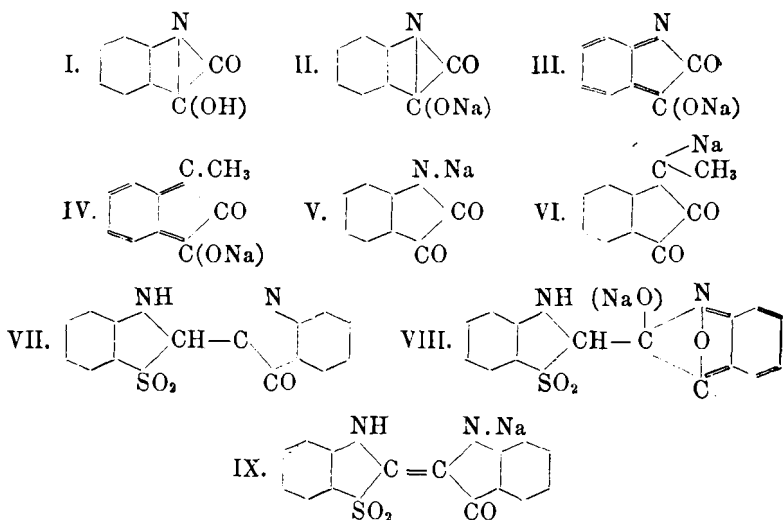


78. M. Claasz: Über die Konstitution der blauen Isatinsalze.

[Mitteilung aus dem Organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 5. Januar 1917.)

Von Heller¹⁾ ist kürzlich ein drittes Isomeres des Isatins, das Isatol (Formel I), aufgefunden und dabei die Frage nach der Konstitution der schon lange bekannten blauen oder blauvioletten Alkalisalze des Isatins und seiner Abkömmlinge wieder aufgenommen. Heller vertritt dabei die Ansicht, daß die blauen Alkalisalze, wie sie von v. Baeyer und anderen in der Isatinreihe und von v. Braun in der Indandionreihe aufgefunden und beschrieben sind, nicht *O*-Salze im Sinne Rubemanns²⁾ (Formel III) und v. Brauns³⁾ (Formel IV), sondern *N*- bzw. *C*-Salze nach Formel V und VI sind, und glaubt in der Farbübereinstimmung mit dem früher von ihm selbst dargestellten *N*-Isatinnatrium⁴⁾ und mit einzelnen, neuerdings von Schlenk⁵⁾ beschriebenen Metall-Kohlenstoffverbindungen einerseits, sowie in der Farbverschiedenheit von dem neu aufgefundenen orangeroten Isatolnatrium (Formel II) andererseits Argumente für seine Auffassung erblicken zu müssen, womit, anders ausgedrückt, behauptet wird, daß alle *N*- oder *C*-Na-Salze blau, die *O*-Salze der in Rede stehenden Körperklassen rot sein müssen.



¹⁾ B. 49, 2757 [1916].

²⁾ Soc. 95, 986 [1909].

³⁾ B. 46, 3041 [1913]; 49, 1268 [1916]. ⁴⁾ B. 40, 1294 [1907].

⁵⁾ B. 47, 473 [1914].

Das Wesentlichste für die Farbigkeit, nämlich das Vorhandensein irgend eines Chromophors — hier der chinoide Kern —, wie ihn Ruhemann und v. Braun annehmen, wird in Abrede gestellt.

Aus demselben Grunde wendet sich Hr. Heller auch gegen die Formulierung des von mir kürzlich beschriebenen Natriumsalzes des Sulfurylindoxyl- α -indol-indigos¹⁾ (Formel VII und VIII), das gleichfalls der blauen Farbe wegen seiner Meinung nach ein *N*-Salz (Formel IX) sein muß, und zieht letzten Endes daraus den Schluß, daß meine neue Indigoformel²⁾ nicht zu Recht besteht, daher nicht haltbar sei.

Unter Abänderung seiner früheren Anschauung über das Indigo-chromophor erklärt Hr. Heller jetzt, die Farbkraft des Indigos beruhe einzig und allein auf der Stilbenbindung $C = C$.

Bevor die Haltlosigkeit der Hellerschen Anschauungen erwiesen wird, möge der Autor selbst zu Wort kommen. Hr. Heller sagt l. c. wörtlich Folgendes:

»Die neue Indigoformel von Claasz ist nicht haltbar. In Wirklichkeit liegt die Sache so, daß durch den Eintritt der Schwefeldioxydgruppe ein acidifizierender Einfluß auf die andere Hälfte ausgeübt wird, wodurch diese Isatincharakter erhält, im Gegensatz zu anderen indigoähnlichen Substanzen in Alkali löslich wird und ein blaues *N*-Salz bildet.«

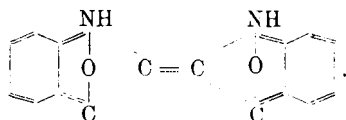
»Aus diesem Grunde bin ich der Ansicht, daß in den fünfgliedrigen Ringsystemen die beiden orthoständigen Ketongruppen dem benachbarten Wasserstoff die sauren Eigenschaften verleihen, auch wenn derselbe am Kohlenstoff gebunden ist.«

»Man wird in Zukunft als Grund für das Auftreten von Farbigkeit oder starker Farbvertiefung bei Salzbildung nicht nur konstitutive Veränderungen, sondern auch Entstehung von Stickstoff- oder Kohlenstoff-Metallverbindungen in Erwägung zu ziehen haben.«

Es bedarf keiner besonderen Erwähnung und ist lange bekannt, daß Imidwasserstoff auch ohne anschließende Umlagerung unter gewissen Bedingungen durch Metall, z. B. durch Natrium, ersetzbar ist. Das zeigt das Isatinnatrium Hellers, und die Existenz von Kohlenstoff-Natrium-Verbindungen ist durch die schönen Arbeiten von Schlenk erwiesen. Die Bedingungen für die Gewinnung beider Typen sind peinlichster Ausschluß von Feuchtigkeit, bei den *C*-Salzen sogar Fern-

¹⁾ B. 49, 1411 [1916].

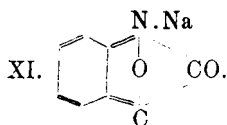
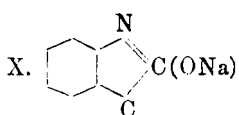
²⁾ B. 49, 2079 [1916].



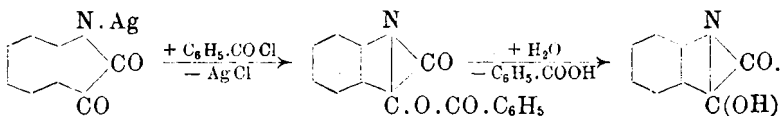
baltung von Luftsauerstoff. Die Salze zersetzen sich sofort mit Wasser. Das sind ganz allgemein Kriterien aller Stickstoff- oder Kohlenstoff-Natriumsalze.

Wie ganz anders verhalten sich nun die in Rede stehenden Salze von Rühemann, von v. Braun und von Claasz. Sie entstehen sämtlich in wäßriger Lösung durch Natronlauge und sind auch in wäßriger Lösung bis zu einem gewissen Grade haltbar. Dieser Umstand dürfte für die vorliegende Frage entscheidend sein; er beweist gerade das Gegenteil von dem, was Heller annimmt, nämlich, daß solche wasserlöslichen blauen Salze keine *N*- bzw. *C*-Salze sein können. Nicht die Farbe, sondern die chemischen Eigenschaften entscheiden. Die Salze können also nur *O*-Salze sein, und es bleibt zu untersuchen, welcher Art diese *O*-Salze sind.

Von *O*-Salzen sind drei denkbar, ein α -*O*-Salz (Formel X) und die beiden schon erwähnten β -*O*-Salze (Formel II und III).

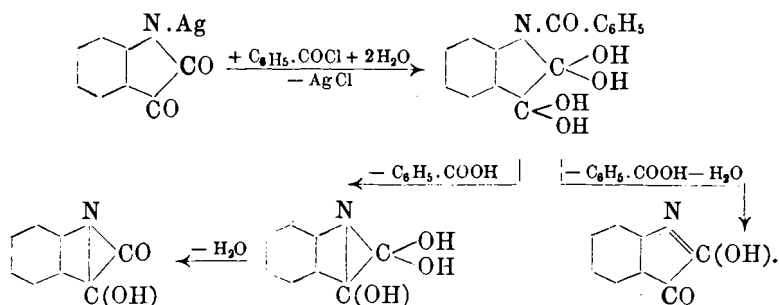


Das β -*O*-Salz (II), das Isatol, wird gewonnen aus *N*-Isatinsilber und Benzoylchlorid in feuchtem Benzol. Über den Reaktionsverlauf wird l. c. gesagt, es finde unter Abspaltung von Chlorsilber 1,4-Addition statt. Ausdrücklich wird betont, daß *N*-Benzoylisatin in merklichen Mengen nicht entsteht. Als Zwischenprodukt wird also *O*-Benzoylisatin angenommen, das durch Wasser sofort zerfallen soll:



Die glatte Abspaltung des Benzoylrestes durch Wasser allein ist höchst unwahrscheinlich. Die Reaktion wird anders verlaufen und zwar so, daß zunächst *N*-Benzoylisatin entsteht. Dieses hydroxyliert sich am α - und β -Kohlenstoff, was durch die notwendige Anwesenheit von Wasser außer Frage steht. Die Abspaltung von Benzoesäure kann nun mit dem α - oder β -Kohlenstoff stattfinden, wodurch Isatin oder Isatol entstehen werden. Die *p*-Kondensation scheint die bevorzugte zu sein, denn Isatol ist das Hauptprodukt. Verständlich wird dadurch auch der Wassergehalt des Isatols. Dieses spaltet 13 % davon beim Stehen im Exsiccator ab, der Rest entweicht erst nach halbstündigem Erhitzen auf 125°.

Das wirkliche Reaktionsschema wäre folgendes:



Isatol trägt zur Klärung der schwebenden Frage wesentlich bei; mit seiner Herstellung hat der Autor sich ein Verdienst erworben.

Die Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung steht außer Zweifel. Isatol hat rote Körperfärbung, ist in Lösung durchaus beständig und zeigt die Eigenschaften eines schwachen Phenols, d. h. es löst sich nicht in Soda und Ammoniak, wie Isatin, wohl aber in Lauge. Ein Farbenwechsel findet dabei nicht statt. Die Lösung bleibt orangerot, verblaßt aber schließlich infolge Aufspaltung zu Isatinsäure unter vorheriger Umlagerung in Isatin.

Ebenso lagert sich das blaue *N*-Isatinnatrium in wäßriger Lösung in *O*-Isatinnatrium um, indem die Farbe nach gelbrot umschlägt.

Für die blauen, ohne Farbumschlag in Wasser löslichen Isatinsalze bleibt also nur die dritte Form (Formel III) übrig, daß ist die β -Form mit chinoidem Kern. Die Farbvertiefung nach Blau hängt mit der Vermehrung oder Verstärkung chromophorer Gruppen zusammen. Salzbildung allein als chromogene Ursache anzusehen, ist nicht zugänglich, denn die isomeren *O*-Salze sind sämtlich rot.

Woher kommt nun die tiefblau-schwarze Farbe des *N*-Isatinnatriums? Daß die Farbe nicht eine feststehende Eigenschaft von Stickstoffsalzen ist, wurde bereits erwähnt.

Die Hellersche Formel V trägt den Verhältnissen in keiner Weise Rechnung, denn sie enthält kein Chromophor, keine doppelte Bindung.

Zieht man in Erwägung, daß, wie schon von Kehrman¹⁾ hervorgehoben ist, die Ursache des Farbenwechsels oder eine Farbvertiefung vielfach eine Konstitutionsänderung ist, so wird es höchst wahrscheinlich, daß die Farbvertiefung bei Bildung des *N*-Isatinnatriums von rot nach schwarzblau nicht der Ausdruck einer einfachen Salzbildung ist, sondern daß infolge einer inneren betainartigen Ab-

¹⁾ B. 41, 234, 3396 [1908].

sättigung chinoide Bindungen entstehen. Der negative Aminstickstoff wird infolge Absättigung mit Natrium stark positiv und damit befähigt, mit dem paraständigen, ungesättigten Carbonyl-Sauerstoff unter Salzbildung in fünfwertigen Ammonium-Stickstoff überzugehen, und dadurch wird sich ein inneres Salz (Formel XI) bilden.

Hier wirken also zur Farbvertiefung von rot nach blauschwarz sowohl das chinoide Chromophor als auch die Salzbildung mit.

Die Konstitution des Natriumsalzes des Sulfuryl- α -indol-indigos ergibt sich nach diesen Ausführungen von selbst. Es entsteht in wäßriger Lösung, ist deshalb kein *N*-Salz. Die Frage, ob es ein α - oder ein β -*O*-Salz ist, ist aber von mir gelegentlich seiner Beschreibung aufs eingehendste erörtert¹⁾.

Ich habe dort überzeugend die Gründe für ein α -*O*-Salz dargetan, und es besteht daher kein Anlaß, die neue Indigoformel aufzugeben. Das α -*O*-Salz kann kein anderes Chromophor haben, als den betainartigen chinoiden Kern.

Die Hellerschen Behauptungen wären damit entkräftigt.

79. Hugo Kauffmann: Chromophore mit auxochrom-ähnlicher Funktion.

(Eingegangen am 12. Februar 1917.)

1. Einerseits aus der Tatasche, daß Nitroderivate des Stilbens farbig sind, andererseits aus dem Umstand, daß das Stilben selbst violettes Lumineszenzvermögen besitzt, habe ich schon vor geraumer Zeit²⁾ den Schluß gezogen, daß das einwertige Radikal Styryl, $\cdot\text{CH}:\text{CH}.\text{C}_6\text{H}_5$, mit auxochromähnlichen Eigenschaften ausgestattet sei. Wie durch den Eintritt von echten Auxochromen in das Nitro- und das Dinitrobenzol, so entstehen auch durch den Eintritt des Styryls gelbe Substanzen. Um diese Auffassung zu klären und sicher zu stellen, habe ich im Verein mit verschiedenen Mitarbeitern Untersuchungen ausgeführt, in deren Verlauf man allmählich mehr und mehr dazu überging, auch andere Atomgruppen in den Kreis der Betrachtungen einzubeziehen. Die Auffassung hat sich als voll berechtigt herausgestellt und zu dem Nachweis hinübergeleitet, daß es Chromophore gibt, die neben ihrer chromophoren zugleich noch eine auxochrome Wirksamkeit entfalten können.

¹⁾ B. 49, 1412 [1916].

²⁾ »Die Valenzlehre«, S. 496 (Stuttgart, Verlag von F. Enke, 1911).