

innerhalb $\frac{1}{2}$ Stde., zugegeben werden, so daß sich keine Salzsäure entwickelt. Die AlCl_3 -Doppelverbindung bildet hier eine harte, braungelbe Schicht. Die Aufarbeitung erfolgt wie beim Acetessigester. Die neutralisierte Lösung muß aber wegen der großen Wasserlöslichkeit des Reaktionsprodukts im Apparat mit Chloroform extrahiert werden. Die nach dem Verdampfen des Lösungsmittels zurückbleibenden derben Prismen werden mit Äther von einer anhaftenden braungelben Verunreinigung befreit und sind dann vollkommen rein. Schmp: 144°.

0.1562 g, 3.590 mg, 3.745 mg Sbst.: 0.3259 g, 7.500 mg, 7.815 mg CO_2 , 0.1016 g, 2.290 mg, 2.420 mg H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 56.69, H 7.09.

Gef. „ 56.90, 56.94, 56.91, „ 7.27, 7.13, 7.24.

Die in Wasser leicht, in organischen Lösungsmitteln wie Äther, Essigester, Petroläther schwer lösliche Substanz zeigt keine Eisenchlorid-Reaktion. Ihr schön kristallisiertes Kupfersalz schmolz bei 216° (Claisen 218°).

Die beiden Formimino-Verbindungen setzen sich, in salzsaurer wäßriger Lösung mit Nitrit zusammengebracht, in der Kälte nicht mit salpetriger Säure um. Auf Zugabe des ersten Tropfens der Nitritlösung wird noch nach längerem Stehen Jod freigemacht, und für eine Kuppelung mit β -Naphthol findet sich nicht die leiseste Andeutung.

Die Untersuchung wird nach verschiedenen Richtungen hin fortgesetzt.

159. Ludwig Sander: Über „Indin“, Isoindigo, „Hydrindin“ und das innere Anhydrid der α, β -Bis-[*o*-amino-phenyl]-äpfelsäure.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Universität Lausanne.]

(Eingegangen am 17. März 1925.)

In einer gemeinschaftlich mit P. Friedländer veröffentlichten Arbeit¹⁾ konnte ich vor einiger Zeit auf die eigentümlichen Veränderungen hinweisen, die Isoindigo bei der Einwirkung von Alkalien erfährt. Gleichzeitig wurde eine elegante Synthese des Isoindigos mitgeteilt, deren Entdecker B. Homolka ist. Daß die aus dieser Synthese hervorgehende Verbindung in der Tat Isoindigo darstellt, konnte ich durch einen Vergleich mit dem nach einer Synthese von Wahl und Bayard²⁾ aus Oxindol und Isatin erhältlichen Farbstoff beweisen. Die komplizierten Produkte der Einwirkung von Alkali auf die beiden Farbstoffe sind in beiden Fällen die gleichen und entstehen bei Innehaltung gleicher Reaktionsbedingungen in gleicher Ausbeute, womit die Identität der Homolkaschen Verbindung mit Isoindigo unzweifelhaft nachgewiesen ist.

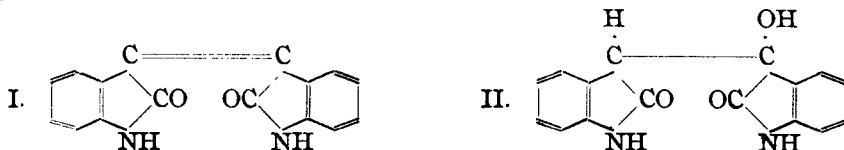
Bei der Durchsicht älterer Arbeiten über Reduktionsprodukte des Isatins stieß ich nun auf eine Arbeit von Laurent³⁾, in der zwei „Indin“ und „Hydrindin“ genannte Verbindungen beschrieben sind, deren Eigenschaften und Bildungsweise den Gedanken nahelegten, daß es sich hier um zwei bereits bekannte Verbindungen handelt, deren Bruttoformeln zwar mit den von Laurent erhaltenen nicht übereinstimmen, was aber bei den damals üblichen primitiven Analysen- und Reinigungsmethoden nicht erstaunlich schien.

¹⁾ B. 57, 648 [1924].

²⁾ C. r. 148, 718.

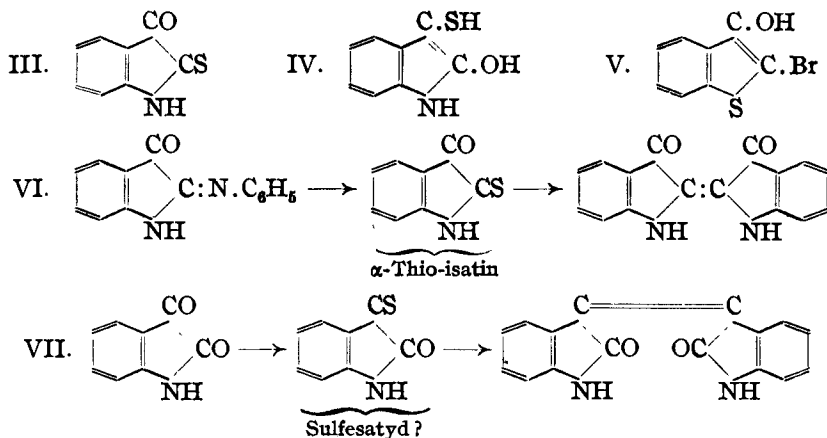
³⁾ J. pr. [1] 25, 430 [1842].

„Indin“ entsteht durch Einwirkung von kalter alkohol. Natronlauge auf eine „Sulfesatyd“ genannte Verbindung, die man ihrerseits durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine kalte alkohol. Lösung von Isatin erhält. „Hydrindin“ gewinnt man aus Indin durch Einwirkung von warmer alkohol. Natronlauge. Ich konnte nun nachweisen, daß „Indin“ mit Isoindigo (I) und „Hydrindin“ mit dem von mir aufgefundenen Dilactam der α, β -Bis-[*o*-amino-phenyl]-äpfelsäure (II) identisch ist (vergl. den experimentellen Teil!). Die beiden „Indin“ und „Hydrindin“ genannten Verbindungen sind demnach aus der Literatur zu streichen.



Bei Versuchen, die „Sulfesatyd“ genannte Verbindung umzukristallisieren, machte ich weiter die Beobachtung, daß dieses Produkt nicht nur durch Einwirkung verdünnter alkohol. Natronlauge, sondern bereits bei längerem Stehen mit kaltem Pyridin oder kurzem Erwärmen mit Pyridin in Isoindigo übergeht.

Es lag nahe, anzunehmen, daß die Reduktion von Isatin zu Isoindigo durch Schwefelnatrium oder durch Schwefelwasserstoff und nachfolgende Behandlung mit Natronlauge ein vollkommenes Analogon der Reduktion von Isatin-anilid zu Indigblau ist; denn in beiden Fällen geht die Reduktion über schwefelhaltige Verbindungen, beim Isatin-anilid über das α -Thio-isatin (III), beim Isatin über das „Sulfesatyd“. War diese Auffassung richtig, so mußte man die Reduktion des Isatins durch Schwefelwasserstoff so formulieren können (VII), daß sie Sandmeyers Schema der Reduktion des Isatin-anilids (VI) entsprach.

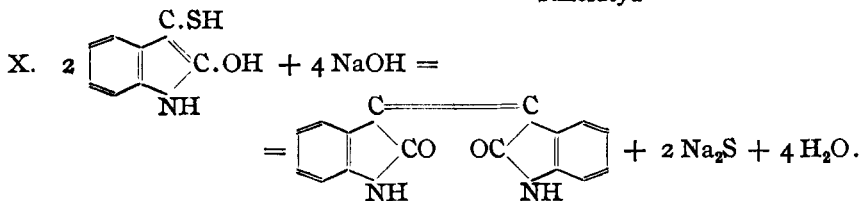
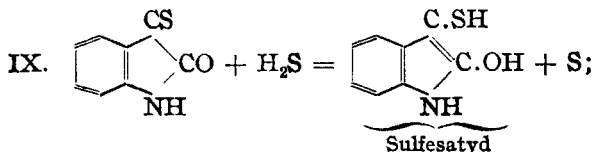
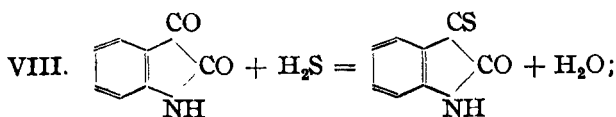


Die Umwandlung des Sulfesatyds in Indin erfolgt aber fast ausschließlich unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff, nicht, wie beim α -Thio-isatin, unter Abspaltung von elementarem Schwefel⁴⁾,

⁴⁾ C. 1902, I 1429.

so daß es sicher ist, daß das sogenannte Sulfesatyd nicht etwa β -Thioisatin ist, sondern ein Reduktionsprodukt des β -Thioisatins. Gestützt wird diese Auffassung dadurch, daß die Bildung des Sulfesatyds aus Isatin und Schwefelwasserstoff unter Abspaltung großer Mengen elementaren Schwefels, also unter Reduktion, vor sich geht. Es ist äußerst wahrscheinlich, daß dem Sulfesatyd die Formel IV zukommt, wonach es als 3-Mercapto-oxindol resp. 3-Thio-dioxindol zu betrachten ist. Diese Formel entspricht in vieler Hinsicht der Konstitutionsformel des Monobrom-oxy-thionaphthens⁵⁾ (V), und wirklich geht auch diese Verbindung unter völlig gleichen Bedingungen, d. h. schon durch Einwirkung äußerst schwacher Basen, wie Natriumacetat oder Pyridin, in der Kälte unter Abspaltung von Bromwasserstoff in den analogen Farbstoff, Thioindigo, über. In guter Übereinstimmung damit stehen auch die von Laurent erhaltenen Analysenzahlen, wenn man berücksichtigt, daß die analysierte Substanz nicht vollständig analysenrein erhalten werden konnte: C_8H_7ONS . Ber. C 58.18, H 4.28, S 19.44. Gef. C 57.95, 57.32, H 3.82, 3.80, S 20.10.

Die Reduktion des Isatins zu Isoindigo nach Laurent wäre demnach folgendermaßen zu formulieren:



Für Formulierung IX spricht weiterhin praktisch die große Reaktionsfähigkeit des „Sulfesatyds“, theoretisch die Umwandlung der konjugierten Doppelbindungen in eine einfache Doppelbindung.

Auch hier zeigt sich wieder, daß im Isatin selbst das β -ständige, im Isatinanilid dagegen das α -ständige Kohlenstoffatom die größere Reaktionsfähigkeit besitzt.

Beschreibung der Versuche.

Indin.

Den Angaben von Laurent⁶⁾ folgend, wurde zunächst das „Sulfesatyd“ durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine konz. alkohol. Isatinlösung dargestellt und das erhaltene Produkt mit kalter alkohol. Natronlauge verrührt. Es ist bemerkenswert, daß die zunächst erhaltene klare,

⁵⁾ M. 29, 371 [1908].

⁶⁾ C. r. 148, 718.

dunkle alkalische Lösung keine Küpe darstellt; denn die Einwirkung von Ferricyankalium bewirkt keine Fällung von Isoindigo.

Das erhaltene Indin wurde aus Nitrobenzol umkrystallisiert und der schon früher beschriebenen⁷⁾ Behandlung mit alkohol. Natronlauge unterworfen. Die hierdurch erhaltenen Reaktionsprodukte waren die gleichen und entstanden in gleicher Ausbeute wie die auf demselben Wege schon früher erhaltenen aus Isoindigo. Krystallform, Farbe und Löslichkeit des Indins sind ferner so vollständig identisch mit denjenigen des Isoindigos, daß eine Nachprüfung der Analysenresultate von Laurent unterbleiben konnte. (Die von Laurent erhaltenen Analysenwerte stimmen auf die Formel $C_{16}H_{12}O_2N_2$, während die Formel des Isoindigos $C_{16}H_{10}O_2N_2$ ist. Wie schon öfters, hat auch hier der bei schwer verbrennlichen Substanzen so häufig zu hoch gefundene Wasserstoffgehalt zur Aufstellung einer unrichtigen Bruttoformel geführt.)

Hydrindin.

Die Verbindung entsteht u. a. aus Indin durch Einwirkung von warmer alkohol. Natronlauge. In gleicher Weise habe ich aus Isoindigo das Dilactam der α , β -Bis-[*o*-amino-phenyl]-äpfelsäure erhalten⁸⁾. Diese Verbindung ist ausgezeichnet durch ihren leichten Übergang in Diacetyl-isoindigo⁹⁾, der seinerseits auch durch direkte Acetylierung von Isoindigo mit Acetylchlorid und Essigsäure-anhydrid gewonnen werden kann¹⁰⁾. Ebenso geht auch Hydrindin bei einigem Kochen mit Essigsäure-anhydrid in Diacetyl-isoindigo über. Die Löslichkeit des Hydrindins in Alkohol, Essigester, Eisessig und andern organischen Lösungsmitteln, seine große Löslichkeit in Alkali und die geringe Löslichkeit in Soda und in Wasser, ferner sein Schmelzpunktsintervall und sein Krystallhabitus stimmen vollständig mit den entsprechenden Eigenschaften des oben erwähnten Dilactams überein. Die Bildungsweise des Hydrindins aus Indin, dessen Identität mit Isoindigo ich oben nachgewiesen habe, ist ferner die gleiche wie diejenige des genannten Dilactams, so daß von einer Analyse abgesehen werden konnte. (Von den drei von Laurent mitgeteilten Analysen stimmt eine mit den von mir erhaltenen Werten ziemlich gut überein. Die Übereinstimmung der beiden andern Analysen hat dann Laurent zur Aufstellung einer Formel $C_{16}H_{13}O_2 \cdot 5N_2$ geführt.)

Durch die Einwirkung alkohol. Alkalien auf Isoindigo entstehen neben „Hydrindin“ noch einige andere komplizierte Substanzen, darunter eine Chinindolin-carbonsäure, deren Konstitution ich seinerzeit klären und beweisen konnte¹¹⁾. Die Bildung dieser Verbindungen ist von Laurent übersehen worden.

Es ist von Interesse, darauf hinzuweisen, daß die Alkalilöslichkeit des Dilactams der α , β -Bis-[*o*-amino-phenyl]-äpfelsäure aus seiner Konstitution hervorgeht; die Verbindung verhält sich in dieser Beziehung genau wie Oxindol, als dessen Derivat sie betrachtet werden kann, und wird wie dieses aus alkalischer Lösung durch Bicarbonat unverändert wieder ausgeschieden. Dieselbe Eigenschaft zeigt auch Hydrindin.

Auf die Analogie des Verhaltens von Isoindigo und Fumarsäure einerseits, wie dem Dilactam der α , β -Bis-[*o*-amino-phenyl]-äpfel-

⁷⁾ B. 57, 651 [1924].

⁸⁾ B. 57, 651 [1924].

⁹⁾ B. 57, 652 [1924].

¹⁰⁾ B. 57, 647 [1924].

¹¹⁾ B. 57, 652 [1924].

säure und Äpfelsäure andererseits ist schon hingewiesen worden¹²⁾ (leichte Aufnahme resp. Abgabe von 1 Mol. Wasser), und so kann an der Konstitution des Dilactams sowie des Hydrindins wohl kein Zweifel mehr geäußert werden.

Als Zwischenprodukt der Bildung des „Hydrindins“ aus „Indin“ wurde von Laurent eine dunkle Anlagerungsverbindung von Kali an Indin beschrieben (von Erdmann und Laurent „indinsaures Kalium“ genannt), deren Entstehung ich ebenfalls schon früher beobachtet habe¹²⁾. Es handelt sich hier wohl zweifellos um eine lockere Komplexverbindung, die den von K. Kunz am Indigblau und Thioindigo beobachteten¹³⁾ analog ist.

Sulfesatyd.

Bildung und Eigenschaften dieser Verbindung sind von Laurent bereits eingehend beschrieben; ich fand seine Angaben durch meine eigenen Untersuchungen bestätigt.

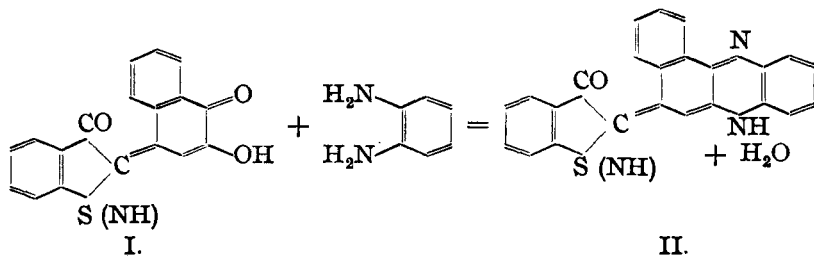
160. Ludwig Sander: Über indigoide Farbstoffe.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Universität Lausanne.]

(Eingegangen am 17. März 1925.)

In der Erforschung des wichtigen Gebiets der naphthalin-indigoide und naphthalin-indolignoiden Farbstoffe ist man noch nicht im entferntesten bis an die Grenze wissenschaftlicher und technischer Auswertungsmöglichkeiten gelangt. Es schien daher von Interesse, das darüber vorhandene Material nach verschiedenen Richtungen hin zu vermehren.

Im Verlauf der unten beschriebenen Versuche konnten die ersten und einfachsten Vertreter einer interessanten neuen Klasse von Farbstoffen durch Umsatz von 2-[Thionaphthen]-1) resp. 2-[Indol]-1'-[3-oxy-naphthalin]-indolignon²⁾ mit *o*-Phenylendiamin erhalten werden:



Sie können sowohl als Azine wie als Indigoide aufgefaßt werden und bilden somit die verbindende Brücke zwischen diesen beiden Farbstoffklassen.

Die beiden erhaltenen Verbindungen sind, wie erwartet, basischer Natur und bilden recht beständige Salze mit Mineralsäuren, die tiefer farbig sind als die Farbstoffbasen. Auffallend ist ihre orangegelbe, also sehr helle Farbe; denn die als Ausgangsprodukte verwendeten Farbstoffe sind violett, und andere indigoide Farbstoffe, die sich von den Ausgangsprodukten durch

¹²⁾ Dissertat. Ludwig Sander, Techn. Hochschule Darmstadt, Dezember 1923.

¹³⁾ B. 56, 2027 [1923].

1) F. Sachs und L. Öholm, B. 47, 955 [1914]. 2) M. 30, 274 [1909].