

In der Mischung		p _H	
Norm. d. HCl	mg-Mol. HCl	Beginn d. Reaktion	Im Gleichgewicht
0.005	0.01	2.37	4.19
Norm. d. NaOH	mg-Mol. NaOH	Beginn d. Reaktion	Im Gleichgewicht
0.0025	0.005	10.63	7.16

Bei den p_H-Messungen wurde eine Suspension angewandt, welche in 1 ccm 0.0127 mg-Mol. $\frac{1}{2}$ Al₂O₃ enthält.

Zur Bestimmung des isoelektrischen Punktes sind wir ausgegangen von 0.0513-n. Al₂(SO₄)₃-Lösung. Von dieser wurden 2 ccm tropfenweise mit etwa 0.01-n. Natronlauge versetzt, und gleichzeitig wurde die Änderung der Acidität elektrometrisch verfolgt. Dadurch stieg das Volumen der Mischung von 2 ccm auf 6.5 ccm. Die Änderung der Acidität geht aus folgender Fig. 2 hervor.

Ein ähnliches Ergebnis war bei vorhergehenden Versuchen erhalten worden. Wir beschreiben diese Versuche nicht näher, da aus dem Verlauf der Kurve ein Inversionspunkt nicht deutlich zu entnehmen ist.

Angenähert würde sich aus unseren Versuchen die isoelektrische Zone um p_H = 6.5 entnehmen lassen. Es wäre daraus zu schließen, daß das Aluminiumhydroxyd als Säure und als Base gleich stark ist. Darüber sollen Löslichkeitsmessungen nähere Auskunft geben.

Für die Anwendung des Tonerdehydrates als Sorptionsmittel ist aus unseren Versuchen zu folgern, daß dieses Sorbens in Lösungen von Aciditäten außerhalb p_H = 5.5—7.1 nicht stabil ist; die näheren Grenzen wechseln je nach der Form des Hydroxydes.

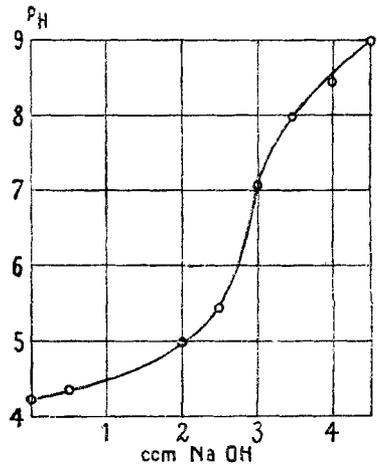


Fig. 2.

38. W. Madelung und P. Siegert: Über das Produkt der Einwirkung saurer Reduktionsmittel auf Indigo.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 20. August 1923.)

Die Reduktion des Indigos zu dem ihm nächststehenden Reduktionsprodukt, der Leukoverbindung Indigweiß, wird bekanntlich stets bei Gegenwart freien Alkalis ausgeführt, mit dem Indigweiß eine salzartige Verbindung eingeht. Versucht man, Indigo bei Gegenwart von Säuren zu reduzieren, so bemerkt man wohl, daß der Farbstoff ebenfalls leicht unter Entfärbung angegriffen wird, man erhält aber nicht Indigweiß, sondern Produkte tiefer greifender Einwirkung, aus denen der Farbstoff nicht zurückgewonnen werden kann. Die Verbindung, die man durch Einwirkung von Zinn und Salzsäure auf Indigo erhält, beschreibt Baeyer gelegentlich

seiner Versuche, Indigo in das von ihm als Muttersubstanz desselben vermutete Indol überzuführen¹⁾. Er erhielt eine gelbe Zinnverbindung, aus der es aber wegen ihrer außerordentlich leichten Oxydierbarkeit nicht gelang, die metallfreie ihr entsprechende Verbindung höherer Reduktionsstufe zu isolieren. Baeyer hat dieses von ihm übrigens nur in amorphem Zustande erhaltene Reduktionsprodukt nicht eingehender untersucht. Es hat nur dadurch für ihn Bedeutung gehabt, daß es, mit Zinkstaub angeteigt, beim Erhitzen wirklich Indol lieferte. Indol ist denn auch bis vor kurzem die einzige Verbindung geblieben, die man neben Indigweiß als direktes Reduktionsprodukt des Indigblaus ansprechen konnte. Erst ganz kürzlich haben W. Borsche und R. Meyer gefunden, daß man beim Erhitzen mit Hydrazin und Alkalilauge den Indigo zu einer als Desoxy-indigo bezeichneten Verbindung reduzieren kann, in der ein Sauerstoffatom des Indigos durch zwei Wasserstoffatome ersetzt ist²⁾.

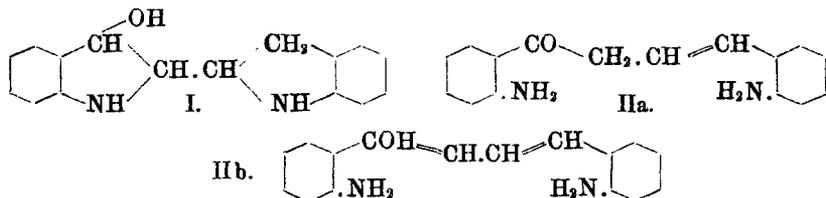
Für die von der alkalischen Reduktion abweichende Wirkung saurer Reduktionsmittel, wie Zinn und Salzsäure, die auf die energischere Reduktionswirkung etwa durch naszierenden Wasserstoff, ebenso aber auch auf eine anhydrierende Wirkung der Säure etwa unter Bildung einer furanartigen Anhydroverbindung des Indigweiß zurückgeführt werden konnte, ließ sich ausgehend von dem zinnhaltigen Doppelsalz keine Aufklärung erzielen, da es wohl gelang, aus ihr zinnfreie krystallisierte Verbindungen zu isolieren, diese sich aber später als unter Wasserstoffverlust entstehende Umwandlungsprodukte der der zinnhaltigen zugrunde liegenden Verbindung herausstellten.

Die Erkenntnis der Zusammensetzung und Bildungsweise des primären Reduktionsproduktes wurde erst ermöglicht, als ein unmittelbarer Weg zur Darstellung der metallfreien Verbindung gefunden wurde. Wenn man Indigopulver, das in alkoholischer Salzsäure suspendiert ist, bei mäßiger Wärme mit kleinen Mengen pulverförmigen Eisens behandelt, so löst sich der Farbstoff alsbald mit gelber Farbe. Aus der Lösung scheidet sich binnen kurzem das ziemlich schwerlösliche, gelbbraune Hydrochlorid einer Base aus. Die Zusammensetzung dieser Verbindung entspricht der Formel $C_{16}H_{16}ON_2$. Es treten demnach in das Molekül des Indigblaus sechs Wasserstoffatome ein, während ein Sauerstoffatom verloren geht. Der hohe Wasserstoffgehalt der Verbindung wird nun nicht bedingt durch die Wirkung eines besonders energischen Reduktionsmittels, etwa naszierenden Wasserstoffes. Es zeigte sich vielmehr, daß auch Eisenchlorür, also eine Verbindung, die man in saurer Lösung kaum als Reduktionsmittel zu betrachten pflegt, den Farbstoff glatt in die neue Verbindung überzuführen vermag. Eine weitere Aufklärung dieser eigentümlichen Reaktion ergab sich bei der Untersuchung des Indigweiß. Wenn man diese Verbindung in alkoholische Salzsäure einträgt, so entsteht sofort auch bei Abwesenheit von Luft Indigblau, und aus dem Filtrate davon kann man das Hydrochlorid der gleichen Base isolieren, wie es bei der Einwirkung von Eisenpulver oder Eisenchlorür auf Indigblau erhalten wurde. Es geht daraus hervor, daß die Reduktionsmittel nur die Reduktion des Indigos zu seinem Leukoderivat zu bewirken brauchen. Das Weitere erfolgt dann unter dem Einfluß der Säure von selbst durch Disproportionierung

1) B. 1, 17 [1868]. 2) B. 54, 2854 [1921].

des Indigweiß zu dem wasserstoff-ärmeren Farbstoff Indigblau und der wasserstoff-reicheren neuen Verbindung.

Der hohe Wasserstoffgehalt der Verbindung $C_{16}H_{16}ON_2$ zeigt nun an, daß in ihr unmöglich mehr das gleiche Ringsystem vorliegen kann wie im Indigo oder seinem Leukoderivat. Wollte man nämlich die sechs in das Indigomolekül eingetretenen Wasserstoffatome auf die stickstoff-haltigen Ringe verteilen, so erhielte man die folgende Formel I, in der zwei Hydro-



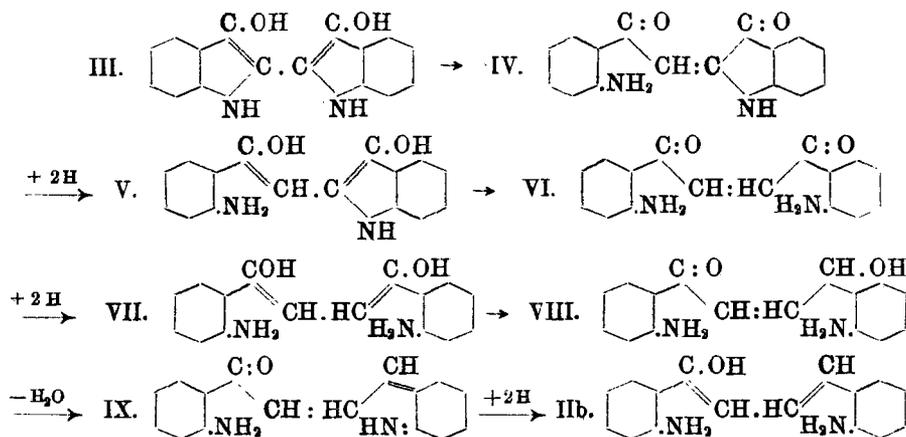
indol-Reste miteinander verknüpft wären, von denen der eine in Stellung 3 eine Hydroxylgruppe enthielte. Abgesehen von den sonstigen Eigenschaften, die mit einer Formulierung als Oxy-tetrahydro-diindolyl nicht vereinbar sind, wie z. B. der Farbe, zeigt die neue Verbindung durchaus nicht die nach dieser zu erwartende Neigung zur Wasserabspaltung, dagegen als hervorsteckende Eigenschaft die eines außerordentlich leicht erfolgenden Wasserstoff-Verlustes. Man kommt also zu dem Schluß, daß unter dem Einfluß der Säure die stickstoff-haltigen Ringe des Indigweiß sich geöffnet haben. Eine solche Ringaufspaltung ohne gleichzeitigen Zerfall der Kohlenstoffkette ist in der Indolreihe bisher nur bei der alkalischen Verseifung säureamid-artiger Indolderivate, wie Oxindol und Isatin, bekannt geworden. Um so überraschender ist daher die außerordentliche Leichtigkeit, mit der die Ringaufspaltung beim Indigweiß erfolgt^{2a)}. Daß die Iminogruppen desselben die Angriffspunkte der Reaktion darstellen, geht auch daraus hervor, daß das dem Indigweiß sonst ganz entsprechende Thionaphthen-indigweiß gegen Säuren und gegen saure Reduktionsmittel sehr widerstandsfähig ist.

Eine unter Sprengung der Stickstoffringe entstehende Verbindung müßte nun die Konstitution (IIa) eines *o, o'*-Diamino- ω -styryl-acetophenons bzw. die seines Enol-Tautomeren (IIb) haben. Die weitere mögliche Formel, nach der das Sauerstoffatom eine Brückenbindung ausübt etwa unter Bildung eines Hydrofuran-Ringes, fällt weg, da die Verbindung in wäßrigem Alkali bei Gegenwart von Hydrosulfit etwas löslich, ihr nächstes Dehydrierungsprodukt $C_{16}H_{14}ON_2$ leicht löslich ist. Die Verbindung $C_{16}H_{16}ON_2$ zeigt Eigenschaften, wie sie von einer solchen der aufgezeichneten Konstitution erwartet werden können. So erhält man leicht ein Diacetylderivat; mit Aldehyden, wie Formaldehyd oder Benzaldehyd, reagiert sie unter Wasseraustritt. Ganz besonders sind aber die Eigenschaften der Verbindung, wie schon erwähnt, durch die außerordentliche Leichtigkeit charakterisiert, mit der die Verbindung wieder dehydriert wird. Durch diese wird auch die große Unbeständigkeit der Verbindung bedingt, die eine Isolierung der freien Base in analysenreinem Zustande bisher

^{2a)} In der Pyrrol-Reihe läßt sich mit der genannten die reduktive Aufspaltung des β -Keto- α, α' -tetramethyl-pyrrolidins vergleichen, Pauly, A. 322, 94 [1902]. Über weitere reduktive Spaltungen von β -Amino-ketonen vergl. Pauly und Neukam, B. 41, 4151 [1908].

verhindert hat. In Form ihrer krystallisierten Salze, z. B. als einsäuriges Hydrochlorid oder Perchlorat, ist die Verbindung beständiger, man kann sie aber auch in reinstem Zustande nicht länger als wenige Tage aufbewahren, da sie sich unter Annahme einer dunkelgrünen, schließlich fast schwarzen Farbe dehydriert. Je nach den Bedingungen, unter denen man dehydrierende Agenzien auf die Verbindung einwirken läßt, lassen sich zwei, vier oder sechs Wasserstoffatome derselben entziehen. Hierbei findet wieder Ringschluß vermutlich zu Indol- oder Diindolyl-Derivaten statt, und die entstehenden Dehydrierungsprodukte vermögen sich zum Teil zu dimeren Produkten zu vereinigen.

In allen diesen Vorgängen läßt sich ein ähnlicher Mechanismus erkennen, wie er bei der Dehydrierung des Indigweiß über den Indigo hinweg zum Dehydro-indigo bekannt ist, und umgekehrt können wir in der Bildung der Verbindung eine Fortsetzung des Hydrierungsvorganges erkennen, der vom Dehydro-indigo über Indigo zum Indigweiß führt. Man muß aber natürlich bei der Bildung der neuen Verbindung eine Reihe von Zwischenverbindungen annehmen, die nicht isoliert werden können. Im Folgenden sei der Weg aufgezeichnet, der vom Indigweiß vermutlich zum *o,o'*-Diaminostyryl-acetophenon führt:

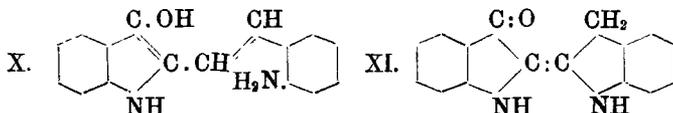


Als treibende Kräfte, die die erste Ringaufspaltung bewirken, können wir einerseits die Neigung der schwachbasischen Iminogruppe betrachten, unter dem Einfluß von H-Ionen in die stärker basische Aminogruppe überzugehen, andererseits die Neigung, von zwei Carbinolgruppen in 1,4-Stellung innerhalb eines Systems konjugierter Doppelbindungen sich unter Abgabe von Wasserstoff und Verschiebung der Doppelbindungen in Carbonylgruppen umzuwandeln. Die so entstehende, dem Indigweiß (III) isomere, als teilweise offener Indigo auffaßbare Verbindung (IV), der vielleicht das grüne Produkt kurzer Einwirkung von salzsaurem Zinnchlorür auf Indigo zugrunde liegt, dient leichter dehydrierbaren Verbindungen, z. B. Indigweiß, gegenüber als Wasserstoff-Acceptor, und mit dem so entstehenden Hydrierungsprodukt (V) kann der Vorgang der Ringöffnung am zweiten stickstoff-haltigen Ringe sich wiederholen (VI). Nachdem die Wasserstoff-Aufnahme sich auch hier wiederholt hat, kann bei der nunmehr entstandenen indigweiß-ähnlichen Verbindung (VII) eine Umlagerung unter Wanderung eines Wasserstoffatoms

zur tautomeren Verbindung (VIII) eintreten. Eine solche, die gesättigte Carbinolgruppe in Verknüpfung mit dem Anilinoest enthaltende Verbindung wird aber leicht Wasser abspalten und die dadurch zunächst entstehende orthochinoide Verbindung (IX) wird durch abermalige Wasserstoff-Aufnahme in das Endglied des ganzen Hydrierungsvorganges, nämlich die Verbindung II, das *o,o'*-Diamino- ω -stryryl-acetophenon, übergehen können.

Bei der Dehydrierung können nun diese in drei Stufen aufgenommenen drei Paare von Wasserstoffatomen wieder stufenweise abgegeben werden, und hier ist es nun gelungen, Zwischenstufen der Dehydrierung festzuhalten; dagegen kommt man jetzt nicht wieder zum Indigweiß bzw. Indigo zurück, da das Kohlenstoffatom, das einmal seinen Sauerstoff verloren hat, sich nicht wieder mit Sauerstoff belädt. Von wesentlicher Bedeutung für die Natur der entstehenden Dehydrierungsprodukte ist die Anwesenheit bzw. Abwesenheit von Säure. Wenn man auf die Verbindung in saurer Lösung ausgesprochene Dehydrierungsmittel, wie Eisenchlorid oder Jod, oder in der Wärme den Luft-Sauerstoff einwirken läßt, so erhält man das ziegelrote Salz einer dimeren Verbindung, die durch Zusammenschluß zweier um sechs Wasserstoffatome ärmerer Moleküle entstanden ist. Wenn man monomere Dehydrierungsprodukte erhalten will, muß man die Gegenwart von Säure vermeiden.

So erhält man durch Einwirkung der Luft auf die in Pyridin gelöste Verbindung ein erstes, um zwei Wasserstoffatome ärmeres, orangefarbenes Dehydrierungsprodukt $C_{16}H_{14}ON_2$. Wir glauben diese Verbindung als α -[*o*-Amino-stryryl]-indoxyl (X) ansprechen zu können. Außer als freie Base



wurde die Verbindung in Form eines Acetylderivates isoliert, das zum Unterschied von dem Acetylderivat des ersten, wasserstoffreicheren Produkts nur einen Acetylrest enthält. Es ist also jetzt nur noch ein leicht acetylierbarer Rest vorhanden. Salzartige Verbindungen konnten mit Säuren nicht erhalten werden, man erhält vielmehr auch bei vorsichtigstem Arbeiten auf Zusatz von Mineralsäure Grünfärbung, bei gelindem Erwärmen Farbumschlag, und bei hinreichender Konzentration Ausscheidung des ziegelroten Salzes des dimeren Dehydrierungsproduktes $[C_{16}H_{10}ON_2]_2$. Es findet hier also augenscheinlich eine Disproportionierung statt, die der des Indigweiß vollkommen entspricht. Die Säure-Eigenschaften der Verbindung $C_{16}H_{14}ON_2$ sind viel ausgesprochener als die der wasserstoff-reicheren Verbindung, indem sie sich schon in verd. Natronlauge löst und aus der Lösung unverändert zurückgewonnen werden kann; zur Vermeidung schneller Dehydrierung ist dazu allerdings Zusatz eines Reduktionsmittels, wie Natriumhydrosulfit, nötig.

Neben der soeben besprochenen Verbindung $C_{16}H_{14}ON_2$ erhält man beim Stehen der Verbindung $C_{16}H_{16}ON_2$ in Pyridin-Lösung an der Luft ein weiteres Dehydrierungsprodukt $C_{16}H_{12}ON_2$. Die Verbindung entsteht als ausschließliches Reaktionsprodukt bei Einwirkung von starkem Alkali (alkohol. Kalilauge, Natriumalkoholat), bei dessen Gegenwart die Dehydrierung der wasserstoff-reicheren Verbindung in kürzester Zeit unter vorübergehender Rotfärbung erfolgt. Die Verbindung $C_{16}H_{12}ON_2$ hat sich als identisch mit

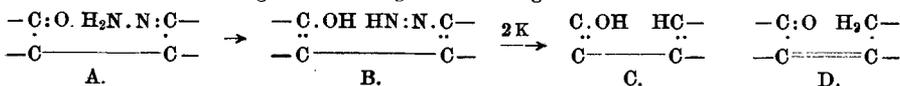
dem als Desoxy-indigo bezeichneten Produkt erwiesen, das W. Borsche und R. Meyer³⁾ durch mehrstündiges Erwärmen von Indigo mit Hydrazin und Natronlauge, sowie nachfolgendes Durchleiten von Luft durch die zunächst entstehende Lösung erhielten. Die citronengelbe Verbindung zeichnet sich durch ihre große Schwerlöslichkeit in organischen Lösungsmitteln und durch ihre verhältnismäßig große Indifferenz gegen Reagenzien wie Säuren, Alkalien, Reduktions- und Oxydationsmittel, Essigsäure-anhydrid⁴⁾ usw. aus. Nur von starken Säuren wird sie angegriffen, dann aber unter vollständiger Umlagerung und Dehydrierung, indem das gleiche dimere Produkt $[C_{16}H_{10}ON_2]_2$ entsteht wie bei Behandlung der Verbindung $C_{16}H_{14}ON_2$ mit Säure.

Borsche und Meyer schreiben dem Desoxy-indigo die Konstitutionsformel XI zu; da kein Grund zur Annahme einer Umlagerung oder Aufspaltung des Indigo-Systems vorliegt, dürfte diese Konstitutionsformel stimmen, und es entfallen daher solche Annahmen, wie die der Bildung sechs- oder siebengliedriger Ringe, die von uns zuerst zur Erklärung der auffallend indifferenten Eigenschaften der Verbindung in Betracht gezogen wurden. Es mag allerdings zur Stütze der indogenid-artigen Konstitutionsformel des Desoxy-indigos darauf hingewiesen werden, daß sich die meisten Indogenide, insbesondere Indigo selber, durch verhältnismäßig große Indifferenz auszeichnen, die sich beim Desoxy-indigo auch auf die gegen alkalische Reduktionsmittel ausdehnt⁵⁾.

³⁾ loc. cit.

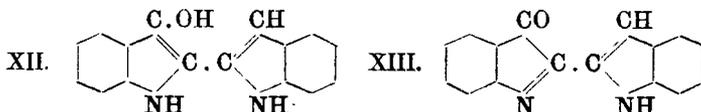
⁴⁾ Essigsäure-anhydrid ist unter gewöhnlichen Bedingungen wirkungslos. R. Meyer beschreib^t eine Monoacetylverbindung als gelbes Krystallpulver vom Schmp. 350°, die er durch 3-stdg. Erhitzen des Desoxy-indigo mit Essigsäure-anhydrid auf 185° erhielt. Dissertat., Göttingen 1920.

⁵⁾ Hinsichtlich des Bildungsmechanismus des Desoxy-indigo bei der Einwirkung von Hydrazin und Alkalilauge haben wir gegenüber der Annahme von Borsche und Meyer etwas abweichende Vorstellungen. Wir glauben nicht, daß Indigweiß ein Zwischenprodukt seiner Bildung darstellt, denn wenn man von einer fertigen Indigoküpe ausgeht, erhält man auch nach längerem Erhitzen mit Hydrazin keine Grünfärbung und beim Durchleiten von Luft im wesentlichen Indigo zurück. Wir glauben vielmehr, daß der zur Bildung des Desoxy-indigos führende Vorgang im ersten Stadium mit der Bildung eines Indigo-monohydrazids einen vollkommenen Analogiefall zur Bildung des Indigo-monoxims darstellt, das ebenfalls nur durch Einwirkung alkalischer Hydroxylamin-Lösung auf Indigo entsteht (Thiele, Piccard, B. 31, 1252 [1898]). Indigo-hydrazid (A) wird sich dann allerdings isomerisieren können zu der von Borsche und Meyer ebenfalls angenommenen Verbindung (B), die im Entstehungszustande sogleich Stickstoff verliert und in die dem indogenid-artigen Endprodukt isomere Verbindung (C) übergeht, welche letztere sich dann unter Bindungsverschiebung in D umlagert:



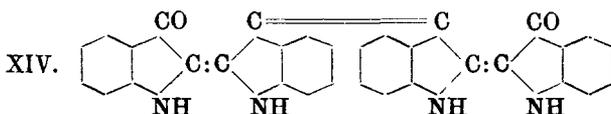
Eine Stütze dieser Auffassung sehen wir darin, daß die zur Bildung des Endprodukts führende Stickstoff-Entwicklung wie auch dessen Ausscheidung zum Teil bereits erfolgt, wenn die Reaktion eingeleitet wird, auch bei Abwesenheit von Luft, durch deren Oxydationswirkung die von Borsche und Meyer angenommene Hydrazinverbindung erst in die zersetzliche Verbindung übergeführt werden soll. Die Indigweiß-Bildung ist nach unserer Auffassung eine neben der beschriebenen einhergehende Reaktion durch einfache Reduktionswirkung des Hydrazins, die im Anfang vielleicht die überwiegende Reaktion sein mag. Später reagiert dann das Hydrazin auf den aus der Küpe sich rückbildenden Indigo im Entstehungszustande und führt ihn schnell in das Endprodukt der Reaktion über.

Wenn die eben beschriebene Verbindung $C_{16}H_{12}ON_2$ hinsichtlich ihrer Eigenschaften von der Ausgangsverbindung und dem ersten Dehydrierungsprodukt wesentlich abweicht, so erscheint die Verbindung $C_{16}H_{10}ON_2$ nach Zusammensetzung, Bildungsweise und Eigenschaften als Endglied einer Reihe von Verbindungen, deren erste Glieder die genannten bilden. Aus der Zwischenverbindung $C_{16}H_{14}ON_2$ entsteht das Endprodukt der Dehydrierung unter den gleichen Bedingungen wie aus dem Anfangsglied, nämlich durch den Einfluß des Luft-Sauerstoffs bei Gegenwart von schwächeren Basen, wie Ammoniak oder Natriumcarbonat. Dagegen ist der Desoxy-indigo nicht als Zwischenprodukt der Bildung des wasserstoff-ärmsten Endglieds anzusehen, sondern vielmehr sein Isomeres (XII), aus dem sich der Desoxy-indigo in-



folge Wasserstoff-Wanderung und Verschiebung der Doppelbindung besonders schnell bei Gegenwart starker Alkalien in irreversibler Weise erst bildet. Daher erhält man bei Gegenwart letzterer nur Desoxy-indigo, während bei Gegenwart schwächerer Basen die Neigung zur Dehydrierung soweit überwiegt, daß sie die praktisch einzige Reaktion darstellt. Die Zwischenverbindung, das vermutliche Indolyl-indoxyl (XII), konnte bisher noch nicht für sich oder in Form von Derivaten isoliert werden, da sie sich jedenfalls zu schnell entweder umlagert oder dehydriert wird. Das Endprodukt der Dehydrierung $C_{16}H_{10}ON_2$ ist nach unserer Auffassung als ein Indolyl-indolon zu bezeichnen, dem wir die Konstitutionsformel XIII zuschreiben. Die Verbindung stellt ein kakaobraunes, in rhombischen Blättchen krystallisierendes Produkt dar. Durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid entsteht daraus ein gelbliches Monoacetylderivat, das auch durch Dehydrierung des Acetylderivats von $C_{16}H_{14}ON_2$ erhalten wird. Bei Abwesenheit von Säure ist die Verbindung relativ beständig. Nach unserer Annahme steht die Verbindung $C_{16}H_{10}ON_2$ als Indolon-Derivat mit der einen Hälfte ihres Moleküls auf der Oxydationsstufe des Indolons, des hypothetischen Zwischenproduktes bei der Oxydation des Indoxyls zum Indigo, den man als Dimerisationsprodukt des Indolons bezeichnen kann. Auch unsere Verbindung, die in festem Zustande recht beständig ist, zeigt in Lösung Neigung zur Bildung dimerer Produkte. Als solche Produkte der Dimerisation erscheinen zwei ganz verschiedene Verbindungen $[C_{16}H_{10}ON_2]_2$, die man erhält, je nachdem man die Verbindung $C_{16}H_{10}ON_2$ in saurer oder neutraler Lösung hält.

Aus der Lösung in Pyridin scheidet sich beim Stehen innerhalb eines bis zweier Tage eine in feinen Nadeln krystallisierende, tief violettblaue Verbindung aus. Nach Bildungsweise, Farbe und chemischem Verhalten muß

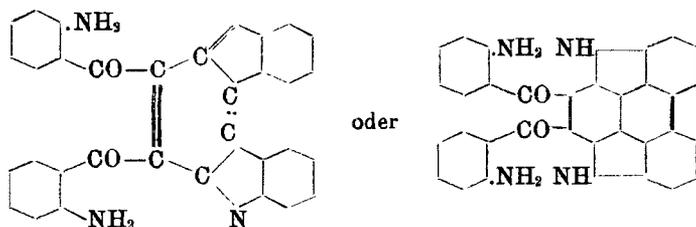


man sie als Verbindung indigo-ähnlichen Aufbaus ansprechen, etwa nach Formel XIV. Diese Verbindung ähnelt sehr den von P. Friedländer und

F. Risse⁶⁾ durch Kondensation von Glyoxal und anderen Dialdehyden mit Indoxyl erhaltenen indigo-ähnlichen Verbindungen, so durch ihre die des Indigo wesentlich übertreffende Löslichkeit, z. B. in Eisessig, und durch die orangegelbe Farbe der Kùpe.

Die zweite dimere Verbindung der Zusammensetzung $[C_{16}H_{10}ON_2]_2$, entsteht durch Einwirkung von starken Säuren auf eine Lösung der monomeren Verbindung $C_{16}H_{10}ON_2$. Diese färbt sich sofort grün, augenscheinlich unter Bildung eines unbeständigen Salzes, das sich aber, besonders beim Erwärmen, in kürzester Zeit in das ziegelrote Salz der mehrfach erwähnten Verbindung $[C_{16}H_{10}ON_2]_2$ verwandelt, die auch als Produkt der Dehydrierung bzw. Disproportionierung von $C_{16}H_{16}ON_2$, $C_{16}H_{14}ON_2$ und $C_{16}H_{12}ON_2$ erhalten wird. Diese ist eine ausgesprochene Base von orangegelber Farbe, die mit Säuren zweisäurige Salze gibt. Mit Essigsäure-anhydrid erhält man ein rotes Acetylderivat, das zwei Acetylgruppen enthält. Auch mit Formaldehyd reagiert die Verbindung leicht. Beim Erhitzen mit einer methylalkoholischen Lösung von Natrium-methylat erhält man eine neue, in gelben Blättchen krystallisierende Verbindung, die ancheinend um acht Atome Wasserstoff reicher ist. Durch Einwirkung von Oxydationsmitteln erhält man dunkelbraune Produkte, die aber bisher nicht krystallisiert erhalten wurden.

Zur Frage der Konstitution der orangegelben Verbindung $[C_{16}H_{10}ON_2]_2$ kann man vielleicht folgende Vermutung aussprechen: Da die monomeren Dehydrierungsprodukte der Verbindung $C_{16}H_{16}ON_2$ keine Aldehydverbindung geben, die dimere Verbindung $[C_{16}H_{10}ON_2]_2$ aber wieder mit Aldehyden reagiert, so kann bei ihr vielleicht wieder mit einer Öffnung stickstoff-haltiger Ringe unter Bildung von Amfnogruppen gerechnet werden. Dem würde eine weitergehende Kondensation entsprechen, die man sich etwa denken kann, wenn man außer der für die indigoartige Verbindung angenommenen Kondensation weitere Kohlenstoffverknüpfungen annimmt. Einer solchen Annahme würde folgendes Formelbild entsprechen, das man sich von dem indigoartigen Kondensationsprodukt in der Weise abgeleitet denken kann, daß unter Öffnung der Indogen-Reste neue, durch dicke Striche angedeutete Kohlenstoffbindungen entstanden sind. Bei der durch Natriumalkoholat bewirkten Wasserstoff-Aufnahme müßte man dann wieder mit neuen Ringöffnungen ohne Zerfall des Moleküls rechnen:



Die weitere Prüfung dieser wie auch der für die anderen Verbindungen angeführten Konstitutionsannahmen behaltn wir uns vor.

Der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik sprechen wir für die Überlassung des zur Untersuchung nötigen Indigos unsern Dank aus.

⁶⁾ B. 47, 1919 [1914].

Beschreibung der Versuche.

Verbindung $C_{16}H_{16}ON_2$ (*o, o'*-Diamino- ω -styrylacetophenon).

10 g Indigo und 5 g Eisenpulver werden in 100 ccm annähernd gesättigte alkohol. Salzsäure nach und nach unter Umrühren eingetragen. Man gibt nur immer kleine Mengen zu, bis die Farbe des Gemisches vollständig hellbraun bis gelb geworden ist. So lange die Farbe noch einen grünlichen Ton hat, ist noch unreduzierter Indigo bzw. Indigweiß vorhanden. Wenn im Verlauf des Prozesses die Reduktion langsamer vor sich geht, erhitzt man auf dem Wasserbad; man hüte sich aber vor zu starkem und unvorsichtigem Erhitzen, da die Farbe sonst in Rot umschlägt, ein Zeichen eingetretener Dehydrierung. Wenn alles reduziert ist, läßt man erkalten und saugt ab. Der Niederschlag hat eine schmutzigbraune Farbe, da er durch kleine Mengen unangegriffenen Indigos verunreinigt ist. Man trägt die Substanz in etwa 200 ccm Alkohol ein und setzt Schlemmkreide zu, wodurch die in Alkohol leicht lösliche Base in Freiheit gesetzt wird. Beim Lösen, wie überhaupt bei allen Operationen erhitze man nicht zu stark und vermeide ein allzulanges Stehenlassen an der Luft. Nach dem Filtrieren leitet man einen langsamen Strom gasförmiger Salzsäure durch die mäßig warme Lösung. Das Hydrochlorid scheidet sich bald in schönen, hellbraunen Kristallen aus.

Die Verbindung ist in Alkohol mit gelbbrauner, in Pyridin mit dunkelbrauner, grünlich schimmernder Farbe löslich. In wäßrigem Alkali löst sie sich auf Zusatz von Natriumhydrosulfit etwas mit hellbrauner Farbe, doch bleibt immer ein Rückstand zurück. Bei Abwesenheit von Hydrosulfit tritt mit Natronlauge Rotfärbung und schnelle Dehydrierung ein. In konz. Schwefelsäure ist die Verbindung mit gelblich-grüner Farbe löslich, die beim Erhitzen in intensives Rot übergeht.

0.1420 g Sbst.: 0.3450 g CO_2 , 0.0760 g H_2O . — 0.1338 g Sbst.: 0.3266 g CO_2 , 0.0740 g H_2O . — 0.1090 g Sbst.: 9.8 ccm N (23° , 740 mm). — 0.1154 g Sbst.: 10.2 ccm N (23° , 737 mm). — 0.082 g Sbst.: 0.0404 g AgCl. — 0.1040 g Sbst. 0.0540 g AgCl.

$C_{16}H_{17}ON_2Cl$. Ber. C 66.5, H 5.9, N 9.7, Cl 12.3.

Gef. » 66.3, 66.6, 6.0, 6.2, 10.0, 9.9, 12.2, 12.8.

Andere Salze der Base als das Hydrochlorid können aus der alkohol. Lösung durch Zusatz der entsprechenden Säure ausgefällt werden. So das Pikrat, Sulfat, Perchlorat. Letzteres wurde analysiert.

0.0592 g Sbst. 0.1186 g CO_2 , 0.0260 g H_2O . — 0.0852 g Sbst.: 6.3 ccm N (24° , 742 mm). — 0.0840 g Sbst.: 0.0322 g AgCl.

$C_{16}H_{17}O_5N_2Cl$. Ber. C 54.4, H 4.8, N 7.9, Cl 10.0. Gef. C 54.6, H 4.9, N 8.3, Cl 9.5.

Zur Darstellung des Acetylderivats erwärmt man die Lösung des Hydrochlorids in Pyridin mit Essigsäure-anhydrid, zersetzt das Essigsäure-anhydrid durch Wasser und kristallisiert die ausfallende Substanz aus Alkohol um. Man erhält farblose Blättchen vom Schmp. 181° .

0.1034 g Sbst.: 0.2700 g CO_2 , 0.5540 g H_2O . — 0.1184 g Sbst.: 0.3105 g CO_2 , 0.0654 g H_2O . — 0.1144 g Sbst.: 8.6 ccm N (24° , 741 mm). — 0.1824 g Sbst. 14.1 ccm N (22° , 739 mm).

$C_{20}H_{20}ON_2$. Ber. C 71.4, H 5.9, N 8.3. Gef. C 71.5, 71.2, H 6.2, 6.0, N 8.6, 8.4.

Mol.-Gew.-Bestimmung. 0.0090 g Sbst. in 0.0980 g Campher; Schmp.-Depression 11° . — 0.0144 g Sbst. in 0.2010 g Campher; Schmp.-Depression 8° .

Ber. Mol.-Gew. 342. Gef. Mol.-Gew. 336, 358.

Auf Zusatz von wenig konz. Überchlorsäure zu einer gesättigten alkohol. Lösung des Acetylderivats fällt eine Verbindung dieses mit Überchlorsäure aus.

0.1044 g Sbst.: 5.4 ccm N (17° , 744 mm). — 0.1062 g Sbst.: 0.0382 g AgCl.

$C_{20}H_{21}O_7N_2Cl$. Ber. N 6.4, Cl 8.1. Gef. N 6.0, Cl 8.9.

Formaldehyd reagiert unter Wasseraustritt. Zur Darstellung versetzt man einen alkohol. Lösung der Base mit einer alkohol. Formaldehyd-Lösung. Letztere erhält man, wenn man Trioxymethylen in einer Retorte erhitzt und den Formaldehyd-Dampf in Alkohol einleitet. Man erhält grünlich-gelbe Krystalle, die sich beim Stehen an der Luft bald dunkel färben. Beim Erhitzen zersetzt sich die Verbindung, ohne zu schmelzen.

0.0670 g Sbst.: 0.1886 g CO₂, 0.0330 g H₂O. — 0.1005 g Sbst.: 9.8 ccm N (24°, 737 mm).
C₁₇H₁₆ON₂. Ber. C 77.2, H 6.0, N 10.6. Gef. C 76.8, H 5.5, N 11.0.

Ebenso erhält man mit Benzaldehyd ein dem Formaldehyd-Derivat entsprechendes Benzaldehyd-Derivat. Die Verbindung scheidet sich in feinen, grünlich-gelben Krystallen aus.

0.1050 g Sbst.: 0.3145 g CO₂, 0.0554 g H₂O. — 0.0915 g Sbst.: 7.0 ccm N (20°, 741 mm).
C₂₃H₂₀ON₂. Ber. C 81.1, H 5.8, N 8.2. Gef. C 81.7, H 5.9, N 8.6.

Verbindung C₁₆H₁₄ON₂ (*o*-Aminostyryl-indoxyl).

Man löst das C₁₆H₁₆ON₂·HCl unter gelindem Erwärmen in Pyridin und läßt an der Luft stehen. Nach 1 1/2 Tagen beginnt die Ausscheidung der gelblich-braunen Krystalle. Man saugt ab und krystallisiert aus Aceton um. Wegen der Empfindlichkeit der Substanz verfähre man mit größter Vorsicht beim Lösen, am besten, indem man am Rückflußkühler unter Durchleiten eines indifferenten Gases erwärmt. Unter den gleichen Vorsichtsmaßregeln engt man die Lösung ein. Die Substanz krystallisiert in kleinen Nadelchen vom Schmp. 161°. Wenn man die Lösung an der Luft erhitzt, so färbt sie sich augenscheinlich unter Dehydrierung in kürzester Zeit dunkel. Wenn man das von der ausgeschiedenen Substanz abfiltrierte Pyridin weiter an der Luft stehen läßt, so scheidet sich eine weitere Menge des Produktes aus, daneben aber auch Krystalle der Verbindung C₁₆H₁₂ON₂, deren Ausscheidung schließlich überwiegt. Die Verbindung C₁₆H₁₄ON₂ ist löslich in Aceton, Alkohol und Eisessig mit rötlich-brauner Farbe, in Pyridin mit grünlicher Farbe. Die Lösung in wäßrigem Alkali unter Zusatz von Hydrosulfit ist braun.

0.1492 g Sbst.: 0.4190 g CO₂, 0.0814 g H₂O. — 0.1640 g Sbst.: 17.0 ccm N (24°, 745 mm).
C₁₆H₁₄ON₂. Ber. C 76.8, H 5.6, N 11.2. Gef. C 76.6, H 6.1, N 11.6.

Mol.-Gew.-Bestimmung. 0.0158 g Sbst. in 0.1712 g Campher Schmp.-Depression 16°.

Ber. Mol.-Gew. 250. Gef. Mol.-Gew. 230.

Bei der Darstellung des Acetylderivats ist zur Vermeidung weiterer Dehydrierung größte Vorsicht nötig. Um diese zu vermeiden, trägt man die Substanz zusammen mit etwas Zinkstaub in Essigsäure-anhydrid ein, erwärmt gelinde und gießt die filtrierte Lösung in Wasser. Die nach der Zersetzung des Essigsäure-anhydrids erhaltene Substanz wird unter gelindem Erwärmen in Alkohol gelöst und die Lösung unter einem indifferenten Gase eingengt. Man erhält farblose Blättchen, die sich erst oberhalb 250° zersetzen. Ohne Einhalten der genannten Vorsichtsmaßregeln erhält man beim Eindampfen das weiter unten beschriebene Acetylderivat der Verbindung C₁₆H₁₀ON₂ (Zers.-Pkt. 240°).

0.0970 g Sbst.: 0.2656 g CO₂, 0.0544 g H₂O. — 0.0730 g Sbst.: 6.5 ccm N (18°, 735 mm).
C₁₈H₁₆O₂N₂. Ber. C 74.0, H 5.5, N 9.6. Gef. C 74.7, H 6.1, N 9.8.

Verbindung C₁₆H₁₀ON₂ (Indolylyl-indolon).

Man erhält die Verbindung, wie oben beschrieben, neben der Verbindung C₁₆H₁₄ON₂, wenn man die Verbindung C₁₆H₁₆ON₂ in Pyridin gelöst, an der Luft stehen läßt. Man erhält sie ausschließlich, wenn man eine Lösung

dieser Verbindung in Alkohol etwa $\frac{1}{2}$ Stde. am Rückflußkühler mit alkohol. Kaliumhydroxyd oder Natrium-alkoholat kocht. Die ausgeschiedene Substanz wird aus Pyridin umkrystallisiert, woraus sie je nach Schnelligkeit der Ausscheidung in derben Krystallen, oder bei schneller Ausscheidung in längeren Prismen von citronengelber Farbe sich ausscheidet.

0.1171 g Sbst.: 0.3332 g CO_2 , 0.0484 g H_2O . — 0.144 g Sbst.: 0.4110 g CO_2 , 0.0601 g H_2O . — 0.1560 g Sbst.: 15.2 ccm N (17° , 740 mm). — 0.1146 g Sbst.: 11.3 ccm N (20° , 742 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{ON}_2$. Ber. C 77.4, H 4.8, N 11.2. Gef. C 77.5, 77.5, H 4.6, 4.7, N 11.1, 11.4.

Verbindung $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{ON}_2$ (Indolyl-indolon).

Eine Lösung der Verbindung $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{ON}_2$ in Alkohol, die durch das Behandeln des Hydrochlorids mit Schlemmkreide erhalten wird, wird nach Zusatz einiger Tropfen Ammoniak auf dem Wasserbad erhitzt. Man engt ein und erhält in guter Ausbeute die Verbindung in kakaofarbenen, rhombischen Blättchen, die fast als Quadrate erscheinen. Man krystallisiert am besten aus Eisessig um. Die Substanz ist ziemlich schwer löslich in Alkohol, leichter in Pyridin und Eisessig.

0.1234 g Sbst.: 0.3534 g CO_2 , 0.056 g H_2O . — 0.1858 g Sbst.: 0.5324 g CO_2 , 0.0778 g H_2O . — 0.1104 g Sbst.: 11.4 ccm N (22° , 738 mm). — 0.1506 g Sbst.: 15.2 ccm N (19° , 737 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{ON}_2$. Ber. C 78.0, H 4.0, N 11.4. Gef. C 78.1, 78.1, H 4.6, 4.7, N 11.6, 11.7.

Mol.-Gew.-Bestimmung. 0.1750 g Sbst. in 10 g Phenol. Schmp.-Depression 0.55°
Ber. Mol.-Gew. 246. Gef. Mol.-Gew. 248.

Das Acetylderivat erhält man durch kurzes Kochen der Verbindung mit Essigsäure-anhydrid. Nach dem Zersetzen des Essigsäure-anhydrids mit Wasser wird die Substanz aus Alkohol umkrystallisiert, woraus man sie in gelblichen Blättchen erhält. Die Verbindung zersetzt sich beim Erhitzen zwischen 245° und 250° .

0.0980 g Sbst.: 0.2698 g CO_2 , 0.0385 g H_2O . — 0.1214 g Sbst.: 0.3330 g CO_2 , 0.0490 g H_2O . — 0.1230 g Sbst.: 10.5 ccm N (23° , 746 mm). — 0.0450 g Sbst.: 3.9 ccm N (17° , 745 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$. Ber. C 75.0, H 4.2, N 9.7. Gef. C 75.1, 74.8, H 4.4, 4.5, N 9.8, 10.0.

Mol.-Gew.-Bestimmung. 0.051 g Sbst. in 0.077 g Campher: Schmp.-Depression 10.0° , 9.0° .
Ber. Mol.-Gew. 288. Gef. Mol.-Gew. 264, 294.

Dimere Verbindung $[\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{ON}_2]_2$ (Indigoide Verbindung).

Man löst die Verbindung $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{ON}_2$ in Pyridin und läßt die Lösung etwa 3—4 Tage stehen. Nach dieser Zeit haben sich lange, haarfeine Nadeln ausgeschieden, die nach dem Absaugen einen Oberflächenglanz wie krystallisierter Indigo zeigen. Statt von der Verbindung $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{ON}_2$ kann man auch von der Verbindung $\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{ON}_2$ ausgehen, wenn man diese, in Pyridin gelöst, an der Luft stehen läßt. Die Verbindung ist in Alkohol unlöslich, in Eisessig mit violetter Farbe löslich, mit Natronlauge und Natriumhydro-sulfit erhält man eine orangegelbe Küpe.

0.0748 g Sbst.: 0.2124 g CO_2 , 0.0348 g H_2O . — 0.1202 g Sbst.: 11.4 ccm N (10° , 740 mm).

$\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_4$. Ber. C 78.0, H 4.0, N 11.4. Gef. C 77.2, H 5.2, N 11.0.

Mol.-Gew.-Bestimmung. 0.0066 g Sbst. in 0.0866 g Campher: Schmp.-Depression 6.5° .
Ber. Mol.-Gew. 492. Gef. Mol.-Gew. 469.

Dimere Verbindung $[\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{ON}_2]_2$ (Basische Verbindung).

Diese Verbindung kann in verschiedener Weise erhalten werden.

a) Aus der Verbindung $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{ON}$: Man stellt durch Behandeln des Hydrochlorids mit Schlemmkreide in der 30-fachen Menge Alkohol eine Lösung der Base dar und fügt zu der warmen Lösung eine solche der 3-fachen Menge Jod, in wenig Jodwasserstoff-Lösung gelöst. Das Hydrojodid der Base scheidet sich in ziegelroten Nadelbüscheln aus.

b) Aus den Dehydrierungsprodukten: Man erhitzt die Lösung oder Aufschlammung einer der Verbindungen $C_{16}H_{14}ON_2$, $C_{16}H_{12}ON_2$ oder $C_{16}H_{10}ON_2$ in Alkohol oder Essigsäure unter Zusatz kleinerer Mengen konz. Salzsäure. Für die Darstellung empfiehlt es sich, von der Verbindung $C_{16}H_{10}ON_2$ auszugehen. Man beobachtet bei Zugabe von Säure zuerst das Auftreten grüner Farbe, die aber alsbald in die ziegelrote des Dimerisationsproduktes übergeht.

Die Salze mit Mineralsäuren sind sämtlich schwer löslich, besonders charakteristisch ist das in Nadelbüscheln krystallisierende Hydrojodid.

Die freie Base wird durch Kochen eines Salzes der Verbindung mit Alkohol, dem ein paar Tropfen Ammoniak zugefügt sind, in Form eines orangegelben, sandigen Krystallpulvers erhalten. Aus Pyridin erhält man sie in orangeroten, wetzsteinförmigen Krystallen, die Krystallpyridin enthalten.

0.1162 g Sbst.: 0.3334 g CO_2 , 0.0550 g H_2O . — 0.1246 g Sbst.: 0.3568 g CO_2 , 0.0490 g H_2O . — 0.1322 g Sbst.: 13.4 ccm N (14° , 740 mm). — 0.1198 g Sbst.: 12.2 ccm N (17° , 742 mm).

$C_{32}H_{20}O_2N_4$. Ber. C 78.1, H 4.1, N 11.4. Gef. C 78.2, 78.1, H 5.3, 4.4, N 11.5, 11.4.

Mol.-Gew.-Bestimmung. 0.1980 g Sbst. in 10 g Naphthalin: Schmp.-Depression 0.32° . — 0.2621 g Sbst. in Phenol: Schmp.-Depression 0.50° .

Ber. Mol.-Gew. 492. Gef. Mol.-Gew. 431, 409.

0.1076 g Sbst.: 0.0976 g AgJ. — 0.1246 g Sbst.: 0.2779 g AgJ.

$C_{32}H_{20}O_2N_4$, HJ. Ber. J 20.4. Gef. J 18.9, 19.7.

Das Acetylderivat stellt ein rotes Krystallpulver dar, das in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln nur sehr schwer löslich ist.

0.1250 g Sbst.: 0.3445 g CO_2 , 0.0485 g H_2O . — 0.1248 g Sbst.: 11.1 ccm N (20° , 740 mm).

$C_{36}H_{24}O_4N_4$. Ber. C 75.0, H 4.2, N 9.7. Gef. C 75.2, H 4.3, N 9.8.

Zur Darstellung des Reaktionsproduktes mit Formaldehyd wird die Verbindung $[C_{16}H_{10}ON_2]_2$ mit alkohol. Formaldehyd-Lösung gekocht. Während jene Verbindung in reinem Alkohol sehr schwer löslich ist, löst sich das beim Behandeln mit Formaldehyd erhaltene Produkt reichlich. Bei längerem Stehen, eventuell auch Einengen, scheiden sich orangegelbe, im Mikroskop hantelförmig erscheinende Kryställchen aus.

0.1246 g Sbst.: 0.3544 g CO_2 , 0.0501 g H_2O . — 0.1253 g Sbst.: 0.3538 g CO_2 , 0.0537 g H_2O . — 0.0987 g Sbst.: 10.4 ccm N (18° , 742 mm).

$C_{33}H_{22}O_2N_4$. Ber. C 78.2, H 4.4, N 11.1. Gef. C 77.6, 77.5, H 4.5, 4.6, N 11.2.

Einwirkungsprodukt von Natrium-methylat auf die orangegelbe, dimere Verbindung $[C_{16}H_{10}ON_2]_2$.

Beim Kochen mit methylalkoholischem Natrium-methylat geht die Verbindung alsbald unter Umschlag der orangegelben Farbe in Lösung. Falls nicht ein zu großer Überschuss an Methylalkohol angewandt wurde, scheidet sich die neue Verbindung in der Hitze in kanariengelben, rhombischen Blättchen aus. Die Bildung dieser Verbindung bleibt bei Anwendung von Natrium-äthylat statt Natrium-methylats aus.

0.1120 g Sbst.: 0.3154 g CO_2 , 0.0668 g H_2O . — 0.1216 g Sbst.: 0.3428 g CO_2 , 0.0651 g H_2O . — 0.1246 g Sbst.: 12.4 ccm N (21° , 736 mm). — 0.1252 g Sbst.: 12 ccm N (18° , 738 mm).

$C_{32}H_{22}O_2N_4$. Ber. C 76.8, H 5.6, N 11.2. Gef. C 76.8, 76.9, H 6.7, 6.0, N 10.9, 10.7.

Mol.-Gew.-Bestimmung. 0.1642 g Sbst. in 10 g Naphthalin: Schmp.-Depression 0.24° .

Ber. Mol.-Gew. 500. Gef. Mol.-Gew. 476.