

Paradichlorid mit beiden Stoffen einige völlig parallele Umsetzungen gemacht und die resultierenden Produkte verglichen.

Zunächst wurde versucht, wie bei der Metaverbindung durch Kochen der Chloride mit Methylalkohol, diese in die entsprechenden Dimethyläther überzuführen. Dabei zeigten sich jedoch im Gegensatz zum Metachlorid sowohl die Chloride als auch die entstehenden Dimethyläther als in Methylalkohol nahezu unlöslich. Die Ätherifizierungen mußten deshalb im festen Zustand durch Aufschlemmen der Chloride in Methylalkohol und ca. $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen ausgeführt werden. Beide Äther wurden krystallinisch als kleine, balkenförmige Prismen erhalten, die unter dem Mikroskop völlig gleichartig aussahen. Die Schmelzpunktsuntersuchung ergab Folgendes:

Para-dimethyläther	182—184°
vermutliches Isomeres	183—185°
Misch-Schmelzpunkt.	182—185°

Durch längeres Kochen mit verdünnter Natronlauge wurde das Dichlorid hydrolysiert und in das Glykol übergeführt. Nach dem Umkristallisieren aus Eisessig wurde durch die Schmelzpunktsbeobachtung dieses Produktes und des bekannten Paraglykols der definitive Identitätsnachweis erbracht:

Paraglykol	168—169°
Isomeres	168—169°
Misch-Schmelzpunkt.	168—169°

Die Identifizierung der Dimethyläther war uns, wie wir früher mitgeteilt hatten, damals nicht gelungen. Erst als sich gezeigt hatte, daß der aus dem Chlorid hergestellte Dimethyläther einen etwas höheren Schmelzpunkt hat und vielleicht reiner ist als das aus dem Glykol erhaltbare Produkt, konnten wir bei beiden einen nahezu gleichen Schmelzpunkt feststellen. Die früher beobachtete Depression bleibt uns unverständlich. Das seinerzeit zum Vergleich mit herangezogene Bromid, das einen ganz andern Schmelzpunkt ergeben hatte, bedarf noch der Aufklärung.

292. W. Madelung: Über Indigo-imine.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 28. Juni 1913.)

Durch die Mitteilung von A. Binz und K. R. Lange¹⁾) über Indigo-monimin im vorletzten Heft dieser Berichte sehe ich mich gezwungen, schon jetzt über einige Versuche zu berichten, Indigo in seine Imine überzuführen, die ursprünglich erst im Zusammenhang mit andren Untersuchungen veröffentlicht werden sollten.

¹⁾ B. 46, 1691 [1913].

Zu diesen Versuchen wurde ich veranlaßt durch den Umstand, daß es mir gelungen ist, auf einem anderem Wege eine Synthese des Indigo-diimins durchzuführen, über die demnächst ausführlich berichtet werden soll.

Da diese Verbindung mit Leichtigkeit zum Indigo hydrolysiert werden kann, so erschien es von Interesse, umgekehrt durch Einwirkung von Ammoniak auf Indigo zu den Iminen des Indigo zu gelangen.

Durch Erhitzen von Indigo mit Anilin bei Gegenwart von Kondensationsmitteln ist es bereits E. Grandmougin¹⁾ gelungen, zu einem phenylierten Diimin zu gelangen. Ein analoges Verfahren zur Darstellung des unsubstituierten Imins war wegen der Schwierlichkeit des Indigos nicht durchführbar. Dagegen lag der Gedanke nahe, ein Verfahren anzuwenden, das sich in andren Fällen für die Überführung aromatischer Ketone in ihre Imine als brauchbar erwiesen hat, nämlich die Schmelze mit Chlorzink-Ammoniak, ein Verfahren, das z. B. für die Darstellung von Auramin aus Michlerschem Keton auch technisch verwendet wird.

Tatsächlich gelingt es leicht, das Monimin sowie das bis jetzt noch unbekannte Diimin des Indigos auf diesem Wege darzustellen. Das Monimin kann man mit Leichtigkeit schon durch etwa halbstündiges Schmelzen bei 200° beinahe quantitativ erhalten, während für die Darstellung des Diimins längeres Erhitzen auf höhere Temperatur erforderlich ist. Ebenso wie bei dem Verfahren von Binz und Lange entstehen zunächst grüngefärbte Zinksalze, die sich durch Säuren, z. B. Essigsäure, zu den indigofarbenen Iminen zersetzen lassen. Für die Entstehung verschiedener oder isomerer Produkte außer Mono- und Diimin ergaben sich unter diesen Bedingungen keinerlei Anhaltpunkte. Da Binz und Lange schon die wesentlichen Eigenschaften des Monimins beschrieben haben, seien hier besonders einige Punkte, in denen es sich hauptsächlich von dem ihm sehr ähnlichen Diimin unterscheidet, hervorgehoben.

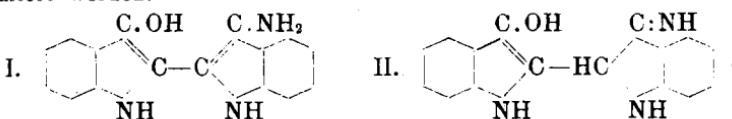
Beide Verbindungen haben nahezu die gleiche Farbe wie Indigo. Sie unterscheiden sich von diesem wesentlich durch ihre erheblich leichtere Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln. Das Monimin steht in dieser Beziehung zwischen dem Indigo und dem Diimin, welches letzteres sich schon leicht in warmem Benzol löst.

Ähnliche Beziehungen bestehen auch in der verschiedenen Zersetzung. Während das Monimin noch, wenn auch unter Zersetzung mit rotviolettem Dampfe sublimiert, zersetzt sich das Diimin oberhalb

¹⁾ B. 42, 3636 [1909].

200° direkt unter Abspaltung von Ammoniak. Der wesentlichste Unterschied beider Verbindungen tritt jedoch bei der Überführung beider Verbindungen in ihre Leukoderivate in Erscheinung. Während das Leukoderivat des Monimins als aminophenol-artige Verbindung alkalilöslich ist und sich demnach in normaler Weise verküpen läßt, erhält man bei der Reduktion des Diimins ein in Alkalien unlösliches Diamin. Durch dieses Verhalten wird auch eine Trennung beider Verbindungen ermöglicht. Ebenso wie das Diimin kann auch das Monimin durch Hydrolyse, z. B. schon beim Kochen mit verdünnter Essigsäure in Indigo zurückverwandelt werden.

Wie die Imine des Indigos, sind auch deren Leukoderivate hydrolysierbar. Wenn man z. B. die Küpe des Monimins erwärmt, so entsteht bei der Oxydation derselben nicht nur dieses zurück, sondern auch Indigo. Dieses Verhalten dürfte darauf zurückzuführen sein, daß hier Verbindungen vom Typus des Indoxyls vorliegen, von dem bekannt ist, daß es in der Enol- wie in der Ketoform reagieren kann. Die in der Küpe enthaltene Leukoverbindung des Indigo-monimins kann daher nicht nur als Amin (I), sondern auch als Ketimin (II) formuliert werden.



Beide Imine ziehen aus ihren Lösungen z. B. in verdünnter Essigsäure mit Leichtigkeit auf Wolle und tannierte Baumwolle. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß die Hydrolyse der Imine auch noch nach dem Färben auf der Faser stattfinden wird. Es wäre damit ein Verfahren zum Färben von Indigo gegeben unter Umgehung der vorhergehenden Reduktion und unter Ausschluß von freiem Alkali im Färbebade.

Fräulein Dr. N. Jukel, die mich bei dieser Untersuchung in eifriger Weise unterstützt hat, sage ich an dieser Stelle meinen besten Dank.

Experimentelles.

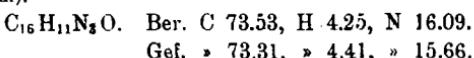
1. Indigo-monimin.

5 g Indigo werden portionenweise bei 200° in eine Schmelze von ca. 200 g Chlorzink-Ammoniak eingetragen. Die Temperatur wird während einer halben Stunde auf der gleichen Höhe gehalten. Die entstandene grüne Schmelze wird mit Wasser versetzt und etwas Essigsäure zugegeben, um das dabei entstehende Zinkhydroxyd in Lösung zu halten; dann wird abgesaugt und die jetzt vorliegende grüne Zinkverbindung des Monimins durch weitere Behandlung mit verdünnter Essigsäure in Lösung gebracht.

Das Produkt löst sich annähernd vollständig und kann durch Versetzen mit Ammoniak bis zur schwach sauren Reaktion wieder ausgefällt werden. Die Ausbeute beträgt 4.5 g. Um die Verbindung von dem sich unter diesen Bedingungen nur spurenweise bildenden Diimin zu trennen, wird die Gesamtmenge mit einer alkalischen Natriumhydrosulfit-Lösung behandelt, wobei das entstehende Leukoproduct des Monimin gelöst und von den aus dem Diimin entstehenden unlöslichen Flocken durch Filtrieren getrennt wird. Aus dem Filtrat wird durch Durchleiten von Luft das Monimin pulvrig ausgefällt.

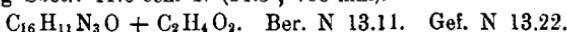
Für die Analyse wurde die Verbindung aus siedendem Xylol umkristallisiert. Mikroskopische Nadelchen.

0.0888 g Sbst.: 0.3447 g CO₂, 0.0350 g H₂O. — 0.0910 g Sbst.: 12.3 ccm N (21°, 758 mm).



Aus einer gesättigten Lösung in 50-proz. Essigsäure konnten schöne Krystallnadeln erhalten werden, die nach der Analyse ein Mol. Essigsäure enthielten.

0.1017 g Sbst.: 11.6 ccm N (21.5°, 760 mm).



Beim Erhitzen der Salze des Indigo-monimins mit Wasser und sogar schon beim Kochen ihrer Lösungen in verdünnter Essigsäure findet vollständige Hydrolyse unter Rückbildung von Indigo statt. Das beim Kochen der Lösung in 50-proz. Essigsäure sich ausscheidende Produkt wurde analysiert.

0.1470 g Sbst.: 14.1 ccm N (22°, 759 mm).



Ebenso konnte nach etwa halbstündigem Kochen der Küpe des Indigo-monimins beim Durchleiten von Luft der größte Teil in Form von Indigo zurückgewonnen werden.

2. Indigo-diimin.

Die Bildung von Indigodiimin in der Chlorzink-Ammoniak-Schmelze findet anscheinend nur in ziemlich enge Grenzen statt. Wendet man zu hohe Temperaturen für die Schmelze an, so tritt Zersetzung ein, während bei niederen Temperaturen auch nach längerem Schmelzen mit Chlorzink-ammoniak fast nur das Monimin erhalten werden kann.

Der Versuch, aus schon gebildetem Monimin durch nochmaliges Eintragen in eine Chlorzink-Ammoniak-Schmelze das Diimin zu erhalten, schlug gänzlich fehl, da das Monimin, wie übrigens auch das Diimin, unter diesen Bedingungen sich in eine nicht mehr in Essigsäure lösliche und unverküpfbare grüne Substanz umwandelt.

Die Umwandlung des Monimin in das Diimin scheint auch auf nassem Wege möglich zu sein, wenigstens erhielt ich beim Behandeln

von reinem Monimin mit alkoholischem Ammoniak bei 100° unter Druck eine kleine Menge Diimin. Dieses Verfahren wie auch dasjenige zur Darstellung des Diimins in der Schmelze soll weiter untersucht werden.

Bisher wurde das beste Resultat folgendermaßen erzielt:

5 g Indigo werden bei 260° in ca. 200 g Chlorzinkammoniak eingetragen und während 2½ Stunden auf diese Temperatur erhitzt. Nach der Isolierung der Imine wie beim Monimin wurde mit alkalischer Hydrosulfitlösung erwärmt. Der größte Teil geht jetzt nicht mehr in Lösung, sondern bleibt als grüngraues Leukoproduct beim Absaugen auf dem Filter zurück. Der unlösliche Teil ist jedoch nicht einheitliches Leukoproduct des Diimins, sondern enthält noch solches des Monimins, das jedenfalls auch nur sehr schwach saure Eigenschaften besitzt. Durch weiteres Behandeln mit Hydrosulfit-Lauge kann er von der Hauptmenge desselben befreit werden. Die Leukoverbindung wird mit etwas verdünnter Salzsäure angereiht, in Alkohol gelöst und mit alkoholischer Eisenchloridlösung wieder oxydiert, dann wird mit Wasser verdünnt und abgesaugt. Das so erhaltene salzsaure Diimin wird in Eisessig suspendiert und mit etwas Natriumacetat geschüttelt, wobei es in Lösung geht. Dann wird filtriert, das Filtrat mit Wasser versetzt und mit Ammoniak die Base völlig ausgefällt.

Für die Analyse wurde aus Benzol umkristallisiert, aus dem die Verbindung sich in rosettförmigen, mikroskopischen Krystallen ausscheidet.

0.0308 g Sbst.: 0.49 ccm N (20°, 760 mm).

$C_{16}H_{12}N_4$. Ber. N 21.54. Gef. N 18.54.

$C_{16}H_{11}N_3O$. Ber. N 16.09.

Es gelang infolge der oben beschriebenen Eigenschaften der Leukoprodukte bisher noch nicht, aus Indigo das Diimin völlig frei von Monoimin zu erhalten. Indessen stimmen seine Eigenschaften völlig mit denen des, wie oben erwähnt, auf anderem Wege erhaltenen und nach dem Ergebnisse der Analysen reinen Diimins überein. Oberhalb 200° zersetzt sich die Verbindung unter Entwicklung von Ammoniak, was neben der Bildung eines alkaliunlöslichen Leukoderivates als wesentlichstes qualitatives Erkennungsmittel dienen kann.

Das Diimin verhält sich in seinen übrigen Eigenschaften wie z. B. in der leichten Hydrolyserbarkeit, im wesentlichen wie das Monoimin.

Es ist in allen Lösungsmitteln noch leichter löslich wie dieses, und seine basischen Eigenschaften scheinen stärker zu sein. Mit Mineralsäuren bildet es wie das Monimin, besonders bei Gegenwart der gleichen Ionen, sehr schwer lösliche Salze.

Die von Binz und Lange beim Monimin beobachteten Empfindlichkeit gegen Sauerstoff bei Gegenwart von Alkali oder Ammoniak

machte sich hier schon bei Gegenwart sehr geringer Mengen dieses bemerkbar. In reinem Zustande ist die Verbindung als fester Körper wie in seinen Lösungen völlig beständig.

Die Untersuchung wird, soweit sie sich auf das Diimin bezieht, fortgesetzt.

293. E. Ebler und K. Herrdegen:
Über die Einwirkung von Calciumhydrid auf Sulfate¹⁾.

[Vorläufige Mitteilung.]

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 25. Juni 1913.)

Zur Aufschließung größerer Mengen unlöslicher Sulfate bedient man sich für präparative Zwecke entweder der Umsetzung mit Soda (im Schmelzfluß oder in konzentrierter Lösung) oder der Reduktion mit Kohle. Diese beiden Methoden bedürfen zu ihrer Ausführung hoher Temperaturen und stellen deshalb bei Bewältigung größerer Mengen an die vorhandenen Heizvorrichtungen große Ansprüche. Die Umsetzung mit Soda bedarf, wenn im Schmelzfluß ausgeführt, bestimmter Schmelzgefäßmaterialien und bei der Aufschließung mit Sodalösung ist es wegen der Einstellung von ungünstig liegenden Gleichgewichten nötig, die Umsetzung unter steter Zuführung neuer Soda Mengen vorzunehmen.

Wir fanden im Calciumhydrid ein bequemes Mittel, um Sulfate in kürzester Zeit »ohne Zufuhr von Wärme« zu reduzieren. Die Reaktion zwischen Sulfaten und Calciumhydrid erfolgt z. B. bei Bariumsulfat im Sinne der Gleichung:



wobei es nicht ausgeschlossen ist, daß zum Teil auch Calciumsulfid und Bariumoxyd entsteht. Auf jeden Fall ist das Reduktionsprodukt in verdünnter Salzsäure löslich.

Bemerkenswert ist dabei, daß der Wasserstoff sich nicht an der Reduktion beteiligt, sondern gasförmig entweicht. Wir haben dies durch mehrere Versuche in der Weise festgestellt, daß wir die Reduktion im Rohr in einem Schißchen in einem trocknen indifferenten Gasstrom ausführten und die bei der Reduktion sich bildenden gasförmigen Produkte durch ein vorher gewogenes Chlorcalciumrohr leiteten. Die Vorlagen blieben trocken und es konnte in keinem Fall eine

¹⁾ D. R.-P.-Anmeldung E. 18939 IV/12 m.