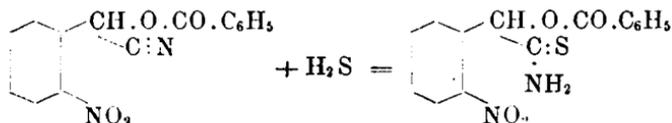


**60. August Albert: Thioindol-Derivate. Eine Synthese des Indirubins. Schwefelhaltige indigoide Farbstoffe I.**

[Aus dem Chem.-techn. Laboratorium der Kgl. Techn. Hochschule München.]

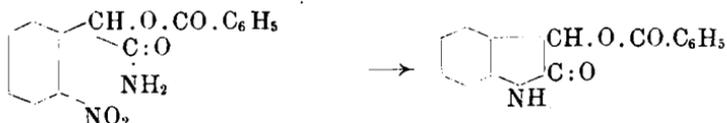
(Eingegangen am 12. März 1915.)

Die Anlagerung von Schwefelwasserstoff an acylierte Cyanhydrine ist eine Reaktion von allgemeiner Anwendbarkeit. In der vorangehenden Abhandlung konnte ich zeigen, daß man ausgehend vom *o*-Nitro-benzaldehyd bequem zum *o*-Nitro-benzoyl-mandelsäure-thioamid gelangen kann, wenn man auf das acylierte Cyanhydrin des Aldehyds in benzolischer Lösung Thio-essigsäure einwirken läßt:



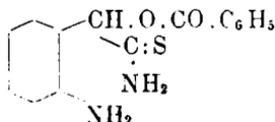
Dieses Thioamid schien mir zur Darstellung schwefelhaltiger Indol-Abkömmlinge in hohem Grade geeignet zu sein.

Das Sauerstoff-Isologe dieses Produktes, das *o*-Nitro-benzoyl-mandelsäureamid ist von G. Heller beschrieben<sup>1)</sup>, der es aus dem *o*-Nitro-benzoyl-mandelsäurenitril erhalten hat. Durch Reduktion mit salzsaurer Zinnchlorürlösung geht das Amid direkt in Benzoyldioxindol über, indem gleichzeitig Verseifung und Ringschluß erfolgt:



Derartige Umsetzungen sind schon mehrfach in der Indolgruppe beobachtet worden<sup>2)</sup>.

Meine Versuche gingen von dem Gedanken aus, daß es möglich sein muß, unter Erhaltung der sonst gegen Reduktionsmittel sehr empfindlichen Thioamidgruppe<sup>3)</sup> die Nitrogruppe im *o*-Nitro-benzoyl-mandelsäure-thioamid zu reduzieren. Von einem solchen Reduktionsprodukt etwa folgender Konstitution:



konnte man annehmen, daß es sich unter Ringschluß zu einem schwefelhaltigen, bisher unbekanntem Indolderivat umzusetzen vermag.

<sup>1)</sup> B. 39, 2334 [1906]. <sup>2)</sup> B. 41, 373, 3921 [1908]. <sup>3)</sup> B. 20, 1115 [1887].

Ob sich solche schwefelhaltige Indolderivate zu schwefelhaltigen indigoiden Farbstoffen kondensieren ließen, war nicht vorauszusehen; immerhin erschien eine Farbstoffkondensation in Analogie der Bildung von Indigo aus Thioisatin nicht unmöglich<sup>1)</sup>.

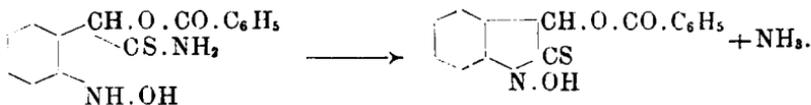
Die Reduktion der Nitrogruppe im gewünschten Sinne erfolgt ungemein leicht, wenn man an Stelle von Thio-essigsäure als Schwefelwasserstoff abspaltendes Mittel Schwefelammonium in der Kälte auf das acylierte Cyanhydrin des *o*-Nitro-benzaldehyds einwirken läßt. Die Anlagerung von Schwefelwasserstoff an die ungesättigte Nitrilgruppe geht in einer Operation mit der Reduktion der Nitrogruppe vor sich, und zwar erhält man das Thioamid der *o*-Hydroxylamino-benzoyl-mandelsäure:



Die Untersuchungen von H. Goldschmidt<sup>2)</sup>, K. Brand<sup>3)</sup>, R. Willstätter und H. Kubli<sup>4)</sup> über Reduktionen der Nitrogruppe haben ergeben, daß Nitroverbindungen in der Kälte durch Schwefelammonium nur bis zur Hydroxylaminostufe reduziert werden. Diese Resultate wurden auch durch meine Versuche bestätigt.

Das *o*-Hydroxylamino-benzoyl-mandelsäure-thioamid zeigt Säurecharakter, denn übergießt man es mit 1 Mol. *n*-Natronlauge, so tritt in der Wärme Lösung ein und beim Abkühlen fällt ein farbloses Natriumsalz aus. Gegen Alkohol ist das Natriumsalz unbeständig, beim Erwärmen der alkoholischen Lösung wird das Thioamid regeneriert. Bei gelindem Erwärmen einer Lösung des Thioamids in überschüssigen, wäßrigen Alkalien färbt sie sich anfangs rot — später intensiv blauviolett. Diese Färbungen bleiben in der Kälte längere Zeit bestehen, verschwinden aber bei stärkerem Erhitzen wieder.

Der Ringschluß unter Bildung eines Indolderivates verläuft anscheinend noch leichter als bei allen bisher bekannten *N*-Oxyderivaten ähnlicher Konstitution. Mit verdünnter Salzsäure einige Zeit bei geringer Temperatur geschüttelt, spaltet das *o*-Hydroxylamino-benzoyl-mandelsäure-thioamid Ammoniak ab und es findet Ringschluß unter Bildung von *N*-Oxy-2-thio-3-benzoyl-oxindol statt:



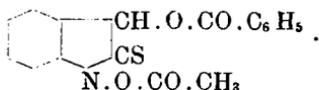
<sup>1)</sup> C. 1902, I, 1429.

<sup>2)</sup> C. 1903, II, 785 und 1910, I, 1782.

<sup>3)</sup> C. 1907, I, 404.

<sup>4)</sup> B. 41, 1936 [1908].

Mit wäßrigem Essigsäureanhydrid kann man es in sein Acetyl-derivat überführen:



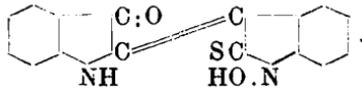
Alle bisher beschriebenen *N*-Oxyindol-Derivate sind alkali-unbeständige Substanzen, entweder entstehen durch Aufspaltung des Indolrings isomere Produkte, oder es tritt Kondensation unter Bildung von Farbstoffen ein<sup>1)</sup>. Sowohl das *o*-Hydroxylamino-benzoyl-mandelsäurethioamid, als auch das aus ihm durch verdünnte kalte Salzsäure entstandene *N*-Oxy-2-thio-3-benzoyl-oxindol zeigen gegen wäßrige Alkalien, im Überschuß angewandt, dieselben Farbreaktionen mit dem Unterschied, daß die alkalische Lösung des Thioamids stark Ammoniak entwickelt. Alkali vermag wie Salzsäure aus dem Thioamid zuerst Ammoniak abzuspalten und es entsteht als Zwischenprodukt das Thioindol-Derivat. Während aber kalte, verdünnte Salzsäure nicht weiter auf das Indolprodukt einwirkt, tritt unter dem Einfluß von Alkalien unter Abspaltung von Benzoesäure Farbstoffbildung auf. Daß in der Tat Abspaltung des Acylrestes stattfindet, läßt sich sofort wahrnehmen, wenn man die Kondensation in alkoholischer Lösung vor sich gehen läßt, es tritt sofort der charakteristische Geruch des Benzoesäureesters auf.

Einwirkungsprodukte von Natronlauge auf *N*-Oxy-2-thio-3-benzoyl-oxindol.

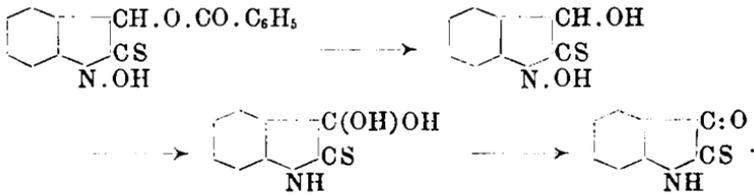
Läßt man 2 Mol. Natriumhydroxyd in wäßriger Lösung auf *N*-Oxy-2-thio-3-benzoyl-oxindol in der Kälte einwirken, so erhält man ein Farbstoffgemisch, das zum wesentlichen aus einem in Wasser mit blauer Farbe sich lösenden Natriumsalz eines blauvioletten Farbstoffes besteht. Der in Wasser und Alkali unlösliche Anteil ist nicht einheitlich, er besteht aus Indigo und aus einem in Alkohol mit rotvioletter Farbe löslichen Produkt. Was nun den in verdünnten Alkalien mit blauer Farbe löslichen Farbstoff anlangt, so kann man ihn schon durch schwache Säuren wie Kohlensäure aus seiner Lösung in Alkali krystallisiert ausfällen. Auch durch Zugabe von starker Lauge ist der Farbstoff aus seiner Lösung ausscheidbar. Auf Grund der Analyseergebnisse und seinen im experimentellen Teil ausführlich

<sup>1)</sup> B. 29, 639 [1896]; 39, 2339 [1906]; 41, 3923 [1908]; 42, 471 [1909].

beschriebenen Eigenschaften möchte ich diesem Farbstoff folgende Konstitution zuschreiben:



Der Farbstoff unterscheidet sich abgesehen von seiner am Stickstoff haftenden Hydroxylgruppe, vom Indirubin dadurch, daß an Stelle einer Carbonylgruppe eine Thiocarbonylgruppe eingetreten ist. Er kann deshalb als 2-Indol-3-*N*-oxy-thioindol-indigo bezeichnet werden. Die Farbvertiefung vom Rot des Indirubins nach dem Blauviolett des neuen Farbstoffs ist durch das Eintreten der wesentlich stärker chromophoren Thiocarbonylgruppe verständlich. Der Farbstoff enthält ferner nur eine am Stickstoff haftende Hydroxylgruppe. Nach seiner Entstehung aus dem *N*-Oxy-2-thio-3-benzoyl-oxindol sind 2 Hydroxylgruppen zu erwarten. Diese Elimination der zweiten Hydroxylgruppe läßt sich nach Abspaltung der Benzoesäure durch einen Austausch zwischen der am Stickstoff haftenden Hydroxylgruppe und dem am gegenüberliegenden Kohlenstoff haftenden Wasserstoffatom gut erklären. Der Vorgang ließe sich etwa durch folgende Formelbilder veranschaulichen:

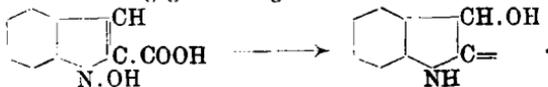


Ähnliche Wechselwirkungen sind schon mehrfach in der Indolgruppe beobachtet worden<sup>1)</sup>. Dem beschriebenen Vorgang analog ist die Entstehung von Isatin aus dem Trioxindol<sup>2)</sup>.

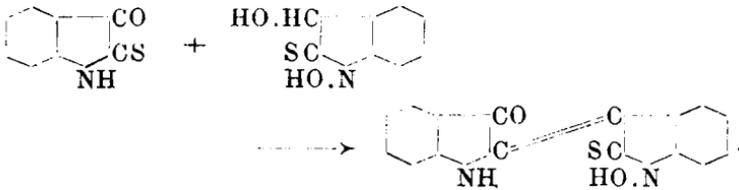
Das als Zwischenprodukt auftretende Thioisatin kondensiert sich sofort weiter mit 1 Mol. *N*-Oxy-2-thio-3-oxindol zu dem 2-Indol-

<sup>1)</sup> B. 45, 1015 [1912]; 46, 3043 [1913].

<sup>2)</sup> B. 42, 470 [1909]; vergl. ferner die Indigosynthese von A. Reissert aus der *N*-Oxy-indol-carbonsäure, B. 30, 1035 [1897]. Meines Erachtens erhält die Indigobildung aus der *N*-Oxy-indol-carbonsäure erst dadurch eine verständliche Erklärung, wenn man auch hier eine Abwanderung der Hydroxylgruppe vom Stickstoff nach dem gegenüberliegenden Kohlenstoffatom annimmt:



3-*N*-oxy-thioindol-indigo; als Nebenprodukt entsteht dabei Indigo durch Kondensation aus 2 Mol. Thioisatin unter Abspaltung von Schwefel:



Je tiefer die Temperatur war, bei der man die Kondensation mit Alkali vorgenommen hat, um so größer ist die Menge des gebildeten schwefelhaltigen Farbstoffes. Ob die Bildung des genannten Farbstoffes auch tatsächlich in der geschilderten Weise verläuft, bleibt weiteren Versuchen vorbehalten. Der Farbstoff läßt sich mit Benzoylchlorid und Natronlauge leicht an der Oxygruppe benzoylieren. Das Benzoylprodukt ist dunkelblauviolett und alkalilöslich.

Über die Einwirkungsprodukte von Ammoniak auf das *N*-Oxythio-benzoyl-oxindol und seine Derivate werde ich nächstens berichten. Nur eins möchte ich hier noch kurz erwähnen: Es gelingt mit Hilfe von gasförmigem, trockenem Ammoniak, den Indolring wieder aufzuspalten und unter Aufnahme von 1 Mol. Ammoniak wird das ursprüngliche Thioamid wieder regeneriert.

#### Einwirkungsprodukte von Alkalisulfiden auf *N*-Oxy-2-thio-3-benzoyl-oxindol.

Während man durch Einwirkung von Alkalien auf das *N*-Oxy-2-thio-3-benzoyl-oxindol einen indigoiden Farbstoff vom Typus des Indirubins erhält, der neben einer Carbonylgruppe noch eine Thio-carbonylgruppe enthält, ist das Einwirkungsprodukt von Natriumsulfid in sodaalkalischer Lösung ein schwefelfreier, indigoider Farbstoff, der sich mit Indirubin identisch erwies.

#### Experimenteller Teil.

##### *o*-Hydroxylamino-benzoyl-mandelsäure-thioamid.

20 g *o*-Nitro-benzoyl-mandelsäurenitril<sup>1)</sup> (zweckmäßig krystallisiert man es und zwar 100 g aus 165 ccm Methylalkohol erst um) werden in 200 ccm Benzol gelöst und die kalte Lösung mit 40 ccm bei 0° gesättigten alkoholischen Ammoniaks versetzt. In die schwach gelb

<sup>1)</sup> Für die Überlassung einer größeren Menge *o*-Nitro-benzaldehyd bin ich den Farbwerken von Kalle in Biebrich zu größtem Dank verpflichtet.

gefärbte Lösung wird unter tüchtigem Schütteln und guter Eiskühlung ein lebhafter, trockner Schwefelwasserstoffstrom  $1\frac{1}{2}$ –2 Stunden eingeleitet. Unter Ausscheidung von Ammoniumbydrosulfid färbt sich die Flüssigkeit gelb und erstarrt nach einiger Zeit in ihrer ganzen Masse. Man läßt das gut verschlossene Gefäß über Nacht an einem kühlen Ort stehen und saugt die gelbe Ausscheidung schnell ab. Sollte diese Ausscheidung nicht gelb gefärbt sein, sondern einem violetten oder blauen Farbstoff Platz gemacht haben, so hat das Gefäß nicht dicht geschlossen oder es wurde zu kurz Schwefelwasserstoff eingeleitet. Man wäscht mit Ligroin nach und trocknet auf Ton. Das hellgelb gefärbte Produkt wird mit Schwefelkohlenstoff unter gelindem Erwärmen von mitausgeschiedenem Schwefel befreit. Ausbeute 17 g = 77% der Theorie. Das Thioamid löst sich merklich in Wasser. Aus wäßrigem Alkohol (2 Tle. Alkohol + 1 Tl. Wasser) krystallisiert es mit 1 Mol. Äthylalkohol +  $\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$  in äußerst feinen, sehr langen, spitzen Tafeln aus. Lufttrocken gibt die Substanz folgende Werte:

0.1658 g Sbst.: 0.3476 g  $CO_2$ , 0.0882 g  $H_2O$ . — 0.1260 g Sbst.: 0.2640 g  $CO_2$ , 0.0636 g  $H_2O$ . — 0.1302 g Sbst.: 9.5 ccm N ( $19^\circ$ , 720 mm). — 0.1477 g Sbst.: 0.0944 g  $BaSO_4$

$C_{15}H_{14}O_3N_2S$  + 1 Mol. Äthylalkohol +  $\frac{1}{2}$  Mol.  $H_2O$ .

Ber. C 57.14, H 5.88, N 7.84, S 8.96.

Gef. » 57.18, 57.14, » 5.95, 5.65, » 7.90, » 8.78.

Im Vakuum verliert die Substanz Krystallwasser und Alkohol.

34.74 mg Sbst.: 75.5 mg  $CO_2$ , 15.7 mg  $H_2O$ .

$C_{13}H_{14}O_3N_2S$ . Ber. C 59.60, H 4.67.

Gef. » 59.27, » 5.06.

Im Capillarrohr erhitzt, zersetzt sich die Substanz unter starkem Schäumen zu einer violetten Schmelze und zwar je nach Art des Erhitzens zwischen  $159^\circ$  und  $164^\circ$ .

#### N-Oxy-2-thio-3-benzoyl-oxindol.

10 g *o*-Hydroxylamino-benzoyl-mandelsäure-thioamid werden in einer Druckflasche mit 100 ccm verdünnter Salzsäure übergossen und an der Schüttelmaschine 2 Stunden gut durchgeschüttelt. Das gelbe Thioamid setzt sich nach kurzer Zeit zu einem schneeweißen, breiigen Produkt um, das sich bei starker Vergrößerung krystallisiert zeigt (kleine, beiderseitig zugespitzte, lanzettförmige Nadelchen). Man trocknet es, vor Licht geschützt, auf Ton. Vollständig wasserfrei erhält man das Produkt nach langem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure. In Äthylalkohol ist die Verbindung leicht löslich. Übergießt man 15 g der Substanz mit 50 ccm Methylalkohol, so er-

startet die ganze Flüssigkeitsmenge zu einem krystallinischen Magma, das beim Erwärmen in Lösung geht. Aus dem Filtrat krystallisiert in farblosen Nadeln ungefähr die Hälfte der angewandten Menge aus. Das aus Methylalkohol unkristallisierte Produkt krystallisiert in kleinen, farblosen, schwach gekrümmten, häufig federförmig angeordneten Nadelchen. An der Luft bei Lichtabschluß getrocknet, enthält es 1 Mol. Krystallmethylalkohol. Im Capillarrohr langsam erhitzt, beginnt es unter Verfärbung bei 59° stark zu sintern, schmilzt dann langsam weiter und ist bei 87° zu einer grünen Schmelze zusammengeflossen. Bei 166° schäumt es unter Violettfärbung stark auf.

0.1414 g Sbst.: 0.3136 g CO<sub>2</sub>, 0.0632 g H<sub>2</sub>O. — 0.1553 g Sbst.: 0.3455 g CO<sub>2</sub>, 0.0670 g H<sub>2</sub>O. — 0.1410 g Sbst.: 6.1 ccm N (23.5°, 711 mm). — 0.1162 g Sbst.: 0.0815 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>NSO<sub>3</sub> + 1 Mol. Methylalkohol.

Ber. C 60.57, H 4.73, N 4.42, S 10.11.

Gef. » 60.49, 60.68, » 5.00, 4.83, » 4.51, » 9.63.

Über Schwefelsäure oder Chlorecalcium verliert das Produkt allmählich seinen Krystallalkohol und schmilzt nun bei 97—98°.

0.1035 g Sbst.: 0.2382 g CO<sub>2</sub>, 0.0386 g H<sub>2</sub>O. — 0.1299 g Sbst.: 5.6 ccm N (20°, 717 mm). — 6.685 mg Sbst.: 5.621 mg BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>15</sub>H<sub>11</sub>O<sub>3</sub>NS. Ber. C 63.16, H 3.80, N 4.93, S 11.25.

Gef. » 62.77, » 4.17, » 4.62, » 11.54.

#### N-[Acetyl-oxy]-2-thio-3-benzoyl-oxindol.

1 g N-Oxy-thio-benzoyl-oxindol wird mit 3 ccm Wasser gut durchgerieben und dann mit 2 ccm Essigsäureanhydrid versetzt. Die Masse erweicht und setzt sich zu einem öligen Produkt um, das nach kurzem Stehen erstarrt. Aus Methylalkohol oder Eisessig in kleinen sechseckigen Tafeln. Schmp. 106—108° unter starker Zersetzung und Grünfärbung. Über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet:

7.088 mg Sbst.: 16.158 mg CO<sub>2</sub>, 3.139 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1411 g Sbst.: 0.3201 g CO<sub>2</sub>, 0.0510 g H<sub>2</sub>O. — 29.54 mg Sbst.: 67.8 mg CO<sub>2</sub>, 10.7 mg H<sub>2</sub>O. — 0.1361 g Sbst.: 5.4 ccm N (23.5°, 714 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>13</sub>O<sub>4</sub>NS. Ber. C 62.38, H 3.98, N 4.29.

Gef. » 62.18, 61.87, 62.60, » 4.95, 4.04, 4.06, » 4.17.

#### 2-Indol-3-N-oxy-thioindol-indigo.

5 g gut getrocknetes N-Oxy-2-thio-3-benzoyl-oxindol werden mit 50 ccm möglichst kaltem Wasser und 40 ccm kalter n-Natronlauge übergossen. Die Substanz geht mit starker Verfärbung schnell in Lösung. Nach kurzem Stehen scheiden sich kleine, dunkle Farbstoffflitter aus und das ganze Reaktionsprodukt erstarrt zu einem krystallinischen Brei, der nach 1—2-stündigem Stehen abgesogen wird. Die

Farbstoffflitter zeigen die Form von äußerst feinen, sehr langen, spitzen, haarförmigen, blauen Nadeln. Dieses ausgeschiedene Farbstoffprodukt (A) = 1.5–1.8 g ist nicht einheitlich, es löst sich zum größten Teil in kaltem Wasser mit dunkelblauer Farbe auf, eine Tatsache, die sich schon durch die dunkelblau gefärbten Waschwasser von A zu erkennen gibt. Aus dieser Lösung läßt sich der Farbstoff durch Zusatz von festem Alkali oder durch Salzsäure, am besten aber durch Kohlensäure krystallisiert ausfällen. Man kann ihn durch Schwefelkohlenstoff, worin er sich nur in Spuren löst, vom eventuell vorhandenen Schwefel reinigen. Der in Wasser unlösliche Teil des Produkts (A) = 0.2–0.3 g besteht annähernd zu gleichen Teilen aus Indigo und einem in Alkohol mit roter Farbe leicht löslichen Farbstoff, wahrscheinlich Indirubin. Der aus der wäßrigen Lösung von A durch Kohlensäure gefällte und mit Schwefelkohlenstoff gereinigte Farbstoff, kann aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert werden. Er besitzt folgende Eigenschaften: er ist ein blauvioletter Farbstoff, in den gewöhnlichen Lösungsmitteln mit blauvioletter Farbe merklich löslich. Hochsiedende Substanzen sind als Lösungsmittel nicht geeignet, da sich der Farbstoff beim Erhitzen oberhalb 140° zersetzt. In Wasser ist er unlöslich, in verdünnter Natronlauge infolge von Salzbildung mit blauer Farbe löslich. In der alkalischen Lösung wird der Farbstoff durch Erhitzen wieder zerstört. Mit Hydrosulfit und Natronlauge verküpt, zieht er in grau violetten Tönen auf Wolle, schwerer auf Baumwolle auf. Mit Hydroxylamin und Alkali erhält man ein mit weinroter Farbe sich lösendes Oxim. Im Reagierglas auf Temperaturen oberhalb 160° erhitzt, zersetzt sich der Farbstoff explosionsartig unter Ausstoßung sehr geringer Mengen eines weißen Sublimats, dabei ist die Entwicklung von schwefliger Säure bemerkbar. Durch das Erhitzen ist ein neuer Farbstoff entstanden, der im Gegensatz zum Ausgangsfarbstoff in Alkali unlöslich ist. Was den Schmelzpunkt des Farbstoffs anlangt, so ist er je nach Art des Erhitzens außerordentlich verschieden. Im Capillarrohr langsam erhitzt, ist ein Schmelzen bei einer Temperatur von 200° nicht zu bemerken. Wird dagegen das Schwefelsäurebad vorher auf 155° erhitzt, so kann man eine explosionsartige Zersetzung des Produkts bei 170° beobachten; ist die Temperatur des Bades 158°, so tritt die Zersetzung schon bei 158° ein. Bei Temperaturen unter 158° trat eine Zersetzung nicht ein.

#### 2-Indol-3-*N*-[benzoyl-oxy]-thioindol-indigo.

Versetzt man die wäßrige alkalische Lösung des 2-Indol-3-*N*-oxy-thioindolindigo mit Benzoylchlorid und Natronlauge, so scheidet sich nach kurzem Schütteln ein tiefdunkelblau gefärbtes alkaliunlösliches

Benzoylprodukt aus. Ausbeute 90 %. Aus siedendem Schwefelkohlenstoff, in dem es sich mit dunkelblauer Farbe schwer löst, krystallisiert es in langen, spitzen Nadeln. Im Capillarrohr zersetzt sich das Produkt je nach Art des Erhitzens zwischen 155° und 161°. Im Reagierglas erhitzt, verpufft es unter Ausstoßung eines weißen Sublimats.

7.555 mg Subst.: 19.205 mg CO<sub>2</sub>, 2.54 mg H<sub>2</sub>O. -- 4.925 mg Subst.: 0.31 ccm N (13°, 715 mm). — 9.865 mg Subst.: 5.795 mg BaSO<sub>4</sub>. — 0.1122 g Subst.: 0.0640 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>23</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. C 69.35, H 3.52, N 7.04, S 8.04.

Gef. » 69.31, » 3.76, » 6.96, » 8.07, 7.83.

#### Eine Synthese des Indirubins.

15 g Natriumsulfid werden in 150 ccm Wasser gelöst und 100 ccm einer gesättigten Natriumbicarbonatlösung zugegeben. Mit dieser Lösung werden 5 g *N*-Oxy-2-thio-3-benzoyl-oxindol übergossen und auf dem Wasserbade 2 Stunden erwärmt. Die Substanz löst sich sehr schnell. Die Lösung färbt sich anfangs grün, dann violett und scheidet nach sehr kurzer Zeit dunkle Flitter aus. Man saugt heiß ab. Das Produkt erwies sich identisch mit dem Indirubin. Ausbeute 15 g = 65 %. Aus der Mutterlauge scheidet sich durch Oxidation an der Luft ein blauer, alkalilöslicher Farbstoff aus, der Schwefel enthält und der vorläufig seiner geringen Menge wegen noch nicht untersucht ist. Dieser blaue Farbstoff erscheint als Verunreinigung spurenhafte im Indirubin; es kann von ihm durch Erwärmen mit Schwefelkohlenstoff gereinigt werden.

Aus seiner alkalischen Reaktionsflüssigkeit fällt das Indirubin in kleinen, oft federförmig geteilten Nadelchen krystallisiert aus. Nach dem Waschen mit Schwefelkohlenstoff ist der Farbstoff allerdings immer noch nicht vollkommen rein; er ist von geringer Menge Indigo durchsetzt. Mit kaltem Eisessig, in dem sich Indirubin viel leichter löst als Indigo, kann das Produkt vom Indigo fast vollkommen befreit werden. Im übrigen stimmen die Farbreaktionen des Produkts genau mit den Reaktionen des Indirubins überein, die von E. Schunck und L. Marchlewski eingehend beschrieben sind<sup>1)</sup>. Auch hier verschwindet der blaue Stich der Farbstofflösungen mit der Zunahme der Reinheit des Indirubins.

<sup>1)</sup> B. 28, 539 [1895]. Versuche, die genannten Reaktionen auch auf andere *ortho*-substituierte Derivate des Benzaldehyds zu übertragen, sind schon im Gang.

Analyse des rohen nur mit Schwefelkohlenstoff gereinigten Produkts.

0.1853 g Sbst.: 0.3705 g CO<sub>2</sub>, 0.0483 g H<sub>2</sub>O. — 0.0749 g Sbst.: 7.7 ccm N (22°, 724 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 73.28, H 3.81, N 10.69.  
Gef. » 73.06, » 3.91, » 11.02.

**61. F. Henrich, W. Schmidt und F. Roßteutscher:  
Über ein Oxydationsprodukt des Orcins<sup>1)</sup>.**

[Vorläufige Mitteilung aus dem Chem. Universitätslaboratorium in Erlangen.]

(Eingegangen am 20. März 1915.)

Bei den Untersuchungen des einen von uns (H.) über die Farbstoffe des Lackmus und der Orseille, die aus äußeren Gründen nur langsam voranschreiten können, wurde schon vor einer Reihe von Jahren<sup>2)</sup> beobachtet, daß Orcin sich in alkalischer Flüssigkeit leicht und rasch oxydiert. Eine anfangs fast farblose Lösung von 1 Mol. Orcin und 1 Mol. Ätzalkali überzieht sich, da wo sie mit der Luft in Berührung kommt, mit braunen Schlieren, die rasch die ganze Flüssigkeit durchsetzen, um sie bald einheitlich braun zu färben. Nach 14 Tagen ist die Flüssigkeit tief dunkel.

Alle alkalischen Lösungen, die so erhalten wurden, gaben, wenn sie ziemlich konzentriert waren, beim Ansäuern ein dunkles, zähflüssiges Öl. Dies Öl ließ sich bei manchen dieser Portionen durch längeres Zerdrücken mit oft erneuertem Wasser in eine feste, bröckelige Masse verwandeln. Bei andern Portionen war das Öl aber nicht zum Erstarren zu bringen, so lange man es auch mit Wasser zerdrücken mochte. Es zeigte sich schließlich, daß die Öle beim Behandeln mit Wasser immer fest wurden, wenn Orcin in Kaliumhydroxyd gelöst war<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Diese Arbeit ist, besonders was den theoretischen Teil anbetrifft, noch nicht abgeschlossen. Da wir unsere gemeinschaftliche Arbeit abbrechen müssen, erfolgt diese Veröffentlichung schon jetzt.

<sup>2)</sup> Vergl. die Dissertationen meiner Schüler G. Taubert, Erlangen 1910, H. Goebell, Erlangen 1911 und W. Schmidt, Hanau 1912.

<sup>3)</sup> War das Orcin in Natronlauge gelöst, so wurde das Öl nicht fest. Hier scheint die Oxydation zudem langsamer vor sich zu gehen, eine Erscheinung die man öfters beobachtet. In anderem Zusammenhang fand ich z. B.,