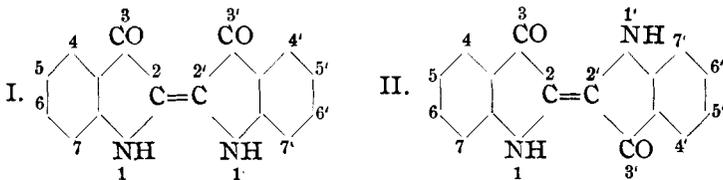


**284. Theodor Posner: Beiträge zur Kenntnis der Indigo-Gruppe, VI.: Über die Einwirkung von Säurechloriden auf Indigo und Indigo-Derivate, sowie über die Raumformel des Indigos<sup>1)</sup>.**

(Eingegangen am 1. Juni 1926.)

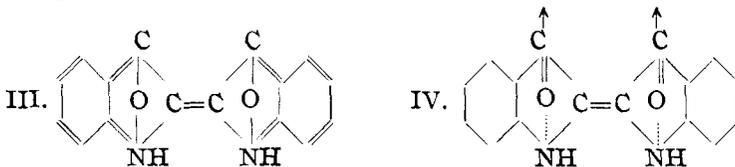
Obwohl über die Einwirkung von Acetylchlorid und Benzoylchlorid auf Indigo und Indigo-Derivate zahlreiche Veröffentlichungen vorliegen, erschien mir doch ein erneutes Studium der dabei entstehenden Verbindungen von zwei Gesichtspunkten aus von Interesse. Einmal ist die Konstitution des unter dem Namen: Indigogelb 3 G Ciba bekannten gelben Küpenfarbstoffs noch nicht sicher bestimmt. Über diese Frage werde ich in der auf S. 1827 dieses Heftes folgenden Abhandlung einige vorläufige Beobachtungen mitteilen.

Hiermit in einem gewissen Zusammenhange stand aber die mich zunächst interessierende Frage nach der räumlichen Konfiguration des Indigos. Da die von A. v. Baeyer aufgestellte Indigo-Formel in allen wesentlichen Punkten als bewiesen gelten muß, sollte man erwarten, daß der Indigo in zwei räumlich verschiedenen Modifikationen, einer *cis*-Form (I) und einer *trans*-Form (II) existieren könnte. Da es aber bisher noch nie



gelungen ist, neben dem bekannten Indigoblau eine stereoisomere Form darzustellen, so erhebt sich die zweite Frage, ob eben dieses bekannte Indigoblau der *cis*- oder *trans*-Formel entspricht. Über diese Frage ist schon ziemlich viel geschrieben worden.

Nun kommen aber verschiedene Autoren zu direkt gegensätzlichen Schlußfolgerungen bezüglich der Raumformel des Indigos, und ich versuchte, zunächst auf spektrographischem Wege unter Heranziehung verschiedener Indigo-Derivate zu einer Beantwortung der Frage zu gelangen. Zu diesem Zweck untersuchte ich in Gemeinschaft mit Stockenschneider<sup>2)</sup> die Absorptions-Spektren einer Reihe von Indigo-Abkömmlingen.



Während Friedländer<sup>3)</sup> für die Erklärung der Farbigkeit des Indigos die in der Baeyerschen Formel vorhandene chromophore Gruppe O:C:Ċ:C:C:O heranzieht, kommt Claasz<sup>4)</sup> als erster zu einer Modifi-

<sup>1)</sup> V. Abhandlung: Posner und Wallis, B. 57, 1673 [1924].

<sup>2)</sup> Willibald Stockenschneider, Inaug.-Dissertat., Greifswald 1924.

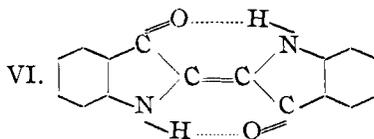
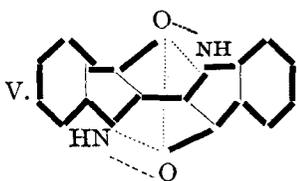
<sup>3)</sup> Friedländer, M. 29, 359 [1908].

<sup>4)</sup> Claasz, B. 45, 1015 [1912], 49, 2079 [1916].

zierung dieser Formel, indem er das Vorhandensein einer stärker wirkenden chromophoren Gruppe fordert. Diese erblickt er in der orthochinoiden Konstitution im Sinne einer betain-artigen Formel III. Diese Formel fechten Lifschitz und Lourié<sup>5)</sup> an und ersetzen sie durch die Formel IV einer intramolekular halochromen Verbindung, weil sich das Indigo-Spektrum wesentlich von dem sonstiger chinoider Farbstoffe unterscheidet.

Während diese Autoren die Konstitution des Indigos lediglich vom farbtheoretischen Standpunkt aus betrachten und auf die Frage der *cis-trans*-Isomerie nicht eingehen, behandeln Falk und Nelson<sup>6)</sup> gerade diese Frage in einer älteren Arbeit, der sie die unveränderte Baeyersche Formel zugrunde legen. Aus anderen derartigen Fällen ergibt sich, daß bei Verbindungen mit einer Äthylen-Bindung die *cis*-Form tiefer gefärbt ist als die *trans*-Form. Sie schließen daraus, daß der bekannte Indigo die *cis*-Struktur (I) besitzt, daß sich aber der von Liebermann und Dickhuth<sup>7)</sup> beschriebene rote Diacetyl-indigo von der *trans*-Form ableitet, und daß auch der noch unbekannte *trans*-Indigo rot sein muß, da ein Ersatz von H durch Acetyl im allgemeinen keine wesentliche Farbänderung bewirkt.

Zu einer neuartigen Lösung des Problems kommt Robinson<sup>8)</sup> unter Zugrundelegung der Thieleschen Anschauungen über Partialvalenzen. Die von ihm aufgestellte Formel V, in der punktierte Linien Nebenvalenz-



Bindungen, schwache Linien einfache Bindungen und starke Linien durch Nebenvalenz verstärkte einfache Bindungen darstellen, erklärt die intensive Farbigekeit durch Nebenvalenz-Betätigung, welche letztere gleichzeitig für die geringe Basizität der NH-Gruppen und für den chinoiden Charakter des Indigos bei der Reduktion und gegen Keton-Reagenzien verantwortlich ist. Das Fehlen der Äthylen-Doppelbindung und die Stabilisierung einer bestimmten räumlichen Gruppierung durch die Nebenvalenz-Beziehungen zwischen O und NH machen es verständlich, daß keine *cis-trans*-Isomerie vorhanden ist. Die geringe Farbigekeit des Dehydro-indigos wird durch dessen ausgesprochene Basizität und die dadurch verstärkte Bindung zwischen N und O erklärt. „Die andere mögliche Ursache für die Verringerung der Farbintensität beim Indigo ist“, wie Robinson wörtlich fortführt, „Schwächung der basischen Funktion des Stickstoffatoms, und dies zeigt sich beim Dibenzoyl-indigo, welcher gelb ist; hier wird der nicht für die Ringbildung beanspruchte Teil der latenten Valenz des Stickstoffatoms durch die angebundene CO-Gruppe absorbiert.“

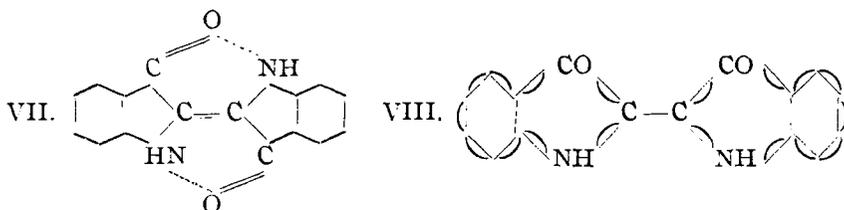
<sup>5)</sup> Lifschitz und Lourié, B. 50, 897 [1917].

<sup>6)</sup> Falk und Nelson, Am. Soc. 29, 1739; C. 1908, I 647.

<sup>7)</sup> Liebermann und Dickhuth, B. 24, 4130 [1891].

<sup>8)</sup> Robinson, Journ. Soc. Dyers Colourists 37, 77; C. 1921, I 902.

Zu ähnlichen Anschauungen kommen etwa gleichzeitig Scholl<sup>9)</sup>, der die Formel VI bevorzugt, und Madelung und Wilhelmi<sup>10)</sup>, die mehr zu Formel VII hinneigen.



Diese Forscher behalten die Äthylen-Bindung der Baeyerschen Formel bei, begründen aber die Stabilisierung der *trans*-Form und die Reaktions-trägheit des Indigos übereinstimmend mit Robinson. Ein Gegensatz zu der Auffassung des letzteren liegt aber darin, daß Madelung und Wilhelmi ausdrücklich auf eine farbentheoretische Begründung der Nebenvalenz-Beziehungen verzichten.

Ausgehend von einer Elektronen-Formel, kommt King<sup>11)</sup> zur Formel VIII, die von dem farbentheoretischen Standpunkt ganz absieht, aber die Beständigkeit des Indigos durch Nebenvalenz-Bindungen und das Fehlen der *cis-trans*-Isomerie durch Fortfall der Äthylen-Bindung erklären soll. Gegen diese Formel, die mit einwertigem Sauerstoff und vierwertigem Stickstoff operiert, wendet sich mit Recht Lowry<sup>12)</sup>, der dann die Formel VI vorschlägt, merkwürdigerweise ohne Scholl oder Madelung zu nennen, obwohl ihm deren Urheberschaft bekannt sein mußte, da King diese Forscher zitiert.

Wenn man mit Falk und Nelson<sup>6)</sup> voraussetzt, daß Indigo und seine Derivate verschiedene Absorptions-Spektren zeigen müssen, je nachdem sie zur *cis*- oder zur *trans*-Reihe gehören, so konnte man auf folgendem Wege zu einer Aufklärung der Konfiguration des gewöhnlichen Indigos kommen: Es existieren drei Derivate des Indigos, die man mit voller Sicherheit als zur *trans*-Reihe gehörig ansprechen kann. Es sind dies der sogenannte Indigo-malonester, der Indigo-phenylessigester (IX) und das Lackrot Ciba B, deren Konstitution ich in Gemeinschaft mit Pyl<sup>13)</sup> und Kemper<sup>14)</sup> aufgeklärt habe. Wie die spektrographischen Aufnahmen von Stockenschneider<sup>2)</sup> zeigen, sind die Absorptions-Maxima dieser Stoffe gegenüber dem Indigo hypsochrom verschoben, aber die Absorptions-Kurven sind in ihrem ganzen Verlauf der des Indigos so vollkommen analog, daß man an der Zugehörigkeit des gewöhnlichen Indigos zur *trans*-Reihe nicht zweifeln kann, wenn man überhaupt eine geometrische Isomerie als möglich ansieht. Die Annahme von Falk und Nelson<sup>6)</sup>, daß der Indigo der *cis*-Reihe angehört, läßt sich also nicht aufrechterhalten, und zwar um so weniger, als auch der rote *N,N'*-Diacetyl-indigo von Liebermann

<sup>9)</sup> Scholl, B. **57**, 237 (Fußnote) [1924].

<sup>10)</sup> Madelung und Wilhelmi, B. **57**, 237 [1924]; Z. Ang. **34**, 487 [1921].

<sup>11)</sup> King, Chemistry and Industry **44**, 135; C. **1925**, I 1729.

<sup>12)</sup> Lowry, Chemistry and Industry **44**, 230; C. **1925**, I 1729.

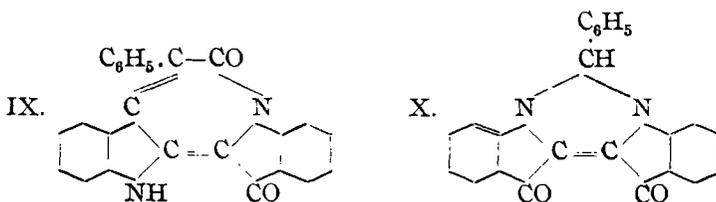
<sup>13)</sup> Posner und Pyl, B. **56**, 31 [1923].

<sup>14)</sup> Posner und Kemper, B. **57**, 1311 [1924].

und Dickhuth<sup>7)</sup> offenbar derselben Reihe angehört wie der Indigo. Sein Absorptions-Maximum ist zwar gegen das des Indigos hypsochrom verschoben, aber das ganze Kurvenbild ist dem des Indigos mindestens ebenso ähnlich wie das des *N,N'*-Diäthyl-indigos von Baeyer<sup>15)</sup>, dessen Absorptions-Maximum gegenüber dem des Indigos bathochrom verschoben ist.

Die Feststellung der *trans*-Konfiguration für den Indigo kann als eine gewisse Bestätigung der Anschauungen von Robinson, Scholl und Madelung (V–VII) gelten. Wenn nun diese Formeln erklären, daß der Indigo selbst nur in der *trans*-Form existieren kann, so erschien es immerhin möglich, die *cis*-Form bei gewissen Derivaten des Indigos zu realisieren. Hierfür kamen solche Derivate in Betracht, bei denen die Stabilisierung der *trans*-Form durch Nebervalenz-Bindung zwischen CO und NH fortfiel. Dies konnte man in erster Linie erwarten, wenn die Valenzkräfte des Stickstoffs durch Substitution des Wasserstoffs stärker beansprucht wurden, also z. B. bei den *N,N'*-Diacyl-Derivaten des Indigos.

Nun finden sich in der Literatur einige Angaben, die in dieser Hinsicht einen Fingerzeig zu geben schienen. Es sind nämlich einige Stoffe bekannt, die in relativ einfacher Weise aus Indigo entstehen, aber als hellgelb oder orange gelb beschrieben werden. Hier ist die Farbverschiebung gegenüber dem Indigo so beträchtlich, daß die Zugehörigkeit zu einer raumisomeren Reihe möglich erschien. Über einen „gelben Dibenzoyl-indigo“, den Robinson<sup>8)</sup> (s. oben) erwähnt, konnte ich allerdings in der Literatur keinerlei Angaben finden, wohl aber beschreiben Vorländer und v. Pfeiffer<sup>16)</sup> einen Dibenzoyl-*o*-tolyindigo als einen gelben krystallinen Stoff, und unsere spektrographische Untersuchung<sup>2)</sup> dieser Verbindung schien unsere Erwartungen zu bestätigen, denn das Absorptions-Spektrum dieses Stoffes zeigt gegenüber dem des *o*-Tolyindigos nicht nur eine einfache Verschiebung, sondern einen durchaus abweichenden Kurvenverlauf.



Diese Beobachtungen erschienen mir namentlich deshalb beachtenswert, weil der schon eingangs erwähnte, wichtige gelbe Küpenfarbstoff Indigo-gelb 3 G Ciba<sup>17)</sup>, der aus Indigo und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Kupferpulver entsteht, eine ganz ähnlich verlaufende Absorptions-Kurve<sup>2)</sup> aufweist. Dieser Farbstoff hatte für uns ein besonderes Interesse. War nämlich die ihm von seinem Entdecker Engi<sup>18)</sup> zuerteilte Konstitutionsformel X richtig, so war er zur Zeit des Beginns unserer Untersuchung der einzige<sup>19)</sup> Stoff, der mit Bestimmtheit als Derivat des unbekanntes *cis*-Indigos anzusprechen war. Die Ähnlichkeit der Absorptions-Kurven hätte

<sup>15)</sup> v. Baeyer, B. 16, 2201 [1883].

<sup>16)</sup> Vorländer und v. Pfeiffer, B. 52, 329 [1919].

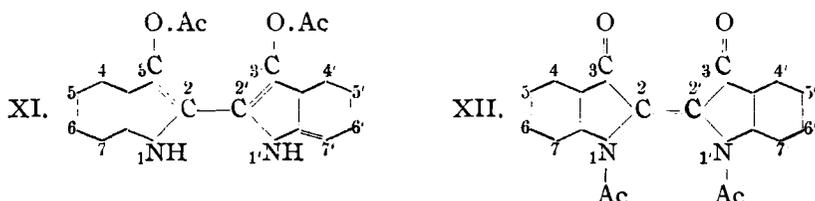
<sup>17)</sup> D. R. P. 259145; C. 1913, I 1743. <sup>18)</sup> Engi, Z. Ang. 27, 144 [1914].

<sup>19)</sup> Oxalyl-indigo (Friedländer und Sander, B. 57, 648 [1924]), und Indigo-azin (Madelung und Wilhelmi, B. 57, 234 [1924]) werden zurzeit noch untersucht.

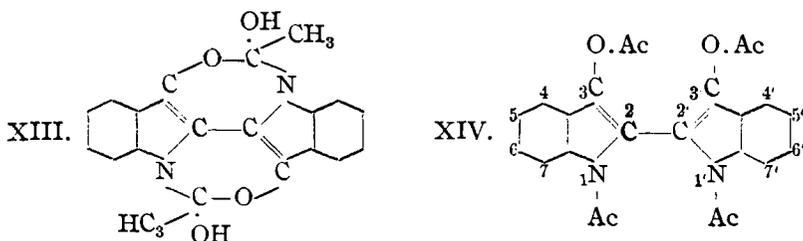
dann für die Konfiguration der eben erwähnten Derivate des *o*-Tolyindigos eine gewisse Beweiskraft gehabt.

Da nun die Richtigkeit der Englischen Formel für das Indigogelb 3 G Ciba gewissen Zweifeln begegnete, wandte ich mich der Untersuchung dieses Stoffes zu. Wie nun meine in der folgenden Abhandlung mitgeteilten vorläufigen Beobachtungen zeigen, ist die Englische Formel sicher irrtümlich, und das Indigogelb 3 G Ciba kann überhaupt nicht mehr als Indigo-Derivat aufgefaßt werden, sondern leitet sich vom Anthrachinon ab.

Dadurch fiel die zunächst in Betracht gezogene Erklärung für die ganz aus dem gewöhnlichen Rahmen fallenden Absorptions-Spektren der beiden genannten *o*-Tolyindigo-Derivate fort, und ich unterzog auch diese Stoffe einer erneuten Untersuchung. Das Ergebnis war überraschend, denn es zeigte, daß der Dibenzoyl-*o*-tolyindigo sowie der Diacetyl-*o*-tolyindigo ihre Namen zu Unrecht tragen und ganz anders zusammengesetzt sind.



Ich unterzog nämlich nun die Einwirkung von Säurechloriden auf Indigo und einige Indigo-Derivate einer etwas breiteren Untersuchung, deren zum Teil nicht uninteressanten Ergebnisse ich in der vorliegenden Arbeit mitteilen möchte.



Bei den Acetyl-Derivaten des Indigos ergab die Nachprüfung nichts Neues. Wenn man die Hydrosulfit-Küpe mit Essigsäure-anhydrid schüttelt, entsteht  $\alpha$ -Diacetyl-indigweiß (XI)<sup>20)</sup>. Wenn man dagegen Indigo direkt mit Essigsäure-anhydrid und Acetylchlorid behandelt, so entsteht der rote Diacetyl-indigo<sup>7)</sup>, von dessen Absorptions-Spektrum schon oben die Rede war. In dieser Verbindung stehen, wie Vorländer und v. Pfeiffer<sup>16)</sup> bewiesen haben, die Acetylgruppen, entsprechend der Formel XII, am Stickstoff. Dieser selbe Diacetyl-indigo entsteht aber auch aus dem *O*-Diacetyl-indigweiß durch Oxydation mit nitrosen Gasen<sup>7)</sup>. Man muß also mit Grandmougin<sup>21)</sup> annehmen, daß bei der Oxydation eine Wanderung der Acylgruppen vom O zum N stattfindet. Zur Erklärung dieser Wanderung hat Madelung<sup>22)</sup> für das sogenannte *O*-Diacetyl-indig-

<sup>20)</sup> Vorländer und Drescher, B. **34**, 1854 [1901].

<sup>21)</sup> Grandmougin, C. r. **174**, 758; C. **1922**, III 372.

<sup>22)</sup> Madelung, Z. Ang. **34**, 486 [1921]; B. **57**, 246 [1924].

weiß eine Formel XIII vorgeschlagen, nach der die Acyl-Reste sowohl am O als auch am N haften. So zweckmäßig diese Formel auch in mancher Hinsicht ist, so wird man meiner Ansicht nach doch zu ihrer Ablehnung kommen müssen, wie ich schon in Gemeinschaft mit Wallis<sup>23)</sup> ausgeführt habe. Wenn man *N,N'*-Diacetyl-indigo mit Essigsäure-anhydrid, Natriumacetat und Zinkstaub behandelt<sup>7)</sup>, oder wenn man *O*-Diacetyl-indigweiß mit Anhydrid und Natriumacetat kocht<sup>20)</sup>, so erhält man das gleiche Tetraacetyl-indigweiß (XIV). Merkwürdigerweise entsteht letztere Verbindung auch beim Kochen von Indigo mit Essigsäure-anhydrid unter Zusatz einiger Tropfen konz. Schwefelsäure.

Über die Benzoyl-Derivate des Indigos finden sich in der Literatur recht widersprechende Angaben, aus denen hervorgeht, daß ein dem roten *N'*-Diacetyl-indigo entsprechender Benzoyl-indigo nicht sicher bekannt ist. Abgesehen von dem sonst nirgends auffindbaren „gelben Dibenzoyl-indigo“ von Robinson<sup>8)</sup>, erwähnt Schwartz<sup>24)</sup> Dibenzoyl-indigo als braune, amorphe Masse, während Liebermann und Dickhuth<sup>7)</sup> aus Indigo mit Benzoessäure-anhydrid und -chlorid eine rote Lösung erhielten. Auch Grandmougin<sup>21)</sup> spricht von einem roten Dibenzoyl-indigo, ohne aber irgend etwas Näheres anzugeben. Vorländer und Drescher<sup>20)</sup> geben an, daß bei der Einwirkung von nitrosen Gasen auf Dibenzoyl-indigweiß in Eisessig „braunrote Krystalle (Dibenzoyl-indigo?)“ entstehen. Letztere Angabe ist an sich richtig. Bei sehr vorsichtigem Arbeiten kann man Dibenzoyl-indigo so erhalten, doch wird derselbe von den nitrosen Gasen außerordentlich leicht weiter verwandelt, worüber ich an anderer Stelle berichten werde. Den reinen Dibenzoyl-indigo hat aber noch keiner der früheren Autoren in Händen gehabt. Er läßt sich bequem durch direktes Kochen von Indigo mit Benzoylchlorid in Pyridin erhalten und bildet prachtvolle, dunkelviolette Krystalle. Daß hier *N,N'*-Dibenzoyl-indigo (XII) vorliegt, kann nach dem vollkommen indigo-ähnlichen Absorptions-Spektrum nicht zweifelhaft sein. Daß bei stundenlangem Kochen von Indigo mit Benzoylchlorid in Pyridin Tetrabenzoyl-indigweiß (XIV) entsteht, hat schon Heller<sup>25)</sup> beobachtet, doch hat dieser das zuerst gebildete Produkt übersehen. Auch *p*-Nitro-benzoylchlorid reagiert mit Indigo in Pyridin völlig analog. Das *O*-Dibenzoyl-indigweiß (XI) wird natürlich durch Benzoylierung in der Küpe erhalten. Diese Reaktion läßt sich mit *p*-Nitro-benzoylchlorid nicht durchführen, weil letzteres die Küpe sofort unter Abscheidung von Indigo oxydiert.

An dieser Stelle müssen noch einige kompliziertere Stoffe erwähnt werden, die auch aus Indigo und Benzoylchlorid zu gewinnen sind. Die Untersuchung dieser Stoffe wurde von mir ebenfalls in Angriff genommen, ist aber noch nicht beendet, so daß in den vorliegenden Arbeiten nur ein paar vorläufige Mitteilungen gemacht werden können. Beim Kochen mit Benzoylchlorid in Nitro-benzol bei Gegenwart von Kupferpulver entsteht das schon erwähnte Indigogelb 3 G Ciba<sup>17)</sup>, über das in der folgenden Arbeit einiges berichtet wird. Erhitzt man aber Indigo mit Benzoylchlorid, ohne jeglichen Zusatz, so entsteht, wie Dessoulavy<sup>26)</sup> ge-

<sup>23)</sup> Posner und Wallis, B. 57, 1677 [1924].

<sup>24)</sup> Schwartz, J. 1863, 557.    <sup>25)</sup> Heller, B. 36, 2764 [1903].

<sup>26)</sup> Dessoulavy, Dissertat., Neuchâtel 1909, Anhang S. 66.

funden hat, ein farbloser, chlor-haltiger Körper, der namentlich dadurch interessant ist, daß er sich unter Abspaltung von Benzoylchlorid in einen gelben Küpenfarbstoff<sup>27)</sup> verwandeln läßt. Der farblose, chlor-haltige Stoff, der im Folgenden der Einfachheit halber kurz als „Dessoulavy-Körper“ bezeichnet werden soll, hat nach einer Angabe von Grandmougin<sup>28)</sup> die Zusammensetzung  $C_{30}H_{19}O_3N_2Cl$ . Nach unseren, mit besonderer Sorgfalt ausgeführten Analysen ist aber die Zusammensetzung  $C_{30}H_{17}O_3N_2Cl$  mindestens ebenso wahrscheinlich. Jedenfalls haben bei seiner Bildung 2 Mol. Benzoylchlorid auf 1 Mol. Indigo reagiert. Von den beiden so beteiligten Cl-Atomen ist aber nur eines im Produkt vorhanden. Beim Erhitzen für sich oder beim Behandeln mit kalter konz. Schwefelsäure verliert der Dessoulavy-Körper 1 Mol. Benzoylchlorid. Trotzdem stellt er nicht etwa ein loses Additionsprodukt dar, sondern ist gegen siedendes Anilin, Dimethylanilin oder Pyridin sehr beständig. Durch alkohol. Natronlauge läßt er sich verändern, doch ist diese Reaktion noch nicht genau untersucht. Merkwürdigerweise scheint durch eine schwach-prozentige Lösung von Natriumäthylat in Alkohol das Cl glatt gegen  $OC_2H_5$  ausgetauscht zu werden. Der aus dem Dessoulavy-Körper entstehende gelbe Küpenfarbstoff, dessen Küpe orangegelb gefärbt ist, lagert sich beim Erhitzen in Xylol um und gibt dann eine blauviolette Küpe<sup>29)</sup>. Er entsteht anscheinend auch aus dem ebengenannten Äthoxyprodukt, und zwar unter Abspaltung von Benzoesäure-äthylester. Nach Grandmougin hat dieser gelbe Farbstoff dieselbe Zusammensetzung  $C_{23}H_{14}O_2N_2$ , die auch Engi<sup>18)</sup> für das Indigogelb 3 G Ciba annimmt, ist aber mit ihm, wie wir noch besonders nachgewiesen haben, nicht identisch. Nach unseren Analysen muß für ihn auch die Formel  $C_{23}H_{12}O_2N_2$  in Betracht gezogen werden. Diese gelben Küpenfarbstoffe werden zur Zeit eingehender untersucht.

Das Studium der Acetyl-Derivate des *o*-Tolylindigos (7,7'-Dimethyl-indigos, vergl. Formel I) zeigte überraschenderweise, daß letzterer wesentlich anders reagiert als der einfache Indigo. Zwar bei der Acetylierung in der Küpe entsteht auch hier ein farbloses *O*-Diacetyl-*o*-tolylindigweiß (XI); dieses läßt sich aber im Gegensatz zum Indigweiß-Derivat auf keine Weise weiter acetylieren. Dem Eintritt von Acetylgruppen in die NH-Gruppen setzt sich also ein starker Widerstand entgegen. Dem entspricht unser Befund, daß, entgegen den Angaben von Vorländer und v. Pfeiffer<sup>16)</sup>, bei der Einwirkung von nitrosen Gasen auf das *O*-Diacetyl-*o*-tolylindigweiß nicht *N*-Diacetyl-*o*-tolylindigo entsteht, der von den genannten Autoren als in orangegelben Täfelchen krystallisierend beschrieben wird. Daß das spektroskopische Verhalten dieses Stoffes gegen eine solche Auffassung spricht, ist schon oben gesagt worden. Wir haben daher dieses Produkt genau nach den Angaben der beiden Forscher dargestellt und fanden auch bezüglich der physikalischen Eigenschaften die Angaben bestätigt. Wir beobachteten aber, daß sich das gelbe Pulver am Licht dunkelviolett färbte. Als wir dieser Erscheinung nachgingen, fanden wir, daß bei dieser Umwandlung allmählich Essigsäure und nitrose Gase abgegeben werden. Schon hier-

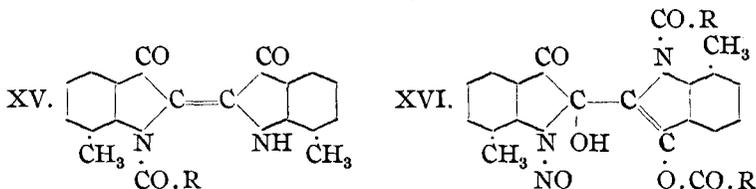
<sup>27)</sup> D. R. P. 247154; C. 1912, II 76; D. R. P. 254567 und 254734; C. 1913, I 200 und 358.

<sup>28)</sup> Grandmougin, Handbuch der Farbenchemie von Georgievics, 5. Aufl. [1922], S. 394.

<sup>29)</sup> D. R. P. 247154; C. 1912, II 76.

nach konnte kein Diacetyl-*o*-tolyindigo vorliegen, und als wir das gelbe Produkt analysierten, fanden wir, daß es nicht die Zusammensetzung  $C_{22}H_{18}O_4N_2$  des Diacetyl-tolyindigos, sondern diese +  $HNO_2$ , also  $C_{22}H_{19}O_6N_3$  besitzt. Der Irrtum Vorländers und v. Pfeiffers erklärt sich daraus, daß diese Forscher keine N-Bestimmung ausgeführt haben, und daß sie andererseits infolge der Abspaltung von nitrosen Gasen zu hohe Werte für C und für Acetyl erhielten. Wir halten die Verbindung  $C_{22}H_{19}O_6N_3$ , die zusammen mit anderen Nitroso-Derivaten nächst dem näher beschrieben werden wird, für ein *N*-Nitroso-*N'*-acetyl-oxy-dihydro-*o*-tolyindigo-monoenol-acetat (XVI). Der *N*-Diacetyl-*o*-tolyindigo ist also aus der Literatur zu streichen und ist auch anscheinend gar nicht existenzfähig. Das violette Belichtungsprodukt dürfte nach unseren Erfahrungen bei den Benzoyl-Derivaten *N*-Monoacetyl-*o*-tolyindigo sein; es ließ sich aber so nicht in reiner Form isolieren, weil bei der Belichtung immer nur eine äußerst dünne Oberflächenschicht beeinflußt wird und eine Trennung von den unveränderten Anteilen nicht möglich war. Seine Darstellung gelingt durch direkte Acetylierung. Ohne Erfolg waren auch zahlreiche Versuche, durch sehr kurze Einwirkung nitrosen Gase auf das *O*-Diacetyl-*o*-tolyindigweiß eine *N*-Acetyl-Verbindung zu erhalten.

Diese Befunde wurden bestätigt bei der Untersuchung der Benzoyl-Derivate des *o*-Tolyindigos. In der Küpe erhält man nach der Schotten-Baumannschen Methode auch hier *O*-Dibenzoyl-*o*-tolyindigweiß (XI). Im Gegensatz zum gewöhnlichen Indigo gibt aber der *o*-Tolyindigo beim Kochen mit Pyridin und Benzoylchlorid kein *N,N'*-Dibenzoyl-Derivat, sondern *N*-Monobenzoyl-*o*-tolyindigo.



Daß hier wirklich ein Körper von der Konstitution XV vorliegt, wird dadurch ziemlich sichergestellt, daß das Absorptions-Spektrum<sup>29)</sup> dem des *o*-Tolyindigos vollkommen analog ist, nur hat der Eintritt eines Säure-Restes wie stets eine hypsochrome Verschiebung der Bande bewirkt. Daß der *o*-Tolyindigo trotz seiner Symmetrie nur einseitig reagiert haben soll, entspricht der Tatsache, daß ja auch der Indigo auf dem üblichen Wege nur ein Monoxim<sup>30)</sup> liefert. Auch bei längerem Kochen des *o*-Tolyindigos mit Benzoylchlorid und Pyridin konnten keine höheren Benzoyl-Derivate erhalten werden. Auch das vorher genannte *O*-Dibenzoyl-*o*-tolyindigweiß ließ sich auf keine Weise weiter acylieren. Wir versuchten nun, den von Vorländer und v. Pfeiffer<sup>16)</sup> beschriebenen gelben *N*-Dibenzoyl-*o*-tolyindigo nach der Vorschrift dieser Forscher durch Oxydation des *O*-Dibenzoyl-*o*-tolyindigweiß mit nitrosen Gasen darzustellen, und erhielten auch ein Produkt von den angegebenen Eigenschaften. Dasselbe hat aber nicht die erwartete Zusammensetzung  $C_{32}H_{22}O_4N_2$ , sondern diese +  $HNO_2$ , d. h.  $C_{32}H_{23}O_6N_3$ . Außerdem färbt sich das gelbe Produkt, wie die analoge

<sup>30)</sup> Thiele und Piccard, B. 31, 1252 [1898].

Acetylverbindung, am Sonnenlicht tiefviolett und gibt hierbei, wie wir sicher nachgewiesen haben, Benzoesäure und nitrose Gase ab. Der sog. Dibenzoyl-*o*-tolyindigo, den Vorländer und v. Pfeiffer anscheinend nicht analysiert haben, ist also aus der Literatur zu streichen, was sich schon nach dem spektroskopischen Befund vermuten ließ. Wir halten die gelbe Verbindung  $C_{32}H_{23}O_6N_3$ , die an anderer Stelle beschrieben werden wird, für *N*-Nitroso-*N'*-benzoyl-oxy-dihydro-*o*-tolyindigo-monoenol-benzoat (XVI), und nehmen an, daß daraus bei der Belichtung der violette *N*-Monobenzoyl-*o*-tolyindigo (XV) entsteht, der allerdings auf diese Weise nicht in reiner Form isoliert werden konnte. Wie schon zu erwarten war<sup>31)</sup>, blieben alle Versuche, aus dem *o*-Tolyindigo Stoffe vom Typus des Dessoulavy-Körpers oder des Ciba-Gelbs zu gewinnen, erfolglos, auch die Kondensation mit Phenyl-essigester gelang nicht.

Bei der Kondensation von Indigo mit Säurechloriden findet die Reaktion zuerst offenbar immer in den NH-Gruppen statt. Gegen diesen Eingriff macht sich, wie aus dem Vorhergehenden erhellt, beim *o*-Tolyindigo ein starker Widerstand bemerkbar. Ein ganz analoges Verhalten zeigt auch das *o*-Methyl-isatin. Wir versuchten nämlich, unter den oxydativen Spaltungsprodukten des Monobenzoyl-*o*-tolyindigos das *N*-Benzoyl-*o*-methylisatin nachzuweisen, fanden aber nur *o*-Methyl-isatin. Aber auch nach der Vorschrift von Heller<sup>25)</sup>, sowie unter anderen Bedingungen, ließ sich *N*-Benzoyl-*o*-methylisatin nicht darstellen.

Daß für den erwähnten Widerstand die *o*-Stellung der  $CH_3$ -Gruppe zum N verantwortlich ist, ergeben folgende Kontrollversuche, welche zeigen, daß der *p*-Tolyindigo (5,5'-Dimethyl-indigo) in allen seinen Reaktionen vollkommen dem gewöhnlichen Indigo gleicht, während sich der 5.7.5'.7'-Tetrabrom-indigo dem *o*-Tolyindigo analog verhält.

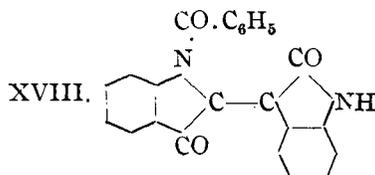
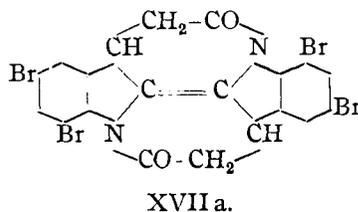
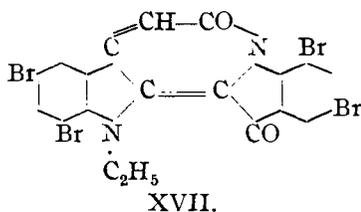
Der *p*-Tolyindigo lieferte bei der Benzoylierung in der Kùpe *O*-Dibenzoyl-*p*-tolyindigweiß (XI), das beim Kochen mit Benzoylchlorid in Pyridin glatt in Tetrabenzoyl-*p*-tolyindigweiß (XIV) übergeht. Kocht man *p*-Tolyindigo direkt mit Benzoylchlorid und Pyridin, so erhält man *N,N'*-Dibenzoyl-*p*-tolyindigo (XII) und bei längerer Einwirkung wieder Tetrabenzoyl-*p*-tolyindigweiß. Auch ein dem Ciba-Gelb analoges Kondensationsprodukt konnte in dieser Reihe erhalten werden.

Die Benzoylierung von 5.7.5'.7'-Tetrabrom-indigo ergab in der Kùpe, wie in allen Reihen, *O*-Dibenzoyl-tetrabrom-indigweiß, das sich aber nicht in eine Tetrabenzoyl-Verbindung überführen ließ. Bei direkter Benzoylierung in Pyridin liefert der Tetrabrom-indigo zunächst einen violetten *N*-Monobenzoyl-tetrabrom-indigo. Bei der Isolierung dieses Stoffes wurde ein merkwürdiges gelbgrünes Nebenprodukt beobachtet, das nach der Analyse ein Additionsprodukt von 1 Mol. Alkohol an die letztgenannte Verbindung darstellt. Auf welche Weise der Alkohol hier gebunden ist, läßt sich noch nicht sagen, es möge aber hier schon erwähnt werden, daß auch der Tetrabrom-indigo selbst eine ausgesprochene Neigung zur Bildung von Additionsverbindungen zeigt, über die später berichtet werden soll. Bei längerer Behandlung mit Benzoylchlorid und Pyridin liefert das *N*-Monobenzoyl-Derivat das auch in der Kùpe entstehende *O*-Dibenzoyl-tetrabrom-indigweiß, aber keine Tetrabenzoyl-Verbindung. Bei der Einwirkung von nitrosen

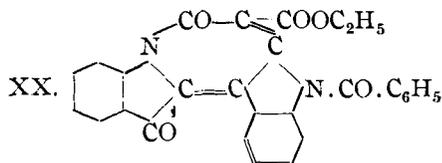
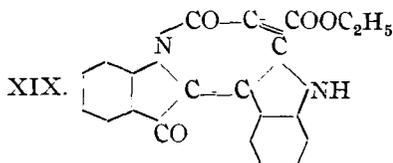
<sup>31)</sup> D. R. P. 266875; C. 1913, II 1908.

Gasen auf das *O*-Dibenzoyl-tetrabrom-indigweiß konnten wir auch hier kein *N*-Dibenzoylprodukt erhalten. Es entstand vielmehr, entsprechend den Ergebnissen in der *o*-Tolyindigo-Reihe, ein Stoff von der Zusammensetzung  $C_{30}H_{15}O_6N_3Br_4$ , der sich am Licht dunkler färbt und auch beim Erhitzen nitrose Gase und Benzoesäure abgibt. Diese Verbindung  $C_{30}H_{15}O_6N_3Br_4$ , die wir für *N*-Nitroso-*N'*-benzoyl-oxy-dihydro-tetrabrom-indigo-monoenol-benzoat (analog XVI) halten, wird später beschrieben werden.

Die Acetylierung des 5,7,5',7'-Tetrabrom-indigos verlief ähnlich. Bei vorsichtiger Behandlung mit Acetylchlorid und Pyridin erhielten wir ein violettes Produkt, das aber nicht die erwartete Zusammensetzung eines Monoacetyl-tetrabrom-indigos besaß, sondern nach der Analyse eine Verbindung  $C_{25}H_{15}O_2N_3Br_4$  war. Diese Zusammensetzung läßt sich nur erklären, wenn man annimmt, daß das überschüssige Acetylchlorid eine der Kondensation mit Malonester<sup>13)</sup> analoge Kondensation herbeigeführt hat, daß dann bei dem zur Reinigung notwendigen langen Kochen mit Alkohol eine Äthylisierung am Stickstoff stattgefunden hat, und daß die so entstandene Verbindung  $C_{20}H_{10}O_2N_2Br_4$  von der mutmaßlichen Konstitution XVII noch ein



Mol. Pyridin addiert hat. Möglich, aber noch weniger wahrscheinlich, ist auch die Formel XVII a. Da wir dieses Produkt, das beim Erhitzen einen der Abgabe des Pyridins ungefähr entsprechenden Gewichtsverlust erleidet, noch nicht näher untersucht haben, können die Formeln nur mit allem Vorbehalt gegeben werden. Bei längerer Behandlung mit Acetylchlorid und Pyridin entsteht auch hier ein *O*-Diacetyl-tetrabrom-indigweiß, das sich nicht weiter acetylieren läßt.



Auch die Benzoylierung von Indirubin wurde kurz untersucht. In der Küpe entstand ein *O*-Dibenzoyl-indirubinweiß, dessen Überführung in ein Tetrabenzoyl-Derivat nicht gelang. In Pyridin erhält man bei kurzer Behandlung *N*-Monobenzoyl-indirubin, dem wahrscheinlich die Formel XVIII zukommt, und das dann in das auch in der Küpe entstehende

O-Dibenzoylprodukt übergeht. In dieser Hinsicht schließt sich das Indirubin also den *o*-substituierten Indigos an. Andererseits gelang aber die Kondensation zu einem Indirubin-malonester XIX, in den man in Pyridin noch eine Benzoylgruppe einführen kann (XX), während diese Fähigkeit den *o*-substituierten Indigos anscheinend abgeht.

### Über die Konstitutions-Formel des Indigos.

Von den in letzter Zeit diskutierten Indigo-Formeln hat, auch vom Standpunkt der vorliegenden Arbeit, die von Madelung und Wilhelmi<sup>10)</sup> bevorzugte Formel VII zweifellos viel für sich, besonders weil sie eine befriedigende Erklärung dafür gibt, warum wir nur die *trans*-Form des Indigos kennen. Im einzelnen erscheint es mir aber notwendig, gewisse Einwände auszusprechen, die sich mir bei der Betrachtung dieser Formel aufgedrängt haben, und die schließlich zur Aufstellung einer etwas modifizierten Formel führten.

Zweifellos richtig erscheint mir der auch schon von anderen Autoren (Fußnote 5 und 8) ausgesprochene Grundgedanke, der Nebenvalenz-Beziehungen der CO-Gruppen annimmt. Madelung und Wilhelmi begründen diese Annahme mit dem außerordentlichen Widerstand des Indigos gegen die gewöhnlichen Keton-Reagenzien. Dieser Widerstand bedarf aber meines Erachtens einer solchen Erklärung nicht, denn dieselbe geringe Reaktionsfähigkeit der CO- wie der NH-Gruppen findet sich auch im Acridon<sup>32)</sup>, das unlöslich in verd. Säuren und Alkalien ist, weder Oxim noch Phenylhydrazon liefert und sich nicht direkt acetylieren oder methylieren läßt. Im Acridon könnte man aber eine Nebenvalenz-Betätigung nur im Sinne der älteren Formel IV annehmen, die Madelung und Wilhelmi gerade verbessern wollen.

Meiner Ansicht nach muß man, um zu einer befriedigenden Formel für den Indigo zu kommen, gerade die farbentheoretische Begründung heranziehen, wie sie Lifschitz und Lourié<sup>5)</sup> zum ersten Male auf offenbar richtiger Grundlage aufgebaut haben. Wenn Madelung und Wilhelmi diese Begründung „abgesehen von anderen Unzulänglichkeiten schon aus dem Grunde als unzulänglich bezeichnen, weil sie nur für den Indigo selber verwendbar wäre, nicht aber für seine Derivate, in denen keine unveränderten Carbonylgruppen enthalten sind“, so scheint mir diese Folgerung irrtümlich zu sein. Die Tatsache, daß Imide und Anile des Indigos letzterem spektroskopisch gleichen, scheint mir der farbentheoretischen Begründung von Nebenvalenz-Beziehungen durchaus nicht den Boden zu entziehen, denn die weiter unten besprochene Analogie der Fuchsonone und der Fuchsonimine zeigt, daß die Carbimino-Gruppe in ähnlicher Weise Nebenvalenz betätigen kann, wie die Carbonylgruppe.

Man wird Lifschitz<sup>5)</sup> darin zustimmen müssen, daß der übereinstimmende Absorptions-Typus der Halochromen und Farbstoffe zu einer Auffassung des Farbstoff-Chromophors führt, die sich eng mit den von Pfeiffer auf rein chemischer Grundlage gewonnenen Ansichten berührt. Danach ist als gemeinsame Chromophor-Art in den Farbstoffen wie den farbigen Molekülverbindungen die Anwesenheit einzelner, stark ungesättigter

<sup>32)</sup> Graebe, Lagodzinsky, A. 276, 46 [1893].

Atome anzunehmen. Pfeiffer<sup>33)</sup> führt die Farbigkeit, zunächst der Halochromen, darauf zurück, daß bei der Betätigung der am Carbonyl-Sauerstoff vorhandenen Partialvalenz zur Addition über diese hinaus Affinität vom O beansprucht wird. Dadurch muß an dem schon ungesättigten Carbonyl-Kohlenstoff auch mehr Affinität frei werden, so daß dasselbe chromophore Natur erhält. Dann wird man aber mit einer gewissen Berechtigung in der Farbintensität und in der Verschiebung der Absorptionsbanden einen Maßstab für die Nebenvalenz-Inanspruchnahme des Carbonyl-Sauerstoffs oder Imino-Stickstoffs erblicken dürfen.

Diese Anschauungen lassen sich nach Willstätter und Piccard<sup>34)</sup> auf die Wursterschen Farbstoffe übertragen. Die Farbigkeit dieser „merichinoiden“ Gebilde, deren beide Komponenten schwachfarbig oder farblos sind, muß auf halochromie-artige Nebenvalenz-Betätigung zurückgeführt werden. Bei der weitgehenden Ähnlichkeit zwischen dem Rot von Wurster und dem Fuchsin muß man dann auch für die Triphenyl-methan-Farbstoffe annehmen, daß sie ein schwachfarbiges chinoides Imonium-Salz und 1 oder 2 Mol. aromatisches Amin salzartig vereinigt enthalten. Da nun nach K. H. Meyer<sup>35)</sup> die Chinone ganz allgemein ähnliche Halochromie-Erscheinungen zeigen, wie die Ketone, gilt dieselbe Deutung auch für die tiefarbigsten Chinhydrone und Phenochinone. Daß für die Bildung derartiger Stoffe die OH-Gruppen der phenolischen Komponente nicht wesentlich sind, sondern daß die Nebenvalenz-Betätigung des Carbonyl-Sauerstoffs zu den C-Atomen des Benzol-Kerns stattfinden kann, zeigen die Versuche von Haakh<sup>36)</sup> und Pfeiffer<sup>37)</sup>, die aus Chinonen mit aromatischen Kohlenwasserstoffen (z. B. auch mit Hexamethyl-benzol) ausgesprochen chinhydrone-artige Verbindungen erhielten. Wenn man nun in Übereinstimmung mit Hantzsch<sup>38)</sup> und Lifschitz<sup>39)</sup> die Triphenyl-methan-Farbstoffe als intramolekulare Chinhydrone auffassen will, deren Farbigkeit, wie bei den merichinoiden Verbindungen, nur durch Nebenvalenzen zu erklären ist, so wird man doch, wie aus dem Folgenden hervorgeht, einen gewissen Unterschied zwischen beiden Körperklassen zugeben müssen. Andererseits lassen diese Analogien folgende Annahme als berechtigt erscheinen: Wenn beim Übergang einer Carbonyl- oder Carbimino-Verbindung in ein einfaches Derivat erhebliche Zunahme der Farbintensität oder starke bathochrome Verschiebung auftritt, so findet in dem Derivat stärkere Nebenvalenz-Beanspruchung statt bzw. umgekehrt.

Zweifellos muß man mit Lifschitz<sup>39)</sup>, entsprechend der weitgehenden spektroskopischen Analogie, auch den Indigo und die indigoiden Farbstoffe zu den organischen Molekülverbindungen zählen, in denen durch Nebenvalenz-Beanspruchung des Carbonyl-Sauerstoffs die chromophore Natur des Carbonyl-Kohlenstoffs entwickelt wird. Fraglich ist nur, von welcher Stelle des Moleküls aus die Nebenvalenz des O beansprucht wird. In dieser Hinsicht stimme ich Lifschitz nicht zu, denn wenn seine Formel IV zuträfe, so sollte auch das Acridon erhebliche Farbigkeit besitzen. Außerdem

<sup>33)</sup> Pfeiffer, Organ. Molekülverbindungen, Stuttgart 1922; A. **383**, 93 [1911].

<sup>34)</sup> Willstätter, Piccard, B. **41**, 1462 [1908].

<sup>35)</sup> K. H. Meyer, B. **43**, 157 [1910]. <sup>36)</sup> Haakh, B. **42**, 4595 [1909].

<sup>37)</sup> Pfeiffer, A. **404**, 5 [1914]. <sup>38)</sup> Hantzsch, Z. El. Ch. **18**, 480 [1912].

<sup>39)</sup> Lifschitz, R. **43**, 654 [1924].

läßt sich gegen diese Formel, ebenso wie gegen die Formel VII von Madelung<sup>10)</sup>, folgender Einwand erheben: Erfahrungsgemäß verliert der dreiwertige Stickstoff seine Neigung zur Nebenvalenz-Beanspruchung durch Einführung eines Säure-Restes fast vollständig. Man müßte also erwarten, daß der *N, N'*-Diacetyl- und der *N, N'*-Dibenzoyl-indigo im Vergleich zum Indigo sehr geringe Farbigkeit aufweisen. Das ist nach unseren Untersuchungen<sup>2)</sup> durchaus nicht der Fall. Insbesondere im Vergleich zum *N, N'*-Diäthyl-indigo zeigen die beiden Acyl-Derivate eine nur ziemlich geringe hypsochrome Verschiebung, aber mindestens die gleiche Farbintensität. Hier ist also offenbar ein Unterschied zwischen Indigo und den Triphenyl-methan-Farbstoffen, obwohl man beide als organische Molekülverbindungen auffassen kann.

Bei der Diskussion dieser Frage muß man meines Erachtens von einer Unterscheidung ausgehen, wie sie von Piccard<sup>40)</sup> angedeutet wird. Dieser führt aus, daß Betätigung von Nebenvalenzen am häufigsten da vorkommt, wo zwischen den Komponenten ein gewisser chemischer Gegensatz besteht, sei es im sauren und basischen Charakter (z. B. die Verbindungen von Phenanthrenchinon mit Säuren oder von Benzochinon mit  $\text{SnCl}_4$ ), sei es im oxydierenden und reduzierenden Charakter (z. B. Chinhydrone und Phenochinone). Da man nun bei Benzol-Kohlenwasserstoffen nicht wohl vom reduzierenden Charakter sprechen kann, möchte ich die Einteilung der farbigen Molekülverbindungen etwas anders fassen: 1) die Nebenvalenz-Betätigung beruht auf dem Gegensatz sauer-basisch oder nichtmetallisch-metallisch. Verbindungen dieser Art bezeichne ich im Folgenden als „echte Halochrome“; 2) die Nebenvalenz-Betätigung beruht nicht auf diesem Gegensatz, sondern spielt sich zwischen dem O oder N einerseits und einem ungesättigten C andererseits ab. Derartige Verbindungen nenne ich „Pseudo-halochrome“.

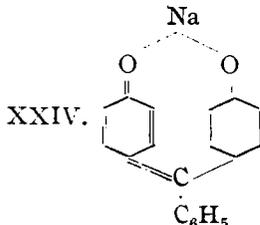
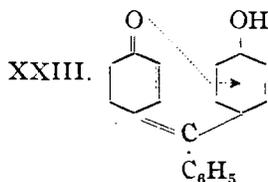
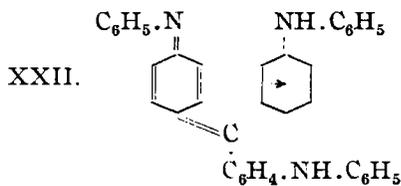
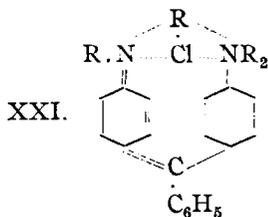
Diese beiden Typen sehe ich als Grenzfälle an, zwischen denen Abstufungen möglich sind, weil ein O oder ein N seine Nebenvalenz gleichzeitig in verschiedenen Richtungen betätigen kann. Wenn so ein O oder ein N gleichzeitig an einer echt halochromen und einer pseudo-halochromen Bindung beteiligt ist, wird im allgemeinen eine der beiden Bindungsarten vorherrschen und den Charakter der Verbindung bestimmen. Zuweilen läßt sich zwischen diesen Möglichkeiten auf rein chemischem Wege entscheiden. Bei den echten Halochromen wird meist die Nebenvalenz-Beanspruchung stärker sein als bei den Pseudo-halochromen; erstere sind daher im allgemeinen intensiver gefärbt und beständiger als letztere. Starke Nebenvalenz-Beanspruchung und damit große Beständigkeit und bedeutende Farbintensität tritt aber erst auf, wenn durch die Nebenvalenz-Betätigung beständige Ring-Komplexe entstehen, was insbesondere bei intramolekularem Nebenvalenz-Ausgleich der Fall ist. In gleicher Richtung scheint sich „merichinoider“ Charakter der Verbindung auszuwirken, sowie die Symmetrie des ganzen Gebildes.

Unter diesen Gesichtspunkten scheint mir eine Einreihung der bekannten farbigen Molekülverbindungen möglich. Den einfachsten Grenzfall der echten Halochrome verkörpern die Additionsprodukte von Carbonylverbindungen mit Säuren oder Metallsalzen, deren Farb-

<sup>40)</sup> Piccard, A. 381, 351 [1911].

abstufung sich daraus erklärt, daß in dem Maße, wie der ungesättigte Charakter der am CO sitzenden Reste zunimmt, die echt halochrome Bindung durch intramolekulare Pseudo-halochromie zwischen O und ungesättigten C-Atomen unterstützt wird.

Ihnen nahe stehen die Fuchson-imin-Farbstoffe. Daß sie zu den echten Halochromen gehören, deren Nebervalenz-Betätigung auf dem Gegensatz sauer-basisch beruht, geht daraus hervor, daß die Verminderung der Basizität der  $\text{NH}_2$ -Gruppe durch Acylierung oder Salzbildung die Farbigekeit stark vermindert. Die Nebervalenz-Betätigung spielt sich also vorwiegend im Sinne der Formel XXI ab, und die ganz besonders große Farbintensität kommt dadurch zustande, daß durch intramolekulare echte Halochromie gleichzeitig ein symmetrischer und noch dazu merichinoider Ring-Komplex entstanden ist. Ob daneben noch „pseudo-halochrome“ Valenz-Beziehungen zwischen Imin-Stickstoff und einem C des anderen Kerns vorhanden sind, sei dahingestellt, doch halte ich es für wahrscheinlich.



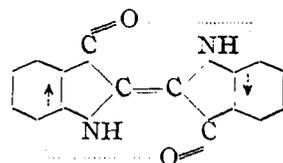
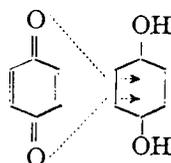
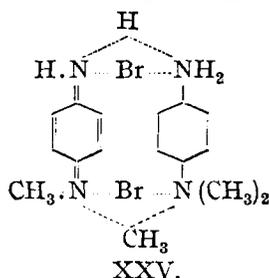
Solche pseudo-halochromen Valenz-Beziehungen im Sinne der Formel XXII sind dagegen offenbar vorherrschend bei den zugehörigen Homolokaschen Imin-Basen, wobei natürlich die Nebervalenz-Betätigung des Imin-Stickstoffs auch nach den beiden benachbarten Benzol-Kernen stattfinden kann. So bildet die Imin-Base des Triphenyl-pararosanilins<sup>41)</sup> dunkle, chinhydron-artige Krystalle und wenig intensiv gefärbte, rotbraune Lösungen. Die enorme Intensität des Farbstoffs Anilinblau kommt erst bei der Salzbildung (analog XXI) zur Entwicklung, weil in diesem echt halochromen und merichinoiden Ring die Nebervalenz-Beanspruchung stark gesteigert ist, während die Imin-Basen den weiter unten besprochenen Chinhydronen ähneln und, wie diese, als Pseudo-halochrome anzusprechen sind.

Den Homolokaschen Imin-Basen schließen sich die Oxy-fuchsonen an. Sie müssen als überwiegend pseudo-halochrom (XXIII) angesehen werden, denn die Analogie der Chinon-Kohlenwasserstoff-Additionsprodukte mit den Chinhydronen zeigt, daß zwischen :O und .OH ein starker Gegensatz im Sinne basisch-sauer jedenfalls nicht vorhanden ist; daß aber nebenher eine lockere, „echt halochrome“ Beziehung zwischen O und OH vorhanden

<sup>41)</sup> Baeyer, B. 37, 2870 [1904].

ist, dafür spricht die hypsochrome Verschiebung bei der Einführung von zwei Methylgruppen in die Hydroxyle des Aurins. Auch die Additionsprodukte der Oxy-fuchsonen mit Säuren oder Metallsalzen sind, obwohl echt halochrom, nicht erheblich tiefer gefärbt, denn eine intramolekulare Halochromie, die zur Bildung eines merichinoiden Ring-Komplexes führt, ist auch hier nicht vorhanden. Diese und damit enorme Steigerung der Nebenvalenz-Beanspruchung, sowie der Farbigkeit tritt erst bei dem rotvioletten Natriumsalz des Benzaurins (XXIV) ein, das nach den Untersuchungen von Baeyer<sup>42)</sup> mit Döbners Violett spektroskopisch fast identisch ist.

Die Wursterschen Salze (XXV) sind echte Halochrome. Diese Halochromie führt, obwohl intermolekular, zur Bildung eines symmetrischen und merichinoiden Ring-Komplexes und damit zu beständigen, intensiv farbigen Stoffen. Andererseits sind die Additionsprodukte von Chinonen mit Benzol-Kohlenwasserstoffen und mit Phenol-äthern natürlich pseudo-halochrom. Die Phenochinone und Chinhydrone stehen nun aber in ihrem ganzen Charakter diesen letztgenannten Additionsprodukten viel näher als den Wursterschen Salzen. Man muß sie also als vorwiegend pseudo-halochrom (XXVI) formulieren. Daraus geht hervor, daß ein starker Gegensatz im Sinne basisch-sauer, der zu einer beherrschenden, echt halochromen Beziehung führt, zwischen :O und .OH nicht existiert. Daß neben der vorherrschenden pseudo-halochromen Bindung lockere, echt halochrome Beziehungen existieren, wird dadurch wahrscheinlich, daß im Vergleich zu den Phenol-äther-Additionsprodukten der Chinone die Phenochinone wesentlich beständiger und in der Farbe bathochrom verschoben sind. In dem Additionsprodukt von Phenol-natrium an Chinon<sup>43)</sup> ist die echt halochrome Bindung wohl, ebenso wie beim Benzaurin-natrium, schon die vorherrschende, denn diese Verbindung ist blau; Farbtintensität und Beständigkeit sind aber verhältnismäßig gering, weil die Nebenvalenz-Betätigung intermolekular und ohne Ringbildung verläuft.



Bei Berücksichtigung dieser Zusammenhänge wird man den Indigo zu den vorwiegend pseudo-halochromen Stoffen rechnen müssen. Das ist angesichts des Fehlens basischer Eigenschaften der NH-Gruppen von vornherein wahrscheinlich und wird dadurch gestützt, daß durch Acylierung der NH-Gruppen die Farbigkeit nur unwesentlich herabgesetzt wird. Der vorherrschende Verlauf der Nebenvalenz-Betätigung ist daher meiner Ansicht nach in keiner der Formeln IV—VII zutreffend charakterisiert. Ich möchte vielmehr die Formel XXVII bevorzugen, die den Indigo als ein intramolekulares Chinhydrone erscheinen läßt, in dem die vorherr-

<sup>42)</sup> Baeyer, A. 354, 152 [1907].

<sup>43)</sup> Jackson, Oenslager, Am. 18, 14 [1896].

schende Nebenvalenz-Betätigung zwischen den Carbonyl-Sauerstoffen und je einem Benzol-Kern stattfindet. Ich nehme dabei an, daß jedes Carbonyl vorwiegend mit dem nicht direkt damit verbundenen Benzol-Kern in Beziehung steht. Die geringe Farbigeit des Acridons und des Anthrachinons scheinen mir nämlich darauf hin zu deuten, daß für eine starke Nebenvalenz-Betätigung zum direkt anhaftenden Benzol-Kern wenig Neigung besteht, wenn nicht an diesem Kern substituierende OH- oder NH<sub>2</sub>-Gruppen beziehungsweise exocyclische O- oder N(III)-Atome stehen. Diese Indigo-Formel scheint mir auch, ebenso wie die Madelung'sche, der Stabilisierung der *trans*-Form Rechnung zu tragen. Die für ein chinhydron-artiges Gebilde zunächst auffallende Beständigkeit und relativ große Farbtintensität erklären sich daraus, daß die „Chinhydron-Bildung“ intramolekular verläuft und in ihrer Verdopplung zu einem Gebilde von großer Symmetrie führt. Übrigens beträgt die Farbtintensität des Indigos nur etwa  $\frac{1}{8}$  von der der Triphenylmethan-Farbstoffe.

Ohne an dieser Stelle näher darauf einzugehen, möchte ich noch erwähnen, daß sich diese Anschauungen auch auf die Oxy- und Amino-anthrachinone, sowie die Acylamino-anthrachinone (Algol-Farbstoffe) übertragen lassen.

### Beschreibung der Versuche.

#### I. Spektroskopie einiger Indigo-Derivate (mit W. Stockenschneider)<sup>2)</sup>.

Die spektrographischen Aufnahmen wurden mit einem Spektrographen mit Glas-Optik von der Firma Carl Leiss ausgeführt. Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft, die mir diesen Apparat zur Verfügung gestellt hat, danke ich auch an dieser Stelle für die gütige Unterstützung meiner Untersuchungen.

	Absorpt. Max. μμ	Schichtdicke mm	Relat. Farb- Intensität
<i>N, N'</i> -Diäthyl-indigo <sup>15)</sup> .....	652	100	0.31
Indigo .....	591	31	1.00
<i>N, N'</i> -Dibenzoyl-indigo <sup>44)</sup> .....	575	100	0.31
<i>N, N'</i> -Di-nitrobenzoyl-indigo <sup>44)</sup> .....	570	310	0.10
<i>N, N'</i> -Diacetyl-indigo <sup>7)</sup> .....	545	89	0.35
<i>o</i> -Tolyindigo .....	604	56	0.54
Monobenzoyl- <i>o</i> -tolyindigo <sup>45)</sup> .....	575	100	0.31
Indigo .....	591	31	1.00
Indigo-phenylessigester <sup>14)</sup> .....	555	100	0.31
(Benzoyl-Derivat) <sup>14)</sup> .....	510	31	1.00
Indigo-malonester <sup>13)</sup> .....	550	100	0.31
(Benzoyl-Derivat) <sup>13)</sup> .....	505	100	0.31
Lackrot Ciba B <sup>14)</sup> .....	555	31	1.00
Anhydro-phenylessigsäure-indigo-malonester <sup>14)</sup> ..	555	31	1.00
Thio-indigo .....	540	31	1.00
Thio-indigo-monosulfoxyd <sup>1)</sup> .....	520	100	0.31
Thio-indigo-monosulfon <sup>1)</sup> .....	500	100	0.31

<sup>44)</sup> Hans Neumann, Inaug.-Dissertat., Greifswald 1924.

<sup>45)</sup> Emil Naehring, Inaug.-Dissertat., Greifswald 1925.

Der Raumersparnis wegen verzichte ich auf eine Wiedergabe der aufgenommenen Absorptions-Kurven<sup>2)</sup>. Da bei allen Aufnahmen Spaltöffnung, Lichtstärke (10-Volt-Nitralampe), Entfernung des Spalts von der Lichtquelle und Belichtungsdauer genau gleich gehalten wurden, kann man die Farbintensitäten der untersuchten Stoffe annähernd in Vergleich setzen. Die Angaben beziehen sich auf  $\frac{1}{100\,000}$ -n. Lösungen in Xylol. Die erste Spalte gibt die Wellenlängen der Absorptions-Maxima, die zweite Spalte die Schichtdicke, bei der eine Absorption auf der photographischen Platte eben erkennbar wird, und die dritte Spalte die daraus sich ergebenden ungefähren Farbintensitäten, bezogen auf reinen Indigo = 1. Die Ausmessung der Aufnahmen geschah mit Hilfe von auf jeder Platte oben und unten aufgenommenen Helium-Spektren. Die Diskussion der Ergebnisse, soweit sie für die vorliegende Arbeit in Betracht kommen, findet sich in der vorstehenden Einleitung.

## II. Acetyl-Derivate des Indigos.

Bei der direkten Acetylierung des Indigos mit Essigsäure-anhydrid und Acetylchlorid, die nach der Vorschrift von Liebermann und Dickhuth<sup>7)</sup> ganz glatt zum *N, N'*-Diacetyl-indigo (XII) führt, wurden bei Überschreitung der Erhitzungsdauer Präparate erhalten, die unter dem Mikroskop neben den intensiv roten Krystallen des Hauptproduktes farblose, derbe Krystalle zeigten. Letztere sind höchstwahrscheinlich Tetraacetyl-indigweiß (XIV). Wir beobachteten nämlich, daß beim Kochen von 10 g Indigo<sup>46)</sup> mit 100 ccm Essigsäure-anhydrid unter Zusatz von 6–8 Tropfen konz. Schwefelsäure die zuerst ebenfalls auftretende rote Farbe des Diacetyl-indigos sehr schnell wieder verschwindet und einem schmutzigen Braun Platz macht. Zersetzt man nach 1-stdg. Kochen das Anhydrid mit kaltem Wasser und krystallisiert das abgeschiedene Produkt aus Eisessig um, so erhält man nur farblose, rechtwinklige Säulen vom Schmp. 258°, die nach der Analyse Tetraacetyl-indigweiß sind und auch im Gemisch mit letzterem keine Schmelzpunkts-Depression zeigten.

0.1592 g Sbst.: 8.9 ccm N (17°, 770 mm). —  $C_{24}H_{20}O_6N_2$ . Ber. N 6.5. Gef. N 6.6.

Da man bei dieser Umsetzung als Zwischenstufe eine Hydrierung des Indigos zu Indigweiß annehmen muß, erhebt sich die Frage, woher der dazu notwendige Wasserstoff stammt. Man könnte an eine Disproportionierung des Indigos denken, doch sprechen dagegen die weiter unten mitgeteilten Ergebnisse der Benzoylierung. Man muß daher schon das Essigsäure-anhydrid in diesem Falle für die Reduktion verantwortlich machen. Es ist uns nicht gelungen, diese Frage zu klären.

## III. Benzoyl-Derivate des Indigos (mit Hans Neumann<sup>44)</sup>).

Der noch nicht bekannte *N, N'*-Dibenzoyl-indigo (XII) läßt sich folgendermaßen darstellen: 10 g Indigo werden mit 200 ccm reinstem Pyridin und 48 g Benzoylchlorid (8 Mol.) unter dauerndem Umschütteln am Rückflußkühler gekocht, bis, nach etwa 15 Min., die Farbe von blau nach rotviolett umgeschlagen ist. Dann wird sofort in ein Gemisch von 400 ccm konz. Salzsäure und 800 ccm Wasser eingegossen. Das dunkle, körnige Produkt wird mit 400 ccm Alkohol ausgekocht und dann aus Eisessig oder Xylol umkrystallisiert. Dunkelviolette, kupfrig schimmernde, rhombische Blättchen aus Eisessig, die unter dem Mikroskop in der Durchsicht grünlich gelb aussehen, in heißem Eisessig, Benzol und Xylol mit tief-

<sup>46)</sup> Den Höchster Farbwerken, vorm. Meister Lucius & Brüning, danken wir auch an dieser Stelle verbindlichst für die gütige Überlassung des Ausgangsmaterials.

violetter Farbe löslich, in Wasser, Alkohol und Äther aber kaum löslich sind. Schmp. 257°. Diese Substanz ist, wie die meisten hier beschriebenen Indigo-Derivate, sehr schwer verbrennlich und muß daher nach der früher angegebenen<sup>14)</sup> Methode verbrannt werden.

0.2588, 0.2736 g Sbst.: 0.7297, 0.7722 g CO<sub>2</sub>, 0.0926, 0.0994 g H<sub>2</sub>O. — 0.2454, 0.2215 g Sbst.: 12.1 ccm N (16.2°, 772 mm), 11.1 ccm N (17.5°, 764 mm).

C<sub>30</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 76.6, H 3.8, N 6.0. Gef. C 76.9, 77.0 H 4.0, 4.1, N 5.9, 5.9.

O, O'-Dibenzoyl-indigweiß<sup>20)</sup> (XI): 20 g Indigo werden angeteigt, in 200 ccm Wasser suspendiert, mit 750 ccm kaltgesättigter Natriumhydro-sulfit-Lösung und einem 60° warmen Gemisch von 100 g 30-proz. Natronlauge mit 200 ccm Wasser ca. 1/2 Stde. in verkorkter Flasche geschüttelt. Die erhaltene gelbe Küpe wird in einer Kältemischung gekühlt und in Abständen von einigen Minuten Schütteln mit etwa 20 Portionen von je 5 g Benzoylchlorid und gleichzeitig je 10 ccm 30-proz. Natronlauge versetzt, bis sich die Mischung an der Luft nicht mehr blau färbt. Die abgeschiedenen, hellen Flocken werden abgesaugt, mit Wasser, dann mit Methanol gut ausgewaschen und schließlich noch mit 250 ccm Aceton ausgekocht. Das erhaltene, fast weiße Pulver ist zum Weiterarbeiten genügend rein.

Bei sehr sorgfältigem Arbeiten kann man mit Hilfe von nitrosen Gasen O, O'-Dibenzoyl-indigweiß in N, N'-Dibenzoyl-indigo folgendermaßen überführen: 5 g des ersteren werden äußerst fein gepulvert und in 350 ccm Eisessig suspendiert. Leitet man nun unter dauerndem Umschütteln bei Zimmer-Temperatur nitrose Gase (aus As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und HNO<sub>3</sub>, *d* = 1.40) ein, so färbt sich der suspendierte Körper sofort gelb, dann grün und geht nach 2–3 Min. mit bordeauxroter Farbe in Lösung. Da die Einwirkung der nitrosen Gase außerordentlich leicht weiter geht, wird das Einleiten schon kurz vor der Erreichung dieses Zustandes unterbrochen. Die im Eisessig gelösten nitrosen Gase genügen dann in den meisten Fällen zur Vollendung der gewünschten Reaktion. Man schüttelt weiter und gießt von Zeit zu Zeit einen Tropfen in Wasser. Hierbei werden anfangs hellgelbe, dann rotbraune und nach etwa 1/2 Stde. violette Flocken abgeschieden. In diesem Stadium hat sich gewöhnlich auch schon ein Teil des Reaktionsproduktes als dunkler Niederschlag aus dem Eisessig abgeschieden, während der Rest mit Wasser abgeschieden wird. Andernfalls mangelt es an nitrosen Gasen, und man muß eine ganz geringe Menge derselben noch nachträglich einleiten. Das violette Produkt erwies sich nach dem Umkrystallisieren als in jeder Hinsicht identisch mit dem vorher beschriebenen N, N'-Dibenzoyl-indigo.

0.1210 g Sbst.: 0.3408 g CO<sub>2</sub>, 0.0411 g H<sub>2</sub>O. — 0.1896 g Sbst.: 10.3 ccm N (18.8°, 576 mm).

C<sub>30</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 76.6, H 3.8, N 6.0. Gef. C 76.8, H 3.8, N 6.3.

Setzt man beim oben beschriebenen Vorgang das Einleiten der nitrosen Gase längere Zeit fort, so erhält man beim Verdünnen einer Probe mit Wasser erst rote, dann rotbraune und schließlich rein orange-gelbe Flocken, was nach etwa 1/2 Stde. erreicht ist. Diese lassen sich gut aus Alkohol umkrystallisieren, besonders, wenn das Ausgangsmaterial vor der Nitrosierung durch mehrstündiges Extrahieren im Soxhlet zuerst mit Eisessig und dann mit Äther gereinigt war. Das erhaltene Produkt sintert bei 145–146°, schmilzt bei 158° und bläht sich bei 160° auf. Es ist der Analyse nach eine Verbindung C<sub>30</sub>H<sub>19</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub> (d. i. Dibenzoyl-indigo + 1 Mol. HNO<sub>3</sub>), die, zusammen mit anderen Nitrosierungsprodukten, an anderer Stelle beschrieben werden soll.

0.0921 g Sbst.: 0.2294 g CO<sub>2</sub>, 0.0338 g H<sub>2</sub>O. — 0.1272 g Sbst.: 8.2 ccm N (21°, 761.5 mm).

C<sub>30</sub>H<sub>10</sub>O<sub>7</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 67.5, H 3.6, N 7.9. Gef. C 68.0, H 4.1, N 7.5.

Tetrabenzoyl-indigweiß<sup>25)</sup> (XIV) entsteht, wenn man genau so verfährt, wie zur Darstellung von *N, N'*-Dibenzoyl-indigo (s. oben), aber die Pyridin-Lösung 4 Stdn. kochen läßt. Beim Eingießen in die verd. Salzsäure erhält man eine braune Schmiere und beim Auskochen mit Alkohol ein fast farbloses Pulver, dessen Ausbeute in diesem, schon nahezu reinem Zustande, über 80% d. Th. beträgt. Beim Umkrystallisieren aus Xylol (oder aus Eisessig mit Tierkohle) erhält man schneeweiße, rhombische Prismen vom Schmp. 242—243°, die in Wasser, Alkohol und Äther wenig löslich sind. Die Ausbeute an analysenreiner Substanz beträgt immer noch 60% der Theorie.

0.1474 g Sbst.: 0.4211 g CO<sub>2</sub>, 0.0539 g H<sub>2</sub>O. — 0.2522 g Sbst.: 9.0 ccm N (14.5°, 758.5 mm).

C<sub>44</sub>H<sub>28</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 77.6, H 4.2, N 4.1. Gef. C 77.9, H 4.1, N 4.2.

Bei dieser Gelegenheit versuchten wir der Frage nachzugehen, welche Substanz sich hier als Reduktionsmittel betätigt. Eine einfache Disproportionierung zu Dehydroindigo und Indigweiß wird durch die hohen Ausbeuten an Reduktionsprodukt ausgeschlossen. Daß das Pyridin, etwa unter Bildung von Dipyridyl, als Wasserstoff-Lieferant wirkt, wird dadurch wenig wahrscheinlich, daß die analoge Reduktion auch bei der vorher geschilderten Acetylierung ohne Gegenwart von Pyridin eintritt. Gegen die Annahme, daß das Benzoylchlorid als Reduktionsmittel in Frage kommt, spricht das Ergebnis der folgenden Versuche mit *p*-Nitro-benzoylchlorid, das schon in der Kälte Indigweiß zu Indigo oxydiert und trotzdem beim Kochen in Pyridin mit Indigo ein tetraacyliertes Indigweiß liefert. Es bleibt also nur die Möglichkeit, daß ein kleiner Anteil des Indigos weitgehend aboxydiert wird. Irgendwelche Nebenprodukte, die hierüber Aufschluß geben konnten, ließen sich nicht isolieren.

#### IV. *p*-Nitro-benzoyl-Derivate des Indigos

(mit Hans Neumann).

Wenn man zu der alkalischen Indigoküpe *p*-Nitro-benzoylchlorid zufügt, so bewirkt jeder Tropfen sofort starke Blaufärbung und Abscheidung vom Indigo.

*N, N'*-Di-*p*-nitrobenzoyl-indigo (XII): 5 g Indigo werden mit 100 ccm reinstem Pyridin und 32 g *p*-Nitro-benzoylchlorid gekocht. Nach 15—20 Min. ist die Farbe rotviolett geworden, und unter heftigem Stoßen hat sich das Reaktionsprodukt schon während des Siedens abgeschieden. Das heiße Gemisch wird über Glaswolle und Asbest abgenutscht. Aus dem Filtrat lassen sich *p*-Nitro-benzoensäure und Pyridin gewinnen. Der Rückstand auf der Nutsche wird mit 200 ccm Alkohol ausgekocht und dann aus Pyridin oder Nitro-benzol umkrystallisiert. Violette Krystalle, Schmp. 290°. Sehr wenig löslich in Wasser, Alkohol, Eisessig und Xylol, ziemlich schwer löslich in Pyridin, leicht in heißem Chloroform und Nitro-benzol. Die Lösung in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist zuerst rotviolett und geht dann über Grün in Blau über. 0.1561 g Sbst.: 13.8 ccm N (15°, 758 mm). — C<sub>30</sub>H<sub>18</sub>O<sub>8</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 10.0. Gef. N 10.4.

Tetra-*p*-nitrobenzoyl-indigweiß (XIV): Derselbe Ansatz wird 5—6 Stdn. gekocht. Dann ist wieder alles in Lösung gegangen. Die beim Eingießen der rotbraunen Lösung in überschüssige verdünnte Salzsäure abgeschiedene braune Masse wird fein gepulvert, im Soxhlet mit Alkohol extrahiert, bis letzterer farblos abläuft. Der Rückstand läßt sich mit siedendem Eisessig in einen hierin löslichen (A) und einen unlöslichen (B) Anteil zerlegen.

Letzterer ist sicher das erwartete Produkt, doch geben beide nahezu die gleichen Analysenwerte und unterscheiden sich wahrscheinlich nur bezüglich der Reinheit.

A. Vierseitige, häufig zu Büscheln vereinigte Prismen aus Eisessig. Sintert bei  $210^{\circ}$ , Schmp.  $269-270^{\circ}$ . Sehr leicht löslich in heißem Eisessig, Xylol, Pyridin und Nitrobenzol, kaum in Wasser, Alkohol und Äther. Die gelbe Lösung in konz. Schwefelsäure wird beim Erhitzen rot und schließlich rotbraun.

0.1541 g Subst.: 0.3519 g  $\text{CO}_2$ , 0.0387 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1853 g Subst.: 16.0 ccm N ( $17.5^{\circ}$ , 763 mm).

$\text{C}_{44}\text{H}_{24}\text{O}_{14}\text{N}_6$ . Ber. C 61.4, H 2.8, N 9.8. Gef. C 62.3, H 2.8, N 10.2.

B. Bräunliche, kantige Stäbchen aus einem Gemisch gleicher Teile Pyridin und Methanol. Bei  $270^{\circ}$  Dunkelfärbung. Schmp.  $281^{\circ}$ . Schwer löslich in den üblichen Lösungsmitteln, außer Pyridin und Nitrobenzol. Die gelbe Lösung in konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  wird beim Erhitzen grün, blau, violett, rotbraun und schließlich wieder gelb.

0.1112 g Subst.: 0.2523 g  $\text{CO}_2$ , 0.0321 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1803 g Subst.: 15.7 ccm N ( $19.5^{\circ}$ , 764.5 mm).

$\text{C}_{44}\text{H}_{24}\text{O}_{14}\text{N}_6$ . Ber. C 61.4, H 2.8, N 9.8. Gef. C 61.9, H 3.2, N 10.2.

#### V. Kompliziertere Stoffe aus Indigo und Benzoylchlorid (mit Hans Neumann).

„Dessoulavy-Körper“<sup>26)</sup>,  $\text{C}_{30}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$  (siehe Einleitung): 10 g Indigo werden mit 60 ccm Benzoylchlorid in einem  $220-230^{\circ}$  heißen Bade unter dauerndem Umschütteln zum Sieden erhitzt. Zuerst entsteht eine dicke Paste, dann eine Lösung, deren Farbe von violett über rot allmählich in rotbraun übergeht, indem HCl entweicht. Dann, 20—25 Min. nach Beginn des Siedens, entfernt man den Kolben aus dem Bade. Die erkaltete Lösung wird filtriert, mit 100 ccm Alkohol<sup>47)</sup> und einigen Siedesteinen versetzt und nach dem Aufhören der Selbsterwärmung bis zur Beendigung der HCl-Entwicklung (ca.  $1\frac{1}{2}$  Stdn.) am Rückflußkühler gekocht. Beim Filtrieren der heißen Lösung bleibt eine gewisse Menge eines ziemlich unreinen Produktes zurück; die Hauptmenge scheidet sich bei mehrtägigem Stehen des Filtrates ab und wird mit Alkohol gewaschen. Farblose, vierseitige Prismen aus Eisessig, Benzol oder Xylol. Schmp.  $241^{\circ}$ . Kaum löslich in Wasser, Alkohol und Aceton, ziemlich leicht in heißem Eisessig und Benzol, leicht in Chloroform. Konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  löst blutrot unter HCl-Entwicklung. Für sich erhitzt, spaltet die Substanz Benzoylchlorid ab.

An Stelle der einzelnen Analysenwerte<sup>44)</sup> geben wir die Mittel aus sämtlichen ausgeführten Analysen wieder und vergleichen dieselben mit den Mittelwerten der von Dessoulavy<sup>28)</sup> mitgeteilten Analysen.

Neumann. Gef. C 73.71, H 3.78, N 6.07, Cl 7.10, Mol.-Gew. 480.5.

Dessoulavy. Gef. C 73.96, H 4.27, N 5.51, Cl 7.21.

$\text{C}_{30}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$ . Ber. C 73.68, H 3.50, N 5.73, Cl 7.25, Mol.-Gew. 483.77.

$\text{C}_{30}\text{H}_{17}\text{O}_3\text{N}_2\text{Cl}$ . Ber. „ 73.37, „ 3.90, „ 5.71, „ 7.22, „ 490.78.

Erwähnenswert ist, daß verschiedene Präparate von Indigo, auch solche, die aus derselben Fabrik stammen, aber zu verschiedener Zeit fabriziert worden sind, bei der Umwandlung in den Dessoulavy-Körper aus noch nicht

<sup>47)</sup> Will man das Benzoylchlorid zurückgewinnen, so setzt man statt des Alkohols 40 ccm trocknes Benzol zu, doch ist dann zur Abscheidung des Produktes mehrwöchiges Stehenlassen notwendig. Vergl. D. R. P. 244 226 und 254 734; C. 1912, I 962 und 1913, I 358.

aufgeklärten Gründen ein ziemlich verschiedenes Verhalten zeigen. In den günstigsten Fällen beträgt die Ausbeute an Dessoulavy-Körper 58% der theoretisch möglichen Menge, und daneben entsteht in geringer Menge ein chlor-freies Nebenprodukt, das noch nicht näher untersucht worden ist. Letzteres wird aber bei manchen Indigo-Fabrikaten zum Hauptprodukt, und in einem Falle entstand sogar gar kein Dessoulavy-Körper.

Der Dessoulavy-Körper ist sehr beständig und wird z. B. bei stundenlangem Kochen mit Anilin, Dimethyl-anilin oder Pyridin auch bei Gegenwart von Kupferpulver nicht verändert. Beim Kochen mit alkalischer Natronlauge tritt Umwandlung ein, doch konnten noch keine einheitlichen Produkte erhalten werden. Dies gelang auf folgendem Wege: 1.3 g Dessoulavy-Körper werden mit einer Lösung von 1 g Natrium in 125 ccm absol. Alkohol auf 50° bis höchstens 60° erwärmt, bis die Hauptmenge mit grüner Farbe in Lösung gegangen ist. Aus der filtrierten Lösung scheiden sich grünlich-gelbe Krystalle ab, die aus Xylol, dann aus Eisessig und schließlich aus viel Alkohol umkrystallisiert werden. Chlorfreie, grünlich-gelbe, rhombische Prismen vom Schmp. 249°. Wenig löslich in Wasser, kaltem Alkohol und Äther, leicht in heißem Eisessig, Xylol und Chloroform, sehr leicht in Pyridin und Nitro-benzol.

Dieser Stoff, der vorläufig als „Äthoxy-Körper“ bezeichnet werden mag, hat nach unseren Analysen die Zusammensetzung  $C_{32}H_{24}O_5N_2$ . Er könnte danach aus dem Dessoulavy-Körper durch Austausch des Cl gegen  $C_2H_5O$  und Aufnahme von 1  $H_2O$  entstanden sein. Dafür spricht, daß er beim Erhitzen für sich Benzoesäure-äthylester abspaltet. Mit konz.  $H_2SO_4$  scheint er dasselbe Umwandlungsprodukt zu geben, wie der Dessoulavy-Körper.

0.1154, 0.1180 g Subst.: 0.3156, 0.3222 g  $CO_2$ , 0.0438, 0.0466 g  $H_2O$ . — 0.1059 g Subst.: 4.9 ccm N (12°, 763.5 mm).

$C_{32}H_{24}O_5N_2$ . Ber. C 74.4, H 4.7, N 5.4. Gef. C 74.6, 74.5, H 4.2, 4.4, N 5.6.

Wie aus den Patentschriften der Höchster Farbwerke<sup>27)</sup> bekannt ist, geht der Dessoulavy-Körper leicht in einen gelben Küpenfarbstoff über, der nach Grandmougin<sup>28)</sup> dieselbe Bruttoformel  $C_{22}H_{14}O_2N_2$  besitzt, wie das Indigogelb 3 G Ciba<sup>18)</sup>, mit diesem aber nicht identisch ist. Der Kürze halber nennen wir diesen Farbstoff im Gegensatz zum Ciba-Gelb „Höchster Gelb“. Man übergießt 5 g Dessoulavy-Körper mit 25 g kalter konz. Schwefelsäure, wobei starke HCl-Entwicklung stattfindet. Man erwärmt auf dem Wasserbade bis zur Beendigung dieser Entwicklung und gießt nach dem Erkalten die orangerote Lösung in Eiswasser. Die hierbei in gelben Flocken abgeschiedene Rohsubstanz, die kalt mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen wird, und die wir „Höchster Gelb R“ nennen wollen, erleidet sehr leicht eine gewisse Veränderung, die namentlich beim Erhitzen und infolgedessen immer beim Umkrystallisieren eintritt. Wir bezeichnen daher das umkrystallisierte Produkt als „Höchster Gelb U“. Da die Umwandlung beim Erhitzen eintritt, ist der Schmelzpunkt beider Präparate gleich, aber, während Höchster Gelb R eine orange-gelbe Küpe gibt und sich beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge mit roter Farbe löst, liefert Höchster Gelb U eine blauviolette Küpe und löst sich in kochender alkoholischer Kalilauge mit blauer Farbe. In kalten Lösungsmitteln sind beide Präparate kaum löslich; der Schmelzpunkt liegt bei 282–283°.

Höchster Gelb U wurde aus Nitro-benzol oder Pyridin in orange-gelben, einseitig zugespitzten, dolchartigen Blättchen vom Schmp. 283° erhalten.

Es hat in der Tat dieselbe Bruttoformel, wie das Indigogelb 3 G Ciba (siehe folgende Abhandlung), nur ist diese Formel für beide Stoffe nach unseren Ergebnissen nicht, wie bisher angenommen wurde,  $C_{23}H_{14}O_2N_2$ , sondern  $C_{23}H_{12}O_2N_2$ . Es bleibt also auch nach unseren Versuchen bestehen, daß der Dessoulavy-Körper beim Übergang in Höchster Gelb U 1 Mol. Benzoylchlorid verliert. Die Substanz ist außerordentlich schwer verbrennbar. Wir geben daher nur diejenige Bestimmung zahlenmäßig wieder, die den höchsten C-Wert ergibt. Wir fügen aber auch die Mittelwerte aus sämtlichen ausgeführten Bestimmungen<sup>44)</sup> bei, um zu zeigen, daß auch dann namentlich die H-Werte zugunsten der wasserstoff-ärmeren Formel sprechen.

0.1313 g Sbst.: 0.3816 g  $CO_2$ , 0.0417 g  $H_2O$ . — 0.1918 g Sbst.: 13.8 ccm N (17.5<sup>0</sup> 758 mm). 0.0907 g Sbst. in 32.27 g Phenol:  $\Delta = 0.059^0$ .

Vorstehende Ergebnisse.....	Gef. C 79.3, H 3.6, N 8.4, Mol.-Gew. 343.
Mittelwerte .....	Gef. „ 78.9, „ 3.5, „ 8.5, „ 355.
$C_{23}H_{12}O_2N_2$ (Neumann) .....	Ber. „ 79.3, „ 3.5, „ 8.0, „ 348.
$C_{23}H_{14}O_2N_2$ (Grandmougin) .....	Ber. „ 78.8, „ 4.0, „ 8.0, „ 350.

Daß das „Höchster Gelb U“ (Schmp. 283<sup>0</sup>) mit dem Indigogelb 3 G Ciba (Schmp. 275<sup>0</sup>) nicht identisch ist, geht daraus hervor, daß das Gemisch beider Stoffe schon unter 250<sup>0</sup> schmilzt.

Von dem sog. Höchster Gelb R kann vorläufig nur gesagt werden, daß es wesentlich anders zusammengesetzt ist. Es scheint aus dem Dessoulavy-Körper durch Austausch des Cl gegen OH zu entstehen und das eine Mol. Benzoesäure erst beim Erhitzen über 100<sup>0</sup>, also auch beim Umkrystallisieren, zu verlieren.

Alle die hier genannten Verbindungen werden zur Zeit näher untersucht.

#### VI. Acetyl-Derivate des *o*-Tolyindigos (mit Emil Naehring<sup>45)</sup>).

*O*-Diacetyl-*o*-tolyindigweiß<sup>16)</sup> (XI): 25 g *o*-Tolyindigo (7.7'-Dimethyl-indigo)<sup>46)</sup> werden angeteigt, mit 240 ccm 8-proz. Natronlauge und 600 ccm gesättigter Hydrosulfit-Lösung verküpt und unter Kühlung allmählich mit 100 g Essigsäure-anhydrid und den äquivalenten Alkalimengen geschüttelt, indem man vor jedesmaligem Zusatz von Anhydrid und Alkali das Verschwinden des vorhandenen Anhydrids abwartet. Die erhaltene Abscheidung krystallisiert man aus Chloroform um. Farblose Tafeln. Schmp. 247<sup>0</sup> unt. Zers., gegen 200<sup>0</sup> Violettfärbung.

0.1111 g Sbst.: 7.2 ccm N (21<sup>0</sup>, 760 mm). —  $C_{22}H_{20}O_4N_2$ . Ber. N 7.5. Gef. N 7.6.

Eine weitere Einführung von Acetylgruppen in diesen Körper gelang nicht.

Leitet man in eine Suspension von 10 g fein zerriebener Diacetyl-*o*-tolyindigweiß in 100 ccm Eisessig unter Kühlung 5 Min. lang einen kräftigen Strom nitroser Gase, so tritt tiefrote Färbung ein und man erhält, teils als direkte Fällung, teils durch Zusatz von Wasser, ein leuchtend gelbes Produkt, das nach dem Umkrystallisieren aus Toluol hellgelbe bis rotgelbe Tafeln bildet. Dieselben schmelzen bei 178<sup>0</sup> und zeigen gleich darauf starkes Aufblähen. Sie sind in den meisten organischen Lösungsmitteln leicht löslich und lösen sich in konz.  $H_2SO_4$  mit blauer Farbe. Diese Angaben stimmen vollkommen mit denjenigen des vermeintlichen *N*-Diacetyl-*o*-tolyindigos<sup>16)</sup> überein. Wir fanden außerdem, daß das gelbe Produkt sich am Licht dunkelviolett färbt und dabei nitrose Gase und Essigsäure verliert. Nach unseren Analysenergebnissen, die von denen Vorländers und v. Pfeiffers<sup>16)</sup> (C 70.6,

H 4.8) stark abweichen, liegt vermutlich ein *N*-Nitroso-*N'*-acetyl-oxy-dihydro-*o*-tolyindigo-monoenol-acetat (XVI) vor.

0.1717, 0.1759 g Sbst.: 0.3943, 0.4038 g CO<sub>2</sub>, 0.0738, 0.0718 g H<sub>2</sub>O. — 0.2390, 0.1456 g Sbst.: 19.6, 12.3 ccm N (17°, 749 mm), (18°, 746 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>19</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 62.7, H 4.6, N 10.0. Gef. C 62.7, 62.6, H 4.8, 4.6, N 9.5, 9.7.

Die direkte Acetylierung des *o*-Tolyindigos in Pyridin gelang nicht. Essigsäure-anhydrid blieb hier ohne Einwirkung, und Acetylchlorid lieferte offensichtlich ein Abbauprodukt, das aus Xylol in gelblichen Blättchen vom Schmp. 224° krystallisiert. Dieselben geben beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure keine Blaufärbung, enthalten also wohl kein unverändertes Indigo-Skelett mehr; auch ist ihr N-Gehalt (5.6%) geringer, als er sich selbst für ein Tetraacetyl-Derivat (6.8%) berechnen würde.

Dagegen gelingt die direkte Acetylierung, wenn man *o*-Tolyindigo mit der 20-fachen Menge Essigsäure-anhydrid unter Zusatz von einigen Kubikzentimetern Acetylchlorid 8 Stdn. kocht. Das Produkt ist ziemlich leicht mit tiefrotvioletter Farbe in heißem Eisessig löslich und krystallisiert daraus in dunkelvioletten, manchmal aber auch rein blauen Krystallen. Beide Produkte haben aber anscheinend dieselbe Zusammensetzung und sind offenbar *N*-Monoacetyl-*o*-tolyindigo (XV).

6.067 (blau), 5.962 (violett) mg Sbst.: 0.424, 0.412 ccm N (19°, 772 mm), (20°, 773 mm). C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 8.4. Gef. N 8.3 (blau), 8.2 (violett).

VII. Benzoyl-Derivate des *o*-Tolyindigos (mit Emil Naehring).

*O*-Dibenzoyl-*o*-tolyindigweiß (XI): 25 g *o*-Tolyindigo werden wie oben verküpt und unter Eiskühlung mit 100 g Benzoylchlorid in stets alkalisch gehaltener Lösung benzoiliert, wie dies vorher beim gewöhnlichen Indigo beschrieben worden ist. Das ausgefallene Produkt ist nach dem Auswaschen mit heißem Wasser und warmem Eisessig zur Weiterverarbeitung rein genug. Verfälschte, farblose (ganz schwach grünliche) Nadeln aus Chloroform; Schmp. 238°.

0.1493 g Sbst.: 7.3 ccm N (15.5°, 765 mm). — C<sub>32</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 5.6. Gef. N 5.8.

Beim Kochen mit Pyridin und Benzoylchlorid wird diese Substanz entweder gar nicht verändert oder sie liefert schließlich Abbauprodukte. Auch eine Acetylierung gelang uns nicht.

Suspendiert man 10 g dieser Substanz in fein zerriebenem Zustande in 100 ccm Eisessig und leitet unter Wasser-Kühlung 5 Min. lang einen kräftigen Strom nitrosen Gase ein, so geht ein Teil mit tieferer Farbe in Lösung, während sich gleichzeitig ein gelber Niederschlag abscheidet, dessen Menge sich durch Verdünnen der Mutterlauge mit Wasser vermehren läßt. Die Bildung eines violetten Zwischenproduktes, wie in der Reihe des gewöhnlichen Indigos, war hier nicht zu beobachten. Durch Umkrystallisieren aus Toluol erhält man derbe, orangegelbe bis rote Krystalle vom Schmp. 175° unt. Zers., die, zerrieben, ein hellgelbes Pulver geben und in konz. Schwefelsäure mit gelbroter, beim Erwärmen blauer Farbe löslich sind. Es liegt also offenbar das von Vorländer und v. Pfeiffer<sup>16)</sup> schon dargestellte, aber nicht analysierte Produkt vor, doch ist dasselbe nicht, wie diese Forscher angeben, *N, N'*-Dibenzoyl-*o*-tolyindigo, C<sub>32</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>, sondern vermutlich *N*-Nitroso-*N'*-benzoyl-oxy-dihydro-*o*-tolyindigo-monoenolbenzoat (XVI).

Wir haben diese Substanz viermal durchanalysiert und geben, neben den Resultaten einer Analyse, die Mittelwerte aus allen an.

0.1634 g Subst.: 0.4214 g CO<sub>2</sub>, 0.0633 g H<sub>2</sub>O. — 0.1876 g Subst.: 12.4 ccm N (23°, 755 mm).

Vorstehende Ergebnisse .....	Gef. C 70.4, H 4.3, N 7.6.
Mittelwerte .....	Gef. „ 70.4, „ 4.5, „ 7.6.
C <sub>32</sub> H <sub>23</sub> O <sub>8</sub> N <sub>3</sub> (Naehring) .....	Ber. „ 70.6, „ 4.3, „ 7.7.
C <sub>32</sub> H <sub>22</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> (Vorländer) .....	Ber. „ 77.1, „ 4.5, „ 5.6.

Die oben beschriebene Verbindung, die in fast allen organischen Lösungsmitteln löslich ist, färbt sich am Sonnenlicht in wenigen Minuten dunkelviolett, wobei nitrose Gase abgegeben werden. Diese Umwandlung ist aber nur ganz oberflächlich, denn nach dem Verreiben sieht das Pulver immer wieder gelb aus. Wir haben 2 g staubfein zerriebener Substanz zwischen zwei großen Uhrgläsern zwei Sommermonate hindurch der direkten Sonnenbestrahlung ausgesetzt und während dieser ganzen Zeit das Pulver mehrmals täglich durchgemischt. Dabei waren an das Deckglas reichliche Mengen farbloser Blättchen sublimiert, die als reine Benzoesäure erwiesen wurden. Aus dem belichteten Produkt ließ sich durch Auskochen mit ganz wenig Eisessig ein rotviolettes Filtrat erhalten, doch blieb auch jetzt noch die Hauptmenge des Ausgangsmaterials auf dem Filter unverändert zurück. Aus dem Eisessig schied sich ein braunviolettes Produkt ab, das, noch einmal aus Toluol umkrystallisiert, den Schmp. 190—191° und, als Mittel aus zwei Mikroanalysen, einen N-Gehalt von 8.45% zeigte, welcher Wert etwa in der Mitte zwischen dem Ausgangsmaterial und dem unten beschriebenen Monobenzoyl-*o*-tolyindigo liegt. Wir halten es danach für wahrscheinlich, daß letztgenannte Substanz bei der Belichtung entsteht.

*N*-Monobenzoyl-*o*-tolyindigo (XV): 30 g *o*-Tolyindigo wurden mit 400 ccm reinstem Pyridin und 80 ccm Benzoylchlorid vermischt und 10 Min. unter dauerndem Umschütteln auf dem Wasserbade erhitzt. Die erhaltene violette Lösung wird in ein Gemisch von 1100 ccm starker Salzsäure mit 2200 ccm Wasser gegossen. Nach 24 Stdn. wird der entstandene Niederschlag gut mit Wasser gewaschen, mit 150 ccm Methanol ausgekocht und im Soxhlet mit Benzol extrahiert, wobei nur geringe Mengen unveränderten Tolyindigos ungelöst bleiben. Die aus dem Benzol auskrystallisierenden violetten Nadeln werden noch mehrmals aus Toluol umkrystallisiert, schmelzen bei 216° und sind in Alkohol und Eisessig wenig, in Xylol, Nitrobenzol und Pyridin ziemlich leicht löslich. Aus der dunkelgrünen Lösung in konz. Schwefelsäure fällt Wasser Tolyindigo. Auch Alkali spaltet das Benzoyl leicht ab.

0.1927, 0.1835 g Subst.: 0.5452, 0.5094 g CO<sub>2</sub>, 0.0810, 0.0787 g H<sub>2</sub>O. — 0.1674, 0.1353 g Subst.: 10.2 ccm N (17°, 755 mm), 8.2 ccm N (22°, 766 mm).

C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 75.6, H 4.6, N 7.1. Gef. C 75.8, 75.7, H 4.6, 4.8, N 7.1, 7.1.

Bei längerer Einwirkung des Benzoylchlorids wurden nur schmierige Zersetzungsprodukte erhalten.

Erwärmt man 3 g der vorstehenden Benzoyl-Verbindung mit 100 ccm Eisessig, der vorher in der Kälte mit CrO<sub>3</sub> gesättigt war, bis zum Aufschäumen, so scheiden sich beim Einengen ziegelrote Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisieren den Schmp. 266° zeigten und sich als *o*-Methylisatin erwiesen.

0.1737 g Sbst.: 0.4266 g CO<sub>2</sub>, 0.0720 g H<sub>2</sub>O. — 0.2015 g Sbst.: 15.35 ccm N (18°, 755 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 67.1, H 4.4, N 8.7. Gef. C 66.9, H 4.6, N 8.9.

In der Mutterlauge fand sich Benzoesäure vor. Benzoyl-*o*-methylisatin konnte weder hier noch auf anderem Wege erhalten werden. Einmal, als obiger Versuch mit technischem CrO<sub>3</sub> ausgeführt wurde, erhielten wir derbe, weiße Nadeln, die nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 239—240° schmolzen. Nach der Analyse und nach der Löslichkeit in Säuren wie in Alkalien war anscheinend die noch nicht bekannte [2-Amino-3-methyl-benzoyl]-ameisensäure, (NH<sub>2</sub>)<sup>2</sup>(CH<sub>3</sub>)<sup>3</sup>C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>(CO.CO<sub>2</sub>H)<sup>1</sup>, entstanden.

0.1315 g Sbst.: 0.2920 g CO<sub>2</sub>, 0.0579 g H<sub>2</sub>O. — 0.1178 g Sbst.: 7.8 ccm N (12°, 764 mm).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 60.3, H 5.1, N 7.8. Gef. C 60.6, H 4.9, N 8.0.

Bei der Oxydation mit Salpetersäure erhielten wir ebenfalls *o*-Methylisatin, dagegen erhielten wir mit Perhydrol in Eisessig weiße Nadeln, welche roh bei 258° schmolzen, die wir aber auch nicht näher untersuchten.

Die beim *o*-Tolyindigo ergebnislos verlaufenen Kondensationsversuche<sup>46)</sup> sind in der Einleitung kurz erwähnt.

#### VIII. Benzoyl-Derivate des *p*-Tolyindigos (mit Emil Naehring).

*N, N'*-Dibenzoyl-*p*-tolyindigo (XII): 5 g 5.5'-Dimethyl-indigo<sup>46)</sup> wurden mit 100 ccm reinstem Pyridin und 14 ccm Benzoylchlorid  $\frac{1}{2}$  Stde. unter Umschütteln gekocht und die rotviolette Lösung sofort in kalte, verdünnte Salzsäure gegossen. Aus der Lösung des Niederschlags in 100 ccm siedendem Methanol krystallisierten kugelige Aggregate violetter Nadelchen, die noch aus Alkohol umkrystallisiert werden. Schmp. 225°. Ziemlich leicht löslich in Benzol und Chloroform.

0.1751 g Sbst.: 0.4928 g CO<sub>2</sub>, 0.0784 g H<sub>2</sub>O. — 0.1926 g Sbst.: 9.5 ccm N (21°, 754 mm).

C<sub>22</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 77.1, H 4.5, N 5.6. Gef. C 76.8, H 5.0, N 5.7.

*O*-Dibenzoyl-*p*-tolyindigweiß (XI): Durch Benzoylierung der Küpe. Schwach grünliche, verfilzte Nadeln aus Chloroform. Schmp. 247° unt. Zers. Wenig löslich in Benzol, unlöslich in Alkohol.

0.1376 g Sbst.: 0.3870 g CO<sub>2</sub>, 0.0604 g H<sub>2</sub>O. — 0.0960 g Sbst.: 4.6 ccm N (21°, 755 mm).

C<sub>32</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 76.8, H 4.8, N 5.6. Gef. C 76.7, H 4.9, N 5.5.

Tetrabenzoyl-*p*-tolyindigweiß (XIV): Durch Benzoylierung in Pyridin wie bei der *N, N'*-Dibenzoyl-Verbindung, aber durch 2-stdg. Kochen. Der beim Eingießen in Salzsäure entstehende Niederschlag wird aus 100 ccm Alkohol und dann aus Äther umkrystallisiert. Entsteht auch aus vorstehender *O*-Dibenzoyl-Verbindung durch  $\frac{3}{4}$ -stdg. Kochen mit Pyridin und Benzoylchlorid. Schwach gelbliche Tafeln aus Äther. Schmp. 236°. Leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Die Lösung in konz. Schwefelsäure ist grün, beim Erwärmen blau; Wasser fällt *p*-Tolyindigo.

0.1247 g Sbst.: 0.3552 g CO<sub>2</sub>, 0.0514 g H<sub>2</sub>O. — 0.1445 g Sbst.: 5.2 ccm N (21°, 750 mm).

C<sub>46</sub>H<sub>32</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 77.5, H 4.6, N 4.0. Gef. C 77.7, H 4.6, N 4.2.

Im Gegensatz zum *o*-Tolyindigo liefert der *p*-Tolyindigo in üblicher Weise ein dem Indigogelb 3 G Ciba analoges Produkt: 10 g *p*-Toly-

indigo werden mit 100 ccm Nitro-benzol, 30 ccm Benzoylchlorid und 1 g Kupferpulver unter dauerndem Rühren 3 Stdn. auf 170° erhitzt und die Lösung noch heiß in 400 ccm Methanol gegossen. Der am nächsten Tage abfiltrierte Niederschlag wird mehrmals aus Xylol umkrystallisiert. Gelbe, nur in Nitro-benzol und Pyridin leicht lösliche Krystalle. Schmp. über 300°.

0.1564 g Sbst.: 0.4523 g CO<sub>2</sub>, 0.0672 g H<sub>2</sub>O. — 0.1064 g Sbst.: 6.6 ccm N (23°, 755 mm).

C<sub>25</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 79.3, H 4.8, N 7.4. Gef. C 78.9, H 4.8, N 7.1.

### IX. Acetyl-Derivate des 5,7,5'.7'-Tetrabrom-indigos (mit Karl Meyer<sup>48)</sup>.)

Verbindung C<sub>25</sub>H<sub>25</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Br<sub>4</sub> (XVII + 1 Mol. Pyridin?): Ein Gemisch von 5 g Tetrabrom-indigo<sup>49</sup> und 100 g Pyridin wird in einer Kältemischung abgekühlt und unter dauerndem Umschütteln und Kühlen sehr langsam mit 25 g Acetylchlorid versetzt, so daß keine heftigere Reaktion eintritt. Dann wird ganz allmählich auf Zimmer-Temperatur und schließlich auf 40° gebracht. Die violette Lösung wird nun sofort in überschüssige verd. Salzsäure gegossen und der entstandene Niederschlag im Soxhlet mit Alkohol extrahiert (2 Tage), wobei unveränderter Tetrabrom-indigo ungelöst bleibt. Der aus dem Alkohol-Extrakt abgeschiedene Niederschlag wird aus Xylol umkrystallisiert.

0.1534, 0.1174 g Sbst.: 0.2358, 0.1817 g CO<sub>2</sub>, 0.0309, 0.0251 g H<sub>2</sub>O. — 0.1252, 0.0596 g Sbst.: 5.8, 2.8 ccm N (16.5°, 769 mm), (15°, 777 mm). — 0.1511 g Sbst.: 0.1610 g AgBr. — 0.3167 g Sbst.: 0.0389 g Gewichtsverlust (210°, 12 mm).

C<sub>25</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N<sub>3</sub>Br<sub>4</sub>. Ber. C 42.3, H 2.1, N 5.9, Br 45.1, Pyridin 11.2.  
Gef. „ 41.9, 42.2, „ 2.3, 2.4, „ 5.5, 5.7, „ 45.3, „ 12.3.

O-Diacetyl-tetrabrom-indigweiß (XI): Man verfährt genau wie vorher, nur erhitzt man vor dem Eingießen in Salzsäure einige Minuten zum Kochen. Der Niederschlag wird im Soxhlet mit Alkohol extrahiert und der Rückstand aus Nitro-benzol umkrystallisiert. Hell grünliche Nadeln. Schmp. über 300°. Unlöslich in den meisten Lösungsmitteln.

0.1437 g Sbst.: 0.1918 g CO<sub>2</sub>, 0.0250 g H<sub>2</sub>O. — 0.1854 g Sbst.: 6.8 ccm N (16.5°, 760 mm). — 0.1197, 0.1099 g Sbst.: 0.1366, 0.1254 g AgBr.

C<sub>26</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>Br<sub>4</sub>. Ber. C 36.1, H 1.8, N 4.2, Br 48.2. Gef. C 36.4, H 2.0, N 4.3, Br 48.6, 48.6.

Eine weitere Acetylierung findet auch bei stundenlangem Kochen der Pyridin-Lösung nicht statt.

### X. Benzoyl-Derivate des 5,7,5'.7'-Tetrabrom-indigos (mit Karl Meyer).

N-Monobenzoyl-tetrabrom-indigo: 10 g Tetrabrom-indigo werden mit 200 ccm reinstem Pyridin auf 60° erwärmt. Wenn der größte Teil in Lösung gegangen ist, wird mit 50 g Benzoylchlorid versetzt, unter dauerndem Umschütteln in 3—4 Min. zum Sieden erhitzt, höchstens 1/2 Min. aufgekocht und sofort in überschüssige verd. Salzsäure gegossen. Der Niederschlag wird im Soxhlet mit Alkohol extrahiert (5 Stdn.). Aus der braunen Lösung scheidet sich das unten beschriebene Alkohol-Anlagerungsprodukt ab. Der in Alkohol ungelöste Rückstand wird aus Xylol umkrystallisiert. Blauviolette Krystalle. Schmp. über 300°. In Eisessig wenig löslich. Sehr schwer verbrennbar.

<sup>48)</sup> Karl Meyer, Inaug.-Dissertat., Greifswald 1925.

o.1615, o.1486 g Sbst.: 0.2403, 0.2198 g CO<sub>2</sub>, 0.0217, 0.0205 g H<sub>2</sub>O. — 0.1397, 0.1846 g Sbst.: 5.1, 6.5 ccm N (17.5°, 764 mm), (19.5°, 767 mm). — 0.2050, 0.2230 g Sbst.: 0.2268, 0.2466 g AgBr.

C<sub>23</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>. Ber. C 40.5, H 1.5, N 4.1, Br 46.9.  
Gef. „ 40.6, 40.4, „ 1.5, 1.6, „ 4.3, 4.2, „ 47.1, 47.0.

Alkohol-Additionsprodukt C<sub>23</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>4</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.OH: Aus dem oben erwähnten alkohol. Extrakt scheidet sich beim Erkalten ein grüner Niederschlag ab. Gelbgrüne Blättchen aus viel Alkohol. Löst sich in siedendem Xylol oder Eisessig unter teilweisem Verlust des Alkohols mit violetter Farbe. Im Vakuum bei 180° entweicht der Alkohol vollständig unter Hinterlassung eines violetten Pulvers.

0.0955, 0.1021 g Sbst.: 0.1437, 0.1540 g CO<sub>2</sub>, 0.0186, 0.0207 g H<sub>2</sub>O. — 0.2495 g Sbst.: 8.4 ccm N (18.5°, 766 mm). — 0.1332, 0.0948 g Sbst.: 0.1398, 0.0990 g AgBr. — 0.1076 g Sbst.: 0.0062 g Gewichtsverlust (180°, 12 mm).

C<sub>25</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>. Ber. C 41.3, H 2.2, N 3.8, Br 44.0, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.OH 6.3.  
Gef. „ 41.1, 41.1, „ 2.2, 2.3, „ 4.0, „ 44.7, 44.5, „ 6.2.

O-Dibenzoyl-tetrabrom-indigweiß (XI): Man verfährt genau wie bei der N-Monobenzoyl-Verbindung, läßt aber die Pyridin-Lösung vor dem Eingießen in Salzsäure  $\frac{3}{4}$  Stdn. kochen. Der in Alkohol unlösliche Anteil des Niederschlags wird mehrmals aus Nitro-benzol umkrystallisiert. Hell silbergraue Nadeln. Bei 300° Dunkelfärbung. Schmp. über 325°. Durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure oder längeres Kochen mit starker Natronlauge wird Tetrabrom-indigo bzw. dessen Leuko-Verbindung regeneriert.

0.1295 g Sbst.: 0.2157 g CO<sub>2</sub>, 0.0258 g H<sub>2</sub>O. — 0.1523 g Sbst.: 4.8 ccm N (18°, 757 mm). — 0.1504 g Sbst.: 0.1441 g AgBr.

C<sub>30</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>. Ber. C 45.7, H 2.0, N 3.6, Br 40.6. Gef. C 45.5, H 2.2, N 3.7, Br 40.8.

Dieselbe Verbindung erhält man durch Benzoylierung des Tetrabrom-indigos in der Ktipe.

0.1220 g Sbst.: 0.2032 g CO<sub>2</sub>, 0.0241 g H<sub>2</sub>O. — 0.1241 g Sbst.: 3.9 ccm N (16°, 776 mm). — 0.1547 g Sbst.: 0.1486 g AgBr.

C<sub>30</sub>H<sub>16</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>. Ber. C 45.7, H 2.0, N 3.6, Br 40.6. Gef. C 45.4, H 2.2, N 3.8, Br 40.9.

Eine weitere Einführung von Benzoylgruppen gelang nicht.

Leitet man in eine Aufschlammung von 5 g des fein gepulverten Dibenzoylprodukts in 300 ccm Eisessig bei Zimmer-Temperatur unter dauerndem Umschütteln einen kräftigen Strom nitroser Gase ein, so ist nach 8 bis 10 Minuten alles in Lösung gegangen, und beim Verdünnen mit Wasser scheiden sich gelbbraune Flocken ab, die in den üblichen organischen Lösungsmitteln spielend leicht löslich sind. Sie lassen sich aus Eisessig durch vorsichtigen Wasser-Zusatz umfällen, schmelzen dann zwischen 123° und 125° und spalten beim Erwärmen Benzoesäure und nitrose Gase ab. Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure läßt sich Tetrabrom-indigo zurückgewinnen. Wir halten die Verbindung für N-Nitroso-N'-benzoyl-oxy-dihydro-tetrabrom-indigo-monoenol-benzoat (analog XVI).

Eine weitere Einführung von Benzoylgruppen gelang nicht.

0.1185 g Sbst.: 0.1881 g CO<sub>2</sub>, 0.0193 g H<sub>2</sub>O. — 0.1054 g Sbst.: 4.5 ccm N (15.5°, 778 mm). — 0.1010 g Sbst.: 0.0917 g AgBr.

C<sub>30</sub>H<sub>15</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>Br<sub>4</sub>. Ber. C 43.2, H 1.8, N 5.0, Br 38.4. Gef. C 43.3, H 1.8, N 5.3, Br 38.6.

XI. Benzoyl-Derivate des Indirubins. (Mit Ernst Beissner<sup>49)</sup>.)

*N*-Monobenzoyl-indirubin (XVIII): 10 g Indirubin<sup>50)</sup> werden in 200 ccm reinstem Pyridin unter Erwärmen gelöst und unter portionsweisem Zusatz von 40 g Benzoylchlorid höchstens 10 Min. gekocht. Das beim Eingießen in überschüssige verd. Salzsäure abgeschiedene Produkt wird im Soxhlet mit Alkohol extrahiert und der ungelöste Rückstand aus Eisessig umkrystallisiert. Blaustichig-rote Schüppchen. Schmelzpunkt über 300°. Die Löslichkeit ist von der des Indirubins kaum verschieden.

0.1542 g Sbst.: 0.4254 g CO<sub>2</sub>, 0.0514 g H<sub>2</sub>O. — 0.1268 g Sbst.: 7.95 ccm N (16°, 766 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 75.4, H 3.8, N 7.7. Gef. C 75.3, H 3.7, N 7.5.

*O*-Dibenzoyl-indirubinweiß: Man verfährt, wie bei der Darstellung vorstehender Monobenzoyl-Verbindung, läßt aber die Pyridin-Lösung unter Zusatz von etwas Kupferpulver 1 Stde. kochen und destilliert nach Filtration das Pyridin im Vakuum ab. Nimmt man den Rückstand mit siedendem Alkohol auf, so scheiden sich aus der Lösung Krystalle ab, die jetzt in Alkohol schwer löslich sind und, nach der Extraktion mit Alkohol im Soxhlet, aus Eisessig umkrystallisiert werden. Fast farblose Krystalle, grün löslich in konz. Schwefelsäure.

0.0982 g Sbst.: 0.2730 g CO<sub>2</sub>, 0.0300 g H<sub>2</sub>O. — 0.1132 g Sbst.: 5.8 ccm N (17°, 766 mm).

C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 76.2, H 4.2, N 5.9. Gef. C 75.8, H 4.3, N 6.1.

Dieselbe Substanz entsteht, wenn man Indirubin in der alkalischen Hydrosulfit-Küpe benzoyliert.

0.1432 g Sbst.: 0.3990 g CO<sub>2</sub>, 0.0542 g H<sub>2</sub>O. — 0.1022 g Sbst.: 5.3 ccm N (16°, 766 mm).

C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 76.2, H 4.2, N 5.9. Gef. C 76.0, H 4.2, N 6.2.

## XII. Kondensation des Indirubins mit Malonsäure-diäthylester. (Mit Ernst Beißner.)

Erhält man Indirubin mit der 30-fachen Menge Malonester 8 Tage im Sieden, so bleiben bei der Filtration noch erhebliche Mengen des unveränderten Farbstoffs zurück. Aus dem Filtrat scheiden sich beim Erkalten schwarzrote Krystalle ab. Weitere Mengen werden beim Abdestillieren des Malonesters im Vakuum erhalten. Das Rohprodukt wird mit Alkohol extrahiert und aus Eisessig umkrystallisiert. Dunkelrote Schuppen, rot löslich in heißer alkohol. Kalilauge. Wir nennen das Kondensationsprodukt, das offenbar analog der Bildung des Indigo-malonesters<sup>13)</sup> entstanden ist und der Formel XIX entspricht, Indirubin-malonester.

0.1146 g Sbst.: 0.2954 g CO<sub>2</sub>, 0.0422 g H<sub>2</sub>O. — 0.1212 g Sbst.: 7.8 ccm N (13°, 766 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 70.4, H 3.9, N 7.8. Gef. C 70.3, H 4.1, N 7.7.

Dasselbe Produkt erhält man bequemer, wenn man 10 g Indirubin, 25 g Nitro-benzol, 50 g Malonester und 2 g Natriumhydroxyd 5–6 Stdn. kocht und den aus der heiß filtrierte Lösung beim Erkalten ausgeschiedenen Niederschlag wie vorstehend reinigt.

<sup>49)</sup> Ernst Beißner, Inaug.-Dissertat., Greifswald 1925.

<sup>50)</sup> Der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel danken wir auch an dieser Stelle verbindlichst für die gütige Überlassung des Indirubins.

0.1456 g Sbst.: 0.3743 g CO<sub>2</sub>, 0.0552 g H<sub>2</sub>O. — 0.2664 g Sbst.: 17.9 ccm N (13°, 758 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 70.4, H 3.9, N 7.8. Gef. C 70.1, H 4.2, N 8.0.

Benzoyl-indirubin-malonester (XX): 5 g Indirubin-malonester werden mit 100 ccm reinstem Pyridin und 30 g Benzoylchlorid 15 Min. gekocht und die kalt filtrierte Lösung im Vakuum eingengt. Die aus dem Rückstand beim Stehen ausgeschiedene Substanz wird aus Eisessig umkrystallisiert. Dunkelrote Krystalle, in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich.

0.1418 g Sbst.: 0.3790 g CO<sub>2</sub>, 0.0500 g H<sub>2</sub>O. — 0.1728 g Sbst.: 8.4 ccm N (14°, 755 mm).

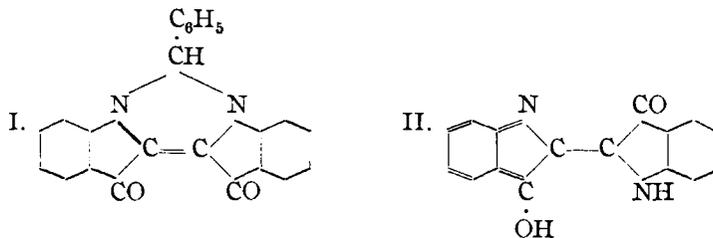
C<sub>28</sub>H<sub>18</sub>O<sub>5</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 72.7, H 3.9, N 6.1. Gef. C 72.9, H 3.9, N 5.8.

Greifswald, im März 1926.

### 285. Theodor Posner und Richard Hofmeister: Beiträge zur Kenntnis der Indigo-Gruppe, VII.: Vorläufige Mitteilungen über die Konstitution des Küpenfarbstoffs Indigogelb 3 G Ciba<sup>1)</sup>.

(Eingegangen am 1. Juni 1926.)

Wie ich in der voranstehenden Arbeit ausgeführt habe, interessierte uns das aus Indigo und Benzoylchlorid bei Gegenwart von Kupferpulver<sup>2)</sup> entstehende Indigogelb 3 G Ciba zunächst wegen seines Zusammenhangs mit der räumlichen Konfiguration des Indigos. War nämlich die von seinem Erfinder Engi<sup>3)</sup> angenommene Konstitution I richtig, so war dieser Farb-



stoff zur Zeit die einzige Verbindung, die mit Bestimmtheit als Derivat eines *cis*-Indigos anzusprechen war und deren vom Indigo-Spektrum durchaus abweichendes Absorptions-Spektrum mit diesem Umstand möglicherweise in Zusammenhang stand. Nun begegnete aber die Richtigkeit der Engischen Formel von vornherein erheblichen Zweifeln. Es mag hier gleich betont werden, daß sich die vorliegende Arbeit nur auf das Indigogelb 3 G Ciba (im Folgenden kurz als „Cibagelb“ bezeichnet), nicht aber auf die unter etwas anderen Bedingungen<sup>4)</sup> entstehenden gelben Küpenfarbstoffe bezieht, die wir in der voranstehenden Abhandlung kurz als „Höchster Gelb“ bezeichnet haben und die mit dem Cibagelb nicht identisch sind.

Gegen die Richtigkeit der Engischen Formel spricht schon die außerordentlich große Widerstandsfähigkeit des Cibagelbs namentlich gegen

<sup>1)</sup> VI.: siehe voranstehende Abhandlung.

<sup>2)</sup> D. R. P. 259145; C. 1913, I 1743. <sup>3)</sup> Engi, Z. Ang. 27, 144 [1914].

<sup>4)</sup> D. R. P. 247154, 254567, 254734; C. 1912, II 76, 1913, I 200, 358.