

308. Gustav Heller: *cis*-Indigo II.

[Aus d. Laborat. für angewandte Chemie u. Pharmazie d. Universität Leipzig.]
(Eingegangen am 18. September 1939.)

Es wurde schon erwähnt¹⁾, daß durch die Versuche von Posner²⁾ dem Indigo die *trans*-Form zugewiesen wird; der *cis*-Indigo ist bisher nicht beobachtet worden. Es wird vielmehr allgemein behauptet, daß der Farbstoff nur in einer Form existiert oder auch vorsichtiger, daß nur eine solche bekannt geworden ist. Wie weit von den vielen Forschern, welche Indigo in Händen gehabt haben, diese Frage zum Gegenstand von Versuchen gemacht worden ist, darüber ist in der Literatur nichts zu finden; sie wurde deshalb geprüft.

Nun habe ich schon darauf hingewiesen¹⁾, daß aus den Angaben von Binz und Mandrowski³⁾ über das Verhalten der ausgefärbten Faser geschlossen werden kann, daß sich auf der Faser primär die *cis*-Form niederschlägt, die dann erst durch Lagern, Dämpfen und Waschen in die *trans*-Form übergeht. Doch ist die Existenz der freien *cis*-Verbindung nicht so leicht darzutun, wie man nach den Angaben der angeführten Forscher erwarten sollte.

Wenn überhaupt, so sollte durch Schütteln von reiner Indigweißlösung in der Kälte mit Luft ein Farbstoff entstehen, der entweder die *cis*-Verbindung wäre oder solche enthielte. Die gut ausgewaschene Substanz ist in Pastenform dunkelblau, beträchtlich tieferfarbig als gewöhnlicher Indigo, mit einem Stich ins Violette; in getrocknetem Zustande wurde sie zum Vergleich mit Indigopulver verwendet. Dieses wurde aus einer filtrierten und auf dem Wasserbade erhitzten Indigweißlösung beim Durchsaugen von Luft als rein indigblaue Substanz isoliert⁴⁾.

Lösungsversuche zeigten, daß die *cis*-Verbindung außerordentlich unbeständig ist. Immerhin kann bei einigen Solventien ab und zu ein momentanes Auftreten einer stärkeren Färbung beobachtet werden, die sofort, der Löslichkeit der *trans*-Form entsprechend, schwächer wird. Deutlich und sicher reproduzierbar ist die primäre Färbung in Dioxan-Lösung. Hier ist sie eine Zeitlang beständig und beweist damit die Existenz einer zweiten Indigoform, die nach der Sachlage wohl nur die *cis*-Form sein kann. Trichloressigsäure, die gleichfalls als Lösungsmittel für den Farbstoff noch nicht beobachtet zu sein scheint, zeigt ein ähnliches Verhalten, aber nicht so deutlich und nicht so beständig; die Anfärbung ist stärker als bei Eisessig. Ferner erwies sich ein Gemisch von 87.5 Tln. Eisessig und 12.5 Tln. konz. Schwefelsäure als unterscheidend. Das Gemisch, welches durch Ausprobieren hergestellt wurde, löst nicht mit der grünen Farbe der Schwefelsäure, sondern blau, ohne zu sulfurieren, als ob nur die Acidität des Eisessigs, wie bei der Trichloressigsäure, gesteigert sei (Sulfoessigsäure). Man beobachtet hier, daß beim Schütteln von Proben der beiden Substanzen die *cis*-Verbindung sich anscheinend löst, während der *trans*-Indigo kaum anfärbt. Das unterschiedliche Verhalten hält etwa $\frac{1}{2}$ Stde. an, dann wird durch Übergang in die *trans*-Verbindung der Unterschied allmählich verwischt. Die Unbeständigkeit der *cis*-Form geht auch daraus hervor, daß die Proben 24 Stdn. nach dem Trocknen der Paste nicht mehr gelingen. Auch sonst mißlingen die Versuche manchmal durch vorzeitige Umlagerung der *cis*-Verbindung. Dabei behält die Substanz ihre dunklere Farbe bei und geht erst bei langem Lagern oder mehr-

¹⁾ B. **69**, 564 [1936].

²⁾ B. **57**, 1311 [1924]; **59**, 1799 [1926].

³⁾ B. **44**, 1225 [1911].

⁴⁾ Amer. Pat. 1987879.

stündigem Erhitzen der Paste in die eigentliche indigblaue Form über. Es gibt demnach außer der sehr unbeständigen *cis*-Form, die leichtere Löslichkeiten zeigt, zwei verschiedenfarbige Modifikationen des *trans*-Indigos, von denen die indigblaue die beständige ist.

Ob nun bei Reaktionen *trans* in *cis* wieder zurückgeht, wie für die Bildung von Oxalylindigo aus Indigo und Oxalychlorid⁵⁾ sowie von Indigoazin⁶⁾ aus Indigodiimid und Hydrazin, behauptet wird, ist keineswegs bewiesen. Zunächst weisen die beiden Substanzen keine Ähnlichkeit auf; Oxalylindigo ist gelb und wird durch verdünntes Alkali unter Rückbildung von Indigo gespalten, Indigoazin ist als Acetat violettblau, in freiem Zustande grün, sehr unbeständig und wird durch Alkali entfärbt. Dann aber hat Pummerer nach einem Referat⁷⁾ mitgeteilt, daß es gelingt, Derivate des *cis*-Indigos herzustellen, die beständig und dem Indigo ähnlich sind. Da die Substanzen aus Dehydroindigo dargestellt wurden, ist hier natürlich bei dem Nichtvorhandensein der Kohlenstoffdoppelverbindung, der Übergang in die *cis*-Stellung bei der Reaktion leicht möglich. So lange es nicht gelungen ist, aus Indigo eine in Farbe und Verhalten den Pummererschen Substanzen analoge *cis*-Verbindung herzustellen und so lange die Molekulargröße von Oxalylindigo und ähnlichen Verbindungen nicht bekannt ist, wird man in Zweifel ziehen müssen, ob eine Rückverwandlung der *trans*- in die *cis*-Verbindung verwirklicht werden kann; damit erscheinen Erklärungen mit Metamerie oder Resonanz verfrüht.

Die Angabe von Thiele und Pickard⁸⁾, daß die Bildung von Indigo-oxim aus dem Pulver mit Natronlauge und Hydroxylamin nicht gelingt, sondern nur, wenn der Farbstoff über die Küpe in den Zustand feinsten Verteilung gebracht worden sei, ließ vermuten, daß hier eine Reaktion der *cis*-Verbindung vorliege. Das ist aber nicht der Fall; die Mitteilung der Forscher beruht auf einem Irrtum.

Beschreibung der Versuche.

Die Darstellung der Küpe erfolgte in bekannter Weise aus Indigopulver (I.-G. Farben) mit Natronlauge und Hydrosulfit bei Zimmertemperatur. Die auf etwa 1% verd. Indigweißlösung wurde filtriert und zur Bildung der *cis*-Verbindung kalt mit Luft geschüttelt, dann der Farbstoff filtriert, ausgewaschen, auf Ton und im Exsiccator neben Schwefelsäure getrocknet. Zur Herstellung von reinem *trans*-Indigo wurde die Küpe in einen auf dem Wasserbade stehenden geräumigen Erlenmeyer-Kolben filtriert und dann Luft durchgesogen.

Um das verschiedene Verhalten der beiden Präparate gegen Dioxan zu zeigen, übergießt man Proben im Reagensglas mit erhitztem Dioxan; man sieht dann, daß die *trans*-Form sich nur wenig anfärbt, während dieses Lösungsmittel von der *cis*-Verbindung kräftig blau gefärbt wird. Die Erscheinung ist etwa 2 Min. sichtbar, dann aber beginnt die *cis*-Lösung schwächer und der anderen gleich zu werden. Die Probe wird durch eine andere Erscheinung gestört, da die Lösungen beim Stehenlassen verblassen und zwar innerhalb $\frac{1}{2}$ —1 Stde. Eine warm hergestellte Chloroformlösung entfärbt sich beim Stehenlassen im Licht erst nach 8 Tagen, die Eisessiglösung noch langsamer. Etwas Indigopulver mit Dioxan ab und zu geschüttelt, ging in

⁵⁾ B. 57, 648 [1924].

⁶⁾ B. 57, 239 [1924].

⁷⁾ Angew. Chem. 49, 327 [1936].

⁸⁾ B. 31, 1252 [1898].

2—3 Wochen vollständig in Lösung. Beim Verdunsten blieb ein schwach rötlich gelber amorpher Rückstand, in dem weder Isatin noch Anhydroisatinanthranilid nachgewiesen werden konnte. Demnach scheint der Farbstoff sich mit Dioxan zu verbinden.

Trichloressigsäure wurde durch Erhitzen mit wenig Eisessig verflüssigt, etwas abgekühlt und auf die Proben gegossen; die stärkere Löslichkeit der *cis*-Verbindung ist meist gut sichtbar.

Indigooxim stellt man am besten so dar, daß man Indigo in Pulver oder Pastenform mit verd. Natronlauge und Hydroxylaminsalzlösung übergießt, den Kolben fast voll füllt, mit einem Uhrglas verschließt und $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erhitzt, dann in verd. Säure einfiltriert. Nimmt man etwas stärkere Lauge, so kann es vorkommen, daß zunächst nichts ausfällt, was auf der Bildung eines schwer löslichen Natriumsalzes zu beruhen scheint; beim Auswaschen geht dann die Substanz in Lösung.

So wird denn die Indigoformel, wie sie von Baeyer⁹⁾ aufgestellt und bewiesen sowie durch zahlreiche spätere Arbeiten bestätigt worden ist, auch der Existenz von *cis*- und *trans*-Form gerecht. Sämtliche späteren Versuche, die Formel zu modifizieren, sind unnötig; sie rühren meist von der Vorstellung her, daß die Reaktionsverhältnisse, die wir bei einfachen aromatischen Verbindungen zu finden gewohnt sind, sich auch bei komplizierteren ringförmigen Substanzen wiederfinden sollen. Das ist aber nicht immer der Fall, da die meisten Ringsysteme, namentlich heterocyclische, geänderte Reaktionsfähigkeiten und Spezialreaktionen aufweisen. So findet sich die schwere Acylierbarkeit des Indigos, die auf dem Vorhandensein von NH und CO bzw. NH—C= beruht, bei ähnlichen Substanzen wie Isatin¹⁰⁾ wieder und es wird Aufgabe der Zukunft sein, festzustellen, wie weit solche Abweichungen und Spezialreaktionen reichen und wodurch sie bedingt sind.

309. Fritz Arndt, Lotte Loewe und Melike Ozansoy: Über das Verhalten der Gruppe S.CH₃ bei der Methoxyl-Bestimmung.

[Aus d. Institut für Allgem. Chemie d. Universität Istanbul.]

(Eingegangen am 20. September 1939.)

Für später mitzuteilende Untersuchungen mußten wir Aufschluß darüber haben, ob und inwieweit sich die Methiol-Gruppe S.CH₃ unter den Bedingungen der üblichen Methoxyl-Bestimmung ebenso wie Methoxyl verhält, d. h. beim Kochen mit azeotropischer Jodwasserstoffsäure ihr Methyl als Methyljodid-Dampf abspaltet, welcher dann nach Vieböck durch Brom zu Jodsäure oxydiert und als Jod titriert wird. Dabei handelte es sich weniger um die Dosierung der Methiol-Gruppe als solcher, als vielmehr darum, ob bei der Bestimmung von Alkoxyl eine vorhandene Methiol-Gruppe in Abzug zu bringen ist.

Seit langem ist bekannt¹⁾, daß S-Alkyläther von Thiophenolen, z. B. I, selbst durch Erhitzen mit rauchender Jodwasserstoffsäure unter Druck sich nicht präparativ zu den entsprechenden freien Mercaptanen entalkylieren lassen. Dagegen ist von Baernstein²⁾ eine Mikromethode zur Bestimmung der Methiol-Gruppe im Methionin (II) ausgearbeitet worden, welche im

⁹⁾ B. **16**, 2204 [1883]. ¹⁰⁾ G. Heller, B. **36**, 2762 [1903].

¹⁾ Auwers u. Arndt, B. **42**, 544 [1909].

²⁾ Journ. biol. Chem. **97**, 663 [1932]; **106**, 451 [1934]; **115**, 25 [1936].