

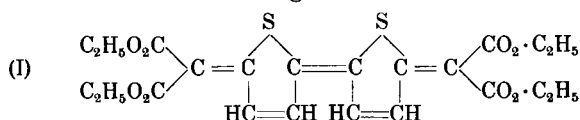
## Zur Konstitution des Indophenins.

Von GUSTAV HELLER.

Aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.

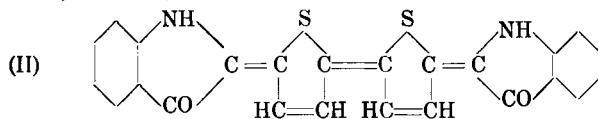
(Eingeg. 3./8. 1924.)

Vor einiger Zeit haben W. Schlenk und O. Blum<sup>1)</sup> wertvolle Beiträge für die Beurteilung der Konstitution des Indophenins geliefert dadurch, daß sie den analog zusammengesetzten Farbstoff aus Mesoxalsäureester und Thiophen, das Mesoxophenin (I) darstellten und seine Molekulargröße bestimmten. Es läßt sich



daraus ableiten, daß beim Indophenin eine Verdoppelung der einfachsten Formel anzunehmen ist.

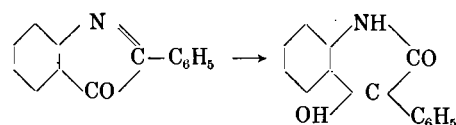
Ferner ließ sich durch die Prüfung der verschiedenen Methyl- und Dimethylthiophene feststellen, daß die beiden  $\alpha$ -ständigen Wasserstoffatome des Thiophens bei der Umsetzung mit Isatin austreten. Unter Berücksichtigung der Beobachtung von Thöl<sup>2)</sup>, daß aus Thiophen und konzentrierter Schwefelsäure sich  $\alpha\alpha$ -Dithienyl bildet, stellen sie folgendes Formelbild (II) für Indophenin auf:



Es wären demnach die  $\alpha$ -Stellen der beiden Isatinmoleküle an der Kondensation beteiligt, eine Vorstellung, welche zuerst von Liebermann und Krauß<sup>3)</sup> angenommen worden ist. Sie ist aber mit den vorhandenen Tatsachen nur schwer zu vereinen. Schon Baeyer und Lazarus<sup>4)</sup>, welche gleichzeitig mit dem Indophenin farblose Kondensationsprodukte des Isatins mit zwei Molekülen Kohlenwasserstoffen, Phenolen und tertiären Basen beschrieben haben, geben an: „da bei der Reduktion und bei zahlreichen anderen Veränderungen des Isatins immer nur das dem Benzolkern zunächst stehende Sauerstoffatom angegriffen wird, so ist es im höchsten Grunde wahrscheinlich, daß das Toluisatin durch Vertretung dieses Sauerstoffatoms durch zwei Toluolreste entstanden ist“. 1867 hatte Schiff bereits festgestellt, daß Isatin sich mit einem Molekül einer primären Base unter Wasseraustritt zusammenschließt, dagegen mit zwei Molekülen einer sekundären Base. Dazu kamen dann  $\beta$ -Isatoxim,  $\beta$ -Isatinphenylhydrazon und andere Derivate. Daß alle diese Kondensationsprodukte durch Austritt des am  $\beta$ -Kohlenstoff befindlichen Sauerstoffes entstehen, ist als sicher anzunehmen und wurde bewiesen durch die Identität des Isatoxims aus Isatin und Hydroxylamin mit der aus Oxindol und salpetriger Säure erhaltenen Verbindung, des Isatinphenylhydrazons mit der aus dem Hydrazon der o-Nitrobenzoylameisensäure erhältlichen Substanz, sowie durch Synthesen wie die des Indirubins aus Indoxyl und Isatin sowie des Isoindigotins aus Oxindol und Isatin; andererseits durch die Existenz von isomeren  $\alpha$ -Konden-

sationsprodukten des Isatins, welche nur auf einem Umwege, aber nie direkt aus Isatin erhalten werden, so das  $\alpha$ -Isatoxim,  $\alpha$ -Isatinanil und  $\alpha$ -Isatinphenylhydrazon.

Die Beziehungen der Indopheninfarbstoffe zum Isatin werden beleuchtet durch die Verhältnisse bei dem aus Isatin und Piperidin entstehenden Isatinblau von Schotten<sup>5)</sup>, welches allerdings insofern eine abweichende Konstitution besitzt, als auf zwei Isatinreste nur ein Piperidin vorhanden ist, welches aber die gleiche blaue Farbe zeigt. Nun hat Schotten gefunden, daß Isatin sich zunächst in normaler Weise mit zwei Molekülen der sekundären Base zu einem farblosen Kondensationsprodukt (Dipiperidylisatin) vereinigt, also die Reste am  $\beta$ -Kohlenstoffatom enthält, welches dann unter der Einwirkung von Essigsäureanhydrid oder bei Erhitzen im Vakuum in das Isatinblau übergeht. Es müßte also bei der Blaubildung eine Umlagerung des Isatinrestes mit Bindung am  $\alpha$ -Kohlenstoff eintreten, für die kein Beispiel bekannt zu sein scheint. Der umgekehrte Fall ist dagegen wiederholt bei ähnlich gebauten Substanzen beobachtet worden. Phenylindolon geht beim Kochen mit verdünnter Natronlauge in das bekannte 3-Phenyldioxindol über<sup>6)</sup>:

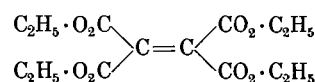


Ferner lagert sich nach Kalb der Indoxanthinsäureester mit Sodalösung in den Dioxindolcarbonsäureester um.

Der Grund, der Liebermann und Krauß zur Annahme der  $\alpha$ -Bindung bewogen hat, scheint demnach lediglich in der Ähnlichkeit der Nuancen mit dem Indigo zu bestehen, wie auch aus ihren Worten hervorgeht: „Wir erreichen durch diese Formulierung, daß die beiden Isatinreste in genau der gleichen Weise durch eine Doppelbindung verknüpft sind, wie im Indigo, nur daß diese Bindung nicht wie dort eine direkte ist, sondern hier den Weg über den Piperidinrest nimmt. Dadurch würde sich die Indigonatur dieser Farbstoffklasse recht gut erklären.“

Doch ist diese Ähnlichkeit eine mehr zufällige. Jedenfalls ist der Farbcharakter der basischen Reste ein dominierender, wie daraus hervorgeht, daß das Dibenzoylindophenin ebenfalls noch blau ist, während die N-acylierten Indigos in der Farbe aufgehellt sind; N-Diacetylindigo ist karminrot. Man kann demnach annehmen, daß der farbschwächere Charakter der Verkettung am  $\beta$ -Kohlenstoff gegenüber den tieferfarbigen  $\alpha$ -Derivaten von dem Einfluß der Basen überdeckt wird.

Man sieht sehr gut beim Mesoxophenin, daß der Farbcharakter durch die basischen Reste bedingt ist. Wäre die Ähnlichkeit mit Indigo im Sinne von Liebermann und Krauß maßgebend, so müßte der nach Ausschaltung des basischen Restes durch Zusammenschluß der beiden aliphatischen Gruppen entstehende Dicarbintetracarbonsäureester



ebenfalls blau sein; er ist aber farblos. Die Ursache der

<sup>1)</sup> A. 433, 95 [1923].

<sup>2)</sup> B. 27, 665 [1894]; Auwers u. Bredt, B. 27, 1744 [1894].

<sup>3)</sup> B. 40, 2500 [1907].

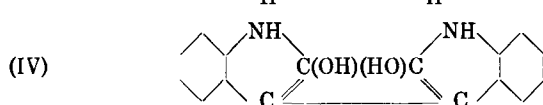
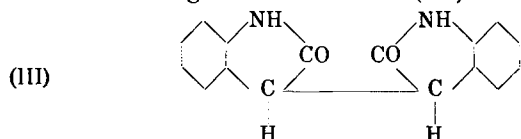
<sup>4)</sup> B. 18, 2637 [1885].

<sup>5)</sup> B. 24, 1369 [1891].

<sup>6)</sup> Kalb u. Beyer, B. 45, 2156 [1912].

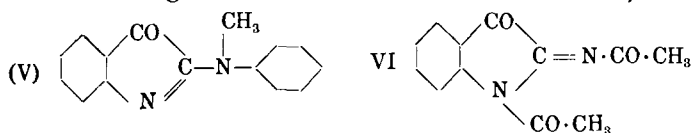
chromogenen Natur dieser Farbstoffe ist demnach in den chinoiden Doppelbindungen am Kohlenstoff zu suchen, wie sie im Dimethylfulven und Diphenylchinomethan vorliegen. Daß derartige Basen, wenn sie chromogenen Charakter annehmen, nach Blau hinneigen, zeigen die Untersuchungen von Emmert und von Dimroth bei Pyridinbasen, wenn auch dort die Farbigeit in anderer Funktion erscheint.

Auch die Tatsache, daß das Indophenin sich verküpen läßt, kann nicht zugunsten der  $\alpha$ -Stellung gedeutet werden, da auch Isoindigotin, wie mit cand. chem. R. Fuchs festgestellt wurde, durch Zinkstaub und Eisessig ziemlich leicht in die Leukoverbindung übergeht, welche kristallisiert erhalten wird und in alkalischer Lösung unter der Einwirkung des Luftsauerstoffs den Farbstoff langsam zurückbildet. Die Substanz ist kürzlich auch von Hansen<sup>7)</sup> dargestellt worden. Außer der von diesem angeführten Formel (III):



kommt auch das Symbol (IV) in Betracht, schon aus dem Grunde, weil sich neben dem primären Reduktionsprodukt ein anderes bildet, welches aus der Mutterlauge kristallisiert erhalten wird, ähnliche Eigenschaften zeigt, aber sich in alkalischer Lösung nicht mehr zum Farbstoff zurückoxydiert.

Ein positiver Beweis ist schließlich der, daß kein  $\beta$ -Isatinabkömmling<sup>8)</sup> die Indopheninreaktion gibt, wohl aber einige  $\alpha$ -Derivate. Beim  $\alpha$ -Isatoxim<sup>9)</sup> ist die Reaktion lebhaft, schwächer bei dessen Äthyläther. Auch Isatin-N-methylanilid<sup>10)</sup> (V) zeigt die Blaubildung, doch ist darauf weniger Gewicht zu legen, da die Substanz beim Erwärmen mit Säuren leicht gespalten wird. Ferner gibt das neuerdings von Reissert und Hessert<sup>11)</sup> be-



<sup>7)</sup> C. 1924, I, 2697.

<sup>8)</sup> Das von Neber und Keppler (B. 57, 782 [1924]) beschriebene n-Aminoisindigotin muß eine andere Konstitution besitzen, wie sich schon aus der gelben Farbe der Verbindung und dem Verhalten gegen Alkali ergibt. Das von Rupe und Stöcklin (Helv. Chim. Acta 7, 557 [1924]) dargestellte Isatin-phenylhydroxylamin ist nach den gegebenen Formeln als  $\alpha$ -Isatinderivat anzusehen, wofür auch die Bildung aus Isatinchlorid angeführt wird. Bezeichnet ist die Substanz aber als Isatin- $\beta$ -phenylhydroxylamin, was sie auch in Wirklichkeit ist. Der Beweis dafür liegt darin, daß die Verbindung mit Phenylhydrazin in gelbes Isatin- $\beta$ -phenylhydrazon übergeht und mit Hydroxylamin in das  $\beta$ -Oxim. (Irrtümlich ist die Angabe von  $\alpha$ -Oxim, wofür die Farblosigkeit der alkalischen Lösung angeführt wird. Tatsächlich lösen sich beide Oxime hellgelb in Alkali.)  $\alpha$ -Isatinderivate, wie Isatin-O-methyläther und Isatin- $\alpha$ -anil geben mit Hydroxylamin und Phenylhydrazin wieder  $\alpha$ -Derivate. Dem entspricht das Fehlen der Indopheninreaktion beim Isatin- $\beta$ -phenylhydroxylamin. Falls die Substanz auch aus Isatinchlorid entsteht, muß eine Wanderung des eintretenden Restes angenommen werden, wie sie in den oben angeführten, von Kalb aufgefundenen Fällen vorliegt.

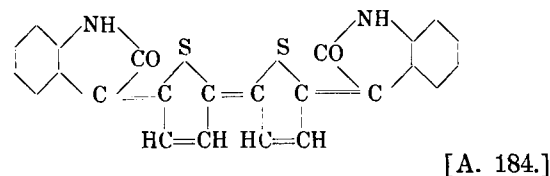
<sup>9)</sup> B. 49, 2774 [1916].

<sup>10)</sup> B. 44, 345 [1911].

<sup>11)</sup> B. 57, 970 [1924].

schriebene, als Diacetylisatol- $\alpha$ -imid bezeichnete Diacetyl- $\alpha$ -isatinimid, dem wohl nur die Formel (VI) zukommen kann, die Indopheninreaktion.

Als bester Ausdruck für die Formel des Indophenins ist daher folgendes Symbol anzusehen:



## Über die Ribansche Reaktion.

Von P. P. BUDNIKOFF und E. A. SCHILOW.

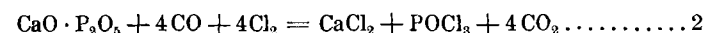
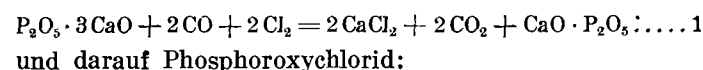
Mitteilung aus dem Laboratorium für anorganisch-chemische Technologie an dem Polytechnischen Institut zu Iwanowo-Wosnessensk (Rußland).

(Eingeg. 27. 7. 1924.)

### Literaturangaben.

Im Jahre 1882 zeigte Riban<sup>1)</sup>, daß bei Einwirkung eines äquimolekularen Gemenges von Kohlenoxyd und Chlor auf Calciumorthophosphat in Gegenwart von Tierkohle Phosphoroxychlorid entsteht.

Riban stellte fest, daß die Reaktion leicht bei 330–340°, und zwar in zwei Stufen verläuft. Zuerst bildet sich Calciummetaphosphat:



Diese Reaktion hat zweifellos ein praktisches Interesse, da sie gestattet, von den Naturphosphaten unmittelbar zu den Phosphorchloriden überzugehen, ohne elementaren Phosphor darzustellen. Dennoch wurde diese Reaktion scheinbar wenig studiert, soweit die Literaturangaben erkennen lassen.

Vor kurzem studierte E. I. Spitalski die Wirkung von Phosgen auf Calciumorthophosphat<sup>2)</sup>. Er wies auf das kleine Temperaturintervall hin, in welchem die Reaktion stattfindet (350–420°).

Da das Phosgen in Gegenwart von Tierkohle sich im Gleichgewicht mit dem äquimolekularen Gemenge von Kohlenoxyd und Chlor befindet, so ist es gleichgültig, ob von Phosgen oder von einem Gemenge von Kohlenoxyd und Chlor ausgegangen wird.

Daher sind die Verfahren von E. I. Spitalski und der von Riban vom Standpunkte der Gleichgewichtslehre identisch. Das ist insofern wichtig zu bemerken, als wir größtenteils Phosgen benutzten.

Unlängst waren zwei amerikanische Patente angemeldet und erteilt worden; eins auf Anwendung höherer Temperaturen<sup>3)</sup>, das andere auf Anwendung solcher Phosphate, welche am Ende der Reaktion ein flüssiges Produkt liefern<sup>4)</sup>.

Damit sind sämtliche Literaturangaben über die Reaktion von Riban allem Anschein nach erschöpft<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> C. r. 95, 1160.

<sup>2)</sup> Mitteilungen über wissenschaftlich-technische Arbeiten in der Republik I, 12 [1920] (russisch).

<sup>3)</sup> A. P. 1424193. C. 1922, IV, 875.

<sup>4)</sup> A. P. 1462732. C. 1923, IV, 821.

<sup>5)</sup> Über die Einwirkung von Phosgen auf verschiedene Phosphate s. noch: Barlotet Chauvenet, C. r. 157, 1158 [1913].