

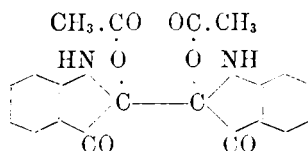
**535. Ludwig Kalb: Über Dehydro-indigo, ein neues Oxydationsprodukt des Indigos. I.<sup>1)</sup>**

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1909; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. F. Ullmann.)

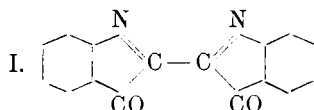
Die Oxydation von Indigo verläuft bei Gegenwart von Wasser ausschließlich unter Sprengung des Moleküls und führt bekanntlich zu Produkten, welche sich durch einfache Reduktion nicht wieder in den Farbstoff zurückverwandeln lassen.

Charles O'Neill<sup>2)</sup> hat Indigo bei Ausschluß von Wasser, nämlich in Gegenwart von Eisessig, oxydiert und eine von ihm »Oxyacetoindigotin« genannte, komplizierte Verbindung erhalten, welche das Atomskelett des Farbstoffes noch enthält und durch Reduktion wieder in diesen übergeht. Dem Körper wurde später von L. Marchlewski und L. G. Radcliffe<sup>3)</sup> die Formel



zugeschrieben. Den genannten Forschern gelang es nicht, die essigsäurefreie Grundsubstanz der Verbindung aufzufinden. Das Oxyacetoindigotin erweist sich jetzt als Derivat des Dehydroindigos; ich werde darauf an geeigneter Stelle eingehender zurückkommen.

Ich habe versucht, dem Indigo die beiden Imidwasserstoffatome durch Oxydation zu entziehen und so zu einem einfachen, der Formel eines »Dehydro-indigos«



entsprechenden Körper zu gelangen, von dem interessante Eigenschaften zu erwarten waren. Zu diesem Zwecke schien eine Oxydationsmethode besonders geeignet, mittels welcher R. Willstätter gemeinsam mit L. Kalb und anderen Schülern eine Reihe aroma-

<sup>1)</sup> Vergl. Deutsche Patentanmeldung K. 38338, IV/12 p.

<sup>2)</sup> Chem. News **65**, 124; diese Berichte **25**, Ref. 461 [1892].

<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] **58**, 102 [1898].

tischer Dioxy- und Diamidverbindungen in chinoide Substanzen überführte, nämlich durch Behandlung mit Bleidioxyd in indifferenten Mitteln. Hierbei pflegt, wenigstens nach bisherigen Erfahrungen, die zu oxydierende Substanz nie Sauerstoff aufzunehmen, sondern nur Wasserstoff abzugeben<sup>1)</sup>. Es war daher im Falle des Indigos die sonst so leicht stattfindende Isatinbildung unwahrscheinlich.

Der Versuch hat diese Vermutung bestätigt. Erwärmt man Indigo in Chloroform-Suspension mit Bleidioxyd, so färbt sich das Lösungsmittel rot- bis braungelb und enthält das neue Oxydationsprodukt. Gute Ausbeuten erreicht man aber erst durch Anwendung eines Kunstgriffes, nämlich durch Zusatz von etwas Eisessig<sup>2)</sup>; als indifferentes Mittel dient dann am besten Benzol.

#### Beschreibung des Oxydationsproduktes.

Dehydro-indigo ist eine äußerst reaktionsfähige Verbindung von chinonähnlichem Charakter. Er krystallisiert in dunkelgelbroten, sechseitigen, rauten- oder lanzettförmigen Täfelchen von rotbrauner Oberflächenfarbe. Im Vergleich zu Indigo ist seine große Löslichkeit in indifferenten Mitteln auffallend (Äther löst sehr schwer, heißes Benzol mäßig, Chloroform ziemlich leicht, warmes Nitrobenzol und Naphthalin leicht). Die an der Luft haltbare Substanz zeigt große Neigung, wieder in das viel stabilere Indigosystem überzugehen. Beim trocknen Erhitzen beginnt ab ca. 195° Indigo zu sublimieren, bis bei 210—215° Schmelzen unter Gasentwicklung eintritt. Auch bei starkem Erhitzen in hochsiedenden Lösungsmitteln, vor allem aber bei Behandlung mit wäßrigen Säuren und Alkalien oder kochendem Wasser tritt Selbstreduktion ein, wobei ein entsprechender Teil des Körpers unter Bildung von Isatin und anderen Produkten weiter oxydiert wird.

Leicht oxydierbare Stoffe werden unter Indigobildung oxydiert<sup>3)</sup>: Beim Durchschütteln einer indifferenten Dehydroindigolösung mit verdünnter wäßriger Zinnchlorür<sup>4)</sup> oder angesäuerter Jodkaliumlösung

<sup>1)</sup> Vergl. H. Wieland und St. Gambarjan, Die Oxydation des Diphenylamins. Diese Berichte **39**, 1500 [1906].

<sup>2)</sup> Auch andere wasserfreie Säuren, wie Benzoesäure oder ätherische Salzsäure, haben diese Wirkung. Andere Bildungsweisen sind Kochen von Indigo in einer Mischung von Toluol und Nitrobenzol mit Silberoxyd; Erhitzen in Xylol mit Braunstein oder in Benzol mit gepulvertem Kaliumpermanganat und etwas Eisessig.

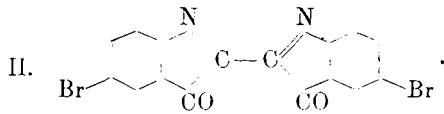
<sup>3)</sup> Infolge der Unlöslichkeit seines eigenen Reduktionsproduktes (Indigo) dürfte sich in manchen Fällen Dehydroindigo gut als Oxydationsmittel eignen.

<sup>4)</sup> Zum Nachweis von Dehydroindigo mittels dieser Reaktion setzt man zweckmäßig etwas Äther zu

(Jodausscheidung) entsteht glatt Indigo. Hydrochinon wird sofort zu Chinon oxydiert. Auch Phenylhydrazin, zum Teil auch Anilin und Phenol, wirken reduzierend. Indigweiß reduziert glatt zu Indigo und geht dabei auch seinerseits in Indigo über.

Bei der Oxydation von Dehydroindigo entsteht Isatin, doch scheint die Reaktion nicht so glatt zu verlaufen, daß man ohne eingehendere Versuche sagen könnte, der Weg vom Indigo zum Isatin führe immer über Dehydroindigo.

Außer dem einfachen Körper wurde auch 5.5'-Dibrom-dehydroindigo (Formel II) dargestellt.



Derselbe ist von braunroter Farbe und in allen Mitteln sehr schwer löslich. Mit konzentrierter Schwefelsäure geben die neuen Körper charakteristische Farbreaktionen: Dehydroindigo löst sich im ersten Augenblick rein blau, dann schmutzig grün, beim Erhitzen blau, das Dibromderivat erst violett, dann grünstichig blau.

#### Konstitution und Farbe.

Dehydroindigo ist ein Chromogen, welches lediglich chromophore, Ringsystemen angehörige Gruppen enthält. Seine gelbrote Farbe hat nichts Unerwartetes. Bei seiner Reduktion zu Indigo wird ein Teil der Chromophore, die beiden Ketonanilgruppen, in auxochrome Anilidogruppen verwandelt:



Auf die dabei eintretende Farbvertiefung von Gelbrot zu Blau darf man wohl den Satz von R. Scholl<sup>1)</sup> anwenden, welcher aussagt: »Wenn Chromogene, die mehr als einen Chromophor enthalten, in der Weise reduziert oder verändert werden, daß ein Teil der Chromophore erhalten bleibt, während der andere in auxochrome Gruppen verwandelt wird, so kann damit eine Vertiefung der Farbe verbunden sein«. Dabei ist jedoch zu beachten, daß im vorliegenden Fall durch Umlagerung eine Kohlenstoffdoppelbindung geschaffen wird, welche die beiden Ketogruppen zu dem stark chromophoren System konju-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 2315 [1908] bzw. **36**, 3426 [1903].

gierter Doppelbindungen, wie es im Chinon vorliegt, verknüpft. Es bleibt also nicht nur ein Teil der Chromophore bei der Reduktion erhalten, sondern dieser erfährt noch einen Zuwachs. Der ursprüngliche, dem Dehydroindigo zugrunde liegende Tetraketondianiltypus geht in den Dianilidochinontypus des Farbstoffs über.

Die Neigung des dem Dehydroindigo angehörigen Systems:  $-\overset{|}{\text{N}}=\overset{|}{\text{C}}-\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{N}}-$ , durch Wasserstoffaddition in  $-\overset{|}{\text{NH}}-\overset{|}{\text{C}}=\overset{|}{\text{C}}-\overset{|}{\text{NH}}-$  überzugehen, ist bekanntlich keine allgemeine Eigenschaft dieser Gruppe. Im Dehydroindigo ist sie aber derart ausgebildet, daß sie dem Körper stark oxydierenden, chinonartigen Charakter verleiht. Sie erinnert an das Verhalten der sogen. Azingruppe in den Phenazinen und fordert speziell zu einem Vergleich des Dehydroindigos mit dem von R. Bohn entdeckten, von R. Scholl<sup>1)</sup> bearbeiteten Oxydationsprodukt des Indanthrens, dem Anthrachinon-azin, heraus. Auch die Farbenerscheinungen bei der Reduktion zeigen volle Analogie. Man könnte mit R. Scholl<sup>2)</sup> Indigo als die Chromohydroverbindung, Indigweiß als die Leukohydroverbindung des Dehydroindigos bezeichnen, wobei sich weitere Analogien ergeben, wie:

Dehydroindigo	Anthrachinonazin	Flavanthren	Chinon
Indigo	Indanthren	Blaue Küpe	Chinhydron
Indigweiß	Braune Küpe	Braune Küpe	Hydrochinon.

#### Dehydro-indigo-Salze.

Versetzt man indifferente Lösungen von Dehydroindigo mit wasserfreien Säuren, wie Eisessig, Benzoesäure oder ätherischer Salzsäure, so erhält man unter Verschwinden der gelbroten Farbe helle Krystallisationen, salzartige Additionsprodukte je zweier Säuremoleküle an Dehydroindigo.

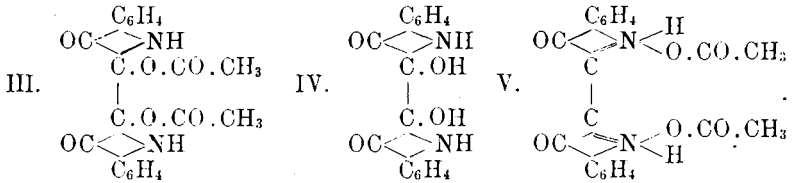
Das so erhaltene Acetat ist nun identisch mit dem eingangs erwähnten Oxyacetoindigotin von Charles O'Neill. Sowohl dieser, wie auch L. Marchlewski und L. G. Radcliffe (l. c.) konnten die Grundsubstanz des Körpers deshalb nicht finden, weil sie die Essigsäure nur bei Gegenwart von Wasser abzuspalten suchten. So gelangten sie nur zu den Zersetzungsprodukten, welche auch Dehydroindigo mit wäßrigen Säuren und Alkalien liefert.

L. Marchlewski und L. G. Radcliffe erteilen dem Dehydroindigoacetat die Formel eines »Diacetyldioxyindigotins« (III) und vermuten, seine Entstehung bei der Oxydation von Indigo in Eisessig

<sup>1)</sup> Diese Berichte **36**, 3434 [1903].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **40**, 935 [1907].

mit Permanganat führe über ein »Dioxyindigotin« (IV), das durch den anwesenden Eisessig acetyliert werde.



Die Bildung eines derartigen Zwischenprodukts und dessen Acetylierung wird durch die Tatsache widerlegt, daß man das Acetat auch erhält, wenn man Indigo in Gegenwart von stark mit Benzol verdünntem Eisessig mit Bleidioxid in der Kälte schüttelt; außerdem dadurch, daß man bei Ersatz des Eisessigs durch Benzoesäure in analoger Weise zu einem Dehydroindigobenzoat gelangt.

Es ist zweifellos, daß die saure, wasserfreie Oxydation des Indigos am Stickstoff angreift, und zunächst Dehydroindigo liefert, an den sich dann die anwesende Säure anlagert. Ob die entstehenden Verbindungen, welche ich kurz »Dehydroindigo-Salze« nennen will, wahre Salze sind und der Formel (V) entsprechen oder ob sie Anlagerungsprodukte von der Marchlewskischen Formel (III) sind, ist eine weitere Frage, die ich noch nicht zu entscheiden vermag.

Außer der leichten Bildungsweise aus Dehydroindigo und selbst stark verdünnten Säuren spricht noch mehr für die Salzformel (V) ihre äußerst leicht stattfindende Dissoziation. Erwärmt man das als solches unlösliche Acetat in Toluol (oder anderen indifferenten Mitteln, bemerkenswerterweise auch in Essigsäureanhydrid), so löst es sich bald unter Braungelbfärbung der Flüssigkeit, welche nun Dehydroindigo und freie Essigsäure enthält. Beim Erkalten geht die Reaktion teilweise wieder zurück, und es krystallisiert Dehydroindigo neben Acetat. Der Vorgang läßt sich zu einer bequemen Darstellungsmethode für Dehydroindigo aus dessen nach der Methode von Charles O'Neill leicht zugänglichem Acetat ausnützen, indem man die Dissoziation bei Gegenwart säurebindender Mittel (wie gepulverter Soda, Calciumhydroxyd, Pyridin) bewerkstelligt. Wie das Acetat, dissoziiert beim Erhitzen in Toluol auch das Benzoat, nicht das Chlorhydrat. Sämtliche Salze werden aber leicht durch Pyridin zerlegt.

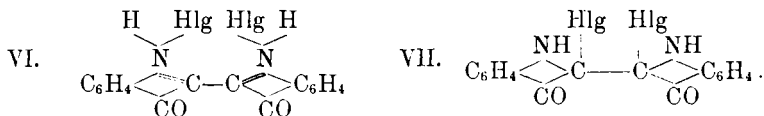
Die Dehydroindigo-Salze haben meist ein grau- bis gelbgrünes Aussehen. Die richtige Vermutung, daß die wahre Farbe des Acetats blaßgelb sei, hat schon O'Neill ausgesprochen. Frisch aus einer benzolischen Dehydroindigolösung durch Eisessig gefällt, bekommt man das Acetat in der Tat fast rein blaßgelb. Rein hellgelb wurde so das Dehydroindigobenzoat, hingegen das Acetat des Dibromdehydroindigos

und das Chlorhydrat des einfachen Dehydroindigos immer nur gelbgrün erhalten.

Eine weitere Bildungsweise von Dehydro-indigo.

Es war bereits bekannt<sup>1)</sup>, daß bei Behandlung von Indigo in Gegenwart indifferenten Mittel mit Chlor oder Brom Derivate des Farbstoffs mit reaktionsfähigem Halogen entstehen. Diese noch nicht näher untersuchten Verbindungen lassen sich nun leicht in Dehydroindigo überführen, indem man sie bei Ausschluß von Wasser mit säurebindenden Substanzen, wie trockner Soda, Calciumhydroxyd, Quecksilberoxyd, Pyridin behandelt<sup>2)</sup>. Leitet man z. B. in eine gekühlte Suspension von Indigo in Tetrachlorkohlenstoff Chlor ein, so erhält man eine schwach bräunliche Lösung, die auf Zusatz von Calciumhydroxyd sofort intensiv gelbrot wird und dann Dehydroindigo enthält. Besser verfährt man so, daß man Indigo und Kalk in Chloroform suspendiert und Brom einträgt. Die Methode wäre die leistungsfähigste zur Gewinnung der neuen Substanz, leidet jedoch an dem Übelstand, daß sie nur ein mehr oder weniger bromhaltiges Produkt liefert.

Bezüglich des Reaktionsverlaufs ist wohl die nächstliegende Vermutung die, daß sich Halogen zunächst entweder an die beiden Stickstoffatome — unter deren Übergang in die fünfwertige Form — oder an die Kohlenstoffdoppelbindung addiert. Im ersten Falle entstünde ein wahres Dehydroindigo-Salz (VI), im zweiten ein der Marchlewskischen Formel des Acetats entsprechendes Produkt, das man auch als halogeniertes Indigweiß auffassen kann (VII):



Von beiden Formeln ließe sich Abspaltbarkeit von Halogenwasserstoff unter Dehydroindigo-Bildung erwarten. Die Isolierung der Halogen-Additionsprodukte des Indigos gelang noch nicht; sie scheinen nicht identisch zu sein mit den Halogenwasserstoffsalzen des Dehydroindigos.

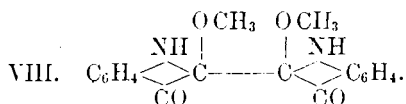
#### Andere Additionsprodukte des Dehydroindigos.

Außer wasserfreien Säuren addiert Dehydroindigo auch andere hydroxylhaltige Körper, wie Äthyl- und Methylalkohol, Phenol, ferner

<sup>1)</sup> D. R.-P. Nr. 160817, Friedländer, Bd. VIII, S. 345.

<sup>2)</sup> Auch bei Behandlung trockner, indifferenten Indigo-Suspensionen mit nitrosen Gasen und hierauf mit Calciumhydroxyd erhält man Lösungen, in welchen sich Dehydroindigo nachweisen läßt.

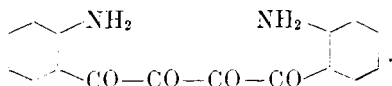
Alkalibisulfit. Zum Unterschied von Dehydroindigo und seinen Salzen sind diese Verbindungen gegen heißes Wasser beständig. Im Gegensatz zu den Salzen ließen sie sich bis jetzt nicht wieder in Dehydroindigo überführen. Sie sind prächtig krystallisiert und kanariengelb gefärbt. Ihren Eigenschaften trägt die Annahme am besten Rechnung, daß sie durch Anlagerung von Hydroxyl an die Gruppe  $\text{—N=C—}$  entstanden sind, also beispielsweise der Methylalkohol-Verbindung die Formel (VIII) eines 2,2'-Dimethoxy-indigweiß zukommt:



Diese Verbindung entsteht beim Erwärmen von Dehydroindigo mit Methylalkohol. Auf Zusatz einer Spur Natriummethylats wird eine Suspension von Dehydroindigo in Methylalkohol schon in der Kälte momentan in eine solche grüngelber Prismen des Kondensationsprodukts verwandelt, das nach Umlösen kanariengelbe Farbe zeigt.

Zur Herstellung des Phenol-Additionsprodukts ist die Gegenwart von Alkali notwendig, da sonst größtenteils Reduktion eintritt.

Ob die Addition von Alkohol und Phenol auch andere Schiffsche Basen zeigen, soll untersucht werden. Meines Wissens liegen noch keine äerartigen Beobachtungen vor. Seinen Charakter als Schiffsche Base offenbart Dehydroindigo in der Addition zweier Moleküle Alkalibisulfit. Von diesem Gesichtspunkt aus erscheint er als Anhydroverbindung des noch nicht bekannten *o*-Diamidodiphenyltetraketons von der Formel:



Die Dehydroindigobisulfite sind in der folgenden Abhandlung eingehender beschrieben.

Die für vorliegende Untersuchungen verwendeten Ausgangsmaterialien, Indigo und 5,5'-Dibromindigo, wurden mir von der Badischen Anilin- und Sodafabrik in freundlichster Weise zur Verfügung gestellt.

Ich habe damit begonnen, auch die Oxydation anderer indigoide Farbstoffe in der neuen Richtung zu studieren, und bitte, mir dieses Gebiet für einige Zeit zu überlassen.

### Experimentelles.

Dehydro-indigo (Formel I, S. 3642),  $C_{16}H_8N_2O_2$ .

Darstellung: 1. Durch Oxydation von Indigo mit Bleidioxyd.

10 g feinst verteilter Indigo, 50 g Bleidioxyd<sup>1)</sup> und 10 g wasserfreies, gepulvertes Chlorcalcium werden in 1 l Benzol suspendiert. In die zum gelinden Sieden (ohne Rückfluß) erhitzte Flüssigkeit trägt man unter fortwährendem Umschütteln des Kolbens innerhalb etwa 10 Minuten 5 g Eisessig<sup>2)</sup>, den man zweckmäßig mit Benzol verdünnt, ein. Man erhitzt noch 5 Minuten lang, wonach die letzten Spuren von Indigo verschwunden sein sollen. Man saugt nun die intensiv gelbrote Lösung vom Bleischlamm ab und wäscht diesen mit wenig heißem Benzol nach. Das Filtrat wird unter vermindertem Druck auf ein kleines Volumen eingedampft, wobei die Hauptmenge des Dehydroindigos auskrystallisiert. Man kühlt kurz ab, saugt von der tief rotbraun gefärbten Mutterlauge ab und wäscht die Krystalle mit Äther, bis dieser sich nur mehr schwach gelb anfärbt.

Ist der Versuch richtig gelungen, so erhält man direkt ein reines Produkt<sup>2)</sup> in einer Ausbeute von 6 g = 60.6% der Theorie (9.9 g).

#### 2. Durch Spaltung des Acetates.

50 g Dehydroindigoacetat werden mit einer Mischung von 250 g Benzol und 125 g Pyridin unter stetem Umschütteln auf dem Wasserbad erwärmt. Unter Gelbrotfärbung löst sich das Acetat auf. Gleichzeitig scheidet sich Dehydroindigo als schweres Krystallpulver ab; nach wenigen Minuten ist kein Acetat mehr wahrnehmbar. Man kühlt nun kurz ab, saugt ab und wäscht mit Äther. Von der Reinheit und Trockenheit der Materialien, besonders des Pyridins, hängt es ab, ob das Reaktionsprodukt durch mehr oder nur ganz geringe Spuren von Indigo verunreinigt ist. Die Ausbeute beträgt 29 g = 85% der Theorie (34.2 g).

#### 3. Brom-Kalk-Verfahren.

In die Suspension von 10 g Indigo und 40 g fein verteiltem, trockenem Calciumhydroxyd in 400 ccm Chloroform werden innerhalb

<sup>1)</sup> Die nötige Menge des Bleidioxyds ist von seiner Beschaffenheit sehr abhängig. Auch die anzuwendende Eisessigmenge ist dementsprechend etwas wechselnd.

<sup>2)</sup> Zur Beurteilung der Reinheit dient am besten die Betrachtung unter dem Mikroskop. Finden sich neben den charakteristischen Dehydroindigo-Krystallen gelbe (vielleicht Dehydroindigomonoacetat) oder farblos erscheinende Krystalle (Diacetat), so hat man zu weit eingeeengt oder zu viel Eisessig angewandt.



etwa 10 Minuten 13 g Brom in kleinen Portionen unter Schütteln eingetragen. Man schüttelt noch kurze Zeit, bis der gesamte Indigo verschwunden ist. Die intensiv gelbrote Lösung wird vom Kalkschlamm abgesaugt und unter vermindertem Druck bis zur Bildung eines gelbroten bis gelbbraunen Krystallbreis eingeengt. Man saugt ab und wäscht mit Äther. Das Produkt ist schwankend bromhaltig (z. B. gef. 12.59%, 3.13% Br). Ausbeute etwa 8 g.

Für die Analysen wurden nach der 1. Methode hergestellte Dehydroindigo-Präparate teils direkt, teils aus Benzol umkrystallisiert, verwendet.

0.1055 g Sbst.: 0.2850 g CO<sub>2</sub>, 0.0313 g H<sub>2</sub>O. — 0.2232 g Sbst.: 0.6192 g CO<sub>2</sub>, 0.0656 g H<sub>2</sub>O. — 0.2512 g Sbst.: 0.6796 g CO<sub>2</sub>, 0.0720 g H<sub>2</sub>O. — 0.2287 g Sbst.: 22.2 ccm N (18.5°, 721 mm). — 0.2266 g Sbst.: 22.9 ccm N (21°, 714 mm). — 0.2450 g Sbst.: 24.6 ccm N (21°, 717 mm).

(Indigo. Ber. C 73.25, H 3.85, N 10.69).  
C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. » » 73.82, » 3.10, » 10.77.

Gef. » 73.68, 74.00, 73.78, » 3.32, 3.22, 3.21, » 10.57, 10.79, 10.77.

#### Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung.

30 g Naphthalin. K = 68.5.

0.1580 g Sbst.: 0.136° Depression. M = 265. — 0.3328 g Sbst.: 0.276° Depression. M = 275. — 0.4370 g Sbst.: 0.361° Depression. M = 276.

C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Mol.-Gew. Ber. 260. Gef. (Mittel) 272.

#### Reduktion.

Zinnchlorür. Die Lösung von 0.341 g Dehydroindigo in Chloroform wurde mit verdünnter wäßriger Zinnchlorürlösung unter Zusatz von etwas Äther durchgeschüttelt, der entstandene Indigo abgesaugt<sup>1)</sup> und mit heißer, verdünnter Salzsäure und Wasser gewaschen. Ausbeute 0.332 g = 96.5% der Theorie (0.344 g).

Hydrochinon. Zur Lösung von 0.500 g Dehydroindigo in Chloroform wurde eine solche von 1 g Hydrochinon in Äther gegeben, der entstandene Indigo abgesaugt, mit verdünnter Natronlauge, dann mit Salzsäure ausgekocht und isoliert. Ausbeute 0.493 g = 97.8% der Theorie (0.504 g).

Dehydroindigo-acetat (Oxyacetindigotin),  
C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 2 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub> (Formel III oder V, S. 3546).

Die bereits bekannte Verbindung wird am reinsten in der Weise erhalten, daß man die heiß gesättigte Benzollösung von Dehydroin-

<sup>1)</sup> Auf gehärtetem Filter, von dem er sich nach Trocknen im Trockenschrank gut und vollständig ablöst.

Indigo in ein gekühltes Gefäß, in dem sich einige Kubikzentimeter Eisessig befinden, einfiltriert. Die gelbrote Dehydroindigolösung verblaßt momentan und wird grünlich. Das Acetat scheidet sich bald in grünstichig blaßgelben Prismen ab.

0.1748 g Sbst.: 0.4056 g CO<sub>2</sub>, 0.0700 g H<sub>2</sub>O. — 0.1760 g Sbst.: 12.2 ccm N (21°, 718 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 2C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 63.14, H 4.24, N 7.39.

Gef. » 63.28, » 4.48, » 7.45.

Zur Darstellung von Dehydroindigoacetat in größerem Maßstabe ist natürlich die Methode von Charles O'Neill vorzuziehen, für welche sich folgende Vorschrift als zweckmäßig erwies: In die Suspension von 100 g Indigo in 1000 g Eisessig werden unter Schütteln in verschlossener Flasche an der Maschine 40 g Kaliumpermanganat (nicht gepulvert) in 5-g-Portionen und Zwischenräumen von mindestens 1/2 Stunde zugegeben. Man schüttelt dann noch weiter, bis das Permanganat gänzlich verschwunden ist. Das Reaktionsprodukt wird abgesaugt, gründlich mit Eisessig, dann mit Wasser, bis dieses neutral abläuft, und zur Trocknung mit Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute 112–118 g = 77–80% der Theorie (146 g).

Dehydroindigo-benzoat, (C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 2C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CO<sub>2</sub>H).

Die Lösung von 2 g Dehydroindigo in 400 ccm heißem Benzol wird in eine gekühlte Lösung von 10 g Benzoesäure in 150 ccm Benzol einfiltriert. Die salzartige Verbindung scheidet sich in guter Ausbeute in länglich 6-seitigen, meist schlecht ausgebildeten Blättchen von rein gelber Farbe aus.

0.1770 g Sbst.: 93 ccm N (16°, 721 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 2C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>. Ber. N 5.57. Gef. N 5.81.

Dehydroindigo-chlorhydrat, (C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 2HCl).

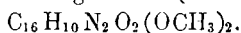
Versetzt man benzolische Dehydroindigolösung mit ätherischer Salzsäure, so erhält man das Dichlorhydrat in gelbgrünen Prismen. Zur Darstellung wurden 2 g Dehydroindigo mit 50 ccm Benzol und 8 g ätherischer Salzsäure von 12% einige Stunden lang auf der Maschine geschüttelt. Ausbeute 2.5 g = 96% der Theorie (2.69 g). Das mit trockenem Äther gewaschene Produkt wurde ca. 1/4 Stunde auf Ton digeriert und dann analysiert. Der Körper spaltet beim Aufbewahren allmählich Salzsäure ab. Durch Wasser wird er schon in der Kälte unter Salzsäure-Abspaltung und Bildung einer noch nicht untersuchten Verbindung zersetzt.

0.1394 g Sbst.: 11.1 ccm N (18°, 707 mm). — 0.3015 g Sbst.: 0.2512 g AgCl.

C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 2HCl. Ber. N 8.43, Cl 21.29.

Gef. » 8.54, » 20.60.

## 2.2'-Dimethoxy-indigoweiß (Formel VIII, S. 3648),



Zu der Suspension von 10 g feinst gepulvertem Dehydroindigo in 50 ccm trockenem Methylalkohol werden 0.05 g Natriummethylat gegeben und geschüttelt. Die Umwandlung in gelbgrüne Prismen des Reaktionsprodukts tritt sofort ein. Zur Vervollständigung schüttelt man noch ca. 1 Stunde, worauf man absaugt und mit Äther wäscht. Ausbeute 12 g = 96% der Theorie (12.5 g). Nach mehrmaligem Umlösen aus Chloroform unter Zusatz von Tierkohle erhält man die Substanz in kleinen, kanariengelben, 6-seitigen Platten. Sie ist ziemlich leicht löslich in Chloroform, schwer in Benzol und Methylalkohol, unlöslich in Wasser. Erhitzt, zersetzt sie sich allmählich um 200° unter Schwarzfärbung. Beim Kochen mit Hydrosulfit und Natronlauge entsteht Indigweiß.

0.2463 g Sbst.: 0.6026 g CO<sub>2</sub>, 0.1131 g H<sub>2</sub>O. — 0.2211 g Sbst.: 18.1 ccm N (17°, 714 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 66.63, H 4.97, N 8.66.

Gef. » 66.81, » 5.14, » 8.71.

5.5'-Dibrom-dehydroindigo, C<sub>16</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Formel II, S. 3644).

5 g 5.5'-Dibromdehydroindigo-acetat werden mit einer Mischung von 30 g Benzol und 15 g Pyridin einige Minuten gekocht. Während sich das Salz unter Rotfärbung der Flüssigkeit auflöst, scheidet sich Dibromdehydroindigo in dunkel rötlichbraunen, beiderseits zugespitzten Blättchen ab. Ausbeute 3.6 g = 92% der Theorie (3.9 g). Der Körper ist fast unlöslich in Benzol, sehr schwer löslich in Chloroform, schwer in heißem Chlorbenzol, Nitrobenzol und Naphthalin. Zur Analyse wurde aus Chlorbenzol umkrystallisiert. Schmelzpunkt um 270° (Zersetzung). Beim trocknen Erhitzen im Reagenzglas entstehen fast nur gelbgrüne und wenig rotviolette Dämpfe. Im Gegensatz zu Dehydroindigo ist das Bromderivat gegen heißes Wasser beständig.

0.1494 g Sbst.: 9.6 ccm N (17°, 707 mm). — 0.2910 g Sbst.: 0.2596 g AgBr.

C<sub>16</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. N 6.72, Br 38.25.

Gef. » 6.93, » 37.96.

5.5'-Dibrom-dehydroindigo-acetat, C<sub>16</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 2 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>.

In die Suspension von 50 g 5.5'-Dibromindigo in 500 ccm Eisessig werden unter Schütteln auf der Maschine 15 g Kaliumpermanganat in kleinen Portionen innerhalb 4 Stunden eingetragen. Die weitere Behandlung ist die gleiche wie bei Darstellung der nicht bromierten Verbindung. Man erhält ein gelbgrün gefärbtes Krystallmehl kurzer, dicker Prismen, die in keinem Mittel löslich sind, außer unter Zersetzung.

0.1994 g Sbst.: 9.7 ccm N (17°, 723 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>6</sub>Br<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 2 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>. Ber. N 5.20. Gef. N 5.37.