

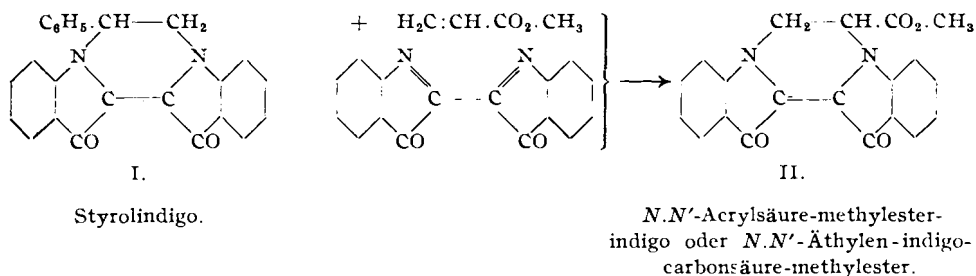
152. Rudolf Pummerer und Ernst Stieglitz: Über Indigofarbstoffe der *cis*-Reihe, II. Mittel. *): *N,N'*-Äthylen-indigo.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 3. August 1942.)

In der I. Mitteilung wurde die Darstellung von Abkömmlingen des *N,N'*-Äthylen-indigos beschrieben, die durch Anlagerung von Styrol oder Styrol-Derivaten und von Safrol an Dehydroindigo geglückt war. Dadurch kamen wir in den Besitz von Indigofarbstoffen mit einwandfreier *cis*-Konfiguration, die durch ihre leichtere Löslichkeit gegenüber dem Grundfarbstoff manche Fragen der Feinstruktur des Indigos zu klären erlaubten. So zeigte sich, daß für die zwischen Fuchsinrot und Blau schwankende Lösungsfarbe des Anetholindigos die Assoziation der Indigomoleküle keine Rolle spielt. Auch war die Absorption der neuen Farbstoffe der des Indigos selbst im Charakter ganz ähnlich, nur nach kürzeren Wellen verschoben, wenn die Phenylgruppe direkt an der Äthylenbrücke wie in I. stand. Styrolindigo ist in Lösung violetter bzw. röter als Indigo, auch der Auslauf der Kuppe auf Filtrierpapier und die Ausfärbung lassen das erkennen. Beim Safrolindigo dagegen, wo die Phenylgruppe durch eine CH_2 -Gruppe von der Äthylenbrücke getrennt ist, beobachteten wir wie bei den *N,N'*-Dialkyl-indigos eine Verschiebung der Absorption zu längeren Wellen und eine viel geringere Abhängigkeit der Farbe vom Lösungsmittel.

Es ging hieraus also nicht klar hervor, welchen Einfluß auf den Farbton die Äthylenbrücke an sich ausübte. Aus diesem Grunde war es wünschenswert, die Stammsubstanz der beschriebenen *cis*-Indigofarbstoffe, den *N,N'*-Äthylen-indigo selbst darzustellen. Zu diesem Zweck ließen wir auf Dehydroindigo Acrylsäuremethylester unter Rückfluß einwirken, erzielten aber auf diesem Wege ebensowenig Erfolg wie früher bei Crotonaldehyd, Acrylsäurenitril u. a.¹⁾ Erst als wir im Einschlußrohr die Einwirkung des Acrylsäureesters bei 100—110° vornahmen, gelang die Synthese des *N,N'*-Äthylen-indigo-carbonsäureesters oder *N,N'*-Acrylester-indigos (II). Auch Acrylsäurenitril läßt sich unter diesen Bedingungen zur Reaktion bringen, doch ist das Anlagerungsprodukt noch nicht näher untersucht.



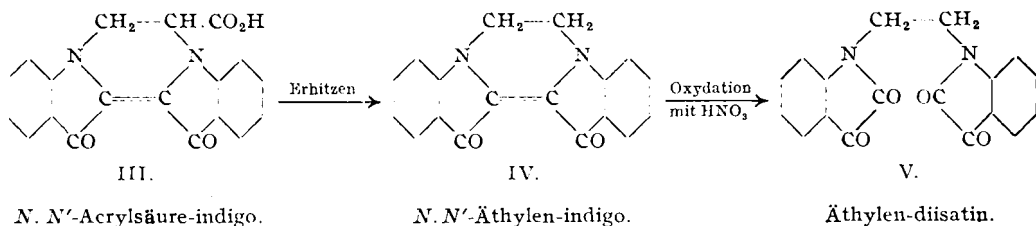
Um zum *N,N'*-Acrylsäure-indigo und dann durch Decarboxylierung zum *N,N'*-Äthylen-indigo zu kommen, mußte zunächst der Acrylsäureesterindigo

*) I. Mittel.: R. Pummerer u. H. Fiebelmann, A. 544, 206 [1940]; vergl. dazu ferner G. Scheibe, H. Dörfling u. I. Aßmann, Bemerkungen über die Konstitution des Indigos auf Grund von Lichtabsorptionsmessungen, A. 544, 240 [1940].

¹⁾ A. 544, 226 [1940].

verseift werden. Sauer und in reinem Wasser verlief die Verseifung unerträglich langsam, alkalisch drohte die Aufspaltung des Farbstoffes zum *N,N'*-Äthylen-indigo-gelb²⁾. Schließlich gelang die Verseifung sehr glatt und rasch mit etwas wäßriger Natriumbicarbonat-Lösung in kochendem Methanol. *N,N'*-Acrylester-indigo wie Acrylsäureindigo zeigen in Lösungsmitteln dasselbe Farbenspiel wie Styrolindigo, die Wirkung des Carboxyls ist der der Phenylgruppe ähnlich. Acrylsäureindigo bildet ein in violetten metallglänzenden Tafeln krystallisierendes Natrium- und Silbersalz. Das Natriumsalz ist in Wasser und Alkohol mit rein blauer Farbe sehr leicht löslich. Acrylsäureindigo besitzt intensiv bitteren Geschmack.

Die Decarboxylierung des Acrylsäureindigos zum *N,N'*-Äthylen-indigo (IV) gelang durch kurzes Kochen in Chlorbenzol bei Luftabschluß und in Anwesenheit von Naturkupfer C (oder auch Kupferchromit) als Katalysator.



Außer der Oxydation drohen bei der Decarboxylierung noch andere Reaktionen, die z. B. auch zu einem viel schwerer löslichen violetten Küpenfarbstoff führen. Obwohl die Decarboxylierung in siedendem Chlorbenzol leicht vor sich geht, übersteigt die Rohausbeute an Äthylen-indigo nicht 52% und sinkt beim Umkrystallisieren aus Dioxan auf 40%. Der Farbstoff wird so in metallglänzenden violetten Tafeln oder Prismen erhalten, die in der Durchsicht braunviolett sind, aber auf Ton blauen Strich geben. Aus der hellgelben Küpe kommt der Farbstoff rein indigoblau auf Filtrierpapier heraus; die Leukoverbindung zeigt deutliche Verwandtschaft zur Baumwollfaser, noch bessere zur Viscoseseide, die mit kupfrigblauem Ton angefärbt wird, ähnlich wie Wolle von Indigo.

In konzentrierter Salzsäure oder warmer 70-proz. Überchlorsäure löst sich der Farbstoff mit rein blauer Farbe, in konz. Schwefelsäure grünblau. Auf die Bedeutung der Salzbildung der Indigofarbstoffe mit Säuren für die Frage der Feinstruktur kommen wir unten zurück.

Die Konstitution des *N,N'*-Äthylen-indigos folgt aus der Oxydation zu *N,N'*-Äthylen-diisatin (V), die mittels kalter Salpetersäure leicht vor sich geht. Das Präparat wurde mit einem nach N. Putochin³⁾ synthetisch aus Isatinnatrium und Äthylenbromid dargestellten verglichen und identisch befunden. Bei der weiteren Oxydation entstand daraus Äthylendianthranilsäure.

Wie die Alkalisplaltung des Styrolindigos unter Aufnahme von einem Molekül Wasser und Öffnung eines Fünfringes zum Styrolindigogelb geführt hatte, so erhielten wir aus Äthylenindigo ebenfalls einen stark grüngelb fluoreszierenden gelben Stoff, dessen sehr ähnliche Eigenschaften auf ein

²⁾ Styrolindigogelb, A. 544, 220 usw. [1940].

³⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 60, 1185 [1928] (C. 1929 I, 999).

analog gebautes *N,N'*-Äthylen-indigo-gelb, eine Carbonsäure, schließen lassen. Wir konnten hier allerdings die Verbindung noch nicht krystallisiert und noch nicht analysenrein erhalten. Auch Styrolindigogelb bot bei der Krystallisation gewisse Schwierigkeiten.

J. van Alphen hat im Juni-Heft des *Recueil*⁴⁾, das vor 3 Wochen in unsere Hand kam, vergebliche Versuche zur Darstellung von *N,N'*-Äthylen-indigo veröffentlicht, bei denen er vom synthetisch bereiteten *N,N'*-Äthylenbis-[*O*-acetyl-indoxyl] ausging. Er hoffte diese Verbindung mit Ammoniak unter Durchleiten von Luft verseifen und zum *N,N'*-Äthylen-indigo oxydieren zu können, erhielt aber dabei einen in allen Lösungsmitteln unlöslichen gelben Stoff, dem er trotzdem die Formel eines „1.1'-Äthen-2-oxy-3.3'-diketo-diindolinyls“ zuteilt, also eines Produktes der Wasseranlagerung an die C=C-Doppelbindung des *N,N'*-Äthylen-indigos. Beim längeren Stehenlassen der alkalischen Lösung an der Luft bildet das Produkt Äthylen-diisatin. Von unserem gelben Umlagerungsprodukt, das bei der Einwirkung von Ammoniak auf intermediär gebildeten Äthylenindigo sofort entstehen müßte, ist der gelbe Körper van Alphens sicher verschieden (vergl. die Löslichkeit in Bicarbonat-Lösung und in konz. Schwefelsäure im Versuchsteil).

Außer den oben angeführten Äthylenindigo-Farbstoffen wird im Versuchsteil noch Furyläthylenindigo beschrieben, der im Farbton der Lösungen weitgehende Ähnlichkeit mit dem Styrolindigo zeigt.

Farbe und Feinbau des Indigomoleküls.

Am Styrolindigo konnte wegen der deutlich aufhellenden Wirkung der externen in α -Stellung zum Stickstoff stehenden Phenylgruppe der reine Ringschlußeffekt nicht klar herausgelesen werden. Jetzt dagegen sieht man beim Vergleich des grünen *N,N'*-Dimethyl-indigos⁵⁾ mit dem um zwei H-Atome ärmeren blauen Äthylenindigo, daß der Ringschluß schwach farbaufhellend gewirkt hat, wenn man einander entsprechende Lösungen, z. B. in Phenol, vergleicht. Man muß hierbei berücksichtigen, daß Dimethylindigo in allen Lösungsmitteln malachitgrün ist mit sehr geringem Nuanceunterschied (Phenol gelbgrün), während Äthylenindigo wie Indigo je nach der weniger oder stärker polarisierenden Wirkung des Lösungsmittels blaurot bis blau, in Phenol sogar grünlichblau ist, so daß bei diesem Farbenspiel fast die

⁴⁾ *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **61**, 481 [1942].

⁵⁾ L. Ettinger u. P. Friedländer, *B.* **45**, 2076 [1912].

Nach einer neuen Arbeit von van Alphen, „Die Farbe von *N,N'*-Diäthylindigo“, *Rec. Trav. chim. Pays-Bas* **61**, 201 [1942], ist auch dieser Farbstoff im Gegensatz zu den Literaturangaben (außer einer Vortragsbemerkung von Dilthey, s. unten) grün. A. v. Bayer, *Beilstein*, 4. Aufl., Bd. **24**, S. 426, K. Heumann, *B.* **24**, 978 [1891], A. Binz u. Walter, *Chem. Industr.* **26**, 252 [1903], und wir in unserer I. Mitteilung sprachen von blauer Lösungsfarbe. Unser Präparat wurde nur vor vielen Jahren vom Indigolaboratorium der B. A. S. F. (Dr. Holt) überlassen und vor der Messung durch Scheibe von uns wiederholt umkrystallisiert. Unsere Analyse ergab genau den richtigen H-Wert, der C-Wert lag etwas unter der Fehlergrenze, aber weit über Monoäthylindigo, der um 1% C und 0.84% H unter Diäthylindigo liegt. Die Ursache der Unstimmigkeit der Farbangaben könnte in einer teilweisen Abspaltung oder Kernwanderung von Alkyl bei dem Bayerschen Darstellungsverfahren liegen. Monomethylindigo löst sich blau, steht aber dem Dimethylindigo viel näher als dem Indigo (E. u. Fr.). Sein Maximum i t nur um 5 μ nach kürzeren Wellen verschoben. P.

Komplementärfarbe erreicht wird. Die Absorptionskurven in der Abbildung, die photographisch aufgenommen worden sind⁶⁾, zeigen den auch hier bestehenden Einfluß des Lösungsmittels auf die Farbe und die große Ähnlichkeit mit der Absorption des Indigos. Der Extinktionskoeffizient liegt etwas niedriger als dort.

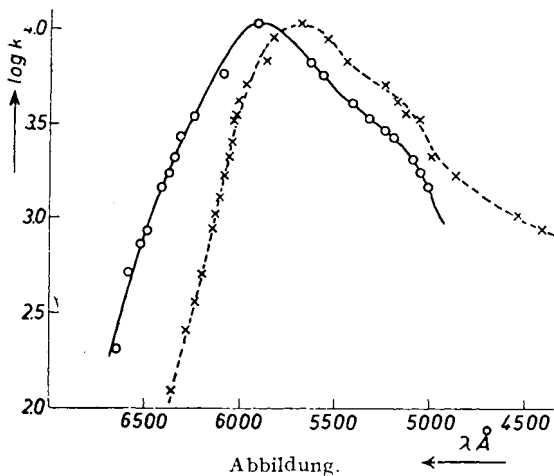


Abbildung.
 Absorptionskurven von
 —○— *N,N'*-Äthylendindigo in Isoamylalkohol
 - - x - - „ „ „ in Dioxan

Durch unsere I. Mitteilung ist die Diskussion über die Farbensache des Indigomoleküls wieder in lebhaften Fluß gekommen. W. Dilthey hat sich in einem Vortrag⁷⁾, J. van Alphen in einer zusammenfassenden Abhandlung⁸⁾ dazu geäußert. Dilthey schreibt den beiden —NH-Gruppen des Indigos auxochrome und damit polarisierende Wirkung auf die CO-Gruppen zu, die Ursache des Einflusses der Lösungsmittel auf die Lösungsfarben sieht er in einer wechselnden Polarisation nur der CO-Doppelbindung zur semipolaren Bindung $>\overset{+}{\text{C}}-\text{O}$. Für die roten Lösungen könnte die Polarisation einer, für die grünen Dialkylindigos die beider Doppelbindungen in Frage kommen. Darüber hinausgehende Mesomeriemöglichkeiten lehnt er ab. Er vergleicht den Indigo mit den farbigen Carbenium-Ionen der Triphenylmethanfarbstoffe bzw. mit den tiefenfarbigen Aminoanthrachinonen, die bei der Absättigung der auxochromen Gruppen durch Salzbildung mit Säuren stark aufgehellt bzw. ganz entfärbt werden.

Die Analogie gerade dieser Farbstoffklassen zum Indigo läßt allerdings sehr zu wünschen übrig, wenn man die Absättigung der auxochromen Gruppen durch Anlagerung von Säuren zum Vergleich heranzieht, denn die Säuresalze des Indigos, auch unserer *N,N'*-Alkylendindigos, besitzen gleiche oder

⁶⁾ Für einige freundliche Hilfe dabei haben wir Hrn. Assistenten W. Topf zu danken. Bei der Herstellung der Lösungen muß Luft ausgeschlossen werden.

⁷⁾ Argew. Chem. **54**, 47 [1941].

⁸⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **60**, 138 [1941].

tiefere Farbe als die Farbstoffe selbst. Nach A. Binz und A. Kufferath⁹⁾ sind das Monochlor- und Monobromhydrat des Indigos tiefblau, ebenso das saure Monosulfat, während das saure Disulfat in 80-proz. Schwefelsäure rein grün ist, also sogar unter Farbvertiefung entsteht. Erst konzentrierte Schwefelsäure löst gelboliv unter weitgehender, aber kaum völliger Abdeckung der auxochromen Gruppen. Unser Äthylenindigo löst sich wie Styrolindigo zum Unterschied von Indigo schon in konz. Salzsäure mit tiefblauer Farbe, ebenso in warmer 70-proz. Überchlorsäure, in konz. Schwefelsäure blaugrün. Der grüne *N.N'*-Dimethyl-indigo wird allerdings, wie Ettinger und Friedländer⁵⁾ angeben, von konz. Salzsäure mit rein blauer Farbe, also unter leichter Farbaufhellung aufgenommen¹⁰⁾, während konz. Schwefelsäure tiefviolett löst. Dasselbe gilt für *N.N'*-Diäthyl-indigo. Bei den Dialkyl- und Alkylenindigos ist also keinesfalls eine völlige Absättigung der auxochromen Gruppen in konz. Salzsäure oder Schwefelsäure eingetreten, sonst wäre im letzteren Fall die orange Lösungsfarbe des Dibenzoyläthylens zu erwarten¹¹⁾. Das grundsätzlich verschiedene Verhalten der Dialkylindigos, die bei der Salzbildung zwar eine leichte Farbaufhellung, aber längst nicht in dem bei Ausschaltung der Auxochrome zu erwartenden Umfang zeigen, und des Indigos und der Alkylenindigos, deren Salze gleich- oder tieferfarbig erscheinen, hängt wohl auch mit der Mesomerie der Farbstoffe und ihrer Salze zusammen, die beim freien Farbstoff und beim Salz verschiedene Lagen haben kann.

In unserer I. Mitteilung kamen wir wie Scheibe und Mitarbeiter schon zu dem Erklärungsversuch, daß das Farbenspiel der Alkylenindigo-Farbstoffe in verschiedenen Lösungsmitteln durch Beeinflussung der Mesomerie zustande kommt, indem Lösungsmittel mit Dipol die Lage in Richtung einer mehr polaren (nach Blau liegenden) Grenzform verschieben, während andere Lösungsmittel das in Richtung einer weniger polaren (nach Rot liegenden) Grenzform tun. Um etwaige Mißverständnisse auszuschalten, stellen wir fest, daß weder wir noch Scheibe zwei bestimmte Formeln empfohlen haben, sondern nur von einigen möglichen sprachen und mit Kuhn sowie Arndt und Eistert¹²⁾ eben der Ansicht waren, daß eine Indigoformel zur Erklärung der Erscheinungen nicht genüge. Der Nachdruck unserer Arbeiten liegt nicht bei einer bestimmten Formel oder Theorie, sondern bei den Versuchsergebnissen, die zur Sicherstellung der Mesomerie in unserem Falle^{12a)} wichtig sind:

- 1) Es kann keine *cis-trans*-Isomerie Ursache der Farbschwankungen in verschiedenen Solvenzien sein, da *trans*-Formen bei den Alkylenindigos räumlich unmöglich sind.

⁹⁾ A. 325, 196 [1903].

¹⁰⁾ Er läßt sich aber nicht, wie die Erfinder angeben, mit verdünnter oder selbst starker Salzsäure aus der Benzollösung ausschütteln.

¹¹⁾ Zum Vergleich seien noch folgende Lösungsfarben in konz. Schwefelsäure angegeben: 2.3-Dianilino-chinon blaßgelb; Indanthren blau braun, *N*¹.*N*²-Dimethyl-indanthren blau gelbbraun (nach Schultz, Farbstofftabellen).

¹²⁾ Da der Gedanke der Mesomerie für die Indigofarbstoffe zuerst von Arndt u. Eistert formuliert worden ist, haben wir auf die dort aufgestellten Formeln verwiesen (Eistert, Mesomerie und Tautomerie, S. 189, Verlag Enke, Stuttgart 1938).

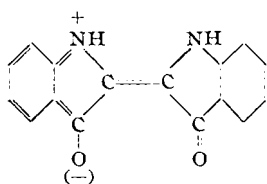
^{12a)} U. E. ist der Ausschluß anderer Erklärungsmöglichkeiten noch in keinem anderen Fall von Mesomerie so sorgfältig erfolgt.

- 2) Es kann auch kein Gemisch zweier andersartiger Isomerer oder Tautomerer^{12b)} sein, da sich aus den Kurven der extremen blauen und roten Lösung keineswegs die dazwischenliegenden als Mischungskurven zweier Isomerer ableiten lassen¹³⁾.
- 3) Die Assoziation zu Doppelmolekülen spielt bei dem Zustandekommen der blauen Lösungen keine Rolle, wie früher gelegentlich angenommen worden war.
- 4) Wenig Dipol-Lösungsmittel genügt schon, um stark in Richtung nach Blau zu verschieben¹³⁾, während umgekehrt viel mehr anderes Lösungsmittel nötig ist, um den gegenteiligen Effekt zu erzielen.

Auch in dieser Mitteilung bringen wir weiteres neues Versuchsmaterial, das aber noch nicht ausreicht, bestimmte bevorzugte „Grenzformeln“ unter den im ganzen möglichen zu empfehlen. Wir wollen weder die Polarisation der CO-Gruppen der Diketonform noch die *o*-chinoiden Formeln von Claasz (s. u.) als mögliche Grenzformen ausschließen. Die Mesomerie-Hypothese arbeitet ja zunächst immer mit allen möglichen Grenzformeln, und erst die genaueste optische und chemische Untersuchung der Indigofarbstoffe und ihrer Salze selbst kann vielleicht allmählich in unserem Fall die gewiß wünschenswerte Einschränkung bringen.

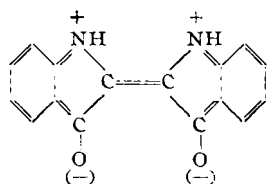
Neben der — u. U. an den CO-Gruppen polarisierten — Diketonformel sind für Indigo noch polare Grenzformeln vorgeschlagen worden, bei denen die positive Ladung an einer Imoniumgruppe =NH⁺—, die negative am Sauerstoff —O⁽⁻⁾ sitzt (Formeln VI—VIII). Hier begreift man, daß nach Anlage von einem oder sogar zwei Molekülen Säure noch tieffarbige Salze bestehen können, da der binäre Addend H—Ac an den Polen wie von einem Betain ohne Elektronenverschiebung aufgenommen werden kann. Es können dabei auxochrome Hydroxylgruppen entstehen, die auch von konz. Schwefelsäure nicht abgedeckt werden.

Claasz¹⁴⁾ sagt, die linke Hälfte der Formel VI gibt an sich schon blaue Farbe, auch wenn sie nur einmal vorhanden ist, allerdings muß sie das

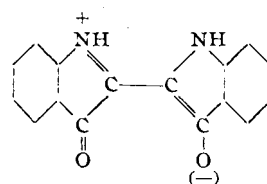


VI.

Polare Indigoformeln nach Claasz.



VII.



VIII.

Polare Indigogrenzformel nach Arndt-Eistert¹⁵⁾.

^{12b)} Wie z. B. bei den zwei Formen des α -Isatin-anilids, wo auch das Lösungsmittel von starkem Einfluß auf die Farbe ist, s. Fußn. 17.

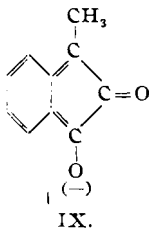
¹³⁾ Scheibe, Fußn. *), S. 246, Abbild. 7 und S. 251, Abbild. 8.

¹⁴⁾ „Über das Indigo-Chromophor“, B. 49, 2079 [1916]. Wir schreiben die jetzt gebräuchliche Betainformel statt der von Claasz noch benutzten Betainringformel.

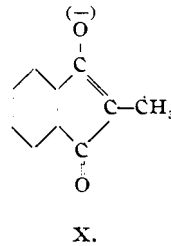
¹⁵⁾ Eistert, s. Fußn. 12, S. 189.

dann nicht immer bewirken. Die tiefblaue Farbe des Thionylindigos stützt seine *o*-chinoide Auffassung stark, dieser Farbstoff bildet auch ein blaues Monojodhydrat. Als einkerniger indigoblauer Farbstoff wird ein Anlagerungsprodukt von NaOH an den gelbroten Sulfurylindol-(2)-indol-(2)-indigo aufgeführt.

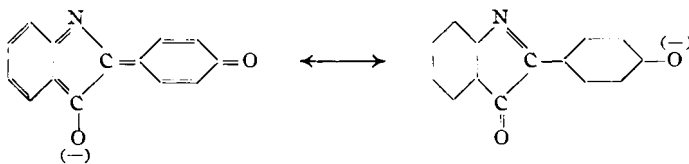
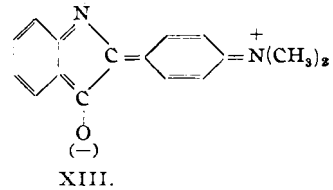
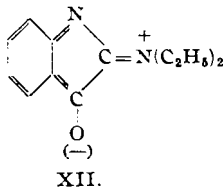
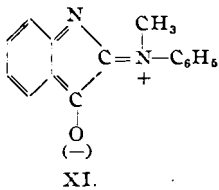
J. v. Braun und G. Kirschbaum¹⁶⁾ haben im 3-Methyl-hydrindandion-(1.2) ein Analogon des Isatins aufgefunden, das sich in Alkalien blauviolett löst, während das 2-Methyl-Derivat X darin rotbraune Farbe zeigt. Dem blauen Ion erteilen die Autoren die *o*-chinoide Formel IX und verweisen auf die Ähnlichkeit mit der blauen Lösungsfarbe von Isatin-2-anil und Benzalindoxyl in Natriumäthylat-Lösung. Auch der violetten Isatin-2-anilid-Form und dem entsprechenden Methylanilid¹⁷⁾ (XI) käme nach ihnen vielleicht *o*-chinoide Struktur zu, eine Ansicht, der Claasz beipflichtet.



Blauviolett.



Rotbraun.



Für die bevorzugte Einbeziehung der Claaszschen Formeln VI und VII in die Mesomerie mit der Diketon-Form und zuungunsten von VIII hat sich neuerdings van Alphen nachdrücklich eingesetzt, nachdem VII in

¹⁶⁾ B. 46, 3041 [1913], bes. Fußn. 8.

¹⁷⁾ R. Pummerer, B. 44, 345 [1911].

der *trans*-Form von R. Kuhn schon vorübergehend empfohlen worden war¹⁸⁾. Van Alphen¹⁹⁾ macht sich den Claaszschen Standpunkt vollkommen zu eigen und weist darauf hin, daß auch VI (und die gegengleiche Formel) genau wie VIII und ihre gegengleiche eine „merichinoide“ Formel sei. Er bereichert die Zahl violetter bis blauer einkerniger Isatin- bzw. Indolon-Abkömmlinge noch um einige Typen, deren *o*-chinoide Grenzformen (XII—XIV) mit den normalen Ketonformen in Mesomerie stehen können und die Ansicht von Claasz stützen. Die genaue Absorptionskurve und Farbstärke aller der einkernigen blauen Verbindungen IX—XIV ist leider nicht bekannt, also die genaue Analogie zum Indigo nicht exakt erwiesen. Unter diesem Vorbehalt muß man aber doch sagen, daß die Claaszsche Meinung vom Indigo über Thionylindigo und die blauen einkernigen Verbindungen hinweg eine große Gruppe von Erscheinungen zusammenzufassen gestattet.

Wir haben in unserer I. Mitteilung die *o*-chinoide Auffassung auch für die *cis*-Farbstoffe der Indigoreihe für möglich gehalten, obwohl uns die Beständigkeit des Indigos und seine nicht besonders leichte Substituierbarkeit bei 2 *o*-chinoiden Benzolkernen auffällig erschien. Freilich ist ja Formel VII jetzt nur als Grenzform aufzufassen und nicht verwirklicht, auch können Ladungen einen Komplex gegen Substitution schützen, so daß unsere Bedenken dadurch an Gewicht verlieren. Solange die optischen Verhältnisse nicht genauer geklärt sind, wird man die Oniumformeln wie die auch mögliche Polarisation der $>C=O$ -Doppelbindung (Dilthey) berücksichtigen müssen.

Wir beabsichtigen die Untersuchung der Äthylenindigo-Farbstoffe, besonders der Spaltungsreaktionen, fortzusetzen und die Salzbildung der Indigo-Farbstoffe weiter zu untersuchen.

In unserer I. Mitteilung²⁰⁾ bemerkten wir betr. des Indigogelbs, daß es nach Posner nicht als *cis*-Indigo-Derivat in Frage komme, sondern als Anthrachinon-Derivat erkannt sei. Ich wurde in freundlicher Weise von Hrn. Prof. von Diesbach (Freiburg, Schweiz) wie von Hrn. Dr. Neresheimer der I. G. Farbenindustrie A.-G., Werk Ludwigshafen, darauf aufmerksam gemacht, daß Posners Ansicht durch die unten zitierten Arbeiten²¹⁾ überholt ist, die das Indigogelb aber auch keineswegs als Derivat eines *cis*-Indigos erscheinen lassen.

Für die Überlassung von Ausgangsmaterialien zur vorliegenden Untersuchung danken wir bestens Hrn. Dir. Dr. h. c. G. Kränzlein des Werkes Höchst der I. G. Farbenindustrie A.-G. Für ein Doktoranden-Stipendium dankt der eine von uns der Justus-Liebig-Gesellschaft.

Beschreibung der Versuche.

Dehydroindigo: Dehydroindigo wurde nach der von L. Kalb²²⁾ angegebenen Vorschrift hergestellt. Dabei ist besonders auf peinlichsten Feuchtigkeitsausschluß zu achten; auch bei allen folgenden Reaktionen muß diese Vorsicht geübt werden.

¹⁸⁾ Naturwiss. **20**, 618 [1932].

¹⁹⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **60**, 138 [1941].

²⁰⁾ A. **544**, 206 [1940]. In dieser Arbeit ist auf S. 215, 1. Zeile v. o. statt „N. N'-Diäthylindigos“ „N. N'-Dialkylenindigos“ zu setzen.

²¹⁾ H. de Diesbach, Helv. chim. Acta **16**, 148 [1933]; **17**, 113 [1934]; **20**, 132 [1937]; Hope u. Richter, Journ. chem. Soc. London **1932**, 2783.

²²⁾ B. **42**, 3642 [1909].

N.N'-Furyläthylen-indigo.

a) Furyläthylen wurde aus Furylacrylsäure durch Decarboxylierung nach der von A. St. Pfau, J. Pictet u. Mitarbb.²³⁾ ausgearbeiteten Vorschrift dargestellt. Die von den Verfassern angegebene hohe Ausbeute (73% d. Th.) konnte jedoch nicht erreicht werden. Aus 6 Ansätzen zu je 50 g Furylacrylsäure wurden 97 g Furyläthylen, Sdp. 98—101°, erhalten (= 47% d. Th.). Bei der fraktionierten Destillation der äther. Lösung von Furyläthylen ist die Verwendung einer Fraktionierkolonne unerlässlich, da sonst ein großer Teil des Furyläthylens sich mit Äther verflüchtigt. Die benötigte Furylacrylsäure war nach der Vorschrift von W. Marckwald²⁴⁾ hergestellt worden.

b) Anlagerung von Furyläthylen an Dehydroindigo: 10 g Dehydroindigo werden zusammen mit 5 g Furyläthylen in 50 ccm trockenem Chlorbenzol $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Die braune Lösungsfarbe des Dehydroindigos verschwindet bald, und der Kolbeninhalt wird dunkelviolet und dickflüssig. Nach dem Erkalten filtriert man und wäscht mit etwas Benzol und Äther nach. Man erhält so als Rohprodukt 5,2 g (= 38% d. Th.) eines dunkelvioletten Körpers, der noch etwas Indigo als Verunreinigung enthält. Die Reinigung erfolgt durch fraktionierte Krystallisation. Der Rückstand wird in der 50-fachen Menge Nitrobenzol auf 130—140° erwärmt; beim Abkühlen krystallisiert Indigo sofort in der charakteristischen Tönnchenform aus und wird abfiltriert. Furyläthylenindigo scheidet sich erst nach längerer Zeit langsam in tief violetten Tafeln ab, wobei ein großer Teil noch in Lösung bleibt. Man versetzt deshalb das Filtrat mit hochsiedendem Petroläther oder engt im Vak. ein. Der erhaltene krystalline Rückstand wird nochmals aus Chlorbenzol umkrystallisiert. Aus 5,2 g Rohprodukt erhält man 4,4 g reinen Furyläthylenindigo (32% d. Th., bezogen auf Dehydroindigo).

Furyläthylenindigo krystallisiert aus Nitrobenzol und Chlorbenzol in schönen, dunkelvioletten Tafeln, vom Schmp. 213°. In Nitrobenzol, Chlorbenzol, Dioxan und Pyridin löst er sich mäßig leicht mit rotvioletter Farbe. In Methanol, Äthanol, Glycerin, Phenol und Eisessig mit rein blauer Farbe, in Amylalkohol blauviolett. Bemerkenswert ist, daß die blauen Lösungsfarben beim Erhitzen rotstichig werden. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist Grünblau. Mit alkohol. Kalilauge tritt die charakteristische gelbgrüne Fluoreszenz wie bei Styrolindigo auf.

5.455 mg Sbst.: 14.845 mg CO₂, 1.940 mg H₂O. — 3.089 mg Sbst.: 0.212 ccm N₂ (23.5°, 761 mm).

C₂₂H₁₄O₃N₂. Ber. C 74.57, H 3.98, N 7.91. Gef. C 74.22, H 3.98, N 7.82.

N.N'-Acrylsäuremethylester-indigo.

Die Anlagerung von Acrylsäuremethylester an Dehydroindigo verlief zunächst nicht ohne weiteres glatt. Beim Erwärmen im siedenden Wasserbad trat keine Veränderung auf. Erst beim Erhitzen im Einschlußrohr konnte die für diese Reaktion typische Farbveränderung beobachtet werden.

²³⁾ A. St. Pfau, J. Pictet, P. Plattner u. B. Susz, *Helv. chim. Acta* **18**, 946 [1935].

²⁴⁾ B. **20**, 2812 [1887].

20 g gut getrockneter Dehydroindigo werden in einem großen Einschlußrohr oder Glasautoklaven im siedenden Wasserbad 15 Stdn. mit 80 ccm trockenem Acrylsäuremethylester erhitzt. Die braungelbe Lösungsfarbe des Dehydroindigos ist dann einer tiefviolettrotten Färbung gewichen. Nach dem Abkühlen und Öffnen saugt man den überschüssigen Ester ab und spült die im Rohr verbliebenen Reste mit etwas warmem Nitrobenzol heraus. Der gesamte Rückstand wird in etwa 500 ccm Nitrobenzol gelöst und 10 Min. auf 140° erhitzt. Beim Erkalten fällt zunächst der als Verunreinigung stets vorhandene Indigo aus und wird abfiltriert. Läßt man das Filtrat über Nacht im Eisschrank stehen, so fällt ein Teil des Acrylsäuremethylesterindigos in Form von violetten Tafeln und Prismen aus. Der Niederschlag wird mit etwas Benzol oder Chlorbenzol gewaschen und mit Äther trocken gesaugt.

Die im Filtrat gelöste Hauptmenge an Acrylsäuremethylesterindigo wird durch Einengen der Lösung im Vak. ausgefällt. Zu diesem Zweck verwendet man am besten eine kleine Schlifffapparat mit einer Vigreux-Kolonnen, da das Nitrobenzol beim Sieden leicht hochsteigt und beim Auftreten des ersten Bodensatzes oft heftig stößt. Man engt auf 75—100 ccm ein und läßt den verschlossenen Kolben über Nacht im Eisschrank stehen. Beim Absaugen des dicken krystallinen Niederschlages wäscht man wieder mit etwas Chlorbenzol nach und saugt mit Äther trocken. Ausb. 15.2 g = 58% d. Theorie. Das erhaltene Präparat enthält noch Spuren von Indigo und muß zur Gewinnung einer analysenreinen Verbindung nochmals durch fraktionierte Krystallisation gereinigt werden. Es ist zweckmäßig, mehrere Ansätze zusammen aufzuarbeiten. Bei 3 Ansätzen, ausgehend von je 20 g Dehydroindigo, kommt man mit 1000 ccm Nitrobenzol aus.

Das aus Nitrobenzol erhaltene Präparat wird nochmals aus Chlorbenzol umkrystallisiert. Von 10 g Acrylsäuremethylester erhält man aus 1000 ccm Chlorbenzol 8.1 g reinen Körper zurück (41% d. Th., bezogen auf Dehydroindigo).

Acrylsäuremethylesterindigo krystallisiert aus Nitrobenzol und Chlorbenzol in schönen tiefvioletten Tafeln und Prismen vom Schmp. 209°. Mit rotvioletter Farbe löst er sich vor allem heiß in Nitrobenzol, Chlorbenzol, Aceton, Chloroform, Dioxan und Pyridin leicht, in Benzol mäßig. Glycerin und Phenol lösen blau, Methanol, Äthanol, Amylalkohol und Eisessig mit blauvioletter Farbe. Auch hier werden die Lösungsfarben in der Hitze alle rotstichiger. Die Lösungsfarbe in konz. Schwefelsäure ist grünblau.

Bei der Analyse erwies sich der Körper als schwer verbrennbar, der Stickstoff wurde deshalb nach Kjeldahl bestimmt.

5.044 mg Sbst.: 12.825 mg CO₂, 1.840 mg H₂O. — 221 mg Sbst.: 12.75 ccm 0.1-n. H₂SO₄.

C₂₀H₁₄O₄N₂. Ber. C 69.36, H 4.07, N 8.09. Gzf. C 69.34, H 4.08, N 8.06.

N,N'-Acrylsäure-indigo: Wegen der Alkaliempfindlichkeit dieser Stoffe war zunächst versucht worden, den Ester sauer zu verseifen, was jedoch nicht gelang. Diese Verseifung von jeweils 100 mg Acrylsäuremethylester in 1000 ccm Wasser durch 12-stdg. Kochen am Rückflußkühler bedeutete ein sehr mühseliges und zeitraubendes Verfahren. Schließlich gelang es, mit einer frisch bereiteten 10-proz. Bicarbonat-Lösung die Verseifung rasch und vollständig durchzuführen.

10 g Acrylsäuremethylesterindigo werden in 1000 ccm Methanol mit 30 ccm einer frisch bereiteten 10-proz. Natriumbicarbonat-Lösung auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Nach 1½ Stdn. ist die Verseifung

beendet, wovon man sich durch einen Reagensglasversuch überzeugt: 1 ccm der Lösung wird mit etwas Wasser verdünnt und mit Chloroform ausgeschüttelt. Eine rotviolette Chloroformlösung rührt von noch unverseiftem Ester her; das Natriumsalz des Acrylsäureindigos ist in Chloroform sehr schwer löslich und färbt nur ganz schwach blau.

Die heiße Lösung wird filtriert und mit 5 ccm konz. Salzsäure versetzt, Acrylsäureindigo krystallisiert beim Erkalten aus, wird abgesaugt, gründlich mit Wasser gewaschen, mit wenig eiskaltem Methanol nachgewaschen und mit Äther trocken gesaugt. Ausb. 8.3 g = 86% d. Theorie.

Acrylsäureindigo löst sich sofort in wäßr. Ammoniak mit tiefblauer Farbe, ebenso in Bicarbonat- und Soda-Lösung, langsamer in Natriumacetat-Lösung. Mit Natronlauge erfolgt sofort Aufspaltung, wobei die charakteristische gelbgrüne Fluorescenz auftritt. In Chlorbenzol und Benzol ist Acrylsäureindigo unlöslich, in Nitrobenzol dagegen mit rotvioletter Farbe löslich. Phenol löst blau, Äthanol und Pyridin blauviolett, wobei die Lösungen in der Hitze ebenfalls rotstichiger werden.

Acrylsäureindigo besitzt einen intensiv bitteren Geschmack und ist schwer verbrennbar. Die Stickstoff-Bestimmung wurde nach Kjeldahl durchgeführt.

4.830 mg Sbst.: 12.145 mg CO₂. 1.570 mg H₂O. — 146.5 mg Sbst.: 9.10 ccm 0.1-n. H₂SO₄.

C₁₀H₁₂O₄N₂. Ber. C 68.67, H 3.64, N 8.43. Gef. C 68.58, H 3.64, N 8.70.

Silbersalz: Läßt man nach der vollständigen Verseifung des Acrylsäuremethylesterindigos das heiße Filtrat erkalten und über Nacht im Eischrank stehen, so scheiden sich 3.5 g Natriumsalz als glitzernde, violette Tafeln und Schuppen ab, die filtriert und mit Äther nachgewaschen werden. Das Natriumsalz ist in Alkohol und Wasser leicht löslich. Mit Silbernitrat-Lösung erhält man daraus das schwerlösliche Silbersalz, das wir zuerst zur Decarboxylierung zu benutzen versuchten.

1.7 g Natriumsalz werden in 50 ccm destilliertem Wasser gelöst, filtriert und die heiße Lösung mit einer heißen Lösung von 2 g Silbernitrat in 20 ccm Wasser versetzt. Das Silbersalz des Acrylsäureindigos scheidet sich in violetten Tafeln ab. Ausb. 1.9 g = 91% d. Theorie.

Die Bestimmung des Silbergehaltes wurde nach Carius durchgeführt.

138.9 mg Sbst.: 3.15 ccm 0.1-n. NH₄CNS.

C₁₀H₁₁O₄N₂Ag. Ber. Ag 24.56. Gef. Ag 24.44.

N.N'-Äthylen-indigo.

Obwohl die Decarboxylierung der freien Säure schon in heißem Chlorbenzol mit Naturkupfer C oder Kupferchromit²⁵⁾ als Katalysator glatt verlief (Kohlensäureentwicklung), konnte der gebildete Äthylenindigo nicht sofort gefaßt werden. Beim Versuch, mit Chlorbenzol, Nitrobenzol und anderen Lösungsmitteln den Decarboxylierungsrückstand umzukrystallisieren, wurden je nach den Bedingungen amorpher Indigo, grüne rautenförmige Krystalle, violette, spießige Nadeln, Tafeln oder Prismen erhalten. Auch das Chromatographieren eines kalten Chloroformauszuges führte nicht zum Ziel. Schließlich bewährte sich folgende Arbeitsweise am besten:

In einem kleinen, mit einem Rückflußkühler versehenen Dreihalskolben werden 80 ccm Chlorbenzol und 0.5 g Naturkupfer C unter Durchleiten eines

²⁵⁾ Adkins u. Connor, Journ. Amer. chem. Soc. 53 I, 1091 [1931].

sauerstofffreien Kohlendioxydstromes zum Sieden erhitzt. Dann entfernt man die Flamme, füllt 2 g Acrylsäureindigo ein und verschließt den Kolben rasch wieder. Unter stetigem Durchleiten von Kohlensäure hält man noch 10 Min. im gelinden Sieden. Nach dem Erkalten wird der auskrystallisierte Niederschlag zusammen mit dem Katalysator abgesaugt und mit etwas Chlorbenzol und Äther nachgewaschen. Man erhält so 2 g Rohprodukt, das noch 0.5 g Katalysator enthält.

Äthylenindigo ist in heißen Lösungsmitteln, vor allem bei Gegenwart von Katalysatoren, gegen Luftsauerstoff sehr empfindlich. Unter Durchleiten eines sauerstofffreien Kohlensäurestromes werden die Rückstände zweier Decarboxylierungen zusammen 3-mal mit je 300 ccm reinem alkalifreien Dioxan ausgekocht und in einem größeren Gefäß, vollständig unter Kohlensäure, rasch filtriert. In dem gut verschlossenen Krystallisationskolben fällt der Äthylenindigo in violetten, glitzernden Blättchen mit kupfrigem metallischen Oberflächenglanz aus. Ausb. 1.4 g = 40% d. Theorie.

Die Ausbeute kann etwas verbessert werden, wenn man die erhaltene Dioxanmutterlauge zum Auskochen der nächsten beiden Decarboxylierungsrückstände verwendet und zum Schluß nochmals mit 300 ccm frischem Dioxan extrahiert. Aus 4 g Acrylsäureindigo erhält man 1.8 g Äthylenindigo = 52% d. Theorie. Der so erhaltene Äthylenindigo wird nochmals aus Dioxan oder sauerstofffreiem Chlorbenzol unter Kohlensäure umkrystallisiert.

Neben Äthylenindigo entsteht bei der Decarboxylierung in geringer Menge noch ein schwerlöslicher violetter Küpenfarbstoff, der als Rückstand beim Katalysator verbleibt und noch nicht näher untersucht wurde. Er ist nur in siedendem Nitrobenzol mäßig leicht löslich und krystallisiert daraus in spießigen, violetten Nadeln.

Krystallisiert man Äthylenindigo im Reagensglas rasch ohne Ausschluß von Luft um, so erhält man grüne rautenförmige Krystalle, wahrscheinlich ein Oxydationsprodukt des Äthylenindigos.

Äthylenindigo krystallisiert aus Dioxan in metallglänzenden, violetten Prismen und Tafeln, die in der Durchsicht meist braunviolett erscheinen und gerade auslöschen, aus Chlorbenzol in länglichen Prismen. In konz. Salzsäure ist Äthylenindigo mit rein blauer Farbe löslich, in konz. Schwefelsäure blaugrün. Nach einigem Stehenlassen oder beim gelinden Erwärmen erscheint die Lösung des gebildeten Sulfurierungsproduktes ebenfalls rein blau. In Petroläther, Äther, Ligroin und kaltem Tetrachlorkohlenstoff ist Äthylenindigo unlöslich. In Benzol ist er schwer, in Dioxan oder Chlorbenzol in der Hitze ziemlich leicht mit blauem Farbton löslich. Chloroform, Aceton, Nitrobenzol und Pyridin lösen leicht mit rotvioletter Farbe. In Methanol, Äthanol und Glycerin ist er schwer, in Eisessig leicht mit rein blauer Farbe löslich, während Phenol grünblau und Amylalkohol blaurot mäßig leicht lösen. Auch hier werden die blauen Farben beim Erhitzen rotstichiger, und mit Alkali tritt die Spaltung zum intensiv fluoreszierenden Äthylenindigogelb ein. Zur Analyse wurde Äthylenindigo aus Dioxan (1) und aus Chlorbenzol (2, 3) umkrystallisiert:

4.91 mg Sbst. (1): 13.475 mg CO₂, 1.800 mg H₂O. — 18.03 mg Sbst. (1): 1.55 ccm N₂ (21.5°, 753 mm).

4.466 (2), 4.970 (3) mg Sbst.: 12.255, 13.600 mg CO₂, 1.640, 1.910 mg H₂O. — 3.319 (2), 21.00 (3) mg Sbst.: 0.279, 1.78 ccm N₂ (20.5, 22.0°, 761, 752 mm).

$C_{18}H_{12}O_2N_2$. (288.29)	Ber.	C 74.99, H 4.20, N 9.72.
	Gef. (1) ..	74.85, .. 4.10, .. 9.73.
	Gef. (2) ..	74.84, .. 4.11, .. 9.61.
	Gef. (3) ..	74.63, .. 4.30, .. 9.62.

Kryoskop. Mol.-Gew.-Best. in Phenol: 0.0855, 0.0964, 0.0872 g Sbst. in 20.278, 21.872, 21.872 g Phenol: $\Delta t = 0.135^\circ, 0.136^\circ, 0.121^\circ$. Ber. Mol.-G.w. 288.29. Gef. Mol.-Gew. 272, 282, 287.

Äthylenindigogelb.

Zur Suspension von 1 g Äthylenindigo in 50 ccm Alkohol und 100 ccm Wasser fügt man eine Lösung von 3 g Kaliumhydroxyd in wenig Alkohol. Beim Kochen unter Rückfluß wird die anfänglich grüngelbe fluoreszierende Lösung braun. Nach 2 Stdn. läßt man erkalten, filtriert von etwas vorhandenem Indigo ab und fällt Äthylenindigogelb mit verd. Schwefelsäure fraktioniert aus. Man erhält so 0.5 g eines gelben amorphen Körpers, der in Alkohol, Aceton, Chloroform und Eisessig leicht löslich ist, aber vorerst noch nicht zum Krystallisieren gebracht werden konnte. In wäßr. Ammoniak, Bicarbonat-, Soda-Lösung und Lauge löst er sich spielend wie Styrolindigogelb mit einer intensiv gelbgrünen Fluorescenz; ebenso löst er sich in einem Überschuß von Mineralsäure ohne Fluorescenz. Der Kohlenstoffgehalt liegt für die erwartete Formel $C_{18}H_{14}O_3N_2$ noch um 2.14% zu niedrig, würde aber für ein Halhydrat stimmen, das aus Äthylenindigo durch Aufnahme von $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser hervorgeht.

21.16 mg Sbst.: 53.1 mg CO_2 , 8.9 mg H_2O . — 35.94 mg Sbst.: 2.89 ccm N_2 (22°, 754 mm).

$C_{18}H_{14}O_3N_2$.	Ber. C 70.58, H 4.61, N 9.15.
$C_{18}H_{14}O_3N_2 + \frac{1}{2}H_2O$.	Ber. C 68.57, H 4.76, N 8.89.
	Gef. .. 68.44, .. 4.71, .. 9.15.

Da wir uns mit der Verbindung noch nicht näher befaßt haben, erscheint uns dieses Ergebnis keineswegs als endgültig. Von der etwa dieselben Werte zeigenden gelben synthetischen Verbindung van Alphens unterscheidet sich die unsrige durch die Löslichkeit in Ammoniak- und Bicarbonat-Lösung, so daß wir analog dem Styrolindigogelb eine Carboxylgruppe als Ursache der sauren Funktion annehmen. Auch löst sich unsere Verbindung in konz. Schwefelsäure gelb und nicht grün wie die van Alphens.

Äthylendiisatin.

N. Putochin³⁾ stellte auf etwas umständliche Weise Äthylendiisatin aus Isatinnatrium und Äthylenbromid durch 180-stdg. Erwärmen mit trockenem Benzol auf dem Ölbad dar. Er erhielt zwei Produkte: Isatin-*N*-äthylbromid vom Schmp. 130° und Äthylendiisatin, für das er einen Schmp. von 190° angibt. Führt man die Kondensation im Einschlußrohr bei 110° bis 120° aus, so ist sie nach 5 Stdn. beendet. Krystallisiert man das so erhaltene Äthylendiisatin aus Eisessig um, so zeigt es einen Schmp. von 279° (unkorr.). Van Alphen²⁶⁾ erhielt ebenfalls Äthylendiisatin und gibt einen Schmp. von 286° an, was mit unserem Wert übereinstimmt, wenn der korrigierte Schmelzpunkt gemeint ist.

²⁶⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas 61, 491 [1942].

a) Darstellung aus Isatinnatrium: Isatinnatrium wurde nach G. Heller²⁷⁾ aus Isatin und Natriumalkoholat hergestellt. 5 g Isatinnatrium werden mit 10 g Äthylenbromid und 10 ccm trockenem Benzol im Einschlußrohr 3 Stdn. auf 110—120° erhitzt. Der orangerote Rückstand wird mit weiteren 20 ccm Benzol erwärmt, gut verrieben und abfiltriert. Im Filtrat befindet sich das benzollösliche Isatin-*N*-äthylbromid, der Rückstand besteht aus Äthylendiisatin, das noch etwas Isatinnatrium enthält.

Engt man die Benzollösung auf dem Wasserbad ein, so scheiden sich 2.4 g orangerotes Rohprodukt ab. Isatin-*N*-äthylbromid krystallisiert aus Alkohol—Wasser 1:1 in orangegelben durchsichtigen Blättchen und kann im Hochvakuum sublimiert werden. Schmp. 128° (unkorr.).

4.784 mg Sbst.: 8.320 mg CO₂, 1.440 mg H₂O. — 3.412 mg Sbst.: 0.157 ccm N₂ (21°, 766 mm). — 11.381 mg Sbst.: 8.465 mg AgBr.

C₁₀H₈O₂NBr. Ber. C 47.27, H 3.17, N 5.51, Br. 31.45.

Gef. „ 47.43, „ 3.37, „ 5.28, „ 31.65.

Der trockne Rückstand wird mit Wasser gut verrieben, um alles überschüssige Isatinnatrium zu lösen. Nach dem Absaugen und Nachwaschen mit Alkohol und Äther krystallisiert man das Äthylendiisatin aus Eisessig um. Schmp. 279°, orangerote Nadeln.

4.968 mg Sbst.: 12.300 mg CO₂, 1.700 mg H₂O. — 3.266 mg Sbst.: 0.252 ccm N₂ (22.5°, 750 mm).

C₁₈H₁₂O₄N₂. Ber. C 67.50, H 3.78, N 8.75. Gef. C 67.52, H 3.83, N 8.62.

b) Darstellung durch Oxydation von Äthylenindigo: Zur Suspension von 0.5 g Äthylenindigo in 20 ccm Eisessig fügt man tropfenweise 0.5 ccm konz. Salpetersäure, so daß die Mischung nicht heiß wird. Äthylendiisatin fällt als rotbrauner krystalliner Niederschlag aus, wird abfiltriert und mit Alkohol—Äther gewaschen. Ausb. 0.4 g = 72% d. Theorie. Aus Eisessig umkrystallisiert, erhält man 0.35 g Äthylendiisatin zurück (= 68%). Schmp. 279°. Der Mischschmelzpunkt mit dem unter a) dargestellten Äthylendiisatin liegt bei 278°.

5.053 mg Sbst.: 12.610 mg CO₂, 1.650 mg H₂O. — 3.143 mg Sbst.: 0.245 ccm N₂ (25.5°, 758 mm).

C₁₈H₁₂O₄N₂. Ber. C 67.50, H 3.78, N 8.75. Gef. C 68.06, H 3.65, N 8.71.

Äthylendianthranilsäure.

2 g Äthylendiisatin werden in 30 ccm 2-proz. Natronlauge gelöst und mit 8 ccm 30-proz. Wasserstoffperoxyd tropfenweise versetzt. Nachdem man noch 1/2 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt hat, wird die Äthylendianthranilsäure mit verd. Essigsäure gefällt und aus Nitrobenzol umkrystallisiert. Schmp. 228° (unkorr.). J. van Alphen²⁸⁾ erhielt ebenfalls die Äthylendianthranilsäure und gibt den Schmp. 233° an; er erwähnt dabei J. Fränkel u. K. Spiro²⁹⁾, die den Schmp. 213° gefunden haben.

22.4 mg Sbst.: 52.8 mg CO₂, 11.1 mg H₂O. — 26.75 mg Sbst.: 2.37 ccm N₂ (24°, 747 mm).

C₁₈H₁₆O₄N₂. Ber. C 63.99, H 5.37, N 9.33. Gef. C 64.28, H 5.55, N 9.90.

²⁷⁾ B. **40**, 1294 [1907].

²⁸⁾ Rec. Trav. chim. Pays-Bas **61**, 487 [1942].

²⁹⁾ B. **28**, 1687 [1895].