

CHRISTOPH GRUNDMANN

Über die spontane Polymerisation des Phenylisocyanids; ein neuer Weg in die Indigo-Reihe*)

Aus dem Laboratorium der Ohio State University Research Foundation
(Eingegangen am 29. März 1958)

Herrn Dir. Dr. Winfried Hentrich zum 60. Geburtstage gewidmet

Bei der spontanen Polymerisation des Phenylisocyanids bei Raumtemperatur entsteht neben Harzen ein blauer Farbstoff, der isoliert und als Indigo-dianil erkannt wurde. Substituierte und homologe aromatische Isocyanide liefern, wenn überhaupt, nur Spuren analoger Farbstoffe. Der Mechanismus dieser neuen, einfachen Indigo-Synthese wird diskutiert.

Bereits der Entdecker des Phenylisocyanids, A. W. v. HOFMANN, hat die intensive blaue Färbung beobachtet, die auch reinstes Phenylisocyanid unmittelbar nach der Destillation annimmt. Ursprünglich hat er sogar geglaubt, diese Farbe dem Phenylisocyanid selbst zuschreiben zu müssen¹⁾.

U. NEF²⁾ hat dann die Vermutung ausgesprochen, daß es sich bei dem blauen Farbstoff um ein Polymerisationsprodukt handeln müsse, das als unbeständige Zwischenstufe bei der bekannten spontanen Verharzung des Phenylisocyanids auftritt. Er hat auch zuerst das Produkt kristallisiert erhalten und beschreibt es als dunkelrote Nadeln, die innerhalb von drei Monaten völlig in ein festes, braunes Harz übergehen. Ein ähnliches rotes, kristallines, sehr leicht verharzendes Polymerisationsprodukt scheint H. GUILLEMARD³⁾ beim Reinigen des Phenylisocyanids über die Doppelverbindung mit Silbercyanid erhalten zu haben. Schließlich erwähnt J. WADE⁴⁾ beiläufig, aus den braunen, harzigen Polymerisaten des Phenylisocyanids durch Behandeln mit geeigneten Lösungsmitteln einen blauen Farbstoff isoliert zu haben; jedoch fehlen nähere Angaben. Genauer untersucht ist anscheinend bisher keines dieser Produkte.

Als hier im Rahmen andersgerichteter Arbeiten eine größere Menge Phenylisocyanid benötigt wurde, fiel auf, daß selbst reinste Präparate nicht nur die bekannte Blaufärbung zeigten, sondern auch nach einigen Tagen begannen, erhebliche Mengen von dunklen Kristallen auszuscheiden. Die Bildung des Farbstoffes kommt nach etwa 2–3 Wochen zum Stehen, längst ehe alles Isonitril verbraucht ist. Gleichzeitig tritt ein von Anfang an, zunächst in kleinem Umfange, mitlaufender andersartiger Polymerisationsprozeß immer mehr in den Vordergrund, der zu den von NEF erwähnten braunen Harzen führt. Unterbricht man die Polymerisation im geeigneten Augenblick durch Abfiltrieren der Kristalle und anschließende Redestillation des

*) Die vorliegende Arbeit wurde unter Projekt 116-B der OHIO STATE UNIVERSITY RESEARCH FOUNDATION mit Unterstützung der OLIN MATHIESON CHEMICAL CORPORATION, New York, N. Y. durchgeführt.

¹⁾ Liebigs Ann. Chem. **144**, 114 [1867]. ²⁾ Liebigs Ann. Chem. **270**, 267 [1892].

³⁾ Ann. Chimie [8] **14**, 358 [1908].

⁴⁾ J. chem. Soc. [London] **81**, 1596 [1902], Fußnote S. 1604.

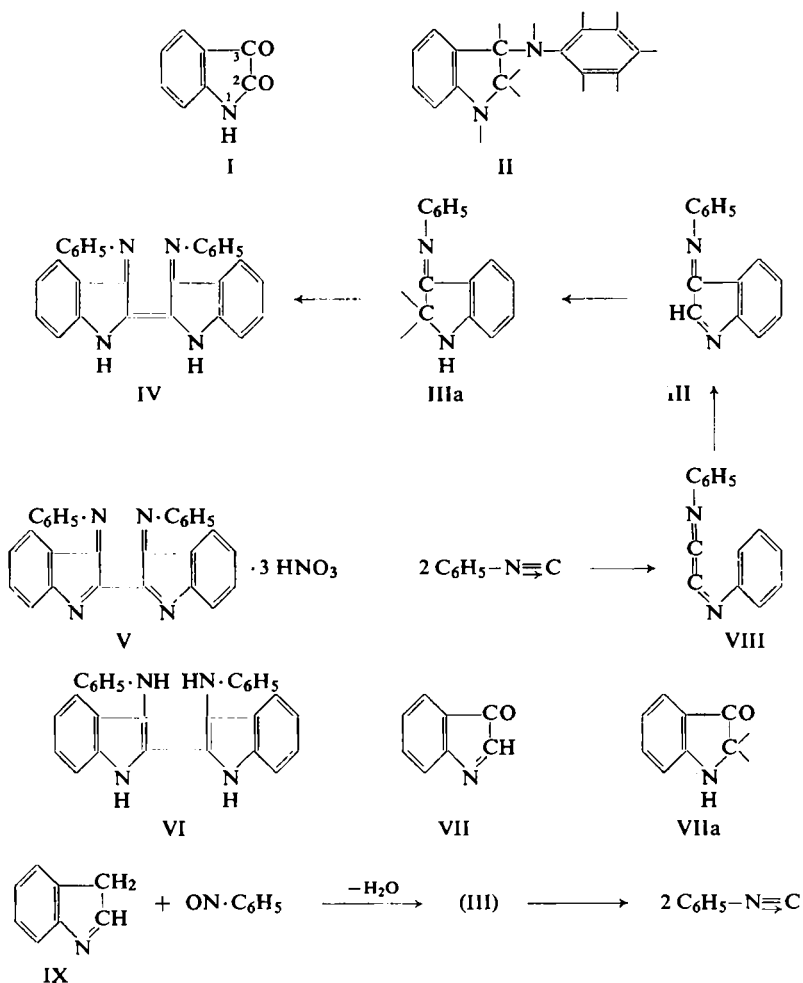
Filtrats, so kann man — auf umgesetztes Phenylisocyanid berechnet — im Mittel Ausbeuten von etwa 25% an dem blauen Farbstoff erhalten. Das aus solchen Ansätzen mehrfach regenerierte Phenylisocyanid zeigt immer wieder in gleicher Stärke das Phänomen der spontanen Blaufärbung und Kristallabscheidung, so daß man wohl mit einiger Sicherheit die Möglichkeit ausschließen kann, daß kleinste Mengen von Verunreinigungen den Prozeß auslösen. In Übereinstimmung damit gelingt es auch nicht, durch Zusätze von Oxydations- oder Reduktionsmitteln, Schwermetallspuren, Säuren oder Alkalien die Polymerisation zum blauen Farbstoff zu beschleunigen oder die Ausbeuten zu erhöhen. Gegenwart oder Abwesenheit von Sauerstoff beeinflussen die Reaktion ebensowenig wie Licht. Hingegen läßt sich die Bildung des blauen Farbstoffs auf verschiedene Weise wirksam unterdrücken, so z. B. durch Verdünnen des Isocyanids mit inerten Lösungsmitteln, wie Benzol oder Äther, und durch Zugabe von Anilin oder Hydrazin⁵⁾. Erhöhte Temperatur beschleunigt die Farbstoffbildung, aber auch gleichzeitig die Verharzung, so daß die Ausbeute im Endeffekt ungünstig beeinflußt wird. Umgekehrt steigt die Ausbeute bis auf 35%, wenn man die Polymerisation bei -15° ablaufen läßt; die Reaktionszeit erhöht sich dabei allerdings auf mehrere Monate. Bei -20° läßt sich das Phenylisocyanid für längere Zeit zwar nicht farblos, aber praktisch unverändert aufbewahren. Völlig farbloses Phenylisocyanid läßt sich nur durch Destillation i. Hochvak. unterhalb 40° mit anschließender Kondensation in Kohlensäure/Aceton erhalten. Beim Aufwärmen auf -20° und höher werden auch solche Präparate in wenigen Minuten hellblau.

Die erhaltenen Rohkristalle lassen sich durch Waschen mit Lösungsmitteln wie Äther, Benzol und Alkohol, in denen der Farbstoff nur spurenweise löslich ist, leicht von anhaftendem Monomeren und von Harzen befreien und stellen wohl ausgebildete, derbe, dunkelblaue Nadeln von kupfrigem Glanz dar, die bei 298° (korr., u. Zers.) schmelzen und sich im Gegensatz zu den Präparaten von NEF und GUILLEMARD als durchaus beständig erweisen. Die Analyse bestätigt für das aus Nitrobenzol umkristallisierte Präparat, daß es sich um *ein echtes Polymeres des Phenylisocyanids*, $(C_7H_5N)_x$, handelt. Infolge der ungewöhnlichen Schwerlöslichkeit sind Molekulargewichtsbestimmungen nach den bekannten Methoden nicht möglich.

Der blaue Farbstoff zeigt weder basische noch saure Eigenschaften. Gegen Alkalien, selbst in der Schmelze bei $200-250^{\circ}$, erweist er sich als äußerst stabil. Durch Reduktion, z. B. mit Hydrazin in Pyridin, oder noch besser mit Phenylhydrazin, läßt sich ein ebenfalls schwerlösliches, gut kristallisiertes, farbloses Reduktionsprodukt fast quantitativ gewinnen, das in Pyridinlösung durch Luftsauerstoff mäßig schnell zum ursprünglichen Farbstoff zurückoxydiert wird. Wenn auch dieses Leuko-Produkt weder alkali- noch säurelöslich ist, so erinnert doch dieses Verhalten stark an einen Küpenfarbstoff.

⁵⁾ Die in der Literatur gelegentlich zu findende Angabe (z. B. L. MALATESTA, Gazz. chim. ital. 77, 238 [1947]), daß farbloses, beständiges Phenylisocyanid erhalten wurde, beruht, wie eigene Nachprüfungen ergeben haben, immer auf einem teilweise recht erheblichen Gehalt solcher Präparate an Anilin. Phenylisocyanid und Anilin lassen sich völlig nur über eine gut wirksame Kolonne trennen, vgl. Versuchssteil. Das von V. L. ESAFOV (J. allg. Chem. (russ.) 14, 299 [1944]; zit. nach C. A. 39, 3787 [1945]) beschriebene angebliche Dimere des Phenylisocyanids vom Schmp. 137° verdankt seine Entstehung der Verwendung eines solchen anilinhaltigen Phenylisocyanids. Es ist in Wirklichkeit *N,N'-Diphenylformamidin*.

Konzentrierte Schwefelsäure löst kalt olivgrün, schon bei mäßigem Erwärmen nach Schmutzig-braun umschlagend unter weitgehender Veränderung. Hingegen führt bereits mäßig konzentrierte Salpetersäure den blauen Farbstoff unter Oxydation in eine schön kristallisierte rote Verbindung über, offenbar das Nitrat einer leicht zersetzlichen Base. Die analytischen Werte erlaubten zunächst keinen Rückschluß auf die vorgegangenen Veränderungen. Durch vorsichtige Reduktion mit naszierendem Wasserstoff, aber merkwürdigerweise auch schon durch bloßes Erwärmen mit Pyridin, gelingt die teilweise Rückverwandlung der roten Verbindung in das Ausgangsmaterial.



Mehr Aufschluß brachte die Oxydation mit Chromsäure in Eisessig, wobei in guter Ausbeute *Isatin* (I) isoliert wurde. Dieser Befund ordnet den blauen Farbstoff der Indol-Reihe zu und ist deswegen bedeutsam, weil er Einblick in die Anordnung von wenigstens zwei Phenylisocyanid-Bausteinen bringt. Das C-Atom 3 des Isatins muß

nämlich das bei der Oxydation verbleibende Bruchstück eines weiteren Phenylisocyanid-Restes sein, was ermöglicht, die Teilstruktur II für den blauen Farbstoff aufzustellen. Auf Grund der tiefen Farbe ist aber, abgesehen von den weiter unten erörterten Gründen, eine dimere Struktur III (3-Oxo-indolenin-anil) wenig wahrscheinlich; es wurde daher im Hinblick auf die schon äußerlich auffallende Ähnlichkeit des blauen Farbstoffes mit Indigo und das oben erwähnte Verhalten bei der Reduktion als mögliche Struktur IV, also ein Tetrameres des Phenylisocyanids, in Betracht gezogen. Eine Verbindung dieser Konstitution ist in der Literatur als *Indigo-dianil* beschrieben und durch Kondensation von *Indigo* mit *Anilin* in Gegenwart von *Borsäure* erhältlich⁶⁾.

Ein Vergleich mit einem Literaturpräparat ergab in der Tat die völlige Identität des blauen Farbstoffs aus Phenylisocyanid mit *Indigo-dianil*. Das oben erwähnte rote Oxydationsprodukt ist das *Trinitrat des Dehydro-indigo-dianils* (V), während das farblose Reduktionsprodukt *3.3'-Dianilino-diindolyl-(2.2')* (VI) ist.

Die Polymerisation des Phenylisocyanids zu *Indigo-dianil* stellt wohl einen der einfachsten synthetischen Wege in die Indigo-Reihe dar und ist sicher die einzige von einem relativ einfach gebauten Material ausgehende Synthese, die in einer Stufe, spontan und bei Raumtemperatur sofort einen Indigo-Abkömmling liefert. Dennoch ist ihr praktischer Wert fraglich, da, ganz abgesehen von Ausbeutebetrachtungen, das erhaltene Endprodukt, *Indigo-dianil*, selbst nur geringen färberischen Wert besitzt und seine direkte Umwandlung in Indigo nicht möglich ist. Verdünnte Mineralsäuren sind ohne Einwirkung auf IV, stärkere verändern *Indigo-dianil* in komplizierter Weise⁷⁾. Die Alkalibeständigkeit von IV wurde schon erwähnt.

Nicht ohne Interesse ist aber vielleicht eine historische Betrachtung. A. W. v. HOFMANN entdeckte das Phenylisocyanid 1867, kurz nach seiner Berufung nach Berlin, wo er am alten Chemischen Institut der Universität in der Georgenstraße wirkte. Zur gleichen Zeit arbeitete A. v. BAEYER am Gewerbeinstitut in Berlin, dem Vorläufer der späteren Technischen Hochschule, bereits an der Konstitutionsaufklärung und Synthese des Indigos. Beide Forscher standen in jenen Jahren auch in engem persönlichem Kontakt, der sich unter anderem in der Gründung der Deutschen Chemischen Gesellschaft 1868 auswirkte. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß Baeyer Hofmanns blaues Isonitril gesehen hat, ohne zu ahnen, daß da, Jahre, bevor es ihm selbst gelingen sollte, bereits faktisch die Totalsynthese eines nahen Indigo-Abkömmlings vorlag.

Eine Betrachtung des Reaktionsmechanismus der Polymerisation des Phenylisocyanids zu *Indigo-dianil* muß davon ausgehen, daß es extrem unwahrscheinlich ist, daß sich vier Moleküle Phenylisocyanid in einer tetramolekularen Reaktion über ein nicht näher definierbares Reaktionsknäuel hinweg direkt in IV verwandeln sollten. A. v. BAEYER hat bereits angenommen, daß alle Indigosynthesen, die auf der Dimerisation eines Indol-Abkömmlings beruhen, als letzte Vorstufe über *3-Oxo-indolenin* (VII) verlaufen (von BAEYER als „*Indogen*“ bezeichnet und als VIIa formuliert)⁸⁾.

⁶⁾ E. GRANDMOUGIN und E. DESSOULAVY, Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 3636, 4401 [1909].

⁷⁾ Vgl. dazu E. GRANDMOUGIN, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 174, 1176 [1922].

⁸⁾ A. v. BAEYER und V. DREWSEN, Ber. dtsh. chem. Ges. 15, 2856 [1885]; vgl. a. R. J. LEFÈVRE und J. PEARSON, J. chem. Soc. [London] 1932, 2807; J. TANANESCU und A. BACIU, Bull. Soc. chim. France [5] 4, 1673 [1937].

Analog sollte sich aus zwei Molekülen Phenylisocyanid, vielleicht über das Zwischenprodukt VIII, *3-Oxo-indolenin-anil* (III) bzw. das Indoxyl-anil IIIa bilden, daß sich dann zu IV dimerisiert. In diesem Zusammenhang ist die Beobachtung von W. MADELUNG interessant, der bei dem Versuch der Synthese von III aus *Indol* — das dabei in der Indoleninform IX reagieren müßte — und *Nitrosobenzol* neben viel Harzen beträchtliche Mengen an *Phenylisocyanid* erhielt⁹⁾. Es wäre vielleicht lohnend zu untersuchen, ob als Nebenprodukt bei dieser Reaktion, eventuell unter abgeänderten Bedingungen, auch Indigo-dianil auftritt. Diese Aufspaltung des Indols ist übrigens anscheinend nur auf die Stammverbindung beschränkt, *2-Phenyl-* und *2-Methyl-indol* reagieren mit Nitrosoarylen normal zu den entsprechenden, stabilen *3-Arylimino-indoleninen*¹⁰⁾.

Eine Übertragung der hier vorliegenden Synthese eines Indigo-Abkömmlings auf andere aromatische Isocyanide ist bisher nicht gelungen. Schon NEF erwähnt, daß *p-* und *o-Tolylisocyanid* viel beständiger als die Stammverbindung sind¹¹⁾. In Übereinstimmung mit verschiedenen älteren Literaturangaben¹²⁾ wurde gefunden, daß reinstes *p-Tolylisocyanid* sich rasch dunkelgrün färbt, dann aber nur langsam weiter verändert. Zur Ausscheidung von Farbstoffkristallen kommt es nicht; im Verlauf einiger Monate verwandelt sich schließlich ein beträchtlicher Teil des Materials in braune Harze. Die anfangs auftretende Färbung deutet darauf hin, daß ein dem Indigo-dianil analoger Farbstoff gebildet wird, allein die entstehende Menge ist so gering, daß sie sich bisher den Versuchen zur Isolierung entzogen hat. *p-Chlor-phenylisocyanid* bleibt unterhalb seines Schmelzpunktes (71°) anscheinend für längere Zeit unverändert, beim Schmelzen färbt sich die Flüssigkeit sofort tiefgrün und verharzt dann sehr schnell gänzlich. Offenbar verläuft bei Temperaturen oberhalb des Schmelzpunktes des *p-Chlor-phenylisocyanids* die thermische, ungerichtete Polymerisation, die zu Harzen führt, schon so schnell, daß es nicht mehr zur Bildung nennenswerter Mengen Farbstoff kommen kann. *2,4-Dibrom-phenylisocyanid* konnte nach der Chloroform/Alkali-Methode nicht dargestellt werden. Die Verbindung ist offenbar sowohl thermisch als auch hydrolytisch sehr empfindlich, so daß neben viel Harzen nur *2,4-Dibrom-formanilid* und ein hellgelbes, kristallines Polymeres unbekannter Struktur isoliert werden konnten. *o-Methoxy-phenylisocyanid* und *o-Tolylisocyanid* verändern sich beim Aufbewahren langsam, aber ohne erkennbare Farbstoffbildung. Leider lassen die bekannten Methoden die Darstellung von aromatischen Isocyaniden mit elektronenanziehenden Substituenten nicht zu¹³⁾.

9) W. MADELUNG und M. TENCER, Ber. dtsch. chem. Ges. **48**, 954 [1915].

10) A. ANGELI und E. MORELLI, Atti Reale Accad. naz. Lincei, Rend. [5], **17** I, 697 [1908]; C. **1908** II, 605; W. J. LEVI und N. CAMPBELL, J. chem. Soc. [London] **1939**, 1442.

11) U. NEF, Liebigs Ann. Chem. **270**, 309, 321 [1892].

12) D. L. HAMMICK, R. C. A. NEW, N. V. SIDGWICK und L. E. SUTTON, J. chem. Soc. [London] **1930**, 1876; W. R. SMITH, Amer. Chem. J. **16**, 372 [1894].

13) Vgl. dazu M. PASSERINI und G. BAUTI, Gazz. chim. ital. **58**, 636 [1928].

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE*)

Phenylisocyanid: Da die in der Literatur beschriebenen Abwandlungen der Hofmannschen Methode¹⁴⁾ alle entweder in Bezug auf Ausbeute oder auf Reinheit nicht befriedigten, sei folgende hier aus zahlreichen Versuchen entstandene Vorschrift mitgeteilt:

In einem 3-l-Dreihalskolben mit KPG-Rührer und zwei Friedrich-Kühlern wird eine Mischung von 200 ccm *Anilin* (2.2 Mol), 360 ccm *Chloroform* (4.5 Mol) und 320 g *Natriumhydroxyd* in Schuppen (8 Mol) nach Zugabe von 10 ccm absol. *Äthanol* unter Rühren auf dem Drahtnetz bis zum Einsetzen der spontanen Reaktion erwärmt. Durch gelegentliches Kühlen mit einem schon vorher bereitgestellten Eisbad hält man die bald äußerst heftig werdende Reaktion in den durch die Leistungsfähigkeit der Kühler gegebenen Grenzen. Mitunter auftretendes Schäumen läßt sich nur durch weiteres Drosseln der Reaktionsgeschwindigkeit durch Kühlung meistern. Wenn die Spontanreaktion abgeklungen ist, wird noch 1 Stde. unter gelindem Rückfluß und Rühren erhitzt, wobei Sorge dafür zu tragen ist, daß der immer dickflüssiger werdende Kolbeninhalt nicht anbackt. Gesamtdauer der Reaktion $1\frac{1}{2}$ –3 Stdn. Nach dem Erkalten wird auf einer Porzellannutsche von 17 cm \varnothing unter dem Abzug abgesaugt und mit 250 ccm Äther nachgewaschen. Vom dunkelbraunen Filtrat wird eine geringe Menge wäßriger Phase abgetrennt und der Rest unter 100 Torr im Wasserbad bei maximal 50° destilliert. Der nach Entfernen des Lösungsmittels so verbleibende Rückstand wird sofort weiter mittels einer gut wirkenden Kolonne i. Vak. fraktioniert. Bei 57–62°/14 Torr gehen 73–75 g *Phenylisocyanid* über, ein Nachlauf, Sdp.₁₄ 62–73° (89 g), besteht hauptsächlich aus *Anilin* und kann in einem neuen Ansatz wieder Verwendung finden. Bei nochmaliger Destillation über die Kolonne werden aus der ersten Fraktion 71 g völlig reines Phenylisocyanid, Sdp.₁₃ 53.5–54°, erhalten, das sich alsbald tiefblau färbt und somit frei von Anilin ist. Ausb. 55% d. Th., unter Berücksichtigung des wiedergewonnenen Anilins.

Polymerisation von Phenylisocyanid

Versuch Nr.	Isocyanid ein-gesetzte Menge in g	zurück-gewonnene Menge in g	Zeit in Tagen	Temp. °C	Indigo-dianil g	Ausb. in %, bez. auf verbrauchtes Isocyanid	Bemerkungen
1	10.0	6.5	10	20	0.80	22	
2	6.5	3.5	20	20	0.65	22	
3	27.0	20.0	19	20	—	0	+ 5 g Anilin
4	2.0	1.5	62	20	—	0	+ 0.1 g N ₂ H ₄
5	27.9	9.8	32	20	3.60	20	
6	12.5	7.2	17	20	0.86	16	im Dunkeln ein-geschmolzen
7	44.0	28.3	17	20	4.48	28	i. Vak.
8	9.8	2.9	36	30	0.89	13	+ 0.05 g Hydrochinon
9	7.2	6.9	36	30	—	0	+ 0.05 g Hydrochinon + 20 ccm Äther
10	28.3	5.1	40	30	1.47	6	+ 0.05 g Hydrochinon
11	9.8	0	2	105	0.41	4	
12	5.1	3.8	120	5	0.30	23	im Dunkeln
13	74.5	72.9	90	–15	0.56	35	im Dunkeln

*) Alle Schmelzpunkte sind korrigiert (Berl-Block, kurzes Thermometer).

¹⁴⁾ Z. B. H. C. BIDDLE, Liebigs Ann. Chem. 310, 6 [1900]; D. L. HAMMICK, R. C. A. NEW, N. V. SIDGWICK und L. E. SUTTON, J. chem. Soc. [London] 1930, 1876; H. LINDEMANN und L. WIEGREBE, Ber. dtsh. chem. Ges. 63, 1650 [1930]; L. MALATESTA, Gazz. chim. ital. 77, 238 [1947]; F. KLAGES und K. MÖNKEMEYER, Chem. Ber. 83, 501 [1950].

Die Polymerisationsansätze wurden, wenn nicht anders vermerkt, in mit Schliffstopfen verschlossenen Erlenmeyerkolben im Thermostaten im diffusen Tageslicht aufbewahrt. Nach der angegebenen Zeit wurde abgesaugt und die Kristalle mit Äther und Äthanol gewaschen, bis die Waschflüssigkeit rein blau gefärbt abließ. Das so erhaltene *Indigo-dianil* war in allen Fällen, mit Ausnahme von Nr. 11, praktisch rein. Zur Analyse wurde aus Nitrobenzol umkristallisiert und bei 110°/1 Torr 4 Stdn. über Diphosphorpentoxyd getrocknet.

$C_{28}H_{20}N_4$ (412.4) Ber. C 81.55 H 4.85 N 13.60 Gef. C 81.17 H 4.76 N 13.54

Aus Pyridin kristallisiert das *Indigo-dianil* mit einem Mol. Kristall-Pyridin, das auch durch Trocknen bei 76°/1 Torr über Diphosphorpentoxyd nicht entfernt wird. In Aussehen und Schmp. unterscheiden sich solche Präparate nicht von den aus Nitrobenzol erhaltenen.

$C_{28}H_{20}N_4 \cdot C_5H_5N$ (491.6) Ber. C 80.62 H 5.13 N 14.25
Gef. C 80.60, 80.69 H 4.77, 4.75 N 14.21, 14.28

Dehydroindigo-dianil-trinitrat (V): 0.1 g fein gepulvertes *Indigo-dianil* werden mit 10 ccm 30-proz. HNO_3 übergossen und auf dem Drahtnetz zu gelindem Sieden erwärmt, bis alles gelöst und die Farbe rein rot geworden ist. Längeres Erhitzen vermindert die Ausbeute. Bei langsamem Erkalten kristallisiert V in glänzenden Büscheln breiter scharlachroter Nadeln, die nach einmaligem Umkristallisieren aus 30-proz. HNO_3 bei 170° unter Aufschäumen schmelzen.

$C_{28}H_{18}N_4 \cdot 3HNO_3$ (599.5) Ber. C 56.09 H 3.53 N 16.36
Gef. C 55.74, 55.65 H 3.83, 3.91 N 17.07, 17.01

Bereits GRANDMOUGIN⁶⁾ weist auf die Schwierigkeit hin, für diese Substanz genau stimmende Analysendaten zu erhalten.

3.3'-Dianilino-diindolyl-(2.2') (VI): 1.0 g fein gepulvertes *Indigo-dianil* wird mit 10 ccm *Pyridin* und 10 ccm *Phenylhydrazin* auf dem Drahtnetz zu gelindem Sieden erhitzt, bis eine klare gelbrote Lösung entstanden ist, die man unter Stickstoff über Nacht erkalten läßt. Nach Absaugen und Waschen mit Äthanol werden 0.93 g (93% d. Th.) VI erhalten; durch Einengen der Mutterlauge i. Vak. auf 10 ccm und Füllen mit 30 ccm Methanol wird die Ausbeute praktisch quantitativ. Nach einmaligem Umkristallisieren aus Pyridin unter Stickstoff erhält man VI analysenrein in schwach gelblichen, derben Prismen vom Schmp. 294°. Ebenso wie *Indigo-dianil* kristallisiert VI auch mit einem Mol. Kristall-Pyridin.

$C_{28}H_{22}N_4 \cdot C_5H_5N$ (493.6) Ber. C 80.29 H 5.52 N 14.19
Gef. C 80.32, 80.29 H 5.38, 5.41 N 14.33, 14.36

VI läßt sich kurzes Aufkochen in *Nitrobenzol* praktisch quantitativ zu *Indigo-dianil* (IV) dehydrieren, eine Beobachtung, die die Reindarstellung von synthetischem IV aus Indigo und Anilin wesentlich erleichtert, da bei der Methode von GRANDMOUGIN⁶⁾ stets ein sonst schwer trennbares Gemisch von IV und VI anfällt.

Oxydation von Indigo-dianil zu Isatin: 1.0 g fein gepulvertes *Indigo-dianil* wurde in 25 ccm *Eisessig* durch Kochen unter Rückfluß möglichst weitgehend gelöst und dann in der Hitze 1.0 g CrO_3 in Portionen von ca. 50 mg allmählich eingetragen. Zum Schluß wurde noch 10 Min. unter Rückfluß gekocht und anschließend das Reaktionsgemisch mit Wasserdampf destilliert, bis der Ablauf frei von Essigsäure war. Der Rückstand im Destillationskolben (ca. 0.5 l) wurde nach Dekantieren von wenig Harz mit 2 n H_2SO_4 schwach angesäuert und 3 mal mit je 100 ccm Äthylacetat ausgeschüttelt. Die vereinigten Extrakte hinterließen nach dem Waschen mit Wasser, Trocknen über $CaCl_2$ und Abdestillieren auf dem Dampfbad 0.4 g (56% d. Th.) rohes *Isatin*, das bis auf einen braunen Rückstand von weniger als 20 mg restlos in siedendem Toluol löslich war, aus dem es in braunroten, derben, kurzen Nadeln vom Schmp. 202–203° erhalten

wurde. Der Misch-Schmp. mit einem authent. Vergleichspräparat war ohne Depression, mit methanol. Kalilauge wurde die bekannte violettrote Farbreaktion erhalten.

Reaktion von 2.4-Dibrom-anilin mit Chloroform und NaOH: 53 g 2.4-Dibrom-anilin¹⁵⁾ wurden in einem Gemisch von 30 ccm Chloroform und 40 ccm Methanol unter Erwärmen gelöst und zu der warmen Lösung unter Rühren insgesamt 33 g NaOH-Schuppen und 100 ccm eines Gemisches von 40 ccm Chloroform und 60 ccm Methanol in 10 gleichen Anteilen im Verlauf von 1 Stde. zugegeben. Zum Schluß wurde noch 40 Min. unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten, Abnutschen und Nachwaschen des Filterkuchens mit Äther wurde das hellrote Filtrat auf dem Dampfbad soweit als möglich vom Lösungsmittel befreit. Beim Durchschütteln des in 200 ccm Äther aufgenommenen Rückstandes mit 1 n H₂SO₄ entstand ein dicker Brei von schwerlöslichem 2.4-Dibrom-anilinsulfat, der abgesaugt und mit Äther gut gewaschen wurde. Mit dem Filtrat wurde diese Operation so lange wiederholt, bis nur noch eine Trübung auftrat. Beim Trocknen des so erhaltenen Ätherauszuges über festem KOH bildete sich beim Umschütteln ein dicker Brei fettig glänzender Blättchen, die abfiltriert und mit Äther gewaschen wurden. Diese Blättchen erwiesen sich als die Kaliumverbindung des 2.4-Dibrom-formanilids. Sie lösten sich spielend in Wasser zu einer stark alkalischen Lösung, aus der beim Ansäuern mit 2 n HCl 2.9 g 2.4-Dibrom-formanilid in farblosen Kriställchen ausfielen. Durch Umkristallisieren aus Benzo/Benzin wurden glänzende Blättchen vom Schmp. 145° erhalten.

C₇H₅Br₂NO (278.9) Ber. C 30.14 H 1.81 Br 57.31 N 5.02
Gef. C 30.34 H 1.96 Br 57.31 N 5.35

Das äther. Filtrat des oben erwähnten Kaliumsalzes wurde verdampft und der braune, harzige Rückstand einer fraktionierten Kurzwegsublimation (100–125°/1 Torr) unterworfen, wobei noch insgesamt 3.95 g 2.4-Dibrom-anilin erhalten wurden, aber keine Spur des gesuchten Isocyanids. Als der nicht sublimierbare Rückstand, ein schwarzer, zäher Teer, in 100 ccm Aceton gelöst wurde, schied sich alsbald eine rötlich-gelbe, schwere krist. Fällung (2.36 g) ab, die nach mehrfachem Umkristallisieren aus Nitrobenzol hell zitronengelbe Kristallkörner vom Schmp. 253–255° (Zers.) lieferte. Zur Analyse wurde bei 110°/3 Torr über Diphosphorpentoxyd getrocknet.

(C₇H₃Br₂N)_x Ber. C 32.22 H 1.16 Br 61.25 N 5.37
Gef. C 31.79, 31.82 H 1.58, 1.34 Br 61.23, 61.45 N 5.33, 5.43

Die Substanz ist in den meisten Lösungsmitteln äußerst schwer löslich, beim Kochen mit Pyridin wird sie anscheinend zersetzt. Außer Nitrobenzol eignet sich noch Phenylhydrazin zum Umkristallisieren, wobei die Substanz nicht verändert wird. Konz. Schwefelsäure und konz. Salpetersäure sind in der Kälte ohne Einwirkung, führen aber beim Erwärmen zur Verharzung.

¹⁵⁾ F. D. CHATTAWAY und G. R. CLEMO, J. chem. Soc. [London] 109, 90 [1916].