45 dargestellt und nach dem Einstreuen von Indigo so lange erhitzt, bis die blauen Körner vollständig verschwunden waren und die Flüssigkeit eine gleichmässig braune Farbe angenommen hatte. Nach dem Erkalten giebt man Benzol als Luftabschluss zu, versetzt vorsichtig mit verdünnter Schwefelsäure bis zur sauren Reaction und filtrirt die erhaltene gelbgrüne Lösung von den Flocken ab. Beim Zusatz von Diazobenzolsulfosäure entsteht sofort eine starke Rothfärbung und nach kurzem Stehen auch eine schwache Abscheidung des indoxylazobenzolsulfosauren Kaliumsalzes.

Noch reichlicher entsteht Indoxyl, wenn man den Indigo erst mit Wasser anrührt, den Brei kocht und dann festes Kali einträgt<sup>2)</sup>.

Um hier auch auf das Vorhandensein von Indigweiss zu prüfen, wurde der durch Kochen mit Kalilauge erhaltene, dickflüssige, braune Brei in einen Scheidetrichter gebracht, über dessen Hahn etwas Asbest sich befand, mit Benzol überschiebtet und in Wasser gelöst.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 17, 976.

<sup>2)</sup> s. Gmelin-Kraut's Handbuch 3, 415.

Die filtrirte, gelbgrüne Flüssigkeit schied an der Luft sofort reichlich Indigo ab, gab aber beim Einfließenlassen in verdünnte Säuren keine Fällung, wie dies bei der Anwesenheit von Indigweiss hätte der Fall sein müssen.

Aus den vorstehend beschriebenen Versuchen ergibt sich also, dass die in der älteren Literatur zu findende Angabe, Indigo liefere beim Erhitzen mit Alkalien event. unter etwas Wasserzusatz neben anderen Producten Indigweiss, nicht der Wahrheit entspricht und dass der bei jener Reaction in der That entstehende Leukokörper mit Indoxyl identisch ist.

Zürich, chem.-techn. Labor. des Polytechnikums.

#### 45. Adolf Baeyer: Ueber die hydrirten Derivate des Benzols.

[Vorläufige Mittheilung aus dem chem. Labor. der Akad. d. Wiss. in München.]

(Eingegangen am 31. Januar.)

Vor Kurzem habe ich mitgetheilt, dass der Succinylobernsteinäther durch verdünnte Schwefelsäure unter Bildung von *p*-Diketo-hexamethylen (1,4-Cyclohexandion nach der neuen Nomenclatur) glatt verseift wird<sup>1</sup>). Dieses Diketon liefert bei der Reduction mit Natriumamalgam den Chinit (*p*-Glykol des Hexamethylens, Hexacyclandiol), von dem ich sagte, dass er aller Wahrscheinlichkeit nach den Ausgangspunkt für die Darstellung aller einfachen hydrirten Derivate des Benzols bilden würde. Die folgende Mittheilung wird zeigen, dass dies wirklich der Fall ist.

##### Hexahydrobenzol (Cyclohexan).

Behandelt man Chinit mit conc. Jodwasserstoffsäure, so erhält man ein Dijodid, das bei der Reduction mit Zinkstaub und Eisessig leicht Hexahydrobenzol als ein sehr flüchtiges nach Petroleum riechendes Oel liefert, welches ohne Einwirkung auf Permanganat ist.

##### Jodhydrin des Chinits (Jodcyclohexanol).

Bildet sich beim Behandeln des Chinits mit verdünnter Jodwasserstoffsäure, und stellt ein farbloses, etwas in Wasser lösliches Oel dar. Das Jod ist in dieser Substanz sehr reactionsfähig.

##### Hexahydrophenol (Cyclohexanol).

Dieser Körper bildet sich bei der Behandlung des Jodhydrins mit Zinkstaub und Eisessig mit grosser Leichtigkeit. Er siedet unter 720 mm Druck bei 157—159°, erstarrt bei niedriger Temperatur zu einer blättrigen bei circa 15° schmelzenden Krystallmasse und riecht

<sup>1</sup>) Diese Berichte 25, 1037.