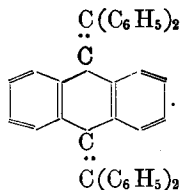


Nach der Analyse hat der Körper die Zusammensetzung eines Tetraphenyl-anthrachino-dimethans,



Dieser Körper müßte aber als chinoider Kohlenwasserstoff gefärbt sein. Lippmanns¹⁾ Dibenzalanthracen (Diphenylanthrachino-dimethan) ist ein gelb gefärbter Körper. Allerdings beschreibt Lippmann einen zweiten farblosen Körper von der gleichen Zusammensetzung, der aber das doppelte Molekulargewicht hat. Da der vorliegende Körper aber monomolekular ist, so ist seine Konstitution noch aufzuklären.

238. O. Miller und J. Smirnoff: Über den Wirkungswert des Indigotins gegen Kaliumpermanganat.

(Eingegangen am 13. April 1908.)

Über den quantitativen Verlauf der Reaktion zwischen Indigotin und Kaliumpermanganat herrschen bekanntlich Meinungsverschiedenheiten. Während nach Mohr²⁾ und Cochenhausen³⁾ 316.2 Teile Permanganat genau 750 Teile Indigotin oxydieren, oxydiert dieselbe Menge Permanganat nach Skalweit⁴⁾ in Übereinstimmung mit der Theorie genau 655 Teile Indigotin. Darnach berechnet sich der Permanganatverbrauch für 100 Indigotin:

| | |
|----------------------|--------|
| Nach Mohr | 42.16 |
| » Skalweit | 48.27 |
| Theorie | 48.27. |

Wir haben den Verlauf dieser Reaktion von neuem untersucht unter Anwendung von reinem Indigotin, welches wir sowohl aus natürlichem wie aus künstlichem Indigo dargestellt haben.

Ausgehend von einer durch Reduktion gereinigten Java-Sorte von 90 % Indigotingehalt (nach Mohr), hat sich als Reinigungsmethode folgendes Verfahren am besten bewährt:

¹⁾ Lippmann und Fritsch, Monatsh. für Chem. **25**, 793 [1904].

²⁾ Fr. Mohr, Titrimethode, 4. Aufl.

³⁾ Muspratt, B. **8**, S. 159.

⁴⁾ Repert. anal. Chemie **4**, 247.

35 g durch Reduktion gereinigter und fein zerriebener Indigo werden in einer Porzellanschale mit 1 l Eisessig, enthaltend 3% konzentrierte Chlorwasserstoffsäure, unter stetem Umrühren, fast bis zum Kochen erhitzt und diese Temperatur wie auch das Umrühren $\frac{3}{4}$ Stunde unterhalten, worauf man die dunkelbraune Lösung heiß abfiltriert, den Rückstand auf dem Filter mit 200 ccm kochendem Eisessig nachwäscht, dann mit heißem Wasser neutral wäscht und trocknet. Das soweit gereinigte Produkt wird fein zerrieben, von neuem mit neuen Mengen des Säuregemisches wie oben behandelt und diese Operation so oft wiederholt, bis der letzte Auszug nicht nur rein blau gefärbt erscheint, sondern sich auch momentan durch sehr schwache Permanganatlösung rein gelb aboxydiert. Ist dieser Punkt eingetreten, so liegt ein Indigotin vor, welches seinen Wirkungswert gegen Oxydationsmittel durch weiteres Auskochen und anderweitige Reinigung nicht mehr ändert. Zur Erreichung dieses Zustandes der Reinheit genügen bei obigem Java-Indigo gegen 6 Auskochungen. — Ein Teil des so gereinigten Indigos wurde aus kochendem, reinem Anilin umkrystallisiert, wobei es sich zweckmäßig erwies, auf 1 l Anilin nicht mehr als 6 g Indigo zu nehmen. Es erfolgt dann eine vollkommene Lösung des Indigotins, und die Lösungen sind schwach genug, um ohne Ausscheidung der Substanz durch Glaswolle oder Papier filtriert zu werden. Die abfiltrierten Krystalle (5.5 g) werden mit heißem Alkohol ausgewaschen und stellen gut entwickelte vierseitige Tafeln dar mit schwachem, metallischem Schimmer; sie sind aschenfrei.

Das künstliche Indigo war nach Heumann aus Phenylglykokoll dargestellt¹⁾ und enthielt in rohem Zustande nach Mohr 97% Indigotin. Zu seiner Reindarstellung genügten 3 Auskochungen mit dem obigem Säuregemisch. Das gereinigte Produkt erwies sich als sandhaltig, weshalb alles aus Anilin umkrystallisiert wurde. Ein Teil wurde zweimal umkrystallisiert. Vierseitige Tafel mit schwachem, metallischem Schimmer.

Die Oxydation unseres Indigotins mit Permanganat wurde nach der Methode des einen²⁾ von uns ausgeführt, deren Hauptkennzeichen hier kurz angeführt sein mögen:

Indigolösung. 0.5 g fein zerriebenes Indigotin werden mit 10 g Monohydrat im Wasserbade eine Stunde lang unter Umrühren erhitzt und die erhaltene Lösung der Indigodisulfosäure mit destilliertem Wasser auf 1 l gestellt.

Permanganatlösung. Die angewandten Lösungen enthielten gegen 0.5 g Kaliumpermanganat im Liter (l. c.).

Die Titration wurde ausgeführt bei der Verdünnung 1:26000, wobei für jeden Versuch 50 ccm Indigolösung (= 0.025 Indigotin) verdünnt mit 600 ccm Wasser (l. c.) genommen wurde. Es sei noch bemerkt, daß sowohl zur Bereitung der Lösungen wie auch zu ihrer

¹⁾ Diese Berichte **23**, 3043 [1890].

²⁾ O. Miller, Über die quantitative Bestimmung des Indigotins im käuflichen Indigo. Journ. d. Russ. Phys.-chem. Ges. **24**, 275 [1892].

Verdünnung ausschließlich ein nach Hulett¹⁾ gereinigtes Wasser (Chromsäure-Schwefelsäure) zur Anwendung kam.

Zur Illustration der Konzentrationsgrenzen, innerhalb welcher die Reaktion mit Indigotin und Permanganat zu führen ist, mögen folgende Versuche dienen, die wir mit unserem reinen Indigotin angestellt haben. Die Permanganatlösung enthielt 0.55 g Kaliumpermanganat im Liter.

| Nr. | Wasser in ccm | c Indigolösung in ccm | c ₁ Permanganat- lösung in ccm | $\frac{c_1}{c}$ |
|-----|---------------|-----------------------------|---|-----------------|
| 1 | 600 | 5.0 | 2.0 | 0.400 |
| 2 | 600 | 12.5 | 4.8 | 0.384 |
| 3 | 600 | 25.0 | 9.6 | 0.384 |
| 4 | 600 | 50.0 | 19.2 | 0.384 |
| 5 | 600 | 75.0 | 28.8 | 0.384 |
| 6 | 600 | 100.0 | 38.9 | 0.389 |
| 7 | 600 | 150.0 | 59.5 | 0.397 |

Zu quantitativen Zwecken sind zweifellos zulässig nur die Konzentrationen 2, 3, 4 und 5 (18000 bis 100000): sie entsprechen 1. den kleinsten Sauerstoffwerten, 2. bleibt bei diesen Konzentrationen der Wert $\frac{c_1}{c} = \text{konst.}$, d. h. der Verbrauch an Oxydationsmittel ist der Indigokonzentration proportional. Die Konzentrationen 1, 6, 7 sind zu verwerfen, da sie zu höheren Werten führen.

Wir erhielten bei der Oxydation unserer Indigotinpräparate folgende Zahlenwerte:

1. Java-Indigo, gereinigt mit Essigsäure-Salzsäure. 0.025 g Indigotin = 0.010558 g Kaliumpermanganat.

2. Derselbe, aus Anilin umkrystallisiert. 0.025 g Indigotin = 0.010551 g Kaliumpermanganat.

3. Synth. Indigo, gereinigt mit Essigsäure-Salzsäure, einmal umkrystallisiert aus Anilin. 0.025 g Indigotin = 0.010534 g Kaliumpermanganat.

4. Derselbe, Sulfosäure einer anderen Bereitung. 0.025 g Indigotin = 0.010534 g Kaliumpermanganat.

5. Derselbe, zweimal aus Anilin umkrystallisiert. 0.025 g Indigotin = 0.010562 g Kaliumpermanganat.

6. Derselbe, Sulfosäure einer anderen Bereitung. 0.025 g Indigotin = 0.010562 g Kaliumpermanganat.

¹⁾ Ztschr. für physikal. Chem. **21**, 297.

Gefunden für 100 g Indigotin,
Permanganat in g

| | |
|----------------|-------|
| 1, 2 | 42.21 |
| 3, 4 | 42.14 |
| 6, 6 | 42.25 |

Mittel 42.20

Theorie 48.27.

Die Verbrennungen unseres Indigotins ergaben Zahlenwerte, welche mit der Formel von Dumas — $C_{16}H_{10}N_2O_2$ — für das Indigotin in sehr gutem Einklange stehen, während die vorliegenden älteren Vollanalysen nur sehr annähernd zu dieser Formel stimmen, wie folgende Zusammenstellung zeigt:

| | |
|------------------------|--|
| $C_{16}H_{10}N_2O_2$. | Ber. C 73.28, H 3.81, N 10.69, O 12.21, |
| Gef. » | » 71.76, » 4.04, » 10.63, » 13.56 von Dumas ¹⁾ |
| » » | » 73.21, » 4.16, » —, » — » Sommaruga ²⁾ |
| » » | » 72.77, » 4.40, » 10.86, » 11.90 » Liebermann ²⁾ |
| » » | » 72.77, » 4.34, » —, » — » Dickhut ³⁾ |
| » » | » 73.23, » 3.91, » 10.83, » 12.03 » Miller und |
| » » | » 73.32, » 3.94, » —, » — » Smirnoff. |

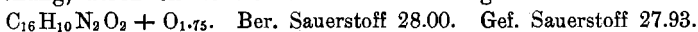
Die Zulässigkeit der Formel von Dumas für das Indigotin ist somit auch auf elementaranalytischem Wege nachgewiesen.

Unsere Versuche führen zu folgenden Schlüssen:

1. Indigotin, auf oben beschriebene Weise gereinigt, stellt einen einheitlichen Körper dar und besitzt die von Dumas angegebene Formel $C_{16}H_{10}N_2O_2$.

2. Bei der Oxydation des Indigotins in schwefelsaurer Lösung mit Kaliumpermanganat (unter Ausschluß von Nebenreaktionen) oxydieren 316.2 Teile Kaliumpermanganat 749.3 Teile Indigotin, oder 100 Teile Indigotin fordern 42.26 Teile Kaliumpermanganat, — Zahlenwerte, die mit den seinerzeit von Fr. Mohr gefundenen praktisch zusammenfallen.

3. Die Oxydation des Indigotins in schwefelsaurer Lösung verläuft nicht nach der bekannten theoretischen Gleichung, sondern nach einer Gleichung, deren einfachster Ausdruck der folgende ist:



Wir haben somit in Übereinstimmung mit Mohr festgestellt, daß bei der Oxydation des Indigotins in schwefelsaurer Lösung der Sauerstoffverbrauch entgegen der Theorie um eine konstante Menge — 12.6 % — zu gering gefunden wird. Die Ursache dieser Erscheinung

¹⁾ Ann. d. Chem. **9**, 35. Nach analyt. Daten von Dumas Neuberechnet, das Mittel von 5 Analysen.

²⁾ Ann. d. Chem. **195**, 302.

³⁾ Diese Berichte **24**, 4131 [1891].

ist noch aufzuklären. Wie wir durch unsere Analysen festgestellt haben, ist sie nicht in der Zusammensetzung des Indigotins zu suchen — etwa einem größeren Sauerstoffgehalte desselben — wie man fälschlich auf Grundlage der nicht fehlerfreien Analysen von Dumas hätte annehmen können. Diesem können wir noch hinzufügen, daß nach unseren Versuchen, beim Sulfieren des Indigotins sich weder schweflige Säure entwickelt, noch Sauerstoff aus der Luft von dem Reaktionsprodukte aufgenommen wird.

Moskau, Chem. Labor. d. Drei-Bergen-Manufaktur $\frac{27. \text{März}}{9. \text{April}}$ 1908.

239. O. Hinsberg: Über Glykokoll- und Indol-derivate.

(Eingegangen am 6. April 1908.)

In früheren Abhandlungen ¹⁾ wurde gezeigt, daß die aromatischen Aminbasen mit Glyoxalnatriumbisulfit in zwei Richtungen reagieren können. Anilin, die Toluidine und Anilin-*o*-carbonsäure gehen beim Behandeln mit Glyoxalnatriumbisulfit in Derivate des Glykokolls $R.NH.CH_2.CO.NH.R$ und $R.NH.CH_2.COOH$ über. Ganz anders verhalten sich α - und β -Naphthylamin, *mono*-Alkylnaphthylamine und kernsubstituierte Naphthylamine ²⁾; sie reagieren unter Ringschließung und Herstellung von sogenannten Indolsulfosäuren. Ihnen schließen sich die Monoalkylaniline, Methylanilin ³⁾ usw. an. Zu bemerken ist dabei, daß die Ringschließung nie zur ausschließlichen Reaktion wird, sondern daß neben ihr stets die erstgenannte, zu Glykokollderivaten führende, verläuft. Es schien mir von einigem Interesse, den Geltungsbereich der beiden Reaktionsgleichungen noch näher kennen zu lernen; in der vorliegenden Abhandlung sind daher die Einwirkungsprodukte von Glyoxal-natriumbisulfit auf einige kompliziertere, aromatische Amine, nämlich *p*-Aminophenol, Dimethyl-*p*-Phenylendiamin, 6-Amino-chinolin und Monomethyl-*p*-Phenetidin beschrieben.

Von diesen Verbindungen lieferte nur die letztgenannte eine Indolsulfosäure; Aminophenol und Dimethylphenylendiamin gehen

¹⁾ Hinsberg, diese Berichte **21**, 110 [1888]; **25**, 2545 [1892]; Hinsberg und Rosenzweig, diese Berichte **27**, 3253 [1894]; Hinsberg und Simeoff, diese Berichte **31**, 250 [1898]; vergl. auch Pschorr und Karo, diese Berichte **39**, 3140 [1906]; Pschorr und Kutzt, diese Berichte **38**, 217 [1905].

²⁾ Pschorr und Kutzt, loc. cit.

³⁾ Vergl. u. a. Rosenzweig, Dissertation, Berlin 1894.