

würde¹⁾. Wir gedenken, demnächst auf diese Fragen²⁾ zurückzukommen, da es inzwischen geglückt ist, den Mechanismus der Autoracemisation von optisch-aktiven Ammoniumsalzen aufzuklären, wobei sich noch einige neue interessante Perspektiven ergeben haben, namentlich im Hinblick auf die Existenz von Antikatalysatoren für die Racemisations- bzw. Dissoziationsvorgänge in Chloroform- und Bromoformlösung.

Tübingen, im März 1908.

194. P. Friedlaender: Über das Verhalten von indigoiden Farbstoffen und Indigo gegen Alkalien.

[Vorläufige Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium des Technologischen Gewerbemuseums zu Wien.]

(Eingegangen am 25. März 1908.)

Durch die schönen Untersuchungen von A. Binz ist es bekannt, daß Indigblau nicht nur mit starken Säuren, sondern auch mit starken Alkalien salzartige Verbindungen eingeht. Das Natriumsalz bildet sich bei der Einwirkung von sehr konzentrierter Natronlauge oder von alkoholischem Ätznatron auf fein verteilten Indigo; es besitzt eine ganz abweichende dunkelgrüne Nuance und wird durch Wasser sofort dissoziiert. Beim Erhitzen mit sehr konzentrierten Alkalien wird das Molekül gespalten unter Bildung von Anthranilsäure (neben anderen Produkten), die auf diesem Wege vor 60 Jahren zum erstenmal dargestellt wurde.

Ich konnte nun die Beobachtung machen, daß sich auch die große Mehrzahl der bis jetzt dargestellten indigoiden Farbstoffe gegen Alkalien dem Indigblau analog verhält, indem sich zunächst Natriumsalze bilden, bei energischerer Einwirkung aber das Molekül

¹⁾ Es sei daran erinnert, daß der Inversionskoeffizient von Rohrzuckerlösungen durch eine Temperaturerhöhung von 25° um das 27-fache, durch eine solche von 30° um das 50-fache gesteigert wird. Bei den aktiven Ammoniumsalzen scheint die Wirkung der Temperatur eine ganz ähnliche zu sein.

²⁾ Hierher gehört auch die Ergründung der Ursachen für den auffallenden — beschleunigten — Gang, den die Geschwindigkeitskonstanten nach Ablauf einer gewissen Zeit bei denjenigen Salzen zeigen, deren Tendenz zur Racemisation besonders ausgeprägt ist.

gespalten wird. Allerdings sind hierbei sehr bedeutende quantitative Differenzen zu konstatieren; während 2,2-Bisthionaphthenindigo (Thioindigo) und 2-Thionaphthen-2-indolindigo sich gegen Natronlauge wesentlich widerstandsfähiger erweisen als Indigblau, wird 2-Naphthalin-2-indolindigo, noch leichter 1-Naphthalin-2-indolindigo von wäßriger verdünnter Natronlauge ohne Veränderung mit grüner Farbe gelöst und beim Kochen damit leicht zersetzt.

Außer von der Natur des Ringsystems, in dem sich die Gruppe $-\text{CO}-\text{C}=\text{C}-\text{CO}-$ befindet, hängt die Alkalibeständigkeit der indigoiden Farbstoffe aber auch wesentlich von der Anwesenheit substituierender Gruppen ab. Indigcarmin (Indigodisulfosäure) wird sehr viel leichter als Indigo von Natronlauge angegriffen; die wäßrige Lösung wird schon von ziemlich verdünnter Natronlauge gelb gefärbt und scheidet auf Zusatz von Alkohol ein grünes Natriumsalz ab (Binz, l. c.). Umgekehrt erhöht der Eintritt einer Methoxygruppe die Beständigkeit; 4-Methoxy-2-naphthalin-2-indolindigo ist im Gegensatz zum nicht methoxylierten Farbstoff in Natronlauge unlöslich und wird erst bei anhaltendem Kochen mit sehr viel konzentrierterer Lauge angegriffen und aufgespalten.

Hinsichtlich der Konstitution der Indigo-Natronverbindung, der die Zusammensetzung $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$, NaOH zuzukommen scheint, hat Binz die Vermutung ausgesprochen, daß sich ein Molekül Natron-

lauge an eine Carbonylgruppe zu $-\overset{\text{OH}}{\text{C}}=\text{ONa}$ addieren möchte. Mir scheint eine andere Erklärung plausibler, welche auf der Strukturanalogie des Indigblaus mit Chinonen basiert. Beide enthalten die Gruppe

$-\overset{\text{O}}{\text{C}}-\overset{\cdot}{\text{C}}=\overset{\cdot}{\text{C}}-\overset{\text{O}}{\text{C}}-$; bei der Reduktion (Addition von Wasserstoff) geht

dieses System von drei konjugierten Doppelbindungen in $-\overset{\text{HO}}{\text{C}}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\overset{\text{OH}}{\text{C}}-$

über, bei der Einwirkung von Phenolen¹⁾ oder Essigsäure²⁾

(unter Addition von $\text{H}\cdot\text{OCOCH}_3$ resp. $\text{H}\cdot\text{OC}_6\text{H}_5$) dagegen in

$-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\overset{\text{OCOCH}_3}{\text{C}}-\text{CO}-$ resp. $-\overset{\text{H}}{\text{C}}=\overset{\text{H}}{\text{C}}-\overset{\text{OCOCH}_3}{\text{C}}=\text{C}(\text{OH})-$. Denkt man

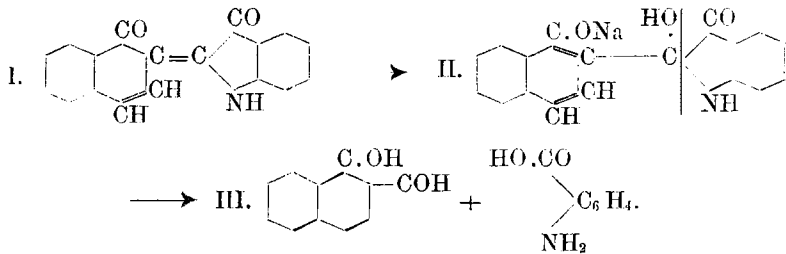
sich die Addition von $\text{H}\cdot\text{ONa}$ in derselben Weise verlaufend, so kann beispielsweise aus 2-Naphthalin-2-indolindigo (I)³⁾ ein Natrium-

¹⁾ P. Friedlaender und S. Blumenfeld, diese Berichte **30**, 2563 [1897].

²⁾ J. Thiele, diese Berichte **31**, 1247 [1898].

³⁾ P. Friedlaender, diese Berichte **41**, 772 [1908].

salz entstehen von der Formel II, das wesentlich farbschwächer sein wird, als der Farbstoff selbst.



Eine Stütze für diese Anschauung sehe ich in dem Verhalten derartiger Salze gegen konzentriertere Natronlauge. Das Molekül wird hierdurch aufgespalten, und es entsteht in glatter Reaktion aus 2-Naphthalin-2-indolindigo neben Anthranilsäure der

1-Oxy-2-naphthaldehyd (III).

Zur Darstellung desselben löst man 2-Naphthalin-2-indolindigo in der 10-fachen Menge 10-proz. Natronlauge und kocht so lange, bis die gelblichgrüne Lösung hell bräunlichgelb wird und eine Probe beim Ansäuern keinen unveränderten Farbstoff mehr abscheidet. Auf Zusatz von Kochsalz oder nach dem Konzentrieren der Lauge scheiden sich beim Erkalten gelbliche, glänzende Blättchen aus, die sich nach dem Absaugen in Wasser leicht lösen. Säuren fällen daraus den Aldehyd, der zur völligen Reinigung aus Petroläther umkrystallisiert oder mit Wasserdampf übergetrieben wird. Aus verdünntem Alkohol erhält man lange, schwach grünlichgelb gefärbte Nadeln vom Schmp. 59°.

0.151 g Sbst.: 0.4263 g CO₂, 0.0679 g H₂O.

C₁₁H₈O₂. Ber. C 76.74, H 4.65.

Gef. » 76.88, » 4.99.

Schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heißem, leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Der Aldehyd steht in seinem chemischen und physikalischen Verhalten dem Salicylaldehyd sehr viel näher, als der bereits bekannte isomere 2-Oxy-1-naphthaldehyd. Er ist mit Wasserdampf ziemlich leicht flüchtig und besitzt einen charakteristischen, angenehmen zimtartigen Geruch. Die wäßrige Lösung seiner Alkalisalze ist deutlich und intensiver gelb gefärbt, als die der Salze des Salicylaldehyds. Eisenchlorid erzeugt eine grüne Färbung. Mit Phenylhydrazin entsteht ein schön krystallisierendes Hydrizon. Beim Schütteln der heißen alkalischen Lösung mit Di-

methylsulfat entsteht ein alkaliumlöslicher Methoxynaphthaldehyd, der aus Alkohol in kompakten weißen Prismen vom Schmp. 47° kristallisiert. Weitere Mitteilungen über die auf diesem Wege leicht zugängliche Verbindung folgen an anderer Stelle.

2-Oxy-1-naphthaldehyd.

Noch leichter als 2-Naphthalin-2-indolindigo wird der isomere Farbstoff aus β -Naphthol und Isatinchlorid, 1-Naphthalin-2-indolindigo von Natronlauge zuerst unverändert gelöst und dann in der gleichen Weise aufgespalten. Der Farbstoff geht, mit wenig 10-prozentiger Natronlauge übergossen, mit grüner Farbe in Lösung, die schon beim gelinden Erwärmen nach hellgelb umschlägt und zu einem Brei silberglänzender Blättchen erstarrt. Anthranilsäure bleibt in Lösung und wurde durch ihre charakteristischen Reaktionen als solche identifiziert. Der aus dem festen Natriumsalz in Freiheit gesetzte Aldehyd zeigte nach dem Umkrystallisieren oder Übertreiben mit Wasserdampf die Eigenschaften und Reaktionen des bereits bekannten β -Naphtholaldehyds. Schmp. 82°, braunviolette Färbung mit Eisenchlorid usw.

0.1625 g Sbst.: 0.4558 g CO₂, 0.0702 g H₂O.

C₁₁H₈O₂. Ber. C 76.74, H 4.55.

Gef. » 76.50, » 4.80.

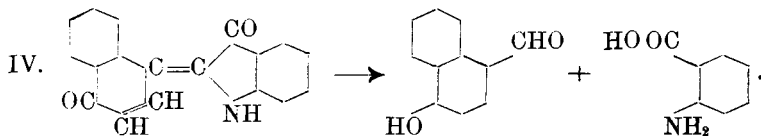
In gleich glatter Weise vollzieht sich die Aufspaltung zahlreicher anderer indigoider Farbstoffe, die einseitig den Indolring enthalten. So wurde aus 4-Methoxy-2-naphthalin-2-indolindigo (aus Monomethyl-1.4-dioxynaphthalin und α -Isatinanilid) der bei 100° schmelzende, mit Wasserdampf flüchtige, citronengelbe 4-Methoxy-1-oxy-2-naphthaldehyd gewonnen. 3-Thionaphthen-2-indolindigo (aus Indoxyl und Thionaphthenchinon) spaltet sich in Anthranilsäure und 2-Oxy-3-

thionaphthaldehyd, C₆H₄ $\left\langle \begin{array}{l} \text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{CHO} \\ \searrow \end{array} \\ \text{S} \end{array} \right\rangle \text{C.OH}$ (Schmp. 130°, flüchtig mit Wasserdampf, von Naphtholäther ähnlichem Geruch, die wäßrige Lösung wird von Eisenchlorid dunkelblau gefärbt). 4-Methoxy-2-benzol-2-indolindigo (aus Resorcinmonomethyläther und Isatinchlorid) liefert 4-Methoxy-salicylaldehyd.

Die Isolierung dieser und verschiedener anderer *o*-Oxyaldehyde bietet keine Schwierigkeit, wenn sie mit Wasserdampf flüchtig sind oder in Natronlauge oder Kochsalzlösung schwer lösliche Natriumsalze geben, durch welche sie sich von der gleichzeitig entstehenden Anthranilsäure trennen lassen. Auerenfalls entstehen beim Ansäuern der alkalischen Reaktionsflüssigkeit gelb gefärbte Kondensationspro-

dukte der Anthranilsäure mit den betreffenden Oxyaldehyden von der Zusammensetzung $R \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{C} \\ \text{CH:N.C}_6\text{H}_4.\text{COOH} \end{matrix}$, deren Aufspaltung nur schwer gelingt.

Analog den indigoïden Farbstoffen verhalten sich auch einige *p*-chinoïde, die neben ersteren bei der Einwirkung von Isatinchlorid auf gewisse Phenole und Naphthole entstehen. Bei der Zersetzung des rotviolettten Farbstoffes IV (aus α -Naphthol und Isatinchlorid) resultiert der bekannte 4-Oxy-1-naphthaldehyd:



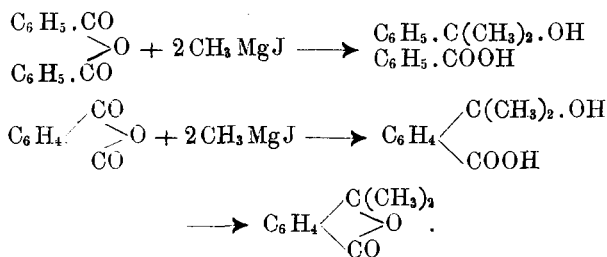
Der analoge Farbstoff aus 2-Chlor- α -naphthol und Isatinchlorid liefert den bei ca. 220° unter Zersetzung schmelzenden 2-Chlor-4-oxy-1-naphthaldehyd. Über die Eigenschaften dieser neuen Oxyaldehyde hoffe ich demnächst ausführlicher berichten zu können.

195. Gustav Komppa: Über das Dimethyl-campholid.

(Eingegangen am 27. März 1908.)

Eine Anmerkung von Hrn. H. Bauer in dem letzten Heft, Nr. 3, der »Berichte« auf S. 504 nötigt mich zur folgenden, kurzen Mitteilung, obgleich die diesbezüglichen Arbeiten noch nicht abgeschlossen sind.

Durch die grundlegenden Arbeiten von Grignard und Tissier¹⁾ und durch die Untersuchungen von H. Bauer²⁾ wissen wir, daß die Organomagnesiumverbindungen mit Säureanhydriden unter Bildung von tertiären Alkoholen oder dialkylierten Lactonen reagieren:



¹⁾ Compt. rend. 132, 683, 1182 [1901].

²⁾ Diese Berichte 37, 735 [1904].