

erstarrt und in Alkohol, Äther, Benzol und Benzin ziemlich leicht löslich ist. Die Ausbeute war nahezu quantitativ, die  $d_4^{20}$  wurde zu 0.9874 ermittelt. Ein Semicarbazone war nicht darstellbar.

0.1566 g Sbst.: 0.4718 g CO<sub>2</sub>, 0.1618 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>30</sub>O (262.24). Ber. C 82.40, H 11.53. Gef. C 82.20, H 11.56.

*$\Delta^9(14)$ -Hexadekahydro-9.10-benzophenanthren (III).*

25 g 1-o-Bicyclohexyl-2-cyclohexanon wurden mit 15 g frisch geschmolzenem Chlorzink 2 Stdn. auf 180° erwärmt. Das nunmehr dünnflüssige Reaktionsprodukt wurde mit Äther aufgenommen, durch Waschen mit Wasser vom Chlorzink befreit und nach Verdunsten des Äthers im Vakuum destilliert. Der erhaltene Kohlenwasserstoff vom Sdp.<sub>12</sub> 186—188.5° stellt eine schwach ölige, farb- und geruchlose Flüssigkeit dar, deren Dichte  $d_4^{20}$  0.9518 beträgt. Er ist leicht löslich in Äther, Benzin, Benzol, schwer löslich dagegen in Alkohol; Kaliumpermanganat wird sofort entfärbt. Die Ausbeute war ebenfalls fast quantitativ.

0.1435 g Sbst.: 0.4651 g CO<sub>2</sub>, 0.1498 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>28</sub> (244.22). Ber. C 88.44, H 11.56. Gef. C 88.42, H 11.68.

*Perhydro-9.10-benzophenanthren (IV).*

20 g des oben beschriebenen  $\Delta^9(14)$ -Hexadekahydro-9.10-benzophenanthrens wurden in 100 g Hexahydro-toluol gelöst und in Gegenwart eines Nickel-Katalysators der Hydrierung unterworfen. Nach beendigter Wasserstoff-Aufnahme wurde das Reaktionsprodukt durch Filtration vom Katalysator getrennt und durch Abdestillieren des Lösungsmittels isoliert. Bei der Vakuum-Destillation wurde ein rizinusöl-artiger, farb- und geruchloser Kohlenwasserstoff vom Sdp.<sub>7</sub> 175—176° erhalten, dessen Dichte  $d_4^{20}$  zu 0.9425 gefunden wurde. Er ist in Äther, Benzin, Benzol, Chloroform und Hexahydro-toluol leicht, in Alkohol schwer und in Aceton kaum löslich, wird jedoch bei geringstem Zusatz sauerstoff-haltiger Cyclohexan-Derivate (Cyclohexanol oder Cyclohexanon) auch in letztgenanntem Lösungsmittel spielend löslich. Gegen Kaliumpermanganat ist er vollkommen beständig.

0.1450 g Sbst.: 0.4658 g CO<sub>2</sub>, 0.1600 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>30</sub> (246.24). Ber. C 87.72, H 12.28. Gef. C 87.61, H 12.35.

**384. K. Kunz und O. Günther:**

**Über komplexe Metallverbindungen des Indigos (II. Mitteilung).**

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

(Eingegangen am 26. Juli 1923.)

Vor kurzer Zeit sind komplexe Metallverbindungen des Indigo<sup>1)</sup> beschrieben worden, die entstehen bei längerem Kochen des Farbstoffes mit fein verteilten Metallen wie Kupfer oder Zink in hochsiedenden Lösungsmitteln (220—250°), und in denen 1 Metallatom mit 2 Mol. Indigo verbunden ist. Die betreffenden Verbindungen zeigen eine bedeutende, jedoch dem Grad nach verschiedene Empfindlichkeit gegen Säuren und eine große Beständigkeit gegen Alkali, bei der Zink-indigo-Verbindung kommt hierzu noch eine rasche Zersetzung durch Feuchtigkeit, die zur Rückbildung des Farbstoffes führt.

<sup>1)</sup> B. 55, 3688 [1922].

Was die Konstitution dieser Verbindungen anbetrifft, so war zunächst die Vermutung geäußert worden, die Bindungsverhältnisse des Metalls im Molekül auf dieselbe Weise festzulegen, wie dies von Willstätter beim Chlorophyll geschehen ist. Die endgültige Entscheidung über die Anzahl der Wasserstoffatome war allerdings dabei zunächst noch offen gelassen worden, da der analytisch gefundene Wasserstoffwert darauf hinwies, daß der Eintritt des Metalls ins Molekül ohne Ersatz von Wasserstoffatomen erfolgt sei. Zur Klärung dieser Frage, deren Ergebnis auch für die Formulierung der Bindungsverhältnisse des Magnesiums im Chlorophyll von Interesse sein konnte, soll die vorliegende Arbeit beitragen.

Zu dem gewünschten Erfolg führte die Einwirkung von Alkalimetallen auf Indigo unter geeigneten Versuchsbedingungen im Schlenk-schen Gefäß, bei der unter Bildung von grünen bzw. braunen Verbindungen 1 bzw. 2 At. des Metalls ohne Wasserstoff-Entwicklung in 1 Mol. des Farbstoffs eintreten. Die erhaltenen Körper sind wie alle folgenden zwar unempfindlich gegen Sauerstoff, mit Wasser tritt jedoch sofort Regeneration von Indigo und zwar ohne Küpenbildung ein. Die Einwirkung von Alkalimetall auf Thio-indigo führte zur Darstellung einer analogen, fast schwarzen, krystallisierten Mononatrium-Verbindung dieses Farbstoffs.

Beim Schütteln einer ätherischen Lösung von *N,N'*-Diphenyl-indigo<sup>2)</sup> mit fein zerstäubtem Kalium geht die blaugrüne Farbe allmählich in ein prachtvolles Rot über, in der Lösung liegt eine außerordentlich unbeständige Verbindung von 1 At. Kalium auf 2 Mol. Diphenyl-indigo vor. Bei längerer Einwirkung von Alkalimetall unter denselben Bedingungen scheidet sich allmählich unter vollständiger Entfärbung der Lösung ein roter, krystallisierter Körper aus; die Analyse zeigt, daß er eine Verbindung von 1 At. Kalium auf 1 Mol. Diphenyl-indigo darstellt. Mit Spuren von Feuchtigkeit wird bei beiden Verbindungen der Farbstoff sofort in krystallisierter Form regeneriert, während gleichzeitig *N*-Phenyl-isatin und *N*-Phenyl-anthrancilsäure zum kleinen Teil nach noch unbekannter Bildungsweise entstehen.

Im Gegensatz zum Thio-indigo konnte auch beim *N,N'*-Diphenyl-indigo die Einwirkung 2-wertiger Metalle wie Magnesium oder Zink beobachtet werden; in der erhaltenen roten Lösung liegt eine Verbindung von 1 At. Metall auf 2 Mol. des Farbstoffs vor.

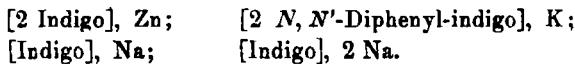
Schließlich wurde auch noch beim Zink-Indigo unter geeigneten Versuchsbedingungen nachgewiesen, daß eine Wasserstoff-Entwicklung bei seiner Entstehung nicht erfolgt. Die unter Verwendung von Zinkcarbonat erhaltene Verbindung ist zwar in ihren Eigenschaften der anderen sehr ähnlich, der analytische Befund deutet jedoch auf eine Addition von ZnO hin.

Aus diesen Tatsachen scheint einwandfrei hervorzugehen, daß das Metall in den beschriebenen Verbindungen nur durch Restvalenzen im Molekül gehalten wird. Die zunächst sich aufdrängende Vermutung, daß den beiden Carbonylgruppen in ihrer chinoh-ähnlichen Verknüpfung eine ausschlaggebende Bedeutung zukäme für die Festlegung der Bindungsverhältnisse, ist aus verschiedenen Gründen nicht sehr wahrscheinlich. Bevor

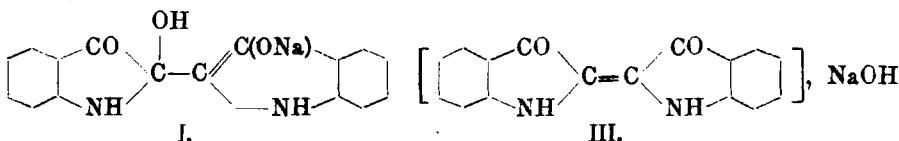
---

<sup>2)</sup> Der verwendete Farbstoff wurde uns durch die freundl. Vermittlung von Hrn. Prof. Friedländer von den Höchster Farbwerken zur Verfügung gestellt. Ebenso sind wir der Bad. Anilin- und Soda-Fabrik für die Überlassung von Indigo-Präparaten zu Dank verpflichtet.

jedoch die im Gange befindlichen Untersuchungen mit den sauerstoff-freien Derivaten des Indigblaus<sup>3)</sup> nicht zum Abschluß gekommen sind, mögen die einzelnen Typen der dargestellten Komplexverbindungen durch die folgenden, noch unbestimmten Formeln wiedergegeben werden:



Die Fähigkeit des Indigo-Moleküls zur Bildung komplexer Verbindungen konnte durch weitere Tatsachen belegt werden. Bekanntlich bildet Indigo mit konz. Natronlauge grüne Alkali-Additionsprodukte<sup>4)</sup>, denen P. Friedländer<sup>5)</sup> auf Grund der Ergebnisse der Alkali-Spaltung der indigoiden Farbstoffe die Formel I zuschreibt. Gegen diese Formulierung spricht die ebenfalls von Binz gefundene, von uns beim Thio-indigo bestätigte Tatsache, daß bei fortgesetzter Einwirkung zwei Mol. Alkali addiert werden können. Der Vergleich der mit Natronlauge bzw. Na-Alkoholat hergestellten Additionsprodukte mit dem durch direkte Anlagerung von metallischem Natrium an Indigo erhaltenen Körper ergab eine so auffallende Analogie in Aussehen und Eigenschaften, daß die Wahrscheinlichkeit einer entsprechenden Konstitution, wie sie Formel II ausdrückt, ganz außerordentlich groß ist.



Weiter liefert Indigo im Gegensatz zu den Angaben von Sachs und Kantorowicz<sup>6)</sup> mit einem 2–3-fachen Überschuß von Grignardschem Reagens eine grüne Additionsverbindung, die 1 Mol. Magnesium-halogenalkyl auf 1 Mol. Indigo enthält und ebenso wie eine analog zusammengesetzte schwarzgrüne Zinntetrachlorid-Verbindung des Farbstoffs auf Grund ihres gesamten Verhaltens neben die früher beschriebenen Komplexverbindungen zu stellen ist.

Die letztgenannte Zinntetrachlorid-Verbindung läßt über zu den Salzen des Indigos und Thio-indigos mit Mineralsäuren, die bereits früher von Lifschitz und Lourie<sup>7)</sup> auf Grund spektroskopischer Beobachtungen als Halochromie-Erscheinungen aufgefaßt worden waren. Besonders weist neben dem grünen Indigo-disulfat das mit grüner Farbe lösliche Sulfat des Thio-indigos und ein dargestelltes ebenfalls grünes Additionsprodukt von 2 Mol. Natriumalkoholat auf 1 Mol. Thio-indigo auf den Zusammenhang mit den anderen Erscheinungen dieser Arbeit hin.

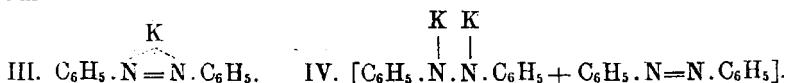
Von den von Schlenk durch Addition von Alkalimetall an doppelte Bindungen dargestellten Metallverbindungen unterscheiden sich die in dieser Arbeit beschriebenen Körper zwar durch ihre Beständigkeit gegen Sauerstoff, vielleicht können sie jedoch trotzdem eine andere Auffassung über die Konstitution dieser Körper anbahnen helfen. Jedenfalls ist die Pfeiffersche Anschaunung<sup>8)</sup>, die bei den Verbindungen von 2 Mol. eines aromatischen

<sup>3)</sup> Madelung, B. 45, 1131 [1912]. <sup>4)</sup> Binz, Z. Ang. 19, 1415 [1906].

<sup>5)</sup> B. 41, 1036 [1908]. <sup>6)</sup> B. 42, 1365 [1909]. <sup>7)</sup> B. 50, 897 [1917].

<sup>8)</sup> Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen 1922, S. 66.

Ketons mit 1 At. Kalium eine gleichmäßige Verteilung der Valenz des Alkalimetalls auf die beiden Carbonylgruppen annimmt, viel wahrscheinlicher. Ebenso ist wohl die Kaliumverbindung des Azobenzols besser durch Formel III als durch die additive Schlenksche Formulierung (IV) auszudrücken.



Als Ergebnis der vorliegenden Arbeit ergibt sich die Tatsache, daß die Atomgruppierung, wie sie in den symmetrischen indigoiden Farbstoffen vorliegt, in hohem Maße zur Bildung komplexer Verbindungen befähigt ist. Eine ähnliche Verknüpfung eines Systems von vier Pyrrolkernen liegt nach Willstätter im Chlorophyll-Molekül vor<sup>9)</sup>, wie es auch in einer auffallenden Ähnlichkeit der Eigenschaften und Darstellungsmethoden der Alkali-, Magnesium- und Schwermetallverbindungen desselben zum Ausdruck kommt.

Es scheint demnach eine Anschauung nicht ganz ohne Berechtigung zu sein, die einen nahen Zusammenhang zwischen den in dieser Arbeit beschriebenen Komplexsalzen des Indigos und dem Chlorophyll vermutet und zu einer Nachprüfung der Verhältnisse beim Blatigrün anregen könnte. Die Fortführung der Versuche in diesem Sinne ist nach verschiedenen Richtungen hin begonnen worden.

#### Beschreibung der Versuche. Natrium-Indigo, $[\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2]$ , Na.

Die Versuche der Einwirkung von Natrium wurden in dem bekannten Schlenkschen Gefäß durchgeführt. Zu etwa 50 ccm trocknem, vor der Verwendung längere Zeit mit Natrium gekochtem und dann abdestilliertem Xylol wurden 0.5 g trockner Indigo und 1 g blankes Natrium gegeben und das Gefäß im sauerstoff-freien Stickstoff-Strom abgeschmolzen. Nach etwa 6-stdg. Schütteln in einem Paraffinbad bei 140—150° geht die Farbe des Niederschlags allmählich in ein reines Grün über, die Reaktion ist beendet und wird dann sofort unterbrochen, sobald nach kurzem Absitzen des Niederschlags die Flüssigkeit keine Spur einer Volettfärbung von unverändertem Indigo zeigt. Ein Überschreiten der angegebenen Temperatur ist unbedingt zu vermeiden, da in diesem Fall wieder Spaltung der gebildeten Natriumverbindung und damit wieder violette Farbe der Lösung auftritt. Die Öffnung des Gefäßes erfolgte zur Prüfung auf etwa entstandenen Wasserstoffdruck unter Benzin, die dabei erhaltene unbedeutende Gasmenge (2 ccm und 2.5 ccm statt der berechneten 35—40 ccm) ergab, daß ein Ersatz von Wasserstoffatomen durch Metall nicht stattgefunden hat.

Die Isolierung des unter dem Mikroskop kaum als krystallin anzusprechenden Reaktionsproduktes erfolgte derart, daß nach Abgießen der größten Menge des Xylols durch Zusatz von Leichtbenzin eine günstige Beeinflussung des spez. Gewichtes der Flüssigkeit erreicht und durch vielfältiges, außerordentlich vorsichtiges Schlämmen des Niederschlags vom überschüssigen Metall in zwei hintereinandergeschalteten Schlenkschen Gefäßen die Natriumverbindung in ziemlich reiner Form gewonnen wurde.

Aus verschiedenen Versuchen hervorgegangene Proben ergaben nach der Zersetzung mit Wasser folgende Werte, die die Anwesenheit von 1 At. Natrium auf 1 Mol. Indigo beweisen.

<sup>9)</sup> vergl. auch Madelung, I. c.

0.2475 g Natrium-Indigo verbrauchten 10.76 ccm  $n_{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$  (ber. 9.55 ccm). — 0.3110 g Natrium-Indigo verbrauchten 18.20 ccm  $n_{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$  (ber. 12 ccm). — 0.0883 g Kalium-Indigo verbrauchten 3.4 ccm  $n_{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$  (ber. 2.9 ccm) und regenerierten 0.0332 g Indigo.

Ein Umkristallisieren der Verbindung ist wegen ihrer schweren Löslichkeit nicht möglich, es gelingt jedoch, die Zersetzung des Körpers (unter Regeneration von Indigo) in höher siedenden Lösungsmitteln durch Anwendung des reaktiveren Natrium-amalgams (3.3-proz.) in großem Überschuß soweit zurückzudrängen, daß sich die Mononatrium-Verbindung bei ihrer Entstehung in kristallisierter Form abscheidet. Die Einwirkung erfolgte in siedendem, vor der Verwendung durch Kochen mit viel Natrium gereinigtem Naphthalin. Das in schwarzgrünen, vielseitigen Krystallen erhaltene Produkt ergab folgende Analysenwerte:

0.2065 g Sbst. verbrauchten 8.85 ccm  $n_{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$  (ber. 8 ccm) und regenerierten 0.1501 g Indigo. — 0.1957 g Sbst. verbrauchten bei der Kjeldahl-Bestimmung 12.38 ccm  $n_{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$ .

Ber. M 9.83. Gef. M 8.85,

Die Mononatrium-Verbindung stellt ein dunkelgrünes, in trocknem Zustand beständiges Pulver dar. Sie ist unempfindlich gegen Sauerstoff und konz. NaOH, dagegen wird sie durch Wasser, Alkohol oder Säure sofort zersetzt. Dabei wird der Farbstoff zum größten Teile regeneriert, in geringer Menge bilden sich alkali-lösliche, meist harzige Zersetzungspprodukte, die hier im Gegensatz zum Diphenyl-indigo nicht mit bekannten Körpern identifiziert werden konnten.

Wird bei der beschriebenen Einwirkung von Alkalimetall auf Indigo in Xylo-Lösung im Schlenkschen Gefäß bei 150° das Schütteln über den angegebenen Endpunkt hinaus fortgesetzt, so geht die Farbe des Niederschlags allmählich in ein Braunrot über, der erhaltene Körper zeigt dieselben Eigenschaften wie die Monoverbindung und gibt besonders bei der Zersetzung mit luftfreiem Wasser ebenfalls keine Küpe.

0.1585 g Dikalium-Indigo verbrauchten 3.15 ccm  $n_{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$  (ber. 3.5 ccm).

Der Vergleich der Mononatrium-Verbindung des Indigos mit den bekannten Natronlauge- bzw. Natriumalkoholat-Additionsverbindungen zeigt eine vollkommene Analogie in Aussehen und Eigenschaften, die sich auch auf die folgenden beiden Additionsprodukte von Zinntetrachlorid und Grignardschem Reagens erstreckt. Dagegen enthält der nach den Angaben von Binz hergestellte »Phenolat-Indigo« nach dem Auswaschen mit vollkommen trockenem Benzol keine Spur von Phenol, sondern erweist sich als identisch mit Alkoholat-Indigo.

Die Zinntetrachlorid-Verbindung des Indigblaus wurde durch Schütteln des Farbstoffs in Benzol mit überschüssigem Zinntetrachlorid bei 50° als in kleinen Nadeln kristallisierender Körper von schwarzgrüner Farbe erhalten, der bereits beim Auswaschen mit trockenem Benzol zu zerfallen beginnt.

Der im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur getrocknete Körper ergab nach dem Schmelzen mit Soda und Salpeter folgende Werte:

0.1962 g Sbst.: 0.0553 g  $\text{SnO}_2$ , 0.1504 g AgCl.

[ $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2$ ],  $\text{SnCl}_4$ . Ber. Sn 22.7, Cl 27.1. Gef. Sn 22.2, Cl 25.2.

Die Einwirkung von Grignardschem Reagens auf Indigo wurde in einer von Schlenk angegebenen Versuchsanordnung<sup>10)</sup> ausgeführt. In

<sup>10)</sup> B. 46, 2845 [1913].

dem einen Gefäß wurden 0.2 g Mg-Späne und 1.2 g Brom-benzol in 50 ccm Äther zur Reaktion gebracht, darauf durch Filtration im zwischengeschalteten Vorstoß vom überschüssigen Magnesium getrennt und das Filtrat im folgenden Gefäß auf 0.8 g trocknen Indigo einwirken lassen. Im ersten Moment gehen geringe Mengen des Farbstoffs mit gelber Farbe in Lösung, beim Schütteln tritt sofort wieder Entfärbung ein, während allmählich der gesamte Indigo in das tief dunkelgrün gefärbte Reaktionsprodukt übergeht. Der Niederschlag wird in einem weiteren angeschalteten Vorstoß filtriert und mit trocknem Äther gewaschen. Mit Wasser oder Alkohol wird Indigo quantitativ regeneriert.

a) 0.1472 g Sbst.: 0.0152 g MgO. — 0.2006 g Sbst.: 0.0782 g Ag Br.

$C_{16}H_{10}O_2N_2$ ,  $C_6H_5\cdot MgBr$ . Ber. Mg 5.5, Br 18.0. Gef. Mg 6.2, Br 16.6.

b) 0.1467 g Sbst.: 0.0150 g MgO.

$C_{16}H_{10}O_2N_2$ ,  $C_6H_5\cdot MgBr$ . Ber. Mg 6.2. Gef. Mg 6.2.

#### Einwirkung von Zink auf Indigo.

Zur Prüfung auf eine etwaige Wasserstoff-Entwicklung wurde die Einwirkung von Zink-amalgam auf Indigo in siedendem Naphthalin im  $CO_2$ -Strom vorgenommen, auftretender Wasserstoff sollte in einer Meßröhre über konz. Kalilauge zur Messung kommen. Zu erwarten waren etwa 40 ccm des Gases, beobachtet wurden  $\frac{1}{2}$ —1 ccm  $H_2$ , die, wie ein blinder Versuch ergab, durch Einwirkung des Amalgams auf scheinbar saure Bestandteile des Naphthalins entstehen.

Die Einwirkung von Zinkcarbonat auf Indigo erfolgte durch Kochen von 1 g des Farbstoffs mit 2 g trocknem  $ZnCO_3$  in Naphthalin, die grüne Lösung wurde heiß durch eine Soxhlet-Hülse unter Abschluß der Feuchtigkeit filtriert und der im Filtrat in kleinen Krystallen beim Abkühlen ausgefallene Körper mit dem Zink-Indigo verglichen. Abgesehen von einem besseren Krystallisierungsvermögen des letzteren stimmen beide Körper in allen Reaktionen überein.

0.1656 g Sbst.: 0.3860 g  $CO_2$  (nach Messinger). — 10.411 mg Sbst.: 64.573 mg  $CO_2$ , 2.944 mg  $H_2O$  (nach Liebig).

$C_{32}H_{20}O_4N_4\cdot ZnO$ . Ber. C 63.7, H 3.3. Gef. C 63.6, 64.2, H 3.16.

Die in der früheren Abhandlung angeführten Analysen ergeben nun, auf die Formel mit 2 Wasserstoffatomen mehr umgerechnet, folgende Werte:

Zink-Indigo.  $C_{32}H_{20}O_4N_2Zn$ . Ber. C 65.14, H 3.42, N 9.50, Zn 11.08.  
Gef. » 64.89, » 3.68, » 9.43, » 10.70.

Kupfer-Indigo.  $C_{32}H_{20}O_4N_2Cu$ . Ber. C 65.34, H 3.43, N 9.53, Cu 10.31.  
Gef. » 64.95, » 3.75, » 9.32, » 10.37.

Eine den letzten Körpern entsprechende Magnesiumverbindung konnte zwar nicht isoliert werden, sie entsteht jedoch bei langem Kochen von Indigo mit Mg-Amalgam in Naphthalin, wie aus den Reaktionen der dabei erhaltenen grünen Lösung hervorgeht.

#### Natrium-Thio-indigo, $[C_{16}H_{10}O_2S_2]Na$ .

Die Einwirkung von Natrium auf Thio-indigo erfolgt bedeutend schwieriger als beim Indigblau. Bei mehrstündigem Kochen des Farbstoffs in Naphthalin mit überschüssigem Natrium-amalgam (3.3-proz.) scheidet sich allmählich ein fast schwarzer Körper aus; sobald die Lösung nur noch eine ganz schwachrote Färbung besitzt, wird der Versuch unterbrochen und die Natriumverbindung, wie oben beschrieben, durch vor-

sichtiges Abschlämmen isoliert. Sie stellt eine in rundlichen Aggregaten krystallisierende Substanz dar, die mit Wasser sofort Thio-indigo regeneriert und dabei folgenden Wert liefert.

0.2381 g Sbst. verbrauchten 9 ccm  $n/10\text{-H}_2\text{SO}_4$  (ber. 7.5 ccm).

Natriumalkoholat-Thio-indigo,  $[\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2] \cdot 2\text{NaOC}_2\text{H}_5$ .

1 g trockner Thio-indigo wurde mit einer Lösung von 0.5 g Natrium in 12 ccm absol. Alkohol solange bei 50° behandelt, bis die Farbe des Niederschlags über Braunrot nach Schwarzgrün übergegangen war. Das Reaktionsprodukt wurde gut abgesaugt, mit trockenem Benzol ausgewaschen, mit verd. Säure zersetzt und das Filtrat mit Lauge zurücktitriert.

0.2071 g Sbst. verbr. 9.00 ccm  $n/10\text{-H}_2\text{SO}_4$ . — 0.0906 g Sbst. verbr. 4.12 ccm  $n/10\text{-H}_2\text{SO}_4$ . — 0.1868 g Sbst. verbr. 8.60 ccm  $n/10\text{-H}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{S}_2 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ . Ber. Na 10.6. Gef. Na 10.0, 10.4, 10.6.

Die wohl als Zwischenprodukt entstehende braunrote Monoalkoholat-Verbindung konnte nicht festgehalten werden.

#### Einwirkung von Kalium auf *N,N'*-Diphenyl-indigo.

Die Einwirkung von Alkalimetall auf *N,N'*-Diphenyl-indigo verläuft nur bei Anwendung von Kalium und Arbeiten in der Fiskälte ohne teilweise weitergehende Zersetzung. Die Versuche wurden wieder im zugeschmolzenen Schlenkschen Gefäß durchgeführt mit jedesmal 0.5 g Farbstoff in 50 ccm trockenem Äther und 1 g vorher in siedendem Xylo zersäubertem Kalium. Die Reaktion kommt nur dann mit Sicherheit in Gang, wenn durch die mechanische Wirkung von zugesetztem Quarzsand während der Einwirkung die Oberfläche des Alkalimetalls dauernd blank gehalten wird.

Nach 1—2-stdg. Schütteln geht die blaugrüne Farbe der Lösung in ein prachtvolles Violettrot über, während gleichzeitig der Diphenyl-indigo vollständig in Lösung geht. Bei längerer Einwirkung scheidet sich unter vollständiger Entfärbung der Flüssigkeit ein roter, in kleinen Nadeln krystallisierender Körper aus. Die Isolierung der in der roten Lösung vorliegenden Verbindung gelang wegen ihrer ganz außerordentlichen Unbeständigkeit nicht; mit den geringsten Spuren von Feuchtigkeit tritt sofort Zersetzung unter Abscheidung von krystallisiertem Diphenyl-indigo ein, gegen Sauerstoff konnte keine Empfindlichkeit festgestellt werden. Die Zusammensetzung des Körpers wurde derart bestimmt, daß eine gewogene Menge Diphenyl-indigo im Schlenkschen Gefäß mit Kalium quantitativ umgesetzt, die rote Lösung unter peinlichstem Abschluß von Feuchtigkeit möglichst rasch durch einen angeschlossenen Vorstoß mit Filterhülse filtriert und nach Verdampfen des Äthers die Menge des in Lösung gehaltenen Alkalimetalls ermittelt wurde.

0.2000 g Diphenyl-indigo: 0.0210 g  $\text{K}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_{56}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{N}_4\text{K}$ . Ber. K 4.50. Gef. K 4.70.

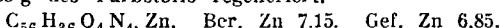
Demnach liegt in der roten Lösung eine Verbindung von 1 At. Kalium mit 2 Mol. Diphenyl-indigo vor, während in dem bei längerem Schütteln erhaltenen, unlöslichen, krystallisierten Körper 1 At. Kalium auf 1 Mol. des Farbstoffs gebunden ist. Das letztere Reaktionsprodukt wurde ebenfalls durch sorgfältiges Abschlämmen vom überschüssigen Alkalimetall befreit und gab nach dem Zersetzen mit Wasser folgende Werte.

0.1173 g Sbst. verbrauchten 3.2 ccm  $n/10\text{-H}_2\text{SO}_4$  (ber. 2.6 ccm) und regenerierten 0.0701 g Diphenyl-indigo. — 0.1603 g Sbst. verbrauchten 3.8 ccm  $n/10\text{-H}_2\text{SO}_4$  (ber. 3.55).

Bei der Zersetzung der beiden Kaliumverbindungen des Diphenyl-indigos mit Wasser wurden neben regeneriertem Farbstoff zum kleinen Teil Nebenprodukte erhalten, aus denen *N*-Phenyl-isatin und *N*-Phenyl-antranilsäure isoliert und durch mehrere Reaktionen identifiziert wurden.

Neben der Einwirkung der Alkalimetalle auf *N,N'*-Diphenyl-indigo konnte eine entsprechende Reaktion mit Magnesium- und Zink-amalgam beobachtet werden. Bei längerem Kochen einer Lösung des Farbstoffs in Toluol mit Zink-amalgam geht die Farbe allmählich nach Rot über, mit Wasser oder Essigsäure wird Diphenyl-indigo sofort regeneriert. Auch hier konnte das Reaktionsprodukt wegen seiner Zersetzlichkeit nicht isoliert werden, eine analoge Bestimmung wie bei der löslichen Kaliumverbindung desselben Farbstoffs ergab die Anwesenheit einer Verbindung von 1 At. Zink auf 2 Mol. Diphenyl-indigo.

0,2347 g Diphenyl-indigo gaben 0,0200 g ZnO, aus der roten Lösung wurden dabei wieder 0,1905 g des Farbstoffs regeneriert.



Zum Schlusse sprechen wir dem Vorstand des Instituts für Organische Chemie Hrn. Prof. Dr. Finger unseren herzlichsten Dank aus für die uns jederzeit freundlichst erwiesene Unterstützung unserer Arbeit.

### 335. H. Pringsheim und J. Leibowitz: Über Bestandteile des Holzgeist-Öles.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingeg. am 20. Juli 1923; vorgetr. in d. Sitzung v. 9. Juli von Hrn. H. Pringsheim.)

Das Holzgeistöl, der bei der Rektifikation des rohen Holzgeistes abfallende Nachlauf des Methylalkohols, ist bisher noch keiner systematischen Untersuchung unterzogen worden. Man findet in der einschlägigen Literatur<sup>1)</sup> meist nur die allgemeine Angabe, das Öl enthalte höher siedende Ketone, Aldehyde, Alkohole und Kohlenwasserstoffe. An einzelnen Bestandteilen waren bisher festgestellt worden die aliphatischen Ketone: Methyl-äthyl- und Methyl-propyl-keton, die cyclischen: Cyclopentanon, Methyl-cyclopentenon<sup>2)</sup> und Cyclohexanon, die ungesättigten Ketone: Mesityloxid, Phoron, ferner Silvan und Allylalkohol, daneben Butyl- und Isoamyl-alkohol, sowie Pyridin mit Homologen.

Das Ausgangsmaterial für unsere Untersuchungen wurde uns von der Holzverkohlungs-Industrie Aktiengesellschaft, Konstanz, zur Verfügung gestellt. Die Fabrik trennt das Holzöl nach dem Siedepunkt in Leicht- und Schweröl; das erstere wird mit Schlangen-Dampf abdestilliert, das letztere aus dem Rückstand mit direktem Dampf übergetrieben.

Das wichtigste Trennungsmittel ist natürlich die fraktionierte Destillation: Bei Atmosphärendruck besteht die Schwierigkeit in der leichten Zersetzlichkeit, die unter anderem die Verwendung von Fraktionier-aufstätzen unmöglich macht, während andererseits beim Vakuum der Wasserstrahl-Pumpe, bei dem die Hauptmenge des Öls bei 17—32° und ein ge-

<sup>1)</sup> Muspratt, Enzyklop. Handbuch d. techn. Chem., Ergb. I, 1 und III, 2 [1917]; M. Klar, Technologie der Holzverkohlung [1910].

<sup>2)</sup> Meyer-Jacobson, Lehrbuch d. organ. Chemie, Bd. II, Teil 1, S. 28.