

188. P. Friedländer und K. Kunz:
Über *N,N'*-Diphenyl-indigo.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule zu Darmstadt.]

(Eingegangen am 4. April 1922.)

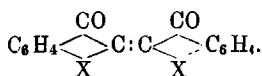
In einer früheren Mitteilung¹⁾ berichteten L. Ettinger und P. Friedländer über Darstellung und Eigenschaften des *N,N'*-Dimethyl-indigos, der sich vom Indigo namentlich durch seine leichte Löslichkeit in den gebräuchlichen indifferenten Lösungsmitteln, durch seinen basischen Charakter, durch eine stark grünstichige Nuance und durch seine geringe Widerstandsfähigkeit gegen Alkalien und Säuren unterscheidet.

Es schien uns von Interesse, zu untersuchen, ob die auffallend geringe Beständigkeit des Dimethyl-indigos sich auch bei dem *N,N'*-Diphenyl-indigo wiederfinden würde, und wir haben deshalb dies noch nicht bekannte Indigo-Derivat dargestellt. Es ergab sich überraschenderweise, daß auch die Anwesenheit aromatischer Reste am Stickstoff die Stabilität des Moleküls so sehr beeinträchtigt, daß z. B. Diphenyl-indigo als Küpenfarbstoff für die Färberei keinen Wert besitzt. Die Nuance wird auch hier durch den Eintritt von Arylgruppen stark nach Grün verschoben, wenn auch nicht so sehr, wie durch die Methylgruppen.

Will man sich eine Vorstellung machen über die Ursache der Nuancen-Verschiebung bei gleichgebauten symmetrischen indigoiden Farbstoffen, so kann man auf die Vermutung kommen, daß dieselben im Zusammenhang stehen mit dem mehr oder weniger ausgeprägten ungesättigten Charakter des Atoms (oder der Atomgruppierung) X in dem Komplex:

Die Nachbarschaft desselben zur eigentlichen chromophoren Gruppe $-\text{CO} \cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CO}-$ dürfte die Schwingungen der farbabsorbierenden Elektronen um so mehr verlangsamen und die selektive

Absorption nach langwelligeren Strahlen verschieben, je ungesättigter es ist, d. h. je mehr es die Fähigkeit besitzt, noch andere Elektronen anzuziehen (resp. mit deren Atomen in Bindung zu treten). Diese Fähigkeit ist am wenigsten ausgeprägt bei $\text{X} = \text{O}$ (Oxindigo), am meisten bei dem basischen 1.1-Dimethyl-indigo ($\text{X} = \text{N} \cdot \text{CH}_3$). Dazwischen liegen eine Anzahl von indigoiden Farbstoffen, bei denen die Verschiebung der Absorptionsstreifen der Veränderung des chemischen Charakters von X etwa entsprechen dürfte:



¹⁾ B. 45, 2074 [1912].

| | Maximum der Absorption |
|-----------------------------------|---|
| X = O | Oxindigo (gelb) ca. 430 ¹⁾ |
| = S | Thioindigo (rot) 540 |
| = N.CO.CH ₃ | Diacetyl-indigo (rot) 545 |
| = NH | Indiko (blau) 604.8 ²⁾ |
| = N.C ₆ H ₅ | Diphenyl-indigo (grünblau) . . 630 |
| = N.CH ₃ | Dimethyl-indigo (blaugrün) . . 644 |
| = N.C ₂ H ₅ | Diäthyl-indigo (blaugrün) . . . 652 ³⁾ |

Mit den vorstehenden pentacyclischen lassen sich einige hexacyclische indigoide Farbstoffe vergleichen; in dem sogen Carbindigo, dem roten Oxydationsprodukt von 4-Oxy isocarbostyryl⁴⁾, spielt die Gruppe —CO.NH— koloristisch etwa die Rolle von —N(CO.CH₃)— im Diacetyl-indigo, in dem Oxydationsprodukt des 4-Methoxy-1-naphthols, dem Bis-[4-methoxy-naphthalin]-indigo⁵⁾, ist die Gruppe —C(OCH₃):CH— aber wesentlich ungesättigter; der Farbstoff ist blau und steht nach seinem Absorptionsspektrum ($\lambda = 610$, in Benzol) zwischen Indigo und Diphenyl-indigo.

Für weitergehende Folgerungen dürften die bisher ermittelten λ -Werte nicht zuverlässig genug sein; sie sind durchgängig an Lösungen festgestellt, bei denen Assoziationen des Lösungsmittels von Einfluß sein können. Einwandfreier wären deshalb Bestimmungen der Absorptionsmaxima der gasförmigen indigoiden Farbstoffe, die beim Indigo z. B. ein ganz abweichendes Resultat gegeben haben⁶⁾. Außerdem ist zu berücksichtigen, daß X in indigoiden Farbstoffen, wenn auch vermutlich vorzugsweise, so doch nicht ausschließlich auf die chromophore Gruppe —CO.CH:CH.CO— einwirkt; es werden auch die Schwingungsverhältnisse des Benzolkerns verändert werden und das spektroskopische Verhalten der Farbstoffe wird daher durch mehrere Faktoren bedingt sein.

Zur Darstellung des *N,N'*-Diphenyl-indigos benutzten wir als Ausgangsmaterial die noch nicht näher beschriebene *N*-Diphenylglycin-*o*-carbonsäure, für deren Gewinnung jedoch von V. Villiger⁶⁾ der Weg bereits angegeben ist. Man erhält sie leicht durch Vereinigung von *N*-Phenyl-anthranilsäure (I.) mit Formalin zu einem sogen. Formalid (II.), das durch Addition von Cyankalium in das Cyanid (III.) übergeht, aus dem sich durch Verseifung mit Alkalien leicht die Säure (IV.) gewinnen läßt:

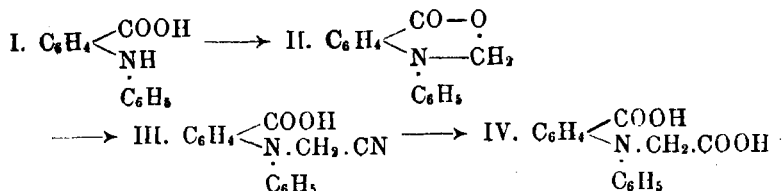
¹⁾ Beginn der Absorption, das Ende konnte im Violett nicht mehr beobachtet werden.

²⁾ G. Krüß und S. Oekonomides, B. 16, 2054 [1883].

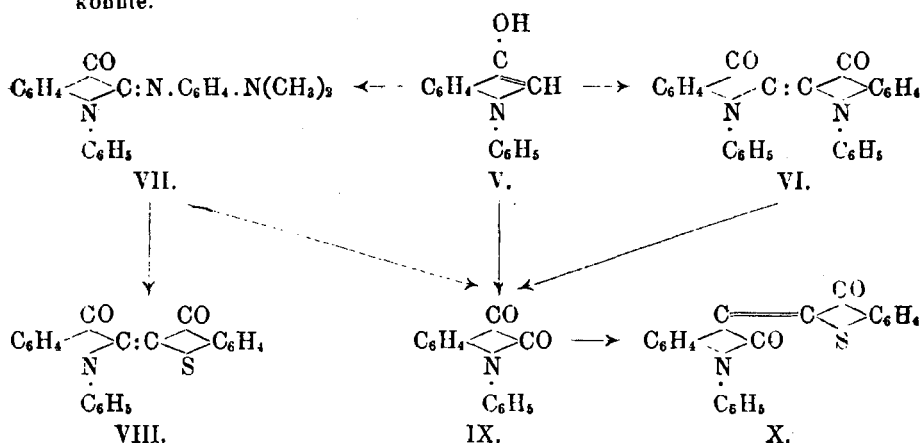
³⁾ S. Gabriel und J. Colman, B. 33, 996 [1900].

⁴⁾ E. Russig, J. pr. [2] 62, 53. ⁵⁾ Vogel, B. 11, 1364 [1878].

⁶⁾ B. 42, 3529 [1909]. — Bad. Anilin- u. Soda-Fabrik, D. R. P. 216 748 (Frdl. 10, 340).



Der Ringschluß konnte sowohl durch Erhitzen mit Natriumacetat und E-sig-säure-anhydrid, als auch mit trockenem Ätznatron oder Natriumalkoholat herbeigeführt werden. Das so erhaltene *N*-Phenyl-indoxyl (V) ließ sich bei Innehaltung gewisser Vorichtsmaßregeln mit befriedigender Ausbeute zu *N,N'*-Diphenyl-indigo (VI.) oxydieren, der nach verschiedenen Richtungen untersucht werden konnte.



Im Anschluß an diesen Farbstoff haben wir auch das *N*-Phenyl-indoxyl (V.) einer näheren Untersuchung unterzogen, wobei es gelang, mehrere der typischen Reaktionen des Indoxyls durchzuführen. So vereinigt es sich z. B. glatt mit *p*-Nitroso-*N*-dimethyl-anilin unter Bildung eines Anils (VII.), aus dem in bekannter Weise andere indigoide Küpenfarbstoffe (VIII.) hergestellt werden konnten. Doch zeigten sich das Phenyl-indoxyl wie auch das Arylidoderivat im allgemeinen weniger reaktionsfähig wie deren Muttersubstanzen.

Das Phenyl-indoxyl konnte zunächst nicht krystallin erhalten werden, dagegen gelang es, im Phenylrest substituierte Derivate in krystallisierter Form zu gewinnen. Geht man z. B. bei obigen Synthesen von der bereits bekannten *N*-[4-Chlor-phenyl]-anthraail-säure aus, so läßt sich dieselbe in gleicher Weise in *N*-[4-Chlor-phenyl] indoxyl überführen, das schwerer löslich ist und krystallisiert werden konnte.

Wie zu erwarten, läßt sich sowohl Phenyl-indoxyl als auch Diphenylindigo mit verschiedenen Oxydationsmitteln zu dem bereits bekannten *N*-Phenyl-isatin (IX.) oxydieren. Auch diese Verbindung läßt sich in normaler Weise als Komponente für indigoide Küpenfarbstoffe (X.) verwenden.

Die aus ihr mit überschüssigem Alkali entstehende *N*-Phenyl-isatinsäure besitzt die Eigenschaft, beim Kochen mit Natronlauge leicht Wasser in anderem Sinne abzuspalten und glatt in Acridin-Derivate überzugehen. Wir haben aber diese Reaktion nicht weiter verfolgt, da sie nach einer freundl. Privatmitteilung von Prof. Stollé von diesem bereits früher aufgefunden war.

Beschreibung der Versuche.

N-Diphenylglycin-*o*-carbonsäure (IV.).

Zur Darstellung der Säure versetzten wir eine heiße Lösung von 50 g *N*-Phenyl-anthranilsäure (I.)¹⁾ in möglichst wenig Alkohol allmählich mit der gleichen Menge einer 30-proz. Formalin-Lösung und gossen nach $\frac{1}{4}$ -stündigem Erhitzen auf dem Wasserbad auf Eis, wobei sich das Formalid (II) als bald krystallin erstarrende Masse abscheidet. Von etwas unangegriffener Phenyl-anthranilsäure wurde es durch Verreiben mit etwas Sodalösung in der Kälte befreit und durch Umkrystallisieren aus Ligroin (Sdp. 80°) in großtafligen, schwach rosa gefärbten Krystallen vom Schmp. 89° erhalten, die leicht löslich sind in Äther, Alkohol und Benzol, schwerer in Benzin in der Kälte. Ausbeute: 49 g = 93% der Theorie.

0.2250 g Sbst.: 0.6118 g CO₂, 0.1058 g H₂O. — 0.2018 g Sbst.: 11.28 ccm N (20°, 753 mm).

C₁₄H₁₁O₂N. Ber. C 74.6, H 4.95, N 6.22.
Gef. • 74.25, • 5.20, • 6.31.

Für die Überführung in *N*-Diphenylglycin-*o*-carbonsäure (IV.) ist eine Reinigung des rohen Formalids nicht nötig. 50 g desselben werden in einer Reibschale mit einer konz. Lösung von 40 g K-Cyanid in der Kälte verrieben, wobei nach etwa 2-stündiger Einwirkung vollständige Lösung eingetreten ist. Man säuert nun mit Eisessig oder mit Salzsäure bis zur kongosauren Reaktion an und erhält das Nitril (III.) in Form einer zunächst plastischen, bald krystallin werdenden Masse, die durch mehrfaches Auskochen mit Ligroin und Umkrystallisieren aus wenig Methylalkohol und zuletzt aus verd. Essigsäure in kleinen, schwach gelben, prismatischen Krystallen vom Schmp. 133—134° rein erhalten werden kann.

¹⁾ Für die Überlassung einer größeren Menge der Säure sprechen wir der Bad. Anilin- u Soda-Fabrik auch an dieser Stelle unseren besten Dank aus.

0.1986 g Sbst.: 19.4 ccm N (23.5°, 749 mm).

$C_{15}H_{12}O_2N_2$. Ber. N 11.11. Gef. N 11.08.

Für die Weiterverarbeitung auf *N*-Diphenylglycin-*o*-carbonsäure (IV.) ist jedoch eine vollständige Reinigung nicht erforderlich; man gewinnt diese vielmehr leicht durch Kochen des Rohnitrils mit konz. NaOH bis zum Aufhören der NH_2 -Entwicklung (ca. 1 Stde.) und kann dann aus der verd. alkalischen Lösung kleine Mengen von Phenyl-anthranilsäure durch Zusatz von etwas Essigsäure entfernen, während die stärker saure Glycin-carbonsäure erst durch HCl in Freiheit gesetzt wird. Ein anderes Trennungungsverfahren beruht auf der Schwerlöslichkeit der Säure in Benzol, mit welchem die Verunreinigungen in Lösung gehen.

Durch Umkrystallisieren aus Eisessig oder Methylalkohol erhält man sie in schwach gelben Prismen, die bei 160–163° unter CO_2 -Verlust schmelzen. Sie ist in Alkohol und Eisessig leicht, in Benzol und Benzin auch in der Hitze schwer löslich.

0.1501 g Sbst.: 0.3666 g CO_2 , 0.0672 g H_2O .

$C_{15}H_{13}O_4N$. Ber. C 66.43, H 4.83.

Gef. » 66.62, » 5.01.

Titration: 0.2012 g Sbst.: 15.55 ccm $\frac{1}{10}$ -NaOH = 0.0605 g NaOH.

(Ber. 0.0594 g NaOH.)

Der Dimethyl- und der Diäthylester der Säure entstehen sowohl beim Behandeln derselben mit Alkohol + HCl, als auch beim Schütteln der bicarbonat-alkalischen Lösung mit Dimethyl-(äthyl-)sulfat. Beide konnten nicht in fester Form, sondern nur ölig erhalten werden.

Verwendet man bei vorstehenden Reaktionen an Stelle von Phenyl-anthranilsäure die von Ullmann beschriebene *N*-[4-Chlor-phenyl]-anthranilsäure, so entsteht als Endprodukt die 4-Chlor-*N*-diphenylglycin-*o*-carbonsäure über folgende Zwischenprodukte: Formalid der *N*-[4-Chlor-phenyl]-anthranilsäure: Aus Ligroin lange, fast farblose Krystalle vom Schmp. 131–132°, leicht löslich in Benzol, Alkohol und Eisessig, weniger in Äther und sehr schwer löslich in Ligroin in der Kälte.

0.2020 g Sbst.: 0.4800 g CO_2 , 0.0760 g H_2O .

$C_{14}H_{10}O_2NCl$. Ber. C 64.74, H 3.95.

Gef. » 64.83, » 4.21.

Das Nitril der 4-Chlor-*N*-diphenylglycin-*o*-carbonsäure, bei dessen Darstellung man zweckmäßig die Alkalität der möglichst konz. K Cyanid Lösung durch Zusatz von etwas Eisessig herabsetzt, wird aus verd. Essigsäure und Alkohol in prismatischen Krystallen vom Schmp. 146–148° erhalten.

0.2015 g Sbst.: 0.4650 g CO₂, 0.0725 g H₂O.

C₁₅H₁₁O₂N₂Cl. Ber. C 62.82, H 3.85.

Gef. > 62.93, > 4.02.

Die Verseifung zur 4-Chlor-*N*-diphenylglycin-*o*-carbonsäure und die Reinigung derselben erfolgt wie oben angegeben. Schwach gelbliche Krystalle aus verd. Alkohol vom Schmp. 184–186°, leicht löslich in Alkohol, Äther und Eisessig, schwer löslich in Benzol auch in der Wärme.

0.2032 g Sbst.: 0.4430 g CO₂, 0.0792 g H₂O.

C₁₅H₁₂O₄NCl. Ber. C 58.97, H 3.95.

Gef. > 59.45, > 4.35.

Die hier beschriebenen Umsetzungen verlaufen durchgängig mit 90–95% der theor. Ausbeute.

N-Phenyl-indoxyl (V.).

Beim Erhitzen der freien Diphenylglycin-*o*-carbonsäure mit derselben Menge trockenem Natriumacetat und Essigsäure-anhydrid tritt eine lebhafte CO₂-Entwicklung ein. Nach 1/2-stündigem Erhitzen wurde das überschüssige Essigsäure-anhydrid auf dem Wasserbad entfernt, der Rückstand in Wasser aufgenommen, das dabei eine starke blaue Fluorescenz annimmt, und die ungelöste, gelblichbraune, harzige Masse, die nicht krystallin erhalten werden konnte, in wenig Alkohol gelöst.

Zum Verseifen der vorliegenden Acetylverbindung versetzt man in der Kälte mit konz. NaOH bis zur bestehenbleibenden alkalischen Reaktion, verdünnt mit Wasser und filtriert von schmutzigbraunen Flocken direkt in eine Lösung von Chlorammonium. Das Phenyl-indoxyl scheidet sich hierbei in Form einer gelben, milchigen Trübung ab, aus der es sich beim Umschütteln als braungelbes, etwas klebriges Harz zusammenballt, das von den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln sehr leicht mit gelber Farbe aufgenommen wird, jedoch bisher nicht in krystallinischer Form erhalten werden konnte.

Mit demselben Erfolg kann die Überführung der Diphenylglycin-*o*-carbonsäure in Phenyl-indoxyl auch durch Erhitzen mit der doppelten Menge Ätznatron auf eine Temperatur von 190–200° vorgenommen werden, wobei die Masse nur etwas zusammensintert, aber nicht schmilzt und eine gelbliche Farbe annimmt. Zur Erzielung einer möglichst hohen Ausbeute und eines für die Indigo-Darstellung geeigneten reinen Phenyl-indoxyls ist die Verwendung eines möglichst wasserfreien Ätznatrons und einer scharf getrockneten Säure oder die Verwendung von trockenem Natriumalkoholat erforderlich. Es ist auffallend, daß sich hierbei Phenyl-indoxyl und nicht Phenyl-indoxyl-carbonsäure bildet. Die Ringschließung des diphenylglycin-*o*-carbonsäuren Natriums mit Ätznatron erfordert eine höhere Temperatur und liefert keine so gute Ausbeute.

Es gelingt, aus der Reaktionsmasse durch Lösen in der dreifachen Menge heißen Wassers unter Zusatz von etwas Hydrosulfit und Abkühlen unter Luftabschluß das Natriumsalz des Phenyl-indoxyls in schwach gelblichen, langen Nadeln krystallin zu erhalten, aus dem ebenfalls das freie Phenyl-indoxyl durch Salmiak gewonnen werden kann. Aber auch auf diesem Wege konnten wir (wegen Verarbeitung von nur kleinen Mengen) bei der großen Oxydationsfähigkeit des Natriumsalzes kein krystallinisches Produkt erhalten.

Die Ausbeute an Phenyl-indoxyl nach beiden Verfahren beträgt ca. 50–60% der Theorie, wie sich aus der Menge des leicht aus *p*-Nitroso-*N*-dimethylanilin erhältlichen Phenyl-isatin-anilids ableiten läßt.

Wir versuchten endlich noch, eine glatte Ringschließung durch Kochen des Diphenylglycin-*o*-carbonsäure-methylesters mit Na-Alkoholat herbeizuführen. Hierbei entsteht in der Tat ein gut krystallisiertes Produkt, das nach dem Ansäuern mit Eisessig in schwach gelblichen Krystallen vom Schmp. 114–115° erhalten wurde und nach einer Verbrennung die Zusammensetzung eines *N*-Phenyl-indoxylsäure-methylesters besitzt.

0.1198 g Subst.: 0.3128 g CO₂, 0.0459 g H₂O.

C₁₆H₁₃O₂N. Ber. C 72.05, H 4.9.

Gef. > 71.5, > 5.13.

Der entsprechende Äthylester schmilzt bei 75–76°. Die Verseifung der Ester und die Überführung in die Säure konnte jedoch nicht glatt durchgeführt werden.

Gelang es nun auch nicht, das Phenyl-indoxyl in eine analysierbare Form überzuführen, so geht sein Vorhandensein doch mit Sicherheit aus den weiter unten beschriebenen Reaktionen hervor. Überdies gelang es, nach genau denselben Methoden 4-Chlor-*N*-diphenylglycin-*o*-carbonsäure zu *N*-[4-Chlor phenyl]-indoxyl zu kondensieren, und hierbei konnte die Verbindung trotz ihrer leichten Zersetzlichkeit und Neigung zum Verharzen infolge ihrer schwereren Löslichkeit krystallisiert erhalten und analysiert werden.

Bei vorsichtigem Arbeiten scheidet sich aus der alkalischen Lösung des 4-Chlorphenyl-indoxyls, welche aus 4-Chlor-*N*-diphenylglycin-*o*-carbonsäure mit Essigsäure anhydrid und Natriumacetat in genau der gleichen Weise wie die chlorfreie Muttersubstanz erhalten wird, das Chlorphenyl-indoxyl bei allmählichem Zusatz von Salmiak zunächst milchig, beim Reiben aber in sternförmigen Krystallnadeln aus, die nach dem Absaugen zweckmäßig aus wenig Schwefelkohlenstoff umkrystallisiert werden können. Man erhält lange, gelbe Prismen vom Schmp. 110–111°, leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

0.1728 g Sbst.: 8.9 ccm N (17.5°, 746 mm) — 0.1286 g Sbst.: 0.0746 g AgCl.

$C_{14}H_{10}ONCl$. Ber. N 5.75, Cl 14.56.

Gef. » 5.82, » 14.36.

Das Phenyl-indoxyl (und sein 4-Chlorderivat) zeigen im allgemeinen die Reaktionen des Indoxyls, doch ist die Reaktionsfähigkeit wie auch beim *N*-Methyl-indoxyl wesentlich geringer. So konnte das Phenyl-indoxyl weder mit Isatin, noch mit Isatin-anilid zu indigoiden Farbstoffen umgesetzt werden; mit aromatischen Aldehyden findet bei Gegenwart von Salzsäure zwar anscheinend die normale Kondensation zu Phenyl indogeniden statt, die aber nur beim 4-Chlorphenyl-indoxyl (z. B. mit *p*-Nitro-benzaldehyd) krystallin erhalten werden konnten und nicht näher untersucht wurden.

Recht glatt verläuft dagegen die Umsetzung mit *p*-Nitroso-*N*-dimethyl-anilin bei Gegenwart von wenig Alkali. Die alkoholische Lösung der beiden Komponenten scheidet hierbei in schön krystallinierter Form fast vollständig das entstandene

1-Phenyl-isatin-2-[*p*-dimethylamino-anil] (VII.)

ab, das aus Ligroin in prismatischen Krystallen vom Schmp. 173° erhalten wird, die schwer löslich in Alkohol, Äther und Ligroin in der Kälte, leicht löslich in Benzol und Essigester sind.

0.1841 g Sbst.: 20.8 ccm N (18°, 752 mm).

$C_{22}H_{19}ON_3$. Ber. N 12.87. Gef. N 12.85.

Die Reaktionen dieser Verbindung sind die zu erwartenden. Sie löst sich zunächst unverändert mit rotgelber Farbe in verd. Salz-äure und wird daraus beim Neutralisieren mit NaOH wieder abgeschieden. Bei kurzem Kochen tritt die bekannte Aufspaltung in *N*-Phenyl-isatin (IX.) und *p*-Amino-*N*-dimethyl-anilin ein. Hinsichtlich der Farbstoffbildung verhält sich das Anilid etwas träger als das entsprechende Isatin- α -anilid. Es gelang z. B. nicht, mit α -Naphthol den entsprechenden Phenylindol-naphthalin-indigo zu erhalten, dagegen vereinigt es sich mit 3-Oxy-thionaphthen beim Erwärmen mit Essigsäure anhydrid recht glatt zu dem 2 [*N*-Phenyl-indol]-2'-thionaphthen-indigo (VIII.), der sich hierbei fast vollständig in dunkelroten Nadelchen abscheidet, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind und am besten aus Dichlor-benzol umkrystallisiert werden. Absorptionsspektrum: Max. der Auslöschung bei $\lambda = 535$.

0.1915 g Sbst.: 0.5241 g CO₂, 0.0614 g H₂O.

$C_{22}H_{12}O_2NS$. Ber. C 74.34, H 3.69.

Gef. » 74.66, » 3.59.

Wie das Indoxyl¹⁾ gibt auch *N*-Phenyl-indoxyl beim Erwärmen mit Chloroform und Alkali in alkoholischer Lösung eine Farbreaktion, der jedenfalls analoge Vorgänge zu Grunde liegen. Es entsteht eine alkalisch blaugrüne Färbung, die beim Ansäuern nach rotviolett umschlägt. Ferner vereinigt sich Phenyl-indoxyl mit Diazonium-Verbindungen zu nicht untersuchten Azofarbstoffen.

Während die Kondensation von Indoxyl mit Formaldehyd bisher anscheinend nicht zu chemisch definierbaren Produkten geführt hat, gelang es, das *N*-Phenyl-indoxyl damit zu einer gelben, krystallinischen Substanz zu vereinigen. Der Körper scheidet sich krystallisiert und schwer löslich ab, wenn man eine alkoholische, Formalin enthaltende Lösung von Phenyl-indoxyl mit etwas Natronlauge erwärmt; er ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Benzol schwer löslich und wird aus Essigester in rötlich gelben Prismen erhalten, die oberhalb 190° sich unter Schwarzfärbung zersetzen. Beim Erwärmen mit Säure tritt intensive Blauviolett-färbung auf, indem sich ein leicht löslicher Küpenfarbstoff bildet.

N-Phenyl-isatin (IX.).

Zur Darstellung der bereits bekannten Verbindung²⁾ kann man vom *N*-Phenyl-indoxyl den Umweg über das Anilid einschlagen, das sich beim Erwärmen mit verd. Säure außerordentlich glatt, wie schon angegeben, zu Phenyl-isatin aufspalten läßt.

Es gelingt jedoch auch, Phenyl-indoxyl direkt zu Phenyl-isatin zu oxydieren; zu diesem Zwecke wird die alkoholische, mit Essigsäure versetzte Lösung desselben mit festem Eisenchlorid so lange gekocht, bis eine dauernd braunrote Färbung entstanden ist. Beim Einwerfen von Eisstückchen scheidet sich die Verbindung in krystalliner Form aus und kann durch Umlösen in wenig Natronlauge und Ausfällen mit Säure nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol in roten Nadeln vom Schmp. 135—136° erhalten werden.

Endlich läßt sich auch *N,N'*-Diphenyl-indigo (5 g) in der Hitze in Eisessig-Lösung durch tropfenweisen Zusatz von verd. Salpetersäure sehr glatt zu Phenyl isatin (4.5 g) oxydieren.

0.1561 g Sbst.: 8.6 ccm N (20°, 759 mm).

$C_{14}H_9O_2N$. Ber. N 6.28. Gef. N 6.18.

Bei halbstündigem Kochen von Phenyl-isatin mit überschüssiger Natronlauge entsteht glatt die bereits bekannte Acridin-*ms*-carbonsäure, die beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt in Acridin (Schmp. 106°) übergeht.

0.1192 g Sbst.: 6.45 ccm N (13.5°, 744 mm).

$C_{14}H_9O_2N$. Ber. N 6.28. Gef. N 6.21.

¹⁾ Friedländer und Risse, B. 47, 1929 [1914].

²⁾ Pfälf, A. 239, 222; Stollé, D. R. P. 341 112.

Beim Versetzen einer heißen Eisessig-Lösung äquivalenter Mengen *N*-Phenyl-isatin und Indoxyl mit einem Tropfen Salzsäure scheidet sich ein rotviolett gefärbtes Kondensationsprodukt aus, das aus Eisessig in sternförmigen Nadeln vom Schmp. 238° krystallisiert und offenbar als *N*-Phenyl-indirubin aufzufassen ist.

0.1300 g Sbst.: 9.7 ccm N (16°, 738 mm).

$C_{22}H_{14}O_2N_2$. Ber. N 8.28. Gef. N 8.41.

Der Körper löst sich in der Kälte in Schwefelsäure mit schmutzig grüner Farbe; beim Erwärmen erfolgt Bildung einer in Wasser rot löslichen Sulfonsäure. Absorptionsspektrum: Max. der Auslöschung $\lambda = 550$.

In analoger Weise läßt sich *N*-Phenyl-isatin mit 3-Oxy-thionaphthen kombinieren; der entstehende 3-[*N*-Phenyl-indol]-2'-thionaphthen-indigo (X.) krystallisiert aus Benzol in langen roten Nadeln.

0.1839 g Sbst.: 0.5039 g CO_2 , 0.0624 g H_2O .

$C_{22}H_{12}O_2NS$. Ber. C 74.34, H 3.69.

Gef. » 74.75, » 3.80.

Schwefelsäure löst in der Kälte unverändert mit schmutzigbräuner Farbe; beim Erwärmen tritt unter Violettfärbung Sulfurierung ein. Absorptionsspektrum: Max. der Auslöschung $\lambda = 500$.

N-[4-Chlor-phenyl]-isatin wurde aus *N*-4-Chlorphenyl-indoxyl in der oben beschriebenen Weise dargestellt; krystallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln vom Schmp. 197—198°, die leicht löslich in Benzol, schwerer löslich in Alkohol und Eisessig in der Kälte.

0.2145 g Sbst.: 0.1181 g AgCl.

$C_{14}H_8O_2NCl$. Ber. Cl 14.76. Gef. Cl 13.62.

Das Natriumsalz der entsprechenden *N*-[4-Chlor-phenyl]-isatinsäure krystallisiert in ziemlich schwer löslichen, sternförmigen Nadeln und gibt beim Kochen der alkalischen Lösung leicht die 4-Chlor-acridin-*ms*-carbonsäure.

Der aus *N*-[4-Chlor-phenyl]-isatin und 3-Oxy-thionaphthen erhaltene Küpenfarbstoff unterscheidet sich von dem chlorfreien Produkt durch eine etwas bläulichere Nuance.

N,N'-Diphenyl-indigo (VI).

Die Darstellung erfolgt am besten durch Oxydation eines möglichst reinen *N*-Phenyl-indoxyls in schwach alkalischer Lösung in der Kälte mit Ferricyankalium. Durch Umkrystallisieren des ausgewaschenen Niederschlages wird der Körper aus Eisessig oder Xylol in fast schwarz glänzenden Tafeln erhalten. Ausbeute durchschnittlich 35—40% der Theorie, auf Diphenylglycin-*o*-carbonsäure berechnet.

0.1998 g Sbst.: 0.5963 g CO₂, 0.0793 g H₂O. — 0.1856 g Sbst.: 11.1 ccm N (23°, 751 mm).

C₂₀H₁₄O₂N₂. Ber. C 81.14, H 4.38, N 6.76.

Gef. » 81.41, » 4.46, » 6.62.

Diphenyl-indigo ist in höher siedenden Lösungsmitteln leicht löslich, aber auch Benzol und Alkohol nehmen in der Kälte beträchtliche Mengen von ihm auf. Die Lösungen zeigen eine blaugrüne Farbe, die in stärkerer Konzentration rot durchscheint. Im Absorptionsspektrum zeigt der Farbstoff einen dunklen Streifen mit einem Maximum der Auslöschung bei $\lambda = 630$. Bei hoher Temperatur schmilzt der Körper und geht bei weiterem Erhitzen in einen violetten Dampf über. Mit alkalischem Hydrosulfit gibt er eine schwach gelbe Küpe, aus der Baumwolle nur wenig, Wolle in satten, bläulichgrünen Tönen angefärbt wird, die jedoch nur eine geringe Echtheit besitzen. Auffallend ist die Empfindlichkeit gegen verd. Mineralsäure und Alkali in der Wärme. Beim Kochen der Eisessig Lösung mit einem Tropfen verd. Salzsäure färbt sich die rein blaugrüne Lösung über schmutzigrün braun, bei Zusatz von Wasser fällt ein flockiger Niederschlag aus. Konz. Schwefelsäure löst in der Kälte grün, Oleum blau unter Bildung einer Farbstoff-sulfonsäure.

Eine alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von einem Tropfen Alkali bereits in der Kälte schmutzigrün, doch wird der Farbstoff beim Verdünnen oder Ansäuern wieder unverändert abgeschieden. Bei kurzem Erwärmen schlägt die Farbe nach braungelb um, beim Ansäuern der verd. Lösung entsteht ein gelber, milchiger Niederschlag eines öligen Produktes, in dem nach den Reaktionen vermutlich *N*-Phenyl-indoxyl-aldehyd vorliegt. Die ätherische Lösung desselben färbt sich nämlich ebenso wie der Indoxyl-aldehyd mit Salzsäure violett (auf Zusatz von Alkali blauviolett), und beim Erwärmen mit etwas Anthranilsäure und HCl entsteht ein braungelbes, chrysanilsäure-ähnliches Produkt.

Der *N,N'*-Bis-[chlor-4-phenyl]-indigo, auf vorstehend beschriebenen Wege aus 4-Chlor-diphenylglycin-*o*-carbonsäure dargestellt, unterscheidet sich in Nuance und Eigenschaften kaum von dem chlorfreien Farbstoff.