

auflöst. Es bildet sich bei der alkalischen Hydrolyse also keine Spur von Schwefelsäure.

Je 1 ccm des auf 50 ccm aufgefüllten Filtrates wird mit 5 ccm Wasser verdünnt und zur Ausfällung von Bariumsulfid mit 10-proz. Bariumchlorid-Lösung versetzt. Das ausgefallene Bariumsulfid wird abzentrifugiert und auf der Zentrifuge mit Wasser ausgewaschen. Man spült es in ein Becherglas, versetzt mit 5 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jod-Lösung und titriert mit $\frac{1}{10}$ -n. Natrium-thiosulfat-Lösung zurück. Es werden in mehreren Versuchen 1.1 ccm Thiosulfat-Lösung verbraucht, d. h. dem in 1 ccm des Filtrates vorhandenen Sulfid entsprechen 3.9 ccm $\frac{1}{10}$ -n. Jod-Lösung. Man findet demgemäß die Gesamtmenge des gebildeten Kaliumsulfids zu 1.54 g; berechnet sind 1.59 g.

In soda-alkalischer Lösung ist die Hydrolyse von phenyl-thioschwefelsaurem Salz bedeutend geringer, und noch geringer ist sie in bicarbonat-alkalischer Lösung. In Gegenwart von Bicarbonat trübt sich bei Zimmer-Temperatur die wäßrige Lösung eines Phenyl-thiosulfates selbst nach Tagen nicht, und auch in Anwesenheit von Soda ist die Trübung nur undedeutend. Anders beim Kochen. Hier bleibt die bicarbonat-haltige Lösung klar, solange Bicarbonat nicht genügend zersetzt ist, während in einer soda-haltigen Lösung rasch eine starke Trübung eintritt.

Der Deutschen Forschungs-Gemeinschaft danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit verbindlichst.

198. F. Henrich und O. Fleischmann: Über Derivate des Kresorcins (2.4-Dioxy-1-methyl-benzol)

[Aus d. Chem. Universitäts-Laboratorium in Erlangen.]

(Eingegangen am 22. April 1930.)

Da die orseille- und lackmus-artigen Farbstoffe bisher keine Spaltprodukte lieferten, die sich reinigen und untersuchen ließen, so war man bei der Aufklärung dieser Farbstoffgruppe ganz auf synthetische Versuche angewiesen. F. Henrich hat in einer Reihe von Arbeiten gezeigt, wie man aus β -Amino-orscin durch Autoxydation in schwach alkalischer Lösung Farbstoffe dieser Gruppe erhalten kann. Die Bildung dieser Farbstoffe dürfte so vor sich gehen, daß das Amino-phenol erst zum Chinon-imin oxydiert wird¹⁾, und daß dieses dann sich weiter zu indophenol-artigen Farbstoffen umsetzt. Es war von Wichtigkeit, die vermuteten intermediären Phasen dieser Farbstoff-Bildung festzuhalten. Darum war der eine von uns schon längere Zeit bemüht, Chinon-imine aus Amino-orscin und ähnlich konstituierten Körpern darzustellen.

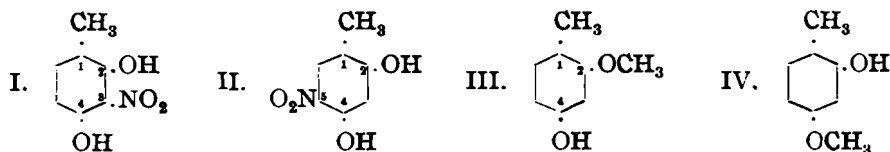
Bereits früher²⁾ haben Henrich und Herold gezeigt, daß sich Amino-orscin mit Silberoxyd und ähnlichen Mitteln nicht zu einem Chinon-imin oxydieren läßt, wohl aber das entsprechende Derivat des Monomethyläthers. Es war von Interesse zu sehen, ob die Monoamino-Derivate des Kresorcins und seines Monomethyläthers sich ähnlich verhalten, wie die des Amino-orscins.

Es mußte zu dem Zweck das Kresorcin in Mononitro-Derivate verwandelt werden. Wir nitrierten daher Kresorcin unter sehr gelinden Bedingungen und erhielten dabei zwei Mononitro-Derivate, von denen

¹⁾ B. 30, 1108 [1897] u. a. a. O.

²⁾ B. 61, 2343 [1928].

das eine mit Wasserdämpfen flüchtig, das andere dagegen nicht flüchtig war. Wenn man die allgemeine Erfahrung gelten läßt, daß *o*-Nitro-Verbindungen mit Wasserdampf flüchtig sind, *p*-Nitro-Verbindungen dagegen nicht, so darf man den beiden Körpern die nachstehenden Formeln I (flüchtig, Schmp. 112°) und II (nicht flüchtig, Schmp. 125°) zuweisen. Aus ihnen ent-



stehen durch Reduktion die entsprechenden Amine. Von ihnen ist das aus dem mit Wasserdämpfen nicht-flüchtigen Produkt identisch mit dem aus Nitroso-kresorcin schon früher erhaltenen Amino-kresorcin. Damit ist die Konstitution des Nitroso-kresorcins und seines Amins im Sinne der früher angenommenen Formel sichergestellt. Das Amin aus dem obigen flüchtigen Nitrokörper konnte der geringen Menge wegen nur unvollkommen untersucht werden.

Bei der Einführung einer Methylgruppe in das Kresorcin sind im Gegensatz zum Orcin zwei Monomethyläther III und IV zu erwarten, von denen wir nur einen aus der Mischung herausfraktioniert haben. III hätte bei der Einführung einer Nitrogruppe nur *o*-Nitro-phenole, also nur mit Wasserdämpfen flüchtige Produkte, geben können; IV dagegen ließ ein mit Wasserdämpfen flüchtiges und ein damit nicht flüchtiges Mononitro-Derivat erwarten. Da wir die letzten beiden erhielten, nehmen wir die Konstitution IV für den von uns isolierten Monomethyläther an. Als die daraus erhaltenen Mononitrokörper reduziert wurden, entstanden die Chlorhydrate zweier Amino-phenole, aus denen die freien Amino-phenole dargestellt wurden. Diese wurden in der üblichen Weise mit Silberoxyd oxydiert. Dabei gaben die Amino-phenole sowohl aus dem flüchtigen, wie aus dem nicht-flüchtigen Nitrokörper Oxydationsprodukte, deren Analyse und Eigenschaften auf die zu erwartenden Chinon-imine stimmten, und die zudem eine relativ bedeutende Beständigkeit besaßen. Darüber wird im Versuchsteil Näheres berichtet werden.

Wenn man diese Chinon-imine auf Phenole in alkoholischer Lösung einwirken läßt, so geben sie gleich oder nach einiger Zeit blaue Lösungen, die mit Säuren rot werden. Diese Reaktion geht mit Resorcin, Orcin u. a. wesentlich leichter als mit Phenol.

Beschreibung der Versuche.

Nitrierung des Kresorcins.

12 g Kresorcin wurden in 500 ccm absol. Äther gelöst, die Lösung auf -10° abgekühlt und nun tropfenweise unter jedesmaligem guten Umschütteln mit 6.8 g roter rauchender Salpetersäure versetzt. Die Temperatur des Reaktionsgemisches, das sich allmählich rot färbte, stieg nicht über -8° , solange der Zusatz von Salpetersäure dauerte. Danach wurde die Äther-Lösung noch kurze Zeit zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten mit wenig Wasser durchgeschüttelt. Von der abgehobenen Äther-Lösung wurde dann

das Lösungsmittel abdestilliert, der Rückstand mit 150 ccm Wasser versetzt und nun mit Wasserdämpfen destilliert. Es gingen dabei in relativ geringer Menge hochrote Krystalle über. Die Hauptmenge war mit Wasserdämpfen nicht flüchtig und blieb nach dem Erkalten im Kolben teils als krümelige Masse, teils in Form von dunklen Nadeln zurück.

Das hochrote, mit Wasserdämpfen flüchtige 3-Nitro-kresorcin ($\text{CH}_3 = 1$) ließ sich aus sehr verdünntem Alkohol leicht krystallisieren und zeigte zuletzt konstant den Schmp. 112° . Eine Stickstoff-Bestimmung stimmte auf ein Mononitro-Derivat.

0.1536 g Sbst.: 11.1 ccm N (17° , 736 mm). — $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$. Ber. N 8.3. Gef. N 8.28.

Der Körper ist in Alkohol leicht, in Benzol, Eisessig und Petroläther momentan löslich. Sodalösung nimmt ihn schon in der Kälte auf.

Die mit Wasserdämpfen nicht flüchtige Masse wurde mehrfach mit heißem Wasser ausgezogen, aus dem sich nach dem Erkalten orangerote Nadeln ausschieden, die auch aus Benzol oder Ligroin umkrystallisiert werden konnten. Zuletzt zeigte der Körper einen konstanten Schmp. 125° . Auch hier stimmte die Analyse auf ein Mononitro-kresorcine:

0.1154 g Sbst.: 8.6 ccm N (19° , 736 mm). — $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}_4\text{N}$. Ber. N 8.3. Gef. N 8.30.

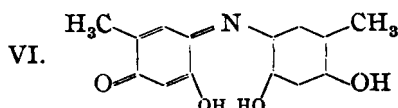
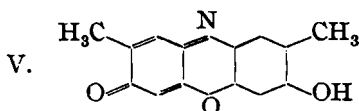
Dies mit Wasserdämpfen nicht flüchtige 5-Nitro-kresorcine ($\text{CH}_3 = 1$) ist schwerer löslich als sein damit flüchtiges Isomeres und wird auch von Petroläther schwer aufgenommen. In Sodalösung löst es sich schon in der Kälte auf.

Die Ausbeuten sind gering, der Rückstand wurde nicht weiter verarbeitet.

Reduktion der Mononitro-kresorcine.

Die beiden Mononitro-kresorcine ließen sich mit Zinnchlorür und Salzsäure reduzieren. Das Reduktionsprodukt des flüchtigen Nitro-kresorcins schied sich dabei als Zinndoppelsalz ab und konnte durch Umkrystallisieren desselben in ganz geringer Menge als Chlorhydrat zinnfrei erhalten werden. Das Reduktionsprodukt des nicht flüchtigen Nitro-kresorcins schied sich nicht als Zinndoppelsalz ab und wurde nach dem Entzinnen mit Schwefelwasserstoff und Eindampfen der Lösung im Vakuum als Chlorhydrat erhalten. Dies salzsaure Amino-kresorcine war in allen Eigenschaften identisch mit dem Amino-kresorcine-Chlorhydrat aus Nitroso-kresorcine³⁾.

Das zuletzt erwähnte salzsaure 5-Amino-kresorcine oxydiert sich in Lösungen allmählich an der Luft. Als durch eine Lösung desselben in absol. Alkohol längere Zeit trockne Luft geleitet wurde, schied sich langsam ein Farbstoff ab, der sich als identisch erwies mit dem früher von mir in Gemeinschaft von F. Götz⁴⁾ beschriebenen 3,6-Dimethyl-7-oxy-phenoxazon-2.10 (V).



Als statt des Chlorhydrats das trockne freie Amino-kresorcine, in absol. Alkohol gelöst, mit trockner Luft oxydiert wurde, schied sich einmal in beträchtlicher Ausbeute statt des Phenoxazons das Indophenol (VI) ab,

³⁾ B. 55, 3918 [1922].

⁴⁾ B. 58, 1056 [1925].

das, wie wir früher zeigten, leicht in das Phenoxazon übergeht. Wir haben aber die Versuchs-Bedingungen bisher noch nicht so gestalten können, daß das Indophenol in allen Fällen entsteht.

Als das freie Amino-kresorcine mit Silberoxyd in Äther-Lösung oxydiert wurde, um es in das zugehörige Chinon-imin überzuführen, zeigte es sich, daß diese Reaktion nicht eintritt. Wie freies Amino-orcin, wird freies Amino-kresorcine von Silberoxyd nicht in ein Chinon-imin verwandelt.

Methylierung des Kresorcins mit Dimethylsulfat.

49.6 g Kresorcine wurden in 185 ccm 10-proz. Natronlauge gelöst und in kleinen Portionen nach und nach 54 g Dimethylsulfat zugegeben. Bei jedem Zusatz wurde gewartet, bis die Erwärmung nicht mehr zunahm. Zuletzt wurde die warme Flüssigkeit 1 Stde. auf der Schüttelmaschine geschüttelt und dann noch etwa die gleiche Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde ausgeäthert und der Äther-Lösung das Alkali-lösliche durch 10-proz. Natronlauge entzogen. Die Äther-Lösung wurde dann auf den Dimethyläther des Kresorcins verarbeitet. Aus der alkalischen Lösung wurde durch Ansäuern das Gemisch von viel Monomethyläther des Kresorcins und von Kresorcine in Freiheit gesetzt und nach dem Trocknen der Destillation unterworfen. Die Fraktion 240—250° wurde von neuem destilliert und dann das zwischen 245—250° Siedende nochmals auf Monomethyläther ausfraktioniert. Der hochprozentige Monomethyläther siedete bei 743 mm zwischen 249—250°. Eine Methoxyl-Bestimmung ergab 20.4%, statt 22.46% berechnet.

Diesen Monomethyläther des Kresorcins unterwarfen wir folgendermaßen der Nitrierung: 21 g des Äthers, in 600 ccm absol Äther gelöst, wurden unter Eiskühlung allmählich tropfenweise mit 10 g roter rauchender Salpetersäure ($d = 1.515$) versetzt. Nachdem alles zugesetzt war, wurde die Masse noch kurze Zeit unter Rückfluß auf dem Wasserbade erhitzt, dann mit wenig Wasser durchgeschüttelt und der Äther auf dem Wasserbade abdestilliert. Es hinterblieb ein Nitrierungsgemisch, das mit etwa 200 ccm Wasser versetzt und dann mit Wasserdämpfen destilliert wurde. Hierbei ging ein hellgelber Körper in reichlicher Menge im Laufe eines Tages über, und zurück blieb eine braunschwarze Masse, die nach dem Erkalten teilweise zu braungelben Krystallen erstarrte. Beide Nitro-Derivate erwiesen sich als einheitlich und wurden umkrystallisiert. Der mit Wasserdämpfen flüchtige gelbe Körper kam aus Alkohol in langen, flachen, hellgelben Nadeln, die nach mehrmaligem Umlösen den Schmp. 116° zeigten.

0.1671 g Sbst.: 11.6 ccm N (20°, 733 mm). — $C_8H_8O_4N$. Ber. N 7.65. Gef. N 7.71.

Das 2-Oxy-4-methoxy-3-nitro-1-methyl-benzol wird von Benzol und Eisessig schon in der Kälte leicht aufgenommen. Kalter Alkohol löst eine mäßige Menge, heißer mehr auf. Ähnlich Ligroin, das aber in der Kälte und Wärme weniger aufnimmt. Natronlauge und Soda lösen den Körper und scheiden gleichzeitig ein schwer lösliches Natriumsalz aus.

Den nicht-flüchtigen Nitrokörper, das 2-Oxy-4-methoxy-5-nitro-1-methyl-benzol, kann man aus Benzol in schönen, rotbraunen Krystallen erhalten, die nach 2-maligem Umlösen konstant bei 184—185° schmelzen.

0.1048 g Sbst.: 7.2 ccm N (20°, 736 mm). — $C_8H_8O_4N$. Ber. N 7.65. Gef. N 7.75.

Außer aus Benzol kommt der Körper auch aus Ligroin, in dem er etwas schwerer löslich ist. In Alkohol ist er in der Kälte und in der Wärme leichter löslich, schwer dagegen in Wasser; doch krystallisiert er aus heißer wäßriger Lösung auch in Nadelchen aus. In Soda löst sich der Körper schon in der Kälte, leichter in der Wärme.

Reduktion des flüchtigen Nitro-kresorcin-äthers.

3.6 g des Nitrokörpers (Rohprodukt) wurden in viel Alkohol gelöst, und diese Lösung sukzessive mit einer Lösung von 16 g Zinnchlorür in 40 ccm konz. Salzsäure versetzt. Schon der erste Zusatz der SnCl_2 -Lösung ruft einen Farbenumschlag nach grün hervor. Dann wird die Flüssigkeit farblos. Nun wurde die Lösung in einer Porzellanschale auf dem Wasserbade eingeeengt und über Nacht stehen gelassen. Am anderen Tage hatten sich schöne, große Krystalle eines Zinntetrachlorid-Doppelsalzes ausgeschieden; durch mehrfaches Umkrystallisieren aus Salzsäure 1:1 verlor dies Doppelsalz sein Zinn, und es krystallisierten silberglänzende Nadeln oder lange Blättchen eines Chlorhydrates aus, das in wäßriger Lösung mit Eisenchlorid eine gelbbraune Färbung gab.

0.1836 g Stbst.: 12.7 ccm N (23°, 722 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} \cdot \text{HCl}$. Ber. N 7.39. Gef. N 7.42.

Das Chlorhydrat des 2-Oxy-4-methoxy-3-amino-1-methyl-benzols bildet silberglänzende Blättchen oder lange Nadeln, die in Wasser sehr leicht löslich sind, sich aber aus konz. Salzsäure umkrystallisieren lassen. Mit Natronlauge wird zuerst das freie Amino-phenol ausgefällt, das beim Überschuß der Lauge in Lösung geht. Diese Lösung oxydiert sich an der Luft, wobei eine rotgelbe Farbe auftritt. Erwärmt man das Chlorhydrat mit verd. Schwefelsäure, so geht es allmählich in Lösung; beim Erkalten scheidet sich ein schwer lösliches Sulfat ab (Unterschied vom methoxyl-freien Amino-kresorcin).

Um das freie 2-Oxy-4-methoxy-3-amino-1-methyl-benzol darzustellen, wurden 3.7 g salzsaures Amin in möglichst wenig Wasser gelöst und die eisgekühlte Lösung mit 1.2 ccm einer Lauge, die im ccm 0.112 g NaOH enthielt, unter gutem Schütteln versetzt. Die Masse erstarrte sogleich zum Krystallbrei des freien Amino-kresorcin-monomethyläthers. Nach etwa $\frac{1}{4}$ -stdg. Stehen wurde abgesaugt, gut mit eisgekühltem Wasser nachgewaschen und im Exsiccator scharf getrocknet. Der freie Amino-kresorcin-monomethyläther krystallisiert gut aus Benzol in langen, farblosen Blättchen; er färbt sich oberhalb 146° dunkel und schmilzt bei 155–156°.

0.1766 g Stbst.: 0.2656 g AgJ. — $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$. Ber. CH_3O 20.26. Gef. CH_3O 19.88.

Oxydation des 2-Oxy-4-methoxy-3-amino-1-methyl-benzols mit Silberoxyd.

0.5 g der trocknen Verbindung wurden in 250 ccm absol. Äther gelöst, mit 5 g entwässertem Glaubersalz und 3 g Silberoxyd versetzt und dann einige Stunden auf der Schüttelmaschine durchgeschüttelt. Die Äther-Lösung färbte sich gelb; sie wurde nach dem Filtrieren auf dem Wasserbade stark eingeeengt und dann mit Eis gekühlt; dabei schieden sich gelbe Krystalle aus, die aber oft etwas dunkler herauskamen. Nach mehrmaligem

Umlösen aus absol. Äther begann der Körper über 80° sich dunkel zu färben und schmolz bei 169–170°.

0.1049 g Sbst.: 8.3 ccm N (22°, 745 mm). — 0.0968 g Sbst.: 0.1436 g AgJ.
 $C_8H_6O_2N$. Ber. N 9.27, CH_3O 20.53. Gef. N 9.04, CH_3O 19.58.

Die Analysen stimmten also auf das Chinon-monimin, und damit in Übereinstimmung waren auch folgende Reaktionen: Die ätherische Lösung des 6-Methyl-3-methoxy-chinon-monimins-2 gab beim Schütteln mit alkalischer Phenol-Lösung eine grüne Färbung, die bald in tiefblau überging und beim Ansäuern rot wurde. In verd. Salzsäure löst sich der Körper intensiv rotgelb auf; diese Farbe wird beim Erwärmen oder längeren Stehenlassen gelbbraun. Von verd. Natronlauge wird der Körper nicht gleich, sondern erst allmählich unter rotgelber Färbung aufgenommen; beim Erwärmen scheidet sich ein dunkler Niederschlag ab, und es tritt Ammoniak-Geruch auf. Wasser löst in der Kälte mit schwach gelber, in der Hitze mit stärker gelber Farbe. Beim Erhitzen erfolgt allmähliche Dunkelfärbung und Abscheidung eines dunklen Körpers. Durch Reduktion mit Zinnchlorür und konz. Salzsäure entstand das Amin zurück, von dem wir ausgegangen waren.

Reduktion des nicht-flüchtigen Nitro-kresorcin-äthers.

5 g 2-Oxy-4-methoxy-5-nitro-1-methyl-benzol vom Schmp. 184 bis 185° wurden in Alkohol gelöst und in eine Lösung von 22 g Zinnchlorür in 55 ccm konz. Salzsäure eingetragen. Es schied sich ein grünliches Produkt aus, das sich in der Hitze wieder auflöste. Nach der Reduktion wurden auf dem Wasserbade der Alkohol und die Säure größtenteils abgedampft; dann wurde mit Wasser verdünnt und die Lösung mit Schwefelwasserstoff entzint. Nach dem Eindampfen im Vakuum schieden sich weiße, längliche Blättchen ab, die nochmals aus Salzsäure 1:1 umkrystallisiert wurden.

0.1795 g Sbst.: 11.8 ccm N (21°, 731 mm). — $C_8H_{11}O_2N.HCl$. Ber. N 7.39. Gef. N 7.41.

Das salzsaure 2-Oxy-4-methoxy-5-amino-1-methyl-benzol gibt in wäßriger Lösung mit Eisenchlorid eine braungelbe Färbung, die allmählich gelb wird. Kaliumbichromat und Schwefelsäure zeigen eine ähnliche Reaktion. Dabei wird ein Chinon gebildet, das wir folgendermaßen in etwas größerer Menge darstellten: 0.4 g reines Chlorhydrat wurden in einer Mischung von 3.2 ccm Schwefelsäure und 12 ccm Wasser unter Eiskühlung gelöst; dazu kam eine Lösung von 1.4 g Kaliumbichromat in möglichst wenig Wasser. Nachdem die Flüssigkeit heller geworden war, schieden sich bald intensiv gelbgefärbte Blättchen ab, die nach dem Abfiltrieren, Waschen und Trocknen sich bei 85° dunkel zu färben begannen und bei 173° schmolzen.

0.0921 g Sbst.: 0.2123 g CO_2 , 0.0450 g H_2O .

$C_8H_8O_3$. Ber. C 63.16, H 5.26. Gef. C 62.87, H 5.48.

Um das freie 2-Oxy-4-methoxy-5-amino-1-methyl-benzol darzustellen, wurden 2.5 g des Chlorhydrates in möglichst wenig Wasser gelöst, die Lösung mit Eiswasser gekühlt und dann mit etwas weniger als der berechneten Menge Natronlauge unter Umschütteln versetzt. Beim Stehenlassen in der Kälte schied sich sogleich das freie Amino-phenol als Krystallbrei ab, das dann abgesaugt, mit eisgekühltem Wasser gut ausgewaschen und im Exsiccator scharf getrocknet wurde. Der Körper schmilzt bei 215–216°.

Oxydation des 2-Oxy-4-methoxy-5-amino-1-methyl-benzols mit Silberoxyd.

1.2 g freies, trocknes Amino-phenol wurden, in 600 ccm absol. Äther gelöst, mit einem Gemisch von 3 g Silberoxyd und 10 g entwässertem Glaubersalz 3 Stdn. geschüttelt. Die gelbrote Lösung wurde filtriert und schied beim starken Einengen Krystalle ab, von denen die Mutterlauge abgegossen wurde, und die dann aus wenig absol. Äther nochmals krystallisiert wurden. Die intensiv roten Krystalle begannen bei 110° sich dunkel zu färben und schmolzen bei 146°.

0.1140 g Sbst.: 9.3 ccm N (15°, 736 mm). — 0.2947 g Sbst.: 0.4086 g AgJ.

$C_8H_9O_4N$. Ber. N 9.27, CH_3O 20.53. Gef. N 9.36, CH_3O 18.34.

Das 6-Methyl-3-methoxy-chinon-monimin-4 löst sich in verd. Säure sofort auf und scheidet allmählich eine Verbindung (Salz) ab. Mit Natronlauge findet Zersetzung unter Ammoniak-Entwicklung statt. Mit alkalischer Phenol-Lösung färbt sich das Chinon-monimin allmählich blau; diese blaue Farbe der Lösung schlägt Säure in eine rote um. Mit Kresorcin entsteht sofort in alkalischer Lösung eine Blaufärbung, die allmählich violett wird und in der Verdünnung fluoresciert.

Zu ganz besonderem Dank sind wir der Direktion der I.-G. Farbenindustrie in Ludwigshafen verpflichtet, die uns eine größere Menge Kresorcin zur Verfügung stellte. Auch dem Universitätsbund in Erlangen sei an dieser Stelle für die Gewährung von Forschungsmitteln bestens gedankt.

199. Hans Machemer: Die Autoxydation der Metallkomplexe des Indigos.

[Aus d. Laborat. für allgem. u. analyt. Chemie d. Eidgenöss. Techn. Hochschule Zürich.]
(Eingegangen am 29. April 1930.)

In einer Arbeit von Richard Kuhn und Hans Machemer¹⁾ wurde gefunden, daß die Metallkomplexe des Indigofarbstoffes in Pyridin-Lösung bei Zutritt von Luft-Sauerstoff leicht autoxydiert werden, wobei die grüne Farbe in braungelb umschlägt. Aus der angesäuerten Lösung konnte neben amorphen roten Farbstoffen²⁾ und einer N-haltigen organischen Säure ein wohlkrystallisiertes gelbes Oxydationsprodukt isoliert werden, über dessen Natur im folgenden berichtet wird.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung $C_{15}H_8O_2N_2$, die Molekulargewichts-Bestimmung nach Rast den Wert 241, statt ber. 248. Krystallform, Schmelzpunkt und Löslichkeit des Stoffes stimmen mit dem von C. O'Neill³⁾ entdeckten, von A. G. Perkin⁴⁾ durch Sublimation von Indigo

¹⁾ B. **61**, 118 [1928].

²⁾ Die intensiv roten Farbstoffe mit den Absorptionsbanden 520, 560 und 595 $\mu\mu$ (in Äther) sind selbst autoxydabel.

³⁾ Chem. News [4] **65**, 124 [1892]; B. **25**, Ref. 461 [1892].

⁴⁾ C. **1906**, II 1434; Proceed. chem. Soc. London **22**, 198 [1907].