

für C 72.8, N 8.78 und Mg 3.76 %, so kommen diesen Daten am nächsten folgende empirischen Formeln:

$C_{38}H_{46}O_3N_4Mg$  [C 72.40, H 7.30, N 8.89, Mg 3.81] oder  
 $C_{39}H_{48}O_3N_4Mg$  [C 72.66, H 7.45, N 8.70, Mg 3.72].

St. Petersburg, 25. April 1913.

### 208. A. Binz und K. R. Lange: Indigo-monimin.

[Aus dem Chemischen Institut der Handels-Hochschule Berlin<sup>1)</sup>.]

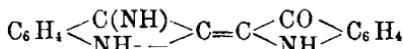
(Eingegangen am 9. Mai 1913.)

Der Reduktion des Indigos in der Küpe geht die Bildung von Kalk-Indigo oder Natron-Indigo voraus, die dann unter Abgabe von Sauerstoff zu den entsprechenden Indigweißsalzen werden<sup>2)</sup>. Es erscheint denkbar, daß Kalk- oder Natron-Indigo in der Zinkstaub-Küpe zum Teil mit dem dort entstehenden Zinkhydroxyd reagieren und so den grünen Küpenschlamm verursachen, dessen Natur noch unaufgeklärt ist. Zur Prüfung dieser Annahme verrührten wir Alkali-Additionsprodukte des Indigos mit Zinkhydroxyd. Dabei ergab sich zwar kein Aufschluß über die Natur des Küpenschlamms, wohl aber, als bei einem der Versuche das Zinkhydroxyd in Ammoniak gelöst wurde, ein anderes Resultat: eine reichliche Bildung von Indigo-monimin, dessen Menge sich durch Zugabe von alkoholischem Ammoniak verstärken ließ.

Die Substanz ist ein neuer Beleg dafür, daß Indigo vorzugsweise mit der einen Hälfte des Moleküls reagiert<sup>3)</sup>.

Thiele und Picard<sup>4)</sup> haben versucht, durch Reduktion von Indigo-monoxim zum Imin zu gelangen und erhielten eine Substanz, von der sie sagen, sie sei sehr zersetzblich und entwickle Ammoniak. Diese Zersetzung erklärt sich aus der großen Reaktionsfähigkeit des Imins und seiner Empfindlichkeit gegen zu starke Reduktionsmittel. Unter gewöhnlichen Umständen ist die Substanz vollkommen beständig und wohlcharakterisiert.

Die Konstitution des Indigo-monimins könnte man durch die naheliegende Formel



<sup>1)</sup> 23. Mitteilung über Indigo-Verküpfung.

<sup>2)</sup> Die vorige Mitteilung s. Binz und Schädel, B. 45, 586 [1912].

<sup>3)</sup> Vergl. M. Claaß, B. 45, 1015 [1912].    <sup>4)</sup> B. 31, 1253 [1898].

ausdrücken, wenn nicht eine Reihe von Erscheinungen zur Vorsicht mahnte und einstweilen jede Formulierung zweifelhaft erscheinen ließe. Zunächst ist bemerkenswert, daß beim Imidieren von Indigo kein einheitliches Produkt entsteht, sondern ein Gemisch von vielleicht isomeren Substanzen. Eine vollkommene Trennung ist uns nicht gelungen. Ferner ist es auffallend, daß das Indigoimin nicht nur den zu erwartenden basischen, sondern auch einen, zwar schwächeren, aber doch deutlich in Erscheinung tretenden sauren Charakter hat. Diese Acidität ist verschieden von der Additionsfähigkeit, welche alle bisher bekannten Farbstoffe der Indigogruppe gegen Alkalien zeigen<sup>1)</sup>, denu bierbei findet stets vollkommene Veränderung und Abschwächung der Chromophore durch Sprengung doppelter Bindungen statt. Beim Indigoimin dagegen bleibt die Farbstärke unter der Einwirkung von Alkalien bestehen, es scheint normale Salzbildung mit Basen einzutreten; die Fähigkeit dazu ist so ausgeprägt, daß sogar ein Zinksalz entsteht.

Ebenso wie Indigo lassen sich auch die Halogen-indigotine, Indigo-Rot und Thio-indigo imidieren; ferner erhält man durch Anwendung von Monomethylamin mit Zinkhydroxyd die entsprechenden Methylinim-Verbindungen. Die vorläufige Untersuchung dieser Produkte ergab, daß auch sie wahrscheinlich Gemische sind und daß sie basisch sowohl wie sauer reagieren. Diese Eigenschaft äußert sich besonders auffallend beim Thio-indigimin, welches als Chlorhydrat tief rot, als Alkalosalz tief blau ist.

Alle imidierten Produkte sind Küpenfarbstoffe, welche schwächer färben als die Muttersubstanzen. Diese Erscheinung ist der von Willstätter<sup>2)</sup> an den Chinon-iminen beobachteten analog.

### Experimentelles.

#### 1. Indigo-monimin-Chlorhydrat.

10 g Indigo werden mit heißem Natriumalkoholat, bereitet aus 3.3 g Natrium und 80 ccm Alkohol, versetzt und etwa 2 Stunden geschüttelt. Das so entstandene grüne Additionsprodukt von Indigo und Natriumalkoholat schüttelt man weiter etwa ¼ Stunde mit 28 ccm einer Lösung von Zinkammoniumhydroxyd, erhalten durch Fällen von 29 g Zinksulfat mit 15 ccm 25-prozentigem Ammoniak und Lösen des abgesaugten Zinkhydroxydes in 45 ccm 25-prozentigem Ammoniak. Es folgt Zugabe von 250 ccm mit Ammoniak gesättigtem Alkohol. Bei dreistündigem Schütteln wird das anfangs grüne Reaktionsgemisch tief blau, wobei der Farbstoff großenteils in Lösung

<sup>1)</sup> Binz und Walter, Ch. Z. **26**, 248 [1903]; P. Friedländer, B. **41**, 1035 [1908].

<sup>2)</sup> B. **37**, 4606 [1904].

geht. Der Effekt tritt ohne Zinkammoniumhydroxyd nicht ein, mit weniger als der angegebenen Menge nur unvollkommen.

Die alkoholische Lösung wird abfiltriert und mit verdünnter Salzsäure versetzt, wobei das sehr schwer lösliche Imin-Chlorhydrat undeutlich krystallinisch ausfällt. Auch das Sulfat ist schwer löslich in Wasser. Die Ausbeute an Chlorhydrat beträgt ungefähr 5 g. Der Rest bleibt an Zink gebunden im Rückstand. Derselbe ist grünlichblau. Mit warmer verdünnter Salzsäure läßt sich daraus eine Substanz abspalten, welche ebenso wie das aus dem alkoholisch-ammoniakalischen Filtrat ausgefällte Chlorhydrat tiefblau und in Wasser fast unlöslich ist. Die Substanzen sind einander sehr ähnlich, aber nicht identisch. Die Nuancen des Blau differieren, und dieser Unterschied beruht nicht etwa auf Zufälligkeiten bei der Ausscheidung, sondern er bleibt, wenn man beide Substanzen mit Schwefelnatrium verküpt und nach der Reoxydation wieder mit Salzsäure ausfällt. Ferner ist das zuerst ausgefällte Chlorhydrat ziemlich leicht in ammoniakalischem Alkohol löslich, das aus dem Zinkrückstand dagegen erhaltenen löst sich schwieriger. Diese letztere Substanz wurde einstweilen nicht untersucht.

Die Analyse der erstenen, aus dem ursprünglichen Reaktionsgemisch nach der Filtration ausgefallten, ergab:

0.3670 g Sbst. (nach Dennstedt): 0.0012 g Asche, 0.8570 g CO<sub>2</sub>, 0.1690 g H<sub>2</sub>O. — 0.3170 g (aschefreie) Sbst. (nach Dennstedt): 0.1468 g AgCl. — 0.1900 g (aschefreie) Sbst.: 25.0 ccm N (20°, 756 mm).

#### Neue Darstellung:

0.6152 g Sbst.: 0.0018 g Asche, 1.4412 g CO<sub>2</sub>, 0.2384 g H<sub>2</sub>O. — 0.4600 g (aschefreie) Sbst.: 0.1990 g AgCl. — 0.3317 g (aschefreie) Sbst.: 40.2 ccm N (20°, 761 mm).



Ber. C 64.49, H 4.06, N 14.15, Cl 11.91.

Gef. » 63.90, 64.07, » 4.06, 4.34, » 15.25, 14.14, » 11.45, 10.70.

Die Abweichungen einiger der gefundenen Zahlen von der Theorie erklären sich daraus, daß es nicht gelang, die Substanz in einwandfreier krystallinischer Form zu erhalten. Beim Umlösen in Alkohol tritt teilweise Alkoholyse ein. Die bei den Salzen des Indigos anwendbare Methode<sup>1)</sup> des Lösens in Eisessig und Ausfällens in krystallinischer Form mit Äther gab keine Krystallausscheidung, vielmehr gewinnen die Salze des Imins durch das Erwärmen mit Eisessig sehr an Löslichkeit, so daß sie sich nicht wieder ausfällen lassen.

Das Indigimin-Chlorhydrat läßt sich schon durch mäßiges Erwärmen mit einer Lösung von alkalifreiem Natriumhydrosulfit zu einer

<sup>1)</sup> Binz und Kufferath, A. 325, 196 [1902].

grauweißen Leuko-Verbindung reduzieren. Die Umwandlung erfolgt viel leichter als bei Indigo, wie denn auch sonst das Imin reaktionsfähiger ist als die Stammsubstanz: Leitet man durch die ursprüngliche bei der Darstellung erhaltene blaue Lösung vor Ausfällen des Chlorhydrats Luft, so tritt unter Braunfärbung vollkommene Oxydation ein; wird dagegen Schwefelwasserstoff eingeleitet, so entsteht eine Küpe, aus der sich aber bei der Reoxydation kein Imin ausscheidet, sondern eine Substanz, die sich in Natronlauge rot und in Alkohol braun löst.

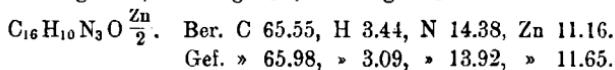
Diese leichte Zerstörung des Imins findet indessen nicht statt, wenn man es als Chlorhydrat von dem Natriumalkoholat, Zinkammoniumhydroxyd und dem ammoniakalischen Alkohol, die in dem ursprünglichen Reaktionsgemisch enthalten sind, abgetrennt hat und es in normaler Weise verküpft, was sowohl mit Schwefelnatrium als auch mit alkalischem Hydrosulfit geschehen kann. Die Küpe färbt blau, aber wesentlich schwächer als eine gleich konzentrierte Indigoküpe.

Das Indigimin-Chlorhydrat zieht auch ohne Verküpfung aus wäßriger Lösung auf Wolle und tannierte Baumwolle. Das Färben wird durch Zusatz von etwas Alkohol erleichtert. Die Nuancen sind wie die des Indigos. Die Substanz lässt sich auch wie Alkaliblau aus dem Boraxbade färben. Es äußert sich hierin ihre Fähigkeit zur Salzbildung mit Alkalien. Die im Boraxbade erzielte Nuance ist grünlich und deutet auf partielle Zersetzung.

## 2. Indigo-imin-Zink.

Versetzt man die blaue Lösung, die beim Schütteln von Natriumalkoholat-Indigo mit Zinkammoniumhydroxyd und alkoholischem Ammoniak entsteht, nicht mit Säure, sondern mit viel Wasser, so fällt statt des vorher beschriebenen Chlorhydrats ein Zinksalz aus. 9.5 g Ausbeute aus 10 g Indigo. Die Substanz löst sich in Chloroform, bleibt aber nach dem Verdunsten desselben uneinheitlich und chlorhaltig zurück. Ein besseres Resultat ergibt sich beim Extrahieren der Substanz mit Aceton im Soxhlet, insofern ein kleiner Teil, etwa 1.5 g, in Lösung geht. Bei 100° getrocknet, blaugrünes amorphes Pulver; nicht umkristallisierbar.

0.2876 g Sbst.: 28.4 ccm N (15°, 764 mm). — 0.2262 g Sbst. (nach Dennstedt): 0.0328 g ZnO, 0.0956 g H<sub>2</sub>O, 0.5472 g CO<sub>2</sub>.



Das in Aceton unlösliche wurde noch zweimal mit Aceton ausgekocht und dann analysiert:

0.3006 g Sbst.: 30.0 ccm N (16°, 759 mm). — 0.2762 g Sbst.: 0.0480 g ZnO, 0.0702 g H<sub>2</sub>O, 0.6334 g CO<sub>2</sub>.

Gef. C 62.54, H 2 84, N 11.57, Zn 13.96.

Die Zahlen stimmen auf keine einfache Substanz.

### 3. Indigo-monimin.

Das freie Imin lässt sich durch Verrühren des Chlorhydrates oder Sulfates mit der genau berechneten Menge Natronlauge erhalten. Indessen ist die Umsetzung unvollkommen und führt bei Anwendung stärkerer Lauge zur Bildung eines Imin-Natriumsalzes. Besser ist folgendes Verfahren:

3 g Indigiminsulfat wurden mit 180 ccm Wasser, 10 ccm Natronlauge (40° Bé.) und 3 g Natriumhydrosulfit in der Wärme verküpt. Gelbe Lösung. Ein geringer Teil der Substanz bleibt in Gestalt gelber Flocken ungelöst. Die Küpe wurde auf 1 l aufgefüllt und filtriert, was leichter ausführbar ist, als bei verküpftem Indigo, weil das Vergrünen langsamer stattfindet.

Beim Reoxydieren der Küpe scheidet sich das Imin gemischt mit einem Zerstörungsprodukt aus, das beim Umkristallisieren des Ganzen aus Alkohol mit roter Farbe in Lösung geht, während das Imin zurückbleibt. Es krystallisiert schwierig. Nur einmal erhielten wir aus Alkohol eine sehr kleine Menge rosettenförmiger Krystalle, die zur Anstellung einiger Reaktionen und zu einer Stickstoffbestimmung ausreichten:

0.1092 g Sbst.: 15.6 ccm N (20°, 757 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O. Ber. N 16.12. Gef. N 16.58.

Indigoimin ist eine dunkelblaue Substanz ohne Schmelzpunkt. Es löst sich schwierig mit blauvioletter Farbe in Alkohol, leicht mit tiefblauer Farbe in Alkohol mit Ammoniak oder Natronlauge oder Säure. Bei starkem Erhitzen entwickelt sich blauvioletter Dampf, ähnlich wie beim Indigo, nur entfärbt sich der Dampf des Imins sofort nach dem Entstehen unter Zersetzung der Substanz. Das Imin ist also weniger beständig als Indigo. Durch Erwärmung mit Anilin auf 140° wird es unter Braunfärbung zerstört.

Die hier mitgeteilten Resultate bedürfen noch der Erweiterung und Vertiefung. Insbesondere soll versucht werden, das Indigo-imin und seine Salze in einwandfreier krystallinischer Form zu erhalten und von neuem zu analysieren. Mit den entsprechenden Versuchen sind die HHrn. Dr. Schädel und Dr. Ascher im hiesigen Institut beschäftigt. Wir haben uns inzwischen zur Veröffentlichung des vorliegenden Materials entschlossen, weil die Untersuchung in ihrer hier wiedergegebenen Form schon vor mehr als zwei Jahren fertiggestellt wurde, und äußere Umstände uns an der gemeinschaftlichen Fortführung verhinderten.