

arsinsäure und die der *p*-Amino-phenylarsinsäure homologe 4-Amino-3-methyl-phenylarsinsäure als therapeutisch schlechter erwiesen als die *p*-Amino-phenylarsinsäure selbst. Die Rosanilin-farbstoffe verhielten sich ungünstiger als die Pararosaniline, und analoge Feststellungen wurden in der Acridiniumreihe¹⁾ gemacht. Vergleicht man damit das Verhalten der methylierten Diaminodioxy-arsenobenzole, so kann man zusammenfassend sagen, daß der Eintritt der Methylgruppe dystherapeutisch wirkt.

267. Ludwig Kalb: Über Dehydro-indigo. IV. Zur Kenntnis der Additionsprodukte.

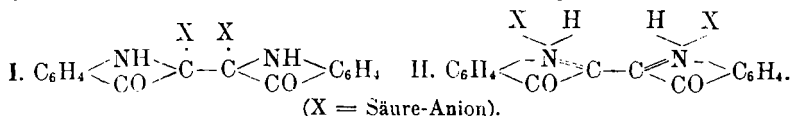
[Mitteilung aus dem Chem. Lab. der Akademie d. Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 27. Juni 1912.)

Im Hauptteil vorliegender Abhandlung wird der Versuch gemacht, die merkwürdigen Eigenschaften der Dehydro-indigo-Säureadditionsprodukte strukturell zu erklären. Das zum Teil schon vorhandene Untersuchungsmaterial²⁾ ist für diesen Zweck durch Heranziehung des Tetrabrom-dehydroindigos und seiner Derivate bereichert worden.

Der Anhang befaßt sich mit der Addition von Blausäure und Phenol an Dehydroindigo.

Konstitution der Säureadditionsprodukte. Dissoziationserscheinungen.

Die relativ leicht stattfindende Bildung und Dissoziation dieser Verbindungen glich so sehr dem Verhalten von Salzen, daß es, trotz mancher dagegen sprechender Beobachtungen, doch angebracht erschien, neben ihrer Formulierung unter Aufrichtung der Doppelbindung (Schema I) auch eine Salzstruktur (II) in Erwägung zu ziehen.



Eine Entscheidung war nicht ohne weiteres zu treffen. Analogiefälle, bei denen sich ebenfalls stärkere Säuren in gleicher Weise wie Blausäure oder Bisulfit an die Azomethingruppe angelagert hätten, waren nicht bekannt. Die Untersuchung der Leitfähigkeiten war aus experimentellen Gründen nicht ausführbar.

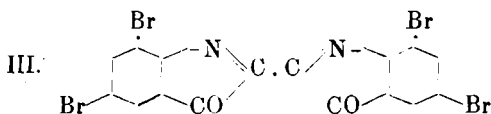
Das eingehendere, vergleichende Studium der Dissoziationserscheinungen führte nun vorerst zu einer teilweisen Entscheidung, in-

¹⁾ Vergl. Benda, B. **45**, 1791 [1912].

²⁾ Vergl. I. Mitteilung über Dehydroindigo, B. **42**, 3642 [1909].

dem sich wenigstens für die Additionsprodukte organischer Säuren mit Sicherheit die Konstitution von *C*-Derivaten¹⁾ (I) ergab.

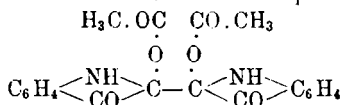
Bei Diskussion der Salzformel (II) kam als alleinige Ursache der Säurebindung die jedenfalls nur geringe Basizität des Dehydroindigos in Frage. Es war daher von Interesse, zu sehen, in welcher Weise sich eine weitere Schwächung dieser Basizität durch Einführung von Kernhalogenen äußerte. So hätten sich im Tetrabrom-dehydroindigo²⁾,



im Falle von Salzen beträchtliche Unterschiede in Bildungstendenz und Dissoziation der Säureadditionsprodukte gegenüber der halogenfreien Substanz herausstellen müssen.

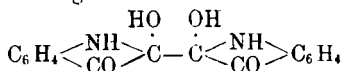
A. Hantzsch und O. Schwab³⁾ haben zuerst gezeigt, daß die Chlorhydrate einfacher Schiffscher Basen vom Typus des Benzalnilins sehr labile Verbindungen sind, die in Berührung mit Wasser

¹⁾ Nomenklatur. Eine dem Schema I entsprechende Formel:



haben bereits Marchlewski und Radcliffe (J. pr. [2] 58, 102 [1898]) für das von O'Neill (Chem. N. 65, 124 [1892]) entdeckte Acetat aufgestellt, freilich ohne Kenntniss seines nahen Zusammenhanges mit Dehydroindigo. Die dortigen Bezeichnungen »Oxyacetindigotin«, »Diacetyldioxyindigotin« usw. sind nicht richtig gebildet. Strukturell leitet sich der Körper vom Ketoindigweiß,

$\text{C}_6\text{H}_4 \langle \text{NH} \rangle \text{CH} \cdot \text{CH} \langle \text{NH} \rangle \text{C}_6\text{H}_4$, ab. Ich halte aber auch eine diesbezügliche Nomenklatur, die ich schon einige Male anwandte, nicht mehr für zweckmäßig, da diese Verbindungen chemisch mit Indigweiß gar nichts zu tun haben. Um vielmehr ihre engen Beziehungen zum Dehydroindigo auszudrücken, werde ich künftig die noch nicht isolierte Stammsubstanz:



als »Dehydroindigo-dihydrat«, die Säureadditionsprodukte als »Dehydroindigo-*C, C'*-diacetat«, »Dehydroindigo-*C, C'*-dibenzoat« usw. bezeichnen.

Für die außerdem noch existierenden wahren Dehydroindigo-Salze mit fünfwertigem Stickstoff, von deren Nachweis in Lösung noch die Rede sein wird, bleibt dann beispielsweise für das Sulfat der Name: »Dehydroindigo-*N, N'*-disulfat«.

²⁾ Die Beschreibung des Körpers findet sich im experimentellen Teil.

³⁾ B. 34, 829 [1901].

sofort dissoziieren. Demgegenüber muß schon auffallen, daß Dehydroindigo mit den schwächeren organischen Säuren, wie Essigsäure, Benzoesäure und Ameisensäure, recht wasserbeständige Additionsprodukte zu bilden vermag (1. Spalte der Tabelle auf S. 2139). Entschieden weisen die Existenzfähigkeit und fast gleiche Beständigkeit der entsprechenden Tetrabromderivate auf einen konstitutionellen Unterschied mit den Hantzschschen Salzen hin. Das Verhalten der Chlorhydrate dagegen gleicht dem der Benzalanilin-Salze.

Die Beständigkeit der Additionsprodukte organischer Säuren läßt sich nicht etwa auf ihre Unlöslichkeit in Wasser zurückführen; denn es wird beispielsweise das Tetrabrom-dehydroindigo-acetat auch nicht beim Durchschütteln seiner Chloroformlösung mit Wasser verändert. Unter solchen Umständen müßte trotz seiner Wasserunlöslichkeit ein Salz sofort reagieren. Übrigens wirken auch Reduktionsmittel, wie verdünnte Zinnchlorür-Lösung oder Jodwasserstoffsäure, welche unter diesen Bedingungen ein normales Salz ebenso leicht reduzieren müßten wie freien Dehydroindigo, hier nicht ein. Erst wenn man Bedingungen wählt, unter denen gleichzeitig die Säure abgespalten wird, z. B. beim Erwärmen mit jenen Mitteln, findet Reduktion zu Indigo statt.

Auch der Vergleich der Dissoziations-Geschwindigkeiten beim Kochen mit Toluol (2. Spalte der Tabelle) läßt absolut keine Gesetzmäßigkeit erkennen, die sich aus der verschiedenen Stärke der Säuren oder der Basizität des Dehydroindigos und seines Tetrabromderivates ableiten ließe, von wahren Salzen aber erwartet werden müßte. Die Chlorhydrate dissoziieren auch hier am leichtesten.

Ein analoges Resultat ergibt sich endlich aus dem Vergleich der Spaltbarkeit im indifferenten Medium durch einen verhältnismäßig großen Überschuß von Pyridin (3. Spalte der Tabelle). Während unverdünntes Pyridin, besonders in der Wärme, sämtliche Säure-Additionsprodukte fast gleich rasch zerlegt, treten bei abgeschwächter Wirkung charakteristische Unterschiede hervor. Salze müßten auch unter solchen Bedingungen ihre Säure sofort an Pyridin abgeben, vorausgesetzt, daß sie wenigstens in Spuren löslich und ihre Basen schwächer als Pyridin selbst sind. Beides trifft aber im vorliegenden Falle zu. Es zeigt sich nun, daß wiederum die Chlorhydrate¹⁾

¹⁾ Die frühere irrtümliche Angabe (B. 42, 3646 [1909]), das Chlorhydrat dissoziiere nicht, kam dadurch zustande, daß damals dem Toluol etwas Chloroform beigemischt worden war, um eine beträchtlichere Lösung zu erzielen. Wie ich später fand, bewirkt aber Chloroform eine andere, noch unaufgeklärte Zersetzung des Chlorhydrates, ohne daß sich dies durch Farbenumschlag der Lösung zu erkennen gibt.

Dissoziations-Reaktionen der Säure-Additionsprodukte des
Dehydro-indigos und Tetrabrom-dehydroindigos.

	Verhalten gegen Wasser	Dissoziation in Toluol ¹⁾	Einwirkung 5-proz. Pyridinlösung in Chloroform, bei Gegenwart von Hydrochinon ²⁾
Chlorhydrat	schon kalt sofort Dissoziation und Zersetzung ³⁾	kalt spurenweise löslich, beim Kochen sofort Dissoziation	augenblicklich Indigo
Tetrabromderivat	kalt sehr langsam, heiß sofort Dissoziation ⁴⁾	kalt spurenweise löslich, beim Kochen sofort Dissoziation	augenblicklich Tetrabromindigo
Formiat	beim Kochen sehr langsam Indigo-bildung ⁵⁾	warm nicht merklich löslich, beim Kochen äußerst langsame Dissoziation, nach 2 Min. erst Spuren von Dehydroindigo	nach 30 Min. Spuren von Indigo
Tetrabromderivat	beim Kochen beständig	warm sehr schwer löslich, beim Kochen sehr langsame Dissoziation	nach 30 Min. unverändert
Benzoat	beim Kochen fast ganz beständig	warm sehr schwer löslich, beim Kochen sofort Dissoziation	nach 30 Min. etwas Indigo, Suspension blaugrün
Tetrabromderivat	beim Kochen beständig	warm sehr schwer löslich, beim Kochen sofort Dissoziation	nach 30 Min. unverändert
Acetat	beim Kochen allmählich Indigo	warm äußerst schwer löslich, beim Kochen ziemlich rasch Dissoziation, nach 2 Min. klare Dehydroindigolösung	nach 30 Min. etwas Indigo, Suspension schmutzig blaugrau
Tetrabromderivat	beim Kochen beständig	warm ziemlich leicht löslich, beim Kochen sehr langsame Dissoziation	nach 30 Min. Spuren von Tetrabromindigo

1) Nur bei Anwendung von soviel Lösungsmittel, daß verdünnte Lösungen des entstehenden Dehydroindigos erhalten werden, sind die Resultate konstant und vergleichbar.

2) Die Reaktionen wurden bei Eiswasserkühlung ausgeführt. Der Zusatz von Hydrochinon bezweckt, den entstehenden Dehydroindigo zu Indigo zu reduzieren und so schon eine spurenweise Spaltung der Wahrnehmung zu-

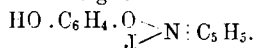
augenblicklich, die Produkte mit organischen Säuren dagegen äußerst langsam zerlegt werden, wobei bemerkenswerterweise einige der letzteren Additionsprodukte zu erheblichem Teil, das tetrabromierte Acetat sogar vollständig in Lösung vorliegt.

Aus der Tatsache, daß in den Additionsprodukten mit organischen Säuren diese durchweg fester gebunden sind, als die starke Salzsäure in den Chlorhydraten, läßt sich die Schlußfolgerung ziehen, daß erstere unmöglich Salze, sondern nur C-Derivate sein können. Für die Chlorhydrate hingegen scheint gerade die Salzformel an Wahrscheinlichkeit gewonnen zu haben. Wir werden aber sehen, daß besonders Erwägungen farbtheoretischer Natur auch hier für die andere Formulierung sprechen.

Farbe der Säure-Additionsprodukte und Halochromie bei wahren Dehydroindigo-Salzen.

Die Eigenschaft vieler ungesättigter Verbindungen, bei salzartiger Addition von Säuren eine Farbentwicklung oder Farbvertiefung zu zeigen, die nicht durch Umlagerung erklärt werden kann, eine Erscheinung, für welche v. Baeyer den Namen »Halochromie« einführte, ist in einer großen Anzahl von Fällen auch bei Azomethinen beobachtet worden. Während sie im einfachen Benzalanilin noch

gänglich zu machen. Das Hydrochinon dient also gewissermaßen als Indicator. Es geht dabei in Chinon über und verbindet sich als solches mit dem anwesenden Pyridin und der abgespaltenen jeweiligen Säure des Dehydroindigo-Derivates zu Hydrochinon-pyridiniumsalz, das sich allmählich in gelben Krystallen absetzt. Nur bei der langsam erfolgenden Spaltung der Produkte mit organischen Säuren (sie ist bei einigen erst nach Tagen vollständig) findet die Bildung solcher Salze statt. G. Ortoleva und G. di Stefano haben eine Reihe derartiger Verbindungen aus Hydrochinon, Halogen und Pyridin, oder auch aus Chinon und halogenwasserstoffsäurem Pyridin dargestellt und geben beispielsweise dem Jodid folgende Formel:



(G. 31, II, 356; G. Ortoleva, G. 32, I, 447.)

³⁾ Es entstehen dabei der Hauptsache nach Indigo, Isatin und Isatylol (vergl. Säurespaltung des Dehydroindigos, B. 44, 1455 [1911]).

⁴⁾ Unter Bildung von Tetrabrom-dehydroindigo, welcher gegen verdünnte Säure beständig ist.

⁵⁾ Herrührend von der Zersetzung des intermediär abgespaltenen Dehydroindigos, der in diesem Falle hauptsächlich Indigo und Isatin liefert (vergl. Säurespaltung, l. c.).

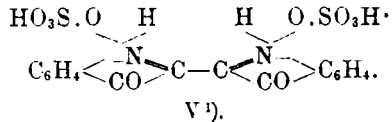
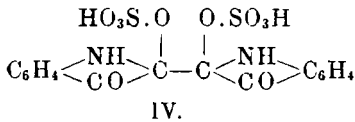
nicht zutage tritt, wird sie bei stärker ungesättigten Azomethinen zur Regel¹⁾).

Hiernach müßte Dehydroindigo eine zur Halochromie prädisponierte Verbindung sein. Demgegenüber zeigen aber seine Säureadditionsprodukte gelbe bis blaßgelbe, also hellere Farbe als die bräunlich gelbrote Grundsubstanz. Es scheint mir nun bemerkenswert zu sein, daß in dieser Farbaufhellung ein gemeinsames Phänomen vorliegt, in welchem sich die Chlorhydrate nicht nur an die Produkte mit organischen Säuren, sondern auch an die Verbindungen mit Phenol, Alkohol und Bisulfit anschließen. Freilich läge ja im Nichteintreten von Halochromie noch kein genügender Beweisgrund, den Chlorhydraten ebenfalls die Konstitution von *C*-Derivaten, wie sie für die anderen gleichgefärbten Additionsprodukte feststeht, zuzuschreiben. Doch läßt sich meiner Ansicht nach ein Beweis darauf wohl gründen, sobald festgestellt ist, daß Dehydroindigo in anderen Fällen, wo salzartige Konstitution außer Zweifel steht, zugleich auch Halochromie zeigt. Dies ist nun mit großer Wahrscheinlichkeit gelungen.

Löst man Dehydroindigo in Schwefelsäure, so läßt sich während eines Augenblicks eine schöne, tiefblaue Färbung beobachten, die aber sofort wieder verschwindet und einer schmutzig blaugrünen, von Zersetzungsprodukten herrührend, Platz macht. Beständiger und mehrere Minuten lang haltbar wird die blaue Lösung bei Anwendung stark gekühlter Schwefelsäure. Daß sie wirklich ein Dehydroindigo-Derivat enthält, geht daraus hervor, daß die Färbung auf Zugabe von Reduktionsmitteln, wie Hydrochinon, Phenylhydrazin, Ferrosulfat (natürlich in ebenfalls gekühlter, schwefelsaurer Lösung angewandt), in Gelbgrün, die bekannte Farbe der Lösung von Indigo in Schwefelsäure, umschlägt.

Es liegt also ein blaues Sulfat des Dehydroindigos vor, das als solches direkt zu Indigosulfat reduzierbar ist. Die Muttersubstanz hat demnach in dieser Form ihre Oxydationskraft nicht eingebüßt. Daraus ist zu schließen, daß deren Sitz, die Azomethin-
gruppen, beim Zusammentritt mit Schwefelsäure erhalten geblieben sind, und als weitere Folge, daß für das blaue Sulfat keinesfalls die Formulierung als *C*-Derivat (IV), sondern nur die Salzformel (V) in Frage kommen kann.

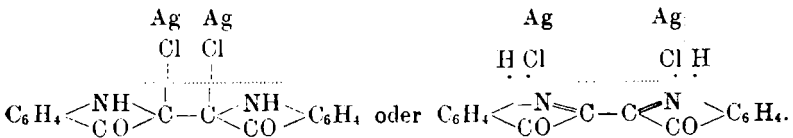
¹⁾ Eine Zusammenstellung der einschlägigen Literatur bringt L. Semper gelegentlich seiner Untersuchung über die Konstitution des Auramins (A. 381, 244—247).



Mit dieser Überlegung steht in voller Übereinstimmung, daß die C-Säure-Additionsprodukte erst nach Abspaltung der Säure reduzierbar sind. Die wasserbeständigen unter ihnen, die Produkte mit organischen Säuren, werden aus diesem Grunde, wie bereits erwähnt, von verdünnter, kalter Jodwasserstoffsäure oder Zinnchlorürlösung nicht angegriffen. Dasselbe gilt auch von der Bisulfitverbindung. Auf das Chlorhydrat ist dieser Versuch nicht anwendbar, da es ja bei Berührung mit Wasser zersetzt wird. Es verhält sich aber in indifferenten Lösungen genau wie die Produkte mit organischen Säuren: Auf Zusatz von Hydrochinon zur benzolischen Lösung bezw. Suspension findet keine Reduktion statt²⁾.

Die vorstehenden, aus farbtheoretischen Erwägungen gezogenen Schlüsse können selbstverständlich nur einen Wahrscheinlichkeitsbeweis für die C-Konstitution des Chlorhydrates bilden, solange nicht auch die Isolierung eines tiefgefärbten Dehydro-indigo-Salzes gelungen ist. Übrigens erfahren die an die Schwefelsäure-Reaktion geknüpften Betrachtungen eine Stütze in Beobachtungen, welche in der darauffolgenden Abhandlung über Phenyl-indolon mitgeteilt werden sollen.

Eine interessante Reaktion des Chlorhydrates, die aber nach beiden Formulierungen erklärlich ist, besteht in der leichten Eliminierbarkeit des Halogens durch Metalle (Silber- oder Kupferpulver) in indifferenten Lösungen. Sie führt glatt zu Indigo:



Zusammenfassend läßt sich aus dem bis jetzt vorliegenden Material über die Konstitution der Säureadditionsprodukte Folgendes sagen:

¹⁾ Die Salzbildung findet jedenfalls in erster Linie am Stickstoff statt. Ob in der schwefelsauren Lösung auch der Carbonylsauerstoff salzartig gebunden ist, mag dahingestellt bleiben.

²⁾ Im Falle des Chlorhydrates muß man bei Ausführung des Versuches einen Tropfen ätherischer Salzsäure zufügen, um die sonst eintretende geringe Dissoziation zurückzudrängen.

1. Reaktionen und Farbe der Additionsprodukte mit organischen Säuren werden nur durch die Formulierung als *C*-Derivate mit aufgerichteter *N*-*C*-Doppelbindung befriedigend erklärt.

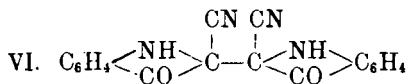
2. Bei den Chlorhydraten spricht die außerordentlich leichte Dissoziation für eine Salzstruktur, die Farbe sowie eine gewisse Widerstandsfähigkeit gegenüber Reduktionsmitteln mehr für ihre Formulierung als *C*-Derivate.

A n h a n g.

Additionsprodukte des Dehydro-indigos mit Blausäure und Phenol.

Diese Verbindungen bilden im Verein mit dem Alkoholadditionsprodukt¹⁾ insofern eine Gruppe für sich, als ihre Entstehung durch die Gegenwart basischer Katalysatoren begünstigt wird. Sie sind selbstverständlich als *C*-Additionsprodukte aufzufassen.

Die Gewinnung eines Dihydrocyanids der Formel:



bot Aussicht, durch Verseifung der Cyangruppen zu einer stabilen Indigweiß-2.2'-dicarbonsäure zu gelangen, deren Vergleich mit den übrigen Dehydroindigo-Additionsprodukten von Wichtigkeit gewesen wäre. Diese Hoffnung hat sich jedoch nicht erfüllt.

Die Anlagerung von wasserfreier Blausäure erfolgt nur glatt in Gegenwart von Pyridin. Die in reinem Zustand blaßgelbe Verbindung hat obige Zusammensetzung, enthält jedoch Krystallpyridin. Sie ist recht zersetzlich. Ihrem Charakter nach, entspricht sie den Additionsprodukten des Dehydroindigos mit organischen Säuren und wird demgemäß durch Erwärmen mit Pyridin in Blausäure und Dehydroindigo gespalten²⁾.

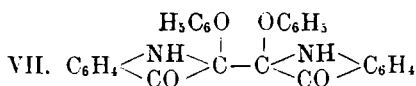
Mit alkoholischer Salzsäure entsteht aus ihr ein ziegelroter Farbstoff unaufgeklärter Konstitution, der ein blaues Alkalisalz und ein intensiv hellrotes Reduktionsprodukt (alkoholische Küpe) liefert.

Die glatte Addition von Phenol an Dehydroindigo wird ebenfalls durch Pyridin vermittelt. Merkwürdig ist hier, daß trotz An-

¹⁾ B. 42, 3648 [1909].

²⁾ Der Pyridingehalt des Körpers erlaubt keinen einwandfreien Vergleich seiner Dissoziationseigenschaften mit denen der anderen Säureadditionsprodukte, weshalb auch eine gesonderte Beschreibung angezeigt erschien.

wendung eines großen Überschusses von Phenol neben einem Teil normalen Di-phenolates der Formel:



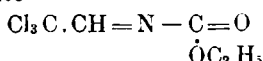
etwa zwei Teile eines diesem in Krystallform und Farbe (gelb) vollkommen gleichenden Mono-phenolates erhalten werden. Das Diphenolat schließt sich in seinen Reaktionen den Additionsprodukten organischer Säuren an; im Monophenolat scheint hingegen ein anderer Verbindungstypus vorzuliegen, von dem es zweifelhaft ist, ob er das Indigoskelett überhaupt noch enthält. Eine vergleichende Zusammenstellung der Reaktionen beider Körper folgt im experimentellen Teil.

Schlußbemerkungen.

Wie die bisherigen Untersuchungen zeigen, überschreitet das Additionsvermögen des Dehydroindigos die sonst bei Azomethinkörpern gewohnten Erscheinungen. Neuartig ist in diesem Sinne die Anlagerung von stärkeren Säuren und Phenol; auch diejenige von Alkohol dürfte anderweitig in dieser Art noch nicht festgestellt worden sein.

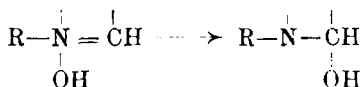
Offenbar liegt im stark negativ-reaktionsfähigen Charakter des Dehydroindigos die Ursache seines abnormen Sättigungsbestrebens.

Ein solches scheint auch den Azomethinen eigen zu sein, welche den Verbindungen des Chlorals mit Basen zu Grunde liegen, wie insbesondere aus den jüngsten Arbeiten von Diels und Seib¹⁾ und von Feist²⁾ über Chloral-urethan hervorgeht. Wie letzterer zeigte, war die Schiffsche Base



bisher überhaupt nur in Form von Additionsprodukten bekannt. Die Azomethingruppe ist hier gleichzeitig durch Halogen und Carbonyl negativ beeinflusst.

Bei seinen umfassenden Studien über quartäre Cyclammoniumbasen haben H. Decker und A. Kaufmann³⁾ beobachtet, daß die Pseudofornen (die Cyclaminanole) bei negativer Substitution des Moleküls gesteigerte Bildungstendenz und Beständigkeit aufweisen:



¹⁾ B. 42, 4062 [1909].

²⁾ B. 45, 945 [1912].

³⁾ J. pr. [2] 84, 441, (1911).

Wenn auch ein großer Schritt zwischen diesen ψ -Basen und den Hydraten Schiffscher Basen liegt, so ist doch die Verwandtschaft der Erscheinungen augenfällig, zumal erstere in Form ihrer leicht entstehenden Äther beim Behandeln mit Alkoholen den ebenfalls carbinoläther- bzw. esterartigen Dehydroindigo-Additionsprodukten und dem Alkyl- bzw. Acetylchloral-urethan (Diels und Seib, l. c.) entsprechen.

Ein in nächstfolgender Abhandlung beschriebener Fall, in welchem sich neben den C-Additionsprodukten auch die wahren Ammoniumsalze isolieren lassen, zeigt, wie das Auftreten von Ammonium- und Carbinolform, das in bekannten Farbstoffklassen eine so wichtige Rolle spielt, in modifizierter Weise bereits bei gewissen Azomethinen deutlich in Erscheinung tritt.

Lebhaft erinnert endlich das Verhalten des Dehydroindigos an die zahlreichen Additionsreaktionen, die C. L. Jackson¹⁾ und seine Mitarbeiter am Zinckeschen Tetrabrom-*o*-benzochinon und seinen Derivaten beobachtet haben.

Experimenteller Teil.

5.7.5'.7'-Tetrabrom-dehydroindigo (Formel III, S. 2137).

Nach den gleichen Methoden wie Indigo läßt sich auch sein Tetrabrom-Derivat in eine Dehydroverbindung überführen. Für die Verarbeitung größerer Mengen kommt jedoch hier nur die Zerlegung des weiter unten beschriebenen, dehydrierten Acetates in Betracht.

10 g Tetrabrom-dehydroindigo-diacetat werden mit 100 ccm Tetrachlorkohlenstoff und 12 ccm Pyridin ca. 1½ Stunden auf dem Wasserbad erwärmt, wobei sich schließlich ein Brei violettbrauner, flacher Spieße der freien Dehydroverbindung bildet. Ausbeute 7.2 g = 87.8 % der Theorie. Von etwas anhaftendem Tetrabrom-indigo läßt sich das Produkt durch Umlösen aus 120° heißem Nitrobenzol (darin leicht löslich) reinigen. Die Krystalle besitzen schönen Kupferglanz, ihre Lösung in Chloroform ist tief rot gefärbt. Hierin, wie in Benzol mäßig löslich, leicht in Äthylenbromid, unlöslich in Äther. Kochendes, unverdünntes Pyridin wirkt zersetzend. Beständig gegen Kochen mit Wasser und rauchender Salzsäure. Schwefelsäure löst mit blauer Farbe.

0.1798 g Sbst.: 0.2198 g CO₂, 0.0136 g H₂O. — 0.1352 g Sbst.: 6.10 ccm N (20.0°, 716 mm).

C₁₆H₄O₂N₂Br₄. Ber. C 33.34, H 0.70, N 4.88.

Gef. » 33.34, » 0.85, » 4.86.

¹⁾ Mit Koch, Am. 26, 10; mit Porter, Am. 30, 518; 31, 89; mit Carlton, Am. 34, 422; mit Shaffer, Am. 34, 460.

Schüttelt man den Körper in Gegenwart von etwas Chloroform mit Natriumbisulfitleösung, so tritt neben Bildung seiner bereits früher beschriebenen Bisulfitle Verbindung zu 35.5 % der Theorie Reduktion zu Tetrabrom-indigo ein. Unter gleichen Umständen liefert 5.5'-Dibrom-indigo 19.4 % und Dehydroindigo selbst 6.6 % Farbstoff neben den betreffenden Bisulfiten¹⁾.

Tetrabrom-dehydroindigo-dichlorhydrat, $C_{16}H_4Br_4O_2N_2 \cdot 2HCl$.

Fein gepulverter Tetrabrom-dehydroindigo wird mit einer Mischung von Benzol und ätherischer Salzsäure etwa eine Stunde lang auf der Maschine geschüttelt. Das entstehende, gelbgrüne Krystallpulver ist haltbarer, als das nicht bromierte Chlorhydrat. Zur Bestimmung des Salzsäuregehaltes wurde die Substanz mit warmem Wasser behandelt, wobei sie in Tetrabrom-dehydroindigo neben sehr wenig Tetrabrom-indigo und Dibrom-isatin überging. Das salzsäurehaltige Filtrat davon wurde nach Zusatz von Phenolphthalein mit Natronlauge titriert.

0.3016 g Sbst.: 9.15 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH. — 2.3610 g Sbst.: 11.13 ccm $\frac{1}{10}$ -n. NaOH.

$C_{16}H_6O_2N_2Br_4Cl_2$. Ber. HCl 11.24. Gef. HCl 11.07, 10.96.

Kochendes Benzol löst äußerst schwer unter teilweiser Dissoziation, die bei Berührung der Lösung mit Filtrierpapier vollständig wird (Rotfärbung). Eine undissoziierte Lösung ist nur unter Zusatz von etwas ätherischer Salzsäure erhältlich. Chloroform verhält sich ähnlich, scheint aber, wie beim einfachen Chlorhydrat, die Substanz zum Teil anderweitig zu verändern. Schwefelsäure löst äußerst langsam und unvollständig mit smaragdgrüner Farbe.

Tetrabrom-dehydro-indigo-*C, C'*-diacetat,

$C_{16}H_4Br_4O_2N_2 \cdot 2CH_3 \cdot CO_2H$ (Formel nach Schema I, S. 2136).

14.5 g Tetrabrom-indigo werden mit 200 ccm Eisessig unter Zusatz von Glasperlen bis zur feinsten Verteilung angeschüttelt und hierauf bei Wasserbadtemperatur unter fortwährender Bewegung 4 g Kaliumpermanganatpulver innerhalb ca. $\frac{1}{4}$ Stunde zugegeben. Der Farbstoff verschwindet, und das Reaktionsprodukt scheidet sich als gelbgrünes Krystallmehl aus. Ausbeute 14.5 g = 82.9 % der Theorie. Mäßig löslich in heißem Benzol, leicht in Chloroform (gelbe, vierseitige Prismen oder rhombenförmige bis sechseitige Blättchen) und warmem Nitrobenzol (daraus mit Krystall-Lösungsmittel). Die Lösungen in Benzol

¹⁾ Vergl. die zur analogen Reihenfolge führenden Reduktionserscheinungen bei Spaltung der fertigen Bisulfitle Verbindungen durch Säuren, B. 42, 3663 [1909].

und Chloroform können ohne Dissoziation längere Zeit gekocht werden, beim Kochen mit Nitrobenzol findet sofortige Dissoziation statt.

0.2172 g Sbst.: 8.6 ccm N (18°, 711 mm)

$C_{20}H_{12}O_6N_2Br_4$. Ber. N 4.03. Gef. N 4.0.

Tetrabrom-dehydroindigo-*C, C'*-diformiat, $C_{16}H_4Br_4O_2N_2, 2H.CO_2H$.

1.5 g Tetrabrom-dehydroindigo werden durch Erwärmen mit 10 ccm Benzol und 1.5 g Ameisensäure in 1.8 g des mikrokrystallinischen, gelbgrünen Formiates verwandelt. Äußerst schwer löslich in heißem Benzol und Chloroform.

0.2840 g Sbst.: 0.3374 g CO_2 , 0.0313 g H_2O .

$C_{18}H_8O_6N_2Br_4$. Ber. C 32.35, H 1.21.

Gef. » 32.41, » 1.23.

Tetrabrom-dehydroindigo-*C, C'*-dibenzoat, $C_{16}H_4Br_4O_2N_2, 2C_6H_5.CO_2H$.

1 g Tetrabrom-dehydroindigo wird mit 100 ccm Benzol und 5 g Benzoesäure einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Aus der grünlich werdenden Lösung scheiden sich bald grünlich-gelbe, mikroskopische, parallelogrammförmige Blättchen ab. Man kühlt ab und verdünnt mit Äther. Ausbeute 1.2 g. Ziemlich schwer löslich in Chloroform, schwer in Benzol.

0.2848 g Sbst.: 8.0 ccm N (19°, 726 mm).

$C_{30}H_{16}O_6N_2Br_4$. Ber. N 3.42. Gef. N 3.14.

Dehydroindigo-*C, C'*-diformiat, $C_{16}H_8O_2N_2, 2\frac{1}{2}H.CO_2H$.

2 g Dehydroindigo werden mit ca. 10 ccm Chloroform und 2 g wasserfreier Ameisensäure mäßig erwärmt. Er verwandelt sich dabei mit quantitativer Ausbeute in gelbgrüne Nadelchen seines Formiates. So gut wie unlöslich in allen Mitteln.

0.2420 g Sbst.: 0.5268 g CO_2 ; 0.0696 g H_2O . — 0.1041 g Sbst.: 0.2259 g CO_2 , 0.0363 g H_2O . — 0.2993 g Sbst.: 20.7 ccm N (20°, 7.8 mm).

$C_{27}H_{26}O_{14}N_4$. Ber. C 59.20, H 3.49, N 7.47.

Gef. » 59.38, 59.18, » 3.22, 3.90, » 7.61.

Dehydroindigo-*C, C'*-dihydrocyanid (Formel VI, S. 2143),

$C_{16}H_8O_2N_2, 2HCN + C_5H_5N$.

10 g fein gepulverter Dehydroindigo werden in 100 ccm trockenem Pyridin suspendiert und bei guter Kühlung und kräftigem Umschwenken mit 10 ccm wasserfreier Blausäure auf einmal versetzt. Man läßt dann noch 1 Stunde unter häufigem Umschütteln in der Kältemischung stehen. Aus der zunächst entstandenen, blaßgrünen Lösung hat sich nach dieser Zeit ein Teil des Additionsproduktes in ebenso gefärbten, vierseitigen Platten abgesetzt. Man vervollständigt

die Ausscheidung durch Zusatz von gekühltem, trockenem Gasolin¹⁾, saugt nach einigem Stehen ab und wäscht mit einem Gemisch gleicher Teile Gasolin und Äther. Zur Trocknung digeriert man ca. 2 Minuten lang auf Ton. Ausbeute 17 g.

Versuche, die Substanz umzukristallisieren oder pyridinfrei zu gewinnen, scheiterten an ihrer Zersetzlichkeit. Schon von ihrer Isolierung ab riecht sie infolge fortschreitenden Zerfalles nach Pyridin und Blausäure. Ziemlich leicht löslich in Chloroform, sehr leicht in kaltem, absolutem Alkohol und Aceton. Letztere Lösungen werden durch Wasser verändert. Die alkoholische färbt sich beim Kochen gelbrot unter Bildung von Dehydroindigo. Auch kochendes Toluol bewirkt vollständige Dissoziation. Sehr leicht tritt diese ein beim Erwärmen mit Pyridin, welches kalt sehr leicht löst. Kaltes Wasser löst nicht, kochendes zersetzt unter Dunkelbraunfärbung. Kalte, verdünnte Natronlauge löst momentan zu einer grünen Flüssigkeit, aus der sich bald ein dicker Niederschlag von Indigo abscheidet. Beim Kochen wird die überstehende Lösung schließlich farblos. Durch Erwärmen des Körpers mit Hydrosulfit und Sodalösung wird der gesamte, in ihm enthaltene Dehydroindigo in Indigweiß verwandelt. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit intensiver Violett färbung, die allmählich in eine rotbraune übergeht.

0.2010 g Subst.: 0.5156 g CO₂, 0.0802 g H₂O. — 0.1418 g Subst.: 23.3 ccm N (20°, 714 mm).

C₁₈H₁₀O₂N₄, C₅H₅N. Ber. C 70.20, H 4.11, N 17.82.

Gef. » 69.97, » 4.46, » 17.98.

Dehydroindigo-*C, C'*-diphenolat, C₁₆H₈O₂N₂, 2 C₆H₅.OH
(Formel VII, S. 2144).

10 g pulverisierter Dehydroindigo werden in einem stark gekühlten Gemisch von 120 ccm trockenem Chloroform, 50 g Phenol und 20 ccm Pyridin einige Zeit verrührt, bis eine klare, gelbgrüne Lösung entstanden ist. Bald beginnt die Krystallisation grünlich-gelber Nadeln, wovon die Flüssigkeit nach einigen Stunden zu einem dicken Brei erstarrt. Man rührt mit Gasolin an und saugt das Reaktionsprodukt, welches aus Di- und Monophenolat besteht, ab. Ausbeute 14 g.

Zur Trennung schüttelt man es mit 1/2 l trockenem Aceton, wobei die Hauptmenge des schwerer löslichen Diphenolates ungelöst bleibt. Sie wird in Portionen von ca. 0.3 g unter Zusatz von Tierkohle und sofortigem Eindampfen der filtrierten Lösungen umkristallisiert. Ausbeute an reinem, gelben Diphenolat 2.4 g. Ziemlich leicht löslich in heißem Benzol, Chloro-

¹⁾ Für die Analysesubstanz wurde mit Äther gefällt, die Weiterbehandlung war wie oben.

form und Aceton. Kochen mit höher siedenden Mitteln bewirkt Zersetzung unter Indigobildung. Die Reaktionen sind weiter unten beschrieben.

0.1380 g Sbst.: 0.3806 g CO₂, 0.0536 g H₂O. — 0.2345 g Sbst.: 0.6424 g CO₂, 0.0975 g H₂O. — 0.2072 g Sbst.: 11.8 ccm N (19°, 716 mm).

C₂₈H₃₀O₄N₂. Ber. C 74.79, H 4.50, N 6.25.
Gef. » 75.22, 74.71, » 4.85, 4.65, » 6.27.

Dehydroindigo-monophenolat, C₁₆H₈O₂N₂, C₆H₅.OH
(Konstitution unaufgeklärt).

Das bei der Abscheidung des Diphenolates erhaltene Filtrat hinterläßt nach Eindampfen des Acetons und Fällen mit Wasser 9 g rohes Monophenolat. Zur Reinigung löst man in Pyridin und erwärmt kurze Zeit unter Zusatz von Hydrochinon, wodurch noch beigemengtes Diphenolat in Phenol und Dehydroindigo bezw. Indigo zersetzt wird. Man fällt nun mit kaltem Wasser, saugt den Niederschlag, welcher jetzt lediglich aus Monophenolat und Indigo besteht, ab und löst das erstere mit Aceton heraus. Leicht löslich in Aceton.

0.2086 g Sbst.: 0.5717 g CO₂, 0.0826 g H₂O. — 0.2402 g Sbst.: 17.6 ccm N (19°, 715 mm). — 0.1690 g Sbst.: 12.3 ccm N (20°, 715 mm). — 0.1740 g Sbst.: 12.2 ccm N (20°, 724 mm).

C₂₂H₁₄O₃N₂. Ber. C 74.55, H 3.98, N 7.91,
Gef. » 74.75, » 4.43, » 8.06, 7.98, 7.78.

Reaktionen der Phenolate.

a) Kochen mit Pyridin. Diphenolat gibt sehr leicht eine gelbrote Lösung unter Spaltung in Phenol und Dehydroindigo (nach Zusatz von Hydrochinon Blaufärbung und Auskrystallisieren von Indigo),

Monophenolat gibt eine rote, in dünner Schicht grüne Lösung, die keinen Dehydroindigo enthält (mit Hydrochinon keine Veränderung).

b) Kochen mit verdünnter Natronlauge bezw. Schwefelsäure. Diphenolat liefert, jedesmal unter Indigoausscheidung, im ersten Falle eine farblose, bei stärkerer Konzentration durch Indigweiß gelb gefärbte Lösung; im zweite Falle sehr langsam unter Entwicklung von Phenoldämpfen eine durch Isatin gelb gefärbte Lösung.

Monophenolat löst sich in Natronlauge allmählich rotgelb, in Säure sehr langsam mit rötlicher Farbe, ohne daß sich eine Spur von Indigo bildet.

c) Konzentrierte Schwefelsäure löst Diphenolat in der Kälte grüngelb (Indigoreaktion), beim Erhitzen blau. Monophenolat wird gelbbraun gelöst. Die Färbung wird allmählich, schneller beim Erwärmen dunkler, schließlich violett; starkes Erhitzen zerstört sie.

Im Monophenolat läßt sich also kein direkter Zusammenhang mit Indigo oder dessen Dehydro-Verbindung mehr nachweisen.