

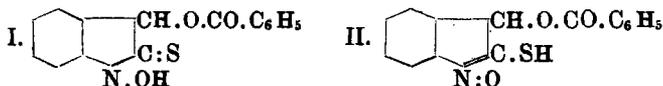
geht. Alle diese chemischen und optischen genetischen Beziehungen werden aber durch so einfache Komplexformeln wie die obige Fuchsinformel überhaupt nicht ausgedrückt, aber durch die konjugiert-chinoiden Formeln wenigstens im wesentlichen wiedergegeben. Außerdem lassen sich zwar diese letzteren, nicht aber die obigen einfachen Komplexformeln auf das dem Fuchsin äußerst ähnliche Diamino-fuchson übertragen; und wenn daher die älteren Oszillationsformeln der Fuchsinfarbstoffe seinerzeit wegen dieses Unvermögens aufgegeben worden sind, so ist dasselbe mit gleichem Recht gegenüber diesen neueren Formeln geltend zu machen. Nach alledem bleiben also meines Erachtens die durch den Begriff und Ausdruck der Konjunktion erweiterten chinoiden Formeln nach wie vor inhaltreicher und deshalb richtiger als alle solche Formeln, die die Ableitung vom Chinon und die nahen Beziehungen zum Diamino-fuchson nicht auszudrücken vermögen.

65. August Albert und Leopold Hurtzig:
Neue Derivate in der Indol- und Indigo-Gruppe. Über Isatin.
(3. Abhandlung.)

[Aus dem Chem.-techn. Laboratorium der Techn. Hochschule in München.]
 (Eingegangen am 8. Januar 1919.)

In diesen Berichten (48, 474 [1915]) hat der eine von uns (Albert) die Synthese eines schwefelhaltigen Indolderivates, des *N*-Oxy-2-thio-3-benzoyl-oxindols, beschrieben und gezeigt, wie dieses Produkt sich leicht zu Farbstoffen vom Indirubin-Typus kondensieren läßt.

In einer weiteren Mitteilung über diesen Gegenstand¹⁾ konnte nachgewiesen werden, daß dieser Indol-Abkömmling außer in der Thio-ketonform (I.) auch in einer isomeren Mercaptanform (II.) durch Derivate festzulegen war.



Dieses Produkt enthält in ringförmiger Bindung eine N:O-Gruppe, die, ähnlich wie ein Keton-Carbonyl, mit Phenylhydrazin und mit Phenylhydrazin-Derivaten reagiert.

Im Folgenden sollen die Umsetzungen des *N*-Oxy-2-thio-3-benzoyl-oxindols mit β -Naphthylhydrazin, ferner einige aus ihnen

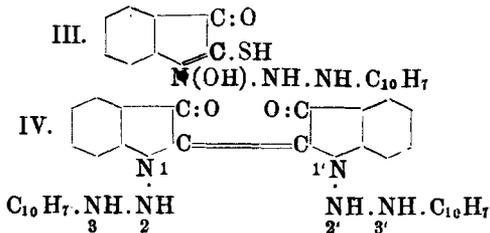
¹⁾ A. 416, 240. Vergl. auch Z. Ang. 1917, A. 244

dargestellte Indigoide und schließlich verschiedene Abbaureaktionen dieser Farbstoffe beschrieben werden¹⁾.

Wie Phenylhydrazin, so reagiert auch das β -Naphthylhydrazin mit dem *N*-Oxy-2-thio-3-benzoyl-oxindol insofern nicht normal, als nicht das Hydrazon selbst, sondern das Additionsprodukt, das Hydrazonhydrat (III.), zu erhalten ist. Die beiden Komponenten reagieren in alkoholischer und essigsaurer Lösung gleich gut auf einander ein.

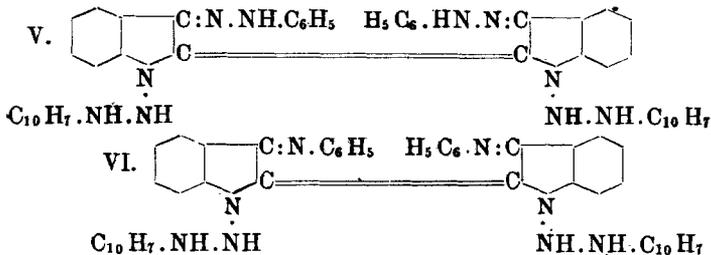
Ähnlich wie die Muttersubstanz, das *N*-Oxy-2-thio-3-benzoyl-oxindol, so zeigen auch alle seine am Stickstoff substituierten Derivate, so auch das *N*-Oxy-2-thio-3-benzoyl-oxindol- β -naphthylhydrazon-hydrat die Eigenschaft, durch Alkalien unter Abspaltung von Schwefel sich zu indigo-ähnlich konstituierten Farbstoffen zu kondensieren.

Läßt man verdünnte, wäßrige Alkalien auf das *N*-Oxy-2-thio-3-benzoyl-oxindol- β -naphthylhydrazon-hydrat einwirken, so entsteht vorübergehend eine rote Lösung, aus der sich allmählich ein roter Farbstoff, der *N, N'*- β -Naphthylhydrazino-indigo (IV.) abscheidet.

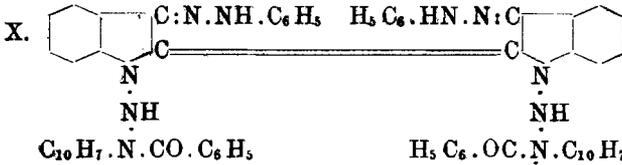


Der Farbstoff ist in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer- oder unlöslich. Aus Eisessig umkrystallisiert, zeigt er den Schmelzpunkt von 228°.

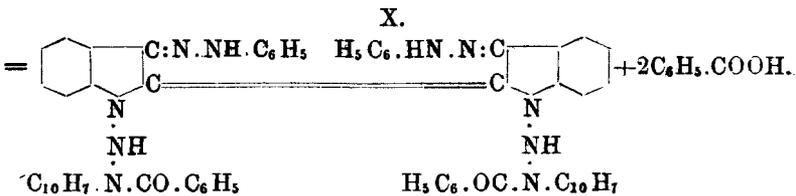
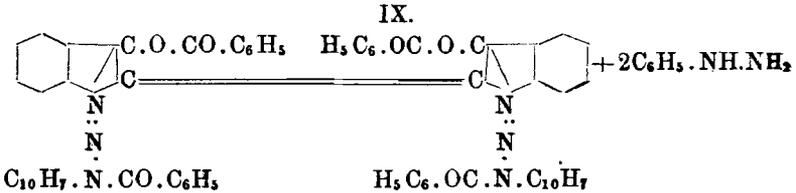
Die Konstitutionsformel ließ sich durch eine Reihe von Derivaten festlegen; so konnte der Diketon-Charakter durch die Darstellung der Phenylhydrazone (V.) und der Anile (VI.) leicht nachgewiesen werden.



¹⁾ Vergl. die Dissertation von Leopold Hurtzig: Der *N, N'*- β -Naphthylhydrazino-indigo.



Tetrabenzoyl-*N, N'*- β -naphthylhydrazino-indigo (IX.) mit Phenylhydrazin, so erhält man unter Abspaltung von 2 Mol. Benzoesäure das Phenylhydrazon des Dibenzoyl-*N, N'*- β -naphthylhydrazino-indigos (X.). Das zweite Paar der Benzoylgruppen befindet sich in labiler Bindung und kann durch Phenylhydrazin substituiert werden, wobei gleichzeitig Umlagerung aus der Enolform (VII.) in die Ketoform (IV.) stattfindet.

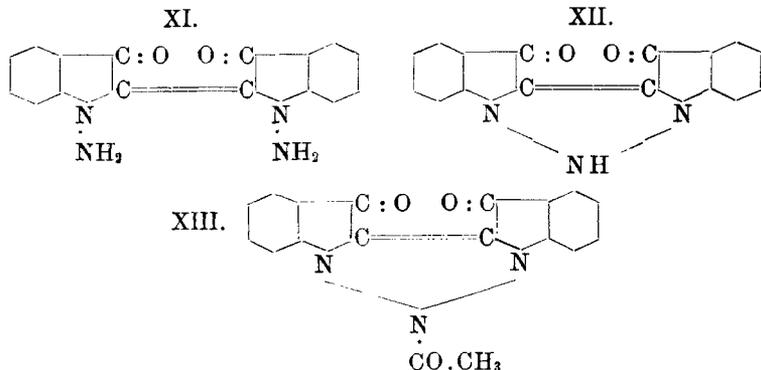


Der Konstitutionsbeweis für die analogen Verbindungen des *N, N'*-Phenylhydrazino-indigos ist in der oben genannten Arbeit eingehend beschrieben, es erübrigt sich deshalb, hier näher darauf einzugehen.

Spaltungsprodukte aus dem *N, N'*- β -Naphthylhydrazino-indigo.

Im Gegensatz zu Indigo lassen sich die beschriebenen, am Stickstoff substituierten Derivate des Indigos nicht verküpen. Die Produkte erleiden vielmehr je nach Wahl des Reduktionsmittels eine mehr oder minder starke Zersetzung. Alkalische Reduktionsmittel wirken auf den *N, N'*- β -Naphthylhydrazino-indigo genau wie auf den *N, N'*-Phenylhydrazino-indigo ein. Schwefelammonium reduziert zu Indigo (bezw. Leuko-indigo), Zinkstaub und Natronlauge reduzieren zu einem *N, N'*-Diamino-indigo (XI.), der zwar nicht kristallisiert zu erhalten ist, wohl aber der aus ihm leicht zugängliche *N, N'*-Imino-indigo (XII.).

Die Elementaranalyse des *N,N'*-Imino-indigos und seines Acetylderivates (XIII.) stieß insofern auf einige Schwierigkeit, als diese beiden



Produkte auf dem gewöhnlichen Wege nicht zu verbrennen waren. Sowohl Makro- als Mikro-Analysen ergaben für den Kohlenstoff stets zu hohe Werte. Die Analyse gelang dagegen einwandfrei nach dem von Fritsch verbesserten Messingerschen Verfahren der nassen Verbrennung¹⁾.

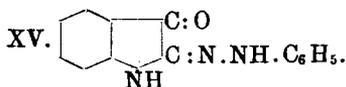
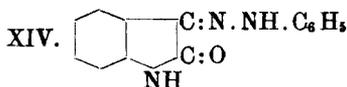
Saure Reduktionsmittel wirken dagegen wesentlich kräftiger auf die am Stickstoff substituierten Indigoide ein. Die Endprodukte der sauren Reduktion sind bisher nur am *N,N'*- β -Naphthylhydrazino-indigo näher untersucht worden, sie sollen deshalb hier etwas eingehender beschrieben werden.

Zinkstaub und Eisessig bewirken schon in der Kälte eine Aufspaltung des Moleküls, denn aus der entfärbten Mutterlauge läßt sich durch Oxydation an der Luft kein Farbstoff mehr regenerieren. Die vom Zinkstaub befreite und in Wasser hinein filtrierte essigsaure Mutterlauge ergibt eine Fällung von β -Naphthylamin. Der Rest der Mutterlauge enthält Isatin. Da Isatin bekanntlich ein sehr schwer lösliches, charakteristisches β -Phenylhydrazon (XIV.) bildet, so wurde die vom β -Naphthylamin befreite Lösung mit Phenylhydrazin versetzt, in der Erwartung, daß sich das gelbe β -Phenylhydrazon ausscheiden mußte. Statt dessen aber fiel ein roter, krystallinischer Körper aus, der sich mit dem zuerst von Baeyer²⁾, später von G. Heller³⁾ beschriebenen α -Phenylhydrazon (XV.) identisch erwies. Das Produkt zeigt je nach Art des Erhitzens geringe Schmelzpunktverschiedenheiten. Bei langsamem Erhitzen schmilzt es bei 230°, bei schnellem Erhitzen bei 239 und 242°. Eine Mischprobe

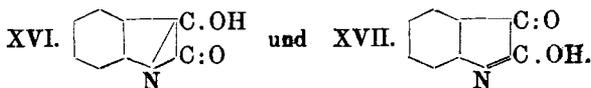
¹⁾ Einzelheiten in der genannten Dissertation von Leopold Hurtzig.

²⁾ B. 16, 2190 [1883]. ³⁾ B. 40, 1293 [1907].

mit der von G. Heller gütigst überlassenen Probe, für die ihm auch an dieser Stelle bestens gedankt sei, zeigte keine Schmelzpunkts-erniedrigung.

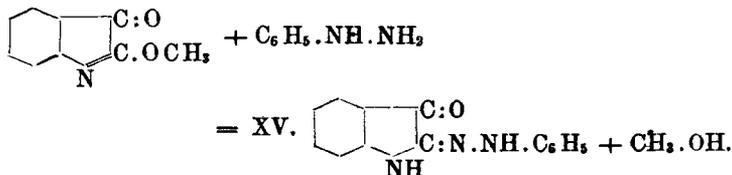


Das in der essigsauren Mutterlauge als Spaltprodukt des *N,N'*- β -Naphthylhydrazino-indigos vorhandene Isatin liegt nicht in seiner Lactamform vor, von der man ein gelbes Phenylhydrazon erwarten sollte, sondern in einer tautomeren Form, die mit Phenylhydrazin ein rotes Phenylhydrazon ergibt. Die Konstitutionsformel dieses tautomeren Isatins konnte folgende sein:

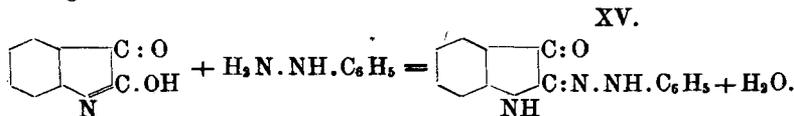


Wir hätten der Formel (XVI.) den Vorzug gegeben, betonen aber, daß das durch die Formel (XVI.) wiedergegebene Produkt, das Isatol, von G. Heller synthetisiert und beschrieben ist, von dem kein Phenylhydrazon zu erhalten sein soll¹⁾.

Dagegen spricht für die Formel (XVII.) eine Synthese G. Hellers, der das α -Phenylhydrazon aus dem *O*-Methyläther des Isatins erhalten hat²⁾:



Ergibt also der *O*-Methyläther des Isatins, laut Heller, ein rotes Phenylhydrazon, so läßt sich rückwärts schließen, daß unsere Isatinlösung das Isatin in der Lactimform enthält:



Die das Isatin in seiner Lactimform enthaltende Lösung zeigt charakteristische Eigenschaften, die erkennen lassen, daß das Lactim-isatin eine relativ stabile Verbindung ist. Erst nach längerem Stehen an der Luft, schneller beim Erwärmen, verliert die Isatinlösung ihr charakteristisches Merkmal, mit Phenylhydrazin ein rotes

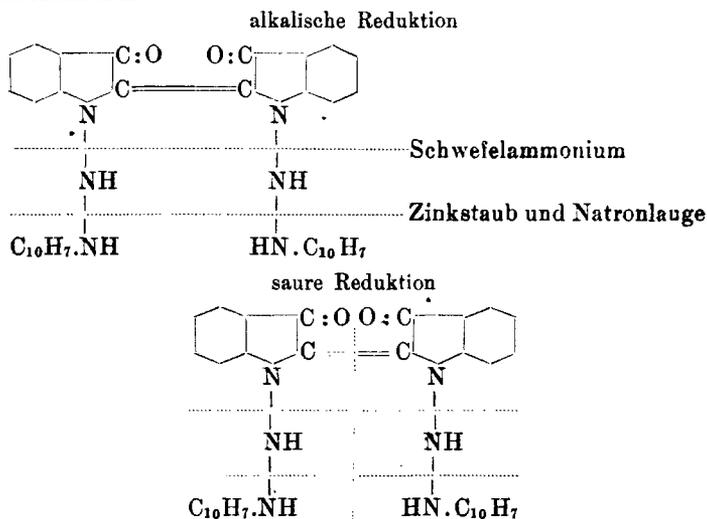
¹⁾ B. 49, 2773 [1916].

²⁾ B. 40, 1293 [1907].

Phenylhydrazon zu bilden; sie gibt vielmehr nach dem Erwärmen das gelbe β -Phenylhydrazon. Es ist uns auch gelungen, aus dem roten α -Phenylhydrazon das gelbe β -Phenylhydrazon herzustellen. Versetzt man die vom β -Naphthylamin befreite Lösung mit einem Überschuß von Phenylhydrazin, so wandelt sich beim Erwärmen das zuerst ausgefallene rote α -Phenylhydrazon allmählich in das gelbe um. Auch das von seiner Mutterlauge befreite, auf Ton getrocknete α -Phenylhydrazon ist (im Gegensatz zu G. Heller¹⁾) dieser Umwandlung fähig. Suspensiert man es in verdünnter Salzsäure, setzt einige Tropfen Phenylhydrazin hinzu und erwärmt einige Zeit auf dem Wasserbade, so läßt sich mikroskopisch die allmähliche Umwandlung des roten Phenylhydrazons in das gelbe wahrnehmen.

Während es also bisher nur möglich war, von den beiden bisher bekannten Formen nur Derivate des Isatins darzustellen, so ist es uns, und wie wir glauben, wohl zum ersten Male, gelungen, eine Lösung von freiem Isatin zu erhalten, die gegen ein und dasselbe Reagens²⁾ (Phenylhydrazin) je nach Wahl der Versuchsbedingungen die Reaktionen des Lactim-isatins oder des Lactam-isatins zeigt. Versuche sind im Gange, aus dieser Lösung das Lactim-isatin in fester Form zu isolieren.

Beide Reaktionen, alkalische und saure Reduktion des N, N' - β -Naphthylhydrazino-indigos, ließen sich durch folgende Formelbilder veranschaulichen:



wobei die punktierte Linie den Verlauf der Reaktion in beiden Fällen

¹⁾ B. 40, 1293 [1907], s. auch B. 42, 479 [1909].

kennzeichnen soll. Das Endprodukt der sauren Reduktion ist vermutlich ein Reduktionsprodukt des Isatins, das sich an der Luft sofort zu Isatin oxydiert.

Versuche¹⁾.

Ausgangsmaterial für die Untersuchungen ist der *o*-Nitrobenzaldehyd, der nach der B. 49, 1383 [1916] kurz skizzierten Methode in sein Cyanhydrin übergeführt wird.

50 g *o*-Nitrobenzaldehyd, in $\frac{1}{2}$ l Äther gelöst, werden in einer Druckflasche mit einer kalten Lösung von 25 g Cyankalium in 200 ccm Wasser und sofort darauf mit einer Lösung von 52 g Ammoniumchlorid in 250 ccm Wasser versetzt und an der Schüttelmaschine 1—2 Stdn. gut durchgeschüttelt. Nach Verdunsten des Äthers hinterbleibt das *o*-Nitrobenzaldehydcyanhydrin als schwach gelb gefärbtes, krystallinisches Produkt.

Zur Überführung in die Benzoylverbindung²⁾ wird das Cyanhydrin und zwar 15 g in 53 ccm trockenem Pyridin gelöst und unter starkem Rühren und guter Eiskühlung in kleinen Anteilen mit 13 ccm Benzoylchlorid versetzt. Nachdem das Reaktionsprodukt noch eine halbe Stunde in Eis belassen worden ist, wird es vorübergehend etwa 10 Minuten auf 70° erwärmt und nach dem Abkühlen mit Wasser und Salzsäure versetzt. Das *o*-Nitrobenzoylmandelsäurenitril scheidet sich als ein öliges, bald krystallisierendes gelbliches Produkt aus.

Aus dem Nitril ist das Thioamid und daraus das *N*-Oxy-2-thio-3-benzoyloxindol leicht zugänglich³⁾. (Formel I.)

N-Oxy-2-thio-3-benzoyloxindol-*N*- β -naphthylhydrazonhydrat (Formel III).

1.5 g *N*-Oxy-2-thio-3-benzoyloxindol werden unter gelindem Erwärmen in 5 ccm absolutem Alkohol gelöst. Zu der erkalteten Lösung gibt man eine kalte Lösung von 1 g β -Naphthylhydrazin in 25 ccm gewöhnlichem Alkohol. Es scheidet sich das Hydrazonhydrat augenblicklich als weißer Krystallbrei aus. Die Ausbeute beträgt 1.5 g, das sind 64 % der Theorie. Das in der roten alkoholischen Lauge noch gelöste Hydrat wird mit verdünnter Natronlauge unmittelbar in den Farbstoff (IV.) übergeführt.

¹⁾ Einzelheiten sind der Dissertation von Leopold Hurtzig zu entnehmen.

²⁾ Vergl. B. 37, 948 [1904] und B. 39, 2336 [1906].

³⁾ B. 48, 478 [1915].

Aus Benzol krystallisiert das Hydrat in feinen farblosen Nadeln. Zwischen 120° und 122° bildet das Hydrat eine rote Schmelze.

18.020 mg Sbst. (über Schwefelsäure und Paraffin im Vakuum getr.):
44.785 mg CO₂, 8.095 mg H₂O.

C₂₅H₂₁O₃N₅S. Ber. C 67.68, H 4.78.

Gef. » 67.78, » 5.03.

N, N'-β-Naphthylhydrazino-indigo (Formel IV).

1 g trocknes Hydrat wird mit 20 ccm $\frac{1}{2}$ -n. Natronlauge übergeben und durchgeschüttelt. Nach kurzer Zeit tritt unter Rotfärbung zuerst Lösung, dann Ausscheidung eines roten Farbstoffes ein. Nach mehrstündigem Stehen verdünnt man mit Wasser und saugt ab. Die Ausbeute beträgt 0.5 g, das sind 77.2 % der Theorie. Für die Darstellung des Farbstoffes (IV.) ist es nicht notwendig, das Hydrat (III.) zu isolieren, man versetzt vielmehr das Reaktionsprodukt aus den beiden Komponenten mit $\frac{1}{2}$ -n. Natronlauge (bei Anwendung von 6 g Indolprodukt etwa 250 ccm $\frac{1}{2}$ -n. Natronlauge). Nach 2—3-stündigem Stehen verdünnt man reichlich mit Wasser und läßt den Farbstoff absitzen. Die Ausbeute ist 84 %.

Der *N, N'*-β-Naphthylhydrazino-indigo ist ein dunkelrotes Produkt, in Wasser, verdünnten Alkalien und Mineralsäuren unlöslich, in viel Alkohol etwas löslich. Mit starken wäßrigen Alkalien lagert er sich in das blaurote Natriumsalz der Enolform (VII.) um. Aus Eisessig läßt er sich umkrystallisieren und zeigt die Form von roten, beiderseits zugespitzten, lanzettförmigen Nadeln, die bei 228° unter Aufschäumen schmelzen.

2.760 mg Sbst. (über Ätzkali im Vakuum getr.): 57.345 mg CO₂, 8.545 mg H₂O. — 20.350 mg Sbst.: 55.875 mg CO₂, 8.777 mg H₂O. — 35.425 mg Sbst.: 4.9 ccm N (22°, 712 mm). — 30.425 mg Sbst.: 4.25 ccm N (24°, 716 mm).

C₂₆H₂₆O₂N₆. Ber. C 75.23, H 4.56, N 14.64.

Gef. » 75.33, 74.88, » 4.61, 4.83, » 14.58, 14.66.

Die Molekulargewichtsbestimmung ergab durch die Siedepunkterhöhung in Eisessig ein Molekulargewicht von 570; berechnet wurde 574.

Der *N, N'*-β-Naphthylhydrazino-indigo bildet ein Sulfat, das durch Wasser wieder hydrolysiert wird. Verreibt man 0.25 g mit 10 ccm Eisessig, setzt 1 ccm konzentrierte Schwefelsäure hinzu und läßt in einem verschlossenen Gefäß die entstandene Lösung stehen, so krystallisiert das Sulfat in einigen Tagen in braunen spitzen Nadeln aus, die auf Ton im Vakuum getrocknet werden können.

Phenylhydrazon und Anil des *N, N'*-β-Naphthylhydrazino-indigos (Formel V und VI).

0.2 g *N, N'*-β-Naphthylhydrazino-indigo werden zusammen mit 0.2 g Phenylhydrazin-Hydrochlorid in 6 ccm Phenylhydrazin durch

gelindes Erwärmen auf 70° in Lösung gebracht. Durch tagelanges Stehen bei gewöhnlicher Temperatur krystallisiert das Phenylhydrazon in gelben Nadeln aus. Die Reaktion läßt sich durch Erwärmen der Lösung auf 70° auf 1 Stde. abkürzen. Man versetzt mit Wasser und Salzsäure, saugt die gelbe Abscheidung ab und trocknet sie auf Ton. Das aus Alkohol und wenig Wasser umkrystallisierte Phenylhydrazon bildet hellgelbe, spitze, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die bei 183° schmelzen.

20.280 mg Sbst. (über Schwefelsäure im Vakuum getr.): 56.650 mg CO₂, 9.360 mg H₂O. — 36.270 mg Sbst.: 6.2 ccm N (20°, 712 mm).

C₄₈H₃₈N₁₀. Ber. C 76.35, H 5.08, N 18.57.
Gef. > 76.18, > 5.16, • 18.20.

Zur Darstellung des Anils werden 0.2 g *N,N'*-β-Naphthylhydrazino-indigo in 15 ccm Anilin unter Zugabe von 0.2 g Anilin-Chlorhydrat im Wasserbad gelöst. Nach einstündigem Erwärmen wird unter sehr guter Kühlung mit Wasser und verdünnter Salzsäure das Anilin in Lösung gebracht, wodurch sich das Chlorhydrat des Anils in braunschwarzen Flocken abscheidet. Das Rohprodukt ist sehr unrein; aus Eisessig scheidet es sich erst nach 2-tägigem Stehen in weinroten, büschelförmigen Nadelchen aus. Der Schmelzpunkt liegt bei 202°.

20.075 mg Sbst. (über Ätzkali im Vakuum getr.): 53.080 mg CO₂, 9.290 mg H₂O.

C₄₈H₃₆N₈, 2HCl. Ber. C 72.24, H 4.80.
Gef. > 72.11, > 5.18.

Durch Behandeln des Chlorhydrats mit alkoholischem Ammoniak erhält man die rote Anilbase.

Dibenzoyl-*N,N'*-β-Naphthylhydrazino-indigo (Formel VIII).

0.5 g *N,N'*-β-Naphthylhydrazino-indigo werden fein gepulvert mit 20 ccm 10-n. NaOH gekocht, bis sich die anfangs gebildeten Schmierer zu einem pulvrigen, blauroten Produkt umgesetzt haben. Nun werden unter Zugabe von weiteren 10 ccm 10-n. NaOH in einem Rührgefäß unter starkem Rühren und guter Wasserkühlung in 5 Minuten 3 ccm Benzoylchlorid zugegeben. Nach 3-stündigem Rühren wird an der Schüttelmaschine noch 6 Stdn. tüchtig durchgeschüttelt. Nach Zugabe von Wasser wird abgesogen und auf Ton getrocknet. Aus Alkohol, Eisessig und Benzol ist das Dibenzoylprodukt umkrystallisierbar; es zeigt die Form von feinen, spitzen, gelben Nadeln, die bei 184° schmelzen. Im auffallenden Licht ist das Produkt hellrot.

20.535 mg Sbst. (aus Benzol umkrystallisiert und im Vakuum getr.):
57.577 mg CO₂, 8.239 mg H₂O. — 30.125 mg Sbst.: 3.0 ccm N (21°, 712 mm).
C₅₀H₃₄N₆O₄. Ber. C 76.69, H 4.38, N 10.75.
Gef. » 76.47, » 4.49, » 10.55.

Phenylhydrazon des Dibenzoyl-*N,N'*-β-Naphthyl-
hydrazino-indigos (Formel X).

0.5 g Dibenzoylprodukt werden in 10 ccm Phenylhydrazin unter Zugabe von 0.2 g Phenylhydrazin-Chlorhydrat $\frac{1}{2}$ Std. bei 70° erwärmt und dann 1 Tag bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen. Die Lösung wird in ein Gemisch von 300 ccm Wasser und 50 ccm 20-proz. Salzsäure unter Rühren gegeben. Das gelbe, aus Alkohol und wenig Wasser umkrystallisierte Phenylhydrazon enthält 2 Moleküle Wasser. Es beginnt sich bei 107° mäßig zu zersetzen und schmilzt bei 140—142°.

20.035 mg Sbst. (im Vakuum über Chlorcalcium getr.): 54.570 mg CO₂,
9.436 mg H₂O. — 29.945 mg Sbst.: 3.9 ccm N (21°, 710 mm).
C₆₂H₄₆O₂N₁₀ + 2H₂O. Ber. C 74.51, H 5.05, N 14.03.
Gef. » 74.28, » 5.27, » 13.76.

Tetrabenzoyl-*i-N,N'*-β-Naphthylhydrazino-indigo
(Formel IX).

0.5 g *N,N'*-β-Naphthylhydrazino-indigo werden mit 16 ccm 10-n. NaOH, wie schon beim Dibenzoylprodukt beschrieben, gekocht, mit 4 ccm Wasser versetzt und unter Rühren und Kühlen 7 ccm salzsäurehaltiges Benzoylchlorid¹⁾ innerhalb 2 Minuten zugesetzt. Nach dreistündigem Rühren läßt man noch etwa 24 Stdn. stehen. Nach Entfernung des benzoesauren Natriums mit Wasser kann das scharf getrocknete Produkt aus Benzol umkrystallisiert werden. Es löst sich darin viel leichter als das sich stets mitbildende Dibenzoylprodukt. Es krystallisiert in roten Nadeln, die bei 166° schmelzen.

20.800 mg Sbst. (im Vakuum getr.): 59.980 mg CO₂, 8.216 mg H₂O. —
33.920 mg Sbst.: 2.6 ccm N (17°, 719 mm).
C₆₄H₄₂N₆O₆. Ber. C 77.54, H 4.28, N 8.49.
Gef. » 77.33, » 4.42, » 8.36.

Werden 0.2 g Tetrabenzoylprodukt mit 0.2 g Phenylhydrazin-Chlorhydrat in 4 ccm Phenylhydrazin 2 Stdn. auf 60—70° erwärmt und dann noch 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen, so erhält man das Phenylhydrazon des Dibenzoylproduktes.

Reduktionsprodukte.

Die Reduktion des *N,N'*-β-Naphthylhydrazino-indigos mit Schwefelammonium zu Indigo, und mit Zinkstaub und Natronlauge zu

¹⁾ Vergl. A. 416, 267.

N,N'-Diamino-indigo (XI.) und *N,N'*-Imino-indigo (XII.) verläuft in der gleichen Weise wie die Reduktion des *N,N'*-Phenylhydrazino-indigos¹⁾, so daß hier auf Einzelheiten verzichtet werden kann.

Erwähnt sei nur noch das Acetylprodukt des *N,N'*-Imino-indigos (XIII.). 0.2 g Imin werden mit 6 ccm Essigsäure-anhydrid gut verrieben und im verschlossenen Gefäß 24 Stdn. stehen gelassen. Die Acetylverbindung scheidet sich in blauen, schwach violett schimmernden Nadeln aus, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 212° schmelzen.

Wie schon im theoretischen Teil erwähnt, wurden der *N,N'*-Imino-indigo, sein Sulfat und die Acetylverbindung auf nassem Wege verbrannt, da die gewöhnliche Elementaranalyse vollständig versagte. Die Kohlenstoffbestimmung wurde mit der von Küster und Stalberg²⁾ bedeutend vereinfachten Apparatur ausgeführt.

Imin (XII.): 0.2333 g Sbst.: 0.5951 g CO₂ und 25 ccm ¹/₁₀-n. NH₃. —
0.1444 g Sbst.: 0.3676 g CO₂ und 15.4 ccm ¹/₁₀-n. NH₃.

C₁₆H₉N₃O₂. Ber. C 69.79, N 15.28.

Gef. » 69.57, 69.43, » 15.61, 14.94.

Der *N,N'*-Imino-indigo bildet ein schwer lösliches Sulfat³⁾.

0.1934 g Sbst.: 0.4215 g CO₂ und 18.3 ccm ¹/₁₀-n. NH₃.

C₁₆H₉N₃O₂ · ¹/₂ H₂SO₄. Ber. C 59.23, N 12.97.

Gef. » 59.44, » 13.25.

Acetylprodukt (XIII.): 0.2175 g Sbst.: 0.5451 g CO₂ und 20.4 ccm ¹/₁₀-n. NH₃.

C₁₈H₁₁N₃O₃. Ber. C 68.11, N 13.25.

Gef. » 68.35, » 13.14.

Oxim des *N,N'*-Imino-indigos.

0.05 g *N,N'*-Imino-indigo werden in 2 ccm Eisessig gelöst, mit verdünnter Natronlauge schwach alkalisiert und, unbekümmert der geringen Abscheidung, mit einer wäßrigen Lösung von 0.05 g salzsaurem Hydroxylamin versetzt. Nach einigen Tagen wird die weinrote Lösung von unverändertem Imin abfiltriert und mit Salzsäure das Oxim ausgefällt. Auf dem Bloc Maquenne bläht sich das Oxim bei 290° auf und erstarrt sofort wieder.

Reduktion des *N,N'*-β-Naphthylhydrazino-indigos mit Zinkstaub und Eisessig.

0.5 g *N,N'*-β-Naphthylhydrazino-indigo werden mit 30 ccm Eisessig und 1 g Zinkstaub nach Verdrängung der Luft mit Leuchtgas aus dem Gefäß gut durchgeschüttelt und die entstandene gelbe Lösung

¹⁾-A. 416, 275. ²⁾ A. 278, 214. ³⁾ A. 416, 276.

noch 2 Stdn. stehen gelassen. Nun wird in 25 ccm Wasser vom Zinkstaub abgesogen, wobei sich β -Naphthyl-amin abscheidet, von dem die Lösung durch Filtration befreit wird. Versetzt man die klare Lösung sogleich mit Phenylhydrazin, so scheidet sich das in roten Nadeln krystallisierende α -Isatin-phenylhydrazon (XV.) aus. Aus Eisessig oder Aceton krystallisiert es in rotgelben Tafeln, die bei langsamem Erhitzen bei 230° , bei schnellem Erhitzen bei 242° schmelzen.

20.195 mg Sbst.: 52.2 mg CO_2 , 8.44 mg H_2O . — 39.870 mg Sbst.: 6.5 ccm N (20° , 717 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$. Ber. C 70.85, H 4.68, N 17.72.

Gef. » 70.50, » 4.68, » 17.48.

Wird die von β -Naphthylamin befreite Lösung auf dem Wasserbad einige Zeit erwärmt und warm mit Phenylhydrazin versetzt, so scheidet sich das gelbe β -Isatin-phenylhydrazon aus, das, aus Alkohol umkrystallisiert, den erwarteten Schmelzpunkt von 210° zeigt.

66. Erich Freund: Über die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf Nitro-methan.

[Aus dem Chem. Institut der Universität Straßburg.]

(Eingegangen am 14. Januar, 1919.)

Nitro-methan reagiert mit Schwefelkohlenstoff bei gleichzeitiger Einwirkung alkoholischen Kalis unter Bildung eines Körpers von der Zusammensetzung $\text{C}_2\text{HO}_2\text{NS}_2\text{K}_2$. Nach dieser Formel hat Addition des Schwefelkohlenstoffs an Nitro-methan und gleichzeitig Ersatz zweier Wasserstoffatome durch Kalium stattgefunden. Die stark braune, besonders in wäßriger Lösung hervortretende Farbe des Körpers deutet auf die, auch nach der Bildungsweise vorauszusehende Entstehung einer Dithio- resp. Carbithiosäure¹⁾ hin.

Wird der Körper mit starker, wäßriger Kalilauge gekocht, so tritt Entfärbung und nach dem Erkalten Ausscheidung farbloser Krystallnadeln ein, die mit dem von Steinkopf²⁾ beschriebenen nitroessigsäuren Kalium identisch sind. Die Flüssigkeit enthält Kaliumsulfid. Die Reaktion verläuft fast quantitativ so, daß Schwefel gegen Sauerstoff ausgetauscht wird. Engelhardt und Latschinoff³⁾ haben gezeigt, daß Dithio-benzoesäure beim Kochen mit alkoholischem Kali Benzoesäure und Kaliumsulfid liefert. Dieser auch von Houben⁴⁾ beobachtete Austausch des Schwefels gegen Sauer-

1) B. 39, 3223 [1906].

2) B, 42, 2021 [1909].

3) J 1868, 583.

4) B. 44, 3229 [1911].