

39. W. Madelung und O. Wilhelm: Über Imide, Anile und Hydrazone des Indigblaus und die stereochemische Konfiguration der Indigoide.

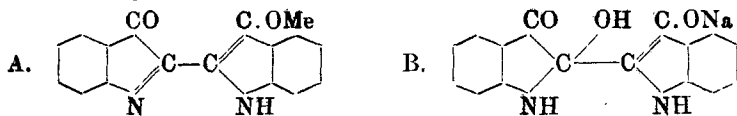
[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i.B.]

(Eingegangen am 20. August 1923.)

Die chemischen Eigenschaften des Indigblaus sind ebenso, wie die der übrigen Indigoide, abgesehen von der seine praktische Anwendbarkeit bedingenden Hydrierbarkeit zu Indigweiß, sowie der Dehydrierbarkeit zu Dehydro-indigo, gekennzeichnet durch die auffallend große Indifferenz und Widerstandsfähigkeit gegen die verschiedensten sonstigen chemischen Angriffe. Diese Indifferenz, die bekanntlich die Konstitutionsbestimmung des Indigos durch A. v. Baeyer zu einer so mühevollen gestaltete, drückt sich darin aus, daß weder die Imino-, noch die Carbonylgruppen mit dem zum Nachweis solcher Gruppen geeigneten Gruppenreagenzien schnell und einfach reagieren. Zwar gelingt es, die Iminogruppen durch langes Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid und Acetylchlorid zu acetylieren, die Anwesenheit zweier Carbonylgruppen läßt sich aber mittels der sonst auch bei ungesättigten Ketonen meist leicht erfolgenden Oxim- und Hydrazon-Bildung nicht nachweisen. Nur bei Gegenwart von Natronlauge ist einseitige Oximierung durchführbar¹⁾, zweifellos über den sog. Natron-indigo hinweg, den man als Produkt innermolekularer Disproportionierung betrachten kann, insofern als jedenfalls innerhalb seines Moleküls die eine Hälfte auf der Stufe des Indoxyls, die andere auf der des Indolons steht. Ähnlich verhält es sich mit der nur einseitig erfolgenden Imid-Bildung²⁾. Auch die von E. Grandmougin und Ed. Dessoulavy³⁾ durch Kochen von Indigo mit Anilin und Bor-

¹⁾ J. Thiele und R. H. Pickard, B. 31, 1252 [1898].

²⁾ A. Binz und K. R. Lange, B. 46, 1691 [1913]; W. Madelung, B. 46, 2259 [1913]. Bei den von diesen Autoren angegebenen Verfahren zur Darstellung des Indigo-monoimids findet die Imid-Bildung über eine Zinkverbindung des Indigos hinweg statt. Isoliert wurde eine Zinkverbindung des Indigos, wie auch solche mit anderen Schwermetallen, kürzlich von K. Kunz, B. 55, 3683 [1922]. Im Gegensatz zu der von diesem Autor benutzten komplex-artigen Formel sind wir geneigt, diese Indigometallverbindungen durch Formel A auszudrücken. Indigweiß-



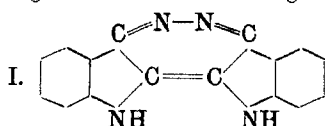
natron unterscheidet sich von diesen Verbindungen durch den Mehrgehalt der Elemente des Wassers, daß sich entsprechend der bekannten Anlagerungsfähigkeit der Indolone und in Einklang mit der von P. Friedländer dem Natron-indigo zugeschriebenen Formel B an das allerdings bisher noch nicht beschriebene wasserfreie Indigo-natron angelagert haben kann.

Zusatz bei der Korrektur: An diesen Sätzen, die vor dem Erscheinen der Mitteilung von K. Kunz und O. Günther, B. 56, 2027 [1923], geschrieben waren, glaube ich auch jetzt festhalten zu können, da auch dann, wenn die von diesen Autoren ihren Verbindungen zugeschriebene Konstitution von Metallketylen sich bestätigen sollte, sie doch keinesfalls für solche Metallverbindungen in Frage kommt, die sich unter den obengenannten Reaktionsbedingungen bilden können. Madelung.

³⁾ B. 42, 3636 [1909].

säure als Katalysator durchgeführte Kondensation kann als Gewaltreaktion mit der meist leicht erfolgenden Anil-Bildung anderer Ketone nicht verglichen werden. Hydrazone des Indigos sind bisher überhaupt noch nicht erhalten worden.

Im Folgenden soll gezeigt werden, daß alle Reaktionen von Ketonen außerordentlich leicht und schnell bei den Indigo-imiden erfolgen, d. h. bei den Verbindungen, in denen der Carbonyl-Sauerstoff durch die Iminogruppe ersetzt ist. Das Indigo-diimid reagiert mit großer Leichtigkeit mit den ausgesprochenen Keton-Reagenzien also Hydroxylamin und Hydrazinen, wie auch mit Aminen, und ermöglicht so die Darstellung einer Reihe von Indigo-Derivaten, die ausgehend von Indigo zu erhalten nicht möglich ist. Der eine von uns hat bereits früher das Indigo-dioxim durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Indigo-diimid erhalten¹⁾, ebenso konnten wir jetzt mit Phenyl-hydrazin das Indigo-bis-phenylhydrazon und mit Hydrazin das intramolekulare Azin des Indigos erhalten, deren Bildung bei Zusatz dieser Reagenzien zu einer Essigsäure-Lösung des Indigo-diimids durch den Farbenumschlag fast sofort erkenntlich wird.



Besonders die letztere Verbindung, das Indigazin (I), in dem ein neues Ring-system vorliegt, dürfte einiges Interesse beanspruchen. Seine Farbe ist gegen die

des Indigo-diimids bzw. Indigos erhöht, die der Lösung des Acetats ein sehr rotstichiges Violett, das auf Zusatz von Ammoniak bläulichig wird. Durch Alkali wird die Verbindung grün, dann aber unter Entfärbung zersetzt. Das Bis-phenylhydrazon ist als freie Base rot, als Salz grün. Auch das von Grandmougin und Dessoulavy⁵⁾ beschriebene Dianilid entsteht auf diese Weise leicht, und ebenso gelang es sogar durch Umsetzen mit Methylamin, ein Indigo-bis-methylimid zu gewinnen.

Unter den Derivaten des Indigo-diimids, die in der Ketimidogruppe substituiert sind, verdient an dieser Stelle auch das Diacetyl-indigo-diimid hervorgehoben zu werden, wenn es auch nicht wie die eben genannten durch Ersatz der Imidogruppe sondern durch Acetylierung derselben entsteht. Bei der Einwirkung von Essigsäure-anhydrid auf Indigo-diimid konnte man zwei Reaktionsmöglichkeiten in Betracht ziehen, Eintritt der Acetylgruppen in die Ketiminogruppen oder in die Ringiminogruppen. Die erstere Reaktion tritt ein, wie daraus hervorgeht, daß Indigo-bis-acetylimid in seinen gesamten Eigenschaften dem Indigo viel näher steht als dem Diacetyl-indigo. Diese von Liebermann und Dickhuth⁶⁾ dargestellte Verbindung, bei der die Acetylgruppen an Stelle der Kern-Imino-wasserstoffe getreten sind, weist eine starke Verschiebung der Farbe nach Rot hin auf. Dagegen unterscheidet sich die Farbe des Acetylierungsproduktes des Indigo-diimids kaum von derjenigen dieser Verbindung, bzw. derjenigen des Indigblaus, sie ist nur ein wenig rotstichiger. Während Diacetyl-indigo sich beim Erhitzen zersetzt, sublimiert Diacetyl-indigodiimid ähnlich wie Indigo unter Bildung eines roten Dampfes. Durch die Einführung von Acetylgruppen in die Ketimidogruppen des Indigo-diimids wird diese Verbindung demnach gegen hohe Temperatur stabilisiert;

4) W. Madelung, A. 405, 83 [1914].

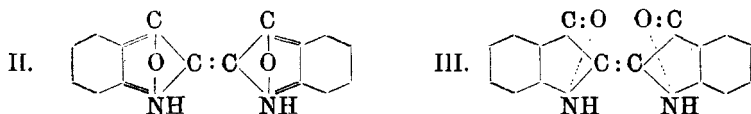
5) loc. cit.

6) B. 24, 4139 [1891].

die freie Verbindung zersetzt sich nämlich beim Erhitzen unter Ammoniak-Abspaltung, ohne zu sublimieren. Wir haben auch versucht, durch Behandlung mit Essigsäure-anhydrid und Acetylchlorid weitere Acetylreste in die Kern-Iminogruppen einzuführen. Dabei trat ein Farbumschlag nach Rot hin ein, doch gelang es nicht, eine kristallisierte Verbindung aus der Lösung zu isolieren.

Theoretisches.

Es liegt nahe, den außerordentlichen Widerstand des Indigos gegen den Angriff der gewöhnlichen Keton-Reagenzien in Verbindung zu bringen mit den Beziehungen zwischen den Iminogruppen und Carbonylgruppen. Die Vermutung, daß solche Beziehungen für die Eigenschaften des Indigos maßgebend sind, ist schon wiederholt ausgesprochen worden. Insbesondere haben sich einerseits M. Claaß⁷⁾, andererseits I. Lifschitz und H. Lourié⁸⁾, von farbentheoretischen Gesichtspunkten ausgehend, für die Annahme solcher Beziehung ausgesprochen.



Die rein farbentheoretische Begründung, die diese Autoren für ihre Indigoformeln (Formel II Claaß, Formel III Lifschitz und Lourié) beibringen, muß nun aber, abgesehen von anderen Unzulänglichkeiten, auf die hier einzugehen zu weit führen würde, schon aus dem Grunde als unzureichend bezeichnet werden, weil sie nur für den Indigo selber anwendbar wäre, nicht aber für seine Derivate, in denen keine unveränderten Carbonylgruppen enthalten sind.

Nun zeigt eine eingehende spektroskopische Untersuchung aller in dieser Abhandlung erwähnten Verbindungen⁹⁾, daß sowohl Imide als Anile, in geringerem Grade auch Hydrazone und Oxime, in ihrem Absorptionstypus vollkommen dem Indigoblau selber gleichen; Verbindungen wie Indigo-dioxim, Indigo-bis-phenylhydrazon und Indigazim stehen in ihrer Absorption dem Indigo immer noch viel näher als der Diacetyl-indigo, in dem die Wasserstoffatome von Ring-Iminogruppen durch Acylreste substituiert sind.

Wenn somit der Nachweis der gleichen Absorption der Imide des Indigos und des Indigos selber der von den genannten Verfassern versuchten farbentheoretischen Begründung von Nebervalenz-Beziehungen zwischen Carbonyl- und Iminogruppen des Indigos den Boden entzieht, so zeigt doch der Vergleich des indifferenten Indigos mit seinen höchst reaktionsfähigen Imiden, daß in der Annahme innigerer Beziehungen zwischen Carbonyl- und Iminogruppen ein richtiger Kern enthalten ist. Diese Beziehungen, die formelmäßig durch Nebervalenz-Bindung ausdrückbar sind, verhindern bzw. erschweren den Angriff der Agenzien, der bei den Imiden des Indigos so leicht erfolgt. Ebenso dürften auch die Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften der nach der üblichen Formulierung ganz analog aufgebauten Verbindung hiermit ihre Deutung finden, nämlich die für eine Verbindung seiner Molekulargröße auffallend schwere Löslichkeit des Indigos im Gegen-

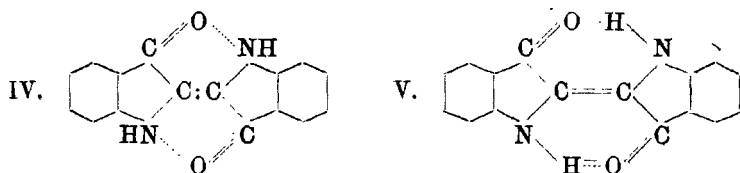
⁷⁾ B. 45, 1015 [1912]; B. 49, 2079 [1916]. ⁸⁾ B. 50, 897 [1917].

⁹⁾ Nähere Angaben hierzu finden sich in der Dissertation von O. Wilhelm: Beiträge zur Frage der Konstitution des Indigos, Freiburg i. Br. 1920.

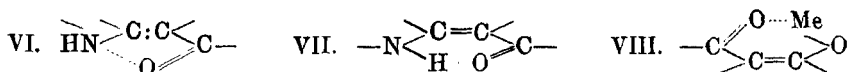
satz zu der Leichtlöslichkeit seiner Imide, die sich z. B. reichlich in Benzol lösen.

Wir möchten nun aber die Beziehungen zwischen Carbonyl- und Iminogruppen nicht in derselben Weise ausdrücken, wie dies Lifschitz und Lourié tun, sondern ziehen eine Formulierung vor, wie sie auch R. Scholl¹⁰⁾, allerdings ohne nähere Begründung, vorgeschlagen hat, in der Nebervalenz-Beziehungen zwischen verschiedenen Ringen angehörenden Carbonyl- und Iminogruppen angenommen werden.

Man würde so einerseits die unwahrscheinliche Annahme der Bildung viergliedriger Ringe vermeiden, andererseits eine Brücke schlagen zu den in ihren Eigenschaften dem Indigo durchaus verwandten Küpenfarbstoffen der Anthrachinon-Reihe, die analog formuliert werden könnten.



Es besteht dann nur die Frage, ob man entsprechend Formel IV solche Nebervalenz-Beziehungen zwischen Sauerstoff- und Stickstoffatomen annehmen soll, was zur Bildung fünfgliedriger Ringe führen würde, oder lieber die von Scholl vorgezogene Formel V wählt, in der Nebervalenz-Beziehungen zwischen den Sauerstoffatomen der Carbonylgruppen und den Wasserstoffatomen der Iminogruppen angenommen werden, die demnach zur Bildung sechsgliedriger Ringe führen würde. Für diese Annahme würde der Umstand sprechen, daß dem am Stickstoff alkylierten Indigo die für das gewöhnliche Indigblau charakteristischen Eigenschaften der Schwerlöslichkeit und chemischen Indifferenz, die für die Annahme stärkerer Nebervalenz-Beziehungen maßgebend waren, durchaus abgehen. Ein weiteres Moment, das für die Beurteilung dieser Frage herangezogen werden könnte, ergibt sich aus folgender Überlegung: Die Atomgruppe, die allen die Iminogruppen enthaltenden Küpenfarbstoffen gemeinsam ist, soweit sie sich für Färbereizwecke geeignet erwiesen haben, ist die Atomgruppe $\text{HN} \cdot \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{O}$, deren Ringschluß zu VI bzw. VII wir als für die große Sta-



bilität dieser Farbstoffe wesentliche Bedingung ansehen. Diese Gruppe $\text{HN} \cdot \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{O}$ dürfte demnach für die technische Brauchbarkeit der Küpenfarbstoffe gerade so wesentlich sein, wie die Gruppe $\text{HO} \cdot \text{C} : \text{C} : \text{C} : \text{O}$ als wichtige, die Stabilität der Oxy-anthrachinone unter den Farbstoffen der

¹⁰⁾ Hr. Prof. R. Scholl hat mich auf diese von ihm herrührende Indigoformel freundlichst aufmerksam gemacht, die in dem 1920 erschienenen Buche von Georgievics: »Die Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution von Farbstoffen« angegeben wird, nachdem ich in einem am 21. Juli 1921 in der Freiburger Chemischen Gesellschaft gehaltenen Vortrag, ohne hiervon etwas zu wissen, den gleichen Gedanken ausgesprochen hatte. Diese Indigoformel wird übrigens schon in den 1918 und 1920 erschienenen Dissertationen meiner Mitarbeiter Haller und Wilhelm benützt.

Alizarin-Reihe bedingenden Gruppe erkannt worden ist. Bei diesen wird die Komplexbildung dann besonders deutlich, wenn der Wasserstoff der Hydroxylgruppe durch Metall ersetzt ist. In den durch Metallbeizen entstehenden Farblacken nimmt man den durch Nebenvalenz-Beziehungen zum Metallatom entstehenden Sechsring VIII an. Es liegt nahe, die Komplexbildung in allen Fällen auf Analogien in der Struktur zurückzuführen, demnach N und O enthaltende Komplexringe als zum gleichen Typus gehörig zu betrachten.

Trotzdem haben wir gegen die Annahme des sechsgliedrigen Komplexringes Bedenken, da sie für die schwefelhaltigen Indigoide vom Typus des Thioindigorots die Möglichkeit ähnlicher Komplexbildung wie beim Indigblau ausschließen würde. Es scheint uns indessen nicht unwahrscheinlich zu sein, daß die ähnlichen Eigenschaften, wie die große Beständigkeit und Schwerlöslichkeit, die das Thioindigorot als dem Indigblau viel näher verwandt erscheinen läßt als dem formell ähnlicheren Oxindigo, ebenfalls auf eine Nebenvalenz-Beziehung des Schwefels zur Carbonylgruppe zurückgeführt werden kann.

Wenn wir uns so vorerst weder für die fünf-, noch für die sechsgliedrige Ringformel voll einsetzen mögen, sondern nur Wert auf die unseeres Erachtens nachweisbaren Beziehungen zwischen Carbonyl- und Imino-Gruppen legen, so möchten wir doch hervorheben, daß die Ableitung der Indigoformel von der *trans*-Form des Dibenzoyl-äthylens uns als die bei weitem wahrscheinlichere zu sein scheint, da diese schon in der letzteren Verbindung stabilere Form durch die Nebenvalenz-Beziehung jeder Carbonylgruppe zu der am entfernteren Benzolring haftenden Iminogruppe im Indigomolekül vollends zur begünstigten werden müßte.

Beschreibung der Versuche.

Indigo-bis-phenylhydrazon.

4.8 g Indigodiimid-acetat werden in 120 g Eisessig eingetragen und der Lösung tropfenweise 20 g Phenylhydrazin zugesetzt. Fast sofort tritt Farbenumschlag in Braunschwarz und dann in Grün ein. Das Reaktionsgemisch wird noch etwa 10 Min. auf dem Wasserbad erhitzt und dann mit Eis gekühlt. Es scheiden sich grüne Krystallbüschel aus, die aus Eisessig umkrystallisiert werden. Die Ausbeute des erhaltenen Acetats des Indigodiphenylhydrazons beträgt etwa 35% d. Th. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 202—204°. Sie ist in heißem Eisessig löslich, in Alkohol, wie auch in anderen Lösungsmitteln tritt Zerfall in Essigsäure und die freie Base ein, wie aus der roten Farbe hervorgeht, die diese bekommt. Im Gegensatz zum Indigodiimid und den übrigen vom Indigo durch Ersatz der Carbonylgruppen abgeleiteten Verbindungen krystallisiert diese Verbindung mit 2 Mol. Essigsäure, statt wie jene mit nur einem.

0.1119 g Sbst.: 0.2795 g \cdot CO₂, 0.0352 g H₂O. — 0.1108 g Sbst.: 15.5 ccm N (28°, 739 mm).
C₂₈H₂₂N₆, 2 C₂H₄O₂. Ber. C 68.33, H 5.33, N 14.94. Gef. C 68.12, H 5.18, N 14.84.

Die freie Base wird aus dem Acetat in der Weise gewonnen, daß die heißgesättigte alkoholische Lösung mit wasserfreiem Kaliumcarbonat versetzt wird. Nach dem Filtrieren scheiden sich bei Eiskühlung rote Nadeln ab. Die Krystalle schmelzen unter Zersetzung bei 219—220°. Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, Benzol, unlöslich in Wasser und Ligroin.

0.1124 g Sbst.: 0.3120 g CO₂, 0.0498 g H₂O. — 0.1075 g Sbst.: 19.1 ccm N (28°, 742 mm).

C₂₈H₂₂N₆. Ber. C 76.00, H 4.97, N 19.03. Gef. C 75.70, H 4.92, N 18.93.

Ein in grünen Nadeln krystallisierendes Monohydrochlorid erhält man aus der Lösung der Base in wenig Salzsäure.

0.0712 g Sbst.: 0.0220 g AgCl.

C₂₈H₂₂N₆, HCl. Ber. Cl 7.42. Gef. C 7.65.

Durch Zusatz von alkohol. Pikrinsäure-Lösung zu einer alkohol. Lösung der Base erhält man grüne Nadeln eines Dipikrats.

0.0856 g Sbst.: 0.1682 g CO₂, 0.0295 g H₂O. — 0.1069 g Sbst.: 18.2 ccm N (24°, 735 mm).

C₂₈H₂₂N₆, 2 C₆H₃O₇N₃. Ber. C 53.33, H 3.11, N 18.07. Gef. C 53.65, H 3.82, N 18.02.

Indigazin.

2 g Indigodiimid-acetat werden in 30 g Eisessig gelöst und Hydrazinhydrat im Überschuß (5 g) zuge tropft. Die Farbe der Lösung schlägt als bald nach Grün um. Zur Vervollständigung der Reaktion wird noch etwa 1/2 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Aus der mit Eis gekühlten Lösung scheiden sich lange Nadeln aus, die dunkelgrüne Oberflächenfarbe zeigen. Für die Analyse wurden sie aus Alkohol unter Zusatz von etwas Eisessig umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt liegt über 300°, doch scheint lange vor dem Schmelzen eine Umwandlung einzutreten. Die Verbindung ist löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig mit roter bis rotvioletter Farbe.

0.1150 g Sbst.: 0.2847 g CO₂, 0.0462 g H₂O. — 0.1132 g Sbst.: 18.6 ccm N (23°, 744 mm).

C₁₆H₁₀N₄, C₂H₄O₂. Ber. C 67.92, H 4.40, N 17.6. Gef. C 67.52, H 4.46, N 18.0.

Wegen ihrer großen Empfindlichkeit gelang es nicht, die Base in freiem Zustande zu erhalten. Zusatz von Ammoniak zur Lösung verursacht Farbenumschlag nach Blau bis Blaugrün. Durch freies Alkali wird die Lösung zunächst grün, dann aber entfärbt. Auch das Acetat des Indigazins ist nicht unzersetzt haltbar. In einem Falle hatten sich die Krystalle bereits nach dem Trocknen über Schwefelsäure in ein braunschwarzes Produkt geringerer Löslichkeit umgewandelt, doch zeigte die Zusammensetzung keine Änderung.

0.0928 g Sbst.: 0.2290 g CO₂, 0.0389 g H₂O. — Gef. C 67.58, H 4.66.

Indigo-dianilid.

0.5 g Indigodiimid-acetat werden mit einer Lösung von 2 g Anilin und 3 g Eisessig in 10 ccm Alkohol auf dem Wasserbad erhitzt, bis die Lösung eine rein blaugrüne Farbe zeigt. Bei Eiskühlung scheiden sich tief blaugrüne Krystalle eines Acetats aus, die aus etwas essigsäure-haltigem Alkohol umkrystallisiert werden.

0.1139 g Sbst.: 12.2 ccm N (28°, 743 mm).

C₂₈H₂₀N₄, C₂H₄O₂. Ber. N 11.87. Gef. N 11.49.

Zur Überführung in die freie Base wird die Lösung in Xylol kurze Zeit mit wasserfreier Soda erwärmt. Aus der Lösung scheiden sich Nadeln mit dunkelvioletterm Oberflächenglanz aus, die aus Aceton umkrystallisiert werden. Die Eigenschaften der Base hinsichtlich Löslichkeit, Salzbildung usw. stimmen mit den von Grandmougin und Dessoulavy¹¹⁾ beschriebenen überein.

0.1100 g Sbst.: 13.4 ccm N (19°, 738 mm).

C₂₈H₂₀N₄. Ber. N 13.59. Gef. N 13.40.

¹¹⁾ loc. cit.

Indigo-dimethylimid.

0.5 g Indigodiimid-acetat wird in einer Lösung von 10 ccm Alkohol auf dem Wasserbad mit einer alkohol. Lösung von Methylamin bzw. einer Mischung von 0.3 g Methylamin-Hydrochlorid, 0.5 g wasserfreiem Natriumacetat und 5 g Eisessig versetzt und etwa $\frac{1}{4}$ Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Beim Abkühlen scheiden sich Krystalle des Acetats aus, die aus wenig Alkohol umkrystallisiert werden. Die Lösung in Alkohol ist rein blau. Der Schmelzpunkt liegt bei 252—254°.

0.0895 g Sbst.: 0.2268 g CO₂, 0.0478 g H₂O. — 0.0814 g Sbst.: 11.6 ccm N (19°, 736 mm).
C₁₈H₁₆N₄·C₂H₄O₂. Ber. C 68.97, H 5.75, N 16.09. Gef. C 69.02, H 5.95, N 15.82.

Zur Darstellung der freien Base wurde die Lösung in wenig Alkohol mit etwas wasserfreier Soda erwärmt. Beim Abkühlen scheiden sich blaue Nadeln aus. Die Verbindung ist in indifferenten organischen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform leicht mit rein blauer, in Eisessig mit violettstichig blauer Farbe löslich.

0.0724 g Sbst.: 13.3 ccm N (26°, 740 mm).
C₁₈H₁₆N₄. Ber. N 19.45. Gef. N 19.74.

Indigo-bis-acetylimid.

0.5 g Indigodiimid-acetat werden mit 5 g Essigsäure-anhydrid $\frac{1}{4}$ Stde. auf dem Wasserbad erhitzt. Die ursprünglich blaue Farbe der Lösung springt über Blaugrün in Rotviolett um. Man vermeide längeres Erhitzen, da sich die Verbindung schließlich unter Braunfärbung zersetzt. Beim Abkühlen scheidet sich das Diacetylderivat aus, das aus Alkohol in dunkelblauen Nadelbüscheln krystallisiert. Die Verbindung schmilzt bei 202°. Sie ist mit rotvioletter Farbe leicht löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Benzol, Eisessig, schwer in Äther. In kalter konz. Schwefelsäure ist die Verbindung mit grüner Farbe löslich, die beim Erhitzen blau wird. Durch Alkalien wird die Verbindung unter Entfärbung zersetzt. Die Verbindung hat nur schwach basische Eigenschaften, da sie zwar noch mit starken anorganischen Säuren Salze bildet, nicht aber mit Essigsäure. Beim trocknen Erhitzen sublimiert die Verbindung unter Bildung eines roten Dampfes.

0.1038 g Sbst.: 0.2649 g CO₂, 0.0465 g H₂O. — 0.0352 g Sbst.: 5.1 ccm N (24.5°, 741 mm).
C₂₀H₁₆O₂N₄. Ber. C 69.75, H 4.64, N 16.28. Gef. C 69.61, H 4.98, N 16.30.

Bei kurzem Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid unter Zusatz von Acetylchlorid tritt vorübergehend hellrote Farbe auf, bevor sich die Verbindung zersetzt. Vielleicht entspricht der roten Farbe die Bildung eines weiter acetylierten Produktes; doch gelang es nicht, ein krystallisiertes Präparat zu erhalten.

Das für die Versuche benötigte Indigo-diimid wurde nach dem von dem einen von uns angegebenen Verfahren¹²⁾ aus Indol über Isonitroso-indol und β -Amino-indol dargestellt.

Nach einer uns seitens der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik freundlichst zugegangenen Mitteilung kann β -Amino-indol auch durch Reduktion von Indolazobenzol mittels Hydrosulfits erhalten werden. Beim Nacharbeiten fanden wir indessen bei diesem Verfahren keinen Vorteil vor dem bereits beschriebenen. Da Indolazobenzol bisher nicht bekannt ist und sich in der Literatur sogar die Angabe findet, daß Indol im Gegensatz zum α -Methyl-indol und α -Phenyl-indol mit aromatischen Diazokörpern nicht

¹²⁾ W. Madelung, A. 405, 79, 93 [1914].

kuppelt¹³⁾, sei hier die von uns benutzte Methode zur Darstellung von Indolazobenzol beschrieben.

Indolazobenzol.

Eine in üblicher Weise aus 5 g Anilin dargestellte Lösung von Phenyl-diazoniumchlorid wird soda-alkalisch gemacht und unter dauernder Kühlung durch Zusatz von Eisstückchen und unter Rühren eine Lösung von 4 g Indol in 50 ccm Methylalkohol tropfenweise hinzugegeben. Die Lösung nimmt allmählich dunkelgelbe Farbe an. Wenn alles Indol zugesetzt ist, läßt man zweckmäßig den Rührer noch 1 Stde. in Tätigkeit und stellt zur Vervollständigung der Reaktion die Lösung bis zum nächsten Tag in den Eisschrank. Die Hauptmenge der entstandenen Azoverbindung ist dann ausgefallen, sie wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisiert. Nach 2-maligem Umkrystallisieren schmelzen die gelbbraunen Krystalle ziemlich scharf bei 133—134°. Die Verbindung ist in den meisten organischen Lösungsmitteln ziemlich leicht löslich, außer in Ligroin, in dem sie sich schwer löst. Praktisch unlöslich ist sie in Wasser, doch zeigt sie in starker Alkalilauge geringe Löslichkeit, anscheinend unter Salzbildung.

0.1065 g Sbst.: 0.2982 g CO₂, 0.0493 g H₂O. — 0.1296 g Sbst.: 22.0 ccm N (20.5°, 741 mm)
C₁₁H₁₁N₃. Ber. C 76.10, H 4.90, N 19.00. Gef. C 76.36, H 5.15, N 19.24.

Für das uns überlassene Indol sprechen wir der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik unsern besten Dank aus.

40. W. Madelung: Ueber Alkyl- und Acylderivate von Indigweiß und Indoxyl.

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

(Eingegangen am 20. August 1923.)

E. Grandmougin glaubt in einer kürzlich erschienenen, zusammen mit P. Seyder ausgeführten Arbeit¹⁾ durch die Methylierung des Indigweiß mittels Dimethylsulfats in alkalischer Lösung, die zu einem Dimethylderivat führt, in dem die Methylgruppen zweifellos nicht am Stickstoff sitzen, die Richtigkeit seiner Auffassung über die Acylierung des Indigweiß bewiesen zu haben. Nach dieser Ansicht, die übrigens zuerst von P. Jacobson²⁾ ausgesprochen worden ist, sollen die primär durch Einwirkung von Säurechloriden oder -anhydriden auf Indigweiß oder Alkalisalze desselben entstehenden O-Acylderivate des Indigweiß erst bei der Oxydation unter Acylwanderung in N-Acylderivate des Indigos übergeführt werden. Die folgende z. T. mit Oskar Haller durchgeführte Arbeit³⁾ zeigt, daß weder für die Alkyl- noch für die Acylderivate die Verhältnisse so einfach liegen. Ins-

¹³⁾ G. Plancher und E. Soncini, G. 32, II 452, 461 [1902].

¹⁾ C. r. 174, 758 [1922].

²⁾ Meyer-Jacobson, Lehrbuch der org. Chemie, 1. u. 2. Aufl 1920, 2. Bd., 3 Tl., S. 306.

³⁾ Die Ausführung der vorliegenden Arbeit liegt z. T. mehrere Jahre zurück, ist aber aus äußeren Gründen noch nicht im einzelnen veröffentlicht worden. Ein Teil der hierher gehörigen experimentellen Ergebnisse, darunter die der von Grandmougin und Seyder untersuchten Methylierung, ist aber bereits vor zwei Jahren, d. h. ein Jahr vor der Publikation Grandmougins in einem auch im Abdruck erschienenen Vortrage kurz mitgeteilt worden: Z. Ang. 34, 486 [1921].