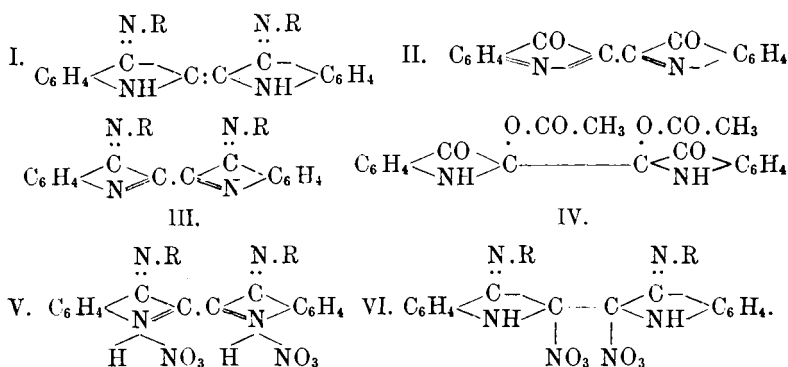


641. Eug. Grandmougin und Ed. Dessoulavy:
Zur Kenntniss der Indigo-*bis*-arylimide¹⁾.

[II. Mitteilung über Indigo.]

(Eingegangen am 5. November 1909.)

Wir berichteten vor kurzer Zeit²⁾ über Kondensationsprodukte aus Indigo und primären Aminen, die wir bei Gegenwart von Borsäure als Kondensationsmittel erhielten und die infolge ihrer Bildungsweise und ihrer Eigenschaften als Indigo-*bis*-arylimide (I) aufgefaßt werden müssen.



Es sei uns heute gestattet, unsere Angaben über diese Körperklasse etwas zu ergänzen, und zwar hauptsächlich deshalb, weil durch die Entdeckung des Dehydro-indigos (II) durch H. Kalb³⁾ ein Gebiet erschlossen wurde, aus dem wir ebenfalls Derivate in Händen hatten.

Es ist nämlich sicher, daß die durch Einwirkung von Salpetersäure auf die Indigo-*bis*-arylimide erhaltenen roten Körper, die wir bereits in unserer ersten Mitteilung kurz erwähnten, nichts anderes sind als die Nitrate der Dehydro-indigo-*bis*-arylimide (III).

Wenn wir auch vermuteten, daß diese Körper in naher Beziehung zum Oxyacetoindigotin (IV) standen⁴⁾, so war uns doch der Nachweis dieser Zugehörigkeit nicht gelungen⁵⁾. Längere Zeit nahmen wir

¹⁾ S. Dissertation Ed. Dessoulavy: Etude de l'action des amines primaires sur l'indigo. Zürich 1909.

²⁾ Diese Berichte **42**, 3636 [1909]. ³⁾ Diese Berichte **42**, 3642 [1909].

⁴⁾ Ch. O'Neill, Chem. News **65**, 124. — Marchlewski u. Radcliffe, Journ. f. prakt. Chem. [2] **58**, 102 [1898].

⁵⁾ Dissertation Dessoulavy, S. 17.

Addition von Salpetersäure an die C=C-Bindung an, wie eine solche bei der Halogenierung des Indigos wahrscheinlich ist.

Es sei allerdings beigelegt, daß die Bedingungen wesentlich ungünstiger lagen als bei der Muttersubstanz selbst, und insbesondere die analytischen Ergebnisse (2 Wasserstoffatome auf ein Molekulargewicht von 412) wenig aussichtsreich erschienen.

Dann waren die erhaltenen Salze ebenso unbeständig wie diejenigen der Muttersubstanz¹⁾, und es konnten daher aus den zahlreich ausgeführten Analysen derselben keine besonders wertvollen Schlüsse gezogen werden.

Doch geht aus dem ganzen Verhalten der Körper mit Sicherheit hervor, daß es Derivate des dehydrogenierten Indigos sind, und ohne das Arbeitsgebiet des Hrn. Kalb betreten zu wollen, möchten wir doch kurz über die bereits vor mehr als Jahresfrist erhaltenen Resultate berichten, um so mehr, als wir leider nicht in der Lage sind, unsere Versuche weiterzuführen.

Wie wir in unserer ersten Mitteilung erwähnten, besitzen die Indigo-*bis*-arylimide schwach basische Eigenschaften und geben mit nicht oxydierend wirkenden Säuren Salze. So wurden u. a. das Chlorhydrat und Sulfat des Indigodianilids erhalten. Diese Salze sind dunkel blaugrüne, dem Ausgangsmaterial sehr ähnlich aussehende Körper²⁾.

Man darf allerdings bei der Herstellung dieser Salze keinen zu großen Säureüberschuß verwenden und muß längere Erhitzung vermeiden, da sonst Umlagerung in die gelben Salze der isomeren Chindolinbase stattfindet. Ganz anders ist nun das Verhalten gegen die oxydierend wirkende Salpetersäure.

Es genügt, Indigo-dianilid in der Kälte mit der 4-fachen Salpetersäuremenge (50-prozentig) zu übergießen, und sofort wandelt sich das tiefblaue Produkt in einen prächtig roten Körper um, indem gleichzeitig salpetrige Säure entweicht.

Schon aus der Entwicklung der salpetrigen Säure war ein Oxydationsvorgang wahrscheinlich, und da die roten Körper, die sich bald als Nitrate erwiesen, bei der alkalischen Behandlung das ursprüngliche Dianilid teilweise regenerierten, so war auch hiermit erwiesen, daß in ihnen das Indigo-Skelett sicher noch enthalten ist.

Um die dem Nitrat zugrunde liegende Base zu isolieren, haben wir Hydrolyisierungsversuche in großer Zahl gemacht. Bereits beim Kochen mit Wasser bräunt sich die Farbe der Salze zusehends unter Abspaltung von Salpetersäure. Arbeitet man unter Zusatz von Natriumacetat, so

¹⁾ Kalb, diese Berichte **42**, 3651 [1909].

²⁾ Sie entsprechen daher den Salzen des Indigos. Binz und Kufferath, Ann. d. Chem. **325**, 196 [1902].

erhält man unter Umständen ein teilweise hydrolysiertes Produkt, das sich in Chloroform löst und daraus in braungelben Krystallen erhalten werden kann, doch ist es noch salpetersäurehaltig und nicht einheitlich. Mit Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure) werden wieder rote Salze gebildet.

Doch kann vielleicht aus dieser Beobachtung gefolgert werden, daß die Dinitrate (V. resp. VI), die den von Kalb isolierten Salzen des Dehydroindigos entsprechen würden, braungelb oder rotbraun sind, daß aber die intensive rote Farbe der Polynitrate, oder der mehrsaurigen Salze überhaupt, von der Salzbildung an der $C=N.C_6H_5$ -Gruppe herrührt, wie dies bereits öfters beobachtet und beschrieben wurde¹⁾.

Diese roten Salze dürften 4 Mol. Säure auf 1 Mol. Diarylimid enthalten, doch scheinen sie wohl nur in Gegenwart überschüssiger Säure beständig zu sein. Beim Trocknen verlieren die Tetranitrate einen Teil der Salpetersäure, so daß die analysierten Produkte schwankende Zahlen ergaben, die zwischen Tri- und Tetranitrat liegen.

In den gewöhnlichen Lösungsmitteln sind sie unlöslich; sie können aus Salpetersäure oder Salpeteressigsäure unverändert umkrystallisiert werden; beim Behandeln mit höher siedenden Lösungsmitteln tritt Zersetzung ein.

Versucht man, die Hydrolyse der Salze mit alkoholischem Kali vorzunehmen, so beobachtet man zunächst eine prachtvoll violette Färbung der Flüssigkeit, die besonders rasch beim Erwärmen umschlägt unter Abscheidung des Indigodiarylimids, das sich mit dem Ausgangsprodukt als identisch erwies.

Um die Base herzustellen, dürfte daher der geeignetste Weg wohl der sein, das Indigodiarylimid, in der Kälte in Pyridin suspendiert, mit Bleisuperoxyd zu oxydieren. Das Indigodianilid z. B. verschwindet allmählich, und aus der rötlichen Flüssigkeit kann ein in braunroten Krystallen anschließender Körper erhalten werden, der sich leicht in niedrig siedenden Lösungsmitteln löst, mit Säuren rote Salze liefert, beim längeren Erhitzen mit hoch siedenden Lösungsmitteln dagegen unter teilweiser Umwandlung in Indigodianilid gelöst wird.

Auch durch Oxydation mit Kaliumpermanganat in Acetonlösung gelangt man zu derselben Substanz.

Endlich haben weitere Versuche gezeigt, daß man durch Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd in essig-salzsaurer Lösung ein den obigen Nitraten entsprechendes rotes Chlorhydrat der Dehydro-indigo-

¹⁾ Vergl. z. B. die roten Salze von: $C_6H_5.CH:N.C_6H_5$. Journ. Amer. Chem. Soc. 1908, 394.

bis-arylimide darstellen kann; wenigstens ist diese Annahme nahelegend.

Die Analysenzahlen sind auch hier nicht sehr entscheidend, da die Zusammensetzung der erhaltenen Produkte von den Herstellungsbedingungen und auch viel vom Trocknen abzuhängen scheint.

Auf einen Punkt sei schließlich noch hingewiesen, der das eigenartige Verhalten der Bisarylimide gegen Salpetersäure und hauptsächlich deren Beständigkeit erklärt.

Wir erwähnten bereits in unserer ersten Mitteilung die schwere Verseifbarkeit der Bisarylimide durch Säuren, aber ihre leichte Isomerisation durch Säurewirkung zu Chindolinbasen.

Nach der Oxydation zu Dehydro-indigo-*bis*-arylimiden fehlt diesen Körpern die charakteristische C=C-Bindung des Indigos, an der der Angriff bei der Oxydation zu Isatin stattfindet, so daß sie auch ziemlich starker Salpetersäure zu widerstehen vermögen.

Wird stark rauchende Salpetersäure genommen, so entstehen gelbe, wohl krystallisierte Produkte, die aber, soweit eine flüchtige Untersuchung zeigen konnte, keine Isatinderivate sind, sondern vielleicht Nitroprodukte (?) darstellen könnten.

Experimentelles.

Salze des Indigo-dianilids.

Das Chlorhydrat des Indigo-dianilids erhält man, wenn man zu einer warmen Lösung von 2 g Indigodanilid in Eisessig 5 ccm alkoholische Salzsäure zufügt und rasch abkühlt (um eine Umwandlung in das Chindolinsalz zu vermeiden); beim Abkühlen scheidet sich das Chlorhydrat in dunkelblaugrünen Nadeln ab.

0.1 g Subst.: 4 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

$C_{28}H_{20}N_4$, 2HCl. Ber. HCl 15.05. Gef. HCl 14.6.

Das in ähnlicher Weise dargestellte Sulfat: $C_{28}H_{20}N_4$, H_2SO_4 bildet ebenfalls dunkelblaugrüne Nadeln.

Dehydroindigo-dianilid-Nitrat.

Auf 5 g Indigodanilid läßt man in der Kälte 20 ccm Salpetersäure von 50% einwirken. Unter starker Entwicklung von salpetriger Säure wandelt sich das blaue Indigodanilid sofort in einen lebhaft rot gefärbten Körper um. Nach beendigter Einwirkung wird verdünnt und filtriert.

Durch Umkrystallisieren aus 50-prozentiger Salpetersäure erhält man zu Rosetten angeordnete rote Nadeln, die über Kalk getrocknet wurden.

0.1723 g Sbst.: 0.3627 g CO₂, 0.06 g H₂O. — 0.1644 g Sbst.: 0.3450 g CO₂, 0.0571 g H₂O. — 0.1477 g Sbst.: 22 ccm N (18°, 720 mm).

C₂₈H₁₈N₄, 3HNO₃. Ber. C 56.09, H 3.50, N 16.36.
Gef. » 57.26, 57.23, » 3.85, 3.86, » 16.27.

Versetzt man eine alkoholische Lösung des Nitrats mit alkoholischem Kali, so erhält man eine prachtvoll violette Lösung (sehr ähnlich derjenigen, die mit α -Isatinanilid unter den gleichen Bedingungen erhalten wird), die beim Erhitzen rasch in schmutzig grün umschlägt, unter Abscheidung von regeneriertem Indigo-dianilid.

0.157 g Sbst.: 29.1 ccm N (18°, 714 mm).

C₂₈H₂₀N₄. Ber. N 13.59. Gef. N 13.53.

Doch ist, wie die Ausbeute schon zeigt, das Indigodanilid nicht das einzige Reaktionsprodukt, und die gelbe Farbe der Mutterlauge deutet auf die Bildung weiterer Umsetzungsprodukte (Isatinverbindungen?) hin.

Von den zahlreichen Versuchen, aus dem Nitrat die Base abzuscheiden, sei nur der folgende erwähnt:

Es wurden 5 g Nitrat mit 5 g Natriumacetat und 20 ccm Wasser zum Sieden erhitzt, wobei die Farbe des Produkts nach Braun umschlägt; dann wurde abfiltriert, ausgewaschen und getrocknet.

Das Produkt löst sich in Chloroform und krystallisiert daraus beim Eindampfen; doch liegt kein definierter Körper vor, wie verschiedene Analysen zeigten (die zwischen 1¹/₂—2 Mol. Salpetersäure auf 1 Mol. Dianilid ergaben). Durch Säurezusatz werden die roten Salze zurückgebildet.

Versucht man, durch weitergehende oder energischere Hydrolyse dieses Dinitrat auf Base zu verarbeiten, so tritt leicht Bildung des Indigodanilids ein.

Wenn es auch auf diesem Wege durch einen glücklichen Zufall vielleicht möglich ist, die Base zu erhalten, so dürfte dies dennoch bei der Empfindlichkeit der Dehydroindigo-Derivate nur selten zu treffen sein.

Man wird daher, wie einige vorläufige Versuche gezeigt haben, besser wie folgt verfahren:

1 g Indigodanilid (oder homologe Derivate) werden in 20 ccm Pyridin aufgeschlämmt; man gibt dann in der Kälte 10 g Bleisuperoxyd zu und läßt unter zeitweisem Umschütteln in der Kälte stehen, bis das Indigodarylimid vollkommen verschwunden ist. Die erhaltene rötliche Lösung wird filtriert. Sie scheidet auf Wasserzusatz einen rötlichbraunen, krystallinischen Körper ab, der sich durch seine große Löslichkeit in Pyridin, Chloroform usw. von dem Ausgangsmaterial auszeichnet, beim Kochen mit hochsiedenden Lösungsmitteln aber, wie

die grüne Farbe der Lösung anzeigt, bereits teilweise in Indigodiamid umgewandelt wird.

Mit Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure, Salpetersäure usw.) werden die lebhaft roten, charakteristischen Salze erhalten.

Auch durch Oxydation mit Kaliumpermanganat scheint dieselbe Base erhältlich zu sein.

Dehydroindigo-di-*p*-toluidid-Nitrat.

Die Herstellung dieses Körpers erfolgt genau wie diejenige des Anilinderivates. Auch sind die Eigenschaften desselben vollkommen entsprechend.

Aus den Analysenzahlen, die angenähert auf ein Nitrat mit $3\frac{1}{2}$ HNO₃ stimmen, geht wohl mit großer Wahrscheinlichkeit hervor, daß der ursprüngliche Körper ein Tetranitrat darstellt, wie wir in der Einleitung bereits ausführten, daß aber ein Teil der Salpetersäure beim Trocknen entweicht.

0.1235 g Sbst.: 0.2461 g CO₂, 0.045 g H₂O. — 0.1986 g Sbst.: 29.1 ccm N (22°, 719 mm).

C₃₀H₂₂N₄, $3\frac{1}{2}$ HNO₃. Ber. C 54.67, H 3.87, N 15.99¹⁾.
Gef. » 54.35, » 4.05, » 15.67.

Beim Behandeln mit alkoholischem Kali wird ebenfalls die charakteristische violette Färbung erhalten, die beim Erhitzen in ein schmutziges Grün umschlägt; gleichzeitig entsteht ein Niederschlag, der als Indigo-di-*p*-toluidid mit Sicherheit charakterisiert werden konnte.

Gegenüber milder wirkenden hydrolytischen Agenzien verhält sich das Toluidid wie das Anilid und ergibt ein in Chloroform lösliches, braunes, krystallinisches Produkt, das mit Säuren rote Salze zurückbildet.

Dehydroindigo-di-*p*-toluidid-Chlorhydrat (?).

Durch Oxydation des Indigo-di-*p*-toluidids in essig-salzsaurer Lösung mit Wasserstoffsperoxyd erhielten wir ein rotes Chlorhydrat, von dem wir annehmen, daß es das salzsaure Salz des Dehydroindigo-di-*p*-toluidids darstellt.

Man verfährt zur Herstellung wie folgt:

2 g Indigo-di-*p*-toluidid werden in 25 ccm Eisessig aufgeschlämmt, dann 4 ccm konzentrierte Salzsäure (22°) und nach ca. 40" 4—5 ccm Wasserstoffsperoxyd (30 Vol.) zugegeben und einige Zeit stehen gelassen. Unter Erwärmung färbt sich die Flüssigkeit rot, und es scheidet sich ein roter, krystallinischer Niederschlag ab, der abfiltriert,

¹⁾ Außerdem erhielten wir noch: C 54.52, 54.98; H 4.05, 4.19, doch wurden die Analysenzahlen verlegt.

zuerst mit Eisessig und dann mit Äther gewaschen wird. Ausbeute ca. 0.5 g.

Die rote Mutterlauge gibt auf Wasserzusatz ebenfalls einen roten Niederschlag. Zur Analyse wurde bloß direkt auskrystallisiertes Produkt verwandt.

0.1519 g Sbst.: 0.3023 g CO₂, 0.0573 g H₂O. — 0.1618 g Sbst.: 12.9 ccm N (20°, 724 mm). — 0.1413 g Sbst.: 0.122 g AgCl.

C₃₀H₂₁N₄, 4HCl + 4H₂O(?). Ber. C 54.87, H 5.1, N 8.53, Cl 21.64.
Gef. » 54.27, » 4.2, » 8.68, » 21.40.

7.7'-Dimethyl-indigo-di-*p*-toluidid.

Wir hatten diese Verbindung in unserer ersten Mitteilung erwähnt, aber nicht beschrieben.

Die Herstellung erfolgt durch Erhitzen von 20 g 7.7'-Dimethyl-indigo mit 100 g *p*-Toluidin und 20 g Borsäure. Die Reaktion ist infolge der größeren Löslichkeit des Dimethylindigos rascher beendet als beim Indigo.

Die Aufarbeitung erfolgte in der bekannten Weise durch Alkoholzusatz. Zur Analyse wurde das Produkt aus Xylol umkrystallisiert, aus dem es dunkelblaue Nadeln mit Kupferreflex bildet.

0.1471 g Sbst.: 0.442 g CO₂, 0.082 g H₂O. — 0.1032 g Sbst.: 11.6 ccm N (20°, 726 mm).

C₃₂H₂₈N₄. Ber. C 82.05, H 6.00, N 12.00.
Gef. » 82.12, » 6.18, » 12.20.

Die Oxydation mit Chromsäure führt in sehr glatter Weise zum *o*-Methyl-isatin. Man schlämmt das Produkt in Eisessig auf und fügt Chromsäure, in Eisessig gelöst, hinzu, bis Rotfärbung eintritt. Das gebildete *o*-Methylisatin scheidet sich krystallinisch ab, wird abfiltriert und aus Xylol umkrystallisiert. Man erhält es so mit den von Bauer¹⁾ angegebenen Eigenschaften.

Wesentlich anders verläuft auch hier die Oxydation mit Salpetersäure, die zum gut krystallisierenden roten 7.7'-Dimethyl-dehydro-indigo-di-*p*-toluidid-Tetranitrat führt.

Letzteres zeigt in jeder Hinsicht dasselbe Verhalten wie die bereits beschriebenen analogen Nitrate.

Malmerspach i. E. und Neuenburg (Schweiz).

¹⁾ Diese Berichte **40**, 2156 [1907].