

Kochen ziemlich beständig, wenn sich auch allmählich Diketon bildet. Dieses ist jedoch gegen kochende Mineralsäuren empfindlich; die Verseifung des Oxims führt man daher zweckmäßig unter Einleiten von Wasserdampf mittels starker Säure aus: 10 g Oxim werden in 200 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst, 200 ccm Wasser zugegeben und unter Einleiten von Wasserdampf gekocht, so daß noch weitere Konzentration der Säure eintritt. Vom ersten Augenblick an geht Thionaphthenchinon über, im Kühler zu zentimeterlangen Kristallen erstarrend. Ausbeute 5.3 g, entsprechend 58 % der theoretisch berechneten Menge.

Bei der schweren Verseifbarkeit des Oxims ist es auffallend, daß die Oximgruppe schon in heißer verdünnt-essigsaurer oder schwach mineralaurer Lösung augenblicklich mit Indoxyl reagiert. Dabei entsteht neben Indigo der 2-Indol-2-thionaphthenindigo, der dem Farbstoffgemisch durch heißes Benzol entzogen wird. 3-Oxy-1-thionaphthen reagiert, unter diesen Bedingungen nicht mit dem Oxim, sondern erst mit dem durch Verseifung allmählich entstehenden Thionaphthenchinon unter Bildung von 2.3-Bisthionaphthenindigo: 9 g Oxim und 7.5 g 3-Oxy-1-thionaphthen wurden in 10 l Wasser heiß gelöst, dazu 2 l konz. Salzsäure gegeben und unter zeitweisem Ersatz des verdampfenden Wassers 4 Stunden gekocht. Dann waren 2.5 g des Farbstoffs abgeschieden; aus der Lauge krystallisierten beim Stehen 4.3 g unverändertes Oxim aus.

## 222. Rudolf Pummerer und Maximilian Göttler: Über Isatin-anile. III: Leukverbindungen.

[Aus d. Laboratorium d. Kgl. Bayr. Akademie d. Wissensch. zu München.]  
(Eingegangen am 4. April 1910.)

### Isatin-anile als Küpenfarbstoffe.

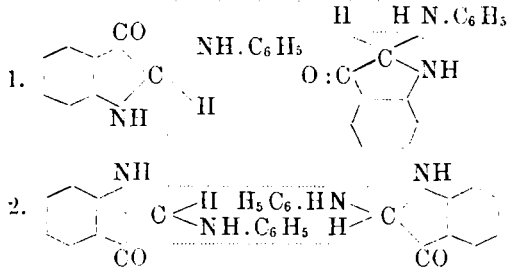
Dioxindol, das erste faßbare Reduktionsprodukt des Isatins, ist in wäßriger Lösung ziemlich empfindlich gegen den Luftsauerstoff, der Isatin zurückbildet<sup>1)</sup>. Ebenso oxydieren sich die Lösungen eines Reduktionsproduktes von Isatin-dianil bei Luftzutritt wieder zum Ausgangsmaterial<sup>2)</sup>. Einen ähnlich leichten Übergang in das Isatin-anil zeigt ferner das *p*-Tolylamido-5-methyloxindol, das Duisberg als

<sup>1)</sup> Baeyer, diese Berichte **12**, 1309 [1879], sowie Baeyer und Knop, Ann. d. Chem. **140**, 1 [1866].

<sup>2)</sup> G. Heller, diese Berichte **40**, 1297 [1907].



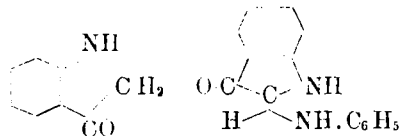
Das Isatin-leuko-2-anil zeigt beim Behandeln mit Säuren unter Luftausschluß zwei eigentümliche dimolekulare Reaktionen, die in wechselndem Betrag immer neben einander verlaufen und auf die lockere Bindung der in 2-Stellung haltenden Reste hinweisen: 1. es entsteht unter Abspaltung von Anilin und Wasser Indigrot-2-anil; 2. es bildet sich Indigo unter Austritt von 2 Molekülen Anilin:



Unter den verschiedensten Bedingungen: mit konzentrierter Schwefelsäure, mit verdünnter kalter oder heißer Salzsäure, sogar mit einer 1 $\frac{1}{2}$ -prozentigen heißen wäßrigen Lösung von Benzoesäure treten die beiden Reaktionen ein; das Maximum der Ausbeute an Indigo betrug 38% (in verdünnter Essigsäure). In Eisessig entstand am meisten Indigrot-anil (53.6%), auch die Gesamtausbeute nach 1 und 2 war hier am größten (76.3%).

#### Indigrot-2-anil.

Die alkalische Lösung von Isatinleuko-2-anil ist beim Kochen unter Luftausschluß ziemlich beständig; erhitzt man dagegen eine überschüssiges Hydrosulfit enthaltende Küpe, so tritt alsbald Abspaltung von Anilin ein. Die Küpe enthält dann eine neue Leukoverbindung; das durch Reduktion intermediär entstandene Indoxyl hat nämlich mit unverändertem Leuko-2-anil unter Wasseraustritt reagiert und Leukoindigrot-2-anil geliefert:

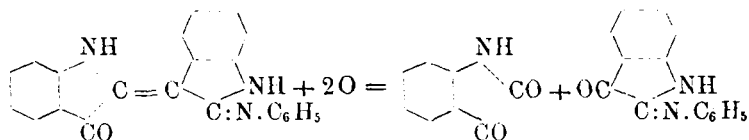


Aus äquivalenten Mengen alkalischer Lösungen von Indoxyl und Leuko-2-anil erhält man bis zu 76% der berechneten Menge an Indigrot-2-anil, das sich beim Einblasen von Luft aus der Lösung der Leukoverbindung abscheidet.

Mit dem gleichen Erfolg kann man bequemer auch die Isatin-2-anile selbst in alkalischer Lösung mit Indoxyl (oder 3-Oxy-

1-thionaphthen) kondensieren; in Eisessig reagiert dagegen die 2-ständige Anilgruppe mit der Methylengruppe des Indoxyls unter Abspaltung von Anilin<sup>1)</sup>.

Indigrot-2-anil ist ein violetter Küpenfarbstoff, dessen Leuko-Verbindung jedoch zur Baumwollfaser keinerlei Verwandtschaft mehr zeigt. Seine Konstitution geht hervor aus der Molekulargewichtsbestimmung, verbunden mit dem Resultat der Oxydation durch Permanganat, die Isatin und Isatin-2-anil liefert:



Die Verseifung durch Säuren zu Indigrot stößt in diesem Fall auf Schwierigkeiten, ist jedoch bei anderen Vertretern der Körperklasse gelungen; über einige merkwürdige Reaktionen der Indigrot-anile hoffen wir bald berichten zu können.

#### Isatin-2-anil und Schwefelammonium.

Nach Sandmeyer<sup>2)</sup> liefert Isatin-2-anil beim Behandeln mit Schwefelammonium glatt Indigo. Schwefelwasserstoff<sup>3)</sup> tut denselben Dienst; in diesem Fall ist das Auftreten von 2-Thioisatin als Zwischenprodukt nachgewiesen worden. Da alkalische Reduktionsmittel, wie Hydrosulfit oder Stannit, Isatin-2-anil im allgemeinen zu Leuko-2-anil reduzieren, haben wir untersucht, ob auch Schwefelammonium vielleicht primär im gleichen Sinne wirkt. Dies ist jedoch nicht der Fall, so daß man in erster Phase wohl eine Anlagerung von Schwefelammonium an die Anilgruppe annehmen muß.

Behandelt man Isatin-2-anil in alkoholischer Lösung unter Kühlung vorsichtig mit verdünnter Schwefelammoniumlösung, so entsteht momentan Indoxyl. Isatinleuko-2-anil wird unter den gleichen Bedingungen nicht verändert; erst bei längerem Stehen tritt Bildung von Indoxyl und Indigo ein, also kann die obige Reduktion nicht über das Leukanil führen. In der Hitze liefert die Leukoverbindung wie das Anil mit Schwefelammonium direkt Indigo in nahezu quantitativer Ausbeute. Bei dieser Untersuchung hat uns die Reaktion von Indoxyl mit Nitroso-benzol<sup>4)</sup> vortreffliche Dienste ge-

<sup>1)</sup> Vergl. hierzu P. Friedländer, *Monatsh. f. Chem.* **29**, 362 [1908] und *Ges. f. Chem. Ind. Basel*, E. P. 11760 [1906].

<sup>2)</sup> Buntrock, *Ztschr. f. Farbenind.* **2**, 129 und D. R.-P. 119280 [1899].

<sup>3)</sup> D. R.-P. 131934 [1901] und A. Rahtjen, D. R.-P. 175423 [1905].

<sup>4)</sup> Bildung von Isatin-2-anil siehe I. Mitteil., diese *Berichte* **42**, 4296 [1909].

leistet zur Unterscheidung von Indoxyl und Indigweiß in alkalischer Lösung.

### Experimentelles.

#### I. Isatin-leuko-3-anil.

Isatin-3-anil wurde nach der Vorschrift von Engelhardt<sup>1)</sup> dargestellt, aus 7.3 g Isatin in 120 ccm Sprit wurden 7.9 g reines und 2.25 g weniger reines Anil erhalten. Aus Amylalkohol, der heiß sehr leicht löst, krystallisiert die Substanz in gelben, derben Prismen, die nach vorherigem Sintern und Gelbrotfärbung bei 221° schmelzen. Benzol löst auch in der Hitze nur schwer, Petroläther gar nicht, Pyridin schon in der Kälte spielend. Wasser löst das Anil gar nicht, *n*-Sodalösung erst in der Wärme. Kalte *n*-Natronlauge löst die feingepulverte Substanz zuerst gelbrot auf, dann krystallisiert reichlich ein rotes Natriumsalz aus, das jedoch durch Wasser zerlegt wird.

Zur Darstellung des Leuko-3-anils verfährt man zweckmäßig folgendermaßen: 1 g 3-Anil wird in 100 ccm 2-prozentiger Natronlauge unter Erwärmen auf dem Wasserbad gelöst, dann 1 g Hydrosulfit (B. A. S. F.) zugegeben und die alsbald entfärbte Lösung in einen Scheidetrichter einfiltriert, der 50 ccm 2-prozentige Natronlauge enthält und mit Leuchtgas gefüllt ist. Aus der abgekühlten Flüssigkeit wird durch Natriumbicarbonatlösung das Leukanil gefällt; nach kurzem Stehen wird abgesaugt, mit kohlenensäurehaltigem Wasser gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Aus Benzol, das auch heiß nur mäßig löst, krystallisiert die Substanz in farblosen, flachen Prismen vom Schmp. 192°. Bei allen Leukoverbindungen wurde in den Schmelzpunktsapparat Kohlensäure eingeleitet, da sonst die Resultate durch beginnende Oxydation unscharf werden. Die Analyse des Rohprodukts gab folgendes Resultat:

0.1212 g Sbst.: 0.3316 g CO<sub>2</sub>, 0.0644 g H<sub>2</sub>O. — 0.1455 g Sbst.: 0.4008 g CO<sub>2</sub>, 0.0762 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 74.96, H 5.40.  
Gef. » 74.62, 75.13, » 5.94, 5.86.

Das Isatin-leuko-3-anil ist in Petroläther unlöslich, sehr schwer in Äther, leicht in Alkohol oder Chloroform, spielend in Aceton; von Säuren wird es farblos aufgenommen. Die kochende Benzollösung färbt sich an der Luft nur ganz langsam gelblich, viel rascher die kochende Xylollösung, ein Beweis für die Begünstigung der Oxydation durch die höhere Temperatur. In basischen Solvenzien, wie Pyridin, geht die Oxydation schon in der Kälte rasch vor sich.

Zur Darstellung des Duisbergschen Dimethylhomologen wurde ähnlich wie oben eine Küpe des 5-*p*-Dimethyl-isatin-3-anils bereitet, von Un-

<sup>1)</sup> Jahresbericht 1855, 541.

gelöstem abfiltriert und die Leukoverbindung gefäلت. Der Schmelzpunkt wurde bei 172–173° gefunden, also 6° höher als von Duisberg, was auf den Ausschluß der Luft zurückzuführen ist. Die erwartete Zusammensetzung der Substanz wurde noch durch die Analyse des Rohprodukts bestätigt (gef. C 75.91, H 6.60 statt 76.19 bzw. 6.35). Diese dimethylierte Leukoverbindung, sowie das zugehörige Anil ist zum Unterschied von der Grundsubstanz so auffallend schwer selbst in heißer Natronlauge löslich, daß wir vergleichshalber das *p*-Monomethylderivat aus Isatin und *p*-Toluidin dargestellt haben. Aus Alkohol, der heiß sehr leicht löst, krystallisiert diese Substanz in gelben Prismen vom Schmp. 222–223°.

Diese Tolyilverbindung steht nun dem einfachen Anil in ihrem Verhalten gegen Alkali sehr nahe, die Schwerlöslichkeit des Dimethylkörpers ist somit hauptsächlich eine Wirkung der 5-ständigen Methylgruppe.

## II. Isatinleuko-2-anil.

### a) Darstellung und Beschreibung

Isatin-2-anil wurde nach der früher gegebenen Vorschrift<sup>1)</sup> aus Indoxylsäure und Nitrosobenzol dargestellt. Wenn man die Reaktion bei 0° verlaufen läßt, so findet ein Zusammenklumpen der Masse nicht statt; man verbraucht dann nur wenig mehr als die berechnete Menge Nitrosobenzol und erhält bei kleinen Versuchen (10 g Indoxylsäure) bis zu 92% der berechneten Menge an Isatin-2-anil.

Zur Darstellung der Leukoverbindung wurden 2 g 2-Anil, gelöst in 20 ccm Alkohol, eingetropt in ein mit Leuchtgas gefülltes Rundkölbchen, das eine Lösung von 4 g Hydrosulfit rein (B. A. S. F.) in 80 ccm vierprozentiger Natronlauge und 20 ccm Sprit enthielt. Vom Kölbchen (oben) führte ein gebogenes, verschiebbares Glasrohr, durch Gummiverschluß und Quetschhahn unterbrochen, in einen geraden Vorstoß, der unten zum Absaugen ein Filterplättchen mit gehärtetem Filter trug. Der den Vorstoß oben verschließende Stopfen hatte noch eine zweite Bohrung zur Aufnahme eines Tropftrichters. Der gasdichte Apparat wurde an die Pumpe angeschlossen und vor Beginn der Operation vom ersten Tropftrichter her mit Leuchtgas gefüllt, dann wurde evakuiert und die Füllung mit Leuchtgas wiederholt. Sobald alles Anil verküpt war, wurde die hellgelbe Lösung durch Zutropfen von gesättigter Natriumbicarbonatlösung gefäلت. Die anfangs ölige Trübung setzt sich nach mehrstündigem Stehen unter luftfreier Kohlensäure als hellgelbe, mikrokristallinische Masse zu Boden. Man schiebt nun das Glasrohr bis auf den Boden des Kölbchens und saugt die nunmehr klare Flüssigkeit unter Nachleiten von Kohlensäure in den Vorstoß ab. Dann wird mit kohlen-säurehaltigem Wasser (1. Tropftrichter) Kölbchen und Niederschlag reichlich nachgewaschen, schließlich der Niederschlag durch wiederholtes Waschen mit trockenem, niedrig siedendem Petroläther (2. Tropftrichter) tunlichst getrocknet. Das so isolierte Isatin-leuko-2-anil wird nun rasch in einen mit

<sup>1)</sup> Diese Berichte **42**, 4273 [1909].

Kohlensäure gefüllten Exsiccator gebracht. Nach zweitägigem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure lieferte die Substanz folgende Analysenzahlen:

0.1880 g Sbst.: 0.5165 g CO<sub>2</sub>, 0.0896 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 74.96, H 5.40.  
 Gef. » 74.93, » 5.33.

Die Leukoverbindung bildet hellcitronengelbe Prismen vom Schmp. 115—116°. In den üblichen Solvenzien, außer Petroläther, ist sie sehr leicht löslich; dabei tritt äußerst leicht Oxydation zu Anil ein. In feuchtem Zustand (ohne Waschen mit Petroläther) war die Isolierung der Verbindung nicht gelungen; die trockne Substanz ist jedoch in Kohlensäure-Atmosphäre ziemlich haltbar. In verdünnter Natronlauge löst sie sich in Leuchtgas-Atmosphäre leicht farblos auf; durch zwanzigprozentige Lauge wird sie in ein schwer lösliches, weißes Natriumsalz verwandelt, das in radial verwachsenen Nadeln die ganze Flüssigkeit breitartig erfüllt. Dasselbe Natriumsalz scheidet sich ab, wenn man die oben angegebene Küpe mit Eiswasser abkühlt. Die Ausbeute an Leukanil kommt der berechneten nahe, da es in Wasser sehr schwer löslich ist; die Mutterlauge nebst Waschflüssigkeit lieferte nach dem Ausblasen und Absaugen des Petroläthers 0.15 g unverändertes Anil zurück, das nur etwas Indigrot-anil enthielt. Das

#### Isatin-*p*-dimethylamido-leuko-2-anil

erhält man aus dem bei 182° schmelzenden Anil<sup>1)</sup> in genau derselben Weise wie die Grundsubstanz, nur mit dem Unterschied, daß hier die Leukoverbindung schon vor dem Fällen mit Bicarbonat zum Teil auskrystallisiert. Dem Petroläther setzt man hier anfangs zweckmäßig die Hälfte seines Volumens an Äther zu. Die Substanz bildet farblose, flimmernde Blättchen vom Schmp. 150—155°, die bei der Isolierung nur schwach bräunlich anlaufen. Die Analyse lieferte folgende Werte:

0.1684 g Sbst.: 0.4446 g CO<sub>2</sub>, 0.1002 g H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>16</sub>H<sub>17</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 71.84, H 6.40.  
 Gef. » 72.00, » 6.65.

Die Substanz läßt sich auch im feuchten Zustand isolieren und ist überhaupt etwas luftbeständiger als das einfache Leukanil; streicht man die Krystalle aber feucht auf Ton, so verwandeln sie sich sofort in das grüne Anilhydrat. Die üblichen Lösungsmittel lösen schwer und unter Rotfärbung, Pyridin löst leicht. Die Krystalle werden sehr

<sup>1)</sup> Diese Berichte **42**, 4275 [1909]. Diese Substanz löst sich in alkoholischem Kali mit grüner Farbe; unsere frühere Angabe (blau) gilt nur beim Zusatz eines Tropfens der Kalilösung, sowie für Äthylat.

schwer benetzt und lösen sich in Natronlauge auch bei tagelangem Stehen nur zum geringen Teil auf unter Bildung der Küpe.

b) Verhalten von Isatin-leuko-2-anil gegen Säuren.

Isatin-2-anil wurde, wie unter a) verküpt und in dem Vorstoß luftfrei abgesaugt; dieser war hier jedoch auf eine zweifach tubulierte Flasche aufgesetzt, von deren Boden erst ein Glasrohr in die Saugflasche führte. Nach dem Übersaugen der Hydrosulfitlauge wurde das Glasrohr hochgezogen, die Säure zum Leukanil heiß zufließen gelassen und die Reaktionsmischung durch Einstellen der Flasche in heißes Wasser  $\frac{1}{2}$ —1 Stunde erwärmt.

1. Beim Zufließenlassen von heißer, 15-prozentiger Salzsäure zu 1.8 g Leukanil wurden 0.5 g Indigrot-anil und 0.1 g Indigo erhalten. Mit 5-prozentiger Säure dagegen je 0.3 g Indigrotanil und Indigo. Die saure Lösung enthielt hier wie bei den folgenden Versuchen Anilin.

2. Während die Leukoverbindung beim Behandeln mit heißer Kochsalzlösung keine Veränderung zeigte, wurde durch kochende Essigsäure (12-prozentig) ein gutes Resultat erhalten. 0.85 g Leukoverbindung gaben 0.2 g Indigo und 0.15 g Indigrot-anil.

3. Eine 1.5-prozentige Lösung von Benzoesäure in kochendem Wasser lieferte aus 0.85 g Leukanil 0.15 g Indigo und 0.25 g Indigrot-anil. Der Filtrückstand blieb diesmal zähe und mußte in Alkohol gelöst und mit Wasser gefällt werden.

4. 0.75 g mit Petroläther getrocknete Leukoverbindung wurde mit kochendem Eisessig, dem eine Spur Essigsäureanhydrid zugesetzt war, behandelt: 0.1 g Indigo, 0.3 g Indigrot-anil.

Das unter a) beschriebene Isatin-*p*-dimethylamido-leuko-2-anil liefert bei der Behandlung mit Säuren weder Indigo noch Indigrot-anil; jedoch entsteht hierbei in geringer Menge Indigrot (0.1 g unreines Produkt aus 1.8 g Leukoverbindung). In diesem Zusammenhang ist es interessant, daß das primär aus Nitrosodimethylanilin und Indoxylsäure entstehende Anil<sup>1)</sup> (Schmp. 105°) mit Ferrocyanwasserstoffsäure das *p*-Dimethylamido-indigrot-2-anil liefert.

Zum Vergleich wurde auch das Leuko-2-anil des Thionaphthechinons (in analoger Weise dargestellt wie oben) auf sein Verhalten gegen Säuren geprüft. Das Rohprodukt ist in Natronlauge unter Bildung einer Küpe leicht löslich, mit Säuren zeigt es keinerlei Farbstoffbildung.

c) Verhalten von Isatin-2-anil und seiner Leukoverbindung gegen Schwefelammonium.

Während Isatin-leuko-2-anil durch kaltes Hydrosulfit-Alkali nur ganz langsam im Lauf von Wochen reduziert wird, erzeugt kaltes

<sup>1)</sup> loc. cit. S. 4274.



Schwefelammonium nicht sofort, aber doch beim Stehen über Nacht Indoxyl.

Behandelt man (Apparatur wie unter b) isoliertes Leukanil mit warmer Schwefelammoniumlösung, so erhält man sofort Indigo; auch hier ist indessen das primäre Entstehen von Indoxyl anzunehmen. Die aus 1 g Isatin-2-anil dargestellte Leukoverbindung wurde in Sprit gelöst und heiße, 10-proz. Schwefelammoniumlösung unter Luftausschluß zugetropft, dann wurde über Nacht unter Kohlensäuredruck stehen gelassen. Es hatte gleich zu Anfang die Krystallisation von Indigo begonnen, die Lauge enthielt noch etwas Indoxyl und wurde ausgeblasen. Gesamtausbeute an Indigo nach dem Extrahieren mit Schwefelkohlenstoff 0.55 g, berechnet 0.59 g.

Im scharfen Gegensatz zum Leukanil wird das Isatin-2-anil selbst durch Schwefelammonium sogar unter Eiskühlung momentan zu Indoxyl reduziert; hierbei kann also das gegen Schwefelammonium viel beständigere Leukanil nicht als Zwischenprodukt entstehen. Eine Lösung von 1 g Anil in 20 ccm Sprit wurde in Kohlensäure-Atmosphäre tropfenweise solange mit einer 3.3-proz. Schwefelammoniumlösung versetzt, bis die braune Farbe des Anils verschwunden war. Verbrauch wurden etwa 18 ccm, entsprechend 0.6 g (oder 4 Mol.) Schwefelammonium; Versuchsdauer wenige Minuten. Die Lösung enthält fast nur Indoxyl, das mittels Nitrosobenzol und Nitrosodimethylanilin nachgewiesen wurde. Nach der Geigyschen Vorschrift<sup>1)</sup> zur Darstellung von Indigo aus Isatin-2-anil verwendet man für 20 kg Anil 8 kg Schwefelammonium und arbeitet in der Wärme.

### III. Indigrot-2-anil.

a) Verhalten von Isatin-leuko-2-anil gegen Indoxyl.

Während Isatin-leuko-2-anil mit einer kalten alkalischen Lösung von Indoxyl(säure) nur äußerst träge reagiert, findet beim Erwärmen leicht Kondensation zu Leukoindigrot-2-anil statt: eine Küpe aus 1 g Isatin-2-anil wurde heiß eingetropft in eine 10 Prozent Natronlauge enthaltende Lösung von 1.2 g Indoxylcarbonsäure (berechnet 0.8 g), eine Stunde am Wasserbad erwärmt, abgekühlt und ausgeblasen. Gesamtfarbstoff 1.55 g, in heißem Aceton unlöslicher Rückstand 0.4 g Indigo, aus der Acetonlösung mit Wasser gefällt 1.15 g Indigrot-anil (= 76 % der Theorie).

Kocht man eine Küpe aus 2 g Isatin-2-anil, 100 ccm 2-proz. Natronlauge und 2 g Hydrosulfit unter Einleiten von Wasserdampf, so geht Anilin über; ein Teil des Leukanils wird dabei vermutlich zu Indoxyl reduziert, das mit unverändertem Leukanil wie oben reagiert. Die Ausbeute an Indigrot-anil

<sup>1)</sup> D. R.-P. 119280.

ist aber in diesem Fall viel geringer (0.7 g). Die Annahme der intermediären Bildung von Indoxyl ist deshalb notwendig, weil eine Küpe von Isatin-2-anil, die kein überschüssiges Hydrosulfit enthält<sup>1)</sup>, beim Kochen kaum Anilin abspaltet. Selbst eine mit Natriumstannit angesetzte Küpe spaltet beim Kochen nur ganz allmählich Anilin ab. Die Reduktion von Isatin-leuko-2-anil zu Indoxyl wird also von Schwefelammonium verhältnismäßig rasch (12 Stdn. kalt) bewerkstelligt, langsamer von Hydrosulfit (kalt wochenlang, heiß sofort), am trügsten von Natriumstannit (heiß einige Stunden).

b) Darstellung von Indigrot-2-anil aus Isatin-2-anil und Indoxyl.

Das Indigrot-2-anil ist uns zuerst begegnet bei der Einwirkung von Nitrosobenzol auf Indoxylsäure in alkalischer Lösung<sup>2)</sup>. Seine Bildung unter diesen Umständen beruht auf der Reaktion von schon entstandenem Isatin-2-anil mit unveränderter Indoxylsäure unter dem Einfluß des Alkalis. Zur Darstellung von Indigrot-2-anil verfährt man am besten folgendermaßen: 9 g reine Indoxylsäure (berechnet 7.9 g) werden in 290 ccm Wasser und 100 ccm Spirit mit 10 ccm 10-proz. Natronlauge in Leuchtgas-Atmosphäre genau neutralisiert und dann ein Überschuß entsprechend 2.5 g Ätznatron zugegeben. Zu dieser kochenden Lösung läßt man 10 g Isatin-2-anil in 100 ccm heißem Spirit unter Leuchtgas zulaufen, dann langsam erkalten. Bei dieser Kondensation (in  $\frac{1}{2}$ -proz. Natronlauge) werden 10.8 g rohes Indigrot-anil erhalten (bei 100° getrocknet); die Lauge liefert beim Ausblasen fast nur Indigo (1.6 g). Zur Entfernung von etwas Indigo wird das Rohanil (73.5 % der Theorie) in 95-proz. Aceton heiß aufgenommen, filtriert und die Acetonlösung entweder mit Wasser und Kochsalz gefällt oder besser im Vakuum bei 50° stark konzentriert. Die abgeschiedene Krystallmasse wird nochmals aus möglichst wenig Benzol umkrystallisiert. Man erhält so die Krystallbenzolverbindung des Indigrot-2-anils; sie bildet violette, metallglänzende, parallelogrammförmige Platten ( $\chi$  ca. 74°) vom Schmp. 219—220°. Bei 100° wird das Benzol abgegeben, die Analysen lieferten folgende Werte:

0.1708 g Sbst.: 16.4 ccm N (18°, 717 mm). — 1.3678 g bzw. 1.1356 g Sbst.: 0.2540 g bzw. 0.2080 g Benzol.

$C_{22}H_{15}ON_3 + C_6H_6$ . Ber. N 10.11,  $C_6H_6$  18.79.

Gef. » 10.44, » 18.57, 18.31.

<sup>1)</sup> Eine derartige ziemlich hydrosulfitfreie Küpe kann man sich herstellen durch Einsaugen von Luft mittels einer Capillare, solange bis trotz Umschütteln dauernde Färbung durch etwas Isatin-anil bestehen bleibt. Dieses läßt sich dann durch Zutropfen einer Spur sehr verdünnter Hydrosulfitlösung verküpen.

<sup>2)</sup> loc. cit. S. 4270.

0.1185 g Sbst.: 0.3396 g CO<sub>2</sub>, 0.0521 g H<sub>2</sub>O. — 0.1346 g Sbst.: 0.3855 g CO<sub>2</sub>, 0.0539 g H<sub>2</sub>O. — 0.1674 g Sbst.: 0.4827 g CO<sub>2</sub>, 0.0677 g H<sub>2</sub>O. — 0.1671 g Sbst.: 19.5 ccm N (19°, 716 mm)

C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. C 78.31, H 4.48, N 12.46.  
Gef. » 78.16, 78.10, 78.64, » 4.91, 4.37, 4.52, » 12.62.

Kryoskop. Molekulargewichtsbestimmung in Äthylenbromid.  
K = 117.9.

45.75 g Äthylenbromid: Sbst.	0.2167 g.	Depression:	0.181°.
	0.3344 »	»	: 0.261°.
50.37 »	» 0.2139 »	»	: 0.146°.
	0.3513 »	»	: 0.254°.

C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub>. Ber. 337. Gef. 308, 330, 342, 323.

Die Substanz ist unlöslich in Petroläther, merklich löslich in Äther, leicht in heißem Benzol oder Aceton, spielend in Pyridin. Mit Hydrosulfit und Natronlauge erwärmt, liefert der Farbstoff eine schwach gelbliche Küpe, aus der Wolle in violetten Tönen angefärbt wird. Aus verdünnter Salzsäure umkrystallisiert, erhält man das Anil in Form eines blauen Chlorhydrats: büschelförmig verwachsene, haarfeine Nadeln vom Schmp. 245°, unlöslich in kalter verdünnter Salzsäure, löslich in viel heißem Wasser. Die Analyse des Chlorhydrats gab folgende Zahlen:

0.2064 g Sbst.: 0.0778 g AgCl.

C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>3</sub>, HCl. Ber. Cl 9.44. Gef. Cl 9.32.

### c) Oxydation mit Permanganat.

1 g Indigrot-2-anil wurde in 20 ccm Eisessig gelöst und unter mäßiger Kühlung eine wäßrige Lösung von 0.4 g Kaliumpermanganat eingetropt (ber. 0.37 g = 2O). Die Eisessiglösung nahm die rotbraune Farbe des Isatin-2-anils an, ohne viel Braunstein abzuscheiden. Nach dem Abfiltrieren von etwas Braunstein wurde mit Bicarbonat neutralisiert und mit Benzol ausgeschüttelt. Die mit Natriumsulfat getrocknete Benzollösung hinterließ beim Konzentrieren im Vakuum (bei 40°) Isatin-2-anil (0.1 g), das durch Schmelzpunkt und Reaktionen identifiziert wurde. Die wäßrige Lösung wurde wiederholt ausgeäthert, der Äther hinterließ beim Abdunsten reines Isatin (0.5 g).