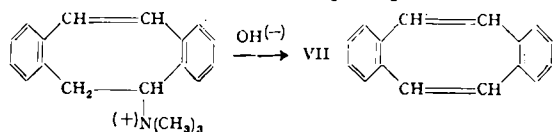


Das Brommethylat von VI schließlich liefert nur unter den Bedingungen des Hofmannschen Abbaus das Dibenzo-cyclooctatetraen VII, das bereits von Fieser⁷⁾ auf anderem Wege dargestellt wurde:



Den hier aufgeführten Reagenzien (Phenyl-Anion des Phenyl-lithiums, Alkoholat-Anion bei der Stevensschen Umlagerung und Hydroxyl-Anion bei der Sommelettschen Umlagerung und beim Hofmannschen Abbau) gemeinsam ist ihr protonen-einfangendes Verhalten. Auch beim Hofmannschen Abbau werden intermediär Ylide gebildet, sofern nur diese entstehen können. Sind aber im Ammoniumsalz bewegliche Protonen am nicht dem Stickstoff benachbarten Kohlenstoff verfügbar, so werden diese vom Hydroxyl-Ion abgespalten, während das Phenyl-Anion regelmäßig die Ylid-Bildung bevorzugt.

H. BESTIAN, Frankfurt-Höchst: Ringöffnungsreaktionen des Äthylen-imins⁸⁾.

H. MEERWEIN, Marburg-L.: Neue Reaktionen aromatischer Diazo-Verbindungen. [VB 180]

GDCh-Ortsgruppe Frankfurt/M.

am 7. März 1950

R. PUMMERER, Erlangen: Studien zum Feinbau der Indigomolekel. Über N,N-Äthylen-indigofarbstoffe und die Absorption der Indigosalze mit Säuren.

Die in die Farbenchemie eingedrungenen Gedanken: geladene Einzelatome, gemeinsame Elektronenwolke ebener konjugierter Systeme und „Zwischenzustand“ als Farursachen haben auch eine neue Diskussion über den Feinbau der Indigomolekel hervorgerufen. Schon 1916 hat Claasz eine doppelt o-chinoide Betainformel des Indigo aufgestellt, die 1932 R. Kuhn in eine Quadrupol-trans-formel (I) umformte, die den Lösungszustand der blauen Indigo-Lösungen in Dipollösungsmitteln wiedergeben sollte, während die roten Lösungen in Paraffinöl wie der Indigo-Dampf der Diketon-Formel entsprechen könnten. Vortr. hat 1936 mit H. Fiesselmann und O. Müller Indigofarbstoffe mit erzwungener cis-Stellung dargestellt, um diese Probleme zu klären¹⁾. Durch Anlagerung von Styrol, Anethol, Isosafrol und Safrol an Dehydroindigo entstanden in einer Art Diensynthese der Styrolindigo und seine Analogen, die das selbe Farbenspiel zeigen, aber leichter löslich sind. Hier konnte das gleiche Molegewicht des Farbstoffs in den roten und blauen Lösungen nachgewiesen werden (P. u. F., Scheibe) und letzterer Autor konnte auch durch die Verfolgung der Absorption des Anetholindigo in Lösungsmittelgemischen verschiedener prozentischer Zusammensetzung aus feuchtem Methanol und Tetrachlorkohlenstoff das Vorhandensein zweier tautomerer Formen ausschließen. Die Absorptionsspektren der Styrolindigofarbstoffe sind denen des Indigo analog (Scheibe²⁾). Es bleibt die Erklärung, daß die Solvatation die Lage des Zwischenzustands beeinflusst. Arndt und Eistert haben noch eine andere Betainformel des Indigo aufgestellt³⁾, bei der die mittlere Doppelbindung fehlt und ein Onium-Stickstoff mit dem Carbonyl des anderen Kerns in Betainbeziehung tritt unter Ausbildung zweier konjugierter Doppelbindungen (vgl. Bromhydrat-Formel III). In dieser Auffassung sehen die Autoren eine Erklärung für das Fehlen von cis-trans-Isomerie bei Indigofarbstoffen. Dillthey⁴⁾ sieht die Farursache in der Polarisierung der einen (rot) oder beider (blau) Carbonyl-Gruppen durch die o-ständige Imino-Gruppe (vgl. Bromhydrat-Formel IV). Bei einer derartigen Auxochromwirkung der NH-Gruppen sollte durch Anlagerung von Säuren daselbst eine Farbaufhellung eintreten, während bei Zugehörigkeit dieser Gruppen zum Chromogen wie bei den Betainformeln keine Änderung oder eher Farbvertiefung zu erwarten war.

Vortr. hat zum Vergleich mit dem grünen N,N-Dimethylindigo auch die Stammsubstanz des Styrolindigo, den N,N-Äthylenindigo gemeinsam mit E. Stieglitz dargestellt⁵⁾ durch Anlagerung von Acrylsäureester an Dehydroindigo, Verseifung und Decarboxylierung. N,N-Äthylenindigo ist ein blauvioletter, indigo-ähnlicher, aber merkwürdigerweise in h. Lösung ziemlich luftempfindlicher Farbstoff. Mit F. Reuss wurde analog mittels Propiolsäureester der N,N-Vinylindigo⁶⁾ gewonnen, der ebenfalls blauviolett, aber luftbeständig ist und an der Vinylendoppelbindung mit Salpetersäure zum gelben Oxalylindigo Friedländers oxydiert werden kann.

Der Grundgedanke der Arbeit des Vortr. mit Gg. Schrott war der, die von Binz und Kufferath 1903 dargestellten Säuresalze des Indigo⁷⁾ analytisch und optisch genauer zu untersuchen, weil diese bestimmt polar gebaut sein müssen. Die überraschende Übereinstimmung der Absorptionsspektren dieser Salze und ihrer Analogen mit dem des Indigo, des N,N-Dimethyl- und N,N-Äthylenindigo beweist schlagend die analoge Struktur der Farbstoffe und ihrer Säuresalze. Die Absorptionskurven

¹⁾ L. Fieser u. M. M. Pechet, J. Amer. chem. Soc. 68, 2577 [1946].

²⁾ Vgl. Liebigs Ann. Chem. 566, 210 [1950].

³⁾ Diese Ztschr. 49, 327 [1936]; Liebigs Ann. Chem. 544, 206 [1940].

⁴⁾ G. Scheibe, H. Dörfling u. J. Aßmann, Liebigs Ann. Chem. 544, 240 [1940].

⁵⁾ Eistert, Tautomerie u. Mesomerie, S. 189; Ferd. Eicke Verlag, Stuttgart 1938.

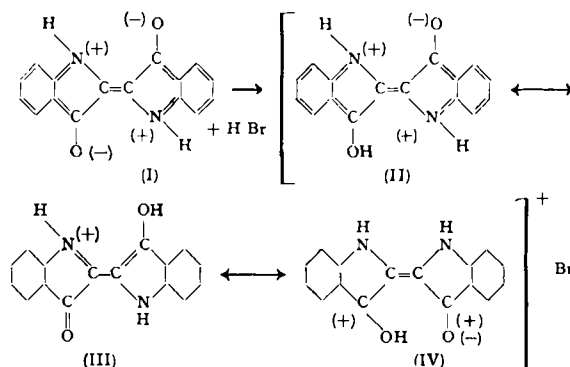
⁶⁾ W. Dillthey, diese Ztschr. 64, 47 [1941].

⁷⁾ R. Pummerer u. E. Stieglitz, Ber. dtsch. chem. Ges. 75, 1072 [1942].

⁸⁾ R. Pummerer u. F. Reuß, ebenda 80, 242 [1947].

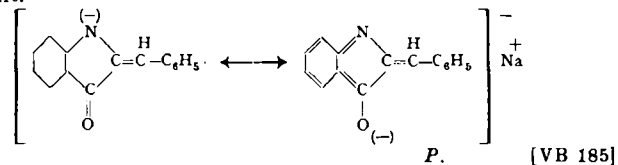
⁹⁾ A. Binz u. A. Kufferath, Liebigs Ann. Chem. 325, 196 [1903].

sind fast kongruent, nur in den Salzen jeweils um 6 mμ nach längeren Wellen verschoben. Dimethylindigo und Äthylenindigo geben zum Unterschied von Indigo ein Diperchlorat, binden aber auch nur 1 Mol Halogenwasserstoff. Das analysenrein erhaltene Disulfat des Indigo zeigt dasselbe Maximum, aber geringere Extinktion als die anderen Salze. Auch der log ε des Bromhydrats sinkt auf unter 4, wenn man nicht Lösungen von $\frac{1}{30}$ bis $\frac{1}{40000}$ Molarität, sondern konzentriertere von $\frac{1}{7000}$ mißt. Die genannten Diperchlorate haben dieselbe hohe Extinktion wie die Indigofarbstoffe. Bei den Salzen gibt es keine roten, nur rein blaue Lösungen, bzw. grüne beim Dimethylindigo. Sie sind leichter löslich als die blauen Indigofarbstoffe. Ihre Formulierung wird diskutiert, die Anlagerung der Säure kann so vor sich gehen, daß die Elektronenverteilung gleich bleibt, am Carbonyl ein Proton angelagert wird und die positive Ladung zum Oxy-carbeniumion (IV) oder einem der möglichen Imonium-kationen (II, III) gehört:



Zwischen diesen möglichen Grenzformen kann Mesomerie bestehen, ohne daß die Reaktionen dieser Grenzformen realisierbar zu sein brauchen. Eigentlich chinoide Eigenschaften ließen sich nicht feststellen, so mißlang die Anlagerung von Benzolsulfinsäure, allerdings läßt Dimethylindigo-Bromhydrat beim Lagern einen Teil des Halogens in den Kern wandern, auch ist Indigo in konzentrierter Schwefelsäure nach einem alten Patent von Bayer leichter bromierbar als in indifferenten Lösungsmitteln.

Auch blaue Lösungen einkerniger Isatin- bzw. Indoxyl-Derivate wurden optisch untersucht, so Benzalindoxyl in 6% Natrium-butylat-Lösung, ebenso Phenylgloxalindoxyl, ein Indigo mit nur einer NH-Gruppe, ferner Isatin-2-anil. Diese blauen Lösungen haben das Maximum um 4 mμ längerwellig – bei 610 – als die obigen Säuresalze, ihr log ε liegt bei 3,7–3,9 ähnlich wie bei den konzentrierteren Lösungen von Indigo-bromhydrat oder denen des Disulfats, sonst sind die Kurven außerordentlich ähnlich. Die Vermutung von J. v. Braun⁸⁾ und von van Alphen⁹⁾, daß hier chinoide Zustände vorliegen, wird dadurch wahrscheinlicher. Auch da besteht die Möglichkeit der Mesomerie zwischen chinoider Form und einem benzoiden Salz mit negativer Ladung am Ringstickstoff, der das σ-ständige Carbonyl polarisieren kann. Die Kurve des Isatin-2-anils ist wesentlich flacher als die des Benzalanils, ganz aus dem Rahmen fällt die schwächere und kürzerwellige Absorption des Isatin-2-methylanilids, dem die typische Doppelbindung in der 2-Stellung fehlt.

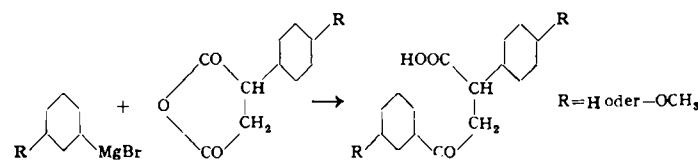


Chemisches Colloquium Universität Erlangen

am 17. Januar 1950

H. FIESSLMANN, Erlangen: Zur Darstellung substituierter α-Tetralone (nach Arbeiten mit H. Haber, K. H. Kahrs, E. Todt und E. Tolksdorf).

Arylstudierte α-Tetralone besitzen Interesse zum Aufbau synthetischer Östrogene vom Typ der Salzerschen Dihydronaphthaline¹⁾. Ein neuer Weg zur Darstellung substituierter α-Tetralone geht aus von aryl-substituierten Bernsteinsäuren. Durch Umsatz ihrer Anhydride mit Phenyl- bzw. m-Methoxy-phenylmagnesiumbromid werden α-Aryl-β-Aroyl-propionsäuren gewonnen, die durch Clemmensen-Reduktion und Ringschluß in die subst. α-Tetralone übergeführt werden können.



Da auch die Einführung hydroaromatischer Substituenten von Interesse ist, wurde die Synthese von Cyclohexyl- und p-Methoxycyclohexylbernsteinsäure durchgeführt. Als beste Methode zur Darstellung dieser Säuren erwies sich die Stobbe-Kondensation in der von

¹⁾ J. v. Braun u. G. Kirschbaum, Ber. dtsch. chem. Ges. 46, 3041 [1913], bes. Fußnote ⁸⁾.

²⁾ J. van Alphen, Rec. Trav. chim. Pays-Bas. 60, 138 [1941].

³⁾ Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 274, 39 [1942].