

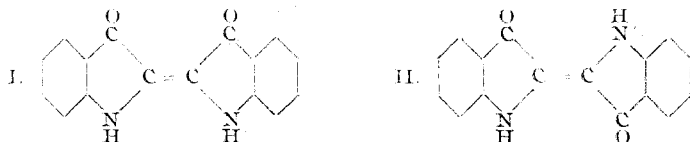
Hrn. Dr. T. A. Chou, Direktor des Instituts de Materia Medica, Université Franco-Chinoise, Shanghai, in dessen Institut ein Teil dieser Untersuchung von dem einen von uns ausgeführt wurde, und Hr. Prof. H. Kondo, der uns eine Probe von Tetrandrin für die Bestimmungen der Mischschmelzpunkte zur Verfügung stellte, sind wir zu Dank verpflichtet. Der China Foundation for the Promotion of Education and Culture dankt der eine von uns (Chuang) als Foundation Research Professor für finanzielle Unterstützung.

Shanghai, den 18. Januar 1939.

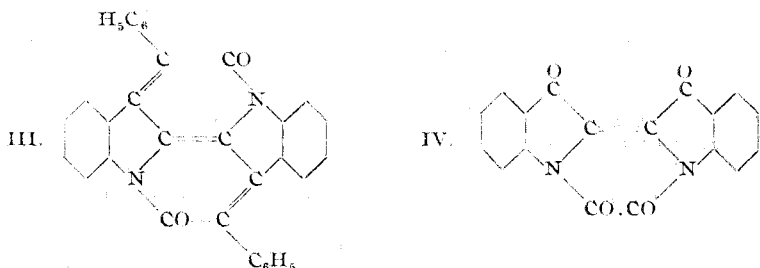
91. Jan van Alphen: Die geometrische Isomerie des Indigos.

[Aus d. Organ. Laborat. d. Reichs-Universität zu Leiden, Holland.]
(Eingegangen am 30. Januar 1939.)

Die v. Baeyersche Formel für Indigo enthält eine doppelte Bindung und läßt damit die Möglichkeit offen, daß Indigo in einer *cis*- und in einer *trans*-Form vorliegen kann:



Es ist aber nur eine Form bekannt, und allgemein wird angenommen, daß es die *trans*-Form sei¹⁾. Posner hat für diese Ansicht einen Beweis beigebracht, indem er Indigo mit Phenylacetylchlorid kochte und eine Verbindung III erhielt, die nur vom *trans*-Indigo abgeleitet werden kann²⁾



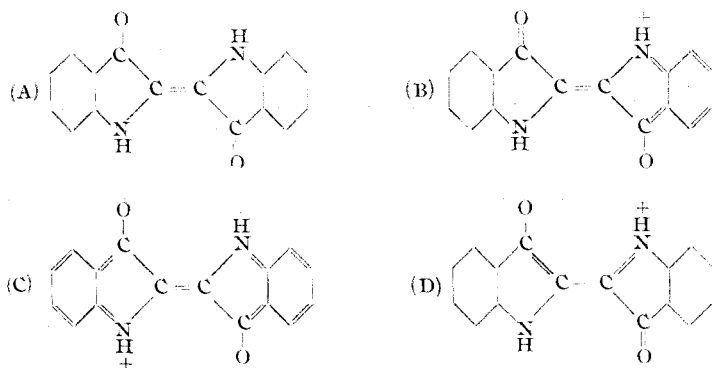
Friedländer und Lander hatten jedoch schon gefunden, daß Oxalylindigo (IV) entsteht, wenn man Indigo mit Nitrobenzol und Oxalylchlorid kocht; diese Verbindung leitet sich sicher vom *cis*-Indigo ab³⁾.

Nun könnte man sich denken, daß *trans*-Indigo sich bei der Temperatur des siedenden Nitrobenzols in die *cis*-Form umlagert; deshalb ist die Fest-

¹⁾ Wohl hat man verschiedene andere Formeln für Indigo aufgestellt, aber auch diese enthalten alle eine doppelte Bindung. Siehe die Übersicht bei J. van Alphen, Chem. Weekbl. **35**, 435 [1938]. Nur die Formel von King enthält eine einfache Bindung (Journ. Soc. Chem. Ind. **44**, 135 [1925]). ²⁾ Th. Posner, B. **59**, 1799 [1926].

³⁾ P. Friedländer u. L. Lander, B. **57**, 648 [1924].

stellung von Interesse, daß Oxalylindigo auch bei Zimmertemperatur entsteht, wenn man eine Mischung von Indigo und Pyridin mit Oxalylchlorid versetzt⁴⁾. Phenylacetylchlorid reagiert unter denselben Umständen nicht mit Indigo; das *cis*-Derivat wird also leichter gebildet als das *trans*-Derivat! Dies scheint somit ein Argument für die Indigoformel von King⁵⁾ zu sein, der nur eine einfache Bindung zwischen den beiden Indolhälften annimmt. Indigo enthält jedoch sicher eine Doppelbindung, denn mit Ozon entsteht ein Ozonid, das mit Wasser Isatin bildet⁶⁾. All dies stützt meine Auffassung, daß Indigo ein Resonanzhybrid verschiedener Formen ist⁷⁾:



Damit kann man u. a. erklären, daß Indigo salzartige Eigenschaften hat (C), schwer acylierbar ist (C), sich nicht mit Hydrazin oder Phenylhydrazin kondensiert (C), ein Monoxim bildet (B, D), aber auch ein Dianil (A) und daß er von Ozon leicht angegriffen wird (A, B, C). Da auch Form D eine Rolle spielt, ist nur ein Isomeres bekannt, und die Derivate können sich von einer *cis*- ebenso wie von einer *trans*-Form ableiten. Hr. B. Eistert hat gleichzeitig mit mir dieselben Ansichten entwickelt⁸⁾ und auch die Farbe des Indigos mit einer Resonanz zwischen den Formen A und D erklärt.

Oxalylindigo (IV).

Einer Mischung von 2 g Indigo und 20 ccm trockenem Pyridin werden vorsichtig 3 g Oxalylchlorid zugefügt. Nach einer Woche ist der Indigo verschwunden, und die Mischung wird in verd. Salzsäure gegossen. Der gelbgrüne Niederschlag wird mit Äthylalkohol und Äther gewaschen. Er ist halogenfrei, schmilzt nicht, sublimiert aber bei höherer Temperatur teilweise unverändert. Ammoniak und Laugen (auch luftfrei) spalten sofort in Indigo und Oxalsäure; der Indigo ist also nicht reduziert. Der Stoff löst sich mit dunkelroter Farbe in konz. Schwefelsäure und fällt beim Verdünnen unverändert wieder aus. Aus Nitrobenzol kommt er in feinen gelben Nadelchen. Auch die Analyse (Gef. C 68.11, H 3.08, N 8.83. Ber. C 68.35, H 2.53, N 8.86) beweist, daß dieselbe Verbindung entstanden ist, die auch Friedländer und Lander beschrieben haben⁹⁾

⁴⁾ Bezügl. anderer Entstehungsweisen des Oxalylindigos bei Zimmertemperatur vergl. eine demnächst erscheinende Abhandlung in Rec. Trav. chim. Pays-Bas.

⁵⁾ l. c. ⁶⁾ J. van Alphen, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 57, 912 [1938].

⁷⁾ J. van Alphen, Chem. Weekbl. 35, 438 [1938].

⁸⁾ B. Eistert, Tautomerie und Mesomerie, Stuttgart, S. 189 [1938]. Für diesen Hinweis bin ich Hrn. Eistert sehr verpflichtet. ⁹⁾ l. c.