

### 325. Adolf Baeyer: Untersuchungen über die Gruppe des Indigblaus.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissensch. in München.]  
(Eingegangen am 4. Juli.)

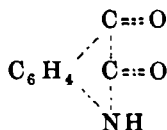
#### I. Isatin.

##### Hydroisatin.

Die gelbrothe Lösung von Isatin in Eisessig wird schon in der Kälte durch Zinkstaub schnell entfärbt. Die ursprüngliche Farbe tritt aber beim Stehen der filtrirten Lösung an der Luft, schneller beim Kochen wieder ein. Ein gleiches Verhalten zeigt eine alkoholische, mit Eisessig oder wenig Salzsäure versetzte Lösung. Ebenso wird auch die hellgelbe Lösung des Acetylisatins in Eisessig durch Zinkstaub entfärbt, Wasser fällt daraus eine weisse Substanz, die an der Luft schnell in Acetylisatin zurückverwandelt wird. Kocht man andererseits eine mit wenig Salzsäure versetzte, wässrige Lösung von Isatin mit Zinkstaub, so tritt nach kurzer Zeit eine dauernde Entfärbung ein und Aether extrahirt daraus Dioxindol in reinem Zustande. Da die Ausbeute nahezu quantitativ ist, eignet sich diese Methode zur Darstellung des Dioxindols, nur ist dabei zu beachten, dass alles Isatin gelöst sein muss, weil sich sonst Isatyd bildet. Zur Darstellung des letzteren empfiehlt es sich, Isatin mit wenig Eisessig unter Zusatz von Zinkstaub einige Zeit zu kochen, bis die Farbe des Isatins verschwunden ist.

Es geht aus diesen Beobachtungen hervor, dass das Dioxindol nicht, wie man bisher geglaubt hat, das erste Reductionsprodukt des Isatins ist, sondern dass diese Stelle dem Hydroisatin zukommt. Ob die Bildung des Dioxindols indessen durch die des Hydroisatins hindurchgeht, ist zweifelhaft, weil die mit Zinkstaub versetzte und entfärbte Lösung beim Kochen sich wieder vorübergehend gelb färbt.

Sucht man die Entstehung des Hydroisatins nach der Kekulé'schen Formel zu erklären, so stösst man auf bedeutende Schwierigkeiten. Die Formel

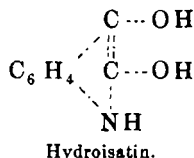
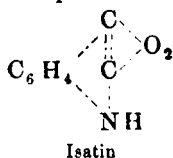


gestattet nach der üblichen Betrachtungsweise nur an zwei Stellen eine Reduction: entweder an dem ersten oder am zweiten  $\text{C}::\text{O}$  vom Benzol aus gerechnet. Die Reduction des ersten  $\text{C}::\text{O}$  ist ausgeschlossen, weil die entsprechende Substanz das Dioxindol ist; die des zweiten würde eine an der entsprechenden Stelle dem Aldehyd-ammoniak analog constituirte Substanz erzeugen. Diese Annahme ist

im höchsten Grade unwahrscheinlich, weil die Rückbildung des Isatins beim Kochen der Lösung dem Uebergange von Aldehydammoniak in Acetamid entsprechen würde.

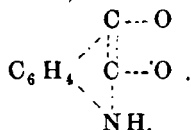
Eine Sprengung der Kette würde nur unter Bildung einer Aldehyd- und einer Amidogruppe denkbar sein, welche aber nach den bekannten Thatsachen sofort zu einer weiteren Condensation Veranlassung geben müssten.

Sehr leicht ist dagegen die Bildung des Hydroisatins nach meiner Formel zu erklären, da diese dem Uebergange des Chinons in das Hydrochinon entsprechen würde:



Nach dieser letzteren Annahme würde die Bildung des Dioxindols entweder auf Wasseraddition zum Hydroisatin, oder auf Rückbildung des Hydroisatins zu Isatin und Lösung der doppelten Bindung der Kohlenstoffatome durch Umwandlung der CO-gruppe in C(OH)H beruhen.

Da übrigens das Isatinchlorid, welches nur ein Sauerstoffatom enthält, ebenso gefärbt und ebenso leicht angreifbar ist wie das Isatin, so kann man sich ebenso gut denken, dass die beiden Sauerstoffatome nicht mit einander verbunden sind, sondern dass sie einwerthig auftreten:



Die von anderer Seite für eine Verdoppelung der Formel des Isatins beigebrachten Gründe kann ich nicht für stichhaltig erklären.

#### Indophenin.

Die active Natur des Isatinsauerstoffs zeigt sich nicht nur in dem bekannten Verhalten gegen Basen, sondern tritt auch in bemerkenswerther Weise Phenolen, tertiären Basen und Kohlenwasserstoffen gegenüber hervor. Erwärmt man z. B. ein Gemisch von Isatin und Phenol gelinde mit conc. Salzsäure, so verschwindet die Farbe des Isatins; auf Wasserzusatz scheidet sich eine weisse Substanz ab, welche sich wie ein complicirtes Phenol verhält. In alkalischer Lösung mit Ferricyankalium behandelt, entsteht eine Substanz, deren alkalische Lösung violett gefärbt ist und das Spectrum des Phenolphthaleins zeigt. Das Studium der Verbindungen des Isatins mit Phenolen und tertiären Basen ist noch nicht beendet.

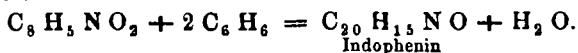
Ebenso wie die Aldehyde sich mit den Phenolen schon durch Salzsäure, mit den Kohlenwasserstoffen dagegen nur durch concentrirte Schwefelsäure condensiren lassen, so findet auch die Vereinigung des Isatins mit Kohlenwasserstoffen nur bei Gegenwart dieser letzteren Säure statt.

Bringt man Benzol, Toluol, Xylol, Naphtalin u. s. w. mit Isatin und conc. Schwefelsäure zusammen, so tritt eine Condensation ein. Höchst auffallender Weise besitzt ein einziges dieser Produkte, die Benzolverbindung, von allen andern abweichende Eigenschaften. Es ist nämlich intensiv dunkelblau gefärbt, während bei Anwendung der anderen Kohlenwasserstoffe keine bei derartigen Condensationsvorgängen auffallende Farbe auftritt. Die Empfindlichkeit dieser Reaction ist so gross, dass dieselbe ebenso zum Nachweis geringer Mengen von Isatin wie von Benzol benutzt werden kann.  $\frac{1}{10}$  mg Isatin, in der Kälte mit Schwefelsäure und Benzol behandelt, giebt eine intensiv dunkelblaue Flüssigkeit; beim Erwärmen tritt schon bei Anwendung von  $\frac{1}{1000}$  mg eine deutlich grünblaue Färbung ein.

Isatin wird in der dreissigfachen Menge conc. Schwefelsäure gelöst und mit reinem Benzol geschüttelt, bis die Farbe rein blau geworden ist. Die Masse wird hierauf in Wasser gegossen, sofort filtrirt und der Niederschlag erst mit heisser, sehr verdünnter Natronlauge und dann der Reihe nach mit Wasser, Eisessig, Alkohol und Aether ausgekocht. Die so dargestellte, bei  $120^{\circ}$  getrocknete Substanz gab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{20}H_{15}NO$	Gefunden
C	84.21	83.8
H	5.26	5.7.

Aus diesen Zahlen, verglichen mit den Resultaten der unten mitgetheilten Analyse des Bromsubstitutionsproduktes, ergibt sich für die Substanz, welche mit dem Namen Indophenin bezeichnet werden soll, die Formel  $C_{20}H_{15}NO$  oder ein Multiplum davon. Ein Molekül Isatin verbindet sich mit zwei Molekülen Benzol unter Austritt von einem Molekül Wasser:



Das nach der angegebenen Weise dargestellte Indophenin stellt ein blaues, dem Indigblau vollständig gleichendes Pulver dar, welches auch beim Reiben Kupferglanz zeigt. In Wasser und in Kohlenwasserstoffen ist es unlöslich, in Alkohol, Aether und Chloroform sehr schwer, in Eisessig schwer löslich mit intensiv blauer Farbe; mit derselben Farbe ist es leicht löslich in conc. Schwefelsäure und wird beim Erhitzen auf  $100^{\circ}$  damit nicht verändert. Wasser und Alkohol scheiden es aus dieser Lösung in blauen Flocken ab. In Phenol ist es leicht löslich und kann daraus auf Zusatz von Alkohol in kleinen Nadeln

krystallisirt erhalten werden. Beim Erhitzen verkohlt es ohne zu sublimiren. Es löst sich unverändert in kalter, conc. Salpetersäure, wird aber beim Erwärmen zersetzt. Die gelbbraune Lösung giebt mit Wasser schmutziggelbe Flocken.

Reductionsmittel, wie Zinkstaub und Eisessig, Zinn und Salzsäure, alkoholische Kalilösung und Zinkstaub lösen die Substanz zu farblosen Flüssigkeiten auf, aus denen sich bei Luftzutritt der Farbstoff unverändert wieder abscheidet. Eine über die Küpenbildung hinausgehende Reduction wurde nicht beobachtet und es ist das Indophenin daher in dieser Beziehung viel beständiger als das Indigblau.

Was die Bildung des Indophenins betrifft, so ist dieselbe ein neuer Beweis für die Aehnlichkeit des Isatins mit dem Phenanthrenchinon, da Laubenheimer <sup>1)</sup> schon 1875 gezeigt hat, dass dieser Körper, mit conc. Schwefelsäure und Kohlenwasserstoffen behandelt, ähnliche blaugefärbte Substanzen liefert.

#### Bromindophenin.

Zur genaueren Feststellung des Verhältnisses, in welchem das Benzol sich mit dem Isatin verbindet, wurde ein Bromsubstitutionsprodukt des Indophenins dargestellt. Da Brombenzol, mit Isatin und conc. Schwefelsäure zusammengebracht, keine blaue Färbung erzeugt, wurde Bromisatin in Anwendung genommen, welches sich Benzol gegenüber genau wie Isatin verhält. Die Darstellung und die Eigenschaften dieser Substanz sind genau ebenso wie bei der nicht gebromten. Die Analyse ergab:

	Berechnet für $C_{20}H_{14}NOBr$	Gefunden
C	65.97	65.63
H	3.84	3.67
Br	21.97	21.66,

wodurch die oben angegebene Bildungsgleichung des Indophenins vollständig bestätigt wird.

#### Nitroisatin.

Nitroisatin, welches bisher noch nicht dargestellt wurde, kann leicht auf folgende Weise erhalten werden:

1 Th. Isatin (in nicht zu grossen Mengen) wird in 10 Th. conc. Schwefelsäure gelöst, die Lösung in einer Kältemischung abgekühlt und langsam mit der berechneten Menge feingeriebenem Salpeter versetzt; nach einigem Stehen wird die Flüssigkeit auf Eis gegossen, wobei sich das Nitroisatin in gelben, krystallinischen Körnern abscheidet. Zur Reinigung wird es aus Alkohol umkrystallisirt, aus dem es sich in kleinen, rosettenartig gruppirten Nadeln abscheidet.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 224.

Die Formel  $C_8H_4NO_2(NO_2)$  verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	50.00	50.15
H	2.08	2.38
N	14.59	14.47.

Für sich erhitzt, schmilzt der Körper bei 226—230°, bei höherer Temperatur zersetzt er sich. In Wasser ist die Verbindung schwer löslich, in Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln leichter und verhält sich in dieser Beziehung wie das Isatin, krystallisirt jedoch nicht so schön.

In Kali löst sie sich mit rothgelber Farbe, welche beim Erwärmen nicht heller wird. Beim Stehen scheidet sich das Kalisalz ab. Mit Zinn und Salzsäure behandelt, entsteht ein farblos krystallisirendes Salz.

## II. Oxindol und Indol.

### Nitrooxindol.

Das Oxindol kann nach derselben Methode nitriert werden wie das Isatin. 1 Th. Oxindol wird in 10 Th. conc. Schwefelsäure gelöst und die berechnete Menge fein zerriebenen Salpeters in kleinen Portionen der im Kältegemisch abgekühlten Flüssigkeit hinzugefügt, giesst man darauf die Flüssigkeit auf Eis, so scheidet sich ein gelber, krystallinischer Niederschlag aus, der durch Umkrystallisiren aus Wasser in Form von gelben Nadeln oder körnigen Krystallen erhalten wird. Die Formel  $C_8H_6NO_2NO$  verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	53.93	53.69
H	3.37	3.58
N	15.73	15.68.

Der Schmelzpunkt ist nicht genau zu bestimmen, die Substanz fängt bei 175° an sich zu zersetzen unter Bildung eines farblosen Sublimats. Das Nitrooxindol ist in Alkohol und ähnlichen Lösungsmitteln in der Wärme ziemlich leicht löslich und scheidet sich daraus beim Erkalten in hellgelben Nadeln ab. In Alkalien löst sich dasselbe mit rothgelber Farbe.

### Retinindol.

Vor Kurzem habe ich eine Substanz beschrieben (d. Ber. XII, 459), welche durch Reduction des Chloroxindolchlorids mittelst Jodwasserstoffsäure entsteht, und die wegen ihrer harzigen Eigenschaften einerseits und ihrer Beziehungen zum Indol andererseits den Namen Retinindol erhalten hat. Zur Darstellung wurde Oxindolchlorid, in Eisessig gelöst, mit einem grossen Ueberschuss einer conc. Lösung von Jodwasserstoffgas in Eisessig versetzt. Die Lösung, welche sich unter schwacher Erwärmung schnell dunkelbraun färbt, wird nach einigem Stehen mit schwefliger Säure versetzt, von einigen gelben Flocken abfiltrirt und

durch Natronlauge gefällt. Das so erhaltene, gelblichweisse Retinindol wurde nach sorgfältigem Auswaschen bei  $50^{\circ}$  getrocknet und analysirt. Gefunden wurde für C 71.9, 71.9, H 6.62, 6.32, 6.11, N 10.37. Die Zusammensetzung schwankt also zwischen  $C_8H_8NO$  und  $C_8H_9NO$ , ersteres verlangt C 71.64, H 5.95, N 10.45, letzteres C 71.11, H 6.66, N 10.36. Es ergibt sich also hieraus, dass bei der Bildung des Retinindols, ähnlich wie bei der des Pyrrolroths, Sauerstoff aufgenommen wird. Näheren Aufschluss über die Natur dieses offenbar ziemlich complicirten Condensationsproductes konnte man nicht erhalten, da ausser der am angeführten Orte schon beschriebenen Bildung von Indol keine greifbaren Umsetzungsprodukte aufgefunden werden konnten. So gelang es z. B. auch nicht, den Sauerstoff durch Jodwasserstoffsäure herauszunehmen, da es beim Erhitzen damit in ein braunes Harz verwandelt wurde.

#### Acetylindol.

Um die Existenz der Imidogruppe im Indol nachzuweisen, wurde die Acetylverbindung dargestellt. Nach vierstündigem Erhitzen von Indol mit Essigsäureanhydrid auf  $180-200^{\circ}$  wird eine braune Flüssigkeit erhalten, die nach Verjagen des Essigsäureanhydrids auf Zusatz von Benzol Krystalle liefert. Die mit Benzol gewaschenen Krystalle wurden aus Wasser umkrystallisirt, woraus sie sich in langen, farblosen Nadeln abscheiden. Bei  $120^{\circ}$  getrocknet, gab die Substanz folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_8H_6N C_2H_3O$	Gefunden
C	75.47	75.27
H	5.66	5.74.

Das Acetylindol schmilzt bei  $182-83^{\circ}$  und sublimirt unzersetzt in vierseitigen, durch die Basis abgestumpften Pyramiden. Aus der Benzolmutterlauge scheiden sich Krystalle einer andern Substanz aus, die ungefähr bei  $146^{\circ}$  schmilzt. Es scheint daher, dass die Einwirkung des Essigsäureanhydrids auch noch in einem anderen Sinne stattfinden kann. — Zum Schlusse mögen die noch nicht publicirten Analysen der Pikrinsäureverbindung folgen.

#### Pikrinsaures Indol.

Diese schon in diesen Berichten<sup>1)</sup> beschriebene Verbindung ist aus 1 Molekül Pikrinsäure und 1 Molekül Indol zusammengesetzt.

	Berechnet	Gefunden
C	48.55	48.41
H	2.89	2.99.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1263.

### III. Substitutionsprodukte des Indigblaus.

Die Darstellung von Substitutionsprodukten des Indigblaus war bisher wegen der Unbeständigkeit dieses Farbstoffes nicht möglich. Auf synthetischem Wege gelingt dieselbe dagegen mit Leichtigkeit und sogar noch glatter, als die der nicht substituirten Substanz.

#### Bromisatinchlorid.

Monobromisatin wird mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid und der doppelten Menge Benzol bis zur vollständigen Lösung gekocht. Nach der Beendigung der Einwirkung, welche langsamer von statten geht als beim Isatin, erstarrt die Flüssigkeit beim Erkalten zu einem Krystallbrei, der zur Befreiung von der Mutterlauge auf poröse Thonplatten gestrichen und nach dem Trocknen im Vacuum über Kali und Schwefelsäure mit Ligroin gewaschen wurde.

Die Substanz gab einen Brom- und Chlorgehalt von 47.5 pCt., berechnet für die Formel  $C_8H_3 \cdot NOBrCl$  47.7. Das Bromisatinchlorid bildet rothbraune, glänzende Nadelchen, welche mit rothbrauner Farbe in heissem Benzol, Alkohol, Aether und Chloroform leicht löslich sind, in Ligroin sehr schwer löslich. Die Substanz lässt sich in kleinen Mengen aus Benzol umkrystallisiren.

#### Bromindigo.

Bromisatin wird mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid und der acht- bis zehnfachen Menge Phosphoroxychlorid gekocht, bis alles zu einer braunrothen Flüssigkeit gelöst ist. Nach dem Erkalten wird dieselbe in eine überschüssige 5 bis 10 pCt. Lösung von Jodwasserstoffgas Eisessig gegossen und mit wässriger schwefliger Säure und Wasser versetzt. Hierbei scheiden sich blaue Flocken in grosser Menge aus, die aus Bromindigo mit wechselnden Mengen Brompurpurin bestehen. Die Ausbeute betrug in einem Falle 83 pCt. der theoretischen Menge. Zur Analyse wurde das rohe Produkt durch Auskochen mit Alkohol und Aether von dem beigemengten Brompurpurin befreit. Die Formel  $C_{16}H_8Br_2N_2O_2$  verlangt

	Berechnet	Gefunden
C	45.71	45.35
H	1.90	2.11
Br	38.09	37.98.

Der Bromindigo ist in Alkohol, Aether, Eisessig und Chloroform fast unlöslich, in conc. Schwefelsäure leicht löslich mit grüner Farbe, die beim Erwärmen unter Bildung einer Sulfosäure in ein reines Blau umschlägt. Bromindigo giebt unter denselben Umständen eine Küpe wie Indigo. Er kann krystallisirt erhalten werden und zwar in kleinen, compacten schwarzen Nadelchen beim Stehen auf der Luft einer mit Zinkstaub und Eisessig dargestellten Küpe, oder beim

Versetzen einer Lösung in heissem Phenol mit wenig Alkohol. Das optische Verhalten der Lösung gleicht vollständig dem des reinen Indigos. Beim Erhitzen sublimirt Bromindigo unter Bildung purpurfarbener Dämpfe, wobei indessen der grösste Theil verkohlt. § Bromindigopurpurin<sup>1)</sup> bildet sich bei der Darstellung des Bromindigos meist nur in sehr geringer Menge; es kann aus der alkoholisch-ätherischen Lösung in dunkeln Nadeln krystallisirt erhalten werden, welche sich in optischer und chemischer Beziehung ganz wie das Purpurin verhalten.

#### Nitroindigo.

Nitroisatin wird mit der acht- bis zehnfachen Menge Phosphoroxchlorid übergossen und die Flüssigkeit unter allmähligem Zusatz von Phosphorpentachlorid gekocht, bis alles in Lösung übergegangen ist.

Die hellgelbbraune Flüssigkeit wird darauf in einer Kältemischung stark abgekühlt und mit einer 30 pCt. Auflösung von Jodwasserstoffgas in Eisessig (ein Mol. JH auf ein Mol. Nitroisatin) versetzt, hierauf mit dem 5fachen Volumen kalten Eisessigs verdünnt und endlich in ein Gemisch von verdünnter schwefliger Säure und Eis gegossen. Der Nitroindigo scheidet sich hierbei in Form eines rothvioletten Niederschlags ab. Die Ausbeute entspricht der Menge des zur Reduction angewendeten Jodwasserstoffes, von dem nur die Hälfte der theoretischen Menge angewendet wurde, weil sonst durch Einwirkung desselben auf die Nitrogruppe weiter reducirte Produkte gebildet werden. Zur Analyse wurde das Rohprodukt einigemal mit Alkohol und Aether ausgekocht und bei 120° getrocknet. Die Formel  $C_{16}H_8(NO_2)_2N_2O_2$  verlangt:

	Berechnet	Gefunden
C	54.54	54.45
H	2.27	2.60
N	15.91	16.41.

Der Nitroindigo bildet ein dunkel-kirschrothes Pulver, welches fast ganz unlöslich in Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig ist, sich dagegen reichlich mit kirschrother Farbe in heissem Nitrobenzol sowie in Phenol löst, woraus es beim Erkalten in mikroskopischen Krystallen ausfällt. Das Absorptionsspectrum dieser Lösung zeigt einen breiten Streifen im Gelb, welcher gegen das Roth hin scharf

<sup>1)</sup> Hr. E. Schunk reklamirt (diese Ber. XII, 1220) die Priorität der Entdeckung des Indigupurpurs, welches er im Jahre 1856 unter dem Namen Indirubin beschrieben habe. Ich habe in der mit Emmerling publicirten Notiz über das Indigupurpurin dem Indirubin des Hrn. Schunk 13 Zeilen gewidmet, den Namen Indirubin indessen nicht für mein Produkt adoptirt, weil mir die Identität nicht vollständig festgestellt zu sein schien. Sollte Hr. Schunk den Beweis dafür beibringen, so bin ich sehr gern bereit, den Namen Indigupurpurin zu Gunsten des Indirubins zurückzuziehen.



abgegränzt ist, während er nach dem Grün zu allmählig verläuft, ähnlich wie dies auch beim Spectrum des Indigblaus der Fall ist. In conc. Schwefelsäure löst sich die Substanz in der Kälte mit veilchenblauer Farbe; das Spectrum dieser Lösung zeigt zwei undeutliche Streifen im Gelb und im Roth. Beim Erhitzen verpufft Nitroindigo schwach unter Entwicklung rothvioletter Dämpfe. Nitroindigo kann durch Reductionsmittel nicht in Nitroindigweis verwandelt werden, weil er durch dieselben sofort in Amidoindigweis übergeführt wird. Alkoholische Kalilauge verwandelt ihn in einen schwarzen Körper, der bei der Behandlung mit Zinkstaub und Säuren in Amidoindigo übergeht, vielleicht also ein Azoindigo ist.

Nitroindigpurpurin bildet sich nur in geringer Menge und geht beim Auskochen des rohen Nitroindigos mit Alkohol mit ziegelrother Farbe in Lösung.

#### Amidoindigo.

Reductionsmittel verwandeln Nitroindigo in Amidoindigo. Zur Darstellung trägt man möglichst fein vertheilten Nitroindigo in kochenden Eisessig ein und setzt allmählig Zinkstaub hinzu, bis aller Nitroindigo verschwunden und die anfangs durch die Bildung von Amidoindigo blaugefärbte Flüssigkeit farblos geworden ist. Das Filtrat färbt sich an der Luft intensiv dunkelblau und bleibt vollkommen klar, wenn genug Essigsäure vorhanden war. Durch vorsichtiges Neutralisiren mit Soda wird der Amidoindigo daraus in rein blauen Flocken gefällt, welche zur Entfernung von etwas mitniedergerissem Zink in kalter, verdünnter Salzsäure gelöst und aus dieser Lösung nach dem Abstumpfen der Säure durch Soda durch essigsames Natron gefällt werden. Zur Entfernung der letzten Spuren von Zink ist es nothwendig, die letztere Operation mehrmals zu wiederholen. Die so erhaltene Substanz gab nach dem Trocknen bei der Analyse folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{16}H_8(NH_2)_2N_2O_2$	Gefunden
C	65.75	66.04
H	4.11	4.76
N	19.26	19.77.

Der Amidoindigo wurde in tiefdunkelblauen Flocken erhalten, die beim Trocknen fast schwarzviolett werden. Er ist nahezu unlöslich in Alkohol, Aether und Chloroform, sehr leicht dagegen löslich in Eisessig mit rein blauer Farbe. Das Absorptionsspectrum der verdünnten Lösung zeigt einen breiten, schwarzen Streifen im Gelb, der wie beim Indigblau schnell gegen Roth und langsam gegen Grün hin abnimmt. In verdünnten Mineralsäuren ist der Amidoindigo mit derselben Farbe leicht löslich, conc. Salzsäure giebt einen schwarzblauen Niederschlag, der sich beim Verdünnen mit Wasser wieder löst. Die salzsaure

Lösung färbt sich auf Zusatz von salpetrigsaurem Natron schön purpurroth. Natronlauge fällt daraus schmutzig braune Flocken. Der Amidoindigo scheint sich in Berührung mit Wasser an der Luft zu oxydiren, da die Anfangs rein blauen Flocken nach einiger Zeit schmutzig graublau werden und sich nicht mehr in Säuren lösen, während das Wasser sich braun färbt. Beim Erhitzen verkohlt die Substanz vollständig. Mit Zinkstaub und Essigsäure behandelt, giebt sie sehr leicht eine Kùpe.

Das bemerkenswerthe Resultat der in Obigem mitgetheilten Untersuchungen über die Substitutionsprodukte des Indigos ist wohl der Umstand, dass die Eigenschaften des Farbstoffes durch Substitution im Benzolkern fast gar nicht geändert werden. Ebenso verdient es Beachtung, dass die Synthese des Farbstoffs aus dem Isatinchlorid bei der sehr beständigen Bromverbindung beinahe quantitativ verläuft, woraus hervorgeht, dass auch die Bildung von Indigblau aus Isatinchlorid als eine glatte Reaction aufzufassen ist, die nur wegen der leichteren Veränderlichkeit des Chlorids eine nicht vollständig quantitative Ausbeute liefert.

Der nach meinen Untersuchungen etwas befremdliche Ausspruch von Baumann u. Tiemann (diese Berichte XII, 1098), das Indoxyl sei das einzige bis jetzt bekannte Benzolderivat, welches mittelst einer einfachen Reaction in glatter Weise in Indigo übergeführt werden kann, verliert daher jetzt vollständig seine Berechtigung. Ferner leiten dieselben Chemiker die Formel des Indoxyls von dem Isatinchlorid ab, indem sie die Ansicht aussprechen, dass die Synthese des Indigblaus aus dem Isatinchlorid zunächst auf der Ueberführung des letzteren in Indoxyl und einer darauf folgenden Oxydation desselben beruhe. Vergleicht man nun die Eigenschaften, welche die genannten Forscher dem Indoxyl beilegen mit dem Verhalten der durch Reduction des Isatinchlorids erhaltenen Flüssigkeit, so ergiebt sich auch nicht die mindeste Aehnlichkeit, da das Indoxyl an der Luft zum grössten Theil verharzt, während das reducirte Isatinchlorid ganz glatt in Indigblau und Indigpurpurin übergeht.

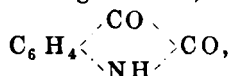
Soweit die sachliche Kritik dieser Arbeit. Was die in derselben enthaltenen Speculationen über die Formel des Indigos betrifft, so unterscheiden sich dieselben in keiner Weise von vielen ähnlichen auf diesem Gebiete.

In der ersten Mittheilung wird eine Formel für das Indigblau aufgestellt, welche der Analogie in der Zusammensetzung von Indigo und Cedrret Rechnung tragen soll, eine Analogie, die sich nur auf das in beiden Verbindungen wahrscheinliche Vorhandensein einer Chinongruppe beschränkt, während diese Formel allen bisher bekannten That- sachen aus der Chemie des Indigo widerspricht. In der zweiten Mittheilung betrachten die Verfasser das Indigblau zunächst als ein Di-

phenyl, in welchem eine Chinongruppe in den Seitenketten enthalten ist, bemerken dabei aber, dass die Ansicht auch nicht ausgeschlossen sei, dass beim Zusammentreten der Indoxylreste zu Indigo nicht die Benzolreste, sondern die Seitengruppen verkettet werden. Es sind hiermit so ziemlich alle Möglichkeiten erschöpft, nach denen sich die beiden Moleküle überhaupt verketteten lassen, und es ist nicht zu zweifeln, dass wenn die Verfasser auf diesem Wege fortfahren, sie schliesslich zu der richtigen Formel des Indigos gelangen werden.

Was meine Ansicht über die Constitution des Indigos betrifft, so habe ich dieselbe schon in einer früheren Mittheilung angedeutet (diese Berichte XI, 1296):

„Wenn man sich die Aufgabe stellt, das Isatin,



in Indigblau überzuführen, so ist zunächst zu beachten, dass alle gewöhnlichen Reductionsmittel sich ausschliesslich auf die CO-Gruppe werfen, welche unmittelbar mit dem Benzol verbunden ist. Da nun die sehr zahlreichen Versuche, welche in dieser Richtung angestellt sind, niemals auch nur Andeutungen einer Bildung von Indigblau gegeben haben, so ist man zu dem Schlusse berechtigt, dass es zur Lösung dieser Aufgabe nöthig ist, die andere CO-Gruppe, welche mit dem NH in Verbindung steht, zu desoxydiren.“

Hinzufügen möchte ich noch, dass ich mir von vornherein von dem dabei stattfindenden Vorgange die Vorstellung gemacht hatte, dass die Isatinmoleküle sich an der Stelle condensiren, wo das Chlor im Isatiinchlorid befindlich ist, dass mir aber die bis jetzt vorhandenen, experimentellen Thatsachen nicht ausreichend erscheinen, um sich eine genaue Vorstellung zu bilden, was ausserdem bei der Bildung des Indigos vor sich geht. Ich unterlasse es daher auch jetzt noch, eine Formel für das Indigblau aufzustellen, auf die Gefahr hin, in der Construction der richtigen Formel von Andern überholt zu werden, indem ich, um mich der Worte zu bedienen, welche Hr. Fittig<sup>1)</sup> Hrn. Willgerodt zugerufen hat, auf eine derartige Priorität keinen Werth lege, da ich ebenfalls der Meinung bin, dass die Chemie durch exacte, wissenschaftliche Untersuchungen, aber nicht durch Aufstellung von Formeln gefördert wird.

Schliesslich sage ich Hrn. P. Friedländer meinen besten Dank für die eifrige Unterstützung, welche er mir bei dieser Arbeit hat angedeihen lassen.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XI, 1792.