

0.1208 g Sbst.: 0.2194 g CO<sub>2</sub>, 0.0532 g H<sub>2</sub>O. — 0.1210 g Sbst.: 0.2589 g CO<sub>2</sub>, 0.0617 g H<sub>2</sub>O. — 0.1005 g Sbst.: 3.9 ccm N (20°, 746 mm). — 0.1072 g Sbst.: 0.0420 g AgJ.

C<sub>29</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>J. Ber. C 58.08, H 5.39, N 4.66, J 21.19.  
Gef. » 58.20, 58.35, » 5.74, 5.71, » 4.35, » 21.16.

**219. M. Claasz: Über das Indigo-Chromophor.**

[Mitteilung aus dem Org.-chem. Laborat. der Kgl. Techn. Hochsch. Danzig.]  
(Eingegangen am 29. Juli 1916; vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung am 24. Juli.)

Die über den Zusammenhang von Farbe und Konstitution der Farbstoffe der Indigoklasse, vornehmlich des Indigoblaus, des Thioindigrots und der indigoiden Farbstoffe, ausschließlich herrschende Ansicht ist die, daß das fargebende Prinzip die sogenannte konjugierte Doppelbindung CO.C:C.CO sei. Diese Gruppe betrachtet man als das eigentliche Chromophor, das in Gegenwart der auxochromen Gruppen NH oder S diesen Substanzen Farbstoffcharakter verleihen soll.

Hervorgegangen ist diese Anschaugung aus der von O. N. Witt in die Farbstoffchemie eingeführten Lehre von den Chromophoren und Auxochromen und wird, obgleich für die farbstoffgebende Eigenschaft der Atomgruppe CO.C:C.CO ein zweites Beispiel in der Chemie nicht existiert, als einfache Tatsache hingenommen, weil der Wittsche Satz für die Indigoklasse nach der bisher gebräuchlichen Formulierung des Indigos keine andere Deutung zuläßt. In diesem Sinne äußern sich dann auch die verschiedensten Autoren<sup>1)</sup>, auch noch in letzter Zeit, gelegentlich ihrer Publikationen auf diesem Gebiet.

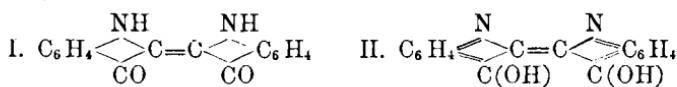
Die Wittsche Theorie ist nun aber mit der Zeit ihrer Entwicklung dahin erweitert, daß Verbindungen der aromatischen Reihe nicht allein durch das Vorhandensein chromogener und auxochromer Gruppen im Molekül, sondern durch ihre gegenseitigen Beziehungen zu einander, d. h. durch die dadurch hervorgerufene Atomverschiebung und das Auftreten von Doppelbindungen in Farbstoffe verwandelt werden. Man nimmt heute an, daß diese Beziehungen ausschließlich zu chinoiden Bindungen führen, und daß Farbstoffe ihre Farbe und ihren Charakter lediglich diesen chinoiden Bindungen verdanken. Sie entstehen meistens infolge Umlagerung beweglicher auxochromer Wasser-

<sup>1)</sup> P. Friedländer, M. 29, 359 [1908]; B. 41, 772 [1908]. L. Kalb, B. 42, 3644 [1909]. W. Herzog und Ad. Jolles, B. 48, 1574 [1915].

stoffe durch *ortho*- bzw. *para*-ständige, ungesättigte, chromogene Gruppen, wie z. B. bei den Azofarbstoffen, oder sie werden durch Abspaltung solcher Wasserstoffatome, entweder für sich infolge Oxydation oder mit anderen Gruppen infolge Kondensation bewirkt, wofür die Triphenylmethan- und die Azinfarbstoffe Belege liefern.

Der Nachweis chinoider Bindungen ist für die meisten Farbstoffklassen erbracht; wo solche noch ausstehen, die Möglichkeit chinoider Bindungen aber gegeben ist, wird solche mit gutem Recht angenommen.

Nur in der Indigoklasse besteht anscheinend für die Annahme chinoider Bindungen keine Möglichkeit, denn die für das Indigotin geltende Konstitutionsformel I. schließt eine solche vollkommen aus; die tautomere chinoide Formel II. ist aber nachgewiesenermaßen unrichtig.



Für den Indigo bleibt also immer noch die alte Theorie von dem Chromophor  $\text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{C} \cdot \text{CO}$  bestehen, die um nichts geändert wird, wenn auch versucht wird, wie es zuweilen in Lehrbüchern<sup>1)</sup> geschieht, diesem Chromophor eine etwas modernere Auffassung zu geben dadurch, daß es als Bestandteil (Bruchstück) eines *p*-Chinons,  $\text{O} \cdot \text{C} \begin{array}{c} \text{C} \cdot \text{C} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C} \cdot \text{O} \end{array}$ , dessen CO-Gruppen zwei verschiedenen Ringsystemen angehören, angesehen und zum Kennzeichen dieser Funktion »Zweikern-Chinon<sup>2)</sup> benannt wird.

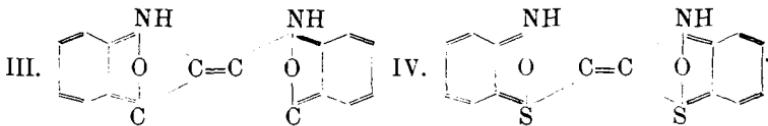
Wenn nun auch diese neuen Auffassungen zur Lösung der Frage über die tatsächlichen Chromophore des Indigos nichts beitragen, denn die Funktion einer in gewissem Grade offenen Atomgruppierung kann ohne Verkennung des Charakters von Ringsystemen mit einer solchen *para*-chinoide Chinone ohne weiteres nicht verglichen werden, so zeigt diese Interpretation doch deutlich den sie treibenden Gedanken, daß auch im Indigo irgend welche noch unbekannten chinoide, die tinktorielle Eigenschaft dieses Körpers bedingenden Verhältnisse obwalten müssen, daß ferner für den Farbstoffcharakter eine offene konjugierte Bindung allein nicht ausreiche, und daß daher für die alte Anschauung etwas anderes an die Stelle zu setzen ist, worauf ich allerdings schon vor vier Jahren, meines Wissens damals zuerst, hingewiesen hatte.

<sup>1)</sup> Meyer und Jacobson, Lehrbuch der organischen Chemie, Leipzig 1915. II., III., 1, S. 141, 286, 315.

<sup>2)</sup> H. Decker, A. 362, 320 [1908].

Bei der Darstellung des Thionylindigos<sup>1)</sup> hatte sich nämlich gezeigt, daß dieser Indigo, trotz der Umwandlung der als Chromophor geltenden Gruppe CO.C:C.CO in SO.C:C.SO, dennoch dem Indigotin in Farbe und sonstigen Eigenschaften täuschend ähnlich ist. Ich hatte daraus, da erfahrungsgemäß (l. c.) chromophore Eigenschaften der Thionylgruppe mangeln und von dem als Chromophor geltenden Atomkomplex CO.C:C.CO hier nur die Doppelbindung C:C übrigbleibt, geschlossen, daß auch im Indigotin nicht die konjugierte Bindung CO.C:C.CO das Farbstoffprinzip allein sein könne, sondern daß auch hier, ebenso wie im Thionylindigo, außer der chromogenen Gruppe C:C andere Chromophore im Molekül vorhanden sein müßten. Für den Tbionylindigo und davon ableitend auch für das Indigoblau nahm ich an, daß die elektropositive Imidgruppe durch die *ortho*-ständige elektronegative CO- oder SO-Gruppe abgesättigt wird. In beiden Farbstoffen hielt ich innere Salzbildung mit fünfwertigem Stickstoff für möglich, wodurch das Auftreten zweier gleichartiger Chromophore, nämlich die durch das Zusammenwirken der Auxochrome NH mit den ungesättigten Chromogenen CO bzw. SO auftretenden chinoiden Bindungen in den Benzolkernen erklärt werden konnte. Neben diesen Chromophoren kann dann auf die Farbe vertiefend oder modifizierend noch das Chromogen C:C einwirken.

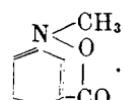
Die Farbstoffe wurden als innere Ammoniumsalze folgender Konstitution (III. und IV.) aufgefaßt:



Intramolekulare Salzbildung zwischen sauren Gruppen und dem Aminstickstoff ist bei aliphatischen Verbindungen eine bekannte, als Betainbildung bezeichnete Erscheinung. Das Betain der Methyl-

amino-essigsäure ist das Sarkosin,  $\text{CH}_2-\text{N}(\text{H})=\text{CH}_3$ , in dem zwei Was-

serstoffatome des Stickstoffs unsubstituiert bleiben. Bei aromatischen Carbonsäuren kommt es seltener zur Betainbildung. Bekannt ist das

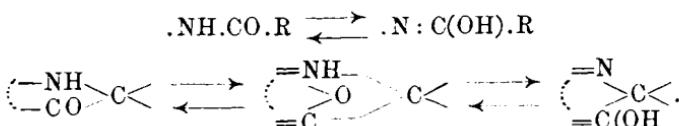
Methylbetain der Nicotinsäure, das Trigonellin<sup>2)</sup>,  Inso-

fern ist aber die Salzbildung beim Indigo von der gewöhnlichen Be-

<sup>1)</sup> M. Claasz, B. 45, 1015, 1016, 1022 [1912].

<sup>2)</sup> A. Hantzsch, B. 19, 33 [1886]; E. Jähns, B. 20, 2843 [1887].

tainbildung verschieden, als hier, statt der stark negativen Carboxyle, die weit schwächeren alkoholischen Hydroxylgruppen in Reaktion treten. Ähnlich wie bei den Säureamiden wird man auch bei Verbindungen des Indigotyps tautomere Form annehmen können. Sind nun aber bei den Säureamiden unter bestimmten Bedingungen beide Formen beständig, so ist bei *ortho*-ständiger Anordnung der Gruppen NH und CO am Kern die *aci*-Form nicht existenzfähig, sie geht entweder in die Betainform oder unter dem Einfluß gewisser im Molekül vorkommender Elemente oder Atomgruppen in die Ketoform über:



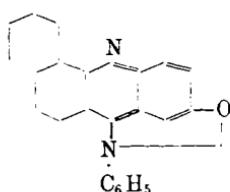
Als Belege für Hydroxylbetainbildung (sogen. Phenolbetaine) mögen das Trimethylammoniumphenol,

<sup>1)</sup>, und für eine solche in *meta*- oder *para*-Stellung einige Indanonfarbstoffe<sup>2)</sup> dienen.

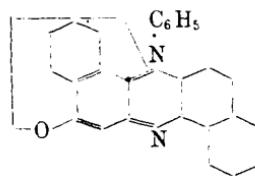
Wurde die Hypothese von der Betainformel des Indigos auch durch die Entdeckung des Thionylindigos in hohem Grade gestützt, so fehlte es bisher immer noch an experimentellen absoluten Beweisen dafür. Da Leitfähigkeitsmessungen wegen Unlöslichkeit<sup>3)</sup> des Indigos in Wasser und Alkohol ausgeschlossen waren, konnte der Beweis nur

<sup>1)</sup> B. 13, 246 [1880].

<sup>2)</sup> F. Kehrmann und K. L. Stern, B. 41, 12 [1908]; F. Kehrmann und W. Aebi, B. 32, 932 [1899]; F. Kehrmann und R. Schwarzentach, B. 41, 472 [1908].



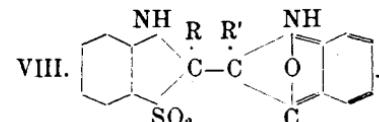
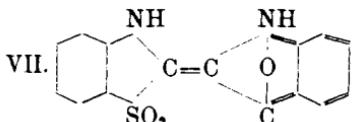
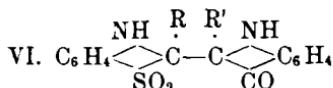
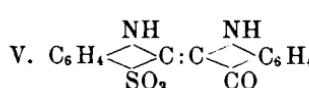
Rosindon (rot)



Prasindon (grün).

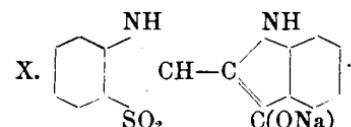
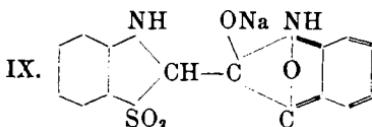
<sup>3)</sup> Es wäre durchaus verfehlt, aus der Unlöslichkeit des Indigos in Wasser einen verneinenden Schluß auf die Ammoniumformel zu ziehen. Dissoziation, wie sie als Ursache wasserlöslicher Ammoniumsalze in Frage kommen könnte, ist hier wegen Sonderheit der Atomverkettungen so gut wie ausgeschlossen, besonders wenn man mit Maillard (C. 1903, II, 628) eine Verdoppelung der Molekulargröße annimmt. Aus demselben Grunde werden auch die angeführten Indanonfarbstoffe wasserunlöslich sein.

auf chemischen Wege geführt werden. Die Möglichkeit für die Beibringung eines Beweises solcher Art ergab sich aus der Überlegung, in dem Indigo ein Carbonyl durch eine gesättigte Gruppe, etwa durch eine  $\text{SO}_2$ -Gruppe zu ersetzen. Gelang es, das angebliche Chromophor  $\text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{CO}$  in die Atomgruppe  $\text{SO}_2 \cdot \text{C} \cdot \text{CO}$  umzuwandeln, so war das Wesen der Konjugation gestört und damit mußte auch die chromophore Eigenschaft verschwinden. Eine solche Verbindung (Formel V) konnte dann wohl noch gefärbt, durfte aber nach der alten Theorie kein Farbstoff mehr sein, wenn man nicht gar die chromophoren Eigenschaften der chromogenen C:C-Bindung allein zugut halten wollte.



Gelang es dann weiter, auch diese Doppelbindungen, etwa durch Anlagerung von Elementen oder Radikalen (Formel VI) aufzuheben, so mußte dann auch die Eigenfarbe verschwinden. War dagegen die neue Theorie richtig, so konnte, falls in dem neuen Indigo das Absättigungsvermögen in einer Molekülhälfte nicht durch irgend welche Einflüsse gestört wird, in beiden Fällen VII. und VIII. Farbstoffe entstehen.

Die dahingehenden Untersuchungen haben nun darüber Gewißheit gebracht. Das Experimentelle ist schon früher<sup>1)</sup> mitgeteilt. Das Indigoid (Formel V) wurde durch Kupplung von Isatinchlorid mit Sulfurylindoxyl<sup>2)</sup> gewonnen. Beim Behandeln mit Alkali entstand das Salz IX.



Dieses Salz ist ein blauer Farbstoff, in Farbton und in Farbstärke dem Indigo kaum nachstehend, dennoch etwas lebhafter blau. Es enthält weder die konjugierte Atomgruppe  $\text{CO} \cdot \text{C} \cdot \text{CO}$ , noch das Chromogen C:C. Aber auch jede Tautomerie, die eine chinoide Bin-

<sup>1)</sup> M. Claasz, B. 49, 1408 [1916].

<sup>2)</sup> M. Claasz, B. 49, 614 [1916].

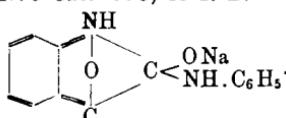
dung in anderm Sinne erklären könnte, ist, wie l. c. nachgewiesen, ausgeschlossen. Demnach hätte die Verbindung farblos sein müssen. Zur Erklärung des Farbstoffcharakters bleibt nur die Annahme einer Brückenbindung in dem vorher entwickelten Sinne übrig, wodurch der Beweis für die Theorie erbracht ist.

Beim Verküpen des Indigos V. mit Hydrosulfit entsteht die Leukoverbindung X., die an der Luft sich zum blauen Farbstoff oxydiert. Das Indigoid V. selbst ist dagegen kein Farbstoff. Es ist eine gelbstichig-rot gefärbte Verbindung, die ihre Eigenfarbe dem Chromogen C:C verdankt. Auch aus ihren physikalischen Eigenschaften — leichte Löslichkeit und niedriger Schmp. 171° — ist zu schließen, daß es kein Ammoniumsalz ist.

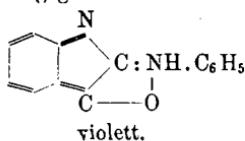
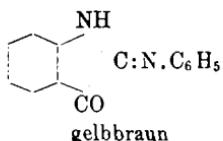
Das Indigoid zeigt also, daß innere Salzbildung zwischen den *ortho*-ständigen NH- und CO-Gruppen nicht immer zu erfolgen braucht. Das ist ganz erklärlich, denn durch den Eintritt gewisser Substituenten oder Gruppen in das Molekül kann auf die an sich schwach, aber entgegengesetzt geladenen Gruppen ein bestimmter Einfluß ausgeübt werden, und zwar können elektronegative Gruppen oder Elemente die Absättigung verhindern, elektropositive eine solche begünstigen. Immerhin scheinen die Verhältnisse am günstigsten zu liegen, wenn solche Einflüsse überhaupt ausschalten, wie es beim Indigo selbst, wo in den Fünferringen außer den cyclisch gebundenen Elementen andere nicht vorhanden sind.

Der Einfluß von Substituenten kann an einer Zahl von Derivaten, die aus dem Dehydroindigo (Formel XI)<sup>1)</sup> durch Anlagerung gewisser Stoffe, wie Essigsäure, Benzoesäure, Methylalkohol und Natriumbisulfit, hervorgegangen sind, wobei der Wasserstoff den Stick-

<sup>1)</sup> L. Kalb, B. 42, 3650, 3653 [1909]. Vergl. auch J. v. Braun und G. Kirschbaum, B. 46, 3043 [1913] über die Entstehung blauer Salze bei den  $\alpha$ -Isatinnderivaten. M. E. erfolgt diese durch Anlagerung von NaOH an die Doppelbindungen N:C oder C:C, so z. B.

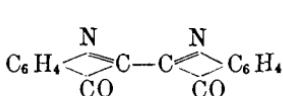


Zur Erklärung der Farbverschiedenheit der beiden  $\alpha$ -Isatinanilide wird mit Recht der violetten Form die Betainformel gegeben:

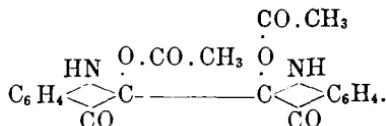


Die Farbvertiefung beruht auf der Bildung des chinoiden Benzolkerns.

stoff, der negative Rest den Kohlenstoff aufsucht (wie z. B. im Diacetat Formel XII), nachgewiesen werden.



XI.



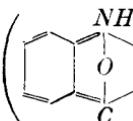
XII.

Alle diese Verbindungen sind schwach gelb gefärbt, ohne jeden Farbstoffcharakter.

Noch treffender zeigen die *N*-substituierten Indigotine den Einfluß von Substituenten. Durch Acetylierung verliert der Indigo seine Farbstoffnatur vollkommen. Das *N,N*-Diacetyl-indigotin<sup>1)</sup> ist eine rotgefärbte Verbindung ohne jedes Färbevermögen. Die *N*-methylierten Indigotine<sup>2)</sup>, sowohl das Mono- wie das Dimethylindigotin, sind dagegen dem Indigo vollkommen ähnlich; sie bilden dunkelblaue, kupferglänzende Nadeln mit starkem Färbevermögen, was für die Betainform zweifellos spricht. Dazu kommt noch nach A. v. Baeyers<sup>3)</sup> Feststellungen die Tatsache, daß sich der fertige Indigo nicht alkylieren läßt. Er ist nur aus alkyliertem Isatin oder Indoxyl nach den bekannten Methoden zugänglich. Dieses merkwürdige, immerhin auffallende, jedoch noch nicht aufgeklärte Verhalten findet seine Lösung in der Ammoniumformel. Es ist ganz selbstverständlich, daß Ammoniumstickstoff sich nicht alkylieren läßt.

Aus allem kann geschlossen werden, daß auch im Indigoid V. die Brückenbindung durch den Einfluß der sauren SO<sub>3</sub>-Gruppe verhindert wird. Das Indigoid ist deshalb auch kein Farbstoff, seine Eigenfarbe gibt ihm das Chromogen C=C.

Die angeführten Beweise dürften zum endgültigen Verlassen der alten Theorie von dem Chromophor CO.C:C.CO ausreichen. Auch für die Farbstoffe der Indigoklasse wird der Satz, daß Farbstoffe nur dann entstehen, wenn Auxochrome den Zustand eines Benzolkernes so modifizieren, daß ein Maximum von Doppelbindungen (chinoide Desmotropie) erreicht wird. Geltung haben. Die Chromophore der Indigofarbstoffe sind also ein oder zwei chinoide Benzolringe. Die Farbe dieser Chromophore ist

verschieden,  C = ist blau, bei anderen Auxochromen, z. B.

Schwefel, ist sie rot), sie wird durch das Chromogen C=C, das je nach

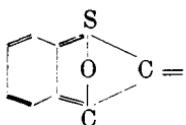
<sup>1)</sup> C. Liebermann und Dickhuth, B. 24, 4131 [1891].

<sup>2)</sup> L. Ettinger und P. Friedländer, B. 45, 2074 [1912].

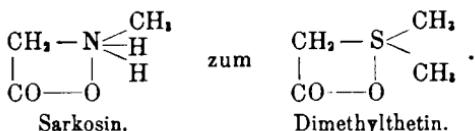
<sup>3)</sup> A. v. Baeyer, B. 16, 2201 [1883].

den im Moleköl vorhandenen Elementen, gelbe bis rote Färbungen auslöst, modifiziert.

Die Chromophorbildung ist nicht allein auf das Auxochrom NH angewiesen. Auch andere Auxochrome, sofern sie elektropositiv sind, können mit dem Carbonyl Brückenbindung eingehen. Tritt nämlich an Stelle der Imidgruppe Schwefel, so wird dieser durch die Betätigung seiner Verwandtschaft zum Sauerstoff vierwertig, erhält aber durch die dreimalige Bindung an Kohlenstoff, ähnlich wie bei den Sulfinverbindungen, basische Funktion. Das Chromophor

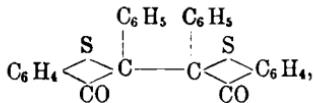


ist ein dem Ammoniumsalz ähnliches Sulfoniumsalz<sup>1)</sup>), es verhält sich zu diesem wie das Thetin zum Betain, wie



Nach den Erfahrungen erteilt es rote Farbe.

1) Daß auch dieses chinoide Chromophor durch gewisse konstitutionelle Einflüsse unter Loslösung der Brückenbindung benzoid werden kann, zeigt das von J. Kalb und J. Bayer (B. 46, 3879 [1913]) dargestellte 2,2'-Diphenyl-thioindigeweiß der Formel:



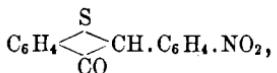
eine ganz schwach grünlich gelb gefärbte Substanz, die in niedrigsiedenden Lösungsmitteln sich vollkommen farblos löst, in hochsiedenden, wie Nitrobenzol oder Benzoesäureester, in der Siedehitze tief smaragdgrüne Lösungen gibt. Beim Erkalten verschwindet diese Farbe dann wieder fast vollständig. Von den Autoren wurde diese Erscheinung auf Dissoziationsvorgänge, nämlich auf einen Molekölzerfall in zwei radikalartigen Hälften, zurückgeführt, obgleich man diese Erscheinung auch ebensogut mit der Bildung eines inneren Sulfoniumsalzes bei Energiezufuhr (Temperaturerhöhung) in Zusammenhang bringen kann. Bei gewöhnlicher Temperatur verhindert der Phenylrest die Salzbildung.

Ähnliche Farbenumschläge beschreibt H. Apitzsch (B. 46, 3091 [1913]) beim  $\alpha$ -p-Nitrophenyl- $\beta$ -oxy-thionaphthen,  $\text{C}_6\text{H}_4 \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4$ , das in einer gelben, in einer roten Form und als indigoblaues Natriumsalz vor-

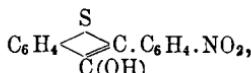
Übernimmt nun aber Sauerstoff die auxochrome Funktion, wie im Oxindigo, so ist, wegen des negativen Charakters des Sauerstoffs, eine Absättigung mit dem Carbonyl vollkommen ausgeschlossen, es tritt keine Brückenbindung ein. Der Oxindigo ist kein Farbstoff, sondern nur eine (citronengelb) gefärbte Verbindung.

Überall da, wo also Brückenbindung aufgehoben oder verhindert wird, entstehen Körper mit einer nur auf dem Chromogen  $C=C$  allein beruhenden Eigenfarbe. Solche Substanzen sind, auch selbst wenn sie die konjugierte Doppelbindung  $CO-C=C-CO$  besitzen, oder so genannte »Zweikernchinone« sind, selbst bei Anwesenheit auxochromer Gruppen, dennoch keine Farbstoffe, was sie nach der alten Theorie *eo ipso* sein müßten. Außer dem Oxindigo<sup>1)</sup> (Formel XIII) beweisen das auch der Carbindigo<sup>2)</sup> (Formel XIV) und das Pseudoindigotin<sup>3)</sup> (Formel XV).

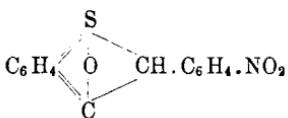
kommt. Auch diese Erscheinungen lassen die Bildung chinoider Kerne vermuten. Beim Erhitzen auf  $170^\circ$  für sich geht die gelbe Modifikation in die stabile, ziegelrote über. Beim Erwärmen in Lösungsmitteln in Gegenwart von Wasser tritt Orangefärbung auf. Auf Zusatz von Natronlauge entstehen blaue, kupferglänzende Nadeln eines Alkalosalzes, das in verdünnten Lösungen, gewiß infolge teilweiser oder vollständiger Dissoziation oder Umlagerung, kirschrot wird:



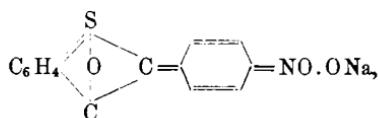
gelbe Modifikation,



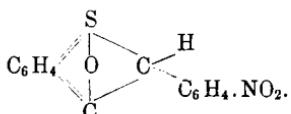
orangefarbige Modifikation,



rote, stabile Modifikation,



blaues Alkalosalz,

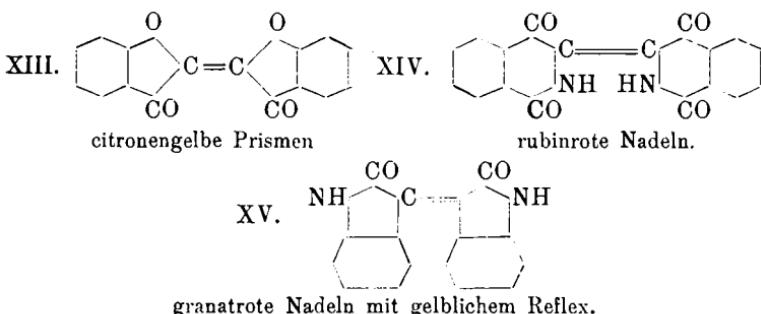


kirschrote, verdünnte Lösung.

<sup>1)</sup> K. Fries und A. Hasselbach, B. 44, 124 [1911]; R. Störmer und K. Brachmann, B. 44, 315 [1911].

<sup>2)</sup> S. Gabriel und J. Colman, B. 33, 996 [1900].

<sup>3)</sup> Wahl und Bagard, Bl. [4] 5, 1039 [1909]; C. 1909, I, 1576.



Wie man sieht, versagt die alte Theorie hier vollkommen. Dagegen wird die neue Theorie — wenigstens indirekt — dadurch gestützt, daß das Fehlen des Farbstoffcharakters bei den in Rede stehenden Substanzen unbedingt mit der Unmöglichkeit innerer Salzbildung zusammenhängen muß.

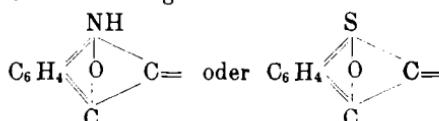
Nichtsdestoweniger werden nun aber alle die Atomgruppe  $\text{CO}-\text{C}=\text{C}-\text{CO}$  aufweisenden Verbindungen in der Klasse der »indigoïden Farbstoffe« zusammengefaßt, wobei eben diese Gruppe als einziges Klasseneinteilungsprinzip benutzt wird, wobei aber vollständig übersehen wird, daß, wie an obigen Beispielen gezeigt, viele solcher Verbindungen überhaupt jeder färberischen Eigenschaften entbehren. Das zwingt zu einer Nachprüfung, ob nicht auch hier dieselben Verhältnisse vorliegen wie beim Indigo.

Die Bezeichnung »indigoïd« (indigoähnlich) ist von Friedländer<sup>1)</sup> für eine Klasse von Farbstoffen vorgeschlagen, die als typisches Gerüst die Atomgruppierung  $(\text{---}\text{CO}\text{---})\text{X}\text{---}\text{C}=\text{C}\text{---}\text{Y}\text{---}(\text{---}\text{CO}\text{---})$  (Gruppe a), also zwei mit einander doppelt verknüpfte cyclische Komplexe, in denen x und y nicht nur Stickstoff oder Schwefel, sondern auch Sauerstoff und Kohlenstoff sein sollen, enthalten. Die Wittsche Theorie von der unbedingt nötigen Anteilnahme von Auxochromen an dem Aufbau von Farbstoffen scheint damit, wenn Sauerstoff, der nachgewiesenermaßen in dieser Konstellation zur Farbstoffbildung nicht befähigt ist, und wenn Kohlenstoff, der auxochrome Funktion nie besessen hat, hier auxochrom wirken sollen, zum Teil wenigstens verlassen zu sein. Die Theorie von einem Chromophor  $\text{CO}-\text{C}=\text{C}-\text{CO}$  hat dagegen eine noch breitere Basis und zwar dadurch erhalten, daß es jetzt sogar, ohne Hilfe anderer Elemente oder Atomgruppen, selbständig Farbstoffeigenschaften entwickeln soll. Zugunsten der Leistungsfähigkeit dieses merkwürdigen Chromophors wird der Begriff »indigoïd« dann noch erweitert und auf Verbindungen mit aromatisch-ketten-

<sup>1)</sup> P. Friedländer, B. 41, 772 [1908]; B. 42, 1058 [1909].

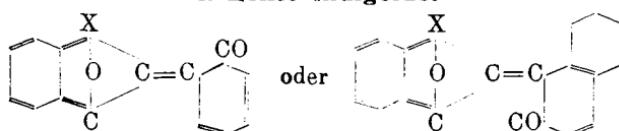
förmig-aliphatischem Gerüst  $\text{C}=\text{C}<\text{CO}-\text{R}$  (Gruppe b) ausgedehnt, ja sogar schließlich auf solche rein kettenförmig-bialiphatischer Anordnung  $\text{R}-\text{C}>\text{C}=\text{C}<\text{C}-\text{R}$  (Gruppe c) übertragen<sup>1</sup>). Repräsentanten der Gruppe b sind kürzlich von Jolles und Herzog<sup>2</sup> dargestellt, Vertreter der Gruppe c sind noch nicht bekannt.

Will man hier den Zusammenhang von Konstitution und Farbstoffcharakter feststellen, so wird man die wirklichen Indigoide, d. h. solche, die das chinoide Indogen:

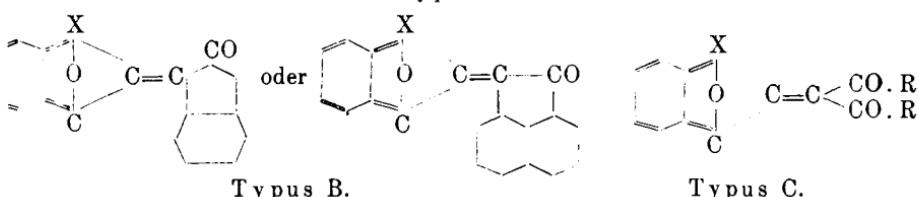


enthalten, von den Pseudoindigoiden, die es nicht aufweisen, scheiden müssen. Unter den echten Indigoiden wird man wieder geschlossene (Gruppe a) von offenen (Gruppe b) trennen, je nachdem die andere Molekülhälfte cyclisch oder offen ist, und schließlich die ersten wieder gliedern in solche, bei denen dieser Ring chinoid ist oder nicht. Gerade diese konstitutionelle Verschiedenheit übt erfahrungsgemäß einen ausschlaggebenden Einfluß auf die coloristischen und tinktoriellen Eigenschaften solcher Verbindungen aus. Es ist nicht, wie irrtümlich angenommen wird, die allen sogenannten Indigoiden eigene Gruppe  $\text{CO}-\text{C}=\text{C}-\text{CO}$  der Farbstoffträger, sondern die tatsächlichen Chromophore sind auch hier chinoide Kerne. Dieses Einteilungsprinzip führt zu folgender Systematik. Damit werden dann auch die Widersprüche, die die Verbindungen XIII, XIV und XV dem früheren System entgegenstellten, beseitigt.

### I. Echte Indigoide.



Typus A.



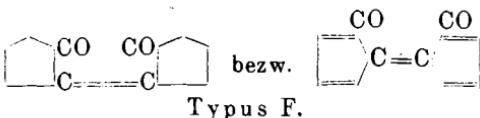
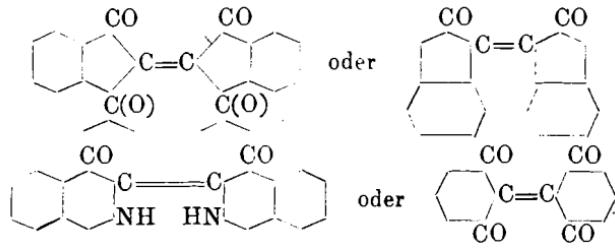
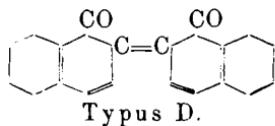
Typus B.

Typus C.

<sup>1</sup>) P. Friedländer, M. 29, 365 [1908].

<sup>2</sup>) W. Herzog und Ad. Jolles, B. 48, 1574 [1915].

## II. Pseudo-Indigoide.



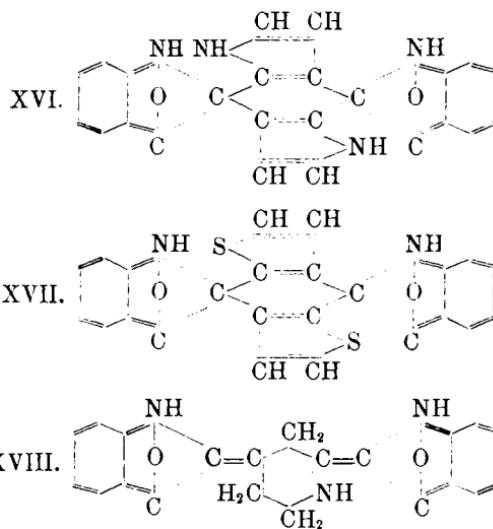
Die echten Indigoide sind sämtlich Farbstoffe. Ihre färberischen Eigenschaften beruhen auf der chinoiden Indogengruppe. Durch Hinzutreten eines zweiten Chromophors, eines chinoiden Benzolkerns, wie im Typus A wird die Farbstoffnatur erheblich verstärkt und der Farbton vertieft. Solche Farbstoffe sind in Farbtiefe auch in ihren physikalischen Eigenschaften dem Indigoblau äußerst ähnlich. Sie entstehen durch Kupplung von Indogenkörpern — Isatin, Oxythionaphthenchinon oder auch Indoxyl — mit Oxybenzolen, Oxy-naphthalinen oder Orthochinonen.

Tritt dagegen das Indogen mit heterocyclischen Ketonen, wie Pyrazolonen, Rhodaninsäure, Isochinolin, Barbitursäure und Cumaranon oder mit aromatischen fünfgliedrigen Ringketonen, wie Keto- oder Diketohydrinden oder auch mit Isatin zusammen, so entstehen Farbstoffe mit nur einem Chromophor, dem chinoiden Indogen, vom Typus B. Ihre tinktoriellen Eigenschaften sind bedeutend gemindert<sup>1)</sup>, wie es das Indirubin, der älteste Vertreter dieser Klasse, deutlich zeigt. In physikalischer Hinsicht stehen diese Farbstoffe dem Indigo noch recht nahe; es sind hochschmelzende, sublimierbare, schwer lösliche Verbindungen. Indirubin zeigt eine Farberhöhung, eine Verschiebung der Nuance nach Rot.

<sup>1)</sup> Friedländer, M. 31, 55—79 [1910], macht allerdings über die Farbkraft der von ihm beschriebenen Indigoide dieses Typs keine Angaben. Ob diese dieselbe Farbstärke aufweisen, als Indigo, ist nicht gesagt, jedoch nicht wahrscheinlich.

Von dem dritten Typ C sind erst kürzlich einige Vertreter dargestellt<sup>1</sup>). Die Autoren sagen von diesen Verbindungen, daß sie bezüglich ihrer tinktoriellen Eigenschaften ganz bedeutend hinter dem Indigoblau zurückstehen, »sie besitzen eine wesentlich geringere Beziehung sowohl zur animalischen, wie zur vegetabilischen Faser. Es sind also mehr Körper mit Eigenfarbe als Farbstoffe, nehmen gewissermaßen eine Zwischenstellung zwischen den echten Indigoiden und den Pseudoindigoiden ein. Ihre Farbe ist rot, rötlichgelb, ja bis zu gelb erhöht, sie weisen auch hinsichtlich ihrer sonstigen physikalischen Eigenschaften — ihre Schmelzpunkte liegen weit niedriger — wenig Gemeinsames mit den anderen Indigoiden auf. Man würde sie weit richtiger als Indogenide nach dem Vorbilde von A. v. Baeyer<sup>2</sup>) aufzufassen haben.

Nun rechnet man aber wiederum anderseits Farbstoffe mit chinoiden Indogengruppen deshalb nicht zu den Indigoiden, weil ihnen die Gruppe CO.C:C.CO fehlt, wie z. B. die Liebermannschen<sup>3</sup>) Farbstoffe, das Pyrrolblau (Formel XVI), das Indopheninblau (Formel XVII) und das Isatinpiperidinblau (Formel XVIII).



<sup>1</sup>) W. Herzog und Ad. Jolles, B. 48, 1574 [1915].

<sup>2</sup>) A. v. Baeyer, B. 16, 2197—2199 [1883].

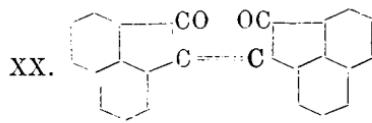
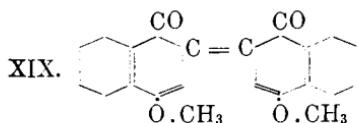
$\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}-\text{C}=\text{C}-\text{H}$  Indogenid des Benzaldehyds, orangegelbe Nadeln.

$\text{C}_6\text{H}_4\text{NH}-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_3$  Indogenid der Brenztraubensäure, rote Nadeln.

<sup>3</sup>) C. Liebermann und R. Krauß, B. 40, 2492 [1907].

Das ist sachlich unrichtig, denn diese Farbstoffe sind in ihren Eigenschaften dem Indigoblau so ähnlich, daß man in ihnen unbedingt die chromophoren Indogene annehmen muß. Wie wollte man hier bei Abwesenheit der CO.C:C.CO-Gruppe den indigoiden Charakter erklären? Die Farbstoffe sind metallglänzende, unlösliche, sehr hochschmelzende, tief blau färbende Verbindungen. Von allen Indigoiden stehen sie dem Indigo vielleicht am nächsten.

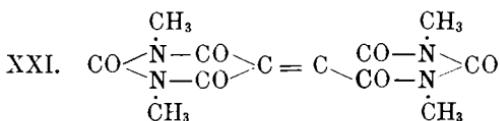
Was die Pseudoindigoide betrifft, so sind sie durch das Fehlen des chinoiden chromophoren Indogens gekennzeichnet. Dieses Chromophor kann aber durch ein anderes, z. B. durch einen chinoiden Benzolkern ersetzt werden, und dann werden den echten Indigoiden gleichwertige Farbstoffe entstehen, wie es z. B. das Dimethoxy-dinaphthol (Formel XIX) des Typus D ist. Es ist ein verküpbarer, tief



blau, indigoähnlich färbender Farbstoff.

Also nicht auf der CO.C:C.CO-Gruppe, sondern auf den beiden doppelt verknüpften chinoiden Kernen beruht hier der Farbstoffcharakter.

Alle anderen Pseudoindigoide, wie sie Typus E zusammenfaßt, entbehren chinoider Chromophore. Nicht ein einziger Farbstoff befindet sich unter den Verbindungen dieser Art. Alle zeigen nur eine mehr oder weniger ausgeprägte Körperfarbe; sie sind meist gelb, orange oder rot gefärbt. Hierzu gehören außer dem schon genannten Oxindigo XIV. und dem Pseudo-indigotin XV. noch das orangefarbige Bi-acenaphthylidenchinon<sup>1)</sup> XX und die fast farblose Tetramethyl-dehydro-hydurilsäure<sup>2)</sup> XXI.

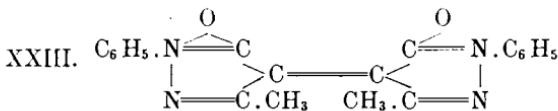
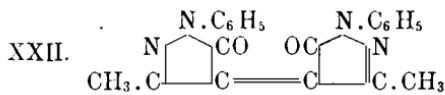


Wie wenig die Gruppe CO.C:C.CO mit dem Entstehen von Farbstoffen zu tun hat, springt an diesem Beispiel so sehr in die Augen, daß es zum endgültigen Aufgeben des Glaubens an ihre chromophore Eigenschaft kaum anderer Beweise bedürfen würde. Die Körperfarbe aller dieser Verbindungen beruht einzig und allein, wie ja schon öfters betont, auf dem Chromogen C = C.

<sup>1)</sup> Graebe und Gfeller, A. 276, 19 [1893].

<sup>2)</sup> H. Biltz, M. Heyn und T. Hamburger, B. 49, 662 [1916].

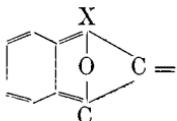
Zu erwähnen wäre schließlich noch eine, ebenfalls zu den indigoiden Farbstoffen gerechnete Verbindung, das Pyrazolonblau, wegen seiner Konstitution isoliert den Typus F vertretend. *Zwar* zeigt das dunkelblau gefärbte Pyrazolonblau das charakteristische Indigospektrum, es besitzt aber nicht die geringste Affinität zur Faser. Seine Konstitution wird durch Formel XXII wiedergegeben<sup>1)</sup>, die zweifellos richtiger durch XXIII zu ersetzen ist.



Aus Leitfähigkeitsmessungen<sup>2)</sup> an Körpern der Antipyinklasse ist nämlich mit großer Wahrscheinlichkeit zu schließen, daß es sich auch hier, ebenso wie bei anderen Pyrazolonen, um betainähnliche Bindung handelt. In der Regel findet die Brückenbindung nach dem Stickstoff in 2-Stellung statt. Hier ist eine solche unmöglich, die Verknüpfung wird mit dem Stickstoff in 1-Stellung stattfinden. Auf diese Weise entstehen zwei halbchinoide Fünfringe, wie man sie aus dem Fulven<sup>3)</sup> kennt. Die Vertiefung der Farbe hängt dann mit der doppelten Verkettung zweier solcher Chromogene zusammen.

Damit wären die Untersuchungen aller zur Indigoklasse gehörigen Farbstoffe erschöpft. Die Gültigkeit der chinoiden Farbstoffchromophor-Theorie ist auch für die Indigofarbstoffe erwiesen. Widersprüche haben sich nirgends, auch bei den indigoiden Verbindungen nicht, ergeben.

Alle Erscheinungen, alle Erfahrungen und alle Tatsachen stehen in gutem Einklange mit der Betainformel. An Stelle der bisher als Chromophor geltenden Gruppe CO.C : C.CO ist das chinoide Indogen



getreten.

Obgleich in den Rahmen dieser Abhandlung nicht streng hinein gehörig, kann dennoch nicht unterlassen werden, auf ähnliche konstitutionelle Verhältnisse bei einer Gruppe von Farbstoffen der

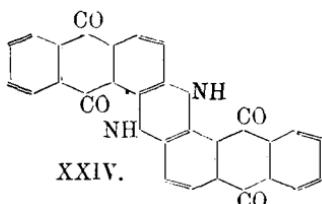
<sup>1)</sup> L. Knorr, A. 238, 171 [1887]; Friedländer, M. 29, 360 [1908].

<sup>2)</sup> A. Michaelis, A. 339, 117 [1905].

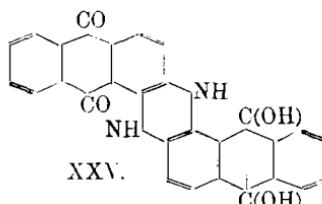
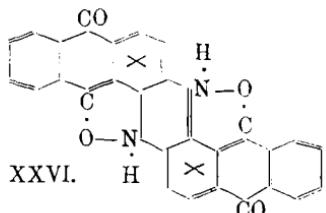
<sup>3)</sup> J. Thiele und H. Balhorn, A. 348, 1 [1906].

Anthrachinonreihe, bei denen ebenfalls Sauerstoffbrückenbindung mit größter Wahrscheinlichkeit anzunehmen ist, hinzuweisen. Es sind das gewisse Anthrachinonimid-Farbstoffe, deren NH-Gruppen auch in *ortho*- oder in *para*-Stellung zu den Carbonylen stehen, aber im Gegensatz zu den Indigofarbstoffen Glieder kondensierter Sechsringe sind oder nicht Ringsystemen angehören. Diese Anordnung befähigt hier gleichfalls zu innerer Salzbildung und es ist ganz erklärlich, daß solche kondensierten chinoiden Kerne indigoartige Eigenschaften auslösen werden.

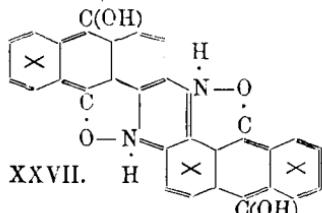
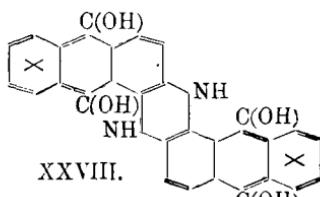
Nur einige solcher Farbstoffe mögen davon angeführt werden, z. B. das Indanthren. Die üblichen Formelbilder XXIV und XXV des Indanthrens und seiner blauen Küpe erklären in keiner Weise die indigoartige tiefe Farbe. Verständlich wird sein Farbstoffcharakter erst durch die Betainformeln XXVI, XXVII und XXVIII, nämlich durch das Auftreten der mit  $\times$  bezeichneten, chinoiden, indogenartigen Kerne.



Indanthrenblau

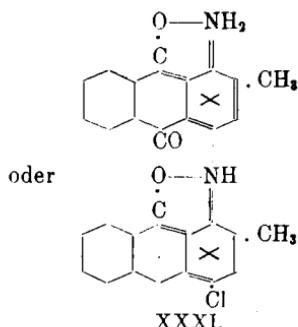
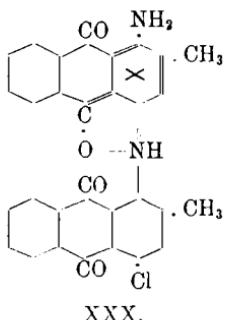
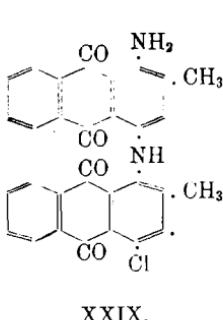
Indanthrenküpe  
(alte Formeln).

Indanthrenblau

Indanthrenküpe mit 2H  
(Betainformeln).

- Indanthrenküpe mit 4H

Auch das blaue Dianthracbinonimid (XXIX.) bietet in seiner alten Formel nicht die geringsten Anhaltpunkte für seine tiefe blaue Farbe. Erst in der Betainformel wird sie verständlich:



Noch zahlreiche andre Anthrachinonfarbstoffe, besonders von den durch Schaarschmidt neuerdings beschriebenen, ließen sich nach diesem Vorbild als Betaine formulieren, doch mag dafür auf die Originalliteratur<sup>1)</sup> verwiesen werden.

---

## 220. Emil Abderhalden und Egon Eichwald: Synthese von optisch-aktivem Diamino-glycerin.

[Aus dem Physiologischen Institut der Universität Halle a. S.]

(Eingegangen am 27. Juli 1916.)

Von den Aminoderivaten des Glycerins sind bisher dargestellt worden: Die beiden Monoaminoglycerine, das  $\alpha, \gamma$ -Diamino-glycerin, sowie das Triamino-glycerin. Bisher nicht dargestellt ist das einzige asymmetrisch gebaute Diamin, das  $\alpha, \beta$ -Diamino-glycerin. In einer früheren Veröffentlichung<sup>1)</sup> haben wir die Synthese des optisch-aktiven  $\alpha$ -Aminoglycerins beschrieben. Da uns auch die optische Spaltung des  $\alpha, \beta$ -Diamino-glycerins gelungen ist, so sind hiermit alle nach der Theorie vorauszusehenden Aminoderivate des Glycerins in inaktivem und aktivem Zustande gewonnen. Abgesehen von dem physiologischen Interesse, das das Diamino-glycerin als Körper des 3-Kohlenstoff-Systems bietet, war noch folgender Gesichtspunkt für uns von Bedeutung: Oxydationsversuche

<sup>1)</sup> A. Schaarschmidt, A. 405, 95 [1914]; 409, 59 [1915].

<sup>2)</sup> Abderhalden und Eichwald, B. 47, 2888 [1914].