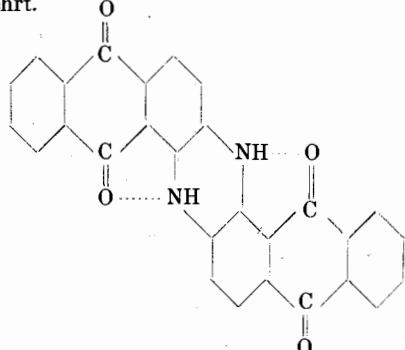


Ob Sie es dann vorziehen, dem Indigo eine Valenzformel zu geben, die der Claasz'schen Auffassung näher käme, oder eine Nebenvalenzformel, die mehr der Annahme von Lifschitz und Lourié entspräche, ist nach meiner Ansicht von nebensächlicher Bedeutung. Ich glaube, daß diese Fragestellung nicht mehr Bedeutung hat, als etwa die, ob im Brenzkatechin die Doppelbindung der Kekuléschen Benzolformulierung sich zwischen den mit Hydroxylgruppen besetzten Kohlenstoffatomen befindet oder nicht. Wesentlich scheint mir nur zu sein, daß sich Carbonylgruppe und Iminogruppe, wie hier angedeutet, an den Enden eines fünfgliedrigen konjugierten Systems befinden:  $O=C-C=C-NH$ .

Wenn Sie daraufhin die Strukturen anderer Küpenfarbstoffe untersuchen, sei es unter den Indigoiden oder unter den Küpenfarbstoffen der Anthrachinonreihe, so werden Sie finden, daß diese Anordnung überall wiederkehrt.



Ich habe, um das klarzumachen, hier die Formel des Indanthrens aufgezeichnet. Ich glaube, daß diese Atomgruppierung  $O=C-C=C-NH$  für die Stabilität und technische Brauchbarkeit der Küpenfarbstoffe gerade so wichtig ist, wie die Nachbarstellung von Carbonylgruppen und Hydroxylgruppen in den Farbstoffen der Alizarinreihe, bei denen die Kette  $O=C-C=C-OH$  eine ähnliche Rolle spielt.

Wenn Sie meine Auffassung für die Konstitution des Indigo annehmen wollen, dann haben Sie gleichzeitig eine Beantwortung der Frage nach der stereochemischen Konfiguration des Indigo. Sie entspricht der Transform. Wir können Indigo somit als ein Derivat der farbigen und gleichzeitig stabilen Modifikation des Dibenzoylähylens auffassen.

Ich möchte zum Schluß noch einige Mitteilungen im Anschluß an die vorhin berührte Auffindung eines Diacetylanhydroindigeweiß machen. Es mußte natürlich mein Interesse erregen, auch das acetylfreie Anhydroprodukt zu erhalten. Die Acetylreste abzuspalten, gelang nicht ohne weitergehende Zersetzung. Dagegen bot sich ein Weg in der Reduktion des Indigo unter solchen Bedingungen, bei denen das dabei entstandene 1,4-Diketon, das Indigeweiß, sich zu einem Furanderivat anhydrisieren kann. Man konnte vermuten, daß eine solche Anhydroverbindung in dem bei saurer Reduktion entstehenden gelben Reduktionsprodukten zu suchen sei, das schon öfters beschrieben worden ist und von dem man nur weiß, daß es sich nicht zum Indigo zurückoxydieren läßt.

Eine solche vermeintlich überreduzierte Verbindung beschreibt Baeyer<sup>16)</sup> anlässlich seiner Versuche Indigo in Indol überzuführen. Er erhielt beim Behandeln von Indigo mit Zinn und Salzsäure ein gelbes zinnhaltiges Reduktionsprodukt, aus dem ihm wegen der leichten Oxydierbarkeit kein reines definierbares Produkt zu isolieren gelang. Dieses gelbe Reduktionsprodukt lieferte mit Zinkstaub angeteigt beim Erhitzen Indol.

Auch ich habe dieses gelbe Produkt zunächst untersucht. Ich konnte es in schönen Nadelchen, besonders gut beim Erwärmen mit stark salzsaurer alkoholischer Zinnchloridlösung erhalten. Eine einheitliche zinnfreie Verbindung daraus zu isolieren, machte aber sehr große Schwierigkeiten, da die Verbindung durch Schwefelwasserstoff nicht zinnfrei gemacht werden kann und sie sich bei der Zersetzung durch freies Alkali äußerst leicht oxydiert. Nach dem Verreiben mit starker Natronlauge ließ sich mit Äther eine Substanz ausziehen. Die hochschmelzende sehr schwer lösliche und jedenfalls nicht dem ursprünglichen Reduktionsprodukt entsprechende gelbe Substanz, die sich in sehr schlechter Ausbeute aus Äther ausschied, hat die Zusammensetzung von Anhydroindigeweiß, ist aber zweifellos erst durch weitere Umwandlung, Oxydation und vielleicht Polymerisation aus der ursprünglichen Verbindung hervorgegangen.

Eine andere Verbindung, ebenfalls von der Zusammensetzung eines Anhydroindigeweiß, die ich auch nur in sehr geringer Ausbeute erhalten konnte, wurde gewonnen durch Auskochen der Zinngerbung mit Alkohol unter Zusatz von Kaliumcarbonat unter Wasserstoffausschluß. Sie ist braungelb gefärbt, sehr empfindlich, besonders gegen Oxydation, gibt ein Monohydrochlorid und eine gelbe Monoacetylverbindung. Sie ist zwar monomolekular, stellt aber vermutlich ebenfalls nicht das ursprüngliche Reduktionsprodukt dar.

Da die Verbindung aus dem Zinndoppelsalze nur schwierig und unter großen Verlusten in Freiheit zu setzen war, versuchte ich andere Reduktionsmittel. Bei Reduktion mit Metallen wie Zink oder metallhaltigen Verbindungen wie Chromochlorid ergaben sich zunächst die gleichen Schwierigkeiten wie mit Zinn. Ich versuchte darauf die Reduktion mit Jodwasserstoff. Aber auch hier machte die Ge-

winnung des primären Reduktionsproduktes Schwierigkeiten, da das entstehende Hydrojodid sich an der Luft außerordentlich leicht oxydierte. So konnte zunächst nur das Oxydationsprodukt isoliert werden. Man erhielt ein sehr schön kristallisierendes braunrotes Hydrojodid, das jetzt auch bis auf den nicht ganz stimmenden Wasserstoffwert die Zusammensetzung eines Hydrojodids des Anhydroindigeweiß hat. Die Molekulargewichtsbestimmung der Base zeigte aber, daß die Verbindung in bezug auf Anhydroindigeweiß dimolekular ist, daß also zwei Moleküle unter Wasserstoffaustritt zusammengetreten sind. Bei der Acetylierung erhält man ein rotes Acetyl derivat, indem auf jeden der zwei im Molekül enthaltenen Anhydroindigeweißreste ein Acetylrest kommt. Die Untersuchung der nach dem kostspieligen Jodwasserstoffverfahren erhaltenen Produkte habe ich nun abgebrochen, denn inzwischen ist es mir gelungen, in sehr einfacher Weise das primäre Reduktionsprodukt des Indigo in sehr billiger und einfacher Weise zu erhalten.

Wenn man Indigo in alkoholischer salzsaurer Suspension mit Eisenpulver behandelt, so geht der Farbstoff schon bei Anwendung eines kleinen Bruchteils der Metallmenge mit gelber Farbe in Lösung, deren man etwa bei Anwendung von Zink bedarf. Es scheidet sich alsbald ein bei Gegenwart von Salzsäure schwer lösliches Hydrochlorid einer Base aus, die vermutlich primär in allen den gelben in saurer Lösung entstehenden Reduktionsprodukten enthalten ist. Die Leichtigkeit der Reaktion fand ihre Aufklärung, als sich zeigte, daß auch schon Eisenchlorür für sich die Reduktion zu bewirken vermag, was um so auffälliger erscheint, als Indigeweiß durch dreiwertiges Eisen bei Gegenwart von Salzsäure zu Indigo oxydiert wird.

Die Analyse des zwar sehr empfindlichen aber doch in kristallisierter Form einige Zeit haltbaren Reduktionsproduktes zeigte, daß hier das Monohydrochlorid einer Base vorlag, die wir als ein hydriertes Anhydroindigeweiß bezeichnen können, in dem also nicht der Furan, sondern der Hydrofuranring enthalten ist. Durch schwache Oxydationsmittel wie Jod, Eisenchlorid oder den Sauerstoff der Luft wird die Verbindung dehydriert zu derjenigen mit größerem Molekül, die ich als aus dem Jodwasserstoffreduktionsprodukt erhalten beschrieb.

Daß nun durch Eisenchlorür in salzsaurer Lösung eine so weitgehende Hydrierung bewirkt sein sollte, hätte als sehr merkwürdig gelten können. Tatsächlich reduziert Eisenchlorür in alkoholischer Salzsäure auch nur bis zur Stufe des Indigeweiß, das weitere geschieht dann von selbst. Es ist merkwürdig, daß es bisher anscheinend noch niemand aufgefallen ist, daß Indigeweiß gegen Säure unbeständig ist. Wenn man Indigeweiß in warme alkoholische Säure einträgt, so färbt sich die Verbindung auch bei Ausschluß von Luft blau. Es tritt eine Disproportionierung ein unter gleichzeitiger Bildung von Indigblau und dem hydrierten Anhydroindigeweiß.

Wir haben hier wieder einen Beleg für die große Bildungstendenz des Indigo. Es liegt nahe, Indigeweiß, das erste Hydrierungsprodukt des Indigo, mit Dehydroindigo, dem ersten Dehydrierungsprodukt, zu vergleichen. Dehydroindigo disproportioniert sich beim Erwärmen mit Wasser unter Bildung von Indigo und Isatin, indem also die Kohlenstoffverkettung gesprengt wird.

Die Disproportionierung des Indigeweiß kann nun in der Weise erfolgen, daß neben Indigo eine wasserstoffreiche Base entsteht. Ob die Wasserabspaltung gleichzeitig mit der Disproportionierung oder erst als deren Folge eintritt, konnte bisher nicht entschieden werden. Die Bildung von Diacetylanhydroindigeweiß scheint aber darauf hinzudeuten, daß nicht erst bei dem hydrierten Derivat der Ringschluß stattfindet. Bemerkenswert ist übrigens, daß die erwähnte Reaktion nur für Indigo gilt. Thioindigot wird unter den gleichen Bedingungen nur bis zu seinem Leukoderivat reduziert, aus dem sich der Farbstoff quantitativ zurückbildet. Das neue Reduktionsprodukt des Indigo wurde bisher außer als Chlorhydrat auch als Perchlorat und Acetyl-derivat charakterisiert. Die freie Base konnte bisher wegen ihrer Veränderlichkeit nicht analysenrein isoliert werden. Die Verbindung ist außerordentlich reaktionsfähig und veränderlich. Doch möchte ich über ihre Reaktionen, die ich zurzeit zusammen mit Herrn Siegert bearbeite, noch nichts aussagen. Ich hoffe, Ihnen bald ausführlicher darüber berichten zu können.

[A. 189.]

## Personal- und Hochschulnachrichten.

Die technologische Abteilung des Allgemeinen Chemischen Laboratoriums ist zum Technologisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen ausgebaut worden. Mit dessen Leitung ist Prof. Dr. A. Kötz beauftragt worden.

Die Deutsche Bunsengesellschaft verlieh die Bunsenmedaille Geh. Rat Prof. Dr. G. Tamman, Direktor des physikalisch-chemischen Universitätsinstituts in Göttingen.

Privatdozent Prof. Dr. J. Baerwald ist von der Technischen Hochschule Darmstadt ein Lehrauftrag für Relativitätstheorie und Prof. Dr. W. Moldenhauer für Grundzüge der Chemie erteilt worden.

Der Königsberger Privatdozent Dr. Fr. Lehmann hat den Ruf auf den Lehrstuhl der pharmazeutischen Chemie in Greifswald als Nachfolger Danckwerts und Prof. Dr. Skita, a. o. Prof. für organische Chemie an der Universität Freiburg i. Br., hat einen Ruf als Leiter der organischen Abteilung am Chemischen Laboratorium der Universität Kiel angenommen.

Gestorben sind: Dr. C. Deite, Forscher auf dem Gebiete der Seifenindustrie, im Alter von 83 Jahren am 4./9. — E. Sohn, Geschäftsführer des Stickstoff-Syndikats G. m. b. H., Berlin, am 19./9.

<sup>16)</sup> B. 1, 17 [1898].