

das Kondensationsprodukt in Form einer schönen, gelben Krystallmasse ab, die auch in heißem Alkohol schwer löslich ist und, nach geringem Sintern um 255° herum, bei 260° schmilzt.

0.1273 g Sbst.: 5.3 ccm N (20°, 750 mm).

$C_{20}H_{17}O_2N$ . Ber. N 4.62. Gef. N 4.71.

Die Ausbeute beträgt knapp 20% der Theorie. Im Organismus wirkt die Verbindung nur harnsäure-austreibend, wie Atophan.

#### 402. K. Kunz: Über komplexe Metallverbindungen des Indigblaus. (1. Mitteilung.)

[Aus. d. Inst. f. organ. Chemie d. Techn. Hochschule zu Darmstadt.]

(Eingegangen am 14. Oktober 1922.)

Bei Versuchen zur Darstellung von Derivaten des *N,N'*-Diphenyl-indigos<sup>1)</sup> wurde die Beobachtung gemacht, daß die blauviolette Lösung von Indigo in siedendem *o*-Nitrochlor-benzol bei Gegenwart von Kupferchlorür und Natriumacetat oder auch von Naturkupfer C bei kurzem Kochen schnell entfärbt wird unter Abscheidung flimmernder Kryställchen einer sehr schwer löslichen Verbindung. Dieselbe erwies sich als kupferhaltig und die nähere Untersuchung ergab, daß bei ihrer Bildung das *o*-Nitrochlor-benzol chemisch nicht beteiligt ist, denn sie entsteht in gleicher Weise auch bei Verwendung anderer indifferenten Lösungsmittel vom Siedepunkt des Nitrochlor-benzols (245°) wie der Naphthalin-Homologen, etwas langsamer auch schon in siedendem Naphthalin (218°) und Nitro-benzol. An Stelle von metallischem Kupfer oder Kupferchlorür kann man dabei auch fein verteiltes (gefälltes) Kupferoxyd anwenden.

Die Verbindung ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ganz unlöslich und auch in hochsiedenden in der Hitze sehr schwer. Bei Abwesenheit von Kupfer zersetzt sie sich beim Kochen in Lösungsmitteln oberhalb 200° wieder allmählich unter Regeneration von Indigblau. Mit alkalischem Hydrosulfit gibt sie beim Erwärmen eine normale Indigoküpe; von Säuren wird sie rasch zersetzt. Die Reindarstellung des Körpers, namentlich die Entfernung des bei der Herstellung notwendigerweise im Überschuß angewandten Kupfers ( $Cu_2Cl_2$ ,  $CuO$ ) bietet deshalb Schwierigkeiten. Da die Verbindung jedoch von wäßrigem Ammoniak (und Luft) nicht angegriffen wird, gelingt hiermit die Entfernung der weitaus größten

<sup>1)</sup> P. Friedländer und K. Kunz, B. 55, 1597 [1922].

Menge des Kupfers. Der Rückstand ergab nach dem Auswaschen und Trocknen folgende Zahlen:

0.1740 g Sbst.: 0.4088 g  $\text{CO}_2$ , 0.0366 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.0260 g  $\text{CuO}$ . — 0.1881 g Sbst. gaben 0.1532 g Indigo zurück (ber. 0.1672).

Gef. C 61.1, H 2.35, Cu 11.91.

Bei sehr schnellem Arbeiten gelang schließlich ein Umkristallisieren aus Anilin bei Anwendung jeweils sehr kleiner Mengen des Körpers und schnellem Abkühlen des Filtrats; längeres Erhitzen mit Anilin führt zu Zersetzungen.

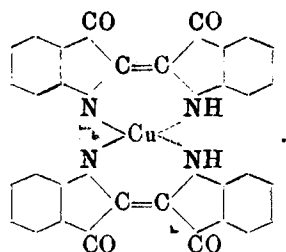
Das so erhaltene Produkt gab bei der Analyse folgende Werte:

0.1943 g Sbst.: 0.4624 g  $\text{CO}_2$ , 0.0650 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.0252 g  $\text{CuO}$ . — 0.2339 g Sbst.: 18.9 ccm N (18°, 759 mm).

$\text{C}_{32}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_4\text{Cu}$ . Ber. C 65.50, H 3.09, N 9.56, Cu 10.85.

Gef. » 64.95, » 3.75, » 9.32, » 10.37.

In der Verbindung kommt daher ein Cu auf 4 Pyrrolkerne des Indigblaus, deren Stickstoffe vermutlich auch die Bindung vermitteln, denn der analog gebaute Thioindigo gibt keine Cu-Verbindung. Man kann deshalb die Bindungsverhältnisse des Cu-Indigos in derselben Weise festlegen, wie dies von Willstätter im Einklang mit Wernerschen Anschauungen beim Chlorophyll geschehen ist. Es wäre danach mit den zwei Valenzen, die an den Stickstoff zweier Pyrrolkerne gebunden sind, die Affinität des Metalls nicht erschöpft, es verbindet sich vielmehr durch Partialvalenzen mit zwei weiteren Pyrrolkernen zum Komplex, so daß dem Körper folgende Formel zukäme:



Die Eigenschaften der Verbindung, wie eine bedeutende Säureempfindlichkeit gegenüber einer großen Beständigkeit gegen Alkali, scheinen die Analogie mit dem Chlorophyll zu rechtfertigen.

Dann konnte man erwarten, daß auch beim Indigo komplexe Verbindungen mit anderen Metallen zu erhalten seien, und in diesem Sinne schien es wünschenswert, die Arbeit von Binz<sup>1)</sup> über die Reduktion von Indigblau im wasserfreien Medium

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 63, 497 [1901].

einer Nachprüfung zu unterziehen. Nach Binz erhält man beim Kochen von Indigo in Naphthalin mit Zinkstaub eine smaragdgrüne Lösung, aus der erstarrten Schmelze kann durch Extraktion mit Naphthalin in einer Stickstoff-Atmosphäre ein schwer löslicher Körper gewonnen werden. Auf Grund der dabei gemachten Beobachtungen kommt Binz zu dem Schluß, daß es sich bei dem beschriebenen Vorgang um eine Reduktion des Indigblaus durch direkte Anlagerung des Metalls an die Carbonylgruppen zum Zinksalz des Indigweiß handelt.

Eine Nacharbeitung der Binzschen Arbeit führte zu keinem exakten analytischen Ergebnis, es wurden vielmehr im Einklang mit den betreffenden Angaben je nach der Dauer der Extraktion wechselnde, etwas zu hohe Zinkwerte erhalten. Ein blinder Versuch bestätigte die Tatsache, daß ZnO bei der entsprechenden Extraktionsdauer in die Analyse beeinflussenden Mengen herausgelöst wird.

Durch Anwendung von Zinkblech bei den höheren Temperaturen von Teerölen (240—250°), Methyl-naphthalin oder *o*-Nitrochlor-benzol und Abgießen der smaragdgrünen Lösung vom überschüssigen Zink wurde die beim Erkalten im krystallisierten Zustand sich abscheidende Zinkverbindung von vornherein in fast reinem Zustand erhalten. Der Körper ergab nach dem Abrauchen mit Königswasser einen Zinkgehalt von 16.5%. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Die reine Zinkverbindung wurde nach dem Herauslösen geringer Mengen Indigo durch heißes Xylol, in dem sie schwer löslich ist, durch Extraktion mit Benzoesäure-methylester unter Abschluß der Luftfeuchtigkeit in schönen, schwarzglänzenden Prismen erhalten und lieferte nach nochmaligem Auskochen mit Xylol folgende Analysen-Zahlen:

0.1983 g Sbst.: 0.4717 g CO<sub>2</sub>. -- 0.2113 g Sbst.: 16.2 ccm  $n_{D_{10}}^{20}$ -HCl. --  
0.2257 g Sbst.: 0.0305 g ZnO.

C<sub>32</sub>H<sub>18</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub>Zn. Ber. C 65.34, N 9.53, Zn 11.12.

Gef. » 64.89, » 9.43, » 10.70.

0.1325 g Sbst. gaben 0.1138 g Indigo zurück (ber. 0.1183).

Die C-Bestimmung wurde nach Messinger auf nassem Wege, die N-Bestimmung nach Kjeldahl ausgeführt, da die gewöhnlichen Verbrennungsmethoden nur mäßig übereinstimmende, etwas zu niedrige Werte lieferten. H-Bestimmung (nach Liebig): 3.71%, 3.68% (ber. 3.05%).

Die Zinkindigo-Verbindung unterscheidet sich von der viel schwerer löslichen Cu-Verbindung besonders durch eine bedeutende Empfindlichkeit in der Wärme gegen Wasser, wodurch sofort Hydrolyse unter Rückbildung von Indigblau eintritt. Die grüne, warme Lösung in Naphthalin färbt sich bereits in Berührung mit gewöhnlicher, wasserdampf-haltiger Luft schnell blau-violett, beim Ausgießen der grünen Lösung auf Filtrierpapier tritt

momentan tiefe Blaufärbung ein, eine Erscheinung, die leicht einen Oxydationsvorgang durch den Luftsauerstoff vortäuscht. Doch gibt die Verbindung, mit luftfreier Natronlauge erwärmt, keine Spur einer Küpenbildung und wird auch durch trocknen Sauerstoff nicht verändert. Ebenso schließt die Darstellung aus gefälltem ZnO oder Zinkcarbonat an Stelle von metallischem Zink einen Reduktionsvorgang aus. Das Absorptionsspektrum unterscheidet sich erheblich von dem des Indigblaus (Max. der Auslöschung Indigo  $\lambda = 605$ , Zinkindigo  $\lambda = 570$ ).

Aus diesen Tatsachen scheint hervorzugehen, daß Binz seine Beobachtungen nicht richtig gedeutet hat, und daß auch die Schlüsse, die er daraus für das Zustandekommen der Zinkstaub-Indigoküpe zieht, modifiziert werden müssen.

Von weiteren Metallverbindungen des Indigblaus wurde bis jetzt noch eine krystallisierte Nickelverbindung aus wasserfreiem Nickelsulfat und Natriumacetat erhalten, die sich in ihren Eigenschaften an die Cu-Verbindung anschließt, jedoch auch Hydrolyse zeigt. Dagegen konnte ein Magnesium-Indigo noch nicht erhalten werden, wie auch beim Chlorophyll die Wiedereinführung dieses Metalls auf Schwierigkeiten stößt. Sie gelang Willstätter durch Umsetzung mit Grignardschem Reagens, das jedoch beim Indigo nach den Untersuchungen von Sachs und Kantorowicz<sup>1)</sup> anscheinend auf die CO-Gruppen einwirkt.

Schließlich wäre noch hervorzuheben, daß die Analysen der Metallverbindungen besser auf die Formel stimmen, die zwei Wasserstoffatome mehr enthält, doch möchte ich aus dieser Tatsache keine Schlüsse ziehen, bevor nicht die im Gang befindlichen ausgedehnteren Untersuchungen mit anderen Metallverbindungen einen Überblick gewähren.

---

<sup>1)</sup> B. 42, 1565 [1909].

---