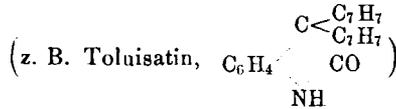


506. C. Liebermann und G. Häse: Ueber die Gruppe des
Pyrrolblaus.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 31. Juli 1905.)

Isatin giebt bekanntlich mittels seines Sauerstoffs zu zahlreichen Condensationen unter Wasseraustritt Anlass. Von den so entstandenen Verbindungen ist ein Theil farblos, wie die nach A. Baeyer und M. Lazarus¹⁾ aus Isatin mit Kohlenwasserstoffen:



mit Phenol, Anisol und selbst Dimethylanilin¹⁾ entstehenden, wobei die Condensation an dem dem Benzolkern benachbarten Kohlenstoffatom stattfindet. Hierhin gehört auch das von Schotten²⁾ dargestellte farblose Dipiperidylisatin. Das aus Isatin und Indoxyl entstehende Indirubin³⁾ ist dagegen roth. Endlich sind ausser dem Indigo selbst eine Anzahl indigblauer Condensationsproducte des Isatins bekannt; zunächst das durch Thiophen entstehende Indophenin, welches auf Anregung des Einen von uns kürzlich von Oster⁴⁾ zu einer Indopheningruppe erweitert worden ist, ferner das von Victor Meyer⁵⁾ entdeckte blaue Product aus Isatin und Pyrrol, bei welchem er bereits auf die Analogie zwischen Thiophen und Pyrrol hinweist, und endlich das »Isatinblau« von Schotten (l. c.), welches aus dem oben erwähnten farblosen Dipiperidylisatin bei gelindem Anwärmen mit Essigsäureanhydrid augenblicklich entsteht. Diese blauen Verbindungen ähneln alle in hohem Grade dem Indigo nicht nur in der Farbe, sondern auch in vielen anderen Eigenschaften, z. B. in der schweren oder unvollkommenen Löslichkeit. Ferner haben C. Liebermann und F. Mauthner⁶⁾ für das Indophenin eine Sulfosäure kennen gelehrt, und eine ähnliche wird für das Pyrrolblau unten beschrieben, welche durchaus der Säure des Indigocarmins gleicht. Diese blauen Verbindungen sind schon dieser Beziehungen wegen von grossem Interesse; vor allem aber auch deshalb, weil ihre Aehnlichkeit mit dem Indigo zweifellos auf eine analoge Constitution hinweist, deren specielle Art kennen zu lernen um so wünschenswerther erscheint, als man dadurch einen allgemeinen Einblick in die Ursache der Farbwandelungen vom Roth des

¹⁾ Diese Berichte 18, 2640 [1885]. ²⁾ Diese Berichte 24, 1369 [1891].

³⁾ Diese Berichte 14, 1745 [1881]. ⁴⁾ Diese Berichte 37, 3348 [1904].

⁵⁾ Diese Berichte 16, 2974 [1883]; 17, 1034 [1884].

⁶⁾ Diese Berichte 37, 2164 [1904].

Isatins in das Blau des Indigos zu erlangen hoffen darf. Im geraden Gegensatz zu dieser Wichtigkeit sind diese Verbindungen fast garnicht untersucht, offenbar weil man ihrer Reinheit oder Reindarstellbarkeit weniger traute als nöthig. Thatsächlich haben wir nach einigen Vorversuchen sowohl vom »Pyrrolblau« als vom »Isatinblau« Verbindungen erhalten, welche durchaus die Charaktere reiner Verbindungen an sich tragen.

Die blauen Farbstoffe aus Isatin und Pyrrol, die wir Pyrrolblau nennen, entstehen unter verschiedenen Bedingungen sehr leicht schon beim blossen Zusammenmischen der Lösungen beider Bestandtheile, wie schon Victor Meyer, sowie Ciamician und Silber¹⁾ fanden. Doch sind dies nicht immer reine Substanzen, sondern, wenn man nicht mit besonderer Vorsicht arbeitet, wohl meist Gemische. Wir haben Pyrrolblau auf zwei verschiedene Weisen dargestellt.

Pyrrolblau A. Die folgende Vorschrift geht, wie die ursprüngliche Victor Meyer's von wässriger Isatinlösung aus. 10 g Isatin wurden in 5 L Wasser gelöst und 50 g concentrirte Schwefelsäure, in $\frac{1}{2}$ L Wasser gelöst, zugegeben. Man kühlt mit Eis auf etwa 5° ab, verdrängt die Luft mit Kohlendioxyd und trägt unter lebhaftem Umschwenken des Rundkolbens 5 g frisch destillirtes Pyrrol ein. Diese Vorsichtsmaassregeln sind nur nöthig, wenn man ein möglichst reines Product haben will; für direct zu analysirende Niederschläge ist ferner selbstverständlich die Isatinlösung vorher zu filtriren. In allen Fällen beginnt augenblicklich die Ausscheidung des schön blauen Niederschlags, die sich unter öfterem Umschwenken in einigen Stunden der Hauptsache nach vollendet. Man filtrirt unter möglichstem Luftausschluss ab, da der Niederschlag nicht ganz luftunempfindlich ist, was man daran erkennt, dass die Farbe des feuchten Niederschlages an der Luft etwas nach Schwarzblau hinübergeht. Man wäscht gut aus und saugt dann schnell auf Porzellan ab. Am nächsten Tage erhält man aus dem Filtrat eine zweite, nicht sehr bedeutende Nachfällung. Ein kleiner Rest von Isatin und Pyrrol bleibt stets unverbunden, wie man an der gelblichen Färbung des Filtrats und dem gleichzeitigen Geruch nach Pyrrol erkennt. Dennoch ist die Ausbeute ausgezeichnet; 10 g Isatin gaben ca. 13 g des trocknen Pulvers, woraus sich schon das gegenseitige Fällungsverhältniss von Isatin zu Pyrrol wie 1 Mol.: 1 Mol. ergibt. Das trockne Pulver erhält man so von prächtig rein indigblauer Farbe. Diese Substanz löst sich zwar in Eisessig noch mässig gut auf, und der Eisessig lässt sich auch durch vorsichtiges Abdampfen verjagen (durch mehrfache Wiederholung dieses Verfahrens liessen sich sogar kleine, dunkle Nadelchen erhalten), ein grosser Theil

¹⁾ Diese Berichte 17, 142 [1884].

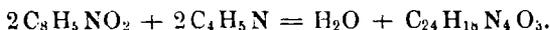
der Substanz verschmiert aber dabei, ohne dass man dadurch zu reineren Producten als ohne Umkrystallisiren gelangt. Andere Lösungsmittel verhalten sich noch schlechter. So färbt sich die anfangs blaue Pyridinlösung des Pyrrolblaus binnen kurzem schmutzig schwarzgrau. Die nicht umkrystallisirte, sorgfältig getrocknete Verbindung wurde daher analysirt. Die Substanzen dieser Gruppe sind sehr schwer verbrennlich. Die Analysen rühren von drei verschiedenen Darstellungen her.

0.1690 g Subst.: 0.4333 g CO₂, 0.0710 g H₂O. — 0.1639 g Subst.: 19.4 ccm N (23.5°, 757 mm). — 0.1980 g Subst.: 0.5087 g CO₂, 0.0885 g H₂O. — 0.1837 g Subst.: 22.4 ccm N (24°, 761 mm).

C₂₄H₁₈N₄O₃. Ber. C 70.18, H 4.43, N 13.68.
Gef. » 69.94, 70.07, » 4.70, 4.90, » 13.32, 13.69.

Die Kohlenstoff-Wasserstoff-Zahlen sind ziemlich genau die auch von Ciamician und Silber, sowie von Victor Meyer und O. Stadler gefundenen, aus welchen die Ersteren schon die oben benutzte Formel berechneten. Sie haben indessen keine Stickstoffbestimmung ausgeführt, und V. Meyer konnte die von ihrer Formel geforderte Stickstoffzahl nicht bestätigen, sondern fand nur 11.75 pCt. N.

Das Pyrrolblau A entsteht also nach der Gleichung:



In concentrirter Schwefelsäure ist es nur langsam mit wenig reiner violetter Farbe löslich, beim Stehen wird diese Lösung missfarbig blauschwarz.

Acetyliren lässt sich der Farbstoff in der gewöhnlichen Weise nicht. Wir konnten dies nur so erreichen, dass wir ihn in seinem 15-fachen Gewicht wasserfreiem Pyridin lösten, sein 5-faches Gewicht Essigsäureanhydrid zugeben und auf dem Sandbade zum gelinden Sieden erhitzten. Nach kurzer Zeit setzte eine von der Ausscheidung eines Niederschlages und heftigem Stossen, das sich aber durch Zusatz einiger Stückchen Porzellanthon beruhigte, begleitete Reaction ein. Das Product ist eine in mikroskopischen Nadelchen krystallisirte, schön goldglänzende Substanz, welche sich durch Auswaschen mit Pyridin, Alkohol und Aether leicht reinigen lässt. Obwohl der Niederschlag reichlich erschien, ist doch seine Menge nur äusserst gering. Wir erhielten nie mehr als 6—12 pCt. des Ausgangsmaterials. Diese Gleichmässigkeit wie die Analyse der Verbindung liessen vermuthen, dass diese Acetylverbindung gar nicht dem Pyrrolblau, sondern einem diesem in kleiner Menge beigemischten, nicht sehr abweichend zusammengesetzten blauen Farbstoff angehöre. Wir nennen daher diese Verbindung vorläufig Acetylpyrrolblau B.

Acetylpyrrolblau B, $C_{24}H_{16}(C_2H_3O)_2N_4O_2$.

In allen Lösungsmitteln fast unlöslich. Nur in heissem Pyridin und heissem Eisessig etwas reichlicher mit blauer Farbe löslich.

Substanzen aus vier verschiedenen Darstellungen ergaben:

0.1709 g Sbst : 0.4409 g CO_2 , 0.0714 g H_2O . — 0.1792 g Sbst.: 0.4639 g CO_2 , 0.0763 g H_2O . — 0.1702 g Sbst.: 17.3 ccm N (21°, 761 mm). — 0.1621 g Sbst.: 17.0 ccm N (24°, 760 mm).

$C_{28}H_{22}N_4O_4$. Ber. C 70.29, H 4.60, N 11.72.
Gef. » 70.37, 70.61, » 4.68, 4.77, » 11.61, 11.84.

Diese Verbindung löst sich leicht und glatt in kalter, concentrirter Schwefelsäure mit prachtvoll fuchsinrother Farbe. Diese geht sehr bald über Violett in reines Kornblumenblau über. Zur Vollendung der Reaction lässt man die Lösung zweckmässig 1—2 Tage gegen Feuchtigkeit geschützt stehen. Sowohl die ursprüngliche rothe, wie die veränderte blaue Lösung werden durch Wasser gefällt. Die Fällung aus der rothen Lösung bleibt auch in reinem Wasser unlöslich und ist noch die unveränderte Acetylverbindung. Die rothe Lösung ist daher lediglich die des Sulfats dieser Verbindung in Schwefelsäure. Die Fällung der blauen Lösung ist dagegen in reinem Wasser, zumal warmem, spielend mit prachtvoller Blaufärbung löslich und ist die:

Acetylpyrrolblau-B-disulfosäure, $C_{28}H_{20}(SO_3H)_2N_4O_4$.

Die Fällung der concentrirten, schwefelsauren Lösung mit Wasser lässt man zunächst zur vollkommenen Ausscheidung des Niederschlages einige Stunden stehen, filtrirt dann und wäscht anfangs mit 2-procentiger, später $\frac{1}{2}$ -procentiger Salzsäure aus, bis alle Schwefelsäure entfernt ist. Dann verdrängt man den größten Theil der Salzsäure durch Wasser, bis das Filtrat sich stärker färbt. Man löst darauf den Filterinhalt in siedendem Wasser auf, filtrirt und dampft das Filtrat in Glasschalen zur Trockne.

Die zurückbleibende Substanz überzieht die Glaswand mit dem lebhaftesten Kupferglanz und springt in ebenso gefärbten Stücken ab. Wasser löst spielend mit kornblumenblauer Farbe. Die Lösung färbt Seide stahlblau.

Die Substanzen enthielten stets eine kleine Menge, 1.2 pCt., Asche (Kalk), die bei den Analysen in Anrechnung gebracht ist.

0.1583 g Sbst.: 0.2991 g CO_2 , 0.0576 g H_2O . — 0.1446 g Sbst.: 0.1115 g $BaSO_4$.

$C_{28}H_{20}(SO_3H)_2N_4O_4$. Ber. C 52.66, H 3.45, S 10.06.
Gef. » 52.18, » 4.12, » 10.74.

Die Verbindung hat ein sehr grosses Tinctionsvermögen. Aus ihrer wässrigen Lösung, am besten nach Zusatz einer Spur Ammoniak, fällt Baryumchlorid das Baryumsalz, $C_{28}H_{20}(SO_3)_2BaN_2O_4$, in dunklen Flocken, die, bei 110° getrocknet, ergaben:

0.1212 g Sbst.: 0.0354 g $BaSO_4$.

$C_{28}H_{20}(SO_3)_2BaN_2O_4$. Ber. Ba 17.16. Gef. Ba 17.72.

Beim Erwärmen der ursprünglichen Lösung in concentrirter Schwefelsäure im Wasserbade entsteht eine höher sulfurirte Säure, die leichter löslich und röther ist.

Pyrrrolblau B, $C_{24}H_{18}N_4O_2$.

Man erhält diese Verbindung in reichlicher Menge dem Pyrrrolblau A beigemischt, wenn man die Reaction des Pyrrrols und Isatins in bestimmter Weise in Eisessig verlaufen lässt. Letzteres thaten schon Ciamician und Silber; der Weg, den sie befolgten, konnte ihnen aber kein reines Product liefern, das sie denn auch als »schwarzes«, beim Reiben metallglänzendes Pulver beschreiben. Am besten verfährt man folgendermaassen:

100 ccm einer 1-procentigen Eisessig-Isatin-Lösung, mit 40 ccm einer verdünnten, 15-procentigen Schwefelsäure versetzt, wurden in Eis auf 0° abgekühlt und, während der Kolben im Eiswasser verblieb, unter Umschwenken mit 0.75 g Pyrrrol, in 10 ccm Eisessig gelöst, versetzt. Die Reaction vollzieht sich fast momentan. Nach 5 Minuten fügt man 10 ccm Eiswasser hinzu und filtrirt nun schnell auf ein glattes Filter ab. Ein Theil unreines Blau bleibt im Filtrat, aus dem man es durch successiven Zusatz kleiner Mengen Eiswassers noch während des Filtrirens ausscheiden kann. Auf schnelles Filtriren ist zu achten. Die auf dem Filter verbliebene Fällung wäscht man mit 70–60-procentiger Essigsäure, dann mit Alkohol und endlich mit Aether aus, verjagt diesen und kocht das trockne Pulver 3–4 Mal mit Pyridin¹⁾ aus. Das Pyridin löst noch ziemlich viel schwärzliche Verunreinigungen fort, während das Präparat immer metallglänzender wird. Schliesslich erhält man die Substanz hübsch kantharidenglänzend in einer Ausbeute von 20–25 pCt. des angewandten Isatins. Ihr Glanz, ihre weit geringere Löslichkeit und die viel schöner blaue Färbung ihrer Lösung in siedendem Eisessig oder Pyrrrol bilden die Unterscheidungsmerkmale vom Pyrrrolblau A, ebenso ihr Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, in der sie sich in der Kälte leicht mit schön violettrother Farbe löst. Diese Färbung ist etwas violetter als die der gleichen Lösung der obigen Acetylverbindung, geht aber

¹⁾ Das sogenannte »gereinigte Pyridin« von Kahlbaum genügt für diesen Zweck.

wie diese schnell, z. B. im Laufe von $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ Stunde, in eine rein kornblumenblaue Farbe über, unter Bildung einer Sulfosäure, die man nach 1-tägigem Stehen durch Fälln und Behandeln wie oben isoliren kann.

Pyrrolblau B ergab bei der Analyse:

0.1723 g Sbst.: 0.4591 g CO₂, 0.0657 g H₂O. — 0.1530 g Sbst.: 19.6 ccm N (24°, 716 mm). — 0.1375 g Sbst.: 17.2 ccm N (21°, 763 mm).

C₂₄H₁₈N₄O₂. Ber. C 73.09, H 4.56, N 14.2.

Gef. » 72.67, » 4.28, » 14.0, 14.3.

Die Substanz enthält hiernach 1 Atom Sauerstoff weniger als Pyrrolblau A, vielleicht ist das Letztere ihr Oxydationsproduct, was aber noch genauer zu untersuchen ist.

Pyrrolblau-B-Disulfosäure, C₂₄H₁₆(SO₃H)₂N₄O₂,

wie die obige Acetylsulfosäure gefällt und gereinigt, gab:

0.1538 g Sbst.: 0.2916 g CO₂, 0.0570 g H₂O.

C₂₄H₁₆(SO₃H)₂N₄O₂. Ber. C 51.99, H 3.25.

Gef. » 51.72, » 4.15.

Das obige Acetylblau leitet sich offenbar von diesem Pyrrolblau B ab, von dem sich kleine Mengen auch im Pyrrolblau A befinden. Direct lässt sich Pyrrolblau B nach der oben angewandten Methode wegen seiner geringen Löslichkeit in siedendem Pyridin nur schwer acetyliren. Es scheint zwar allmählich in diese Acetylverbindung überzugehen, doch sind die acetylrte und nichtacetylrte Verbindung einander so ähnlich, dass die qualitative Unterscheidung schwierig ist.

Mittels der Pyrrolblaureaction in Eisessiglösung lassen sich nun auch die entsprechenden Abkömmlinge der substituirten Isatine darstellen. Ja man erhält, vom Monobrom-, Dibrom- und Nitro-Isatin ausgehend, die substituirten Pyrrolblaus — offenbar der B-Form — viel leichter von schön blauer Farbe und schönem Metallglanz und in reichlicher Ausbeute. (1 g Dibromisatin gab 0.6 g metallglänzenden Farbstoff.)

Tetrabrom-pyrrolblau, C₂₄H₁₄Br₄N₄O₂.

Ausserst schwer löslich bis unlöslich. Reagirt schwer gegen concentrirte Schwefelsäure.

0.1658 g Sbst.: 0.2430 g CO₂, 0.0399 g H₂O.

C₂₄H₁₄Br₄N₄O₂. Ber. C 40.56, H 1.97.

Gef. » 40.80, » 2.69.

Die Brombestimmung gab keine befriedigende Zahl, weil das Dibromisatin noch eine kleine Menge Monobromverbindung enthielt.

Auch das Pyrrolblau ist somit ein Vertreter einer grösseren Gruppe indigoblauer Isatinabkömmlinge.

Kein Pyrrolblau bildet: Isatin mit *N*-Aethylpyrrol, *N*-Acetylpyrrol, Indol, Furfurol und Brenzschleimsäure.

Sehr eigenthümlich und interessant ist die Bildung des »Isatinblaus« von Schotten aus dem farblosen Dipiperidylisatin. Wenn man dieses in sein 5-faches Gewicht Essigsäureanhydrid einrührt und einige Minuten im Wasserbade anwärmt, erstarrt gleich das Ganze zu metallglänzendem Farbstoff. Schotten, der ihn analysirt, aber keine bestimmte Formel aufgestellt hat, hält die Identität des Farbstoffs mit V. Meyer's Pyrrolblau »nicht für ausgeschlossen«. Thatsächlich liegen die Analysenzahlen nicht sehr weit auseinander, und es besteht auch eine grosse Aehnlichkeit, doch ist Schotten's Farbstoff viel leichter, mit schön blauer Farbe, in Eisessig löslich. Aber sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure, in der er, wie wir gefunden haben, sich mit gelbbrauner Farbe löst, entscheidet die Frage sofort und schliesst die Identität vollständig aus. Auch hier geben die gebromten Isatine sofort dieselben Reactionen der farblosen Dipiperidylverbindungen und daraus erhaltlicher blauer Farbstoffe mit gelbbrauner Schwefelsäurereaction. Wir werden diese Farbstoffe demnächst untersuchen.

Für die Pyrrolblaus haben wir nur Rohformeln gegeben, obwohl wir uns bis zu einem gewissen Grade eine Ansicht auch über ihre Constitution gebildet haben. Wir hoffen, im weiteren Verlauf der Arbeit auch die Constitutionsformeln festzustellen.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

507. Paul Herz: Ueber die Nebenreactionen bei der Darstellung des Piperonal-indigos und seine Oxydation.

(Eingegangen am 31. Juli 1905.)

Anschliessend an die Arbeit von Book¹⁾ über ein Nebenproduct des Opianindigos habe ich auf Veranlassung des Hrn. Geheimrath Liebermann die Producte näher studirt, welche bei der Einwirkung von Nitropiperonal auf Aceton neben dem Bismethylendioxyindigo²⁾ (Piperonalindigo) entstehen. Die Untersuchung hat ergeben, dass auch hier ganz analoge Reactionen statthaben, wie sie Baeyer und

¹⁾ Diese Berichte 35, 1498 [1902] und 36, 2208 [1903].

²⁾ Diese Berichte 23, 1566 [1890].