

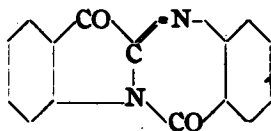
**106. Gustav Heller: Zur Kenntnis des Indigos; *cis*-Indigo.**

[Aus d. Laborat. für angewandte Chemie u. Pharmazie d. Universität Leipzig.]  
(Eingegangen am 10. Februar 1936.)

Die in verschiedenen Eigenschaften hervortretende Ähnlichkeit von Indigo und Isatin zeigt sich auch darin, daß beide Verbindungen amphoter sind. Daß Indigo mit Mineralsäuren Salze gibt, ist lange bekannt, aber auch bezüglich seiner Fähigkeit, Metallsalze zu bilden, die als *N*-Salze aufzufassen sind, kann nach den Versuchen von Kuhn und Machemer<sup>1)</sup> kein Zweifel mehr bestehen<sup>2)</sup>.

Isatin ist zwar sehr schwach basisch und bildet nur mit Überchlorsäure ein krystallisiertes Salz<sup>3)</sup> von der Formel  $(C_8H_5O_2N)_2, HClO_4, 2 H_2O$ , doch sind die 1-Alkyl-isatine basischer; *N*-Methyl-isatin löst sich leicht in konz. HCl. Das schwarze *N*-Isatin-natrium ist von G. Heller und Nötzel<sup>4)</sup> dargestellt worden. In Alkohol schwer mit tief violetter Farbe löslich und beständig, geht es durch Wasser bald in isatinsaures Salz über, während manche substituierte Isatine stabilere Salze geben<sup>5)</sup>. Sehr beständig ist das Silbersalz, welches sich bei Einwirkung von Silberacetat-Lösung auf alkoholisches Isatin in der Wärme bildet.

Es wurde nun versucht, wie Indigo sich unter denselben Verhältnissen gegen Silberacetat verhielt, wobei sich zeigte, daß zwar Silber im Farbstoff nachweisbar war, aber nicht in gebundenem Zustande; es fand Oxydation statt, was insofern auffallend ist, als Silberacetat sonst erst anscheinend bei 180° oxydierend wirkt<sup>6)</sup>; das Reaktionsprodukt war Anhydro- $\alpha$ -isatin-anthranilid. Bei der Bildung der Substanz ist Isatin wohl als Zwischenprodukt anzunehmen, und sie entsteht aus Indigo nicht mit Sal-



petersäure oder Chromsäure, aber mit Kaliumpermanganat<sup>7)</sup>, ferner bei Gegenwart von Katalysatoren, wie Kupferacetat aus Indigo und Isatin in Pyridin mit Luft<sup>8)</sup>; rein katalytisch verläuft aber hier die Reaktion nicht, da geringe Mengen Silberacetat unter den Bedingungen keine nennenswerte Oxydation zur Folge haben; dabei ist anzuführen, daß die Reaktion nicht

<sup>1)</sup> B. **61**, 118 [1928].

<sup>2)</sup> Bei der Einwirkung von alkoholischem Natron auf Indigo soll nach Binz u. Schädel, B. **45**, 586 [1912], zunächst ein Mol. NaOH, allmählich auch ein zweites unter Grün- und Gelbfärbung addiert werden; ob es sich hier um *N*-Salz-Bildung handelt, ist nach den genannten Autoren deshalb unwahrscheinlich, weil *N*-Diphenyl-indigo dieselbe Erscheinung gibt; s. hierzu Kunz u. Günther, B. **56**, 2027 [1923]. Kuhn u. Machemer weisen darauf hin, daß bei der Bildung von Natrium-indigo in wasserfreiem Medium der verdrängte Wasserstoff durch Nebenreaktionen verbraucht wird, wie denn auch schon Kunz u. Günther angaben, daß bei der Bildung der *K*-Verbindung aus Diphenyl-indigo sich Phenyl-isatin und Phenyl-anthranilsäure nachweisen lassen.

<sup>3)</sup> K. A. Hofmann, B. **43**, 1082 [1910].

<sup>4)</sup> B. **40**, 1294 [1907].

<sup>5)</sup> G. Heller, B. **55**, 2689 [1922], **68**, 1085 [1935]; Über die Konstitution des Isatins usw. (Stuttgart, Enke, 1931), S. 49.

<sup>6)</sup> Tafel, B. **25**, 1621 [1892].

<sup>7)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 276808, 281050.

<sup>8)</sup> Machemer, B. **63**, 1341 [1930].

zu Ende geht, sondern, wohl infolge von sich bildenden Anti-Katalysatoren, allmählich stehen bleibt.

Andere Acetate zeigten unter analogen Bedingungen keine besondere Wirkung, dagegen Bleitetraacetat in Eisessig schon in der Kälte, wobei neben Spuren von Isatin Dehydro-indigo-diacetat entstand. Die Substanz ist aus Indigo zuerst von O'Neill erhalten worden, sowie von Kalb<sup>9)</sup> aus Dehydro-indigo, und sie scheint mit dem hier angewandten Reagens ebenso glatt zu entstehen, als nach der von Kalb verbesserten Methode von O'Neill. Isatin ließ sich bei der Reaktion besonders dann nachweisen, wenn überschüssiges Oxydationsmittel in der Wärme einwirkte.

Durch Vergleich der Absorptionsspektren des Indigos und solcher Derivate desselben, welche zur *trans*-Reihe gehören müssen, kam Posner<sup>10)</sup> zur Ansicht, daß dem Farbstoff die *trans*-Form zukommt, und es ist über die Existenz der *cis*-Verbindung bisher nichts bekannt geworden. Sie ist aber beständig und aus den Literatur-Angaben läßt sich schließen, daß der *cis*-Indigo charakteristische Unterschiede gegenüber der *trans*-Form besitzt; wir müssen sogar annehmen, daß sämtlicher Farbstoff, welcher durch Küpen-Färbung auf der Faser fixiert wird, die *cis*-Form hat. Das ergibt sich aus folgenden Angaben von Binz und Schädel: Indigo reagiert auf der Faser anders als in Substanz, insofern als die sonst innerhalb einiger Sekunden eintretende Addition von Natriumalkoholat auf geküpter Faser auch in der Wärme lange Zeit ausbleibt. Erst nach 3 $\frac{1}{4}$  Stdn. macht sich eine langsame Grünfärbung bemerkbar. Dagegen wird die mit alkoholischem Indigweiß erhaltene Blaufärbung mit warmem Alkoholat sofort zerstört<sup>11)</sup> oder in das grüne Additionsprodukt übergeführt. Der nach Elbers aufgedruckte Indigo gibt auch alsbald Grünfärbung. Werden gesättigte Färbungen längere Zeit (6 Stdn.) gedämpft, so stellt sich die Reaktionsfähigkeit gegen Natriumalkoholat ein. Die von den Autoren angenommene innige Bindung zwischen Farbstoff und dem Fasermaterial, welche erst durch andauernde Behandlung mit Wasserdampf gespalten werden soll, kann nicht der Grund für das verschiedene Verhalten sein, da ausgefärbte Farbstoffe durchweg die Reaktionen der Substanzen selbst zeigen<sup>12)</sup>. Verständlich ist dagegen, daß der *cis*-Indigo, bei dem sich die NH-Gruppen in Annäherung befinden, nicht mit Natriumalkoholat reagiert. Zu erwähnen ist noch, daß nach Binz und Mandrowsky die Lösung als Sulfat durch Eisessig und Schwefelsäure etwas langsamer auf der Faser stattfindet als bei Indigo-Pulver, dagegen tritt die Oximbildung mit Hydroxylamin und Natronlauge sofort ein. Man hat sich demnach das Entstehen der Indigo-Färbung in folgender Art vorzustellen: Bei der Küpen-Bildung tritt die freie Beweglichkeit zwischen den beiden Indigo-Hälften ein, wobei in der alkalischen Indigweiß-Lösung eine Annäherung an die der *cis*-Gruppierung entsprechende Konfiguration erfolgt oder wenigstens bei

<sup>9)</sup> B. 42, 3650 [1909].

<sup>10)</sup> B. 59, 1799 [1926].

<sup>11)</sup> Binz u. Mandrowski, B. 44, 1225 [1911].

<sup>12)</sup> Auch K. Gebhard, Journ. prakt. Chem. [2] 84, 624 [1911], ist der Ansicht, daß bei den Küpen-Färbungen eine chemische Bindung Farbstoff—Faser vorliegt. Es gehen aber allgemein Änderungen im Verhalten der Farbstoffe auf der Faser nicht über die durch Bildung von Salzen oder Molekularverbindungen bedingten hinaus, so daß die starken, von ihm beschriebenen Abweichungen bei den Ausfärbungen von Helindongelb und anderen Substanzen durch Struktur-Änderungen bedingt sein müssen. Die neutrale Cellulose und andere Faserstoffe können solche chemischen Veränderungen nicht hervorbringen; sie müssen also durch die Verköpfung bewirkt werden.

der Fixierung auf der Faser hergestellt wird. Für erstere Auffassung spricht die Tatsache, daß die mit alkoholischem Indigweiß hergestellten Färbungen gegen Natriumalkoholat unbeständig sind, also die *trans*-Stellung besitzen. Dieses Aufziehen aus der alkalischen Lösung ist nicht nur ein rein mechanisches, sondern es ist eine gewisse Affinität des Indigweiß zur Faser vorhanden<sup>13)</sup>, da die Baumwolle nach längerem Verweilen in der Küpe allmählich mehr Indigweiß aufnimmt. Beim Verhängen an der Luft bleibt der Leukokörper in dem stereochemischen Zustande, in dem er sich befindet und geht demnach in *cis*-Indigo über, der die schon beschriebenen Unterschiede gegenüber der *trans*-Form zeigt und erst durch mehrstündiges Dämpfen, vielleicht auch schon langsam von selbst, in letztere übergeht.

### Beschreibung der Versuche.

(Mit R. Barthel).

2.6 g Indigo wurden mit etwas Alkohol angeteigt und mit einer konz. Lösung von 10 g Silberacetat 19 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, wobei der Farbstoff sich nur wenig änderte; Luft-Durchleiten beförderte die Reaktion anscheinend nicht. Nach längerem Stehen wurde filtriert, der Rückstand getrocknet und mit Chloroform ausgezogen. Die konz. Lösung schied nach Zusatz von Benzin Anhydro-isatin-anthranilid (0.3 g) ab, welches in Übereinstimmung mit Friedländer und Roschdestwensky<sup>14)</sup> bei 261° (unkorr.) schmolz. Auch das Phenyl-hydrason war identisch, es wurde analysiert.

2.741 mg Sbst.: 0.402 ccm N (24°, 745 mm).

$C_{21}H_{14}N_4O$ . Ber. N 16.6. Gef. N 16.5.

### Darstellung von Dehydro-indigo-diacetat.

1.6 g Indigo in 35 ccm Eisessig wurden allmählich mit 3 g Bleitetracetat versetzt. Nach 1—2 Stdn. war eine Veränderung erkennbar, und nach 1-tägigem Stehen hatte sich der Farbstoff in schmutzig-grünes Dehydro-indigo-diacetat umgesetzt. Es wurde filtriert, mit Eisessig, Wasser, Alkohol, Äther gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Ausbeute 1.7 g. Am besten läßt sich das Präparat durch 2—3 Min. langes Digerieren mit Essigsäureanhydrid von 95° reinigen; die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit wird filtriert und gekühlt; sie färbt sich dann schwach blau und scheidet anscheinend reine Substanz ab, welche aber Krystall-Lösungsmittel enthält und zu wenig Stickstoff bei der Analyse ergibt; doch liefert schon ein sauber hergestelltes Rohprodukt richtige Werte.

4.712 mg Sbst.: 0.302 ccm N (18°, 761 mm). — 4.382 mg Sbst.: 0.29 ccm N (20°, 760 mm).

$C_{20}H_{10}O_6N_2$ . Ber. N 7.4. Gef. N 7.5, 7.4.

Beim Erhitzen der Substanz (sowohl des Rohproduktes, als auch des umkrystallisierten Präparates) erfolgt Zersetzung, und bei etwa 190—200° Sublimation von Indigo. Der Farbstoff entsteht ferner bei der Behandlung der Acetylverbindung mit wäßriger Zinnchlorür-Lösung, auch wurde mit Pyridin-Benzol Dehydro-indigo erhalten.

<sup>13)</sup> G. Heller, Ztschr. Farben- u. Textilchemie, II. Heft, 16 [1903].

<sup>14)</sup> B. 48, 1841 [1915].