

$C_6H_{11}O_5N$  (177.10). Ber. C 40.66, H 6.26, N 7.91.

Gef. » 40.74, » 6.42, » 7.90.

Im Capillarrohr erhitzt, färbt es sich erst gelb und schmilzt nicht ganz konstant gegen  $149^\circ$  (korr.) unter Aufschäumen zu einer braunen Flüssigkeit. Es löst sich leicht in Wasser; die Lösung ist geschmacklos und reagiert auf Lackmus fast neutral. In kaltem Äthylalkohol ist es recht schwer löslich, ebenso in den anderen neutralen organischen Solvenzien. In einer 10-prozentigen Lösung von Platinchlorwasserstoffsäure löst es sich klar, erwärmt man aber, so beginnt sehr rasch die Krystallisation von Platinsalmiak. Ebenso leicht wird das Amid von Alkalien gespalten. Auch in wäßriger Lösung erfolgt ganz langsam die Verseifung des Amids, und darauf beruht offenbar auch die starke Abnahme des Drehungsvermögens, die beim Aufbewahren der wäßrigen Lösung eintritt.

I. 0.1207 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 1.3208 g.  $d^{20} = 1.033$ . Drehung bei  $20^\circ$  und Natriumlicht im 1-dm-Rohr  $7.34^\circ$  nach rechts. Mithin  $[\alpha]_D^{20} = +77.75^\circ$ .

Nach 7 Tagen  $[\alpha]_D^{20} = +52.84^\circ$ .

II. 0.0809 g Sbst. Gesamtgewicht der Lösung 0.8900 g.  $d^{20} = 1.032$ . Drehung bei  $20^\circ$  und Natriumlicht im 1-dm-Rohr  $7.26^\circ$  nach rechts. Mithin  $[\alpha]_D^{20} = +77.40^\circ$ .

### 258. L. Ettlinger und P. Friedländer: Über *N*-Methyl-Derivate des Indigblaus.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.]

(Eingegangen am 24. Juni 1912.)

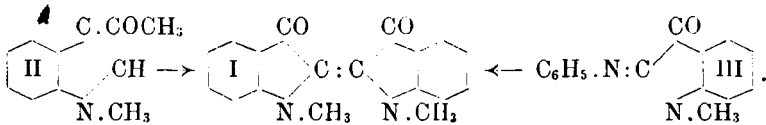
Die endgültige Aufklärung der Konstitution des Indigblaus gelang A. v. Baeyer<sup>1)</sup> bekanntlich durch den Nachweis des Vorhandenseins zweier Imidogruppen im Molekül resp. durch die Darstellung eines *N*-Diäthyl-indigos. Dieser dem Indigblau sehr ähnliche Farbstoff wurde erhalten durch Behandeln des Äthyläthers des Äthyl-pseudoisatin- $\alpha$ -oxims mit alkoholischem Schwefelammonium unter ganz bestimmten Bedingungen, aber auch dann versagt die Methode »bisweilen ohne nachweisbaren Grund, und die Operation gehört zu den schwierigsten und heikelsten in der ganzen Indigo-Chemie.«

Seitdem scheinen *N*-Alkyl-Derivate des Indigblaus nicht mehr untersucht worden zu sein, obwohl im weiteren Verlauf der Entwick-

<sup>1)</sup> B. 16, 2188 [1883].

lung der Indigo-Chemie verschiedene Verbindungen bekannt wurden, die sich zur Darstellung dieser Farbstoffe eignen konnten. Wir haben die Bearbeitung dieses Gebiets wieder aufgenommen, weil es sich durch die Untersuchung des einen von uns als sehr wahrscheinlich herausstellte, daß analoge Verbindungen von gewissen Meereschnecken (*Murex trunculus*) produziert werden. Hierüber wird an anderer Stelle berichtet werden.

Für die Darstellung des *N,N*-Dimethyl-indigos boten sich nach Analogie der bekannten Indigo-Synthesen aus den entsprechenden, nicht methylierten Verbindungen namentlich als Ausgangsmaterialien das *N*-Methyl-acetyl-indoxyl und das *N*-Methyl-isatin- $\alpha$ -anilid, die durch neuere Arbeiten verhältnismäßig leicht zugänglich geworden sind:



Aber auch diese Verbindungen erfordern für die Farbstoffdarstellung die Einhaltung bestimmter Bedingungen und versagen bei den herkömmlichen Umsetzungen. Man verfährt zweckmäßig in folgender Weise:

1. *N,N*-Dimethyl-indigo aus *N*-Methyl-acetyl-indoxyl<sup>1)</sup>. Die letztere Verbindung wird am bequemsten durch mehrstündiges Kochen von Monomethyl-anthranilsäure mit etwas überschüssiger Chloressigsäure in konzentrierter, stark sodaalkalischer Lösung erhalten, durch Ansäuern der Lösung mit Salzsäure gerade bis zur Kongoreaktion abgeschieden und aus wenig Wasser umkristallisiert. Die Kondensation zum Indoxylderivat erfolgt durch halbstündiges Erhitzen mit wasserfreiem Natriumacetat und Essigsäureanhydrid. Nach dem Verdampfen des letzteren auf dem Wasserbade wird der Rückstand mit Wasser aufgenommen, der ungelöste, bald erstarrende Rückstand auf Ton gestrichen und aus Petroläther umkristallisiert. Farblose Tafeln, Schmp. 57°. Natronlauge und Sodalösung verseifen außerordentlich leicht, verwandeln aber das zunächst entstehende *N*-Methyl-indoxyl sehr leicht weiter in gelbgefärbte, stark grün fluoreszierende, nicht näher untersuchte Substanzen, aus denen sich kein Indigo mehr gewinnen läßt. Zur Gewinnung desselben löst man in überschüssigem, warmem, verdünntem Alkohol (1:1), setzt Ammoniak zu und leitet einen Luftstrom durch. Der Farbstoff scheidet sich hierbei in feinen, kupferglänzenden Nadelchen ab.

2. Aus *N*-Methyl-isatin- $\alpha$ -anilid<sup>2)</sup>. 6 g der Verbindung (die sich aus Isatinanilid statt mit Jodmethyl auch ebenso gut durch Methylierung mit Dimethylsulfat und Natriumalkoholat in alkoholischer Lösung erhalten läßt)

<sup>1)</sup> D. Vorländer und E. Mumme, B. **35**, 1699 [1902].

<sup>2)</sup> R. Pummerer, B. **44**, 344 [1911].

werden in 80 ccm Alkohol heiß gelöst, bis zur Sättigung mit Schwefelwasserstoff behandelt und mit 50 ccm Wasser und einigen ccm verdünntem Ammoniak versetzt. Man leitet in der Wärme weiter Schwefelwasserstoff ein, bis ein Tropfen sich an der Luft intensiv und rein grün färbt. Durch Einleiten von Kohlensäure wird hierauf Schwefel und nach dem Filtrieren durch Einleiten von Luft der Farbstoff in feinen Nadeln abgeschieden und auf dem Filter mit verdünntem, angesäuertem Alkohol gewaschen. Ausbeute 70–80 % der Theorie.

0.1691 g Sbst. (aus Methylisatin-anilid): 0.4610 g CO<sub>2</sub>, 0.0743 g H<sub>2</sub>O. — 0.1213 g Sbst.: 10.1 ccm N (18°, 759 mm). — 0.1360 g Sbst. (aus Methylacetindoxyl): 0.3725 g CO<sub>2</sub>, 0.0634 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 74.45, H 4.80, N 9.7.  
Gef. » 74.35, 74.70, » 4.91, 5.22, » 9.66.

Von den Eigenschaften des Farbstoffs sind zunächst bemerkenswert seine Nuance, die in Benzollösung der des Malachitgrüns nahekommt und seine, im Vergleich zu Indigo leichte Löslichkeit in fast allen Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Wasser. (Auch die *N*-Methyl-phenylglycin-*o*-carbonsäure unterscheidet sich von der nicht methylierten Säure durch eine erheblich größere Löslichkeit.) Von Benzol wird er schon in der Kälte außerordentlich leicht aufgenommen und scheidet sich daraus beim Verdunsten in kompakten Tafeln oder Nadeln ab. Er ist ziemlich leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, Ligroin usw. Aus warmem Petroläther krystallisiert er in langen, feinen, kupferglänzenden Nadeln, die bei 182° schmelzen und bei höherem Erhitzen in violettroten Dämpfen sublimieren.

Von alkalischem Hydrosulfit wird der Farbstoff zu einer schwach gelblichen Küpe gelöst, aus der durch Zusatz von Bicarbonat die Leuko-Verbindung in schwach gelblichen Nadelchen sich abscheidet. Sie löst sich leicht in Benzol und Äther und oxydiert sich wesentlich langsamer zum Farbstoff als Indigweiß. Sie wird aus alkalischer Lösung im Gegensatz zu Indigweiß von der Faser nur sehr wenig adsorbiert.

Auffallend ist die ausgesprochene Basizität des Dimethyl-indigos. Während Indigo nur in Eisessig mit Salzsäuregas oder konzentrierter Schwefelsäure Salze bildet<sup>1)</sup>, löst sich sein Dimethyl-Derivat glatt in starker, wäßriger Salzsäure oder Schwefelsäure und kann beispielsweise der Benzollösung durch Schütteln mit Salzsäure (spez. Gew. 1.19) vollständig entzogen werden. Die sauren Lösungen sind blau und scheiden auf Zusatz von Wasser den Farbstoff unverändert wieder aus. Bei längerem Stehen oder beim Erwärmen werden sie unter Zersetzung mißfarbig. Die hierbei entstehenden, z. T. krystallisieren-

<sup>1)</sup> A. Binz und A. Kufferath, A. 325, 196.

den, braunen Verbindungen werden noch näher untersucht. Auch gegen Alkalien zeigt der Farbstoff im Vergleich zum Indigo eine sehr viel geringere Widerstandsfähigkeit und wird beim Kochen mit Natronlauge unter Auftreten eines indolartig riechenden Körpers schnell vollständig zersetzt.

*N*-Monomethyl-indigo. Der Farbstoff kann nach zwei verschiedenen Methoden erhalten werden: 1. durch gemeinsame Oxydation von Indoxyl und *N*-Methylindoxyl (aus *O*-Acetylindoxyl resp. *O*-Acetyl-*N*-methylindoxyl) in ammoniakalisch-alkoholischer Lösung mit Luft, neben Indigblau und indirubinartigen Farbstoffen; 2. durch Erwärmen einer Eisessig-Lösung von Indoxyl + *N*-Methylisatin- $\alpha$ -anilid unter Zusatz von Essigsäureanhydrid. Auch hierbei bilden sich erhebliche Mengen eines roten, aus Ligroin in feinen, braunroten Nadelchen krystallisierenden Farbstoffs.

Die Isolierung des Monomethylindigos erfolgt am besten auf Grund seiner Löslichkeit in wäßrigen Mineralsäuren. Man schüttelt entweder die Benzollösung des Farbstoffgemisches mit ca. 60-proz. Schwefelsäure aus oder digeriert mit konzentrierter Salzsäure und saugt über Asbest ab. Aus der intensiv blauen Lösung scheidet sich der Farbstoff beim Verdünnen mit Wasser in voluminösen blauen Flocken aus, die nach dem Abfiltrieren und Auswaschen aus Benzol umkrystallisiert werden. Dunkelblaue, kupferglänzende, lange Nadeln, die beim Erhitzen unter partieller Zersetzung sublimieren.

0.1537 g Sbst.: 0.4141 g CO<sub>2</sub>, 0.0605 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 73.69, H 4.35.

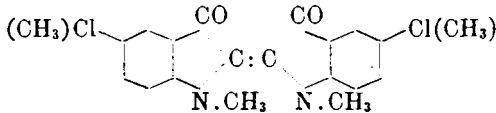
Gef. » 73.49, » 4.40.

In seiner Beständigkeit gegen Säuren und Alkalien steht der Farbstoff etwa in der Mitte zwischen Indigo und Dimethylindigo. Hinsichtlich seiner Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln und der Nuance seiner Lösungen nähert er sich mehr dem Dimethylderivat. Das Gleiche gilt für die Lage des Absorptionsstreifens im Spektrum, dessen Bestimmung wir der Liebenswürdigkeit von Prof. Formánek verdanken:

Maximum der Absorption einer Xylollösung:	Lösung in kalter H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> :
von Indigo . . . . . bei $\lambda$ 590.9	olivgelb
» 1-Methylindigo. . . . » $\lambda$ 639.4	grünblau
» 1,1'-Dimethylindigo . . » $\lambda$ 644.5	violettblau

Wir möchten noch bemerken, daß es nicht gelang, den Monomethylindigo aus *N*-Methyl-(acetyl)-indoxyl und Isatinchlorid oder Isatinanilid zu erhalten. Das Methylindoxyl erweist sich auch anderen Verbindungen gegenüber (Isatin, aromatische Aldehyde) als weit weniger reaktionsfähig als das Indoxyl.

5.5'-Dichlor- (resp. Dimethyl)-1.1'-dimethyl-indigo,



Wie vorauszusehen, lassen sich im Benzolkern substituierte 1.1'-Dimethylindigotine aus den entsprechend substituierten Isatin-aniliden durch Methylieren usw. nach vorstehender Methode gewinnen. Wir haben einige derselben dargestellt, um festzustellen, welchen Einfluß die substituierenden Gruppen auf die Nuance der Farbstoffe ausüben.

*p*-Chlor-anilin läßt sich nach der Sandmeyerschen-Methode über sein Thioharnstoff-Derivat verhältnismäßig leicht in das 5-Chlorisatin-*p*-chloranilid überführen. Die Verbindung, die nur in einer Modifikation aufzutreten scheint, krystallisiert aus Xylol in schwarzvioletten Nadelchen vom Schmp. 205—206°. Das durch Methylieren mit Dimethylsulfat und Natriumalkoholat erhältliche *N*-Methyl-derivat bildet, aus Ligroin umkrystallisiert, bräunlichrote, schöne Nadeln vom Schmp. 165—166°.

0.1825 g Sbst.: 0.1694 g AgCl.

$C_{15}H_{10}N_2OCl$ . Ber. Cl 23.2. Gef. Cl 22.95.

Der daraus gewonnene 1.1'-Dimethyl-5.5'-dichlor-indigo krystallisiert aus Aceton in dunkelblauen, feinen Nadelchen, die von Benzol-Kohlenwasserstoffen leicht mit blaugrüner Farbe aufgenommen werden.

In wäßriger Salzsäure ist er unlöslich und dagegen etwas beständiger als das chlorfreie Produkt. Das Maximum der Absorption liegt bei  $\lambda = 665$ .

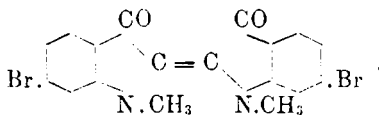
Nach demselben Verfahren wurde das von Sandmeyer aus *p*-Toluidin dargestellte 5-Methylisatin-*p*-toluidid in sein *N*-Methyl-derivat übergeführt. Rote Nadeln (aus Alkohol); Schmp. 185—186°.

0.1546 g Sbst.: 14.4 ccm N (17°, 748 mm).

$C_{17}H_{16}N_2O$ . Ber. N 10.6. Gef. N 10.59.

Der daraus erhältliche 1.1'.5.5'-Tetramethyl-indigo bildet dunkelblaue Nadelchen, die sich etwas leichter als das Chlorderivat lösen, in der Nuance ihrer Lösungen aber kaum eine Differenz erkennen lassen. Maximum der Absorption  $\lambda = 665$ .

Von größerem Interesse als vorstehende Substitutionsprodukte war das *N,N*-Dimethyl-derivat des 6.6'-Dibrom-indigos:



Für seine Synthese war ein einheitliches 6-Bromisatin-bromanilid nicht bequem zugänglich (vergl. die folgende Mitteilung). Wir schlugen deshalb folgenden Weg ein.

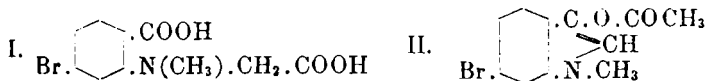
4-Brom-anthranilsäure wurde abweichend von früheren Darstellungsmethoden<sup>1)</sup> aus der entsprechenden 2-Nitro-4-aminobenzoessäure dargestellt, von der uns die Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning ein Präparat freundlichst zur Verfügung stellten. Man diazotiert die Säure bei Gegenwart überschüssiger Schwefelsäure, neutralisiert die filtrierte Diazolösung und läßt sie unter Rühren in eine warme Lösung von Kupferbromür in Bromkalium einlaufen. Der Niederschlag wird mit Wasser ausgekocht und das Filtrat mit Benzol ausgeschüttelt, welches fast nur die entstandene Bromnitrobenzoessäure aufnimmt und nicht unbeträchtliche Mengen eines nicht näher untersuchten Nebenprodukts zurückläßt. Die aus der Benzollösung durch Natronlauge extrahierte Säure (Ausbeute ca. 50%) liefert bei der Reduktion mit Zinn und Salzsäure 4-Bromanthranilsäure von den bekannten Eigenschaften.

Zur Methylierung wurde die Säure in einem kleinen Überschuß von Soda gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge Dimethylsulfat geschüttelt. Die sich ausscheidende Säure ist nicht ganz einheitlich. Man löst deshalb in wenig Soda, setzt ein Mol.-Gew. Natriumnitrit zu und gießt in kalte, mäßig verdünnte Salzsäure. Das sich krystallinisch ausscheidende Nitrosamin der Monomethylsäure krystallisiert aus verdünntem Alkohol in weißen feinen Nadeln (vom Schmp. 160°). Zur Überführung in die Monomethylsäure trägt man es in eine stark salzsaure Zinnchlorür-Lösung in der Wärme ein, saugt den entstehenden Krystallbrei des salzsauren Salzes ab und setzt die Säure durch Natriumacetat in Freiheit. Aus Alkohol krystallisiert sie in schönen Nadeln vom Schmp. 189°, die in Wasser schwer, in Äther und Eisessig leicht löslich sind und etwas stärker basische Eigenschaften besitzen als die Bromanthranilsäure. Die so erhaltene Säure gibt in salzsaurer Lösung mit Nitrit keine Diazo-reaktion mehr.

Die Umwandlung in das Glycinderivat (I) wurde in üblicher Weise mit Chloressigsäure in sodaalkalischer Lösung vorgenommen. Es unterscheidet sich von der Brommethylsäure durch eine größere Löslichkeit in Wasser, woraus es in kompakten, gut ausgebildeten Prismen von Schmp. 188° auskrystallisiert.

<sup>1)</sup> P. Friedlaender, S. Bruckner und G. Deutsch, *A.* 388, 35.

0.1922 g Sbst.: 0.1238 g AgBr.

 $C_{10}H_{10}NO_4$  Br. Ber. 27.76. Gef. 27.42.

Zur Überführung in das Indoxylderivat wurde ca.  $\frac{1}{2}$  Stunde mit der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid und 2 Tln. Natriumacetat gekocht. Nach Entfernung des Anhydrids durch Verdunsten auf dem Wasserbade und Extraktion des Rückstandes mit Wasser hinterbleibt das 3-Acetyl-N-methyl-6-brom-indoxyl (II) als schwach gefärbte Krystallmasse, die aus Alkohol in schwach grau gefärbten Nadeln vom Schmp.  $95^\circ$  erhalten wurde. Durch vorsichtige Einwirkung von Natronlauge unter Zusatz von etwas Alkohol tritt Verseifung zu Brom-methyl-indoxyl ein, aus dessen alkalischer Lösung sich der Farbstoff auf vorsichtigen Zusatz von Ferricyankalium in der Kälte in blauen Flocken abscheidet. Aus Xylol, worin er wesentlich schwerer löslich ist als das unbromierte Produkt, krystallisiert er in kupferglänzenden kleinen Nadelchen. Die Lösungen in Xylol, Chinolin usw. zeigen eine stark grünstichig blaue Nuance, und die Untersuchung im Spektroskop ergab eine starke Verschiebung des Absorptionstreifens gegenüber dem unmethylierten Farbstoff.

	Maximum der Absorption in Xylol	in Tetrachloracetylen <sup>1)</sup>
6.6'-Dibrom-indigo . . . . .	$\lambda$ 587.5	585
6.6'-Dibrom-1.1'-dimethyl-indigo . . . . .	$\lambda$ 638	

Der Eintritt von Methyl in die Imidogruppen, der Indigotine, der die basischen Eigenschaften des Stickstoffs steigert, ist daher durchgängig von viel größerem Einfluß auf die Nuance als Substitutionen im Benzolkern und verschiebt sie nach dem blauen Teil des Spektrums. Umgekehrt bedingt eine Neutralisierung der Imidogruppen, z. B. durch Acetylierung<sup>2)</sup>, eine Verschiebung nach Rot.

<sup>1)</sup> J. M. Eder, B. **42**, 769 [1909].

<sup>2)</sup> C. Liebermann und F. Dickhuth, B. **24**, 4131 [1891].