

denn dies stimmt damit überein, daß im festen Zustand das Aminogelb stabile gelbe, Methylgelb nur rote, Äthylgelb aber wieder stabile gelbe Salze bildet; denn dementsprechend wird auch das Gleichgewicht zwischen roten und gelben Salzen in den Salzlösungen des Aminogelbs und Äthylgelbs weiter nach der Seite des gelben Salzes (I) verschoben als in der Salzlösung des Methylgelbs.

Wir können danach nicht verstehen, daß A.Thiel nicht nur unsere gesamte Beweisführung ignoriert, sondern sogar meint, daß wir dieses zweite Maximum ohne besonderen Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme als das typisch „azoide“ Band ansehen. Ebenso müssen wir den unberechtigten Vorwurf der unrichtigen Interpretation unserer Kurven entschieden zurückweisen.

Die Kritik A. Thiels an unserer Arbeit besteht also zu Unrecht, und die Ergebnisse unserer Arbeit sind vollkommen aufrecht zu erhalten: In den Salzlösungen der *p*-Amino-azobenzole in 2-*n*.HCl, in denen in Übereinstimmung mit den Untersuchungen A. Thiels praktisch keine freie Base vorhanden ist, bestehen Gleichgewichte zwischen gelben, azoiden (I) und roten, chinoiden (II) Salzen.

482. Richard Kuhn, Alfred Winterstein und Georg Balser: Die Konstitution des Indoleningelbs. (Über konjugierte Doppelbindungen, XV.)¹⁾.

[Aus d. Laborat. für allgem. u. analyt. Chemie d. Eidgen. Techn. Hochschule Zürich.]
(Eingegangen am 29. Oktober 1930.)

Werden in einer Polyen-Kette Methingruppen =CH— durch Stickstoff =N— ersetzt, so bleibt in vielen Fällen die Farbe der Substanzen nahezu unverändert. Es ist kaum möglich Cinnamal-azin (I) von Diphenyl-octa-tetraen²⁾ (II) oder Di-biphenylen-butadien (III) von Fluorenon-azin (IV) mit freiem Auge zu unterscheiden³⁾. Das orange gefärbte Octatrienal-azin⁴⁾ (V) besitzt die Farbe, die vom Octadecaocetaen (VI) zu erwarten ist.⁵⁾

- I. C₆H₅.CH:CH.CH:N.N:CH.CH:CH.C₆H₅.
- II. C₆H₅.CH:CH.CH:CH.CH:CH.CH:CH.C₆H₅.
- III. C₁₃H₈:N.N:C₁₃H₈. IV. C₁₃H₈.CH.CH:C₁₃H₈.
- V. CH₃. [CH:CH]₃.CH:N.N:CH. [CH:CH]₃.CH₃.
- VI. CH₃. [CH:CH]₈.CH₃.

Abweichungen von dieser Regel treten auf bei den Anfangsgliedern homologer Reihen und scheinen stets in dem Sinne zu liegen, daß die N-haltige Verbindung stärker absorbiert. Benzal-azin entspricht in der Farbe etwa dem gelben Diphenyl-hexatrien und nicht dem nahezu farblosen Diphenyl-butadien. Benzal-anil ist gelbstichig, Stilben farblos. Am stärksten tritt dieser

¹⁾ XIV. Mitteil.: R. Kuhn u. Th. Wagner-Jauregg, B. 63, 2662 [1930].

²⁾ Helv. chim. Acta 11, 87 [1928].

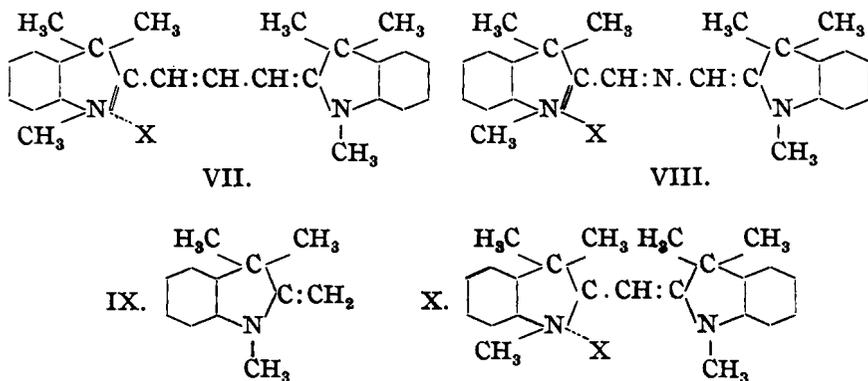
³⁾ Ein genauerer Vergleich an Hand der Absorptionsspektren soll noch vorgenommen werden.

⁴⁾ R. Kuhn u. M. Hoffer, B. 63, 2164 [1930].

⁵⁾ A. Winterstein, Habilitationsschrift, Zürich 1929.

Unterschied bei den Azokörpern zutage, mit denen sich die entsprechenden Äthylenkörper überhaupt nicht mehr vergleichen lassen.

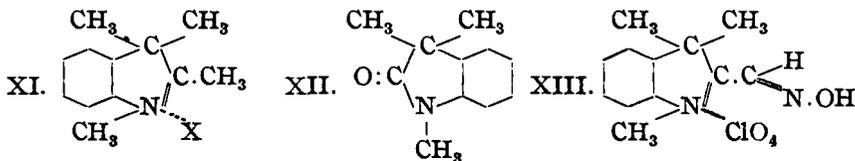
Im Widerspruch zu diesen Erfahrungen, sollte nach Angaben der Literatur bei den Verbindungen VII und VIII der Ersatz einer Methingruppe durch =N— starke Farbaufhellung bewirken.



Indoleninrot (VII), das nach W. König⁶⁾ aus den Salzen des 1.3.3-Trimethyl-2-methylen-indolins (IX) durch Einwirkung von Salzen oder Estern der Ameisensäure entsteht, besitzt in Lösung kräftige, rein rote Farbe. In kristallisiertem Zustande ist es violett und besitzt Metallglanz. Der Farbstoff VIII soll nach dem Dtsch. Reichs-Pat. 459616⁷⁾ in ganz entsprechender Weise aus der E. Fischerschen Methylenbase (IX) und salpetriger Säure entstehen. Er ist nur grünstichig gelb. Wir werden diesen Farbstoff im folgenden als Indoleningelb bezeichnen.

Die angenommene Formulierung des Indoleningelbs (VIII) stützt sich auf die Analogie von O:N.OH und O:CH.OH. Diese trifft aber in vorliegendem Falle nicht zu. Die Kondensation der Methylenbase mit salpetriger Säure in Gegenwart von Essigsäure-anhydrid vollzieht sich nämlich, wie wir gefunden haben, nicht nur unter Austritt von Wasser, sondern es wird daneben merkwürdigerweise noch Blausäure, und zwar 1 Mol., abgespalten. Das Indoleningelb ist um HCN ärmer als angenommen war, womit auch das Ergebnis der Elementaranalysen in Einklang steht, die das Vorliegen von 2 (nicht von 3) Stickstoffatomen im Molekül erweisen. Wir geben daher dem Indoleningelb die Formel X, die diesen Farbstoff als niederes Vinylen-Homologes des Indoleninrots (VIII) erscheinen läßt und seine Farbe ausgezeichnet erklärt.

Unsere Versuche, durch Kondensation von 1.2.3.3-Tetramethyl-indoleniniumsalzen (XI) mit 1.3.3-Trimethyl-indolinon (XII) zum In-



⁶⁾ B. 57, 685 [1924].

⁷⁾ I.-G. Farbenindustrie A.-G. u. O. Wahl, C. 1928, I 3119.

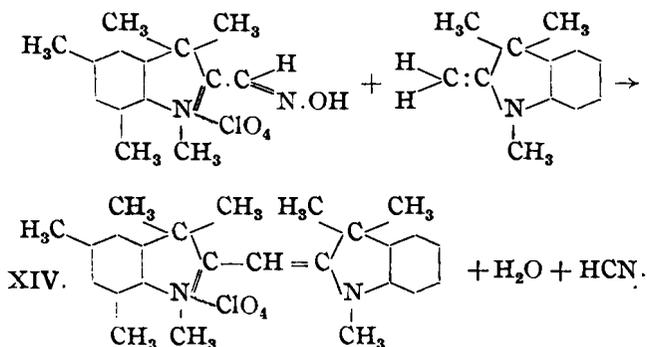
doleningelb (X) zu gelangen, blieben erfolglos. Dafür ist es gelungen, ein Reaktions-Zwischenprodukt bei der Einwirkung von salpetriger Säure auf 1.3.3-Trimethyl-2-methylen-indolin zu fassen und dadurch eine genauere Einsicht in den Mechanismus der Farbstoff-Bildung zu erlangen.

Läßt man zur Lösung der Methylenbase in Eisessig unter Kühlung 1 Mol. Natriumnitrit in wenig Wasser zutropfen, und fällt dann mit Perchlorsäure, so wird in nahezu berechneter Ausbeute das Oxim-perchlorat (XIII) in schön kristallisiertem Zustand gewonnen. Das Oxim-perchlorat reagiert mit der Methylenbase (IX) in Essigsäure-anhydrid unter Bildung von Indoleningelb, wobei 1 Mol. HCN entweicht. Es zerfällt aber auch für sich beim Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid nach dem Schema: XIII \rightarrow XII + HClO₄ + HCN, so daß die Farbstoff-Ausbeute wie bei der Kondensation von Methylenbase allein mit Nitrit hinter der Theorie zurückbleibt. Dieser Zerfall vollzieht sich in Abwesenheit von IX ganz glatt und gestattet, das Indolinon XII vorteilhafter als durch Oxydation mit Kaliumpermanganat⁶⁾ aus der Methylenbase IX zu gewinnen.

Das 1.3.3-Trimethyl-2-formoxim-indoleninium-perchlorat (XIII) dürfte unter der Einwirkung von Essigsäure-anhydrid zunächst Wasser abspalten und das dabei entstehende Nitril mit der Methylenbase unter Austritt von HCN kuppeln.

Oxim-salze des Types XIII gestatten, durch Umsetzung mit anderen Methylenbasen oder deren Salzen unsymmetrische Indocyanin-Farbstoffe zu gewinnen. Unter diesen sind theoretisch bemerkenswert solche, bei deren Bausteinen gleichartige Substituenten einmal in das Oxim-salz, das andere mal in die Methylenbase bei sonst gleichem Bau der beiden Reaktions-Partner eingeführt sind.

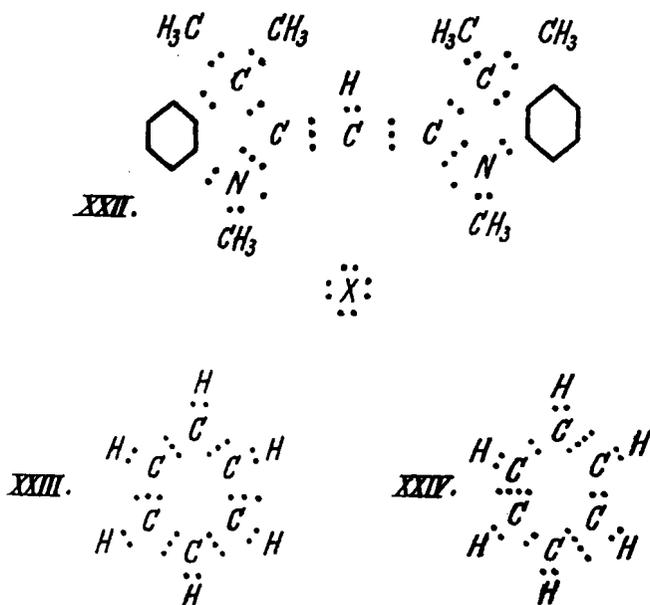
Wir haben aus 1.3.3.5.7-Pentamethyl-2-formoxim-indoleninium-perchlorat und 1.3.3-Trimethyl-2-methylen-indolin ein Dimethyl-indoleningelb gewonnen, dem der Bildungsweise nach Formel XIV zukommt.



Andererseits haben wir 1.3.3-Trimethyl-2-formoxim-indoleninium-perchlorat mit 1.3.3.5.7-Pentamethyl-2-methylen-indolin kon-

⁶⁾ G. Ciamician, B. 29, 2467 [1896].

N-Atom (rechts) eines der beiden Elektronen, die ihm allein gehören, mit dem benachbarten C-Atom teilt. Dieses wird dann von den 4 Elektronen der Doppelbindung, an der es beteiligt ist, wieder 1 Elektron an das nächste C-Atom abgeben usw., bis das 5-wertige N-Atom (links) 1 Elektron seines Oktetts für sich allein in Anspruch nehmen muß und dadurch mit dem N-Atom, von dem die Betrachtung ausging, identisch wird. Im Endzustand XXII ist jedes Atom wieder im Besitz seines Oktetts. Diese Formel ist hinsichtlich des Zustandes der mittleren C-Atome vergleichbar derjenigen (XXIII), die für das Benzol erörtert worden ist¹³⁾.



Die Zustände XXII und XXIII lassen sich, wenn man an der Vierwertigkeit des Kohlenstoffatoms festhält, mit Valenzstrichen in der üblichen Art nicht darstellen. Was trotzdem diese Formeln überzeugend erscheinen läßt, ist, daß sie unter Berücksichtigung der Elektronen-Vorstellung der Valenz die realisierbare Zahl der Substitutionsprodukte richtig wiedergeben. Die Benzol-Formel XXIII, die einen speziellen Ausdruck der Auffassung von J. Thiele darstellt, erklärt, warum *o*-Disubstitutionsprodukte bisher immer nur in einer Form bekannt geworden sind, und nicht in zweien, wie es die Formel von A. Kekulé (XXIV) erwarten läßt, die neuerdings auf Grund der Raman-Spektren wieder befürwortet wird¹⁴⁾. Die Formel XXII für das Indoleningelb erklärt, warum das 5,7- und das 5',7'-Dimethyl-Derivat identisch sind. Beim Benzol stützt sich der Satz von der Realisierbarkeit nur eines *o*-Disubstitutionsproduktes bzw. die Annahme der Gleichwertigkeit

¹³⁾ Diese Benzol-Formel geht auf J. Stark und H. Pauly zurück. F. Henrich, Theorien der organischen Chemie, 5. Aufl., S. 180 ff. In obiger Schreibweise wurde sie diskutiert z. B. mit Bezug auf den Parachor von S. Sugden u. H. Wilkins, Journ. chem. Soc. London **127**, 2517 [1925].

¹⁴⁾ A. Dadiou u. K. F. W. Kohlrausch, B. **63**, 251 [1930].

beider *o*-Stellungen in einem Mono-substitutionsprodukt auf eine große Zahl negativer Erfahrungen. Beim Indoleningelb geht die Gleichwertigkeit beider Molekülhälften aus den Synthesen hervor¹⁵⁾.

Der Rahmen, den die Lehre von der Vierwertigkeit des Kohlenstoffatoms geschaffen hatte, ist für die Aufnahme der freien Radikale, der polymorphen Modifikationen und mancher stereoisomeren Verbindungen zu eng. Daß derselbe Rahmen auch zu weit sein kann, ist bisher das Eigentümliche am Problem des Benzols gewesen. Bei den Cyanin-Farbstoffen liegen nun, durch die Eigenart der Stickstoffatome bedingt, weitere Verbindungen vor, bei denen sich die der Wertigkeitslehre nach möglichen Isomeren nicht fassen lassen. Die gemeinsame Ursache im Auftreten von Elektronen-Triplets bei Wahrung der Oktette zu suchen, heißt nichts anderes, als die Gedanken von J. Thiele einerseits, von W. König andererseits in verändertem Gewande darzustellen. Es ist denkbar, daß die Triplets verhältnismäßig stabile Konfigurationen darstellen, es ist denkbar, daß sie sich nur vorübergehend einstellen. Die Wahrscheinlichkeit der Elektronen-Zustände, wie sie die Quanten-Mechanik auffaßt, ist jedenfalls für die Triplett-Anordnungen so groß, daß die präparative Gewinnung der fehlenden Isomeren bisher mißglückt ist.

Beschreibung der Versuche.

1.3.3-Trimethyl-2-formoxim-indoleninium-1-perchlorat (XIII).

17.4 g frisch destillierte E. Fischersche Base (IX) werden in 50 ccm Eisessig gelöst und unter Kühlung auf 10–15° mit 8.5 g Natriumnitrit in 200 ccm Wasser versetzt. Man läßt noch 1/2 Stde. bei Zimmer-Temperatur stehen und gibt dann 90 ccm 20-proz. Perchlorsäure zu. Das Oxim-perchlorat fällt nach kurzer Zeit aus. Es wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und über Chlorcalcium getrocknet. Die Ausbeute beträgt 28 g (96% d. Th.). Zur Reinigung wird mehrmals aus Wasser umkrystallisiert, woraus sich die Substanz in farblosen, breiten Nadeln ausscheidet, oder aus wenig absol. Alkohol, wobei man beiderseitig abgedachte Prismen erhält, die gerade Auslöschung zeigen. Schmp. 215° (Berl-Block, korr.) unter Dunkelfärbung und starken Aufschäumen.

4.500 mg Sbst.: 7.905 mg CO₂, 1.96 mg H₂O. — 7.582 mg Sbst.: 0.617 ccm N (16°, 743 mm). — 5.205 mg Sbst.: 2.40 mg AgCl.

C₁₂H₁₆N₂O₅Cl (302.6). Ber. C 47.59, H 4.99, N 9.25, Cl 11.72.

Gef. „ 47.90, „ 4.88, „ 9.39, „ 11.40.

In Äther, Petroläther und Chloroform ist das Oxim-perchlorat praktisch unlöslich, in Aceton recht leicht; aus Eisessig läßt es sich ähnlich wie aus Alkohol umkrystallisieren.

¹⁵⁾ Wenn man die Elektronen jeder Bindung zur Hälfte den beiden miteinander verknüpften Atomen zuordnet, so erscheinen in dem nach XXII formulierten Indoleningelb die mittleren C-Atome als unpolar. Ihre Elektronen-Zahl ($1\frac{1}{2} + 1\frac{1}{2} + 1$) stimmt nämlich mit derjenigen des C-Atoms im Normalzustand (4) überein. Die beiden N-Atome dagegen erscheinen als Träger je einer halben positiven Ladung, da sie für sich $1 + 1 + 1 + 1\frac{1}{2} = 4\frac{1}{2}$ Elektronen gegenüber dem Normalzustand mit 5 Elektronen beanspruchen.

Zerfall in 1.3.3-Trimethyl-indolinon (XII) und Blausäure.

Beim Erhitzen des Oxim-perchlorats XIII mit Essigsäure-anhydrid ist das Auftreten von Blausäure schon durch den Geruch leicht festzustellen.

Zur quantitativen Bestimmung wurden 0.110 g Sbst. mit etwa 15 Tln. Essigsäure-anhydrid 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt, wobei ein schwacher Strom von Kohlensäure durch den Apparat strich. Der Kohlensäure-Strom gelangte in eine Vorlage, die mit salpetersaurer Silbernitrat-Lösung beschickt war. Das ausgeschiedene Silbercyanid wog 0.0483 g, statt ber. 0.0486 g.

20 g Oxim-perchlorat wurden 2 Stdn. mit Essigsäure-anhydrid zum Sieden erhitzt, das Essigsäure-anhydrid mit Wasser zersetzt, alkalisch gemacht und mit Wasserdampf destilliert. Wir erhielten 10.5 g 1.3.3-Trimethyl-indolinon, das nach mehrmaliger Krystallisation aus Petroläther und Benzol bei 55.5° schmolz.

Indolenin gelb.

5 g Oxim-perchlorat wurden mit 2.8 g E. Fischerscher Base in 35 ccm Essigsäure-anhydrid 1 $\frac{1}{4}$ Stde. auf 80–90° erwärmt. Dann wurde mit 75 ccm Wasser zersetzt, mit weiteren 250 ccm Wasser verdünnt und mit 40 ccm 20-proz. Perchlorsäure gefällt. Nach 1 Stde. hatten sich 4.3 g (60% d. Th.) rohes Farbstoff-perchlorat ausgeschieden. Nach wiederholter Krystallisation aus Alkohol lag der Schmp. bei 267° (Berl-Block, korr.) unter Dunkelfärbung und starkem Aufschäumen. Aus der Mutterlauge ließen sich etwa 25% d. Th. 1.3.3-Trimethyl-indolinon gewinnen.

8.960 mg Sbst.: 2.940 mg AgCl. — 4.003 mg Sbst.: 0.243 ccm N (19°, 713 mm).
 $C_{23}H_{27}O_4N_2Cl$ (430.7). Ber. N 6.51, Cl 8.02. Gef. N 6.66, Cl 8.12.

Dem Indoleninrot gleich, besitzt der Farbstoff stark bitteren Geschmack. Er stellt schmale Prismen dar, deren Auslöschungsschiefe 0° beträgt. In Äther ist das Perchlorat des Indolenin gelbs unlöslich, Benzol nimmt nur sehr wenig auf, Chloroform etwas mehr. In Alkohol, Eisessig und in heißem Wasser ist der Farbstoff recht gut löslich.

Aus dem Perchlorat wird durch kurzes Kochen mit 2-n. Natronlauge die Farbbase gewonnen. Sie läßt sich in Äther aufnehmen und wird aus Petroläther in schönen, nahezu farblosen, würfelförmigen Krystallen erhalten, die bei 147° schmelzen¹⁶⁾.

3.423 mg Sbst.: 0.253 ccm N (18°, 723 mm).
 $C_{23}H_{26}N_2O$. Ber. N 8.05. Gef. N 8.25.

1.3.3.5.7-Pentamethyl-2-formoxim-indoleninium-perchlorat.

Aus 1.3.3.5.7-Pentamethyl-2-methylen-indolin und salpetriger Säure wie für die Trimethyl-Verbindung angegeben. Aus heißem Wasser farblose Prismen, die bei 210° unter starker Zersetzung schmelzen.

4.217 mg Sbst.: 0.317 ccm N (20°, 720 mm).
 $C_{14}H_{16}N_2O_5Cl$ (330.6). Ber. N 8.41. Gef. N 8.29.

¹⁶⁾ Zur Konstitution, die derjenigen der Indoleninrot-Base entsprechen dürfte, vergl. W. König, B. 57, 685 [1924], u. zw. S. 687.

5.7-Dimethyl-indoleningelb.

5.2 g 1.3.3.5.7-Pentamethyl-2-formoxim-indoleninium-perchlorat wurden mit 3 g 1.3.3-Trimethyl-2-methylen-indolin und 40 ccm Essigsäure-anhydrid 20 Min. auf 80–90° erhitzt, wobei eine klare Lösung entstand. Die Hälfte des Essigsäure-anhydrids wurde dann im Vakuum abdestilliert und nach 6-stdg. Stehen das auskrystallisierte Farbstoff-perchlorat (3.1 g) abgesaugt. Nach 4-maliger Krystallisation aus Alkohol lagen gelbe Nadeln vor, die bei 250.5° (unkorr.) unter starker Zersetzung schmolzen.

5.148 mg Subst.: 0.278 ccm N (20°, 725 mm).

$C_{26}H_{31}N_2O_4Cl$ (458.8). Ber. N 6.10. Gef. N 6.00.

In den Löslichkeits-Eigenschaften stimmt der Farbstoff mit dem unsubstituierten Indoleningelb nahe überein. Aus der Mutterlauge ließ sich durch Zersetzen mit Wasser und Ausäthern 1.3.3.5.7-Pentamethyl-indolinon gewinnen, das nach wiederholter Krystallisation aus Petroläther und Benzol bei 100° schmolz (1.5 g).

3.1 g 1.3.3-Trimethyl-2-formoxim-indoleninium-perchlorat und 1.75 g 1.3.3.5.7-Pentamethyl-2-methylen-indolin wurden in der eben beschriebenen Art mit 25 ccm Essigsäure-anhydrid erwärmt. Wir erhielten 2.5 g Farbstoff-perchlorat, dessen Menge bei 4-maliger Krystallisation aus Alkohol auf 1.9 g zurückging, während der Schmp. den konstanten Wert 252° (unkorr., unt. Zers.) erreichte. Ein Gemisch mit dem auf dem ersten Wege gewonnenen 5.7-Dimethyl-indoleningelb-perchlorat schmolz ebenfalls bei 252° unter Dunkelfärbung und Aufschäumen. Der Vergleich beider Präparate unter dem Mikroskop ließ keinen Unterschied erkennen. Die Auslöschung der gelben Nadeln war in beiden Fällen gerade.

Aus der Mutterlauge der zweiten Synthese gewannen wir 1.0 g 1.3.3-Trimethyl-indolinon vom richtigen Schmp. 55.5°. Da bei der ersten Synthese an dieser Stelle 1.3.3.5.7-Pentamethyl-indolinon vom Schmp. 100° erhalten wurde, ist es recht wenig wahrscheinlich, eine doppelte Umsetzung der Art Trimethyl-oxim-perchlorat + Pentamethyl-base → Trimethyl-base + Pentamethyl-oxim-perchlorat oder umgekehrt anzunehmen, welche die Identität des 5.7- mit dem 5'.7'-Dimethyl-indoleningelb ebenfalls erklären könnte.

483. Hermann Leuchs:

Oxydation des Tetrahydro-strychnins und einiger Abkömmlinge¹⁾.
(Über Strychnos-Alkaloide, LVII. Mitteil.)

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 17. November 1930.)

Während die Oxydation des Brucins, der Amino-strychnine, des Strychnins und des Strychnidins durch Chromsäure als isolierbare Stoffe nur solche gegeben hatte, bei denen der Benzolkern angegriffen war, verlief sie beim Tetrahydro-strychnin anders. Zwar entstand auch hier noch ein dem Dioxo-nucidin analoges basisches Produkt, wahrscheinlich der Formel $C_{17}H_{22}O_4N_2$, das als dessen Hydrat, als Dioxo-tetrahydro-nucin erscheint, aber auch $C_{17}H_{20}O_4N_2$ ¹⁾ sein kann. Es wurde als Perchlorat

¹⁾ Einige Versuche (K) sind von Dr. Fritz Kröhnke ausgeführt.

^{1a)} Anmerk. bei d. Korrektur: Diese zweite Formel ist die richtige.