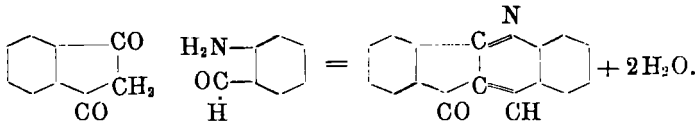


Mitteilungen.

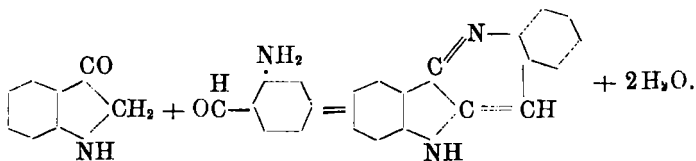
542. H. Nölting und O. R. Steuer:
Über Chindolin und Thiochindolin.

(Eingegangen am 29. November 1910.)

Bei der Kondensation von Indandion (Diketohydrinden) mit *o*-Nitrobenzaldehyd und nachheriger Reduktion oder mit *o*-Aminobenzaldehyd haben Nölting und Blum¹⁾ unter Austritt von 2 Molekülen Wasser eine Verbindung erhalten, für welche sie die Konstitution eines cyclischen Ketons, Phenylen-chinolylen-keton feststellten:



Bei der vollkommenen Analogie des Indoxyls mit dem Indandion in seinem Verhalten gegenüber Aldehyden, hielten wir es für sehr wahrscheinlich, daß aus Indoxyl (bezw. Indoxylsäure) mit *o*-Amino-benzaldehyd, eine entsprechende Verbindung entstehen würde, die aber natürlich an Stelle der Carbonyl- eine Imidogruppe enthalten müßte:



Der gleiche Körper konnte selbstverständlich auch entstehen, wenn man zuerst das Indogenid des *o*-Nitro-benzaldehydes darstellte und dieses dann reduzierte. Der Versuch hat unsere Voraussetzungen bestätigt; nach beiden Methoden erhielten wir den gesuchten Körper.

Wir teilten unsere Resultate der Badischen Anilin- und Sodafabrik mit. Diese hatte die Liebenswürdigkeit, uns darauf aufmerksam zu machen, daß unser Körper bereits im Jahre 1906 von Fichter und Böhringer²⁾, freilich auf einem ganz anderen Wege erhalten und unter dem Namen Chindolin beschrieben sei. Sie teilte uns ferner mit, daß das Chindolin, $C_{15}H_{10}N_2$, identisch sei mit dem Indolin, das Schützenberger³⁾ durch Erhitzen von Indigoweiß mit Baryt und

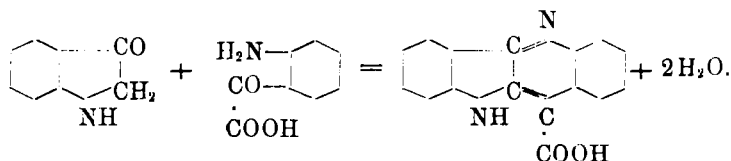
¹⁾ Nölting und Blum, diese Berichte **34**, 2467 [1901].

²⁾ Fichter und Böhringer, diese Berichte **39**, 3932 [1906].

³⁾ Schützenberger, Compt. rend. **85**, 147 [1877].

Zinkstaub auf 180° und Sublimation des Reaktionsproduktes erhalten hatte und dem er die Formel $C_{16}H_{14}N_2$ zuschrieb. Girand¹⁾, welcher die Untersuchungen Schützenbergers fortsetzte, erhielt dann durch Erhitzen von Indigo mit Hydrosulfit und Alkali einen Körper, den er für identisch mit dem Laurentschen Flavindin²⁾ hielt, und der beim Erhitzen mit Zinkstaub oder auch für sich allein Indolin lieferte. Seiner Verbindung gab er die Formel $C_{32}H_{24}N_4O_8$.

Die Badische Anilin- und Sodafabrik hat den Girandschen Körper auf einem anderen Wege, aus welchem sich auch sofort seine Konstitution ergibt, erhalten, nämlich durch Kondensation von Indoxyl und Isatin in alkalischer Lösung:



Er ist demnach Chindolin-carbonsäure.

Die genannte Fabrik hatte die Güte, uns eine größere Menge Chindolincarbonensäure zur Verfügung zu stellen, wofür ihr auch an dieser Stelle verbindlichster Dank ausgesprochen sei. Die bei unseren Versuchen verwendete Indoxylsäure verdanken wir der gleichen Geberin.

Was die Nomenklatur anbelangt, so erscheint es uns angebracht, den von Fichter vorgeschlagenen Namen Chindolin weiter zu gebrauchen, da er die Konstitution der Verbindung in Erinnerung bringt und die Bezeichnung Indolin jetzt vielfach für das Dihydroindol angewendet wird.

Die weiter unten beschriebene, aus Oxythionaphthen (Thioindoxyl) erhaltene analoge Verbindung werden wir als Thiochindolin bezeichnen.

Kondensation von *o*-Nitro-benzaldehyd mit Indoxylsäure und nachherige Reduktion.

Die Kondensation verläuft bei Anwendung reiner Indoxylsäure mit äquimolaren Mengen; da aber das technische Produkt etwas zersetzt war und Indigo bezw. indigoartige, unlösliche Körper enthielt, wurde es in gewissem, dem Gehalte an Zersetzungsprodukten entsprechendem Überschuß angewendet. Die Indoxylsäure wurde in heißem, mit etwas Salzsäure angesäuertem Wasser kurze Zeit aufgekocht, vom Unlöslichen abfiltriert, das Filtrat alsdann mit der essigsauren Lösung des

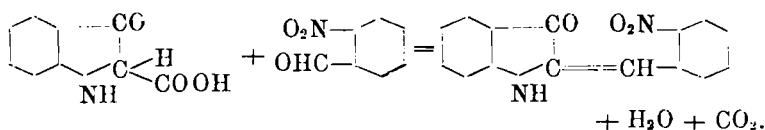
¹⁾ Girand, Compt. rend. **89**, 104 [1879]; **90**, 1429 [1880].

²⁾ Laurent, Ann. d. Chem. **72**, 284 [1849].

o-Nitrobenzaldehydes allmählich versetzt und einige Zeit auf dem Wasserbade erhitzt. Das rote Kondensationsprodukt scheidet sich aus, wird abfiltriert, zuerst mit verdünnter Essigsäure, hierauf mit Wasser gewaschen und endlich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Rote Nadeln vom Schmp. 217°. Schwer löslich in Äther und Ligroin, leichter in Chloroform, leicht in absolutem Alkohol, Benzol, Toluol, Xylol, Aceton.

0.1140 g Subst.: 0.2804 g CO₂, 0.0372 g H₂O.
 C₁₅H₁₀N₂O₂. Ber. C 67.60, H 3.76.
 Gef. » 67.08, » 3.69.

Die Reaktion geht also in normaler Weise vor sich.



Die Reduktion des Nitrokörpers kann in verschiedener Weise, z. B. mit Zinkstaub in eisessigsaurer Lösung, mit Zinn und Salzsäure, mit alkoholischem Hydrosulfit usw., ausgeführt werden. In allen Fällen bildet sich das gleiche Produkt.

a) In eine eisessigsaurer Lösung des Indogenides wird bei 80—90° so lange Zinkstaub in kleinen Portionen eingetragen, bis die braune Flüssigkeit hell wird und sich ein olivgrüner Niederschlag abscheidet. Hierauf gießt man in Wasser, macht alkalisch und filtriert den Niederschlag ab. Dieser besteht aus Zinkoxyd, überschüssigem Zinkstaub und dem Reduktionsprodukt, welches von den mineralischen Bestandteilen durch warmen Äther getrennt wird. Aus der alkalischen Lösung kann auch noch etwas Substanz durch Äther ausgezogen werden. Man destilliert alsdann die vereinigten ätherischen Lösungen ab und krystallisiert den Rückstand aus verdünntem Alkohol um. Eventuell löst man ihn zunächst in Salzsäure, filtriert, fällt die Base wieder aus und krystallisiert wie vorher.

b) Man suspendiert das Indogenid in Wasser, fügt etwa das dreifache Gewicht Hydrosulfit und etwas Alkali hinzu und erwärmt auf dem Wasserbade. Durch zeitweilige Zugabe von Lauge wird die Flüssigkeit stets alkalisch gehalten. Die Farbe des Produktes geht von rot in gelbgrün über. Nach etwa einer halben Stunde filtriert man, nimmt den Niederschlag mit Salzsäure auf, filtriert, fällt mit Alkali und krystallisiert aus verdünntem Alkohol.

Die so erhaltene Base ist in reinem Zustande fast farblos. Durch Sublimation erhält man sie entweder in Nadeln oder in Blättchen. Der Schmelzpunkt liegt bei 246°.

Für die nach der oben gegebenen Gleichung zu erwartende Verbindung C₁₅H₁₀N₂ berechnet sich ein Stickstoff-Gehalt von 12.84 %, gefunden wurden 12.77 %.

0.1334 g Sbst.: 15.2 ccm N (19°, 743 mm).

Wie oben erwähnt, liegt hier das Fichtersche Chindolin vor.

Kondensation von *o*-Amino-benzaldehyd mit Indoxylsäure.

Äquimolekulare Mengen Indoxylsäure und *o*-Aminobenzaldehyd werden in salzsaurer Lösung etwa $\frac{1}{2}$ Stunde gekocht. Die Base wird aus dem salzsauren Salze gefällt und wie oben gereinigt. Nimmt man die Kondensation bei Gegenwart von nur wenig Salzsäure vor und erhitzt nur kurze Zeit, so läßt sich das Indogenid des *o*-Aminobenzaldehyds fassen, welches aber einer näheren Untersuchung nicht unterzogen wurde.

Thiochindolin.

In Anbetracht der vollkommenen Analogie des Oxythionaphthens (Thioindoxyls) mit dem Indoxyl war es vorauszusehen, daß sich ein dem Chindolin analoges Thiochindolin erhalten lassen würde.

Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt. Die bei ihm angewendete Oxythionaphthen-carbonsäure war uns in liebenswürdigster Weise von der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel zur Verfügung gestellt worden.

Thioindogenid des *o*-Nitro-benzaldehyds.

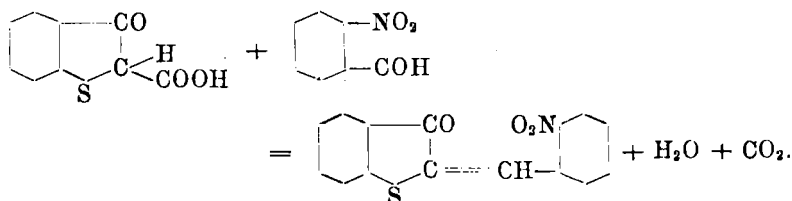
Die Kondensation wird in ganz analoger Weise wie bei der Indoxylsäure ausgeführt. Man löst die Oxythionaphthen-carbonsäure in siedendem Wasser oder in verdünntem Alkali, filtriert vom Ungelösten ab, versetzt mit einer essigsäuren Lösung des *o*-Nitrobenzaldehydes und läßt einige Zeit kochen, bis die Abscheidung des orangerot gefärbten Kondensationsproduktes nicht mehr zunimmt. Man läßt erkalten, filtriert und krystallisiert aus Alkohol. Orangegelbe Nadeln vom Schmp. 171°, löslich in Alkohol, Benzol, Toluol, Aceton, wenig in Ligroin und Äther.

0.1335 g Sbst.: 0.4153 g CO₂, 0.0441 g H₂O.

C₁₅H₉SNO₃. Ber. C 63.6, H 3.17.

Gef. » 64.4, » 3.69.

Die Reaktion verläuft also auch hier nach der Gleichung:



Die Reduktion wird am besten mit alkalischem Hydrosulfit ausgeführt. Man suspendiert den Nitrokörper in verdünntem Alkali und trägt allmählich bei ca. 80—90° trocknes Hydrosulfit ein. Das anfangs orangene Produkt wird nach und nach heller und schließlich hellgelb. Man filtriert, zieht den Niederschlag mit mäßig konzentrierter Salzsäure aus, filtriert wieder und fällt die Base mit Soda. Durch Auflösen in absolutem Alkohol befreit man sie von mitgerissener anorganischer Substanz, fällt mit Wasser und krystallisiert schließlich aus verdünntem Alkohol. Fast farblose Nadeln vom Schmp. 169°. Man kann auch die heiße Lösung in absolutem Alkohol mit Salzsäure versetzen, wodurch das Chlorhydrat beim Erkalten ausfällt. Dasselbe wird abfiltriert und im Trockenschrank auf 100—130° erhitzt, wobei die gesamte Salzsäure entweicht und die Base zurückbleibt. Auch durch Wasser wird das Salz dissoziiert.

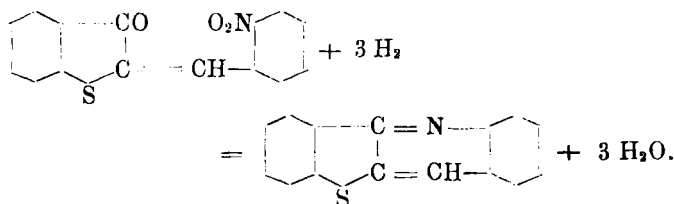
Das Thiochindolin ist in Wasser unlöslich, dagegen in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Mit konzentrierten Säuren gibt es gelb gefärbte Salze, die aber durch Wasser zerlegt werden.

0.136 g Sbst.: 0.3832 g CO₂, 0.052 g H₂O. — 0.1696 g Sbst.: 0.1635 g BaSO₄ (nach Carius).

C₁₅H₉NS. Ber. C 76.58, H 3.83, S 13.61.

Gef. » 76.84, » 4.27, » 13.23.

Die Reaktion verläuft also nach der Gleichung:



Das Thiochindolin ist, wie sich aus Vorstehendem ergibt, eine Base, aber eine erheblich schwächere als das Chindolin.

Das Chlorhydrat erhält man am besten durch Zusatz von Salzsäure zu der heißen Lösung der Base in absolutem Alkohol. Beim Erkalten fällt es in schönen gelben Nadeln aus.

0.2022 g Sbst. verlangten zur Neutralisation 14 ccm $\frac{1}{20}$ -KOH.

Ber. HCl 13.46. Gef. HCl 13.06.

Das Pikrat wird erhalten durch Vermischen alkoholischer Lösungen der Base und der Pikrinsäure; es ist ein gelber Niederschlag, der dem Pikrate des Chindolins äußerst ähnlich ist.

Chindolin und Thiochindolin färben Wolle, Seide und tannierte Baumwolle ganz schwach gelb, das Thioderivat noch schwächer als

Chindolin. Sie sind Chromogene, noch keine wirklichen Farbstoffe. Das Jodmethylat des Methyl-chindolins färbt — wie Fichter und Böhringer schon beobachtet haben — Seide gelb an und zwar in nicht unerheblichem Maße; es färbte auch die beiden anderen Fasern. Ebenso verhalten sich das Einwirkungsprodukt von Dimethylsulfat auf Chindolin und das entsprechende Derivat des Thiochindolins.

Die Chindolin-carbonsäure ist dem Chindolin ähnlich, färbt aber etwas stärker. Das Einwirkungsprodukt von Dimethylsulfat zeigt ziemlich ausgesprochene Färbereigenschaften und gibt Töne, die mehr ins Orangene spielen. Auf Scheurer-Streifen zieht Chindolincarbon-säure wenig; sie färbt Th, Zr, Y gelb, Cr hellolive, Fe schwärzlich olive, die übrigen Beizen sehr schwach. Das Dimethylsulfat-Einwirkungsprodukt färbt erheblich stärker und im allgemeinen in mehr orangenen Tönen. Es zieht ziemlich stark auf Ur und Bi.

Wir haben hier ähnliche Verhältnisse wie bei den Acridinen und Acridiniumverbindungen; durch die Addition von Methyl und einem Säurerest an den tertiären Stickstoff wird die Färbekraft der Verbindungen erheblich erhöht.

Mülhausen i. E., Chemieschule.

543. Eug. Bamberger: Notiz über das Verhalten von Essigsäureanhydrid bei hoher Temperatur.

(Eingegangen am 26. November 1910.)

Einer der ältesten chemischen Betriebe, die Darstellung von Aceton durch Destillation von essigsaurem Calcium, ist ein seinem Wesen nach unaufgeklärter Vorgang. Ich glaube, daß organische Salze — gerade wie anorganische — beim Erhitzen zunächst in »Baseanhydrid« und »Säureanhydrid« dissoziieren und aus Calciumacetat daher Kalk und Essigsäureanhydrid erzeugt werden, daß aber letzteres — vielleicht durch die Gegenwart des Kalks in beschleunigtem Maße — bei der hohen Temperatur seiner Entstehung sogleich in Kohlendioxyd und Aceton zerfällt.

Zur Prüfung dieser Ansicht führte ich im Oktober 1901, von meinem damaligen Assistenten Dr. E. Rüst bestens unterstützt, einige wenige und flüchtige Versuche aus, welche zeigen sollten, ob Essigsäureanhydrid bei starkem Erhitzen die vermutete Zersetzung erleidet. Meine Absicht, den Gegenstand gründlicher zu verfolgen, kam leider nicht zur Verwirklichung; wenn ich im Folgenden dennoch über denselben berichte, so geschieht dies mit Rücksicht auf eine eben