

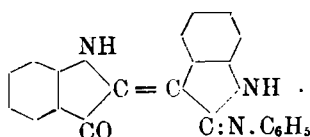
## 46. Rudolf Pummerer:

**Über Indigrot-anile, eine Körperklasse mit reaktionsfähiger Kohlenstoffdoppelbindung.**

[Mitteil. a. d. Chem. Labor. d. Kgl. Bayr. Akad. d. Wissensch. zn München.]

(Eingegangen am 31. Januar 1911.)

Während Isatin-2-anil in essigsaurer oder neutraler Lösung mit Indoxyl unter Bildung von Indigo Anilin abspaltet, gelangt man, wie schon früher mitgeteilt<sup>1)</sup>, in alkalischer Lösung zum Indigrot-2-anil:



Vergleicht man diese Substanz sowie das mittels 3-Oxy-1-thionaphthen analog erhaltene Thioindigoscharlach-anil mit Isatin-2-anil, so fällt vor allem die festere Bindung des Anilrestes auf, dem jetzt keine C:O-Gruppe mehr benachbart ist. Sowohl mit Säuren wie mit Reduktionsmitteln liefert Isatinanil sehr leicht Anilin; die überschüssiges Hydrosulfit enthaltende natronalkalische Küpe von Indigrot-anil spaltet aber selbst beim Kochen nur ganz langsam Anilin ab, auch durch anhaltendes Kochen des Farbstoffs mit verdünnter Salzsäure konnte die Hydrolyse der Anilgruppe nicht herbeigeführt werden, ebensowenig beim Thioindigoscharlach-2-anil.

Deshalb wurde — ausgehend vom Isatin-*p*-dimethylamido-2-anil — noch das Indigrot-*p*-dimethylamido-2-anil sowie das isologe Schwefelderivat dargestellt, beides sind blaue Farbstoffe<sup>2)</sup>. Das *p*-Dimethylamido-2-anil des Thioindigoscharlachs wird nun beim mehrstündigen Erwärmen mit einprozentiger Salzsäure quantitativ in Amidodimethylanilin und Thioindigoscharlach gespalten.

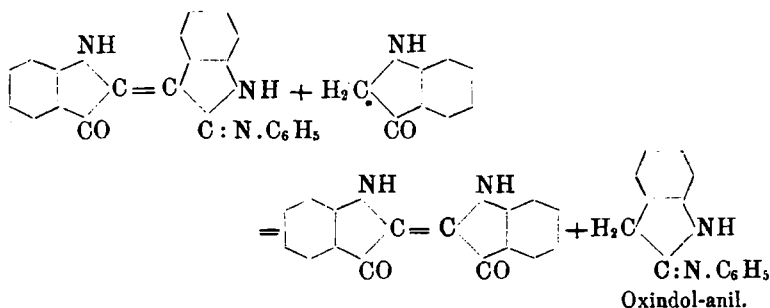
Aus dem Dimethylamido-indigrot-anil konnte dagegen bei der gleichen Behandlung nur wenig Indigrot erhalten werden (10 % d. Th.), die Hauptmenge der Substanz wird trotz der gelinden Bedingungen unter Verlust eines Kohlenstoffatoms und Abspaltung der Amidobase in einem noch nicht näher untersuchten rotbraunen Körper der Bruttoformel (C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>) übergeführt.

<sup>1)</sup> R. Pummerer und M. Goettler, B. **43**, 1378 [1910].

<sup>2)</sup> Die Küpenfärbungen aller Indigrotanile auf Baumwolle zeigen nur geringe Waschechtheit; die besten Resultate erhält man beim Abstumpfen des freien Alkalis mit Bicarbonat.

## Spaltung von Indigrot-2-anil durch Indoxyl.

Alle Indigrot-anile zeigen eine auffallende Reaktionsfähigkeit der Kohlenstoffdoppelbindung, die Einwirkung von Indoxyl (oder 3-Oxythionaphthen) verläuft unter Bildung von Indigofarbstoff und Oxindol-anil gemäß folgendem Formelbild:



Es erfolgt also eine doppelte Umsetzung, wobei der Rest des Isatin-anils durch den des Indoxyls verdrängt wird. Bei Verwendung von einer bzw. zwei schwefelhaltigen Komponenten entsteht 2-Indol-2-thionaphthen-indigo bzw. Thioindigo. Die Bildung der Indigofarbstoffe erfolgt in allen Fällen quantitativ, in heißer verdünnter Essigsäure oder in heißem Alkohol schon innerhalb weniger Minuten, in kaltem Eisessig im Lauf einer Stunde; auch in kaltem trockenem Benzol beginnt sofort die Farbstoffausscheidung, die Umsetzung ist aber erst nach einigen Tagen vollständig. Das Thioindigoscharlach-anil reagiert hierbei bedeutend rascher als Indigrot-anil, ein Zwischenprodukt wurde nicht beobachtet.

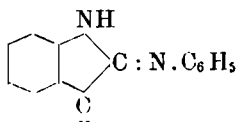
Indigrot-2-anil ist ein  $\alpha, \beta$ -ungesättigtes Keton, gehört also zu einer Verbindungsklasse, bei der die Anlagerung von Substanzen mit reaktionsfähiger Methylengruppe an die Kohlenstoffdoppelbindung schon häufig beobachtet worden ist<sup>1)</sup>. Von diesen bekannten Reaktionen unterscheidet sich der vorliegende Fall jedoch in folgenden Punkten: 1. durch die Unbeständigkeit eines wohl primär entstehenden Anlagerungsproduktes<sup>2)</sup>, die eben der Reaktion den Charakter einer doppelten Umsetzung gibt; 2. durch die äußerst gelinden Reaktionsbedingungen

<sup>1)</sup> T. Komnenos, A. 218, 160 [1883], Anlagerung von Malonester an Äthylidenmalonester durch Kochen der Komponenten.

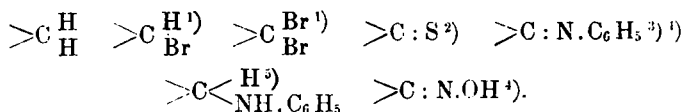
Eine Literaturzusammenstellung bei H. Stobbe, B. 34, 653 [1901] und A. 314, 113 [1901]. Ferner Rabe, B. 36, 225 [1903].

<sup>2)</sup> Benzaldiacetophenon zerfällt allerdings erst bei der Destillation wieder in Benzalacetophenon und Acetophenon; die Anlagerung ist also ein umkehrbarer Vorgang. v. Kostanecki, B. 29, 241, 1488, 2245 [1896].

(sonst wurde lange erhitzt oder mit alkalischen Mitteln kondensiert);  
 3. durch den Umstand, daß hier nicht wie in den anderen Fällen das »positive« Wasserstoffatom neben das »negative« Carbonyl tritt, sondern neben die 2-ständige Anilgruppe. Daß in den Indigrot-anilen der Rest des Isatin-anils:



so leicht abzuspalten ist, wird begreiflicher, wenn man bedenkt, wie reaktionsfähig auch andere Gruppen gerade in der 2-Stellung des Indoxyls (und Oxythionaphthens) sind:



Die Umsetzung anderer Methylenverbindungen mit Indigrot-anil oder die anderer  $\alpha, \beta$ -ungesättigter Ketone (auch der einfachen Indigrotfarbstoffe) ist unter den oben beschriebenen Bedingungen bisher nicht gelungen. Auch Substanzen mit einer anderen kondensationsfähigen Doppelbindung (Isatin, Thionaphthenchinon und deren Anile) reagieren mit Indigrot-anil nicht, was man erwarten könnte, wenn hier freie Methylene im Sinne J. U. Nefs eine Rolle spielen würden. Auch 2-Dibrom-thionaphthenchinon, das wie Oxythionaphthen anlagerungsfähig wäre, reagiert nicht.

#### Spaltungen mit Phenylhydrazin.

Die Kohlenstoffdoppelbindung der Indigrot-anile wird auch durch Phenylhydrazin gespalten. In alkoholisch-essigsaurer Lösung entsteht hierbei schon in der Kälte Isatin-2-phenylhydrazon; diese Reaktion ist der von W. Wislicenus beobachteten Spaltung des Benzalmalonesters in Malonester und Benzaldehyd-phenylhydrazon<sup>6)</sup> analog. Sie zeigt auch in der Indigoreihe weitere Grenzen als die

<sup>1)</sup> Bezdrík, Friedländer und Königer, B. 41, 227 [1908]. Abspaltung von Bromwasserstoff bzw. Brom beim Erwärmen.

<sup>2)</sup> D. R.-P. 131934, Geigy & Co. [1901].

<sup>3)</sup> P. Friedländer, M. 29, 362 [1908].

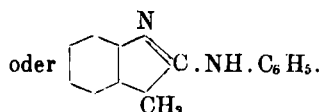
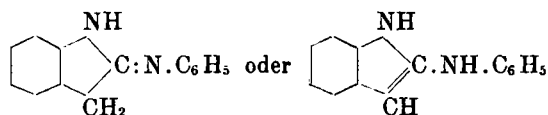
<sup>4)</sup> R. Pummerer, B. 43, 1371 [1910].

<sup>5)</sup> R. Pummerer und M. Goettler, B. 43, 1378 [1910].

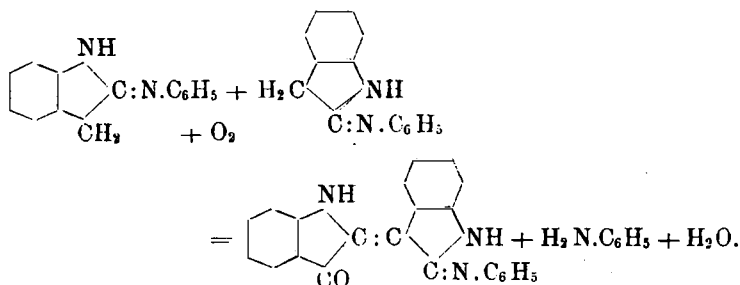
<sup>6)</sup> A. 279, 23 [1894]; vergl. auch Knorr und Blank, B. 18, 932 [1885], sowie die Spaltung des Anhydrobisdiketohydrindens durch W. Wislicenus und F. Reitzenstein, A. 277, 364 [1893].

Indoxylspaltung, so wird z. B. 2-Indol-3-thionaphthenindigo beim Schmelzen mit Phenylhydrazin am Wasserbade in 1—2 Minuten zerlegt unter Abscheidung von Isatin-2-phenylhydrazon. 2,3-Thionaphthenindigo wird bei dieser Behandlung ebenso rasch angegriffen, die Isatinderivate dagegen (Indigrot, Thioindigoscharlach) sind erst nach längerem Erwärmen ( $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$  Stunden) zerstört; noch beständiger sind Indigo und Thioindigo, letzterer wird jedoch gleich zur Leukoverbindung reduziert.

## Oxindol-anil,



Bei der Spaltung von Indigrot-2-anil mit Indoxyl oder Oxythionaphthen entsteht neben dem Indigofarbstoff immer eine farblose Base, welcher nach ihren Reaktionen eine der drei vorstehenden Formeln zu erteilen ist, vielleicht kommt auch Isomerie in Frage. Der Konstitutionsbeweis beruht darauf, daß die Verbindung in alkalisch-alkoholischer Lösung mit Nitrosobenzol Isatin-dianil liefert. Auch mit Benzaldehyd, sowie mit Phenyl diazoniumchlorid tritt Reaktion ein. Im letzteren Falle entsteht das Isatin-2-anil-3-phenylhydrazon, das bisher nicht erhalten werden konnte, weil Phenylhydrazin mit Isatin-2-anil unter Verdrängung von Anilin Isatin-2-phenylhydrazon liefert. Auch gegen den Luftsauerstoff ist Oxindol-anil sehr empfindlich, es wurde sowohl Bildung von Isatin-2-anil wie von Indigrot-2-anil beobachtet. Ersteres entsteht durch Oxydation der Methylene-Gruppe zur Carbonylgruppe, letzteres unter gleichzeitiger Abspaltung von Anilin nach folgender Reaktionsgleichung:



Auch die feste Substanz färbt sich — besonders in feuchtem Zustand — an der Luft rasch violett; das schön krystallisierende Chlorhydrat ist recht beständig, seine warme salzsaure Lösung gibt eine intensive Fichtenspan-Reaktion. Die Luftempfindlichkeit des Oxindolanils oder  $\alpha$ -Phenylamino-indols erinnert nicht nur an die gleiche Eigenschaft der beiden Oxyindole (Indoxyl und Oxindol), sondern auch an das ganz übereinstimmende Verhalten des  $\alpha$ -Aminoindols, das kürzlich von R. Pschorr und Gerh. Hoppe synthetisch erhalten worden ist<sup>1)</sup>. Auch diese Verbindung färbt sich an der Luft violett.

### Experimentelles.

(Mitbearbeitet von Dr. M. Goettler.)

#### I. Oxindol-anil aus Indigrot-2-anil<sup>2)</sup> und Indoxyl.

Darstellung. 2 g Indigrot-2-anil werden in 40 ccm siedendem Eisessig gelöst, mit 180 ccm heißem Wasser verdünnt und nach Zugabe einer heißen Lösung von 1.2 g Indoxylsäure in 20 ccm Eisessig unter Leuchtgas am Rückflußkühler eine Viertelstunde gekocht. Es scheiden sich 1.4 g Indigo aus (berechnet auf Indigrot-anil 1.5 g). Aus der vom Indigo abgesaugten Lösung wird unter Kühlung (immer Leuchtgas-Atmosphäre!) vorsichtig mittels Natronlauge ein erster, noch bläulich gefärbter Anteil von Oxindol-anil gefällt, abgesaugt und aus dem fast farblosen, ganz anilinfreien Filtrat die Hauptmenge der Base durch Natronlauge abgeschieden. Weiße Flocken, die sich in feuchtem Zustand an der Luft rasch violett färben, Ausbeute 0.7 g (bzw. 1.2 g). Sie werden zweckmäßig in das beständige Chlorhydrat verwandelt, das sich aus heißer, verdünnter Salzsäure in derben, lanzettförmigen Krystallen vom Schmp. 219—220° abscheidet.

0.1432 g Sbst.: 0.3613 g CO<sub>2</sub>, 0.0700 g H<sub>2</sub>O. — 0.1665 g Sbst.: 17.9 ccm N (21°, 703.8 mm). — 0.1541 g Sbst.: 0.0887 g AgCl.

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>, HCl. Ber. C 68.69, H 5.35, N 11.45, Cl 14.49.

Gef. » 68.81, » 5.46, » 11.56, » 14.23.

Aus der Lösung des reinen Salzes erhält man unter Kohlensäure die Base in weißen Flocken vom Schmp. 90—92° (Kohlensäure-Atmosphäre). Übergießt man das Chlorhydrat mit wäßrigem Alkohol, etwas Natronlauge und schüttelt an der Luft, so erhält man eine

<sup>1)</sup> B. 43, 2543 [1910]. Umlagerung von *o*-Aminobenzylcyanid durch Alkalien.

<sup>2)</sup> Darstellung und Konstitutionsbeweis siehe R. Pummerer und M. Goettler, loc. cit.

blaue Lösung von Isatin-2-anil, aus der durch Bicarbonat und Wasser letzteres gefällt wird.

Beim Erwärmen der Base mit Nitrosobenzol in alkoholischer Lösung unter Kohlensäure erhält man Isatin-dianil<sup>1)</sup> vom Schmp. 212—213°, die Mischprobe zeigte denselben Schmelzpunkt. Die noch nicht näher untersuchte freie Base ist in Benzol sehr leicht, in Äther leicht löslich, in Petroläther kalt schwer, auch heißes Wasser löst nur schwer. Sie zeigte bei verschiedenen Darstellungen nicht immer das gleiche Verhalten gegen den Luftsauerstoff. Bei dem im Folgenden benutzten Präparat war die Luftempfindlichkeit der Benzollösung nach dem Aufkochen unter Kohlensäure verschwunden.

Bildung von Indigrot-anil aus Oxindol-anil. 0.5 g rohes Oxindol-anil, das für diesen Zweck aus Thioindigoscharlach-2-anil und 3-Oxy-1-thionaphthen in analoger Weise gewonnen war<sup>2)</sup>, wurden in wenig kaltem Benzol gelöst, von etwas Ungelöstem abfiltriert, und durch die Lösung 1—2 Stunden ein langsamer Strom getrockneter Luft geleitet. Aus der tief blauvioletten Lösung krystallisierten 0.25 g (ber. 0.46 g) Indigrot-2-anil vom Schmp. 216° (statt 219—220°). Der nach dem Verdunsten des Benzols hinterbleibende schmierige, violette Rückstand gab an Wasserdampf Anilin ab.

Oxindol-anil und Phenyldiazoniumchlorid. 0.3 g des salzsauren Oxindol-anils wurden in Wasser gelöst und eine diazotierte salzsaure Lösung von 0.2 g Anilin unter Kühlung zugegeben. Auf Zusatz von Sprit schied sich eine gelbe Substanz ab, die zur Befreiung von Salzsäure mit Sodalösung digeriert wurde. Aus Sprit, der heiß leicht löst, erfolgt beim Abkühlen reichliche Krystallisation braungelber, parallelogrammförmiger Blättchen vom Schmp. 189—190°.

0.0632 g Sbst.: 10.6 ccm N (18°, 723 mm).

$C_{20}H_{16}N_4$ . Ber. N 17.95. Gef. N 18.43.

Offenbar liegt das Isatin-2-anil-3-phenylhydrazon vor.

## II. Thioindigoscharlach-2-anil.

### a) Braune Form.

3.5 g 3-Oxy-1-thionaphthen und 1.2 g Ätznatron werden in 200 ccm 25-proz. Alkohol heiß gelöst und dazu in der Hitze eine Lösung von 5 g Isatin-2-anil in 50 ccm Sprit gegeben. Es wird abgekühlt, die abgesaugte Krystallisation wird zur Trennung von etwas Thioindigo in 80-proz. Essigsäure heiß gelöst, filtriert, mit Wasser gefällt, gewaschen und bei 100° getrocknet. Ausbeute 6 g, entsprechend 80 % der Theorie, bezogen auf Isatin-anil. Eine zur Ana-

<sup>1)</sup> G. Heller, B. 40, 1297 [1907].    <sup>2)</sup> s. unten II, c, 2.

lyse aus viel Benzol umkrystallisierte Probe lieferte lange, schmale, braune Prismen vom Schmp. 226—227°.

0.2046 g Sbst.: 0.5625 g CO<sub>2</sub>, 0.0731 g H<sub>2</sub>O. — 0.1337 g Sbst.: 0.3662 g CO<sub>2</sub>, 0.0493 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>22</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>OS. Ber. C 74.55, H 3.98.  
Gef. » 74.97, 74.70, » 3.99, 4.12.

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung.

1. in Nitrobenzol (K = 70): 30.61 g Nitrobenzol; 0.1695 g Sbst. Depr. 0.091°.

Bei der zweiten Ablesung krystallisierte braunes Anil aus.

2. in Eisessig (K = 39): 27.21 g Eisessig; 0.1703 g Sbst. Depr. 0.062°.

Mol.-Gew. Ber. 354. Gef. 1. 426 2. 393.7.

Die kalt bereiteten Lösungen der Substanz verändern sich bei Zimmertemperatur nur äußerst langsam, eine Benzollösung enthielt nach 4 Tagen erst Spuren der roten Form.

#### b) Rote Form.

Erwärmt man die Benzollösung der braunen Form längere Zeit, so nimmt sie rote Farbe an; sehr rasch tritt dieser Umschlag in Nitrobenzol beim Kochen ein und bleibt auch beim Abkühlen bestehen. Zur Reindarstellung der roten Form wurde die braune in der zehnfachen Gewichtsmenge trocknen Pyridins eine halbe Stunde unter Rückfluß gekocht, abgekühlt, mit Wasser gefällt, abgesaugt und gewaschen. Die noch feuchten roten Krystalle wurden dann möglichst rasch in kaltem Aceton aufgenommen, wobei noch Spuren von braunem Anil ungelöst blieben, und in kaltes Wasser einfiltriert. Hierbei schied sich das Thioindigoscharlach-anil in carminroten, kupferglänzenden Nadeln ab (Schmp. 226—227°).

0.1186 g Sbst.: 0.3233 g CO<sub>2</sub>, 0.0446 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>23</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>OS. Ber. C 74.55, H 3.98.  
Gef. » 74.35, » 4.20.

Verwendet man zur Darstellung des roten Anils das braune Rohprodukt, so ist es manchmal nötig, die nach der obigen Vorschrift erhaltenen roten Krystalle noch einmal in kaltem Benzol, das ziemlich leicht löst, aufzunehmen und mit Petroläther zu fällen. Ein solches leicht lösliches Produkt diente für die folgenden Messungen.

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung.

1. in Benzol (K = 50): 24.01 g Benzol. 0.1104 g Sbst. Depr. 0.068°.

2. in Nitrobenzol (K = 70): 22.54 g Nitrobenzol. 0.1110 bzw. 0.3016 g Sbst. Depr. 0.103° bzw. 0.274°.

Mol.-Gew. Ber. 354. Gef. 1. 338. 2. 334 bzw. 341.

Die Benzollösung der roten Form ist an sich äußerst beständig, durch scheinbar indifferenten Zusätze wird aber die Umwandlung in die braune Form katalytisch beschleunigt:

Je 0.05 g rotes Anil wurden in 60 ccm trockenem Benzol gelöst und einmal 0.02 g Thionaphthenchinon, einmal 0.03 g Thionaphthenchinon-2-anil zugegeben. Nach 22 Stunden hatten sich im ersten Fall 0.035 g, im zweiten 0.002 g braunes Anil abgeschieden; eine Kontrolllösung war unverändert geblieben. Durch kochenden Eisessig wird die rote Form sofort in braune verwandelt.

Das rote Anil läßt sich mit Natriummethylat und viel Jodmethyl in heißem Alkohol methylieren. Das in schlechter Ausbeute entstehende Methylderivat (Schmp. 200°) ist aus Analogiegründen als eine 1-Methylverbindung anzusprechen; seine Benzollösung liefert beim Durchschütteln mit Salzsäure kein Chlorhydrat, auch beim Kochen mit Eisessig bleibt es zum Unterschied vom Ausgangsmaterial unverändert.

### c) Spaltungen von Thioindigoscharlach-2-anil.

1. Durch Indoxyl: 0.5 g braunes Anil wurden in 20 ccm heißem Eisessig gelöst und in die abgekühlte Lösung eine vorher aufgekochte, dann abgekühlte Lösung von 0.3 g Indoxylsäure in 5 ccm Eisessig eingetragen. Nach einer Stunde wurde mit etwas Wasser verdünnt und der gebildete 2-Indol-2-thionaphthen-indigo abgesaugt. Ausbeute 0.4 g, erwartet 0.39 g. Der Farbstoff wurde durch die rein blaue Lösungsfarbe in konzentrierter Schwefelsäure, sowie durch seine Löslichkeiten identifiziert. Er wurde durch Umkrystallisieren aus Benzol in verschiedene Fraktionen zerlegt, die sich als identisch erwiesen. Eine Stickstoffbestimmung bestätigte ebenfalls die Reinheit des Reaktionsproduktes:

0.2044 g Subst.: 9.5 ccm N (15°, 701 mm).

$C_{16}H_9NO_2S$ . Ber. N 5.0. Gef. N 5.01.

2. Durch 3-Oxy-thionaphthen in Essigsäure. 1 g braunes Anil wurde gelöst in 45 ccm Eisessig und 30 ccm Wasser, hierzu bei Siedehitze (Leuchtgas-Atmosphäre) eine Lösung von 0.45 g Oxythionaphthen in 5 ccm Eisessig eingetragen. Sofort Thioindigo-Ausscheidung, nach 10 Minuten abgekühlt und 0.8 g Thioindigo isoliert (ber. 0.8 g). Das anilinfreie Filtrat wurde unter Kühlung neutralisiert, von einigen braunen Flocken abfiltriert und durch Alkali (Leuchtgas) 0.55 g Oxindol-anil abgeschieden, das bald vollständig fest wurde.

3. Durch 3-Oxy-thionaphthen: Eine Lösung von 0.5 g rotem Anil in 60 ccm Benzol und eine solche von 0.25 g 3-Oxy-1-thionaphthen in 5 ccm Benzol wurden vereinigt und unter Leuchtgas stehen gelassen. Nach wenigen Minuten begann die Abscheidung von Thioindigo, nach 14-stündigem Stehen waren 0.1 g des Farbstoffs auskrystallisiert, nach weiteren 48 Stunden noch 0.35 g, vermischt mit wenig Indigrot-2-anil. Die erwartete



Thioindigo-Menge war 0.4 g. Indigrot-2-anil lieferte bei gleichen Bedingungen nach 40 Stunden nur 0.03 g 2-Indol-2-thionaphthenindigo.

### III. Thioindigoscharlach-*p*-dimethylamido-2-anil.

2 g des aus Nitrosodimethylanilin und Indoxylsäure entstehenden Zwischenproduktes<sup>1)</sup> wurden in 20 ccm Sprit gelöst und unter Leuchtgas zugetropft zu einer heißen Lösung von 1.2 g 3-Oxy-1-thionaphthen und 0.45 g Ätznatron in 70 ccm 30-prozentigem Alkohol. Dann wurde sofort in Eis gestellt und nach einigen Minuten abgesaugt, die Ausbeute an *p*-Dimethylamido-anil des Thioindigoscharlachs betrug 2 g. Benzol oder Alkohol lösen sehr schwer mit rotvioletter bis blauer Farbe; aus Xylol oder Pyridin, das heiß sehr leicht löst, krystallisiert die Substanz in glänzenden, violettschwarzen Platten vom Schmp. 220—221°.

0.1984 g Sbst.: 19.5 ccm N (14°, 712 mm).

$C_{24}H_{19}OSN_3$ . Ber. N 10.60. Gef. N 10.82.

Kochendes Glycerin löst die Verbindung gar nicht, in heißen Nitrobenzol tritt rasch Veränderung ein. Beim viertelstündigen Erhitzen im Trockenschrank auf 145° verwandelte sich die Substanz ohne nennenswerten Gewichtsverlust in braune, schwer lösliche Krystalle, die bei 280° noch nicht schmolzen.

Säurespaltung. 0.5 g des Anils wurden mit 20 ccm einprozentiger Salzsäure auf dem Wasserbade erwärmt; nach 8 Stunden waren 0.2 g Thioindigoscharlach, nach weiteren 6 Stunden noch 0.1 g abgeschieden, im ganzen 97 % der erwarteten Menge.

### IV. Indigrot-*p*-dimethylamido-2-anil.

Die Darstellung dieser Verbindung erfolgt ähnlich wie bei der Grundsubstanz. Zu einer luftfrei bereiteten Lösung von 2 g Indoxylcarbonsäure in 300 ccm zwei-prozentiger Natronlauge wurde in der Siedehitze eine ebenfalls heiße Lösung von 3 g Isatin-*p*-dimethylamido-2-anil (oder Zwischenprodukt<sup>2)</sup>) in 150 ccm Sprit unter Leuchtgas zufließen gelassen. Nach zwölfstündigem Stehen wurde die blaue Krystallisation abgesaugt, mit heißem Wasser gewaschen, zur Trennung von etwas Indigo mit verdünnter Schwefelsäure ausgekocht und aus der filtrierten, violetten Lösung die Base mit Natronlauge gefällt (Ausbeute 2 g). Für die Analyse wurde der Farbstoff ähnlich, wie dies für Isatin-2-anil angegeben wurde, in die Leukoverbindung übergeführt<sup>3)</sup>; diese wurde im Vakuum getrocknet, in heißem Benzol ge-

<sup>1)</sup> R. Pummerer und M. Goettler, B. 42, 4274 [1908].

<sup>2)</sup> R. Pummerer und M. Goettler, B. 42, 4274 [1909].

<sup>3)</sup> R. Pummerer und M. Goettler, B. 43, 1381 [1910].

löst und aus der filtrierten Lösung durch Luft der Farbstoff in blau-violetten Tafeln abgeschieden. Die erhaltene Krystallisation wurde fein verrieben und zur Befreiung von beigemengtem Leukokörper dreimal mit heißem Benzol digeriert; der Schmelzpunkt lag dann konstant bei 257—258°. Vorher war er teils höher, teils tiefer gefunden worden. Das bei 80° getrocknete Produkt gab folgende Werte:

0.1594 g Subst.: 0.4413 g CO<sub>2</sub>, 0.0776 g H<sub>2</sub>O. — 0.1780 g Subst.: 23.6 ccm N (18°, 722 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>4</sub>. Ber. C 75.75, H 5.30, N 14.74.

Gef. » 75.50, » 5.44, » 14.53.

Benzol löst die Substanz sehr schwer mit violettblauer Farbe; beim Versuch, das Rohprodukt daraus umzukrystallisieren, trat teilweise Zersetzung ein. Holzgeist löst ebenfalls sehr schwer (braunviolett). Pyridin löst sehr leicht (tiefblau). Beim Reiben wird die Substanz stark elektrisch. Das Sulfat des Indigrot-*p*-dimethyl-amido-2-anils krystallisiert aus der heiß gesättigten, schwefelsauren Lösung in violettschwarzen, vierseitigen, metallglänzenden Tafeln vom Schmp. 255—256° (Aufschäumen). Im durchfallenden Licht sind sie rot gefärbt, durch Wasser werden sie unter Abscheidung der freien Base zerlegt.

Säurespaltung. 0.5 g des Farbstoffs wurden mit 20 ccm 1-prozentiger Salzsäure 15 Stunden auf dem Wasserbade unter Rückfluß erhitzt. Die Lösung enthielt das Amidodimethylanilin; dem abgeschiedenen rotbraunen Reaktionsprodukt (0.25 g) konnten durch Behandeln mit Hydrosulfit und Natronlauge 0.03 g Indigrot entzogen werden, das durch Spektrum und Lösungsmittel identifiziert wurde. Das Hauptprodukt der Säurespaltung, dessen Gewicht wiederholt genau gleich der Hälfte des angewandten Farbstoffs gefunden wurde, ist ziemlich löslich in heißem Nitrobenzol oder Amylalkohol; aus Eisessig umkrystallisiert, bildet es lanzettförmige, braunrote, kupferglänzende Krystalle vom Schmp. 324—325°.

0.1537 g Subst.: 0.4036 g CO<sub>2</sub>, 0.0586 g H<sub>2</sub>O. — 0.1604 g Subst.: 16.4 ccm N (17°, 722 mm).

C<sub>30</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 71.68, H 4.42, N 11.16.

Gef. » 71.61, » 4.26, » 11.26.

In alkoholischem Kali löst sich die Verbindung mit braunroter Farbe, beim Verdünnen mit Wasser bleibt diese Lösung klar, aber durch Säure werden braunrote Flocken gefällt; die nähere Untersuchung der Verbindung steht noch aus.

#### V. Spaltung von Indigrot-2-anil durch Phenylhydrazin.

0.5 g Indigrot-anil wurden in 80 ccm heißem Alkohol gelöst und eine Lösung von 1 g Phenylhydrazin in 15 ccm 30-prozentiger Essig-

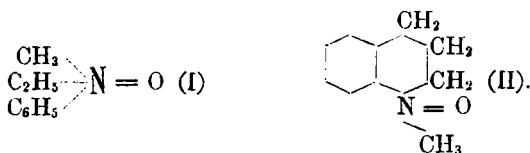
säure eingetragen. Dieser Überschuß ist zweckmäßig. Es wurde 5 Minuten zum Sieden erhitzt, hierauf abgekühlt und mit Wasser das Isatin-2-phenylhydrazon<sup>1)</sup> in roten Flocken gefällt. Ausbeute über 0.5 g, der Schmelzpunkt des aus Alkohol umkrystallisierten Produktes lag bei 240° (Mischprobe schmolz ebenso).

#### 47. Jakob Meisenheimer und Leo Lichtenstadt: Über optisch-aktive Verbindungen des Phosphors.

(Vorläufige Mitteilung.)

[Aus dem Chem. Laboratorium der Landwirtschaftl. Hochschule zu Berlin.]  
(Eingegangen am 2. Februar 1911; vorgetragen in der Sitzung am 30. Januar 1911 von J. Meisenheimer.)

Vor etwas über 2 Jahren wurde von J. Meisenheimer<sup>2)</sup> eine neue Art raumisomerer Stickstoffverbindungen beschrieben. Es handelte sich um Verbindungen aus der Klasse der Aminoxyde. Es ließ sich zeigen, daß die Basen, welche aus dem unschwer darstellbaren *d*- oder *l*-Methyl-äthyl-phenyl-hydroxylammoniumchlorid mit Barytwasser in Freiheit gesetzt werden, ebenfalls optisch-aktiv sind. Unentschieden blieb die Frage, ob den freien Basen die Formel des wahren Aminoxyds (I) oder der entsprechenden Dihydroxylverbindung zuzuschreiben war. Diese Unsicherheit ist mittlerweile von Fr. M. Hoffheinz<sup>3)</sup> zugunsten der Aminoxyd-Formel behoben worden. Fr. M. Hoffheinz hat sowohl das *d*- wie das *l*-Methyl-äthyl-anilin-oxyd in analysenreiner, krystallisierter Form isoliert und ihr Drehungsvermögen in absolut wasserfreiem Benzol gemessen. In dieser Lösung kann das Aminoxyd nur als solches vorliegen; in den ebenfalls optisch-aktiven wäßrigen Lösungen wird man wahrscheinlich die Dihydroxylform anzunehmen haben. Dieselben Verhältnisse finden wir wieder bei einem zweiten, mittlerweile von Hrn. J. Dodonow<sup>3)</sup> untersuchten cyclischen Aminoxyd, dem Kairolin-oxyd (II).



<sup>1)</sup> A. v. Baeyer, B. 16, 2190 [1883]; G. Heller, B. 40, 1298 [1907].

<sup>2)</sup> B. 41, 3966 [1908].

<sup>3)</sup> Die Untersuchung wird demnächst ausführlich an anderer Stelle veröffentlicht werden.