

lang gekocht. Das beim Eingießen in Eiswasser abgeschiedene braune Öl erstarrt beim Stehen über Nacht und krystallisiert aus Alkohol in hellbraunen Täfelchen vom Schmp 112°.

0.1617 g Sbst.: 0.2286 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>O<sub>4</sub>S<sub>2</sub>. Ber. S 18.88. Gef. S 19.38.

Basel, Mai 1904, Universitätslaboratorium I.

### 341. C. Liebermann und R. Krauss: Über die indigo-ähnlichen Gruppen von blauen Farbstoffen aus Isatin.

(Eingegangen am 1. Mai 1907; vorgetragen in der Sitzung am 29. April von Hrn. C. Liebermann.)

C. Liebermann und G. Häse<sup>1)</sup> haben schon früher darauf hingewiesen, daß es vom Isatin außer der eigentlichen Indigoblaugruppe noch drei weitere Gruppen blauer indigoartiger Abkömmlinge gibt, welche in Baeyers Indophenin und in Viktor Meyers<sup>2)</sup> und Ciamician und Silbers<sup>3)</sup> Pyrrolblau und in Schottens Isatinblau<sup>4)</sup> ihre einfachsten Vertreter haben. Für alle drei Gruppen fehlte aber bisher die Kenntnis der Konstitution; und selbst die Kenntnis der Zusammensetzung dieser Farbstoffe hat erst durch die neueren Arbeiten von Oster<sup>5)</sup> in der Indopheningruppe und von Liebermann und Häse in der Pyrrolgruppe die vor allem notwendige Erweiterung erfahren. Wir haben uns seither bemüht, die Gruppe des Pyrrolblaus durch Herstellung geeigneter und namentlich möglichst reiner Substanzen besser auszugestalten, namentlich aber auch die Gruppe von Schottens Isatinblau in demselben Sinne weiter auszubauen. Beides ist uns, nicht ohne anfänglich recht große Schwierigkeiten, jetzt doch soweit gelungen, daß wir eine Zusammenfassung unserer bisherigen Ergebnisse und den Versuch einer Konstitutionsableitung für berechtigt halten.

Im allgemeinen sind unsere Versuche, brauchbare Varianten dieser Farbstoffe durch Modifikation im basylen Teil zu erzielen, gescheitert. Nur das Piperazin konnte, und zwar auch nur an einer einzelnen Stelle (siehe den experimentellen Teil), für das Piperidin gesetzt werden. Auch vom Isatin ließen sich, abgesehen von den eigentlichen Substitutionsprodukten, fast keine Abkömmlinge mit Ausnahme des Benzoylisatins verwenden. Um so brauchbarer erwiesen sich die Brom-, Chlor- und Nitroisatine. Durch ihre Benutzung konnte eine

<sup>1)</sup> Diese Berichte **38**, 2848 [1905].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **16**, 2974 [1883].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **17**, 142 [1884].

<sup>4)</sup> Diese Berichte **24**, 1369, 2604 [1891].

<sup>5)</sup> Diese Berichte **37**, 3348 [1904].

Sicherheit für die Formulierung gewonnen werden, die bei den großen Molekülen für die halogenfreien Ausgangssubstanzen sich nicht ermöglichen läßt. Hierfür kommt es hauptsächlich darauf an, daß man nur von absolut reinen Isatinen des betreffenden Substitutionsgrades ausgeht, weil jede Beimischung einer anderen Substitutionsstufe auf die Formulierung zurückwirkt. Glücklicherweise lassen sich Mono- und Dibromisatin, Monochlor- und Mononitroisatin nach vorhandenen Vorschriften bei mehrmaligem Umkrystallisieren leicht absolut rein darstellen. Wir haben uns hiervon mehrfach durch die Analyse überzeugt, und ferner alle als Ausgangsquelle benutzten substituierten Isatine vorher durchanalysiert. Zur Reindarstellung und Reinigung der Farbstoffe wurden z. T. neue Wege, so bei dem Isatinblau über das salzsaure Salz, benutzt. Die Analysen selbst haben in der ungemeynen Hygroskopizität dieser Farbstoffe und der äußersten Schwerverbrennlichkeit der Substanzen ihre Schwierigkeit; dadurch wird der Stickstoffgehalt leicht zu niedrig, der Wasserstoffgehalt aber, namentlich auch weil die gleichzeitige Verwendung einer Kupfer- und einer Silberspirale ein längeres Rohr und mehr Zeit zum Füllen erfordern, stets zu hoch gefunden. Alle Verbindungen wurden übrigens vollständig, meist mehrmals aus verschiedenen Darstellungen, durchanalysiert.

### I. Die »Pyrrolblaufarbstoffe«.

Vom Pyrrolblau sind in der Abhandlung von Liebermann und Häse zwei Arten beschrieben worden:

Das flockige blaue Pyrrolblau A mit der schon von Ciamician und Silber vermuteten Formel<sup>1)</sup>  $*C_{24}H_{18}N_4O_3$  und das canthariden-glänzende krystallinische Pyrrolblau B mit der Formel  $*C_{24}H_{18}N_4O_2$ , von welchem letzteren außerdem die Pyrrolblau-B-disulfosäure,  $*C_{24}H_{16}(SO_3H)_2N_4O_2$ , das Acetylpyrrolblau B,  $*C_{24}H_{16}(C_2H_3O)_2N_4O_2$ , und die Acetylpyrrolblau-B-disulfosäure,  $*C_{24}H_{14}(C_2H_3O)_2(SO_3H)_2N_4O_2$ , beschrieben worden sind und sich auch das aus Dibromisatin entstandene Tetrabrompyrrolblau mit der Formel  $*C_{24}H_{14}Br_4N_4O_2$  ableitet.

Zu diesen Verbindungen haben wir jetzt noch neu hinzu erhalten aus Monobrom- bzw. Monochlorisatin das der A-Form entsprechende Dibrompyrrolblau (A),  $C_{24}H_{14}Br_2N_4O_3$ , und das der B-Form entsprechende Dichlorpyrrolblau (B),  $C_{24}H_{14}Cl_2N_4O_2$ . Vom Acetyl-*ps*-isatin aus erhielten wir kein Acetylprodukt, da sich das Acetyl in der Reaktion wieder abspaltete, sondern nur Pyrrolblau (B). Dagegen

<sup>1)</sup> Weiterhin werden für die hier mit Sternchen (\*) bezeichneten Formeln je 2 Wasserstoffatome weniger angenommen werden.

sitzt im Benzoyl-*ps*-isatin<sup>1)</sup> die Benzoylgruppe genügend fest am Stickstoff, um die Pyrrolblaubildung auszuhalten. Das entstandene Dibenzoylpyrrolblau gehörte hauptsächlich der A-Form,  $C_{24}H_{14}N_4(C_7H_5O)_2O_3$ , an, erwies sich aber durch siedendes Pyridin zerlegbar. Die im Pyridin gelöste, durch wäßrigen Alkohol wieder gefällte Substanz besaß noch die obige Formel; der vom siedendem Pyridin aber nicht gelöste Anteil, welcher cantharidenglänzend war, gehörte mit der Zusammensetzung  $C_{24}H_{14}N_4(C_7H_5O)_2O_2$  der B-Form an. Beim Sulfurieren wird die Benzoylgruppe abgespalten, und man erhält Pyrrolblau (B)-disulfosäure.

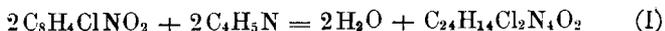
Das Dibenzoylpyrrolblau ist deshalb wichtig, weil es zeigt, daß der Farbstoffbildung die *ps*-Isatinform zugrunde liegt.

Tetrachlorpyrrolblau wurde aus Dichlorisatin (aus Tetrachlorindigo) nur qualitativ nach der Eisessigmethode dargestellt. Es fällt schön metallisch-krystallinisch aus und gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine rein blaue Sulfosäure.

Diese im experimentellen Teil zahlenmäßig belegten Tatsachen, sowie unsere weiteren Erfahrungen über diesen Gegenstand haben uns zu folgenden Schlüssen geführt. Von den Pyrrolblaus kommen zwei Farbstoffe (A und B), bisweilen gemeinsam, vor, deren Formeln sich durch ein Sauerstoffatom unterscheiden. Die sauerstoffärmere (B) Form hat die weitaus schöneren Eigenschaften; sie ist in Pyridin viel schwerer löslich und deshalb leichter zu reinigen; sie zeigt neben ihrer blauen Farbe schönen Metallglanz — bei Farbstoffen oft ein besonderes Kennzeichen der Reinheit —, während die A-Form ein amorphes, blaues, glanzloses Pulver darstellt. Das Verhältnis beider besteht wohl darin, daß ein Teil des Farbstoffs B sich bei der Darstellung, entsprechend der leichten Angreifbarkeit des Pyrrols, durch den Luftsauerstoff zu A oxydiert, der noch ein sehr ähnlicher blauer Farbstoff ist. Wir betrachten demnach A als den sekundären, in einzelnen Fällen vielleicht als den noch nicht ganz reinen Farbstoff. Je ungünstiger die Darstellung, je weniger rein das Pyrrol, um so leichter, ganz entsprechend der Angreifbarkeit des Pyrrols selbst, dürfte B in A übergehen. Wir sind ferner der Ansicht, daß beide Farbstoffe zwei Wasserstoffatome weniger enthalten, als Liebermann und Häse annahmen. Allerdings stimmen bei dieser Annahme unsere Analysen noch etwas weniger gut, als für die frühere Formel; die Differenz von zwei Wasserstoffatomen beträgt aber für diese hohen Formeln nicht mehr als 0.3% Wasserstoff, und mit Berücksichtigung des oben über die Analysen Gesagten, wird man hier exakte Wasserstoffzahlen im allgemeinen

<sup>1)</sup> Wir konnten mit dieser Verbindung auch das Dibenzoylindophenin darstellen (s. u.).

nicht erwarten dürfen. Dadurch würde sich die Bildungsgleichung der Verbindungen der B-Form so gestalten: z. B. für Dichlorpyrrolblau B:



und daraus die der A-Form entsprechende Gleichung z. B. für Dibrompyrrolblau nach:



Vergleicht man die Entstehungsgleichung der Pyrrolblaus (I) mit der der Indophenine<sup>1)</sup>, welche sich allgemein als nach



verlaufend erwiesen hat, so sieht man, daß beide Gleichungen auf dasselbe hinauskommen, nur daß wir aus bestimmten Gründen die Gleichung verdoppelt haben, und dies auch für die Indophenine vorschlagen möchten. Wir kommen daher zu dem Schluß, daß die Gruppen der Pyrrolblaus und der Indophenine denselben Bau besitzen.

Wie wir uns die Konstitution dieser Verbindungen vorstellen, werden wir weiter unten darlegen.

## II. Die Isatinpiperidinblau-Farbstoffe.

Über diese von Schotten entdeckte Farbstoffgruppe sind in der Abhandlung von Liebermann und Häse nur wenige kurze Bemerkungen gemacht worden. Schotten<sup>2)</sup> hat außer vom Isatin auch vom Monobromisatin das farblose Dipiperidid, sowie den zugehörigen Farbstoff beschrieben. Schottens Formeln der farblosen Dipiperidide konnten wir bestätigen, wir fanden auch die übrigen farblosen Dipiperidide, wo sie sich bildeten, nach demselben Schema zusammengesetzt. Für die beiden blauen Farbstoffe hat Schotten nur provisorische Formeln berechnet, denen er einen definitiven Wert nicht beilegt. Wir sind bei unserer eingehenderen Bearbeitung des Gegenstands aber doch zu dem Ergebnis gelangt, daß die von Schotten bevorzugte Formel des Isatinblaus,  $\text{C}_{21}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_2$ , der Schotten wegen seiner noch stark abweichenden Analysenzahlen nicht recht traut, richtig ist. Im Laufe der Arbeit konnten wir die Darstellungsmethoden der Zwischenprodukte und der Farbstoffe soweit verbessern, daß wir, wenn auch vielfach nicht zu idealen, so doch zu brauchbaren Zahlen gelangt sind (siehe unten).

Vom Dibromisatin konnte Schotten weder ein Dipiperid, noch einen blauen Farbstoff darstellen. Er erhielt statt dessen stets ein

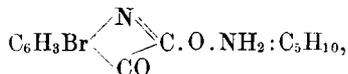
<sup>1)</sup> A. Baeyer und J. Lazarus, diese Berichte **18**, 2637 [1885] und Oster, diese Berichte **37**, 3348 [1904].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **24**, 1369 und 2604 [1891].

gelbes Monopiperid, welches nach dem Schema 1 Mol. Dibromisatin + 1 Mol. Piperidin ohne Wasseraustritt entsteht und das Schotten als Piperid der Dibromisatinsäure,  $C_6H_2Br_2 \left\langle \begin{array}{l} NH_2 \\ CO \cdot CO \cdot N C_3 H_{10} \end{array} \right\rangle$  formuliert. Auch wir konnten nur diese Verbindung, aus der sich kein Blau herstellen läßt, gewinnen. Weder vom Monobromisatin, noch vom Isatin konnten wir aber anfangs eine ähnliche Verbindung herstellen. Dagegen erhielt Hr. V. Antonioli, gelegentlich einer im diesseitigen Laboratorium ausgeführten Wiederholung der Schottenschen Arbeit, vom Monobromisatin an Stelle des weißen Dipiperids unerwarteterweise hauptsächlich ein dem Schottenschen Dibromisatinmonopiperid entsprechendes gelbes Monobromisatinmonopiperid. Auch dieses Monopiperid gibt kein Blau. Eine eingehende Untersuchung zeigte uns, daß die Ursache für die Bildung bald des einen, bald des anderen Piperids aus Monobromisatin wesentlich an den verschiedenen verwendeten Piperidinen, zugleich aber auch an Konzentrations- und sonstigen Reaktionsverhältnissen liegt. Die zu verschiedenen Zeiten aus der Kahlbaumschen Fabrik bezogenen Piperidine erwiesen sich unter sich wie mit solchen von E. Merck recht verschieden wirksam. Über die stete Unreinheit der käuflichen Piperidinsorten liegt übrigens eine ausführliche Untersuchung von Vorländer<sup>1)</sup> vor, deren Ergebnis wir durchaus bestätigen können. Wir stellten uns Piperidin auch nach Vorländer's Reinigungsverfahren über Nitrosopiperidin usw., sowie aus Piperin her. Obwohl Piperidin die in unsere Verbindungen eingehende Base ist, wirken offenbar die Nebenbasen auf die Richtung, in der die Reaktion verläuft. Endlich gelang es uns, auch vom Isatin selbst das Monopiperid zu fassen. Es zeigte sich dabei deutlich, daß auch die Isatine verschieden auf den Verlauf der Reaktion einwirken. Vom Dibromisatin über Monobrom- (bezw. Monochlor-)isatin zu Isatin fällt die Neigung zur Bildung des Monopiperids in großen Sprüngen ab, während die Neigung zur Bildung des Dipiperids in umgekehrter Richtung sprungweise sehr stark wächst, so daß das Dipiperid beim Isatin bei weitem das Haupt-, oft fast das ausschließliche Reaktionsprodukt ist, welches dagegen beim Dibromisatin anscheinend Null wird. Beim Monobrom- (und Monochlor-)isatin erhält man leicht beide Piperide; beim Isatin bildet sich das Monopiperid nur unter günstigen Bedingungen, entsteht stets nur in geringerer Menge und ist, da es als leichter löslich in den Mutterlaugen steckt, die leicht verharzen, oft schwer zu isolieren. Auch Mononitroisatin und Benzoylisatin geben nur Monopiperide. Die Monopiperide entstehen also dann, wenn die Säurenatur des Isatins durch eingefügte Halogene oder saure Gruppen ( $NO_2$ , Benzoyl) verstärkt ist.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **345**, 277 [1906].

Im übrigen gleichen sich alle sechs von uns dargestellten Monopiperide<sup>1)</sup> schon äußerlich so sehr, daß man sie sofort als derselben Klasse zugehörig erkennt. Sie sind in Alkohol leicht lösliche, in hübschen, meßbaren, honiggelben Prismen krystallisierende Verbindungen, welche nach dem gleichen Formelschema gebaut sind. Ob man ihnen im speziellen die von Schotten für das Dibromisatin-derivat gewählte obige Isatinsäurepiperidformel zuschreiben soll, oder sie vielleicht als Salze des normalen Isatins, z. B.



anzusehen hat, müssen wir dahingestellt sein lassen. Mit Säuren zerfallen diese Verbindungen zwar in der Kälte in ihre Komponenten (s. u.), für eigentliche Salze aber immerhin weitaus zu langsam, doch könnte dies auch im speziellen Charakter der Normalisatinsalze liegen. Auch in der Art und Bildung der Salze<sup>2)</sup> mit anorganischen Basen scheint eine ähnliche Stufenfolge von Isatin zum Dibromisatin zu bestehen, welche vielleicht andeutet, daß die substituierten Isatine tautomer zum Isatin selbst sind.

Im Gegensatz zu dem Monopiperidin bilden die Dipiperide sämtlich weiße, in Alkohol sehr schwer lösliche Blättchen, die alle nach dem Schema 1 Mol. des Isatins + 2 Mol. Piperidin — 1 Mol. Wasser gebaut sind. Sie ergeben bei der Einwirkung einiger wasserentziehender Mittel, z. B. Essigsäureanhydrid, unlösliche blaue Farbstoffe. Das in der Mitte zwischen der Mono- und Dipiperidform stehende Isatindipiperazid (s. u.) gab auf diesem Wege nur noch eine blaugrüne Farbreaktion, aus der die Reingewinnung des Farbstoffs bisher nicht gelang.

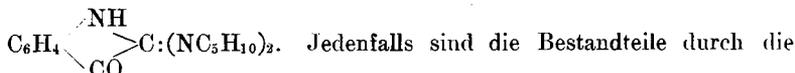
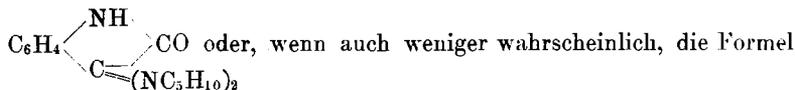
Die Dipiperide lassen sich auch durch Übergießen der Isatine mit wäßriger Piperidinlösung darstellen. Besser aber arbeitet man nach Schotten in alkoholischer Lösung im Wasserbade. Die Menge des Alkohols gibt Schotten allerdings nicht an, er spricht aber von alkoholischen Lösungen des Isatins bezw. Bromisatins, denen man das Piperidin zusetzt, wonach wir uns anfangs richteten. Die hierfür nötige Alkoholmenge ist aber ganz unnütz groß und stört die Reaktion; beim Piperidinzusatz gehen die Isatine so wie so auch mit sehr kleinen Mengen Alkohol sofort in Lösung. Mit diesen jetzt von uns benutzten sehr

<sup>1)</sup> Die Reaktion des Isatins und der substituierten Isatine auch gegen die einfacheren organischen Ammoniake ist bisher durchaus ungenügend bekannt. Auf meine Veranlassung ist daher Hr. Dipl.-Ing. Haslinger mit einer diesbezüglichen Untersuchung beschäftigt. C. L.

<sup>2)</sup> s. a. Baeyer und Ökonomides, diese Berichte **15**, 2098 [1882].

kleinen Mengen Alkohol vollzieht sich die Reaktion fast freiwillig — zur Vollendung wird noch  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  Stunde im Wasserbade erwärmt — in aller kürzester Zeit.

Die Dipiperide sind ebenso, wie die Monopiperide, lose Verbindungen, da sie durch kalte Mineralsäuren schnell zersetzt werden, und besitzen entweder die ihnen von Schotten zuerteilte Formulierung

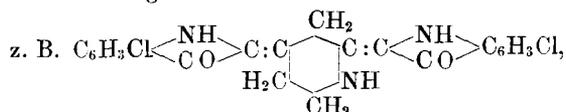


Stickstoffatome gebunden, wofür auch der Umstand spricht, daß die alkyltierten Piperidine, wie *N*-Amyl-, *N*-Formyl-, *N*-Benzoylpiperidin, solche Verbindungen nicht bilden. Allerdings wird aber auch die Reaktion durch Substituenten im Piperidinkern bereits gestört, so daß z. B. mit Coniin und Pipecolin keine entsprechenden Isatinderivate erhalten werden konnten. Gleich negativ verhielten sich auch Hygrin, Cuskygrin und Tetrahydrochinolin.

Die Isatinblau haben wir ursprünglich, da sie ähnlich wie Indigo unlöslich sind, nicht umlösen können; wir haben sie nur aus reinen Substanzen entstehen lassen und nach dem Auskochen mit verschiedenen Lösungsmitteln analysiert. Sehr schön bekommt man die Farbstoffe als kristallinisch metallglänzende Pulver, indem man die Dipiperide in siedendem Toluol mit Essigsäureanhydrid zusammenbringt und einige Zeit kocht. Zuletzt fanden wir eine schöne Reinigungsmethode von Isatinblau darin, daß sich der Farbstoff kalt in rauchender Salzsäure unverändert als Chlorhydrat löst. Er bleibt selbst bei einiger Verdünnung mit Wasser noch gelöst und gestattet dadurch Filtrieren durch ein gehärtetes Filter. Aus dem Filtrat fällt hierauf ein Teil der Substanz in hübschen, braunmetallglänzenden Nadeln des Chlorhydrats aus. Durch Zusammenbringen des abfiltrierten Chlorhydrats mit Ammoniak wird darauf der Farbstoff in Freiheit gesetzt. Der Rest des Farbstoffs kann aus den salzsauren Mutterlaugen nach dem Verdünnen mit Wasser direkt durch Ammoniak gefällt werden. Der über das kristallisierte Chlorhydrat gereinigte Farbstoff ist sehr rein. Leider lassen sich die halogensubstituierten Isatinblau nicht in gleicher Weise reinigen, da sie sich in rauchender Salzsäure nicht genügend lösen. Dieser Unterschied beruht offenbar darauf, daß der sehr schwache Basencharakter des Isatinblaus durch den Eintritt der Halogene fast ganz verloren geht in ähnlicher Weise, wie dies für das Anilin nach der Halogensubstitution der Fall und längst bekannt ist. Aus den Analysen der Isatinpiperidblau ergibt

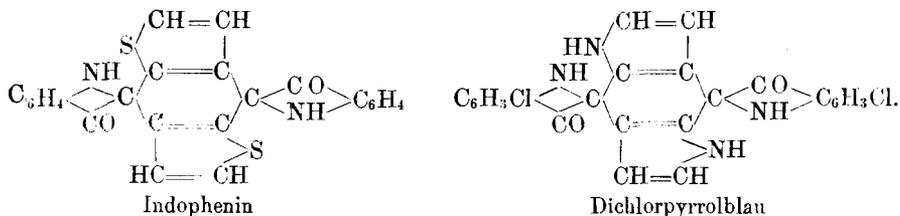
sich, daß sie so zusammengesetzt sind, daß auf 2 Mol. des Isatins 1 Mol. Piperidin unter Austritt von 2 Mol. Wasser kommt, oder daß aus 2 Mol. des betreffenden Dipiperids 3 Mol. Piperidin austreten.

Daß in den blauen Farbstoffen nur Kohlenstoffbindungen den Isatin- mit dem Piperidinrest vereinigen, ist zweifellos, entsprechend der sehr großen Beständigkeit dieser Farbstoffe gegen Säuren. Selbst Kochen mit rauchender Salzsäure vertragen sie, im Gegensatz zu der totalen Spaltung, welche die Ausgangsdipiperide und die Monopiperide der Isatine schon durch verdünnte kalte Säuren erleiden. Den Bau des Moleküls der Isatindipiperidblau stellen wir uns in der Art der folgenden Formulierung vor:



ohne übrigens in dieser Formel die speziellen Piperidinkohlenstoffe bezeichnen zu wollen, welche zur Bindung dienen, die auch jede andere der  $\text{CH}_2$ -Gruppen des Piperidins übernehmen könnte. Wir erreichen durch diese Formulierung, daß die beiden Isatinreste in genau der gleichen Weise durch eine Doppelbindung verknüpft sind wie im Indigo, nur daß diese Bindung, nicht wie dort, eine direkte ist, sondern hier den Weg über den Piperidinrest nimmt. Dadurch würde sich die Indigo-natur dieser Farbstoffklasse recht gut erklären.

Ähnlich, wenn auch vielleicht etwas weniger einwandfrei im Vergleich zur Indigostruktur, würde sich die Formulierung der Indophenine unter Zugrundelegung der Formeln mit 24 Kohlenstoffatomen gestalten, wenn man folgende Konstitution annimmt:



Hier würde zwar das in Betracht kommende Kohlenstoffatom des Isatins nicht mehr doppelt gegen einen Kohlenstoff, sondern einfach gegen zwei Kohlenstoffe gebunden sein, der Weg zu dem zweiten Isatinmolekül würde aber doch über doppelte Bindungen führen, oder anders ausgedrückt, die beiden fraglichen Isatinkohlenstoffe wären zugleich Parachinonkohlenstoffe des neugebildeten Sechsrings.

Diese Formulierungen besitzen den weiteren Vorzug, daß sie der blauen Farbe Rechnung tragen, welche die Indigoarten unserer An-

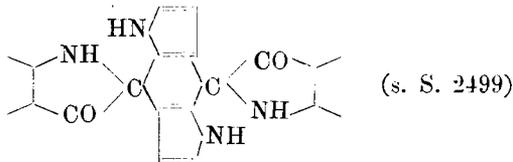
sicht nach gerade deshalb besitzen, weil sie Diindogenide sind, d. h. der Farbenton sich durch die zweimalige Wiederholung des roten Isatinrestes in ähnlicher Weise zum Blau vertieft, wie dies bei den Azofarbstoffen bekannt ist (z. B. Toluidin- gegen Tolidinfarben).

Direkte Molekularbestimmungen dieser Farbstoffe dürften sich, den Eigenschaften dieser Farbstoffe nach, auch nach den neueren von Beckmann für den Indigo angegebenen Methoden kaum ausführen lassen und ziemlich ergebnislos verlaufen.

## E x p e r i m e n t e l l e s.

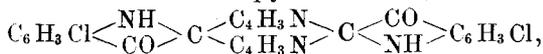
### I. Die Pyrrolblaugruppe.

Für die Darstellung des Pyrrolblaus sind wir im allgemeinen bei der von Liebermann und Häse (loc. cit., S. 2851) angegebenen Methode des Zusammenbringens der Komponenten in Eisessiglösung stehen geblieben. Für die schwerer löslichen substituierten Isatine fanden wir es zweckmäßig, die Eisessigmenge zur Lösung von 1 g Substanz um etwa  $\frac{1}{3}$  zu vermehren und die Menge der verdünnten Schwefelsäure um  $\frac{1}{3}$  des dort angegebenen Volums zu vermindern. Für die Reinigung ist es bisweilen angebracht, statt das trockne Pulver mit Pyridin auszukochen, den noch ungetrockneten Farbstoff auf dem Filter mit siedendem Pyridin wiederholt auszuspritzen. — Die allgemeine Formel der Pyrrolblau:



wird bei den einzelnen Verbindungen nur noch in abgekürzter Form gegeben werden.

#### Dichlor-pyrrolblau B,



aus Monochlorisatin. Dem Pyrrolblau ganz ähnliches, blaues, metallglänzendes, unlösliches Pulver.

0.1722 g Sbst.: 0.3894 g CO<sub>2</sub>, 0.0585 g H<sub>2</sub>O. — 0.1669 g Sbst.: 18.4 ccm N (21°, 755 mm). — 0.1533 g Sbst.: 0.0885 g AgCl. — 0.1610 g Sbst.: 0.0964 g AgCl.

C<sub>24</sub>H<sub>14</sub>Cl<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 62.48, H 3.06, N 12.36, Cl 15.38.

Gef. » 61.67, » 3.80, » 12.52, » 14.28, 14.81.

Das angewendete Monochlor-isatin war durch Einleiten von Chlor in in Wasser sehr fein verteiltes (aus isatinsaurem Alkali mit Salz-

säure gefälltes) Isatin bis zur Umwandlung der roten Isatinfarbe in eine gelbe dargestellt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol, wonach es bei 246° schmilzt, kann es ganz rein zur Verwendung.

( $\frac{1}{3}$  H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>NCl. Ber. C 52.89, H 2.20, Cl 19.53.

Gef. » 52.61, » 2.49, » 19.54.

Tetrachlor-pyrrolblau haben wir nur qualitativ aus Dichlorisatin (aus Dichlorindigo durch Oxydation mit Salpetersäure erhalten) dargestellt.

Dibrom-pyrrolblau A, C<sub>24</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>; aus reinem Monobromisatin (aus 4 g Isatin 400 ccm H<sub>2</sub>O, 5 g Brom unter Rühren und 20-stündigem Stehen dargestellt). Aus Alkohol, Schmp. 255°.

Ber. Br 35.37. Gef. Br 35.26, 35.28.)

0.1965 g Sbst.: 0.3648 g CO<sub>2</sub>, 0.0672 g H<sub>2</sub>O. — 0.1500 g Sbst.: 0.0987 g AgBr. — 0.1570 g Sbst.: 13.7 ccm N (19°, 752 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 50.88, H 2.47, N 9.89, Br 28.26.

Gef. » 50.63, » 3.70, » 9.90, » 28.00.

Die entsprechende Formel mit 1 Atom Sauerstoff weniger würde erfordern: C 52.36, H 2.54, N 10.18, Br 29.09.

Tetrabrom-pyrrolblau (aus Dibromisatin, das nach A. Baeyer und S. Ökonomides<sup>1)</sup> dargestellt war. Ber. Br 52.4. Gef. Br 52.2). Der Farbstoff bildet ein blaues, schwach metallglänzendes Pulver. Die Formel, ob A oder B, ist nicht ganz entschieden worden, die Kohlenstoffbestimmungen (s. a. Liebermann und Häse, loc. cit. 2852) weisen mehr auf B, die Brombestimmungen auf A hin. Der Zusammensetzungsunterschied beider Formeln liegt unterhalb 1%. Analysen verschiedener Darstellungen gaben:

0.1697 g Sbst.: 0.2499 g CO<sub>2</sub>, 0.0368 g H<sub>2</sub>O. — 0.1730 g Sbst.: 10.9 ccm N (22°, 760 mm). — 0.1537 g Sbst.: 0.1588 g AgBr. — 0.1690 g Sbst.: 0.1735 g AgBr. — 0.1395 g Sbst.: 0.1431 g AgBr.

C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> Ber. C 39.78, H 1.66, N 7.73, Br 44.19.

C<sub>24</sub>H<sub>12</sub>Br<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. » » 40.68, » 1.69, » 7.91, » 45.19.

Gef. » 40.16, 40.56, » 2.43, 2.69, » 7.20, » 43.97,

Gef. Br 43.70, 43.65.

Dinitro-pyrrolblau A, C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>. Der Farbstoff bildet sich leicht aus Mononitroisatin (gewonnen durch Nitrieren von Isatin in 10-fachem Gewicht von konzentrierter Schwefelsäure mit 1 Mol. KNO<sub>3</sub> in der Kälte. Aus Alkohol gelbe Nadelchen. Schmelzpunkt (u. Z.) 245°:

C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 49.97, H 2.10, N 14.60.

Gef. » 49.83, » 2.12, » 14.40, 14.60.)

<sup>1)</sup> Diese Berichte 15, 2098 [1882].

in der üblichen Weise und ist gut metallglänzend. Trotz der beiden Nitrogruppen ist es äußerst schwer, hauptsächlich erst im Sauerstoffstrom, verbrennlich. Die Stickstoffbestimmungen gaben, ehe wir diese Eigenschaften kannten, viel zu niedrige Werte. Die Zahlen wuchsen bei derselben Substanz mit der Dauer und der gesteigerten Heizwärme bei der Verbrennung; erst so wurden einigermaßen brauchbare Zahlen erhalten. Die folgenden halten wir für die richtigen.

0.2147 g Sbst.: 0.4566 g CO<sub>2</sub>, 0.0590 g H<sub>2</sub>O. — 0.1839 g Sbst.: 26 ccm N (22°, 758 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>14</sub>N<sub>6</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 57.83, H 2.81, N 16.86.  
Gef. » 58.00, » 3.07, » 16.06.

Acetyl-*ps*-isatin<sup>1)</sup> und Pyrrol gaben einen schönen, blauen, glänzenden Farbstoff, der nach Eigenschaften und Zusammensetzung Pyrrolblau B war, die Acetylgruppe war also in der Reaktion wieder abgespalten worden.

0.1450 g Sbst.: 0.3890 g CO<sub>2</sub>, 0.0682 g H<sub>2</sub>O — 0.1955 g Sbst.: 0.5252 g CO<sub>2</sub>, 0.0845 g H<sub>2</sub>O. — 0.2029 g Sbst.: 24 ccm N (24°, 770 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 73.47, H 4.08, N 14.33.  
Gef. » 73.17, 73.27, » 4.89, 4.85, » 13.79.

Dagegen lieferte Benzoyl-*ps*-isatin<sup>2)</sup> Dibenzoylpyrrolblau und zwar anscheinend in der B- wie A-Form, wovon wieder die B-Form die in heißem Pyridin schwer lösliche und metallisch glänzendere ist und A aus der Pyridinauskochung durch verdünnten Alkohol als blaues Pulver gefällt wird.

Dibenzoyl-pyrrolblau B, C<sub>24</sub>H<sub>14</sub>(C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub>.

0.2022 g Sbst.: 0.5678 g CO<sub>2</sub>, 0.0930 g H<sub>2</sub>O. — 0.1968 g Sbst.: 15.60 ccm N (21°, 758 mm).

C<sub>38</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 76.00, H 4.00, N 9.39.  
Gef. » 76.58, » 5.14, » 9.04.

<sup>1)</sup> Nach Suida, diese Berichte **11**, 585 [1878] dargestellt.

<sup>2)</sup> Durch Benzoylieren von Isatin in Pyridinlösung (15-faches vom Isatin) mit Benzoylchlorid bei -5° dargestellt. Nach Eintragen des 6-fachen Gewichts vom Isatin an Benzoylchlorid läßt man noch 1/2 Stunde in der Kältemischung, dann 1 Stunde im Eisschrank und fällt durch Eingießen in abgekühlte, verdünnte Schwefelsäure. Aus Benzol unter Ligroinzusatz umkrySTALLISIERT, bildet es hellgelbe Nadeln, die bei 206° schmelzen Ausbeute 65% vom Theoretischen. Ob diese Methode besser als die von Schotten (diese Berichte **24**, 774 [1891]) angegebene ist, wurde nicht festgestellt.

Dibenzoyl-pyrrolblau A,  $C_{24}H_{14}(C_7H_5O)_2N_4O_4$ .

0.2006 g Sbst.: 0.5441 g  $CO_2$ , 0.0855 g  $H_2O$ . — 0.1843 g Sbst.: 14.2 ccm N (18°, 762 mm).

$C_{38}H_{24}N_4O_5$ . Ber. C 74.02, H 3.89, N 9.09.  
Gef. » 73.97, » 4.76, » 8.95.

Die B-Verbindung löst sich in kalter konzentrierter Schwefelsäure mit blauer Farbe unverändert auf; durch Wasserezusatz läßt sie sich unverändert als violetter Niederschlag ausfällen. Läßt man aber die konzentrierte schwefelsaure Lösung 1—2 Stunden stehen, so enthält nun die blaue Lösung eine Sulfoäure. Daß es aber nicht die des Dibenzoylpyrrolblaus ist, sondern des entbenzoylierten Pyrrolblaus (B), geht daraus hervor, daß die in Wasser gegessene Lösung an Äther große Mengen Benzoesäure abgibt, die bei 2-stündigem Stehen des Farbstoffs mit konzentrierter Schwefelsäure bereits  $\frac{2}{3}$  der theoretischen Menge betragen. Daß Pyrrolblau-disulfosäure vorlag, zeigte auch die Kohlenstoffbestimmung der wie früher isolierten Substanz:

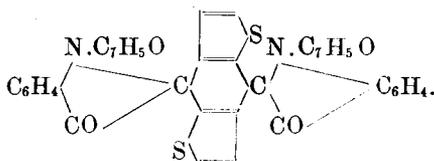
0.2175 g Sbst.: 0.4109 g  $CO_2$ .

$C_{24}H_{14}(SO_3H)_2N_4O_2$ . Ber. C 52.36. Gef. C 51.52,

während die benzoylierte Verbindung 59.84% Kohlenstoff erfordern würde.

Trotz dieses Verhaltens verträgt Benzoylisatin noch die Indopheninreaktion. Die Reaktion selbst erwähnt schon Schotten, sie hätte aber bei ihm auch von regeneriertem Isatin herrühren können. Da diese Verbindung für die Indophenine theoretisch wichtig ist, weil sie zeigt, daß auch in den Indopheninen die *ps*-Form des Isatins vorhanden ist, so wurde die Verbindung dargestellt und analysiert.

## Dibenzoylisatin-indophenin,

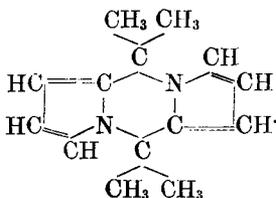


Schön blaues, unlösliches Pulver.

0.1702 g Sbst.: 0.4472 g  $CO_2$ , 0.0592 g  $H_2O$ . — 0.1975 g Sbst.: 7.4 ccm N (23°, 770 mm). — 0.1810 g Sbst.: 0.1381 g  $BaSO_4$ .

$C_{38}H_{22}N_2S_2O_4$ . Ber. C 71.92, H 3.47, N 4.45, S 10.09.  
Gef. » 71.66, » 3.40, » 4.28, » 10.49.

Mit Indol an Stelle von Pyrrol geben die Isatine kein Blau. Ebenso wenig mit Baeyers Acetonyl-pyrrol<sup>1)</sup>. Diese Verbindung, deren Zusammensetzung  $C_{14}H_{18}N_2$ <sup>2)</sup> ist, hat wohl die Konstitutionsformel



In beiden Fällen dürften es sterische Ursachen sein, welche hier das Zustandekommen von dem Pyrrolblau analogen Verbindungen verhindern.

## II. Die Gruppe des Isatinpiperidblaus.

Das Piperidin bildet mit dem Isatin und den substituierten Isatinen drei hier in Betracht kommende Arten von Verbindungen:

1. Die Isatinmonopiperide,
2. die Isatindipiperide,
3. die Isatindipiperidblau (Diätylpiperine).

Nur die beiden ersten Verbindungsklassen entstehen direkt, die dritte erfordert immer als Vorstufe die Verbindungsform 2, aus der sie durch wasserentziehende Mittel oder durch Erhitzen entsteht, und ohne die sie nicht darstellbar ist. Ob sich Mono- oder Dipiperid bildet, hängt in erster Linie und caeteris paribus von der Art des Isatins ab. Durch Schotten war bisher von jedem Isatin nur je eine Stufe, nämlich vom Isatin und Monobromisatin das Dipiperid, vom Dibromisatin das Monopiperid bekannt. Seitdem Antonioli auch vom Monobromisatin und wir vom Isatin das Monopiperid aufgefunden und auch das Chlorisatin auf seine Piperide untersucht haben, sind an drei Stellen beide Piperide bekannt. Vom Dibromisatin existiert auch jetzt nur das Monopiperid. Monopiperide allein haben wir noch vom Nitroisatin und vom Benzoylisatin dargestellt. Oft, vielleicht meist, entstehen beide Stufen neben einander, aber in sehr

<sup>1)</sup> Diese Berichte **19**, 2184 [1886]. Nach den daselbst angegebenen Mischungsverhältnissen (1 Teil Pyrrol: 10 Teile Aceton) erhält man die Verbindung nur in sehr geringer Ausbeute; offenbar ist hier versehentlich die Menge des Acetons zu hoch angegeben. Bei dem Verhältnis 1 Teil Pyrrol: 5 Teile Aceton entsteht die Verbindung sehr gut und reichlich.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **20**, 2451 [1887].

verschiedener Menge; während Isatin hauptsächlich das Di- und sehr wenig Monopiperid bildet, wächst das Verhältnis des Mono- zum Dipiperid mit dem Substitutionsgrad des Isatins. Übrigens lassen sich beide Formen sehr gut von einander unterscheiden und trennen. Die Dipiperide sind in Alkohol sehr schwer löslich und farblos und geben mit Essigsäureanhydrid blaue Farbstoffe, die Monopiperide sind schwach citronengelb, in Alkohol leicht löslich, krystallisieren in flächenreichen Krystallen und geben niemals ein Blau. In krystallisierten Gemischen von Mono- und Dipiperiden erkennt man mit der Lupe leicht beide Formen neben einander; die kompakten gelben Krystalle der Monopiperide lassen sich schon durch Schlämmen von den weißen Blättchen der Dipiperide teilweise trennen. Besser bewerkstelligt man die Trennung durch Herauslösen der gelben Krystalle mit kleinen Mengen kochenden Alkohols. Für die relativen Mengen, in denen die beiden Stufen neben einander entstehen, spielt aber c. p. weiter, wie wir schon in der Einleitung mitgeteilt haben, die Herkunft und Reinheit des Piperidins eine große Rolle.

Wir haben deshalb am Monobromisatin, welches am leichtesten beide Arten von Piperiden gibt, vergleichende Versuche über die relative Bildung angestellt. Dazu diente: 1. ein älteres Sammlungspräparat von Piperidin unbekannter Herkunft, 2. von uns aus Piperin dargestelltes Piperidin, 3. ein nach D. R.-P. 90 308 elektrolytisch dargestelltes Piperidin von E. Merck in Darmstadt, 4. ein Piperidin Kahlbaum §, 5. ein von der C. A. F. Kahlbaumschen Fabrik damals als »käufllich«, später als »synthetisch«<sup>1)</sup> bezeichnetes billigeres Präparat, 6. ein von uns nach Vorländer<sup>2)</sup> gereinigtes Piperidin »Kahlbaum synthetisch«. Hierbei gaben die besten und sehr große Ausbeuten an Dipiperid, dagegen nur kleine an Monopiperid die Piperidine 1—3; Piperidin 5 gab wesentlich Mono- mit wenig Dipiperid, während 4 die Stellung zwischen 3 und 5 einnahm. Nach der Reinigung durch Vorländers Verfahren gab das Kahlbaumsche synthetische Piperidin reichlich Dipiperid, aber daneben meist noch beträchtliche Mengen von Monopiperid. Da auch die Konzentration der Lösung und die Dauer des Erwärmens die Ausbeuten beträchtlich beeinflussen, sind auch diese in der folgenden Tabelle, welche ein Bild der relativen Mengenverhältnisse gibt, mit aufgenommen.

1) Gütiger Mitteilung der C. A. F. Kahlbaumschen Fabrik zufolge war das damalige Kahlbaumsche »synthetische« Piperidin elektrolytisch aus gewöhnlichem Pyridin, das mehr als doppelt so teure »Piperidin Kahlbaum §« aus »Pyridin Kahlbaum« durch Reduktion mit Natrium dargestellt. Zugleich teilt uns die Fabrik auch mit, daß sie neuerdings ein so verbessertes Reinigungsverfahren des käufllichen Piperidins gefunden habe und solches Piperidin in den Handel bringen würde, daß ihre früheren Marken keine Bedeutung mehr haben.

2) Ann. d. Chem. **345**, 277 [1906].

## Monobrom-isatin.

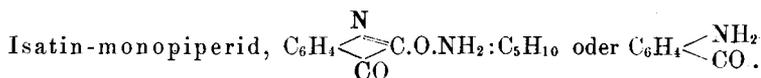
Herkunft des Piperidins	ccm Alkohol pro 1g Monobromisatin	Zeit des Kochens in Stunden	Relatives Verhältnis Dipiperid:Monopiperid
Sammlungspräparat, Herkunft unbekannt . .	30	1	4 : 1
dasselbe . . . . .	2.5	1/4	8 : 1
aus Piperin . . . . .	50	1	8 : 1
D. R.-P. 90 308 . . . . .	30	1	9 : 1
Kahlbaum § . . . . .	30	3/4	3 : 1
Kahlbaum »synthetisch«	30	1	1 : 4
Kahlbaum »synthetisch«, nach Vorländer gereinigt . . . . .	10	1/4	1 : 1
dasselbe . . . . .	2	1/2	5 : 1

Monobromisatin läßt sich daher bisweilen zur Erkennung eines gewissen Reinheitsgrades des Piperidins benutzen.

Zur Erzielung größerer Ausbeuten an Dipiperid haben wir nach diesen Erfahrungen stets sehr kleine Mengen Alkohol (auf 1 g des sehr fein gepulverten Isatins 2 ccm) angewendet. Beim nun folgenden Zusatz der 2 Mol. Piperidin geht alles unter Selbsterwärmung oder durch einmaliges Aufkochen in Lösung, um gleich darauf wieder zu erstarren, worauf noch etwa 1/4—1/2 Stunde unter zeitweiligem Erwärmen im Wasserbade gerührt wird.

Bessere Ausbeuten an Monopiperid durch Anwendung nur eines Moleküls Piperidin zu erhalten, gelang nicht; die Reaktion verläuft ganz wie bei 2 Mol. Piperidin, nur daß ein Teil des Isatins unangegriffen bleibt.

## 1. Die Monopiperide.



$\text{CO} \cdot \text{NC}_5\text{H}_{10}$ . Von allen Monopiperiden entsteht diese Verbindung in relativ geringster Menge und ist am schwersten rein darzustellen. Man arbeitet am besten mit Kahlbaums »Piperidin synthetisch« und viel, ca. 60 ccm, Alkohol auf je 1 g Isatin. Man kocht 3—4 Stunden am aufrechten Kühler, destilliert schnell die Hälfte bis zwei Drittel des Alkohols ab und filtriert vom ausgeschiedenen weißen Dipiperid. Man stumpft hierauf den Hauptteil des überschüssigen Piperidins mit Eisessig ab, aber so daß die Reaktion noch kräftig alkalisch bleibt, und

überläßt nun 24 Stunden sich selbst oder langsamer freiwilliger Verdunstung, möglichst unter Einsäen einiger vorrätiger Monopiperidkrystalle. Das nun zum Teil auskrystallisierte gelbe Monopiperid filtriert man ab, destilliert aus dem Filtrat von neuem die Hälfte des Alkohols schnell fort, setzt zur erkalteten Lösung wieder einige Monopiperidkrystalle und erhält so nach mehrtägigem Stehen eine zweite Krystallisation von Monopiperid. Die Mutterlaugen darf man nun nicht weiter durch Wärme konzentrieren, weil sie sonst zu zähen, braunen Massen verschmieren. Man fällt vielmehr aus ihnen durch viel absoluten Äther die braunen Schmierer aus, dampft das ätherische Filtrat in Glasschalen auf dem Wasserbad zur Trockne und nimmt den zähflüssigen, bernsteingelben Rückstand mit sehr wenig Alkohol auf; durch Krystallanregung erhält man so neue Anschüsse. Einmal erhielten wir aus 3 g Isatin ca. 1.7 g Isatinmonopiperid. In den übrigen Fällen waren die Ausbeuten an Monopiperid stets weitaus geringer, namentlich aber aus den oben angeführten Ursachen unter anderen Versuchsbedingungen, wo dann die Menge des Dipiperids bedeutend überwog und der Betrag an Monopiperid auf 20, 10, ja 5 % des gleichzeitig gebildeten Dipiperids sank. Während die obigen Mutterlaugen sehr leicht verharzen, erhält man das Isatinmonopiperid, wenn erst einmal auskrystallisiert, sehr leicht und schön aus Alkohol in gelben Säulchen, die beim Lösen und Erwärmen mit Essigsäureanhydrid keine Farbenreaktion geben. Es schmilzt bei 135° ohne Blaufärbung.

0.1856 g Sbst.: 0.4611 g CO<sub>2</sub>, 0.1209 g H<sub>2</sub>O. — 0.1828 g Sbst.: 18.8 ccm N (19.5°, 772 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 67.23, H 6.89, N 12.07.

Gef. » 67.77, » 7.29, » 12.04.

Hrn. Privatdozent Dr. A. Fock sind wir für die Messung der Krystalle zu Dank verpflichtet. Derselbe teilt uns darüber folgendes mit:

Isatin-monopiperidid.

Monoklin. a:b:c = 1.1027:1:0.5044.

$\beta = 93^\circ 51'$ .

Beobachtete Formen: m = {110}, s = {101}, r = {101}, p = {111} und b = {010}.

Die gelblich gefärbten, starglänzenden Krystalle sind meist kurz prismatisch nach der Vertikalachse und bis zu 3 mm groß; die größeren Individuen enthalten aber Hohlräume und zeigen demgemäß ein loses Gefüge. Von den Endformen herrschen s {101} und r {101} regelmäßig vor, während p {111} zurücktritt oder ganz fehlt. Das Pinakoid b {010} wurde nur an einzelnen Krystallen in minimaler Ausdehnung beobachtet.

	Beobachtet	Berechnet
m:m = (110):(110)	= 84° 32'	—
m:r = ( $\bar{1}$ 10):( $\bar{1}$ 01)	= 75° 49'	—
s:r = (101):( $\bar{1}$ 01)	= 49° 6'	—
m:s = (110):(101)	= 71° 44'	71° 46'
p:p = (111):( $\bar{1}\bar{1}\bar{1}$ )	= 48° 7'	48° 7'
p:m = (111):(110)	= 54° 5'	54° 1'
p:m = (111):( $\bar{1}\bar{1}$ 0)	= 89° 3'	89° 51,3'

Spaltbarkeit deutlich nach m {110}.

Ebene der optischen Achsen senkrecht zur Symmetrieebene.

Durch m {110} tritt eine Achse am Rande des Gesichtsfeldes in diagonalen Richtung zu den Kanten aus und läßt eine ungewöhnlich starke Dispersion erkennen.

Stark verdünnte Säuren lassen das Monopiperid längere Zeit unverändert, stärkere Mineralsäuren spalten es, wie auch die übrigen Mono- und Dipiperide — nicht die Farbstoffe —, schon in der Kälte allmählich in die Komponenten. Mit rauchender Salzsäure — Durchfeuchten und 24-stündiges Stehen, dann Verdünnen und Abfiltrieren des gebildeten Isatins — läßt sich der Versuch quantitativ durchführen.

Ber. Isatin 63.3, Piperidin (als Salzsäure-Salz gewogen) 36.7.

Gef. » 63.7, » ( » » » ) 36.1.

Monobromisatin-monopiperidid,  $C_8H_4BrNO_2 \cdot C_5H_{11}N$ .

Antonoli erhielt aus 5.6 g Monobromsatin, 4.2 g Piperidin (Kahlbaum »synthetisch«) 250 cem Alkohol bei 1-stündigem Kochen neben 1.2 g Bromisatinpiperid 3.2 g Bromisatinmonopiperid, im günstigsten Fall erhielten wir sogar auf 1 Teil des Di- 4 Teile des Monopiperids. Im allgemeinen waren aber die Verhältnisse für das Monopiperid viel ungünstiger (s. a. oben). Äußerlich gleicht die gebromte Verbindung ganz der obigen bromfreien. Gelbliche Säulchen, die bei 208° farblos schmelzen und kein Blau geben.

0.1985 g Sbst.: 0.3655 g  $CO_2$ , 0.0948 g  $H_2O$ . — 0.1931 g Sbst.: 15.1 cem N (19°, 759 mm). — 0.2441 g Sbst.: 0.1455 g AgBr. — 0.2063 g Sbst.: 0.1258 g AgBr.

$C_{13}H_{15}N_2BrO_2$ . Ber. C 50.10, H 4.80, N 9.00, Br 25.72.

Gef. » 50.22, » 5.35, » 8.98, » 25.37, 25.92.

Die quantitative Spaltung ergab:

Ber. Monobromisatin 72.67, Piperidin 27.33.

Gef. » 71.86, » 27.33.

Das Monopiperid läßt sich durch Kochen mit alkoholischem Piperidin nicht in das Dipiperidid überführen. Hieraus geht hervor, daß

die Monopiperide nicht gewöhnliche Salze des Isatins sein können. Auch gegen Säuren sind sie keineswegs unbeständiger als die Dipiperide.

**Dibromisatin-monopiperid.** Diese Verbindung ist bereits von Schotten genau beschrieben und analysiert worden. Sie gleicht in jeder Hinsicht den vorbeschriebenen. Schmp. 152°. Hr. Dr. Fock hat die von uns dargestellten gelben Krystalle mit folgenden Resultaten gemessen.

**Dibromisatin-monopiperidid.**

Monoklin.  $a:b:c = 1.2349:1:0.7575$ .

$\beta = 99^\circ 2'$ .

Beobachtete Formen:  $m = \{110\}$ ,  $q = \{011\}$ ,  $a = \{100\}$ ,  $b = \{010\}$  und  $r = \{101\}$ .

Die glänzenden aber vielfach von Hohlräumen durchsetzten und gelblich gefärbten Krystalle sind prismatisch nach der Vertikalachse und bis 4 mm lang und 2 mm dick. Von den Flächen der Prismenzone herrschen diejenigen des Prismas  $m \{110\}$  regelmäßig vor, während die Pinakoide  $a \{100\}$  und  $b \{010\}$  mehr zurücktreten oder ganz fehlen. Als Endflächen erscheinen für gewöhnlich nur diejenigen des Domas  $q \{011\}$ , nicht selten findet sich daneben auch das Hemidoma  $r \{101\}$ .

	Beobachtet	Berechnet
$m:m = (110):(\bar{1}10) =$	$78^\circ 42'$	—
$q:q = (011):(0\bar{1}1) =$	$73^\circ 36'$	—
$q:m = (011):(110) =$	$57^\circ 7'$	—
$q:m = (011):(\bar{1}10) =$	$67^\circ 32'$	$67^\circ 27'$
$a:r = (\bar{1}00):(\bar{1}01) =$	$65^\circ 13'$	$65^\circ 12'$
$m:r = (\bar{1}10):(\bar{1}01) =$	$74^\circ 34'$	$74^\circ 34\frac{1}{2}'$

Spaltbarkeit nicht beobachtet.

**Monochlorisatin-monopiperid**,  $C_8H_4ClNO_2 \cdot C_5H_{11}N$ .

Aus 3 g Chlorisatin, 3.2 g Piperidin und 20 ccm Alkohol, die  $\frac{1}{4}$  Stunde im Wasserbade gut durchgerührt waren, wurden neben 1.6 g Dipiperid 0.8 g Monopiperid erhalten. Das Monopiperid glich ganz den vorhergehenden. Schmp. 185°.

0.1552 g Sbst.: 0.3322 g  $CO_2$ , 0.0837 g  $H_2O$ . — 0.1346 g Sbst.: 0.0711 g AgCl.

$C_{13}H_{15}ClN_2O_2$ . Ber. C 58.53, H 5.63, Cl 13.03.

Gef. » 58.37, » 5.99, » 13.06.

**Nitroisatin-monopiperid**,  $C_8H_4(NO_2)NO_2 \cdot C_5H_{11}N$ .

Die alkoholische Lösung von Nitroisatin (1 Mol.) und Piperidin (2 Mol.) schied bei 1-stündigem Kochen nichts ab; erst nächsten Tags waren Blättchen von schwach hellgelber Farbe auskrystallisiert, die offenbar kein Dipiperid waren, da sie mit Essigsäureanhydrid höch-

stens Spuren einer bläulichen Färbung gaben. Wie die Analysen zeigen, ist die Verbindung das Monopiperid. Sie schmilzt fast farblos bei 198°.

0.1550 g Sbst.: 0.3244 g CO<sub>2</sub>, 0.0744 g H<sub>2</sub>O. — 0.1303 g Sbst.: 17.3 ccm N (22°, 750 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 56.32, H 6.42, N 15.16.

Gef. » 57.08, » 5.40, » 14.84.

Benzoylisatin-monopiperid, C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>(N.C<sub>7</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>2</sub>.C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>N.

Benzoylisatin (1 g), in 2 ccm Alkohol suspendiert, löst sich auf Zusatz von 2 Mol. Piperidin unter starker Wärmeentwicklung auf. Auch bei weiterem Erwärmen findet keine Ausscheidung statt. Wasserzusatz fällt die Substanz in farblosen Flocken, die, aus hochsiedendem Ligroin umkristallisiert, bei 138—140° schmelzende Blättchen bilden, die in reinem Zustand keine Spur von Blaubildung zeigen. Schwache Blaubildung beim Schmelzen, die bei der Rohsubstanz zuweilen in geringem Maße beobachtet wird, rührt wohl von spurenweiser Entbenzoylierung des Benzoylisatins und davon herrührender Bildung von Spuren Isatinblau her. Obiges Verfahren gibt lediglich das Monopiperid des Benzoylisatins und zwar in sehr guter Ausbeute (88 % vom Theoretischen).

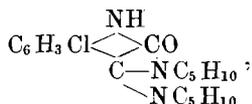
0.2312 g Sbst.: 0.6086 g CO<sub>2</sub>, 0.1211 g H<sub>2</sub>O. — 0.2072 g Sbst.: 0.5430 g CO<sub>2</sub>, 0.0980 g H<sub>2</sub>O. — 0.1715 g Sbst.: 12.7 ccm N (19°, 771 mm). — 0.1815 g Sbst.: 13.0 ccm N (21°, 761 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 71.43, H 5.95, N 8.33.

Gef. » 71.79, 71.48, » 5.87, 5.29, » 8.68, 8.20.

## 2. Die Isatindipiperide.

Zu dem von Schotten schon genügend beschriebenen Isatin- und Monobromisatindipiperid haben wir noch das Monochlorisatindipiperid:



in der geschilderten Weise dargestellt. 2 g Chlorisatin in 10 ccm Alkohol und 2 g Piperidin (älteres Sammlungspräparat) gaben 2.8 g Dipiperid = 74 % der theoretischen Ausbeute. In Alkohol schwer lösliche, weiße Blättchen, die beim höheren Erhitzen tiefblau werden und mit Essigsäureanhydrid sofort ein schönes Blau bilden.

0.1821 g Sbst.: 0.4269 g CO<sub>2</sub>, 0.1204 g H<sub>2</sub>O. — 0.1565 g Sbst.: 0.0701 g AgCl.

C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>N<sub>3</sub>ClO. Ber. C 64.73, H 7.27, Cl 10.63.

Gef. » 63.94, » 7.40, » 11.07.

Eine große Zahl von Versuchen haben wir angestellt, um das Piperidin in der vorstehenden Verbindungsform des Isatins durch ähnliche Basen zu ersetzen, namentlich um so die Gruppe der aus der Dipiperidinform entstehenden Farbstoffe zu erweitern und so besseren Einblick in diese Farbstoffbase zu bekommen. Aber diese Versuche sind fast alle gescheitert.

Dies fiel uns zuerst sehr auf, ist aber aus der Konstitution dieser Farbstoffe jetzt durchaus erklärlich, denn die von uns zuerst in Betracht gezogenen *N*-Piperidine (Piperin, *N*-Formyl-, *N*-Benzoyl-, *N*-Amyl-, *N*-Isobutylpiperidin, Mono- und Dinitrophenylpiperidin<sup>1)</sup>,  $C_6H_5(NO_2)_2.NC_5H_{10}$ , Nitrosopiperidin) können darum nicht reagieren, weil die Dipiperide obiger Konstitution freien Imidwasserstoff erfordern; bei den Homologen (z. B. dem Coniin), dem Pipecolin und dem Kopellidin liegt wahrscheinlich für die Dipiperide eine sterische Behinderung und die größere Neigung nach der Richtung der Monopiperidbildung vor; für die Farbstoffbildung dürfte aber auch hier, selbst wenn die Dipiperide erhältlich wären, gemäß der Konstitution dieser Farbstoffe die besetzte  $\alpha$ -Stellung einen negativen Verlauf herbeiführen. Pyrrolidin verhält sich nach unseren Versuchen jedenfalls ganz verschieden vom Piperidin, um so mehr waren Hygrin und Cuskygrin als substituierte *N*-Methylpyrrolidine unwirksam. Die einzige ähnliche Base, welche sich noch in diese Isatinpiperidreihe einzufügen scheint, obwohl sie sich weder in der Formel, noch in den Eigenschaften völlig analog verhält, ist das Piperazin. Wir wollen daher die betreffende Verbindung hier anführen.

Isatin-piperazid,  $C_{24}H_{23}N_6O_3$ . Entsteht beim Kochen von Isatin mit 1 oder 2 Mol. Piperazin in alkoholischer Lösung (15—20 ccm Alkohol pro 1 g Isatin). Zuerst geht alles in Lösung; während des Kochens scheidet sich bald unter heftigem Stoßen ein gelblichweißer Niederschlag der neuen Verbindung ab. Die Verbindung ist in Wasser, Äther, Chloroform und Benzol unlöslich, sehr schwer löslich in Alkohol und wurde durch Auskochen mit letzterem gereinigt. Beim Erhitzen färbt sie sich von 160° ab dunkel und zersetzt sich gegen 196°. Zu verschiedenen Zeiten dargestellte Präparate gaben dieselben Analysenzahlen, so daß hier offenbar eine bestimmte Verbindung vorliegt.

0.2022 g Sbst.: 0.4779 g  $CO_2$ , 0.1243 g  $H_2O$ . — 0.1970 g Sbst.: 0.4681 g  $CO_2$ , 0.1166 g  $H_2O$ . — 0.2080 g Sbst.: 0.4945  $CO_2$ , 0.1135 g  $H_2O$ . — 0.2062 g Sbst.: 0.4887 g  $CO_2$ , 0.1144 g  $H_2O$ . — 0.1802 g Sbst.: 28.0 ccm N (19°,

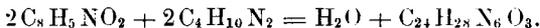
<sup>1)</sup> Für Präparate dieser beiden schönen Verbindungen sind wir Hrn. Priv.-Doz. Dr. L. Spiegel zu bestem Dank verpflichtet.

768 mm). — 0.1817 g Sbst.: 28.0 ccm N (18°, 772 mm). — 0.1733 g Sbst.: 28.5 ccm N (21°, 765 mm).

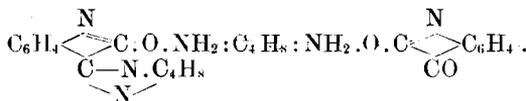
$C_{24}H_{28}N_6O_3$ . Ber. C 64.29, H 6.25, N 18.75

Gef. C 64.56, 64.80, 64.84, 64.64, H 6.88, 6.45, 6.11, 6.21, N 18.07, 18.16, 18.94.

Diese Substanz scheint daher nach folgender etwas komplizierten Gleichung entstanden zu sein:



Vielleicht kann man sich die Verbindung als folgende Zwischenstufe zwischen Mono- und Dipiperiden vorstellen:



Dementsprechend zeigt die genügend gereinigte Verbindung auch beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid (am besten unter geringem Alkoholzusatz) eine starke, blaugrüne Färbung, aus der sich auch etwas blauer Farbstoff isolieren ließ. Die Farbstoffbildung ist aber doch von der der Isatindipiperide insofern ganz verschieden, als sie bei diesen sehr reichliche, beim Piperazid fast nur Spuren von Farbstoff lieferte, dessen Weiteruntersuchung daher unterbleiben mußte.

#### Dibromisatin-piperazid,



Dibromisatin gibt mit Piperazin statt der weißen eine gelbe, schwer lösliche Verbindung, welche durch stark verdünnte Säuren in der Kälte nicht alsbald verändert wird, also kein Salz ist, durch kalte, konzentrierte Salzsäure aber in derselben Art, wie die obigen Piperide, allmählich in die Komponenten zerlegt wird. Sie gibt mit Essigsäureanhydrid keine Blaufärbung. Sie zersetzt sich bei 245°. Mit Ausnahme der schwereren Löslichkeit und des hohen Schmelzpunktes gleicht sie daher den Monopiperiden. In der Tat gehört sie auch in diese Klasse, nur daß das Piperazin wegen seiner zwei Imidgruppen nicht mehr mit 1, sondern mit 2 Mol. Isatin reagiert. Seine Formel wird demnach die obige oder auch die folgende:



#### Bis-dibromisatinsäure-piperazid.

0.1735 g Sbst.: 0.2240 g  $CO_2$ , 0.0467 g  $H_2O$ . — 0.1389 g Sbst.: 0.1492 g AgBr. — 0.1744 g Sbst.: 11.65 ccm N (18°, 779 mm).

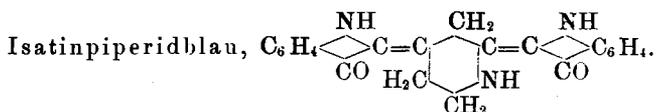
$C_{20}H_{16}Br_4N_4O_4$ . Ber. C 34.55, H 2.29, N 8.04, Br 45.97.

Gef. » 35.22, » 3.01, » 7.95, » 45.71.

## 3) Die Isatinpiperidinblau.

Anfangs stellten wir die Isatinblau ähnlich wie Schotten dar, indem wir eine Mischung von 1 g des Dipiperidids mit 5 g Essigsäureanhydrid eine Minute lang in ein auf 120° gestelltes Glycerinbad tauchten. Die Farbstoffbildung ist hiernach im wesentlichen beendet; durch beträchtlich verlängerte Einwirkung des Essigsäureanhydrids leidet der Farbstoff. Durch Zusatz von 10 ccm Alkohol zerstört man das Anhydrid über Nacht in der Kälte. Da der Farbstoff fast unlöslich ist, so wird er zur Reinigung mehrmals mit Alkohol ausgekocht, dann mit Äther gewaschen, wodurch man ihn gleich gut trocken erhält. Weit schöner wird der Farbstoff, wenn man das Dipiperid (3 g) in 50—60 ccm Toluol suspendiert und in die am aufsteigenden Kühler siedende Flüssigkeit 2 g Essigsäureanhydrid gibt. Nach  $\frac{1}{4}$ -stündigem Sieden setzt man von neuem 2 g Essigsäureanhydrid zu und beendet den Versuch nach einer weiteren Viertelstunde. Der Farbstoff erscheint so sehr schön kupferglänzend. Er wird noch weiter mit Alkohol und Äther wie oben behandelt. 3 g Bromisatindipiperid lieferten so etwa 1.3 g Farbstoff.

Da sich aus 2 Mol. des Dipiperids, wie schon Schotten annimmt, 3 Mol. Piperidin abspalten, so entspricht dies etwa 65—70 % vom Theoretischen. Beim Isatinblau selbst betrug die Ausbeute sogar bis 85 %. Für das Isatinblau selbst fanden wir noch eine gute Reinigungsmethode, welche auch gestattet, den Farbstoff umzulösen. Isatinblau löst sich nämlich kalt in rauchender Salzsäure auf. 2 g Isatinblau wurden in 120 ccm rauchender Salzsäure gelöst, mit 100 ccm Wasser versetzt, schnell durch ein gutlaufendes, gehärtetes Filter filtriert und mit 40 ccm Wasser nachgewaschen. Das Filtrat erstarrt nun alsbald zu einem Brei brauner, metallglänzender Nadeln des salzsauren Salzes (1.8 g). Nach dem Abfiltrieren wurde zur Gewinnung des Farbstoffs das salzsaure Salz in Alkohol suspendiert und mit etwas Ammoniak in schönen, blauen Flocken gefällt. Den im salzsauren Filtrat gebliebenen Farbstoff gewinnt man desgleichen durch Ammoniakfällung. Zwischen beiden so erhaltenen Farbstofffraktionen konnte ein Unterschied nicht wahrgenommen werden. Das Isatinblau ist danach als einheitliche Verbindung bewiesen. Leider läßt sich diese schöne Methode auf die halogenierten Isatinblau nicht anwenden, da sie in rauchender Salzsäure nicht genügend löslich sind. Die Isatinblau sind schön blaue, indigoähnliche Pulver von schönem, rotkupfrigem Metallglanz. Kristallisiert, wie Schotten annimmt, sind sie wohl nicht. Schottens »flache Prismen« dürften von den Wandungen abgesprungene, glänzende Flitter der Substanz gewesen sein.



Für die schon von Schotten vermutete Formel  $C_{21}H_{17}N_3O_2$  stimmen unsere Analysen, die aus Substanzen der verschiedenen Reinigungsmethoden erhalten worden sind, noch besser als Schottens Zahlen <sup>1)</sup> überein.

0.1717 g Sbst.: 0.4785 g  $CO_2$ , 0.0935 g  $H_2O$ . — 0.1695 g Sbst.: 0.4515 g  $CO_2$ , 0.0840 g  $H_2O$ . — 0.1635 g Sbst.: 16.8 ccm N (18°, 760 mm). — 0.1897 g Sbst.: 19.0 ccm N (23°, 769 mm). — 0.1627 g Sbst.: 16.7 ccm N (21°, 772 mm).

$C_{21}H_{17}N_3O_2$ . Ber. C 73.47, H 4.96, N 12.24.

Gef. » 73.67, 72.65, » 5.89, 5.54, » 12.01, 11.40, 11.94.

Mit Traubenzucker, Alkohol und etwas Alkali erhält man vom Isatinblau eine gute Küpe.

Isatinblau gibt, mit konzentrierter Schwefelsäure kalt übergossen, eine schwachrote Lösung, welche die Sulfosäure des Blaus enthält. Wegen ihrer geringen Beständigkeit wurde dieselbe aber nicht weiter untersucht.

Salzsaures Isatinpiperidblau,  $C_{21}H_{17}N_3O_2 \cdot HCl$ .

0.1832 g Sbst.: 0.0668 g AgCl.

$C_{21}H_{18}N_3O_2Cl$ . Ber. Cl 9.34. Gef. Cl 9.02.

Die rote Lösung des Isatinblaus in rauchender Salzsäure läßt sich mit Wasser stark verdünnen, ohne daß der Farbstoff gefällt wird. Auffallenderweise färbt diese Lösung ungebeizten Kattun schwach indigoblau. Die Erklärung liegt wohl darin, daß die Oberflächenanziehung der Faser den Farbstoff aus seinem dem Dissoziationspunkt nahen, in Lösung befindlichen Chlorhydrat ausscheidet und auf sich niederschlägt. Die hier auftretende indigoähnliche Färbeeigenschaft der Isatinblauklasse ist nicht ohne Interesse.

Dibromisatinpiperidblau,  $C_{21}H_{15}Br_2N_3O_2$ .

0.1610 g Sbst.: 0.2995 g  $CO_2$ , 0.0570 g  $H_2O$ . — \*0.1872 g Sbst.: 0.3422 g  $CO_2$ , 0.0575 g  $H_2O$ . — 0.1410 g Sbst.: 0.1015 g AgBr. — 0.2140 g Sbst.: 0.1550 g AgBr. — \*0.1690 g Sbst.: 0.1210 g AgBr. — 0.1540 g Sbst.: 0.1117 g AgBr.

$C_{21}H_{15}Br_2N_3O_2$ .

\*) Die mit Sternchen versehenen Analysen rühren von Hrn. Antonioli her.

<sup>1)</sup> Schotten fand im Durchschnitt seiner Analysen C 72.15, H 5.25 N 11.73.

Ber. C 50.30, H 2.99, N 8.39, Br 31.93.  
 Gef. » 50.73, 49.86, » 3.96, 3.34, » 8.15, » 30.63, 30.82, 30.44, 30.87.

Immer ist noch der Bromgehalt etwas zu niedrig gefunden worden; doch stimmen die Zahlen hier beträchtlich besser als die von Schotten, welcher fand C 48.8, H 3.7, Br 29.6, N 7.7.

Dichlorisatinpiperidblau,  $C_{21}H_{15}Cl_2N_3O_2$ .

0.1823 g Sbst.: 0.4106 g  $CO_2$ , 0.0645 g  $H_2O$ , — 0.1517 g Sbst.: 0.1035 g AgCl. — 0.1480 g Sbst.: 12.4 ccm N ( $21^\circ$ , 770 mm).

$C_{21}H_{15}Cl_2N_3O_2$ . Ber. C 61.16, H 3.64, Cl 17.21, N 10.19.  
 Gef. » 61.39, » 3.95, » 16.87, » 9.76.

Beim Erwärmen mit 20 % Anhydrid enthaltender Schwefelsäure im Wasserbade erhält man unter Bildung einer Sulfosäure eine rote Lösung.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

### 342. Fritz Ullmann und Rudolf Maag: Über *N*-Phenylacridiniumverbindungen.

[Mitteilung aus d. Techn.-chem. Inst. der Kgl. Techn. Hochschule zu Berlin.]  
 (Eingegangen am 8. Mai 1907; vorgetragen in der Sitzung am 25. Februar von Hrn. F. Ullmann.)

*N*-Alkylacridiniumverbindungen bilden sich, wie dies zuerst C. Graebe und H. Caro<sup>1)</sup> gezeigt haben, durch Einwirkung von Halogenalkylen auf Acridin. Die entsprechenden *N*-Phenylacridiniumverbindungen lassen sich aber auf ähnliche Weise nicht gewinnen. Auch andere Methoden führten bisher nicht zum Ziel.

So versuchten F. Ullmann und E. Naef<sup>2)</sup> durch Einwirkung von salzsaurem *p*-Toluidin auf Dioxydinaphthylmethan zum *N*-Tolyldihydrodinaphthacridin zu gelangen. Es fand jedoch eine Abspaltung von  $\beta$ -Naphthol statt unter gleichzeitiger Bildung von Methylhydro-naphthacridin.

Auch bei der Einwirkung von Chlorhydraten aromatischer Amine auf Derivate des *o*-Diaminodiphenylmethans durfte die Bildung von *N*-Phenylacridinverbindungen erwartet werden. Aber auch hierbei spaltete sich aus dem Methanderivat ein Amin ab, und der Rest trat mit dem salzsauren Salz der Base zu einem Acridinderivat zusammen.

Da die soeben geschilderten Reaktionen bei verhältnismäßig hoher Temperatur vor sich gehen, so versuchte C. Baezner<sup>3)</sup> auf Veran-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **158**, 265 [1871].    <sup>2)</sup> Diese Berichte **33**, 905 [1900].

<sup>3)</sup> F. Ullmann, diese Berichte **36**, 1018 [1903].