

### 80. R. Weißgerber: Zur Kenntnis des Indols.

[Mitteilung aus dem Laboratorium der Gesellsch. für Teerverwertung m. b. H. in Duisburg-Meiderich.]

(Eingegangen am 11. Februar 1918.)

Während über die chemischen Reaktionen der homologen Indole bereits ein sehr umfangreiches Material vorliegt, sind verhältnismäßig nur wenige einfache Umwandlungsprodukte des Indols selbst bekannt. Es liegt dieses nur zum geringen Teil an der schweren Zugänglichkeit des Körpers, welche überdies seit einigen Jahren infolge neuerer Synthesen und der inzwischen gelungenen Isolierung aus dem Steinkohlenteer<sup>1)</sup> nicht mehr ins Gewicht fallen kann, sondern vielmehr daran, daß es nur in den seltensten Fällen gelingt, einen eindeutigen und einigermaßen glatten Verlauf chemischer Einwirkungen auf das Indol herbeizuführen. Der Grund hierfür muß in dem labilen Zustand gesucht werden, in welchem sich die Wasserstoffatome des Pyrrolkerns befinden, der sich augenscheinlich tautomer verhält. Bei chemischen Eingriffen verlaufen daher mehrere Reaktionen in verschiedenem Sinne neben einander, was im Endergebnis günstigstenfalls zu mehreren isomeren Körpern, meist aber wegen der Neigung derartiger Derivate zu weiterem Zerfall zu komplizierten und nicht entwirrbaren Gemischen führt. Gemäß der Konstitution des seitlichen Ringes sollten diese Erscheinungen in erster Linie durch Wanderung des Wasserstoffatoms der Imidgruppe bewirkt werden und es wäre daher zu erwarten, daß durch Substitution dieses Wasserstoffatoms, welches im Indol eine ähnliche Rolle spielt, wie der Hydroxylwasserstoff im Phenol die Reaktionen des Körpers einheitlicher verlaufen müßten<sup>2)</sup>. Gesellt sich hierzu noch der Umstand, daß der Substituent auf einfache Weise wieder entfernt werden kann, so böte sich ein Weg, auch das Indol einer größeren Anzahl einfacher Umwandlungen, welche bisher nicht oder nur schwierig gelingen wollten, zugänglich zu machen. Diese Voraussetzungen vereinigen sich in dem von mir vor einiger Zeit<sup>3)</sup> beschriebenen *N*-Indol-benzoat, welches in Übereinstimmung mit dieser theoretischen Erwägung in der Tat einigen einfachen Reaktionen unterworfen werden kann, die beim freien Indol nicht gelingen. Über diese sei im Folgenden berichtet:

<sup>1)</sup> B. 43, 148, 3520 [1910]; D. R.-P. 223304.

<sup>2)</sup> Hierfür spricht z. B. auch die Beobachtung (A. 239, 246 [1887]), daß sich das *N*-Methyl-indol leicht hydrieren läßt, während dieses beim Indol mit den gleichen einfachen Mitteln nicht gelingt.

<sup>3)</sup> B. 43, 3523 [1910].

## Halogensubstitutionsprodukte des Indols

(gemeinschaftlich mit A. Klemm).

Die Halogene wirken mit großer Heftigkeit auf das Indol ein, doch hat bis jetzt die direkte Einwirkung beider Körper auf einander nur beim Jod zu einem Substitutionsprodukt geführt. Dieses wurde von Pauly und Gundermann<sup>1)</sup> erhalten, welche fanden, daß in Gegenwart von Alkali Jod aus einer sehr verdünnten, wäßrigen Indollösung ein  $\beta$ -Jod-indol ausfällt. Außerdem ist es Mazzara und Borgo<sup>2)</sup> gelungen, ein Chlor-indol aus Indol mit Hilfe von Sulfurylchlorid unter bestimmten Bedingungen zu bereiten. Im allgemeinen dürfte bei der direkten Einwirkung von Chlor und Brom auf Indol eine große Anzahl höherer Substitutionsprodukte neben einander gebildet werden, so daß dem gegenüber das Verhalten des *N*-Indol-benzoats besonders bemerkenswert erscheint: Dieses läßt sich mit Leichtigkeit und in glatt verlaufender Reaktion durch Einwirkung von Brom oder Chlor in Monosubstitutionsprodukte überführen, welche das Halogen im Pyrrolkern enthalten und bei der Verseifung in Halogenindole übergehen.

Zur Bereitung des Monobrom-indols löst man z. B. 10 g *N*-Indol-benzoat in 50 ccm reinem Schwefelkohlenstoff und läßt unter guter Kühlung mit Eiswasser, die auf 1 Mol. berechnete Menge Brom langsam hinzutropfen. Nach einigem Stehen und nachdem man den Schwefelkohlenstoff im Vakuum verdunstet hat, hinterbleibt das Reaktionsprodukt als schwach gefärbtes, bald erstarrendes Öl, welches durch Umkrystallisieren aus Alkohol in derben Tafeln vom Schmp. 97—98° erhalten wird (Ausbeute 82 % vom Ausgangsmaterial). Diese sind leicht löslich in Äther, Benzol und Eisessig, schwerer in kaltem Alkohol und Petrolbenzin. Sie geben bei der Analyse Zahlen, welche auf ein Monobrom-indol-benzoat stimmen:

0.2396 g Sbst.: 0.5291 g CO<sub>2</sub>, 0.0727 g H<sub>2</sub>O. — 0.2114 g Sbst.: 0.4640 g CO<sub>2</sub>, 0.0664 g H<sub>2</sub>O. — 0.9680 g Sbst.: 32.30 ccm  $\frac{n}{10}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 1.1805 g Sbst.: 39.50 ccm  $\frac{n}{10}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.1350 g Sbst.: 0.0838 g AgBr. — 0.1210 g Sbst.: 0.0750 g Ag Br.

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>NOBr. Ber. C 60.0,      H 3.3,      N 4.7,      Br 26.6.  
Gef. » 60.2, 59.9, » 3.4, 3.5, » 4.6, 4.6, » 26.4, 26.4.

Die Verseifung dieses Benzoats zum Bromindol kann auf verschiedene Weise, selbst durch schwach alkalisch wirkende Mittel, wie z. B. Ammoniak bewirkt werden; zweckmäßig verfährt man indessen wie folgt: 10 g Bromindol-benzoat werden in 100 ccm Alkohol heiß

<sup>1)</sup> B. 41, 4001 [1908].    <sup>2)</sup> C. 1906, 1, 854.

gelöst, worauf man ohne erkalten zu lassen eine Lösung von 5 g Natrium in wenig Alkohol auf einmal hinzufügt. Nach wenigen Minuten erstarrt der Inhalt des Kolbens zu einer steifen Gallerte von benzoesaurem Natrium. Man setzt nun vorsichtig Wasser hinzu, bis alles wieder in Lösung gegangen ist, kocht hierauf eine Viertelstunde unter Rückfluß und fällt sogleich mit viel Wasser das in Alkohol spielend leicht lösliche Brom-indol aus, welches in Gestalt kleiner, schwach rötlich gefärbter Blättchen zur Abscheidung gelangt. Die Menge dieses, in üblicher Weise von seiner Mutterlauge und von anhaftendem Alkali befreiten Rohproduktes beträgt nach dem Trocknen im Vakuum etwa 5.2 g (77 % der Theorie); es kann in den reinen Körper durch verlustreiches Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol übergeführt werden.

Monobrom-indol bildet in reinem Zustande silberglänzende Blättchen, welche in allen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Petrolbenzin und Wasser sehr leicht löslich sind und sich, noch weit mehr als das Indol, durch einen starken Fäkalgeruch auszeichnen. Beim Erhitzen tritt bei einer Temperatur von 67° unter Ausstoßung gelber Dämpfe und Hinterlassung kohligter Massen Zersetzung mit einer solchen Lebhaftigkeit ein, daß man auch im Schmelzröhrchen durchaus den Eindruck einer Verpuffung hat und bei größeren Mengen, deren Zersetzung sich auch bei der Berührung mit einem erhitzten Gegenstand spontan durch die ganze Masse fortpflanzt, dieses Verhalten an das eines schwachen Explosivstoffes erinnert. Die Analyse des Körpers deutet auf das Vorliegen eines monobromierten Indols hin:

1.0848 g Sbst.: 57.4 ccm  $\frac{1}{10}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.9250 g Sbst.: 48.2 ccm  $\frac{1}{10}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
 -- 0.1730 g Sbst.: 0.1650 g AgBr. — 0.1543 g Sbst.: 0.1475 g AgBr.

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>NBr. Ber. N 7.2, Br 40.8.  
 Gef. » 7.4, 7.3, » 40.6, 40.7.

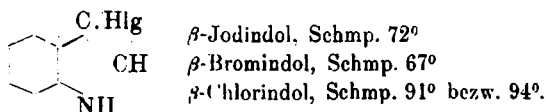
Das Bromindol ist in unreinem und feuchtem Zustand nur wenig beständig und zerfällt dann schnell in stark gefärbte, schmierige Produkte. Andererseits ist das Brom in dem Körper sehr fest gebunden, denn beim Behandeln mit Alkalien wird der Körper entweder unverändert wiedergewonnen, oder, bei stärkerem Erhitzen, im obigen Sinne zersetzt. Feuchtes Silberoxyd scheint zwar bei längerer Einwirkung das Bromindol chemisch zu verändern, vermag indessen unter den von uns gewählten Bedingungen nicht das Brom herauszunehmen. Mit Magnesiumjodmethyl reagiert der Körper zwar augenblicklich zu einer in Äther unlöslichen Doppelverbindung, doch, läßt sich aus dieser durch Behandeln mit Wasser das Ausgangsmaterial unverändert wiedergewinnen.

Was die Konstitution dieses Bromindols anlangt, so kann zunächst kein Zweifel darüber obwalten, daß das Halogen im Pyrrolkern, und zwar an einem der beiden Kohlenstoffatome dieses Ringes, haftet. Hierfür spricht, neben anderem, auch der Umstand, daß das oben beschriebene Benzoat des Körpers bei der Oxydation unter später zu beschreibenden Bedingungen in Benzoyl-anthranilsäure übergeht. Weiter zeigt das Bromindol beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren ein sehr bemerkenswertes Verhalten, indem es hierbei mit der größten Leichtigkeit in  $\alpha$ -Oxindol übergeht. Diese Substitution des Broms durch Sauerstoff, welche im auffallenden Gegensatz zu dem Verhalten des Halogens in dem Körper bei der Behandlung mit Alkalien steht, ist an dem analogen Chlorprodukt bereits von Mazzara und Borgo<sup>1)</sup> beobachtet worden und hat diesen Forschern Anlaß gegeben, das Chlorindol als  $\alpha$ -Derivat anzusprechen. Hiernach müßte auch das soeben beschriebene Bromindol als  $\alpha$ -Verbindung bezeichnet werden; allein wenn man die auffallende Widerstandsfähigkeit des Halogens gegen Alkalien (selbst siedende Natriumalkoholat-Lösung läßt den Körper unverändert) der spielenden Leichtigkeit gegenüberstellt, mit welcher äußerst verdünnte Mineralsäuren bei mäßigem Erwärmen das Halogen herausnehmen, so hat man nicht den Eindruck, daß es sich bei letzterem Vorgang um eine einfach verlaufende Substitution handelt, und es erscheint zweifelhaft, ob der hieraus auf die Konstitution zu ziehende Schluß berechtigt ist. Dazu kommt folgender Umstand: Die beiden hier in Frage stehenden Halogenindole zeigen eine sehr weitgehende Ähnlichkeit mit dem Jod-indol von Pauly und Gundermann<sup>2)</sup>, für welche diese Forscher die Konstitution als  $\beta$ -Verbindung sehr wahrscheinlich gemacht haben. Alle drei krystallisieren in derselben charakteristischen Form, besitzen denselben ausgeprägten Fäkalgeruch, schmelzen bei annähernd gleicher Temperatur unter Zersetzung, kurz, sind sich zum Verwechseln ähnlich. Es hat sich nun herausgestellt, daß auch das Jodindol von Pauly und Gundermann, wenn auch (wegen der reduzierenden Nebenwirkung des ausgeschiedenen Jodwasserstoffs) nicht ganz so glatt, wie das Brom- und Chlorindol, gleichfalls bei der Behandlung mit verdünnter Mineralsäure in  $\alpha$ -Oxindol überzugehen vermag, und damit dürfte der Ansicht von Mazzara und Borgo über die Konstitution ihres Chlor-indols ihre Hauptstütze entzogen sein. Die Gründe, welche Pauly und Gundermann für die Konstitution ihres Jod-indols entwickelt haben, scheinen uns zwingend genug zu sein, um mit einer an Gewißheit grenzenden

<sup>1)</sup> loc. cit.

<sup>2)</sup> loc. cit.

Wahrscheinlichkeit den Halogenindolen die nachstehende Konstitution zusprechen zu sollen:



Die Bereitung des Chlor-indols ist der des Bromderivates durchaus ähnlich.

Indolbenzoat nimmt in Schwefelkohlenstofflösung beim Einleiten von Chlor unter guter Kühlung mit Leichtigkeit 1 Mol. des Halogens auf. Das Rohprodukt hinterbleibt nach dem Verdunsten des Lösungsmittels als kristallinische Masse, welche beim Umkrystallisieren aus Alkohol in schönen farblosen Prismen vom Schmp. 97—99° erhalten wird. Die Ausbente an reiner Substanz beträgt nahezu 80% der Theorie; sie ist qualitativ wie quantitativ abhängig von der Menge des eingeleiteten Chlors, welches zwar mit einem geringen Uberschuß zugeführt werden kann, bei weiterer Einwirkung indessen Anlaß zur Bildung höher schmelzender Produkte gibt.

0.1830 g Subst.: 0.4715 g CO<sub>2</sub>, 0.0690 g H<sub>2</sub>O. — 0.1916 g Subst.: 0.4938 g CO<sub>2</sub>, 0.0720 g H<sub>2</sub>O. — 0.9700 g Subst.: 36.8 ccm  $\frac{1}{10}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.5775 g Subst.: 22.3 ccm  $\frac{1}{10}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.1130 g Subst.: 0.0623 g AgCl. — 0.1257 g Subst.: 0.0691 g AgCl.

C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>NOCl. Ber. C 70.4, H 3.9, N 5.5, Cl 13.8.  
Gef. » 70.3, 70.2, » 4.1, 4.2, » 5.3, 5.4, » 13.7, 13.6.

Chemisch verhält sich das Chlorindol-benzoat dem Bromderivat völlig ähnlich, und zeigt auch die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie dieses. Seine Verseifung wurde daher auch in der bei dem Bromderivat beschriebenen Weise ausgeführt, wobei es indessen nicht erforderlich war, durch Wasserzusatz das in diesem Falle nicht gallertartig ausgeschiedene Natriumbenzoat wieder in Lösung zu bringen. Nach etwa  $\frac{1}{4}$ -stündigem Kochen mit Natrium-Alkoholatlösung wurde sogleich durch Zusatz von Wasser das Chlor-indol zur Abscheidung gebracht, welches äußerlich dem Bromprodukt völlig gleicht und wie dieses in Form silberglänzender Blättchen von intensivem Fäkalgeruch zur Abscheidung gelangt. Die Ausbeute an dem abgesaugten und im Vakuumexsiccator getrockneten Produkt beträgt etwa 80% der Theorie. Durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol oder aus Petroläther kann eine weitere Reinigung des Körpers erfolgen, welcher sodann bei 94—95° schmilzt. Bei einer geringen Steigerung der Temperatur über seinen Schmelzpunkt, nämlich bei etwa 96—97°, tritt völlige Zersetzung unter starker Gasentwicklung ein, doch verläuft dieser Zerfall nicht ganz so stürmisch, wie bei dem Brom-indol. Überhaupt ist eine etwas größere Stabilität des chlorierten

Pyrrolkerns gegenüber dem an gleicher Stelle substituierten Bromderivat unverkennbar.

0.3840 g Sbst.: 25.1 ccm  $\frac{1}{10}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. — 0.2340 g Sbst.: 15.3 ccm  $\frac{1}{10}$ -H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.  
— 0.0790 g Sbst.: 0.0745 g AgCl. — 0.1132 g Sbst.: 0.1064 g AgCl.

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>NCl. Ber. N 9.2, Cl 23.4.

Gef. » 9.2, 9.2, » 23.3, 23.3.

Schon die eben geschilderten Eigenschaften, aber auch das Verhalten des Chlorindols gegenüber verdünnten Mineralsäuren, welche es bei mäßigem Erwärmen schnell in  $\alpha$ -Oxindol überführen, lassen die Identität dieses Chlor-indols mit dem von Mazzara und Borgo<sup>1)</sup> aus Indol und Sulfurylchlorid erhaltenen Körper unzweifelhaft erscheinen. Der geringe Unterschied im Schmelzpunkt (Mazzara und Borgo beobachteten 91°) kann angesichts der sonstigen, sehr charakteristischen Eigenschaften und des Verhaltens beider Produkte hierbei nicht ins Gewicht fallen. Der Ansicht, welche die Entdecker dieser Verbindung über ihre Konstitution ausgesprochen haben und welche sie auf ihr Verhalten gegen verdünnte Mineralsäuren gründeten, können wir uns allerdings nicht anschließen, vielmehr müssen wir aus den oben angeführten Gründen auch von diesem Halogenderivat des Indols annehmen, daß es eine  $\beta$ -Verbindung ist.

#### Aufspaltung des Indols (gemeinschaftlich mit O. Herz).

Zur Charakterisierung der Indole findet sich gelegentlich wohl auch erwähnt, daß sie durch Aufspaltung des Pyrrolringes in Anthranilsäuren übergehen. Wir haben in der Literatur indessen nirgends einen Hinweis darauf gefunden, daß das Indol selbst sich zur Anthranilsäure oder etwa zur Formyl-anthranilsäure aufspalten läßt, und so wurden wir, da wir aus bestimmten Gründen Veranlassung hatten, diese Aufspaltung durchzuführen, in die Lage versetzt, selbst die Einwirkung von Oxydationsmitteln auf Indol zu untersuchen.

Schon die ersten Versuche belehrten uns über die Aussichtslosigkeit, nach den üblichen Methoden unser Ziel zu erreichen. Saure Oxydationsmittel konnten wegen der Empfindlichkeit des Indols gegen Säuren kaum in Frage kommen und alkalisch wirkende, wie z. B. Permanganat wirken, mit einer solchen Heftigkeit auf Indol ein, daß selbst die Anwendung tiefer Temperaturen und großer Verdünnung, die sich augenblicklich vollziehende Entfärbung des Permanganats nicht zu verzögern vermochte und alle Vorsichtsmaßregeln nicht verhindern konnten, daß das Ergebnis der Versuche nur aus amorphen, schmierigen Massen bestand. Wesentlich anders verhält sich das Permanganat in Acetonlösung, in welcher es zunächst anscheinend

<sup>1)</sup> loc. cit.

ohne jede Einwirkung auf das gelöste Indol bleibt. Bald indessen beginnt auch hier die Einwirkung, und mit zunehmend schnellem Verlauf der Oxydation wird schließlich das in berechneter Menge zugesetzte Permanganat entfärbt.\* Leider bestand auch hier das Einwirkungsprodukt nur aus einer braunen, schmierigen Masse neben etwas unverändertem Indol, so daß auch dieses Verfahren aufgegeben werden mußte.

Hier hat nun abermals das *N*-Indol-benzoat gute Dienste geleistet und die Erreichung unseres Zieles ermöglicht. Dieser Körper läßt sich in Acetonlösung ohne Bildung erheblicher Mengen störender Nebenprodukte durch Permanganat aufspalten und liefert hierbei die bekannte Benzoyl-anthranilsäure, welche Bamberger und Sternitzki<sup>1)</sup> zwar nicht aus Indol, wohl aber aus hydriertem Methyl-indol bereits einmal durch Oxydation eines Indolderivats erhalten haben.

5 g Indolbenzoat wurden in 100 g Aceton gelöst und unter Rühren allmählich, d. h. innerhalb 4—5 Stunden mit 11 g fein verriebenem Kaliumpermanganat versetzt. Nach diesem Zeitraum ist die Lösung entfärbt, worauf im Vakuum das Aceton verdunstet und dem Rückstand mit Wasser das als Kaliumsalz vorhandene Oxydationsprodukt entzogen wurde. Säuert man das Filtrat an, so fällt die Benzoyl-anthranilsäure als schwach bräunlich gefärbtes Krystallpulver (2 g) aus, welches durch Umkrystallisieren leicht in die Form fast ganz weißer Nadelchen vom Schmp. 178—179° übergeführt werden kann. Die Mischprobe mit synthetischer Benzoyl-anthranilsäure bestätigte die Identität beider Körper, doch wurde diese auch weiterhin durch Verseifung unseres Produktes und seine Überführung in die leicht erkennbare Anthranilsäure sichergestellt.

#### Indigo aus Indol<sup>2)</sup> (gemeinschaftlich mit F. Kraft).

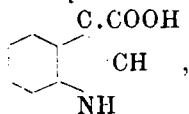
Die Aufgabe, Indol in Indigo überzuführen, hat, nachdem Nencki 1875 zum ersten Male diesen Übergang bei der Einwirkung von Ozon auf Indol beobachtet hat<sup>3)</sup>, wiederholt das Interesse der Chemiker gefunden. Während Nencki kaum mehr als Spuren des Farbstoffs bei der Ozonisierung des Indols erhalten hat, gelang es der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik<sup>4)</sup>, den Reaktionsverlauf durch Anwendung von aktiviertem Luftsauerstoff oder von Sulfomonopersäure wenigstens so zu gestalten, daß Nebenprodukte nicht erzeugt wurden. Diese Reaktionen verlaufen indessen nur äußerst langsam, und die großen wäßrigen Verdünnungen, unter denen das Indol zur Anwendung gelangt, gestatten — wenigstens nicht unter Anwendung der üblichen Hilfsmittel — das Verfahren einigermaßen ergiebig zu gestalten. Von mehr theoretischem Wert ist sodann die Bildung von Indigo aus Indol, welche Pauly und Gundermann<sup>5)</sup> bei der Ein-

<sup>1)</sup> B. 26, 1304 [1893].      <sup>2)</sup> B. 8, 727 [1875].

<sup>3)</sup> D. R.-P. 130629 und 132403.

<sup>4)</sup> B. 41, 4007 [1908].

wirkung von Jod auf eine sehr verdünnte, wäßrige Indollösung bei Gegenwart von Bicarbonat neben der Bildung von Jodindöl beobachteten. Wir gingen bei der Bearbeitung dieses Problems von dem Gedanken aus, das Indol zunächst in eine wasserlösliche Form überzuführen, ohne hierdurch den Bau des Indolmoleküls irgendwie wesentlich zu verändern und fanden als geeignet für unsere Zwecke und diesen Voraussetzungen entsprechend die  $\beta$ -Indol-carbonsäure,



deren bequeme Darstellung aus der »Indolschmelze« schon früher beschrieben wurde<sup>1)</sup>.

Diese Säure, welche leicht lösliche Alkalisalze bildet, zeigt nun ein sehr interessantes Verhalten bei der Einwirkung von Ozon. Leitet man in eine durch überschüssiges Alkali stark alkalisch gemachte Lösung des Natrium- oder Kaliumsalzes dieser Säure in Wasser einen Strom ozonisierter Luft, so findet mit einer sich geradezu für demonstrative Zwecke eignenden Promptheit alsbald die Ausscheidung eines blauen, an Menge schnell zunehmenden Niederschlages statt, welcher, wie die Untersuchung ergibt, aus reinem Indigo besteht. Es genügt, den feinpulverigen Niederschlag abzusaugen, auszuwaschen und zu trocknen, um sogleich ein von Nebenprodukten freies Präparat des Farbstoffs, welches Baumwolle aus der Küpe in klaren, kräftigen Tönen anfärbt, zu erhalten. Bemerkenswerterweise gibt unter diesen Bedingungen die  $\alpha$ -Indol-carbonsäure keine Spur von Farbstoff; ebenso bilden die verschiedenartigsten Oxydationsmittel, welche wir auf die  $\beta$ -Säure und ihre Salze in Lösung einwirken ließen, keinen Indigo. Die Ausbeute ist, trotzdem die Reaktion dem äußeren Anschein nach ganz glatt verläuft, leider nicht die günstigste, und alle Bemühungen, sie auf eine der theoretischen naheliegende Höhe zu steigern, verliefen ohne nennenswerten Erfolg. Als Nebenprodukt der Reaktion konnte mit einiger Sicherheit nur Anthranilsäure festgestellt werden, welche fast in gleicher Menge wie Indigo zu entstehen scheint. Günstig hat sich der Zusatz von Aceton, welches eine Art katalytische Rolle zu spielen scheint, erwiesen. Unter Einhaltung folgender Bedingungen erhielten wir etwa 38% der Theorie an reinem Indigo.

4 g Indol- $\beta$ -carbonsäure wurden in 500 ccm Wasser mit 12 g Natronhydrat in Lösung gebracht und nach dem Zusatz von 20 ccm Aceton unter starker Kühlung mit einem Strom ozonisierter Luft behandelt. Man erkennt leicht

<sup>1)</sup> B. 43, 3526 [1910].



den Augenblick, in dem der Indigoniederschlag seine Höchstmenge erreicht hat und die Ozonisierung unterbrochen werden muß; anderenfalls muß man diesen Zeitpunkt durch kleine Proben festzuhalten suchen. Der Farbstoff wird nach dem Ausfällen abgesaugt, ausgewaschen und getrocknet.

Ausbeute 1.25 g = 38.2 % der Theorie.

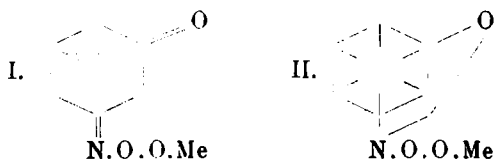
# 81. O. Stark und O. Garben: Zur Frage der Metachinoide.

[Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 10. Februar 1913)

Seitdem die Chinoid-Anordnung eines Systems von den einen als Ursache der Farbe erkannt, von andern als eventl. mögliche Ursache zugelassen worden ist, fehlt es nicht an Versuchen, auch Metachinoide herauszukonstruieren.

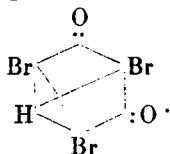
Aus der Tatsache, daß die Alkalisalze farbloser Metanitrophenole gefärbt sind, folgert A. Hantzsch<sup>1)</sup> die Existenz metachinoider Verbindungen. Für die farbigen Metallsalze der Metanitrophenole hatte er die folgenden Formelbilder (I und II) in Erwägung gezogen<sup>2)</sup>:



A. Hantzsch schließt die zitierte Betrachtung mit dem Satze:

»Man wird auch die farbigen *m*-Nitro-phenol-Derivate als »*m*-Chinoide« aufzufassen und eben nur anzunehmen haben, daß dieser in Form des einfachsten *m*-Chinons (noch) nicht isolierbare Typus unter gewissen Bedingungen doch reell und stabil wird.«

Als metachinoider Körper ist nach den Untersuchungen von Richard Meyer und Curt Desamari<sup>3)</sup> auch das von Liebermann und Dittler<sup>4)</sup> zuerst dargestellte Tribromresochinon aufzufassen. Meyer und Desamari bedienen sich einer der Formel I analogen Formel, indem sie gekreuzte Bindungen annehmen:



<sup>1)</sup> B. 40, 339 [1907].    <sup>2)</sup> B. 39, 1095 [1906].    <sup>3)</sup> B. 41, 2437 [1908].

<sup>4)</sup> A. 169, 252.