

und besitzt einen bitteren Geschmack. Durch partielle Verseifung in saurem Medium erhält man die Mono-aceton-Verbindung.

4.493 mg Subst.: 10.01 mg CO<sub>2</sub>, 3.65 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>11</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub> (216.16). Ber. C 61.06, H 9.33. Gef. C 60.75, H 9.09.

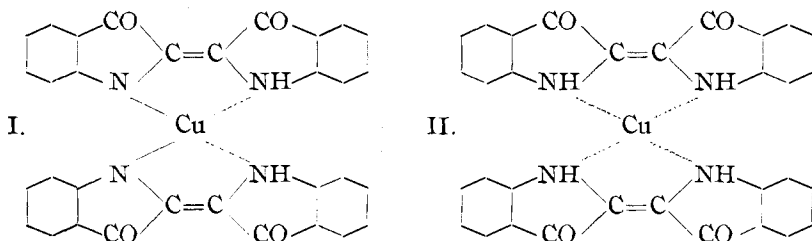
Di-schwefligsäure-ester des Pentaerythrits (IV.).

Man kocht feinst pulverisierten Pentaerythrit 2 Stdn. am Rückflußkühler mit Thionylchlorid. Es tritt allmähliche Lösung ein, und beim Abkühlen scheidet sich der Di-ester vom Schmp. 153–154<sup>0</sup> in schönen Krystallen aus, deren Eigenschaften bereits in der Literatur beschrieben sind.

### 16. Richard Kuhn und Hans Machemer: Die Konstitution der Metallkomplexe des Indigos.

[Aus d. Laborat. für allgem. u. analyt. Chemie d. Eidgenöss. Techn. Hochschule Zürich.]  
(Eingegangen am 3. Dezember 1927.)

In einer Reihe von Mitteilungen hat K. Kunz krystallisierende Metallverbindungen des Indigos beschrieben, die aus dem Farbstoff durch Einwirkung von Metallen, Metall-oxyden, -carbonaten und -acetaten in wasserfreien, hochsiedenden Lösungsmitteln entstehen. Seine ursprüngliche Annahme<sup>1)</sup>, daß der Wasserstoff der Iminogruppen durch Metall ersetzt und ein Komplex nach (I) gebildet wird, hat K. Kunz<sup>2)</sup> zugunsten der Formulierung (II) aufgegeben, in der das Metall ohne Ersatz von Wasserstoffatomen 2 Mol. Indigo addiert.



„Es wird angenommen, daß das Metall in einer bei organischen Verbindungen seither noch nicht nachgewiesenen Form, und zwar nur durch Restvalenzen, im Molekül gebunden ist“<sup>3)</sup>. Der Kupferverbindung analoge Komplexe sind von K. Kunz mit Zink, Nickel, Natrium und durch Anwendung von Eisen-pentacarbonyl auch mit Eisen erhalten worden. Formel (II) wird gestützt durch Darstellungsweise und Elementaranalyse der Metallverbindungen und durch die Beobachtung, daß bei der Umsetzung von Indigo mit Zink-, Kupfer- und Natrium-Metall kein Wasserstoff entwickelt wird, wie es nach (I) der Fall sein sollte. Diese Tatsachen ließen sich ebensogut durch eine chinhydron-ähnliche Auffassung des Komplexes (III) erklären<sup>4)</sup>.

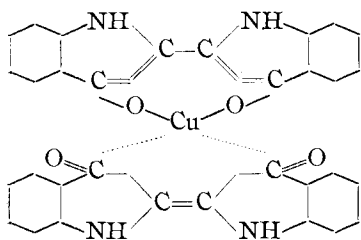
<sup>1)</sup> B. **55**, 3688 [1922].

<sup>2)</sup> K. Kunz und O. Günther, B. **56**, 2027 [1923]; K. Kunz und W. Stühlinger, B. **58**, 1860 [1925].

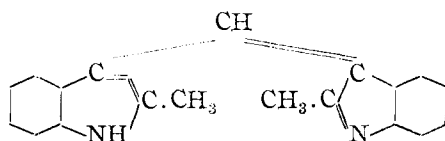
<sup>3)</sup> K. Kunz und A. J. Kress, B. **60**, 367 [1927].

<sup>4)</sup> vergl. dazu A. Binz, Journ. prakt. Chem. [2] **63**, 497 [1901].

Die Mono- und Di-natriumverbindungen des Indigos geben aber, wie wir bestätigen können, bei der Zerlegung mit Wasser keine Spur von Küpe, und es lassen sich nach K. Kunz und W. Stühlinger<sup>2)</sup> auch von sauerstofffreien, dem Indigo nahestehenden Verbindungen wie dem [2-Methyl-indyl]-[2'-methyl-indolyden]-methan (IV) entsprechende Metallkomplexe erhalten.



III.



IV.

Auch hier sollen die Komplexe, von der Natriumverbindung abgesehen, nur durch Addition des Metalles, nicht durch Substitution des Wasserstoffs der NH-Gruppe, entstehen.

Da diese theoretischen Vorstellungen im Hinblick auf die Frage nach der Bindung des Eisens im Hämin und des Magnesiums im Chlorophyll (Beachtung verdienen<sup>5)</sup>), und da sie die katalytischen Wirkungen dieser Stoffe von neuer Seite beleuchten, schien eine analytische Entscheidung über die Zusammensetzung der Indigo-Metallverbindungen erstrebenswert.

Die Elementaranalyse kann wegen der Schwierigkeit der vollständigen Reinigung über den Mehr- oder Mindergehalt von 2 Wasserstoffatomen nicht entscheiden. Wir haben daher die Zahl der aktiven Wasserstoffatome nach Th. Zerewitinoff bestimmt. Indigo entwickelt dabei 2 Mole Methan, während Dehydro-indigo<sup>6)</sup> kein Gas liefert. Es sind also, wie zu erwarten war, im Indigo die beiden Wasserstoffatome der NH-Gruppen aktiv. Im Zink- und Kupfer-indigo fanden wir pro Metallatom, also auf 2 Indigo-Reste, nur 2 aktive Wasserstoffatome. Die Komplexbildung findet demnach so statt, daß das zweiwertige Metall 2 aktive Wasserstoffatome ersetzt. Dieser Befund ist mit der von K. Kunz angenommenen Formel (II) unvereinbar. Erschließt auch die chinhydron-ähnliche Formulierung nach (III) aus. Beim Indyl-indolyden-methan (IV) liegen die Verhältnisse nicht anders. Das rote Silbersalz dieser Verbindung hat nicht die Zusammensetzung  $(C_{19}H_{16}N_2)Ag$ , die ihr von K. Kunz und W. Stühlinger zugeschrieben wird, sondern die Formel  $C_{19}H_{15}N_2Ag$ . Die freie Base entwickelt nämlich nach Zerewitinoff 2 Mole Methan<sup>7)</sup>, das Silbersalz aber nur noch 1 Mol.

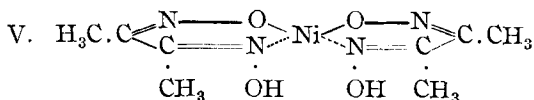
Die Anwendbarkeit des Methyl-magnesiumjodides zur Konstitutions-Ermittlung von Metallkomplexen haben wir am Beispiel des Diacetyl-dioxims und des Cupferrons geprüft. Diacetyl-dioxim enthält 2 aktive Wasserstoffatome, von denen eines bei der Reaktion mit Nickel verschwindet. Im Komplex sind auf jedes Nickelatom 2 aktive Wasserstoffatome enthalten,

<sup>5)</sup> vergl. dazu R. Kuhn, L. Brann, C. Seyffert und M. Furter, B. **60**, 1115 [1927].

<sup>6)</sup> L. Kalb, B. **42**, 3649 [1909].

<sup>7)</sup> Ein aktives Wasserstoffatom wird durch die Methingruppe geliefert.

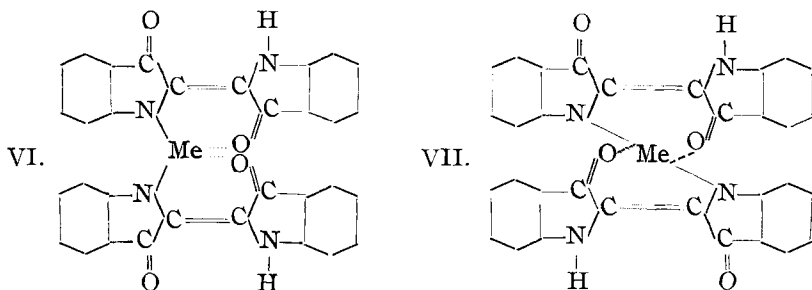
wie es die allgemein angenommene Formulierung (V)<sup>8)</sup> verlangt. Das Cupferon (Ammoniumsalz des *N*-Nitroso-phenyl-hydroxylamins) entwickelt bei



gelindem Erwärmen mit Methyl-magnesiumjodid in Pyridin 2 Mole Methan in Übereinstimmung mit anderen Ammoniumsalzen, z. B. Ammoniumchlorid und  $\alpha$ -naphthoesaurem Ammonium<sup>9)</sup>. Bei der Komplexbildung mit Kupfer und Eisen in salzsaurer Lösung gehen beide aktive Wasserstoffatome des Cupferons verloren.

Für die untersuchten Metallkomplexe des Indigos bleibt nach unseren Analysen unter den zur Diskussion gestellten Formeln nur noch (I) übrig. Diese Formulierung widerspricht aber unseren heutigen Auffassungen vom stereochemischen Bau des Indigo-Moleküls. Nach Th. Posner<sup>10)</sup> hat der Indigo fumaroide Struktur, und die *cis*-Form ist bisher weder als solche, noch in Form von Derivaten erhalten worden. Die beherrschende Rolle des Symmetrie-Zentrums gegenüber der Symmetrie-Ebene, die aus Röntgen-Untersuchungen der Kohlenstoffverbindungen folgt<sup>11)</sup>, tritt auch hier zutage.

Unter Berücksichtigung dieses Umstandes ergeben sich für die Metallkomplexe des Indigos die beiden Formulierungen VI und VII, zwischen denen sich noch keine nähere Wahl treffen läßt. Eine Entscheidung auf Grund von physikalischen Eigenschaften erscheint nicht unmöglich, da VI — ebenen Bau vorausgesetzt —, eine Symmetrie-Ebene besitzt, VII dagegen keine.



Die Formeln VI und VII, die wir befürworten, stehen auch in Einklang mit der Natur der Zersetzungsprodukte, welche die untersuchten Komplexe

<sup>8)</sup> P. Pfeiffer, A. Werners neuere Anschauungen auf dem Gebiete der anorgan. Chemie, 5. Aufl., Braunschweig 1923, S. 302.

<sup>9)</sup> Unsere Analysen stehen in Übereinstimmung mit G. Oddo und E. Calderaro, Gazz. chim. Ital. **53**, 64 (C. 1923, III 1478), wonach Ammoniak in Äther + Pyridin mit Äthyl-magnesiumjodid nur 1 Mol. Äthan gibt; vergl. auch J. Houben, B. **38**, 3017 [1905], der für die Umsetzung von Ammoniumchlorid mit Grignard-Verbindung die Reaktionsgleichung aufstellt:  $2 \text{ R. MgJ} + \text{NH}_4\text{Cl} = 2 \text{ RH} + \text{NH}_2 \cdot \text{MgJ}, \text{ MgClJ}$ .

<sup>10)</sup> Th. Posner und G. Aschermann, B. **53**, 1925 [1920]; Th. Posner und G. Pyl, B. **56**, 31 [1923]; Th. Posner und W. Heumann, B. **56**, 1621 [1923]; Th. Posner und W. Kemper, B. **57**, 1311 [1924]; Th. Posner und E. Wallis, B. **57**, 1673 [1924]; Th. Posner und R. Hofmeister, B. **59**, 1827 [1926].

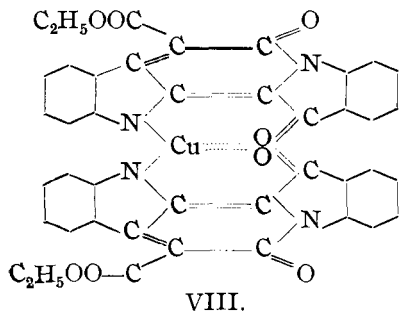
<sup>11)</sup> K. Weißenberg, B. **59**, 1526 [1926]; A. Reis, B. **59**, 1543, 1553 [1926]; R. Kuhn und O. Albrecht, A. **455**, 272 [1927].

bei der Einwirkung von Säure liefern. Kupfer-indigo und Zink-indigo geben an 5-proz. Salzsäure beim Erwärmen alles Metall als Ion ab, ohne daß irgendeine Gasentwicklung erfolgt, und der Farbstoff wird als solcher zurückgewonnen, ohne daß sich Indigweiß bildet. Die Zersetzung der Natriumverbindung durch Wasser verläuft, wie wir in Übereinstimmung mit K. Kunz und O. Günther fanden, unter Freisetzung der berechneten Menge Natriumhydroxyd, wobei wiederum keine Küpe gebildet wird. Nach der Formulierung von K. Kunz (Formel II) ist dieser Befund nur dann erklärlich, wenn bei der Einwirkung von Wasser auf die Natriumverbindung Wasserstoff entweicht. Wir haben daher die Reaktion gasanalytisch verfolgt, aber keine Gasentwicklung feststellen können.

Eine Schwierigkeit für seine Interpretation, die K. Kunz keineswegs verkennt<sup>3)</sup>, liegt in der Tatsache, daß die Metallverbindungen des Indigos besonders leicht aus Schwermetall-acetaten und dem Farbstoff entstehen, wobei die äquivalente Menge Essigsäure frei wird. Im Sinne seiner ursprünglichen und im Sinne unserer Auffassung<sup>1)</sup> ist das selbstverständlich. K. Kunz aber nimmt eine komplizierte Zersetzungsreaktion der Metallacetate oder eine Umsetzung derselben mit dem Lösungsmittel an, die zur Abscheidung von freiem Metall führt, z. B. gemäß der Gleichung:  $2\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 = 2\text{Cu} + 3\text{CH}_3\text{COOH} + \text{C} + \text{CO}_2$ .

Eine solche Zersetzung findet nach W. Krönig<sup>12)</sup> zwar bei Temperaturen von 200—500° statt, die Bildung der Metallkomplexe vollzieht sich aber bei ganz wesentlich tieferen Temperaturen: Die Bildung des Indolyl-indolydenmethan-silbers aus Base und Silberacetat in Pyridin schon bei Zimmer-Temperatur, die Komplexbildung aus Indigo und Kupferacetat in Pyridin bei gelindem Erwärmen in wenigen Minuten, die entsprechende Umsetzung zwischen Indigo-malonester<sup>13)</sup> und Metallacetaten schon in der Kälte momentan. Wesentlich ist, daß die auftretende Essigsäure der angewandten Farbstoffmenge äquivalent ist und nicht dem im Überschuß angewandten essigsäuren Salz. Ebenso wichtig scheint uns die Feststellung, daß Acetate von Schwermetallen (Silber- und Quecksilbersalz) unter den Bedingungen der Komplexbildung in Pyridin-Lösung mit Methyl-magnesiumjodid kein Methan entwickeln, wie es nach der Zersetzungsgleichung von W. Krönig und der Umsetzungsgleichung von K. Sehrbundt<sup>14)</sup> der Fall sein sollte, die beide das Auftreten von Essigsäure verlangen.

Der Indigo-malonester gibt mit Kupfer- und Kobaltacetat besonders schön kristallisierende Metallkomplexe (VIII). Der Kupferkomplex entsteht in diesem Falle sehr leicht, wenn man eine kalt gesättigte Pyridin-Lösung von Indigo-malonester in eine konz. wäßrige Lösung von Kupfer-tetrammin-salz einlaufen läßt. Eine größere Zahl von Schwermetallkomplexen des Indigo-malonesters beschreiben wir im Versuchsteil. Sie entstehen alle unter Ersatz der an Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome durch Metall, so wie wir es für den Indigo nach-



<sup>12)</sup> Ztschr. angew. Chem. **37**, 667 [1924].

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

<sup>14)</sup> Dissertat., Techn. Hochschule Darmstadt 1926; zitiert nach B. **60**, 367 [1927].

gewiesen haben, und wie es nach B. Emmert und F. Brandl<sup>15)</sup> auch für die Komplexsalze des  $\alpha$ -[ $\alpha'$ -Pyridyl]-pyrrols zutrifft.

Um die letzten Zweifel an der Struktur der Indigo-Metallkomplexe zu beseitigen, haben wir noch zu erklären, warum auch bei Anwendung freier Metalle Komplexbildung erzielt werden kann. Die Angabe von K. Kunz, daß elementares Zink und Kupfer (Naturkupfer C) mit Indigo in hochsiedenden Lösungsmitteln Komplexe bilden, fanden wir bestätigt. Die Reaktion gelingt aber nur, wenn in großem Überschuß oxyd- (bzw. carbonat-)haltiges Metall verwendet wird, wenn Luft-Sauerstoff zugegen ist oder das Lösungsmittel in Reaktion tritt. Wir haben besonders reaktionsfähiges Kupfer durch Erhitzen von reinstem Kupferoxalat in Wasserstoff dargestellt. Unter peinlichstem Ausschluß von Sauerstoff ließen wir zum pyrophoren Kupfer Lösungen von Indigo und von Indigo-malonester in Xylol bzw. in Pyridin zulaufen und erhitzten längere Zeit auf 100, 125, 150 und 175°. Unter diesen Bedingungen trat, wie die spektroskopische Beobachtung ergab, auch nicht spurenweise Komplexbildung ein. Wurde aber der Inhalt der Röhren unter Zusatz von Naturkupfer C bei Luft-Zutritt zum Sieden erhitzt, so fand unter Bildung des Komplexes sofort Farbumschlag in smaragdgrün statt.

In Pyridin-Lösung erleidet der Kupfer-indigo bei Zutritt von Luft leicht Autoxydation, wobei die grüne Farbe in braungelb umschlägt. Durch Ansäuern läßt sich dann kein Indigo mehr zurückgewinnen. Der angesäuerten Lösung wird durch Äther eine leuchtend rote Verbindung entzogen, die ein breites Absorptionsband zwischen 560 und 520  $\mu\mu$  (in Äther) zeigt. Daneben entstehen noch andere Oxydationsprodukte, deren Natur noch nicht aufgeklärt ist.

### Beschreibung der Versuche.

#### Silber-methinbase.

[ $\alpha$ -Methyl-indyl]-[ $\alpha'$ -methyl-indolyden]-methan-silber wurde aus 0.5 g Methinbase und 0.3 g Silberacetat, beide in absol. Pyridin gelöst, bei 50° bereitet und mit Pyridin und wäßrigem Ammoniak gewaschen. In Eisessig findet schon bei gelinder Wärme ohne Gasentwicklung Lösung statt. Nach Zusatz von verd. Salpetersäure zur Eisessig-Lösung fällt Salzsäure in der Siedehitze alles Silber als AgCl. Da das Silbersalz in Pyridin schwer löslich ist, sind zur Bestimmung nach Zerewitinoff mindestens 20 ccm Pyridin auf 100 mg Substanz anzuwenden.

Analyse der Base (aus dem salpetersauren Salz durch Schütteln mit Ammoniak gewonnen): 3.505 mg Sbst.: 0.338 ccm N (23°, 727 mm). — 3.505 mg Sbst.: 0.342 ccm N (24°, 720 mm).

$C_{19}H_{16}N_2$ . Ber. N 10.31. Gef. N 10.64, 10.62.

Analyse des Silbersalzes: 161.8 mg Sbst. (4 Stdn. bei 111° und 12 mm getr.): 45.2 mg Ag. — 87.7 mg Sbst.: 24.3 mg Ag.

$C_{19}H_{15}N_2Ag$ . Ber. Ag 28.46. Gef. Ag 27.94, 27.71.

#### Kupfer-indigo.

2 g reiner Indigo und 1.6 g Kupferacetat wurden in insgesamt 150 ccm trockenem Pyridin gelöst und unter Stickstoff  $\frac{1}{2}$  Stde. am Rückflußkühler gekocht, unter Luft-Abschluß filtriert und im Stickstoffstrom ein-

<sup>15)</sup> B. 60, 2211 [1927].

geengt. Hierbei fiel der Kupfer-indigo in derben, tiefschwarzen, doppelbrechenden Krystallen aus, die grünlichen Oberflächenschimmer zeigten. Überschüssiges Kupferacetat wurde durch Waschen mit verd. Ammoniak entfernt.

14.95 mg Sbst. (Präp. I): 1.91 mg CuO.

$C_{32}H_{18}O_4N_4Cu$  (585.7). Ber. Cu 10.85. Gef. Cu 10.21.

183.8 mg Kupfer-indigo (Präp. II) wurden mit 15 ccm 10-proz. Salzsäure zersetzt. Dabei entwickelten sich 0.0 ccm Gas, während 1 Mol. Wasserstoff 7.0 ccm entsprechen hätte. Dann wurde abfiltriert, wobei 152 mg Indigo zurückgewonnen wurden (ber. 164.5 mg). Im Filtrat war Kupfer-Ion entsprechend 21.2 mg CuO vorhanden<sup>16)</sup> (ber. 25.0 mg).

Bei der Umsetzung von Indigo mit Kupferacetat in Pyridin und in Xylol wurde in der von K. Kunz angegebenen Weise das Auftreten von Essigsäure in der berechneten Menge bestätigt gefunden.

#### Zink-indigo.

1 g Indigo wurde mit 5 g Zinkblech und 5 g granuliertem Zink in 60 g *o*-Chlor-nitro-benzol 3–4 Stdn. unter Stickstoff gekocht, wobei die Farbe der Lösung in smaragdgrün umschlug. Beim Erkalten der filtrierten Lösung schieden sich tiefschwarze, doppelbrechende Krystalle der Zinkverbindung aus, die braunen Oberflächenglanz besaßen und unter Stickstoff mit Xylol, dann mit Äther gewaschen wurden.

115 mg Sbst.: 16.6 mg ZnO. —  $C_{32}H_{18}O_4N_4Zn$  (587.5). Ber. Zn 11.13. Gef. Zn 11.59.

#### Natrium-indigo.

455.4 mg (368.1 mg) Indigo wurden in 70 (40) ccm trockenem Xylol (über Natrium destilliert) in einem 100 (50) ccm fassenden Schlenkschen Gefäß unter Stickstoff mit 23.0 (15.0) g Natrium-amalgam (etwa 10-facher Überschuß) 4 Stdn. bei 150° geschüttelt. Beim Öffnen der Röhren fanden wir in Übereinstimmung mit K. Kunz keinen Überdruck. Der bei der Umsetzung durch das Metall verdrängte Wasserstoff (ber. für Di-natrium-indigo 39.0 (31.5)) wird offenbar durch Nebenreaktionen verbraucht. Die ausgefallene, tiefgrüne Natriumverbindung war nicht krystallisiert und wurde durch Schlämmen mit Petroläther so gut wie möglich vom schön krystallisierten überschüssigen Amalgam getrennt.

469.4 mg Sbst. (3 Stdn., 12 mm, 110°) verbr. 21.2 ccm  $n_{10}^20$ -HCl (Methylorange). Für  $C_{16}H_9N_2O_2Na$  waren 16.5 ccm, für  $C_{16}H_8N_2O_2Na_2$  30.7 ccm  $n_{10}^20$ -Säure berechnet. Die Substanz enthielt noch etwas Amalgam und entwickelte beim Zersetzen mit verd. Salzsäure in der Wärme ein wenig Wasserstoff. 253.8 mg Sbst.: 2.9 ccm  $H_2$ . Berechnet nach K. Kunz für  $C_{16}H_{10}N_2O_2Na$  waren 11.0 ccm Wasserstoff, für  $C_{16}H_{10}N_2O_2Na_2$  18.5 ccm.

#### Metallverbindungen des Indigo-malonesters.

##### Kupfer-Komplex.

1 g Indigo-malonester wurde mit 0.8 g Kupferacetat (bei 105° getrocknet) unter Stickstoff in 70 ccm trockenem Pyridin kurze Zeit zu gelindem Sieden erhitzt. Wir filtrierten unter Stickstoff ab und engten im Vakuum sehr stark

<sup>16)</sup> Bestimmt nach C. Holthof, Ztschr. analyt. Chem. 28, 680 [1889].

ein. Die ausgeschiedenen, schwarzgrünen Krystalle wurden mit 10-proz. Ammoniak gewaschen und getrocknet.

252.2 mg Sbst. ( $\text{I11}^0$ , 12 mm, getr.): 26.2 mg Kupferoxyd. — 340.2 mg Sbst.: 34.7 mg CuO.

$\text{C}_{42}\text{H}_{26}\text{O}_8\text{N}_4\text{Cu}$ . Ber. Cu 8.17. Gef. Cu 8.30, 8.15.

Der Kupfer-indigo-malonester ist unlöslich in Benzol und Xylol, von Pyridin wird er mit tiefgrüner Farbe leicht aufgenommen. Durch verd. Säuren wird sofort Metall abgespalten und Indigo-malonester zurückgebildet. Wasserstoff-Entwicklung findet dabei nicht statt.

Bei der Bildung des Kupferkomplexes wird 1 Äquivalent Essigsäure frei.

517.8 mg Indigo-malonester wurden mit 1 g Kupferacetat in 70 ccm absol. Pyridin gelöst und unter Erneuerung des Pyridins (70 und 50 ccm) mehrfach im Vakuum abdestilliert. Die Destillate wurden in 40 ccm  $n_{10}$ -Natronlauge aufgefangen, der Überschuß mit  $n_{10}$ -Salzsäure zurücktitriert. (Phenol-phthalein). Verbr. 13.1 ccm  $n_{10}$ -NaOH statt berechnet 14.46 ccm. Aus dem Destillationsrückstand krystallisierte der Kupfer-indigo-malonester in tiefdunkelgrünen Stäbchen aus (gef. 7.57% Cu).

Derselbe Kupfer-indigo-malonester fällt beim Eingießen einer konz. Pyridin-Lösung von Indigo-malonester in eine konz. Lösung von Kupferacetat in 22-proz. Ammoniak nach 1-tägigem Stehen im Eisschrank schön krystallisiert aus (8.67% Cu). Der Kupfer-indigo-malonester ist auch leicht erhältlich aus Kupfer(II)-hydroxyd und Indigo-malonester in Pyridin bei 50° (gef. Cu 8.47%).

#### Kobalt-Komplex.

Aus Indigo-malonester mit überschüssigem Kobalt(II)-acetat in Pyridin. Schwarzgrüne Krystalle, die sich in Pyridin mit smaragdgrüner Farbe lösen und mit verd. Säure den violettstichig roten Indigo-malonester zurückbilden.

387.0 mg Sbst.: 73.1 mg  $\text{CoSO}_4$ . — 135.0 mg Sbst.: 25.6 mg  $\text{CoSO}_4$ .

$\text{C}_{42}\text{H}_{26}\text{O}_8\text{N}_4\text{Co}$ . Ber. Co 7.63. Gef. Co 7.18, 7.21.

Den Kobalt-Komplex erhielten wir auch aus Kobalt(II)-acetat, das in konz. Ammoniak gelöst war, und Indigo-malonester in Alkohol unter Ausschluß von Luft.

451.0 mg Sbst.: 90.1 mg  $\text{CoSO}_4$ . — 312.4 mg Sbst.: 63.6 mg  $\text{CoSO}_4$ .

$\text{C}_{42}\text{H}_{26}\text{O}_8\text{N}_4\text{Co}$ . Ber. Co 7.63. Gef. Co 7.60, 7.74.

#### Silber-Komplex.

Aus Indigo-malonester mit überschüssigem Silberacetat in Pyridin. Fällt beim Einengen im Vakuum in grünscharzen Stäbchen aus.

527.8 mg Sbst.: 125.5 mg Ag. —  $\text{C}_{21}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_2\text{Ag}$ . Ber. Ag 23.20. Gef. Ag 23.77.

Bei der Darstellung ist auf Ausschluß von Feuchtigkeit streng zu achten. Gegen verd. Ammoniak ist aber die Silberverbindung sowie die anderen Komplexe beständig, und sie ist sogar besonders gut aus Indigo-malonester, den man in Alkohol löst, auf Zusatz einer Lösung von Silberacetat in Ammoniak erhältlich.

Mit  $\text{FeCl}_3$  (subl.) und mit Cuprojodid in Pyridin-Lösung gibt der Indigo-malonester keine Komplexsalze, dagegen leicht mit essigsäurem Zink, Quecksilber, Nickel und 2-wertigem Eisen.

Einwirkung von Naturkupfer C auf Indigo und Indigo-malonester.

Wird Indigo in Paraffinöl (Sdp. um 290°), worin er sich mit violetter Farbe löst, mit Naturkupfer C<sup>17)</sup> 2 Stdn. zum Sieden erhitzt, so schlägt die Farbe allmählich in braun um. Die grüne Farbe des Kupfer-indigos tritt dabei nicht auf, und durch Schütteln mit Eisessig ist kein Indigo mehr zurückzugewinnen. Es ist dennoch wahrscheinlich, daß sich zunächst das komplexe Kupfersalz bildet, daß dieses aber bei der hohen Temperatur durch Autoxydation zerstört wird.

In siedendem Naphthalin (212°) und in siedendem Anthracen (325°) verliert die Einwirkung von Kupferbronze auf Indigo ganz gleichartig. In Pyridin-Lösung geht die Autoxydation des Kupfer-indigos schon bei Zimmer-Temperatur in mehreren Stunden vor sich. Für die Versuche diente das kristallisierte Komplexsalz, aus Kupferacetat und Indigo gewonnen.

Indigo-malonester gibt mit Kupferbronze in siedendem Pyridin sehr leicht das smaragdgrüne Komplexsalz. Abweichend vom Kupfer-indigo trat auch bei mehrtägigem Stehen an der Luft keine Farbänderung (Autoxydation) ein.

Im Gegensatz zu Naturkupfer C geben metallisches Quecksilber und Silber mit Indigo-malonester in Pyridin kein Komplexsalz. Mit Quecksilberoxyd tritt aber ebenso wie mit Kupferoxyd und mit Zinkoxyd beim Erwärmen, mit Silbercarbonat schon in der Kälte, sehr rasch Komplexbildung ein, wobei die Farbe in grün umschlägt.

#### Versuche mit reinem Kupfermetall.

Wasserstoff (Carba A.-G.) und Kohlendioxyd (Carba A.-G.) wurden in langsamem Strome mit Kaliumpermanganat in verd. Schwefelsäure, dann mit konz. Schwefelsäure gewaschen und zur Entfernung von Sauerstoff durch ein langes Verbrennungsrohr geschickt, das mit glühenden, frisch reduzierten Kupferspiralen gefüllt war. Die sauerstoff-freien Gase wurden in 3 Absorptions-Türmen mit Calciumchlorid und Phosphor-pentoxyd getrocknet.

In einer Schlenk-Röhre von 50 ccm Inhalt reduzierten wir reines, mehrfach umkristallisiertes Kupferoxalat im Wasserstoffstrom bei etwa 250°<sup>18)</sup>. Wir ließen das hellrote, sehr fein verteilte Kupfer im Wasserstoffstrom erkalten und verdrängten den Wasserstoff durch Kohlensäure (Dreiweghahn). Dem Kohlensäurestrom entgegen ließen wir die Lösungen von Indigo und Indigo-malonester in reinstem Pyridin und scharf getrocknetem Xylol zulaufen und schmolzen ab.

Die Schlenk-Röhren wurden unter dauerndem kräftigem Schütteln 3 Stdn. auf 100°, 1 Stde. auf 125°, 1 Stde. auf 150° und schließlich noch 1–2 Stdn. auf 175° erhitzt. Obwohl die Versuche unter mannigfacher Änderung der Apparatur und mit verschiedenartig gereinigten Präparaten ausgeführt wurden, konnten in keinem Falle Andeutungen für die Bildung eines Kupfer-Komplexes gewonnen werden. Nur wenn an den oberen Teilen der Röhre<sup>19)</sup> kleine Mengen von Kupferoxalat sich der vollständigen Reduktion zu Metall entzogen hatten und an der Gefäßwand hafteten, war an den

<sup>17)</sup> Mit verd. Salpetersäure angeätzt, mit Alkohol und Äther gewaschen.

<sup>18)</sup> L. Moser, Ztschr. anorgan. Chem. **64**, 211 [1909]. Man gewinnt das Kupfer hierbei in sehr lockerer Form mit großer Oberfläche. — G. Tammann und N. Nikitin, *ibid.* **135**, 201 [1924].

<sup>19)</sup> Die Beschickung erfolgte mit einem bis auf den Boden reichenden Trichter.



Zerewitinoff-Bestimmungen<sup>22)</sup>.

Nr.	Substanz	Trocknung		Mol.-Gew.	Ein- wage mg	Reaktions- bedin- gungen		Methan			Aktive H-Atome			
		Stdn.	t (°)			p/mm.	Min.	t (°)	ccm	t (°)	(korr.)	ber. cent Methan (corr.)	ber.	gef.
1	Silberacetat .....	10	Vak. <sup>23)</sup>	12	166.9	3	40	0	15	701	0	1	0	
2	Quecksilberacetat .....	10	"	12	318.6	4	40	0	15	701	0	2	0	
3	Methinbase (aus HNO <sub>3</sub> -Salz) .....	3	125	10	272.15	2	40	10.5	12	700	10.2	2	2.06	
4	Methinbase (aus H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Salz) .....	3	125	10	272.15	1	50	19.1	12	708	19.3	2	1.98	
5	Silbersalz I .....	3	125	10	379.03	5	50	3.8	12	704	4.0	2	1.096	
6	Silbersalz II .....	5	115	10	379.03	2	50	6.6	12	703	6.2	2	1.97	
7	Dimethyl-glyoxim I .....	10	Vak.	12	116.08	2	40	27.3	15	701	27.5	2	1.98	
8	Dimethyl-glyoxim II .....	6	"	12	116.08	2	40	32.8	14	710	32.0	2	2.06	
9	Nickel-Dimethyl-glyoxim .....	1	120	720	288.82	2	40	12.5	14	699	13.3	2	1.87	
10	Cupferron .....	10	22	12	155.10	3	40	22.5	15	705	23.2	2	1.95	
11	Cupferron .....	10	22	12	155.10	3	40	19.1	14	710	19.0	2	2.01	
12	Eisencupferron .....	4	110	11	329.96	2	50	1.0	12	703	0	0	0.08	
13	Kupfer-cupferron .....	4	110	11	337.69	2	50	6.6	12	703	0	0	0.28	
14	Kupfer-cupferron .....	4	110	11	337.69	2	30	7.9	12	703	0	0	0.32	
15	Acetessigester (Sdp <sub>12</sub> 71°) .....	6	115	12	130.08	2	40	20.6	14	707	22.3	1	0.92	
16	Kupfer-Acetessigester .....	5	115	15	321.71	2	40	1.0	14	710	0	0	0.10	
17	Indigo .....	5	115	15	262.1	1	40	17.6	12	694	17.1	2	2.06	
18	Indigo .....	6	115	12	262.1	2	40	9.4	14	701	9.44	2	1.99	
19	Dehydro-indigo .....	10	Vak.	12	260.08	1	40	0.3	20	701	0	0	0.03	
20	Indigo-malonester (aus Eisessig un- krystallisiert) .....	5	111	12	358.13	2	30	16.4	12	713	11.68	1	1.40	
21	Kupfer-indigo I .....	4	115	12	585.74	2	40	5.4	15	701	5.3	4	2.04	
22	Kupfer-indigo II .....	4	115	12	585.74	1	40	6.1	15	700	4.56	4	2.67	
23	Zink-indigo I .....	4	115	12	587.54	2	40	7.0	19	701	5.5	4	2.53	
24	Zink-indigo II .....	6	115	12	587.54	4	50	4.2	17	700	3.98	4	2.11	
25	Ammoniumchlorid .....	24	Vak.	12	53.50	4	50	38.5	15	705	23.3	2	1.65	
26	α-Naphthoesaures Ammonium .....	6	70	12	189.1	2	40	20.8	14	710	18.9	2	2.20	

<sup>22)</sup> 5 ccm Grignard-Lösung, 10 ccm Pyridin.<sup>23)</sup> Getrocknet über Phosphorperoxyd im Vakuum.

betreffenden Stellen, aber nur an diesen, schon bei gelindem Erwärmen die Bildung von Kupfer-Komplex durch Farbumschlag in grün eben erkenntlich.

Auf 0.5 g Kupferoxalat wurden jeweils 0.4 g Indigo bzw. Indigo-malonester in 25 ccm Lösungsmittel angewandt. Die Kupfermengen entsprachen über 500% d. Th.

Bestimmung des aktiven Wasserstoffs in den Metall-Komplexen.

Bei der Analyse nach Th. Zerewitinoff geht Indigo mit gelber Farbe in Lösung. Auch beim Erwärmen auf 80° entsteht kein tief dunkelgrün gefärbtes Produkt<sup>20)</sup>. Erst beim Zersetzen mit Wasser wird Indigo quantitativ zurückgebildet.

Die Komplexsalze des Indigo-malonesters werden bei der Reaktion mit Methyl-magnesiumjodid in Pyridin vollkommen zerstört, wobei tief schwarzbraune Reaktionsprodukte auftreten. Es läßt sich kein Indigo-malonester zurückgewinnen.

Die Komplexe des Cupferrons wurden nach O. Baudisch<sup>21)</sup> dargestellt.

Analyse des Kupfersalzes: 747.2 mg Sbst.: 167.1 mg CuO.

$C_{12}H_{10}O_4N_4Cu$ . Ber. Cu 18.83. Gef. Cu 17.9.

---

### 17. Richard Kuhn und Max Furter: Über die aktiven Wasserstoffatome des Hämins.

[Aus d. Laborat. für allgem. u. analyt. Chemie d. Eidgenöss. Techn. Hochschule Zürich.]  
(Eingegangen am 3. Dezember 1927.)

Eisessig-Hämin nach M. Schalfjeff<sup>1)</sup> liefert in Pyridin-Lösung mit Methyl-magnesiumjodid unter den von Th. Zerewitinoff<sup>2)</sup> angegebenen Bedingungen 3 Mole Gas<sup>3)</sup>. H. Fischer und J. J. Postowsky<sup>3)</sup> vermuteten, daß nur 2 Mole Methan, entsprechend den beiden Carboxylgruppen des Hämins, entwickelt werden, das dritte „aktive Wasserstoffatom“ aber durch die FeCl-Gruppe vorgetauscht werde, die wie Eisen (III)-chlorid nach B. Odde<sup>4)</sup> unter Bildung von Chlormethyl reagieren sollte. Diese Annahme wurde widerlegt durch R. Kuhn, L. Brann, C. Seyffert und M. Furter<sup>5)</sup>, welche fanden, daß das entwickelte Gas frei von Halogen ist, und daß auch Jod-Hämin 3 Mole Gas entwickelt unter Bedingungen, bei denen Jodmethyl flüssig ist. Die Hämin-Formel von H. Fischer<sup>6)</sup> läßt aber neben den beiden Carboxylgruppen kein weiteres aktives H-Atom erkennen. Den Widerspruch suchen H. Fischer und E. Walter<sup>7)</sup> in einer vor kurzem erschienenen Untersuchung dahin zu lösen, daß die veröffentlichten Analysen unrichtig sind. Sie halten es für „möglich, daß die Zerewitinoff-Bestimmung bei komplizierten ungesättigten Systemen versagt“. H. Fischer und E. Walter

<sup>20)</sup> vergl. dagegen K. Kunz und O. Günther, B. **56**, 2027 [1923].

<sup>21)</sup> O. Baudisch, Chem.-Ztg. **33**, 1298 [1909].

<sup>1)</sup> B. **18**, Ref. 232 [1885]. <sup>2)</sup> B. **40**, 2023 [1907]. **41**, 2233 [1908].

<sup>3)</sup> H. Fischer und J. J. Postowsky, Ztschr. physiol. Chem. **152**, 300 [1926].

<sup>4)</sup> Gazz. chim. Ital. **44**, II 268 [1914]. <sup>5)</sup> B. **60**, 1151 [1927].

<sup>6)</sup> H. Fischer und H. Röse, Ztschr. physiol. Chem. **89**, 255 [1914].

<sup>7)</sup> B. **60**, 1987 [1927].