

hitzt. Der Rohrinhalt bildet eine schöne, cochenillerothe Lösung, die nach Zusatz ihres gleichen Volumens Wasser von etwas unangegriffenem Ausgangsmaterial filtrirt, dann durch Essigsäure gefällt wird. Die Substanz scheidet sich in rothen, mikroskopischen Nadelchen aus. Da diese noch etwas alkalihaltig waren, wurden sie mit ganz verdünnter Salzsäure über Nacht hingestellt, dann ausgewaschen und bei 110° getrocknet.

0.2159 g Sbst.: 0.5388 g CO<sub>2</sub>, 0.0808 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 68.57, H 4.00

Gef. » 68.06, » 4.16.

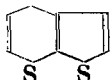
Die rothe, alkoholische Lösung fluorescirt orange. In Lösungsmitteln ist die Substanz sehr schwer löslich. Sie schmilzt noch nicht bei 330°. Ihre alkalische Lösung ist cochenilleroth, wird durch überschüssiges Alkali nicht, aber durch Chlornatriumlösung gefällt. Die gewöhnlichen Beizen färbt sie sehr schwach, aber mit cochenille-ähnlichen Farbentönen an.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

### 511. H. Oster: Ueber einige neue Indophenine.

(Eingegangen am 2. August 1904.)

Von Indopheninen ist ausser von Indophenin<sup>1)</sup> selbst bisher nur noch die Zusammensetzung des Monobrom-<sup>2)</sup> und Dibrom-Indophenins<sup>1)</sup>, sowie der Indopheninsulfosäure<sup>3)</sup> bekannt. Auf Veranlassung des Hrn. Geheimrath Prof. C. Liebermann war ich bemüht, weitere Indophenine aufzubauen, sowohl um diese Verbindungsklasse näher kennen zu lernen, als um festzustellen, ob ihre Bildung stets in derselben Weise verlaufe. Ich habe in der That wie für die gewöhnlichen substituirten Indophenine feststellen können, dass auch den analogen Verbindungen, welche aus Phtalonimid und Thiophen, oder aus Thiophten und Isatin entstehen, immer derselbe Bildungsvorgang zu Grunde liegt, und dass er, im Gegensatz zu F. W. Bauer's Rehauptung<sup>4)</sup> bezüglich der Indophenin-Bildung, lediglich in einem Wasser-

austritt zwischen den Componenten besteht. Das Thiophten  mit seinen beiden Thiophenresten bildet mit Isatin auch zwei ver-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 16, 1478 [1876].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 18, 2637 [1878].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 37, 2464 [1904].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 37, 1244 [1904]; s. a. Liebermann und Pleus, 37, 2464 [1904].

schiedene Indophenine, sowohl mit einem als mit zwei Molekülen Isatin. Die Indophenine lösen sich alle mit blauer Farbe in concentrirter Schwefelsäure, meist sind es blaue Pulver, nur die Mono-Isatin-Thiophenverbindungen sind krystallinisch graue Substanzen.

Nach einem ähnlichen Schema wie die Indophenine bilden sich anscheinend auch die Verbindungen des Phenanthrenchinons mit Thiophenen, von denen im Folgenden zwei analysirt sind.

Nitro-indophenin,  $(C_8H_5[NO_2]NO) \cdot (C_4H_3S)$  wurde aus Nitroisatin und Thiophen dargestellt. Eine Lösung von 2 g Nitroisatin in 30 g reiner concentrirter Schwefelsäure und eine solche von 0.9 g Thiophen in 100 g Benzol wurden in einer Kältemischung abgekühlt und einige Minuten kräftig geschüttelt. Die tiefblaue schwefelsaure Lösung wurde vom Benzol getrennt und aus ihr durch Eintragen von Eis ein dunkelblauer, flockiger Niederschlag gefällt, welcher zuerst bis zur Entfernung der Schwefelsäure mit kochendem Wasser, sodann wiederholt mit 50-procentiger Essigsäure, sowie mit Eisessig ausgekocht, mit Alkohol ausgewaschen und bei  $130^\circ$  getrocknet wurde.

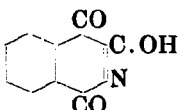
0.1930 g Sbst.: 0.3934 g  $CO_2$ , 0.0448 g  $H_2O$ . — 0.1752 g Sbst.: 15.7 ccm N ( $19^\circ$ , 769.5 mm). — 0.1842 g Sbst.: 0.1650 g  $BaSO_4$ .

$C_{12}H_5O_3N_2S$ . Ber. C 55.81, H 2.32, N 10.85, S 12.40.

Gef. » 55.60, » 2.58, » 10.54, » 12.30.

Nitroindophenin ist ein dunkelblaues Pulver, welches sich in concentrirter Schwefelsäure mit schöner kornblumenblauer Farbe löst, in allen anderen Lösungsmitteln dagegen fast unlöslich ist. Versuche, es zu einem Amidindophenin zu reduciren, scheiterten an seiner geringen Löslichkeit.

Als eine neue Variante des Isatinstückes habe ich Gabriel's

Phtalonimid, , das Oxydationsproduct des Carbindigos,

zur Indopheninbildung herangezogen:

Carbindophenin,  $(C_9H_4NO_2) \cdot (C_4H_3S)$ : 2 g Phtalonimid, nach Gabriel's Vorschrift<sup>1)</sup> dargestellt, wurden auf oben beschriebene Art mit 0.9 g Thiophen in Benzollösung condensirt, wobei in fast quantitativer Ausbeute ein tiefblau gefärbter, indopheninähnlicher Körper entstand, der auf gleiche Weise wie oben gereinigt wurde.

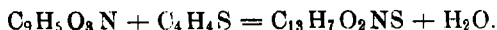
0.1827 g Sbst.: 0.4315 g  $CO_2$ , 0.0543 g  $H_2O$ . — 0.1803 g Sbst.: 8.6 ccm N ( $21^\circ$ , 768.7 mm). — 0.1827 g Sbst.: 0.1769 g  $BaSO_4$ .

<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 426 [1899]; 33, 980 und 996 [1900].

$C_{13}H_7O_2NS$ . Ber. C 64.78, H 2.90, N 5.81, S 13.27.

Gef. » 64.42, » 3.30, » 5.51, » 13.31.

Die Bildung erfolgt nach der Gleichung:



Carbindophenin ist in concentrirter Schwefelsäure mit blauer Farbe, in anderen Lösungsmitteln fast nicht löslich.

Indophtenin,  $(C_8H_4NO).(C_6H_3S_2)$ : Biedermann und Jacobson

haben bei der Entdeckung des Thiophtens,  $\begin{array}{c} HC - C - CH \\ | \quad | \quad | \\ H \quad \ddot{C} \quad H \\ | \quad | \\ S \quad S \end{array}$ , angegeben<sup>1)</sup>,

dass es die Indopheninreaction zeige; das Indophenin selbst haben sie nicht untersucht. Bei der Darstellung des Thiophtens durch Destillation von Citronensäure mit Schwefelphosphor habe ich gefunden, dass man zu einer etwas besseren Ausbeute an Thiophten gelangt, wenn man dem Gemisch der Reagentien, um das lästige Schäumen zu verhindern, etwa 10 pCt. trocknen Quarzsand zusetzt. 1 kg Citronensäure gab so recht schnell 10.6 g reines Thiophten vom Sdp. 226—228° corr., während die früheren Autoren nur 6.6 g erhalten haben. Versucht man mit diesem Thiophten die Indopheninreaction auf die eingangs beschriebene Weise, so erhält man eine schmutzig grüne Färbung der Schwefelsäure und beim Ausfällen mit Wasser ein braunes Harz. Löst man dagegen gleiche Theile Isatin und Thiophten in viel Eisessig und lässt in die gekühlte Lösung etwa 30 Theile concentrirter Schwefelsäure unter Schütteln eintropfen, so färbt sich die Lösung zuerst grün, dann rothbraun, und es fällt ein grauer, flockiger Niederschlag aus, welcher sich durch vorsichtigen Zusatz von Wasser noch vermehrt. Derselbe wurde abfiltrirt und mit Essigsäure, sowie mit Eisessig wiederholt ausgekocht. Die folgenden, mit der bei 120° getrockneten Substanz vorgenommenen Analysen bestätigten deren Zusammensetzung  $C_{14}H_7ONS_2$ , welche der Bildungsgleichung



entspricht.

0.1797 g Sbst.: 0.4080 g  $CO_2$ , 0.0503 g  $H_2O$ . — 0.1880 g Sbst.: 8.4 ccm N (24°, 766.4 mm). — 0.1770 g Sbst.: 0.3098 g  $BaSO_4$ .

$C_{14}H_7NOS_2$ . Ber. C 62.45, H 2.60, N 5.20, S 23.79.

» 61.92, » 3.10, » 5.08, » 23.92.

Mit Bezug auf die gleich zu beschreibende könnte man die hier vorliegende Verbindung auch als Monoisatin-indophtenin bezeichnen. Sie bildet ein graues Pulver, das sich mit rothstichig blauer Farbe in concentrirter Schwefelsäure löst. In Alkohol, Eisessig löst es sich

<sup>1)</sup> Diese Berichte 19, 2444 [1886].

nur sehr wenig mit graublauer Farbe. Beim Erhitzen auf dem Platinblech schmilzt es unter Zersetzung. Am Lichte färbt es sich allmählich braun. Dass man hier ein anscheinend sehr wenig gefärbtes Indophtenin erhält, erklärt sich wohl aus dem Ueberwiegen der nicht chromogenen Bestandtheile im Molekül und legt die Vermuthung nahe, dass ein stärker gefärbtes Indophtenin erhalten werden würde, wenn es gelänge, einen zweiten Isatinrest in das Thiophtenmolekül einzuführen.

Diisatin-indophtenin,  $(C_8H_4NO).(C_6H_2S_2).(C_8H_4NO)$ .

Der Versuch, Monoisatinindophtenin von neuem mit Isatin in schwefelsaurer Lösung zu condensiren, misslang. Dagegen erhält man die gesuchte Verbindung direct, wenn man von Anfang an die Menge des Isatins und der Schwefelsäure vergrössert. 1 g Thiophten und 3 g Isatin wurden in etwa 300 ccm Eisessig gelöst und in die heisse Lösung rasch 100 g concentrirter Schwefelsäure eingetragen. Die Lösung färbte sich tiefblau und es schied sich ein blauer Niederschlag aus. Derselbe wurde wie oben ausgewaschen und bei 130° getrocknet.

0.1772 g Sbst.: 0.4275 g  $CO_2$ , 0.0466 g  $H_2O$ . — 0.1418 g Sbst.: 0.1707 g  $BaSO_4$ . — 0.1753 g Sbst.: 10.7 ccm N (24°, 762.8 mm).

$C_{22}H_{10}O_2N_2S_2$ . Ber. C 66.32, H 2.51, N 7.04, S 16.08.

Gef. » 65.80, » 2.90, » 6.89, » 16.45.

Es ist also Diisatinindophtenin nach der Gleichung



entstanden. Es stellt ein blaues, amorphes Pulver dar, das sich mit blauer Farbe in concentrirter Schwefelsäure löst, sonst jedoch fast unlöslich ist.

Monobrom-indophtenin,  $(C_8H_3ONBr).C_6H_3S_2$ . Auf dieselbe Weise wie Monoisatinindophtenin mittels Monobromisatin erhalten. Graues Pulver, das sich mit blauer Farbe in concentrirter Schwefelsäure löst und die Zusammensetzung  $C_{14}H_6NOS_2Br$  besitzt.

0.1708 g Sbst.: 0.3014 g  $CO_2$ , 0.0293 g  $H_2O$ . — 0.1577 g Sbst.: 0.2078 g  $BaSO_4$ . — 0.1699 g Sbst.: 0.0906 g  $AgBr$ . — 0.1705 g Sbst.: 5.8 ccm N (24°, 765.2 mm).

$C_{14}H_6NOS_2Br$ . Ber. C 48.28, H 1.72, N 4.02, S 18.39, Br 22.99.

Gef. » 48.13, » 1.95, » 3.86, » 18.01, » 22.69.

Carbindophtenin,  $(C_9H_4O_3N).(C_6H_3S_2)$ . Auch das Phtalonimid bildet mit Thiophten ein Carbindophtenin. Hellgrünes Pulver, das sich mit blauer Farbe in concentrirter Schwefelsäure löst.

0.1720 g Sbst.: 0.3798 g  $CO_2$ , 0.0356 g  $H_2O$ . — 0.1648 g Sbst.: 0.2601 g  $BaSO_4$ . — 0.1825 g Sbst.: 7.05 ccm N (24°, 763.8 mm).

$C_{15}H_7O_2NS_2$ . Ber. C 60.61, H 2.35, N 4.71, S 21.54.

Gef. » 60.22, » 2.39, » 4.39, » 21.57.

Bisher konnten die Verbindungen mit zwei gebromten Isatinresten, sowie mit zwei Phtalonimidresten nicht erhalten werden.

Was die Phenanthrenchinonverbindungen der Thiophene betrifft, so hat deren Entdecker Laubenheimer die Thiotolenverbindung beschrieben<sup>1)</sup>, die später im V. Meyer'schen Laboratorium Odernheimer analysirt hat<sup>2)</sup>. Dasselbst ist auch von Bonz die entsprechende Thiophenverbindung angeführt, aber ohne Angabe von Analysenzahlen.

Durch Zutropfen von 200 ccm Schwefelsäure zu einer gekühlten Lösung von 3.0 g Phenanthrenchinon und 1.2 g Thiophen in 400 ccm Eisessig wurde deshalb die Thiophenverbindung dargestellt und aus der grünen Lösung durch Einwerfen von Eis gefällt. Die in annähernd quantitativer Menge ausfallenden, tiefgrün gefärbten Flocken wurden mit Wasser und Essigsäure ausgekocht und im Vacuum über Phosphorsäureanhydrid getrocknet.

0.1742 g Sbst.: 0.5010 g  $CO_2$ , 0.0611 g  $H_2O$ . — 0.1728 g Sbst.: 0.1438 g  $BaSO_4$ .

$C_{18}H_{10}OS$ . Ber. C 78.83, H 3.65, S 11.63.

Gef. » 78.44, » 3.91, » 11.43.

Auf dieselbe Weise wurde die entsprechende Thiophen-Verbindung dargestellt, die ein hellgrünes, amorphes Pulver bildet.

0.1820 g Sbst.: 0.4830 g  $CO_2$ , 0.0567 g  $H_2O$ . — 0.1835 g Sbst.: 0.2681 g  $BaSO_4$ .

$C_{20}H_{10}OS_2$ . Ber. C 72.73, H 3.03, S 19.40.

Gef. » 72.38, » 3.46, » 20.06.

Beide Phenanthrenchinonverbindungen lösen sich in concentrirter Schwefelsäure nicht mit der schönen blauen Farbe der Indophenine, sondern nur spärlich mit schmutzig grüner Farbe.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 8, 224 [1875].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 1339 [1884].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 16, 2972 [1883] und 17, 1341 [1884].