

**534. Eug. Grandmougin und Ed. Dessoulavy:  
Zur Einwirkung primärer Amine auf Indigo.**

[I. Mitteilung über Indigo.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1909.)

Hiermit möchten wir kurz über einige Untersuchungen berichten, die wir bereits vor mehreren Jahren begonnen haben, infolge widriger Umstände aber noch nicht zu dem gewünschten Abschlusse bringen konnten.

Wenn wir trotzdem einige der erhaltenen Resultate mitteilen, so geschieht dies hauptsächlich, um uns bei der intensiven Bearbeitung des Indigogebietes das eventuelle weitere Studium der von uns entdeckten Reaktionen zu sichern.

Es ist schon seit längerer Zeit bekannt, daß Indigo bei andauerndem Kochen mit Anilin z. B. verändert wird<sup>1)</sup>, und daß daher dieses Lösungsmittel bei Indigoanalysen (auf der Faser oder in Substanz) nicht gebraucht werden kann. Dennoch scheint die Einwirkung primärer Amine auf diesen Farbstoff niemals studiert worden zu sein<sup>2)</sup>.

Bereits vor vielen Jahren beobachtete der eine von uns (Grandmougin), daß durch Zusatz eines Kondensationsmittels die Einwirkung wesentlich beschleunigt wird.

Je nach der Wahl desselben scheint die Reaktion sehr verschieden zu verlaufen.

So geht Indigo, der mit Anilin und Anilinsalz erhitzt wird, unter Reduktion sehr rasch in Lösung, und als Reaktionsprodukt erhält man basische, wenig gefärbte Substanzen, die vorläufig nicht näher untersucht worden sind.

Gebraucht man als Kondensationsmittel die milder wirkende Borsäure, so bilden sich prachtvoll krystallisierte Körper von indigoähnlichem Charakter, die sich aus Indigo und Anilin z. B. nach folgender Gleichung bilden:



Das Kondensationsprodukt entsteht demnach aus 1 Mol. Indigo und 2 Mol. Amin durch Austritt von 2 Mol. Wasser.

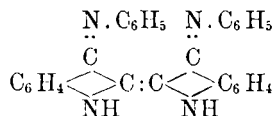
Die Zusammensetzung der Körper wurde sowohl durch die Elementaranalyse, wie durch die Molekulargewichtsbestimmung festgestellt.

<sup>1)</sup> Brylinski, Bull. Soc. Ind. Mulh. 1898, 33—39.

<sup>2)</sup> Die Einwirkung von tertiären Aminen (Dimethylanilin) auf Indigo bei Gegenwart von Chloraluminium ist flüchtig von Haller und Guyot, Compt. rend. 144, 947 [1907] untersucht worden.

Die Reaktion scheint sehr allgemeiner Natur zu sein; sie wurde auf die Toluidine, Xylidine und auf Homologe des Indigos ausgedehnt.

Die nächstliegende Annahme ist nun die, daß auf diese Weise Indigo-*bis*-arylimide erhalten werden und daher dem aus Indigo und Anilin entstehenden Indigo-dianilid die Formel:



zukommt<sup>1)</sup> (ev. kann auch eine tautomere Formel in Betracht kommen).

Auffallend blieb aber zunächst die Tatsache, daß diese Derivate allen Versuchen zur Hydrolyse widerstehen resp. in unerwarteter Weise reagierten. Gegen Alkali sind die Bisarylimide des Indigo äußerst beständig. Durch Säuren werden sie nicht in Indigo und Amin gespalten, sondern es tritt eine merkwürdige Umlagerung ein, die aus dem tiefgefärbten schwach basischen Indigoderivat eine fast farblose Base ergibt, welche dieselbe Zusammensetzung besitzt und durch ihre tiefgelben Salze ausgezeichnet ist.

Eine mühevolle, noch nicht vollkommene abgeschlossene Untersuchung hat gezeigt, daß es sich hier sehr wahrscheinlich um eine komplizierte Chindolin-(Indolin-)base handelt, wenigstens läßt sich die Base auf verschiedenen Wegen zum Chindolin abbauen<sup>2)</sup>.

Daß die Kondensationsprodukte dennoch Bisarylimidderivate des Indigos sind, muß aus ihrer glatten Oxydation zu Isatin gefolgert werden.

Zur Oxydation muß hierbei allerdings Chromsäure gebraucht werden. Mit Salpetersäure erhält man merkwürdige, prachtvoll krystallisierte, tiefrote Körper, die aus konzentrierter Salpetersäure umkrystallisiert werden können und bei Behandlung mit alkoholischem Kali die ursprüngliche Substanz wieder teilweise regenerieren.

Ähnliche Körper scheinen auch mit Wasserstoffsperoxyd in salzsaurer Lösung zu entstehen.

<sup>1)</sup> Merkwürdig erscheint demnach die Beobachtung, daß Indigo nur ein Monoxim bildet. Vgl. J. Thiele und R. H. Pickard, diese Berichte **31**, 1252 [1898].

<sup>2)</sup> Auf die Identität von Chindolin (Fichter und Boehringer, diese Berichte **39**, 3932 [1906]) und Indolin (Schützenberger, Compt. rend. **85**, 147 [1877]) wurden wir von Hrn. E. Noeltig aufmerksam gemacht, dem wir für diesen Hinweis außerordentlich verbunden sind.

Wir möchten in Zukunft den Ausdruck Chindolin, der unseres Erachtens die Zusammensetzung des Körpers besser zum Ausdruck bringt, dem älteren Indolin vorziehen.

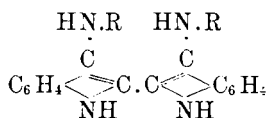
Die nähere Konstitution dieser roten Verbindungen ist nicht ermittelt worden. Aus der glatten Oxydierbarkeit der Bisarylimide zu Isatin folgern wir, wie bereits gesagt, ihre Konstitution.

Daß die Hydrolyse keinen Indigo liefert, muß wohl auf sterische Hinderung zurückgeführt werden; es tritt die Chindolinbildung leichter ein als die Spaltung.

Bestätigt wird diese Ansicht durch die Tatsache, daß bei der Oxydation nicht Isatinaulid entsteht, sondern dieses, da die sterische Behinderung fehlt, sofort in Isatin und Anilin zerfällt.

Die Bisarylimide des Indigos sind tief gefärbte indigoähnliche Körper, die sich in Xylol, Nitrobenzol, Pyridin usw. mit tiefblauer Farbe lösen.

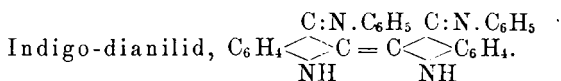
Durch Reduktion, speziell mit Natriumhydrosulfit, werden sie in die sehr beständigen, farblosen, gut krystallisierten Leukoprodukte übergeführt, denen wohl die Formel:



zuzuschreiben ist. Sie sind in Alkali unlöslich und daher färberisch nicht zu verwerten.

Diese Leukoprodukte bilden sich übrigens stets in größerer oder geringerer Menge bei der Kondensation von Aminen mit Indigo neben dem Hauptprodukt.

Reduziert man die Bisarylimide mit Zinnchlorür und alkoholischer Salzsäure, so entstehen weiße, basische, gut krystallisierte Körper von nicht näher studierter Konstitution.



Zur Herstellung dieser Verbindung haben wir es, nach vielen Versuchen, vorteilhaft gefunden, uns eines Färbebeckers aus Porzellan zu bedienen, der im Ölbad auf die nötige Temperatur erhitzt wird. Zur Kühlung wird in den oberen Teil ein mit heißem Wasser gefüllter kleiner Kolben eingeführt, auf diese Weise kondensieren sich die Amin-dämpfe, während der Wasserdampf größtenteils entweicht.

Wir haben uns dieser Vorrichtung bedienen müssen, weil Glasgefäße äußerst leicht springen.

In dem erwähnten Apparate erhitzt man 60 g Indigo mit 300 g Anilin zum Sieden und fügt dann 60 g wasserfreie gepulverte Bor-

säure zu. Nach ca. 3—4 Stunden ist die Reaktion beendet, was durch Probenahme leicht festzustellen ist. Man verfährt in der Weise, daß man zu einer Probe der Flüssigkeit das gleiche Volumen Alkohol zugibt und kurze Zeit kocht; der erhaltene Niederschlag wird abfiltriert und auf seine Schwefelsäure-Reaktion hin geprüft. Während sich Indigo in Schwefelsäure beim Erhitzen mit rein blauer Farbe löst, geben die Bisarylimide des Indigos orangegelbe Lösungen.

Ist dieser Punkt nun erreicht, so wird die Reaktionsmasse etwas abgekühlt und mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt.

Der sofort ausfallende Niederschlag, der fast nur aus Leukoprodukt besteht, wird abfiltriert, und die Lösung ca.  $\frac{1}{2}$  Stunde am Rückflußkühler erhitzt. Nach dieser Zeit hat sich das Kondensationsprodukt krystallinisch abgeschieden; es wird abfiltriert, zuerst mit Alkohol, dann mit Äther ausgewaschen und getrocknet. Ausbeute 40—60 g.

Stets werden Bisarylimide mit wechselnden Mengen Leukoprodukt erhalten, ohne daß, trotz der zahlreichen Versuche, die Reaktion in dem einen oder andern Sinne geleitet werden konnte.

Außerdem kann aus der Mutterlauge noch die gelbe, durch Isomerisation mit Säuren entstehende Chindolinbase isoliert werden, und es scheint nicht ausgeschlossen, daß noch andere Kondensations- oder Umsetzungsprodukte entstehen.

Die Menge der Borsäure, die Zeitdauer und andere Faktoren scheinen hierbei von großem Einfluß zu sein.

Das erhaltene Indigo-dianilid kann aus Pyridin oder Xylol umkrystallisiert werden.

Es bildet tief dunkelblaue Nadeln, die sich mit blaugrüner Farbe in Xylol, Pyridin, Nitrobenzol, Eisessig und Dimethylanilin lösen, während es in Äther und Chloroform wenig, in Alkohol nahezu unlöslich ist.

0.1519 g Sbst.: 0.4565 g  $\text{CO}_2$ , 0.0695 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1935 g Sbst.: 24.1 ccm N (18°, 725 mm). — 0.1558 g Sbst.: 19.6 ccm N (20°, 724 mm).

$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_4$ . Ber. C 81.55, H 4.85, N 13.59.

Gef. » 81.97, » 5.10, » 13.58, 13.62.

Die Lösung in kalter, konzentrierter Schwefelsäure ist olivgrün (Sulfatbildung), doch geht die Farbe beim Stehen oder sofort beim Erhitzen in gelborange über (Chindolinbildung).

Mit konzentrierter Salpetersäure wird das Dianilid in einen roten Körper umgewandelt, der sich in der warmen Säure löst und beim Abkühlen in prächtig roten Nadeln anschießt.

In essigsaurer Lösung läßt sich ein in grünen Nadeln prachtvoll krystallisiertes Pikrat:  $\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{N}_4 \cdot 2\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_7$  darstellen.

## Oxydation des Indigo-dianilides zu Isatin.

Diese Oxydation ist als Konstitutionsbeweis wichtig.

Man löst 2 g Indigodianilid in 25 ccm Eisessig und fügt in der Kälte nach und nach Chromsäure zu, bis die Lösung rot wird. Man läßt nun über Nacht stehen, verdünnt mit 50 ccm Wasser und bläst mit Wasserdampf ab.

Aus der erkalteten rückständigen Flüssigkeit extrahiert man das Isatin mit Essigester und gewinnt es hierauf durch Verdampfen des Lösungsmittels.

Durch Umkrystallisieren aus Toluol wird das Isatin gereinigt; es ist durch seinen Schmelzpunkt, Überführung in Hydrazon, alkalische Lösung und so fort leicht und sicher zu charakterisieren.

## Leuko-Indigo-dianilid

bildet sich meistens als Nebenprodukt bei der Darstellung des Kondensationsproduktes und kann von diesem durch die verschiedene Löslichkeit in Pyridin oder Xylol getrennt werden. Das Leukoprodukt ist nämlich in Xylol schwerer und in Pyridin leichter löslich als das Indigodianilid. Am einfachsten wird es durch Reduktion des Indigoanilids in Pyridinlösung mit wäßriger Natriumhydrosulfidlösung dargestellt und so in farblosen Nadeln erhalten, die aus Nitrobenzol umkrystallisiert werden können.

In trockenem Zustande ist das Leukoprodukt sehr luftbeständig, die Lösungen dagegen färben sich durch Oxydation nach und nach blau.

0.2265 g Sbst.: 0.6728 g CO<sub>2</sub>, 0.1145 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 81.16, H 5.31.

Gef. » 81.01, » 5.65.

Indigo-di-*p*-toluidid.

Das aus Indigo und *p*-Toluidin hergestellte Kondensationsprodukt bildet aus Xylol dunkelblaue Nadeln und verhält sich dem Anilid sehr ähnlich.

Die Analyse bestätigt die Zusammensetzung, außerdem wurde eine Molekulargewichtsbestimmung vorgenommen.

0.2110 g Sbst.: 0.6333 g CO<sub>2</sub>, 0.1092 g H<sub>2</sub>O. — 0.1326 g Sbst.: 0.3978 g CO<sub>2</sub>, 0.0664 g H<sub>2</sub>O. — 0.2065 g Sbst.: 24.1 ccm N (15°, 713 mm).

C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 81.81, H 5.45, N 12.76.

Gef. » 81.85, 81.83, » 5.75, 5.60, » 12.78.

Molekulargewichtsbestimmung:

Nitrobenzol	Substanz	Erniedrigung	Molekül
34.9 g	0.2042	0.067	416
	0.4094	0.123	453

C<sub>30</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>. Ber. M 440. Gef. M 434.5.

Durch Reduktion mit Natriumhydrosulfit wird das in weißen Nadeln krystallisierende Leukoprodukt erhalten.

0.1440 g Sbst.: 0.430 g CO<sub>2</sub>, 0.0768 g H<sub>2</sub>O. — 0.1308 g Sbst.: 15.5 ccm N (21°, 725 mm).

C<sub>30</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 81.44, H 5.88, N 12.67.

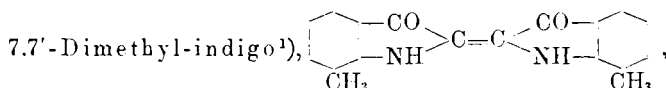
Gef. » 81.59, » 5.93, » 12.85.

Genau in derselben Weise werden die Kondensationsprodukte mit *o*-Toluidin, *m*-Toluidin, *m*-Xylidin-(1.3.4) und *vic.* Xylidin (1.3.2), sowie deren Leukoprodukte erhalten.

Besonders Indigo-*m*-toluidid ist durch seine Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet.

Die eingehende Beschreibung dieser Verbindungen, die nichts Besonderes bieten, soll an anderer Stelle erfolgen.

Aus dem



werden in derselben Weise die Anilide und Toluidide dargestellt.

Bei der Oxydation dieser Derivate mit Chromsäure erhält man mit guter Ausbeute das *o*-Methyl-isatin, identisch mit dem früher von Bauer<sup>2)</sup> beschriebenen Produkt.

Besonders merkwürdig ist nun die Umwandlung, die die Bisarylimide des Indigos bei der Einwirkung von Säure erleiden. Über diese Isomerisationsprodukte, die beim Abbau Chindolin resp. homologe Chindoline liefern, hoffen wir in einer späteren Mitteilung eingehender berichten zu können.

Hrn. Dr. H. Freimann sind wir für die Ausführung verschiedener Kontrollanalysen dankbar.

Malmerspach i. E. und Neuenburg (Schweiz), Oktober 1909.

<sup>1)</sup> Der 7.7-Dimethyl-indigo (Nomenklatur nach Friedländer, diese Berichte **42**, 769 [1909]) ist bis jetzt in der Literatur als *o*-Toluolindigo nur flüchtig beschrieben, vgl. Heumann, diese Berichte **24**, 978 [1891]. Er kann aus dem Handelsprodukt Indigo M.L.B/T (Höchst) durch Krystallisieren aus Nitrobenzol oder Phenol in prachtvoll dunkelviolett Nadeln mit Kupferreflex erhalten werden.

Er zeichnet sich durch größere Löslichkeit vor dem gewöhnlichen Indigo aus.

0.2133 g Sbst.: 0.5788 g CO<sub>2</sub>, 0.0961 g H<sub>2</sub>O. — 0.2413 g Sbst.: 21 ccm N (16°, 715 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 73.79, H 4.82, N 9.65.

Gef. » 74.01, » 5.11, » 9.71.

<sup>2)</sup> Diese Berichte **40**, 2656 [1907].