

0.13 g vom Schmp. 142°. $d_4^{20} = 1.28500512$ — 27.4° (in 96-proz. Alkohol). Nach der Hydrolyse mit 20 mg/l. Salzsäure in 2.5 Stdn. entsteht nahezu die theoret. Menge an Indigo.

Der Wissenschaftlichen Fakultät der Széchenyi danken wir bestens für die Gewährung von Stipendien.

139. Paul Seidel: Desoxy-Derivate von Indigo, Indirubin und Indin.

(Aus Daisbach, Baden, eingegangen am 22. Juni 1944.)

W. Borsche und R. Meyer erhielten 1921¹⁾ aus dem Indigo durch Kochen mit alkal.-alkohol. Hydrazinlösung ein von ihnen als „Desoxyindigo“ bezeichnetes Produkt, dem sie die Formel I zuerteilten.

Madelung und Siegert²⁾ gewannen dasselbe Produkt aus dem Indigo-Reduktionsprodukt $C_{16}H_{14}ON_2$ durch Umlagerung mit Pyridin oder alkohol. Kali.

Bei Versuchen zur Herstellung von Desoxyindigo nach Borsche und Meyer wurde festgestellt, daß bei Einwirkung von alkal.-alkohol. Hydrazinlösung auf Indigo bei gewöhnl. Temp. der Reaktionsverlauf ein anderer ist. Man erhält neben in Alkohol und Eisessig leicht löslichem braunem Stoff keinen Desoxyindigo, sondern eine in Eisessig sehr schwer lösliche, beständige, gut krystallisierende, fast farblose, mit Mineralsäuren orangefarbene bzw. gelbliche Salze bildende Verbindung von der Zusammensetzung des Indigoazins (XVI).

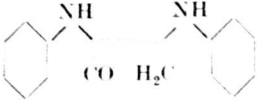
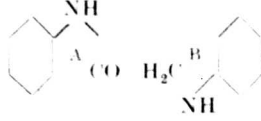
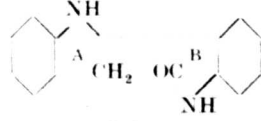
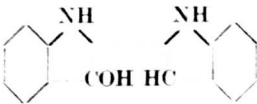
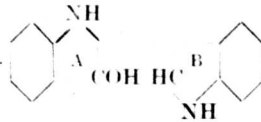
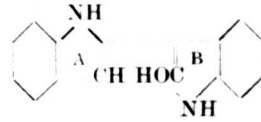
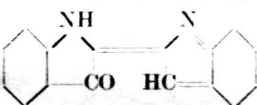
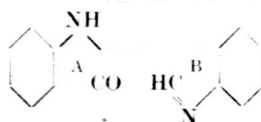
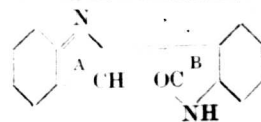
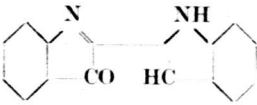
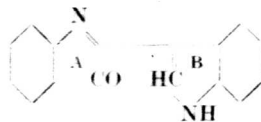
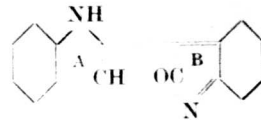
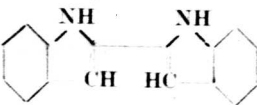
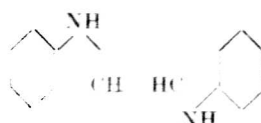
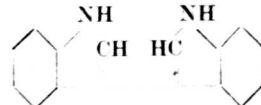
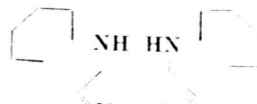

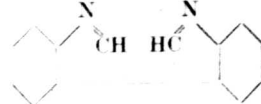
Madelung und Wilhelmi³⁾ geben diese Formel einer Verbindung, welche sie durch Einwirkung von Hydrazin auf Indigodiimidacetat erhielten. Da dieses Produkt aber äußerst zersetzlich ist und die freie Base nicht dargestellt werden konnte, ist es fraglich, ob ihm die Formel XVI zukommt. Zur Klärung seiner Konstitution und im besonderen zur Erörterung der Frage, ob es sich um eine Identität mit dem Dehydroindigodiimidacetat handelt⁴⁾, ist eine erneute eingehende Untersuchung erforderlich. Die Bildung des Indigoazins aus Indigo und alkal. Hydrazinlösung steht jedenfalls in gutem Einklang mit dem von Madelung und Siegert²⁾ aufgestellten Bildungsmechanismus des Desoxyindigos, wonach bei seiner Entstehung als erste Stufe ein Indigomonohydrazid angenommen wird.

Desoxyindigo (I) geht beim Erhitzen auf 160—200° oder durch kurzes Erwärmen in Pyridin mit etwas Hydrazin über in hellgelben Dehydrodesoxyindigo (VII), welcher isomer ist mit dem kakaofarbenen α,α' -Indolyl-indolon (X) von Madelung und Siegert⁵⁾. Ein Übergang des Desoxyindigos in α,α' -Diindyl (XIII) durch längeres Erwärmen mit Hydrazin konnte nicht festgestellt werden. Zwecks einer bequemen Darstellung des letztgenannten kann man die Madelungsche Vorschrift⁶⁾ derart abändern, daß man bei der Schmelze von Oxalsäure-di-*o*-toluidid mit Alkali an Stelle von Natriumamylat gebrannten Kalk im Gemisch mit wasserfreiem KOH-NaOH verwendet.

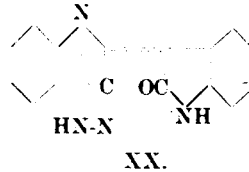
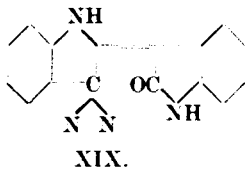
Beim Indirubin sind theoretisch zwei Desoxy- bzw. Dehydrodesoxy-Produkte möglich, je nachdem die Reduktion an der α -Stelle des B-Kernes oder der β -Stelle des A-Kernes erfolgt: II u. III bzw. VIII u. IX. Indirubin

¹⁾ B. 54, 2854 [1921]. ²⁾ B. 57, 227, 231 [1924]. ³⁾ B. 57, 235, 239 [1924].

⁴⁾ Vergl. A. 405, 85 [1914]. ⁵⁾ B. 57, 232 [1924]. ⁶⁾ A. 405, 61 [1914].

a,a'	B-Kern reduziert	a,β'	A-Kern reduziert
$C_{16}H_{12}ON_2$			
 <p>Desoxyindigo I.</p>	 <p>unbekannt a'-Desoxyindirubin II.</p>	 <p>unbekannt β'-Desoxyindirubin III.</p>	
 <p>unbekannt a,a'-Indolyl-indoxyl IV.</p>	 <p>Leuko-Indoxylrot a,β'-Indolyl-indoxyl V.</p>	 <p>Indileucin a,β'-Indolyl-oxindol VI.</p>	
$C_{16}H_{10}ON_2$			
 <p>Dehydrodesoxyindigo VII.</p>	 <p>Dehydro-a'-desoxy- indirubin VIII.</p>	 <p>Dehydro-β'-desoxy- indirubin IX.</p>	
 <p>a,a'-Indolyl-indolon X.</p>	 <p>Indoxylrot a,β'-Indolyl-β indolon XI.</p>	 <p>unbekannt a,β'-Indolyl-a'-indolon XII.</p>	
 <p>a,a'-Diindyl XIII.</p>	 <p>a,β'-Diindyl XIV.</p>	 <p>β,β'-Diindyl XV.</p>	
 <p>Indigoazin XVI.</p>	 <p>β,β'-Diindolyl XVII.</p>	 <p>β,β'-Diindolylen XVIII.</p>	

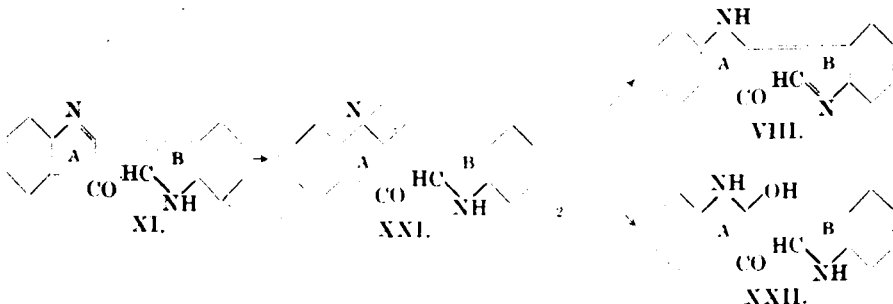
gibt mit alkal.-alkohol. Hydrazinlösung aber kein α' -Desoxy-indirubin (II), sondern ein Hydrazon-Derivat $C_{16}H_{10}ON_4$, für welches im Sinne der Staudingerschen Formulierung⁷⁾ eine Formel XIX in Betracht käme. Da aber die große Beständigkeit der Verbindung zu konz. Schwefelsäure gegen eine



solche Formel spricht, kann man Formel XX mit einem Triazolring in Erwägung ziehen.

Das aus Indirubin durch Reduktion an der β -Stelle des A-Kernes nach Forrer⁸⁾ entstehende Indileucin (VI) besitzt dieselbe Zusammensetzung $C_{16}H_{12}ON_2$ wie Desoxyindigo (I). Man wird es wegen seiner Farblosigkeit, seiner großen Löslichkeit in Eisessig und seiner leichten Zersetzlichkeit schon bei 200° nicht als β -Desoxy-indirubin (III), sondern mit Forrer als $\alpha\beta$ -Indolyl-oxindol (VI) betrachten. Es würde demnach den beiden Indolyl-indoxylen IV und V entsprechen, von welchen das der $\alpha\alpha'$ -Reihe bisher noch unbekannt ist. Die Formel V der $\alpha\beta$ -Reihe muß man dem Leuko-Indoxylrot erteilen, welches durch Kondensation aus 2 Mol. Indoxyl in wäbr. alkal. Lösung über 100° entsteht und in Substanz leicht aus Indoxylrot durch Hydrosulfitreduktion in 60-proz. Alkohol erhalten werden kann. Indileucin wird durch Luftoxydation in alkohol. Kali in eine gelbliche Verbindung $C_{16}H_{10}ON_2$ verwandelt, welche in Eisessig sehr schwer löslich und in höherer Temperatur gut beständig ist, so daß man ihr die Konstitution IX des Dehydro- β -desoxy-indirubins zusprechen kann.

Dehydro- α' -desoxy-indirubin (VIII) erhält man aus Indoxylrot, für welches man mit Schmitz-Dumont⁹⁾ die Formel (XI) annehmen kann, durch Umlagerung mit Pyridin bei gewöhnl. Temperatur in Gegenwart von Spuren Kaliumsulfit. Hierbei bildet sich zunächst ein mit 1 Mol. Pyridin gut kristallisierendes, fast farbloses Zwischenprodukt. Man wird dieses in Analogie zur Polymerisation von Carbanil durch Pyridin zu Dicarbanil als ein dimeres Indoxylrot (XXI) auffassen können.



⁷⁾ B. 44, 2197 [1911].

⁸⁾ B. 17, 978 [1884].

⁹⁾ A. 504, 4, 6 [1933].

Eine Bestätigung dieser Formel durch Mol.-Gew.-Bestimmung konnte noch nicht erbracht werden, da das Zwischenprodukt in der für eine solche Bestimmung einzig in Frage kommenden Lösung in Pyridin beim Erwärmen eine weitergehende Polymerisation erleidet. Eisessig und Essigsäureanhydrid lagern das dimere Zwischenprodukt schon bei gewöhnl. Temperatur fast quantitativ in das gelbe, in Pyridinlösung beim Erwärmen beständige monomere Dehydro- α' -desoxy-indirubin (VIII) um. Schwefelsäure, 60° Bé, und auch alkohol. Alkali spalten das dimere Zwischenprodukt ebenfalls auf und bilden unter Anlagerung von H.OH ein Hydrat XXII, welches phenolartige Eigenschaften besitzt und besonders durch ein aus Alkohol gut krystallisierendes Kaliumsalz charakterisiert ist.

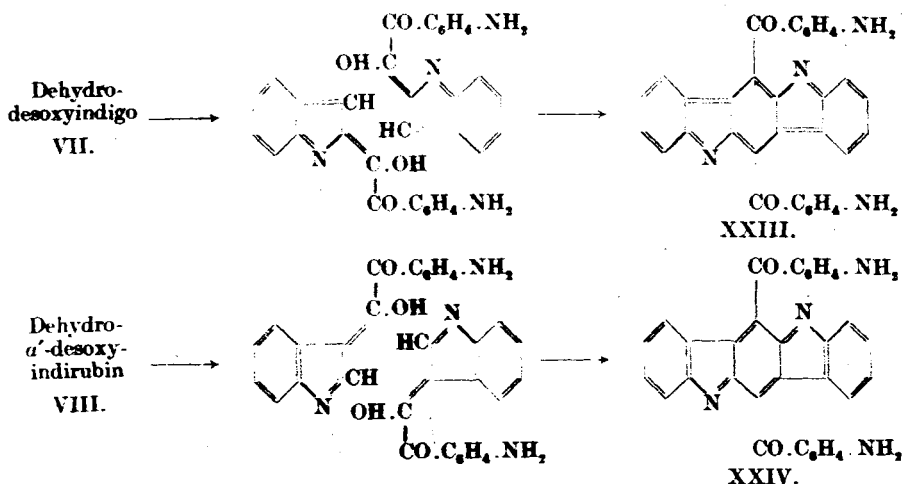
α,β' -Diindyl (XIV) kann aus Dehydro- α' -desoxy-indirubin (VIII) durch Reduktion mit Hydrazin in Pyridinlösung nicht erhalten werden; dagegen entsteht es leicht aus Indoxylrot (XI) durch Reduktion mit Zinkstaub in Eisessig. Es ist identisch mit dem von Schmitz-Dumont¹⁰⁾ aus seinem Dinitrosodiindol mit alkohol. Alkali hergestellten Produkt.

Dimerisation von Dehydrodesoxyindigo (VII) und Dehydro- α' -desoxy-indirubin (VIII).

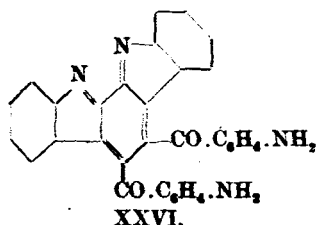
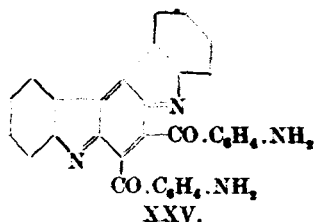
Madelung und Siegert haben gezeigt, daß das von ihnen aufgefundene Indigo-Reduktionsprodukt $C_{16}H_{16}ON_2$, wie auch die durch Dehydrieren desselben entstehenden Verbindungen $C_{16}H_{14}ON_2$, $C_{16}H_{12}ON_2$ (Desoxyindigo) und $C_{17}H_{10}ON_2$ (α,α' -Indolyl-indolon) beim Behandeln mit Mineralsäure in eine dimere gelbe basische Verbindung ($C_{16}H_{10}ON_2$)¹¹⁾ verwandelt werden. Sie nehmen an, daß die erstgenannten Verbindungen hierbei zunächst in α,α' -Indolyl-indolon (X) übergehen, welches dann dimerisiert wird.

Der oben erwähnte aus Desoxyindigo (I) entstehende gelbe, in Eisessig fast unlösliche Dehydrodesoxyindigo (VII), welcher auch von Essigsäureanhydrid kaum gelöst wird, ist mit dem kakaofarbenen, in Eisessig leichter löslichen α,α' -Indolyl-indolon (X), welches mit Essigsäureanhydrid leicht zu acetylieren ist¹²⁾, nicht identisch. Mit Mineralsäure gibt er glatt die dimere basische Verbindung. In den beiden Indirubin-Reihen ist zunächst festzustellen, daß die dem Desoxyindigo (I) entsprechenden Desoxyindirubine II und III noch unbekannt sind und daß das von den beiden α,β' -Indolyl-indolonen XI und XII bisher bekannte α,β' -Indolyl- β -indolon (XI) (Indoxylrot) mit Mineralsäure keine Dimerisation gibt. Von den beiden Dehydrodesoxyindirubinen VIII und IX ist das Dehydro- β -desoxy-indirubin (IX) aus Indileucin (VI) ebenfalls nicht zur Dimerisation befähigt. Dagegen dimerisiert das Dehydro- α' -desoxy-indirubin (VIII) glatt und gibt überraschenderweise ein Produkt, welches mit der aus α,α' -Indolyl-indolon (X), aus Desoxyindigo (I) und aus Dehydrodesoxyindigo (VII) erhaltenen basischen dimeren Verbindung vollkommen identisch ist. Da Dehydro- α' -desoxy-indirubin (VIII) und Dehydrodesoxy-indigo (VII), obwohl äußerlich einander zum Verwechseln ähnlich, nicht identisch sind, sondern bezügl. Schmp. und Schwefelsäure-Reaktion sich deutlich unterscheiden, formuliere ich auf Grund aller dieser Tatsachen den Dimerisations-Vorgang für Dehydrodesoxyindigo und Dehydro- α' -desoxy-indirubin wie folgt:

¹⁰⁾ A. 504, 12 [1933]. ¹¹⁾ B. 57, 220, 232 [1924]. ¹²⁾ B. 57, 228, 232 [1924].



Beide Formeln besitzen die gleiche räumliche Anordnung der Atomgruppen, so daß bei der bestehenden Identität der beiden dimeren Produkte die Formulierung als gut begründet anzusehen ist. Die von Madelung und Siegert¹³⁾ zur Diskussion gestellte Formel XXV entfällt damit, da sonst in der Indirubin-Reihe ein Isomeres der Formel XXVI zu erwarten wäre.



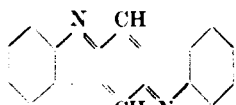
Das dimere basische Produkt von Madelung und Siegert ist als ein Abkömmling des bisher unbekanntes symm. Triphen-diazins (XXVII) zu betrachten, welches man vielleicht synthetisch aus Diphenyl-*p*-phenylen-diamin mit Schwefel über Triphen-dithiazin, durch Entschwefelung mit Kupfer oder vielleicht auch durch direkte Dehydrogenisation des destillationsfähigen Diphenyl-*p*-phenylen-diamins mit Platinkohle nach Zelinsky¹³⁾ wird herstellen können.

Indin (Isoindigo, Isoindigotin) wurde von Laurent gelegentlich seiner umfassenden Arbeiten über Isatin ausführlich untersucht und beschrieben¹⁴⁾. Im Wasserstoffstrom mit Zinkstaub erhitzt liefert es neben

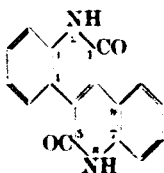
¹³⁾ B. 50, 2593 [1926].

¹⁴⁾ Ann. Chim. [3] 3, 471 usw. [1841]. Wahrscheinlich infolge der glatten Herstellung des Indins aus Isatin und Oxindol in Eisessig + HCl durch Wahl (Compt. rend. Acad. Sciences 148, 719 [1909]) wurde dem Indin in überflüssiger Weise ein zweiter Name, Isoindigo, verliehen, was sich wohl dadurch erklärt, daß Wahl selbst, da er von seinem neuen, bisher unbekanntes Indigo sprach, nicht wußte, daß sein Landsmann Laurent schon 68 Jahre vorher die gleiche Verbindung eingehend untersucht und gut charakterisiert hatte. Es erscheint deshalb zweckmäßig, wenn man in den Handbüchern den alten Namen Indin wieder zu seinem Recht kommen läßt.

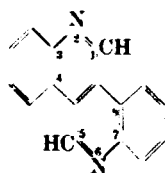
wenig Indol eine leicht flüchtige, farblos sublimierende Verbindung $C_{16}H_{10}N_2$, welche keine Acetylverbindung bildet und eine auffallende Ähnlichkeit besitzt mit dem von mir¹⁵⁾ über das Diketo-dibenzo-2.6-naphthyridin (XXVIII,



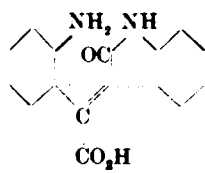
XXVII.



XXVIII.



XXIX.



XXX.

$C_{16}H_{10}O_2N_2$, Schmp. 410°) aus Isatin und Oxindol hergestellten Dibenzo-2.6-naphthyridin (XXIX, $C_{16}H_{10}N_2$, Schmp. 298°), über welches später berichtet werden wird. Aus diesen Tatsachen kann man mit großer Sicherheit schließen, daß das aus Indin mit Zinkstaub erhaltene Produkt die mit XXIX isomere Formel XVIII des β,β' -Diindoly lens besitzt.

Als Nebenprodukt bei der Zinkstaub-Destillation entsteht noch, wahrscheinlich über eine unter der Einwirkung von Zinkoxyd sich bildende Säure XXX, in erheblicher Menge peri-Chinindolin (XVII).

β,β' -Diindyl (XV) kann synthetisch hergestellt werden aus Indoxyl und Indol durch Kondensation mit Salzsäure in wäbr. Lösung. Nach Entstehung, Analyse und Schmp. ist es identisch mit dem von Gabriel, Gerhard, Wolter aus β,β' -Diindyl- α,α' -dicarbonsäure hergestellten Produkt¹⁶⁾.

Beschreibung der Versuche.

A) Indigo-Derivate.

1) Indigoazin (XVI): 5 g Indigo werden in 40 ccm Alkohol mit 5 ccm Hydrazinhydrat und 25 ccm Kalilauge 50° Bé unter öfterem Umschütteln bei etwa 30° mehrere Wochen stehengelassen. Durch Fällen mit 200 ccm Wasser erhält man 1 g schwarzen Rückstand, nach dem Auswaschen mit 5 ccm Alkohol und 5 ccm Eisessig 0.3 g hellbraunes Pulver, aus 100 ccm Eisessig fast farblose Krystalle mit 3 Mol. Krystall-Eisessig (ber. 41.1, gef. 40.6). Der größte Teil desselben entweicht beim Stehenlassen an der Luft, der Rest muß bei 140° in indiff. Atm. entfernt werden. Andere Lösungsmittel, selbst Pyridin, lösen sehr schwer. Schmp. > 400°. Konz. Schwefelsäure färbt tieforange, bald Abscheidung von großen orangefarbenen Krystallen, welche beim Andunsten hellgelb werden. 80-proz. Schwefelsäure gibt keine Farbreaktion und keine Lösung. Alkohol. Kalilauge löst reichlich.

$C_{16}H_{10}N_4$. Ber. C 74.42, H 3.88, N 21.7. Gef. C 73.8, H 3.98, N 21.3.

Indigoazin löst sich in der 60-fachen Menge Essigsäureanhydrid $\frac{1}{4}$ Stde. gekocht auf unter Bildung einer Monoacetyl-Verbindung. Schmp. > 400°. In Alkohol ziemlich schwer löslich; aus Essigsäureanhydrid in farblosen Nadeln krystallisierend, jedoch bei längerem Kochen sich in eine leichter lösliche Verbindung verwandelnd.

$C_{18}H_{12}ON_4$. Ber. C 72.0, H 4.0, N 18.66. Gef. C 72.19, H 4.45, N 18.44.

¹⁵⁾ P. Seidel, Indigo-Studien VI, 74, 3; VII, 75, 3; 76, 3 [1938].

¹⁶⁾ B. 56, 1033 [1923].

Indigoazin in kochender Eisessiglösung mit NaNO_2 versetzt (0.25 g in 100 ccm Eisessig + 0.75 g NaNO_2) verändert sich. Beim Erkalten scheiden sich farblose derbe Krystalle ab. Konz. Schwefelsäure löst hellgelb, beim Andunsten erscheinen zunächst Tröpfchen, welche bei längerem Stehenlassen sich in kuglige Krystall-Aggregate verwandeln.

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{ON}_4$. Ber. C 69.6, H 4.35, N 20.3. Gef. C 69.3, H 4.17, N 20.7.

2) Desoxyindigo (I) und Dehydrodesoxyindigo (VII): Während man Desoxyindigo, Schmp. 317° aus Pyridin (Löslichkeit 115°/20° = etwa 17%:1.5%) in gelben Krystallen mit 2 Krystall-Pyridin (ber. 38.8, gef. 37.8) erhält, welche das Pyridin allmählich verlieren und sich dabei in ein bräunlich-gelbes, lichtempfindliches Pulver verwandeln, erhält man aus einem bei 160° bis 200° getrockneten Präparat neben diesen schwer verwitternden Krystallen auch größere hellgelbe Krystalle, welche schneller verwittern, dabei aber in ihrer Krystallform und Färbung unverändert bleiben und gut herausgelesen werden können. Der so entstandene Dehydrodesoxyindigo (VII) ist in Alkohol, Eisessig und Essigsäureanhydrid außergewöhnlich schwer löslich und besitzt in Pyridin eine Löslichkeit 115°/20° = etwa 7%:0.7%, Schmp. 375°. Konz. Schwefelsäure färbt rötlich-schwarz, bald rot.

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{ON}_2$. Ber. C 78.05, H 4.06. Gef. C 77.98, H 4.21.

Ein sofort desoxyindigofreier Dehydrodesoxyindigo wird neben einem in Alkohol leicht löslichen, tiefgelben, lackartigen Stoff erhalten, wenn man 1 g Desoxyindigo in 6 ccm Pyridin unter Zusatz von 0.5 ccm Hydrazinhydrat kurz aufkocht. Beim Erkalten scheiden sich 0.6 g große, hellgelbe, schnell verwitternde Krystalle ab, welche 3 Krystall-Pyridin enthalten (ber. 49.1, gef. 48.5). Löslichkeit in Pyridin, Schmp. und Verhalten zu konz. Schwefelsäure wie oben.

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{ON}_2$. Ber. C 78.05, H 4.06, N 11.38. Gef. C 77.82, 77.65, H 4.36, 4.29, N 11.39, 11.55.

Mit Eisessig + HCl gekocht verwandelt sich Dehydrodesoxyindigo wie Desoxyindigo in die Madelungache basische dimere Verbindung XXIII¹¹), Löslichkeit in Pyridin 115°/20° = etwa 15%:0.6%. 2 Krystall-Pyridin (ber. 24.3, gef. 24.2). Schmp. 308°. Mit Phenylhydrazin setzt sich die dimere Verbindung beim Kochen nicht um. Man erhält das Ausgangsmaterial unverändert zurück.

$[\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{ON}_2]_2$. Ber. C 78.05, H 4.06, N 11.38. Gef. C 77.94, H 4.14, N 11.51.

3) α,α' -Diindyl (XIII): Man trägt 60 g eines in der Kugelmühle feinst gemahlene Gemisches von gleichen Tln. Oxalsäure-di-*o*-toluidid und gebrannten reinsten Kalks bei Luftabschluß und unter gutem Rühren in ein geschmolzenes 260° warmes Gemisch von 300 g KOH, NaOH und 30 g ebenfalls feinst gemahlene, gebrannten Kalks und erhitzt 1 Stde. auf 310°. Erkalte wird die Schmelze mit Wasser ausgezogen und gut gewaschen. Der getrocknete Rückstand wird mit 20 ccm Eisessig verrieben und mit weiteren 30 ccm nachgewaschen. Aus 30 g Oxalsäureditoluidid 15 g sehr reines α,α' -Diindyl = 57% d. Theorie. Zur völligen Reinigung löst man 5 g in 25 ccm Pyridin bei gelinder Wärme, filtriert von einer geringen Menge schwarzen Rückstandes ab. Aus dem abgekühlten braunen Filtrat scheiden sich große Blätter ab; mit kaltem Pyridin gewaschen vollständig farblos. Enthält 2 Krystall-Pyridin (ber. 40.6, gef. 40.6) und zerfällt an der Luft unter Abgabe des Pyridins sehr

schnell zu einem glänzend weißen Pulver. Es zeigt alle Eigenschaften des nach Madelung mit Natriumamylat hergestellten Produktes⁶⁾.

$C_{16}H_{12}N_2$. Ber. C 82.76, H 5.17, N 12.07. Gef. C 82.68, H 5.28, N 12.20.

B) Indirubin-Derivate.

1) Indirubinhydrazon: 10 g Indirubin in 75 ccm Alkohol werden mit 10 ccm Hydrazinhydrat und 50 ccm Kalilauge, 50° Bé. bei gewöhnl. Temp. stehen gelassen. Unter öfterem Umschütteln ist die Lösung nach mehreren Stdn. zu einem dicken Krystallbrei erstarrt. Abgesaugt, mit 10 ccm Eisessig verrieben, mit 100 ccm Alkohol verdünnt und aufgewärmt, wieder abgesaugt und mit Soda-Lösung behandelt wiegt der nahezu farblose Rückstand 6.5 g, in den üblichen Lösungsmitteln, auch Pyridin, sehr schwer löslich. Aus Alkohol, Löslichkeit 78° 20° = etwa 0.12%:0.05%. erhält man farblose Krystalle + 1 Alkohol (ber. 14.1, gef. 14.2): die Lösung zeigt blaue Fluorescenz. Alkohol. Kalilauge löst leicht: beim Stehenlassen erscheinen große farblose Krystalle eines Kaliumsalzes. Konz. Schwefelsäure löst blaß-gelb, beim Andunsten gelbliche Krystalle eines Sulfats: aus diesen durch Soda-Lösung unverändertes Hydrazon. Schmp. 410°.

$C_{16}H_{10}ON_4 + 1C_2H_5-OH$. Ber. C 67.5, H 5.0, N 17.5. Gef. C 67.6, H 4.94, N 17.2.

Nach Erhitzen auf 170°:

$C_{16}H_9O_2N_3$. Ber. C 69.8, H 3.28, N 15.3. Gef. C 69.79, H 3.55, N 15.49.

Danach hat die Verbindung nicht nur den Krystall-Alkohol verloren, sondern es ist auch eine NH-Gruppe durch Sauerstoff ersetzt worden.

2) Dehydro- β -desoxy-indirubin (IX): 5.6 g nach Forrer⁸⁾ hergestelltes Indileucin (VI) werden in 17 ccm Alkohol verrieben mit 17 ccm Natronlauge, 40° Bé. versetzt. Die rotbraune Lösung nach 10 Min. mit 300 ccm Wasser verdünnt, von einem blauroten Niederschlag abfiltriert gibt durch Ausblasen mit Luft eine gelbe Fällung. Mit 5-proz. Essigsäure gewaschen: 3.6 g. Mit 18 ccm Eisessig gewaschen bleiben noch 1.53 g in Eisessig schwer löslicher Rückstand. Aus der blau fluoreszierenden Lösung von je 0.35 g in 500 ccm Eisessig scheiden sich beim Erkalten je 0.05 g gelbliche Krystalle mit 1 Krystall-Eisessig ab (ber. 19.6, gef. 19.5). Schmp. 390°.

$C_{16}H_{10}ON_2$. Ber. C 78.05, H 4.06, N 11.38. Gef. C 77.95, 78.0, H 4.03, 3.78, N 11.0.

Alkohol. Kalilauge löst leicht und scheidet gelbe Tafeln eines Kalisalzes ab, welches beim Verdünnen dissoziiert. Konz. Schwefelsäure löst farblos, beim Andunsten weiße käsige Fällung: mit Eisessig und Salzsäure keine Dimerisation:

3a) Pyridin-Umlagerung von Indoxylrot (XI): 10 g durch Umlösen aus Bisulfit gereinigtes Indoxylrot werden in 50 ccm Pyridin gelöst und $\frac{1}{2}$ Jahr bei gewöhnl. Temp. stehen gelassen. In der noch roten Lösung haben sich reichlich Krystalle gebildet, welche bei 0° abgesaugt und mit kaltem Pyridin gewaschen farblos werden: 7.1 g Zwischenprodukt XXI: krystallisiert aus Pyridin, Löslichkeit 115° 20° = etwa 12%:5%, mit 1 Mol. Krystall-Pyridin (ber. 24.3, gef. 24.0). Färbt sich über 100° allmählich bräunlich.

$C_{16}H_{10}ON_2 + C_5H_5N$. Ber. C 77.47, H 4.62, N 12.92. Gef. C 77.25, H 4.71, N 12.52.

Umlagerung des Zwischenproduktes durch Pyridin in der Wärme: 0.7 g werden in 25 ccm Pyridin $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht. Nach dem Abdestillieren von 18 ccm Pyridin scheiden sich aus der braunen Lösung gelbe Krystalle ab, welche mit Pyridin

gewaschen 0.2 g wiegen und bezügl. Schmp., Krystall-Pyridin und Löslichkeit in Pyridin sowie Verhalten gegen Mineralsäure sich als identisch mit dem unter 3b erhaltenen Dehydro- α' -desoxy-indirubin erweisen. Das braune Filtrat eingedunstet gibt 0.36 g gelbbraunen Rückstand, welcher sehr schwer löslich in Benzol, leichter in Alkohol und zerfließlich in Eisessig und Pyridin ist, aber aus diesen Lösungsmitteln sich nur lackartig, also nicht in analysenfähiger Reinheit abcheiden läßt.

Umlagerung des Zwischenproduktes mit Eisessig: 3b; Reaktion mit Schwefelsäure: 3c.

3b) Dehydro- α' -desoxy-indirubin (VIII): 1.7 g Zwischenprodukt XXI + 1 Krystall-Pyridin werden mit 10 ccm Eisessig verrieben und schnell aufgekocht. Es entstehen große eigelbe Krystalle, 1.16 g = 90% d. Theorie. In Eisessig und Essigsäureanhydrid kaum löslich. Löslichkeit in Pyridin 115°/20° = etwa 6.5%:0.5%; Krystalle mit 3 Mol. Pyridin. (ber. 49.1, gef. 49.3). Schmp. 402°. Konz. Schwefelsäure sofort rot.

$C_{14}H_{10}ON_2$. Ber. C 78.05, H 4.06, N 11.38. Gef. C 77.84, H 4.36, N 11.4.
Mol.-Gew. in Pyridin: Ber. 246. Gef. 233.

Eisessig und Salzsäure dimerisieren beim Erwärmen und liefern ein Produkt, welches mit dem aus Desoxyindigo bzw. Dehydrodesoxyindigo unter A 2 erhaltenen bezügl. Schmelzpunkt, Krystall-Pyridin-Gehalt und Löslichkeit in Pyridin vollständig übereinstimmt. Auch der Misch-Schmp. liegt unverändert bei 308°.

$(C_{14}H_{10}ON_2)_2$. Ber. C 78.05, H 4.06, N 11.38. Gef. C 77.98, H 4.10, N 11.65.

3c) Anlagerung von Wasser an Zwischenprodukt XXI: 0.5 g + 1 Krystall-Pyridin geben mit 4 ccm Schwefelsäure, 60° Bé, verrieben gelbe Krystalle. Abfiltriert und mit wenig Kalilauge gewaschen erhält man aus warmer alkohol. Kalilauge (5 ccm Alkohol + 0.5 ccm Kalilauge, 50° Bé) beim Erkalten große gelbe Krystalle eines Kaliumsalzes, welches beim Waschen mit Wasser alles Kalium verliert: 0.35 g gelber Rückstand = 86% d. Theorie. Pyridin löst reichlich, gibt erkaltet gelbe salbenartige Masse, welche auch nach längerem Stehenlassen nicht zum Krystallisieren kommt. In Benzol und Alkohol mit intensiv gelber Fluorescenz ziemlich schwer löslich, beim Erkalten gelbe Krystalle von XXII. Schmp. 350°.

$C_{14}H_{12}O_2N_2$. Ber. C 72.73, H 4.54, N 10.61. Gef. C 72.72, H 4.63, N 10.53.

Konz. Schwefelsäure löst gelb. Mit Eisessig und Salzsäure beim Erwärmen keine Dimerisation.

4) $\alpha\beta'$ -Diindyl (XIV): In eine Lösung von 10 g Indoxylrot in 150 ccm Eisessig werden allmählich 20 g Zinkstaub eingetragen. Nach Zugabe von 12 ccm konz. Salzsäure wird etwa 1 Stde. im Wasserbad erwärmt, bis die Lösung sich nicht mehr an der Luft durch Rückoxydation rot färbt. Durch Fällen der klaren Lösung mit Wasser erhält man 9 g $\alpha\beta'$ -Diindyl (XIV). Aus Acetonwasser (3:7) wasserhelle Blätter. Schmp. 206¹⁰).

$C_{14}H_{12}N_2$. Ber. C 82.76, H 5.17, N 12.07. Gef. C 83.0, H 5.1, N 11.7.

$\alpha\beta'$ -Diindyl ist zerfließlich in Aceton, leicht löslich in Eisessig, die Lösung gibt mit $FeCl_3$ tiefbraune, mit N_2O_3 tiefrote Färbung unter Bildung von Indolrot¹⁷). Alkohol löst etwas schwerer mit blauer Fluorescenz, Lösung mit $FeCl_3$ tief braunrot. Mit konz. Schwefelsäure blaßgelbe Lösung, beim Andunsten gelbliche Krystalle.

¹⁷) Vergl die folgende Mitteilung unter 1).

C) Indin-Derivate.

1) β,β' -Diindolylen (XVIII): 50 g Indin geben durch Erhitzen mit 500 g Zinkstaub im Wasserstoffstrom 5.3 g leicht flüchtiges Sublimat und 5.9 g schwerer flüchtiges Destillat. Aus dem leichter flüchtigen, mit wenig Benzol von geringer Menge Indol befreiten Anteil werden 1.8 g β,β' -Diindolylen mit 5-proz. Essigsäure ausgezogen. Das in großen gelben Nadeln kristallisierende, in Wasser sehr leicht lösliche Acetat wird durch verd. Salzsäure in ein schwerer lösliches HCl-Salz verwandelt. Aus Wasser umkristallisiert hat es lufttrocken die Zusammensetzung $C_{16}H_{10}N_2, HCl + 2H_2O$.

Ber. Base 76,2, HCl 11.95. Gef. Base 76,2, HCl 12.1.

Die mit Ammoniak abgeschiedene Base ist in Alkohol leicht, in Benzol sehr schwer löslich. Schmp. 312°. Destilliert unzersetzt.

$C_{16}H_{10}N_2$. Ber. C 83.48, H 4.35, N 12.17. Gef. C 82.9, H 4.55, N 12.4.

Aus Essigsäureanhydrid wird die Base unverändert zurückerhalten. Konz. Schwefelsäure löst blaßgelb, beim Andunsten gelbe Krystalle eines Sulfates.

2) *peri*-Chinindolin (XVII): Der schwerer flüchtige Anteil der Zinkstaub-Destillation gibt mit 20-proz. Essigsäure und Aceton behandelt aus Eisessig kristallisiert 2.4 g reines *peri*-Chinindolin, Schmp. 343°, charakterisiert durch Acetylprodukt vom Schmp. 185°.

3) β,β' -Diindyl (XV): In die kochende Lösung von 2.4 g Indol und 18 g Indoxyl-Alkalischmelze mit 1.4 g Indoxyl in 1 l Wasser läßt man 100 ccm konz. Salzsäure fließen. 4 g abgeschiedenes Harz werden mit 5 ccm Eisessig verrieben und mit weiteren 5 ccm nachgewaschen. Zurück bleiben 0.7 g schwer lösliches, fast farbloses β,β' -Diindyl. Aus Alkohol (Löslichkeit 78°/20° = etwa 0.7%:0.35%) noch etwas rötliche Krystalle, von wenig beigemengtem Indirubin durch alkal. Hydrosulfitlösung zu befreien. Dann vollständig farblos schmilzt β,β' -Diindyl bei 286°¹⁶⁾.

$C_{16}H_{12}N_2$. Ber. C 82.76, H 5.17, N 12.07. Gef. C 82.67, H 5.18, N 12.1.

Reichlich löslich in Pyridin, beim Eindunsten große farblose Blätter. Löslich in Eisessig 118°/20° = etwa 0.15%:0.05%; Lösung färbt sich mit N_2O_5 olivbraun, bald rotbraun ohne Abscheidung, mit $FeCl_3$ tief blaugrün, bald grünliche Nadeln abscheidend, welche durch Wasser in kugelige Aggregate zerfallen. Konz. Schwefelsäure löst orange; beim Andunsten vorübergehend blaurote, schließlich farblose Krystalle.

140. Paul Seidel: Zur Nitrosierung des Indols.

(Aus Daisbach, Baden, eingegangen am 22. Juni 1944.)

Erstmalig hat die Einwirkung von Salpetriger Säure auf Indol Ad. Bayer untersucht¹⁾. Die sich hierbei abscheidenden roten Krystalle betrachtete er als salpetrig-saures Indol.

Im Jahre 1874 kennzeichnete Nencki²⁾ diese rote Verbindung unter der Bezeichnung Nitrosoindolnitrat als das Nitrat einer im folgenden als Indolrot bezeichneten Base $C_{16}H_{12}ON_2$. Durch ihre Reduktion mit Schwefelammonium erhielt er Nadeln einer gut luftbeständigen Base $C_{16}H_{12}N_2$, welche er „Hydrazoindol“ nannte. Er beobachtete ferner

¹⁾ A. Spl. 7, 59 [1870].

²⁾ B. 7, 1597 [1874]; B. 8, 337, 722, 1519 [1875]; Beilsteins Handb. d. organ. Chemie. Bd. 20, S. 308, Absatz 3 und 4.