

## 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.  
 $C_8H_8O_2N$ . 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 Machemer<sup>1)</sup> wurde gefunden, daß die Metallkomplexe des Indigo-farbstoffes 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 «eten Farbstoffen»<sup>2)</sup> 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'Neill<sup>3)</sup> entdeckten, von A. G. Perkin<sup>4)</sup> durch Sublimation von Indigo

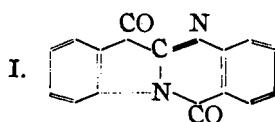
<sup>1)</sup> B. 61, 118 [1928].

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

<sup>3)</sup> Chem. News [4] 65, 124 [1892]; B. 25, Ref. 461 [1892].

<sup>4)</sup> C. 1906, II 1434; Proceed. chem. Soc. London 22, 198 [1907].

unter Luft-Zutritt gewonnenen und von P. Friedländer und N. Roschdestwensky<sup>5)</sup> synthetisierten Anhydro-isatin- $\alpha$ -anthranilid (I)<sup>6)</sup> über ein.



Die Identität konnte durch Misch-Schmelzpunkt mit einem nach C. O'Neill<sup>7)</sup> durch Oxydation des Indigos in Eisessig und mit dem nach B. Homolka<sup>8)</sup> durch Oxydation von Indigo und Isatin in neutraler wäßriger Suspension mit Permanaganat dargestellten Farbstoff nachgewiesen werden.

Die Ausbaute an diesem Körper betrug 5—10% vom Gewicht des angewandten Indigos. Da das Anhydro-isatin- $\alpha$ -anthranilid mit Naturkupfer C aus Isatin in 10—16%, aus Dehydro-indigo aber nur in 1% Ausbeute erhalten wird, scheint die Autoxydation der komplexen Indigo-Metallverbindungen nicht über die Stufe des Dehydro-indigos, sondern über die des Isatins zu führen.

Es entstehen also aus dem Farbstoff dieselben Reaktionsprodukte wie bei Anwendung der üblichen Oxydationsmittel. Während die meisten Reagenzien<sup>9)</sup> bei gelindem Erwärmen die Kohlenstoff-Doppelbindung sprengen und Indigo in der analytischen Chemie lange zur titrimetrischen Bestimmung von Oxydationsmitteln diente<sup>10)</sup>, gelingt es nach L. Kalb<sup>11)</sup> bei Einhaltung besonderer Vorschriften durch Zusatz der berechneten Menge Eisessig den Sauerstoff von  $PbO_2$  auf den Wasserstoff der Iminogruppen zu übertragen. Die Untersuchung über die Autoxydation der Metallkomplexe des Indigos wurde daher, um einen näheren Einblick zu erhalten, auf unsymmetrische indigoide Farbstoffe, bei denen die Stufe des Dehydro-indigos nicht mehr existiert, auf N-substituierte und S-haltige Indigofarbstoffe ausgedehnt. Sie alle erleiden unter den angegebenen Versuchs-Bedingungen dieselbe oxidative Zersetzung wie Indigo und können in absol. Pyridin-Lösung auch mit trocknem Chromoacetat als Katalysator durch Luft-Sauerstoff schon in der Kälte leicht abgebaut werden. Bei Indigo-Derivaten vom Typus des Indigo-malonesters<sup>12)</sup> und Indigo-phenyl-essigesters<sup>13)</sup>, die in Isatin nicht mehr zerfallen können, führt die Reaktion mit Naturkupfer C auch nur bis zur Komplexbildung. Wenn es auch nicht möglich war, den Prozeß in seinen einzelnen Stufen zu verfolgen, so muß doch geschlossen werden, daß bei der oxydativen Spaltung der untersuchten Indigofarbstoffe der molekulare Sauerstoff an der —C:C-Bindung des Metallkomplexes in aktivierter Form in Reaktion treten kann.

<sup>5)</sup> B. 48, 1841 [1915]; Dtsch. Reichs-Pat. 287373, 288055.

<sup>6)</sup> M. M. Martinet u. M. J. Grosjeau, Rev. gén. Matières color. usw. 27, 3—7 [1923]; G. Heller, B. 52, 441 [1919], 58, 1548 [1920], 55, 1009, 2697 [1922]; A. Hantzsch, B. 54, 1247 [1921].

<sup>7)</sup> Das graugrüne Rohprodukt „Dehydro-indigo-C,C'-diacetat“, oft fälschlich Oxy-aceto-indigotin oder Diacetyl-dioxy-indigotin genannt, ist durch obigen Farbstoff verunreinigt. L. Marchlewski u. L. G. Radcliffe, Journ. prakt. Chem. [2] 58, 102 [1898]. <sup>8)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 281050, 276808.

<sup>9)</sup>  $KMnO_4$ ,  $MnO_2$ ,  $K_2Cr_2O_7$ ,  $HNO_2$ ,  $HNO_3$ ,  $O_3$ ,  $K_3[Fe(CN)_6]$ , Chlorwasser, Hypochlorit,  $Cu + H_2SO_4 + O_2$ .

<sup>10)</sup> H. Beckurts, Die Methoden der Maßanalyse, 8. Aufl., Vieweg & Sohn [1913], S. 631ff. <sup>11)</sup> B. 42, 3642 [1909], 44, 1455 [1911], 45, 2136, 2155 [1912].

<sup>12)</sup> B. 56, 31 [1923].

<sup>13)</sup> B. 57, 1311 [1924].

Es war danach wenig wahrscheinlich, daß die Autoxydation des Indigos selbst auf einer Aktivierung der Wasserstoffatome des Farbstoff-Moleküls beruht. Ich habe daher versucht, reinen Indigo unter sehr sorgfältigem Ausschluß von Sauerstoff mit Chinon als Wasserstoff-Acceptor mit Palladiummohr zu dehydrierieren. Die Versuche führten aber nicht zum Ziel. Die Affinität von aktiviertem Wasserstoff zu Dehydro-indigo ist viel stärker als zu dem in beträchtlichem Überschuß als Oxydationsmittel angewandten Chinon. Eine solche Dehydrierung dürfte deshalb kaum durchführbar sein, da schon bei Abwesenheit eines Katalysators Dehydro-indigo mit Hydrochinon in Äther-Chloroform Indigo in 98-proz. Ausbeute zurückbildet<sup>14)</sup>, Palladium-Wasserstoff Dehydro-indigo in Indigoweiß überführt, und Hydrochinon selbst dehydrierbar ist<sup>15)</sup>. Wenn trotzdem in die Literatur übernommen wurde, daß die katalytische Entfärbung des Indigos einen typischen Dehydrierungsvorgang darstellt, und daß das System der sauerstoff-losen Oxydation auch bei Indigo durchführbar ist<sup>16)</sup>, so stützen sich diese Rückschlüsse nur auf die Dehydrierungsversuche an Indigo-disulfonsäure von H. Wieland<sup>17)</sup>, durch welche die Bildung von Dehydro-indigo-disulfonsäure mittels Palladiumschwarz und ihr hydrolytischer Zerfall in Isatin-sulfonsäure und Indigo-disulfonsäure nachgewiesen wurde.

Da von Zelinsky<sup>18)</sup> die Beobachtung gemacht wurde, daß die Oxydation des Indigos mit Wasserstoffsperoxyd in verd. Schwefelsäure durch wasserstoff-gesättigtes Palladiumblech bei An- oder Abwesenheit von Sauerstoff ganz außerordentlich beschleunigt wird<sup>19)</sup>, während das wasserstoff- oder sauerstoff-freie Metall unter diesen Bedingungen die Entfärbung von Indigo nur sehr langsam bewirkt, dürfte auch diese Reaktion nicht auf einer Wasserstoff-Aktivierung durch Platinmohr und fein verteiltes Palladium beruhen<sup>20)</sup>.

Einige andere typische Oxydations-Katalysen sollen noch kurz erwähnt werden. Aus Isatin und Brom-isatin erhält man mit Knochenkohle<sup>21)</sup> und Luft-Sauerstoff in Pyridin ebenfalls den gelben Farbstoff bzw. sein Dibromderivat<sup>22)</sup>. Auch mittels Leinöl-mangan-firniß läßt sich Indigo autoxydieren. Das Ausbleichen dieses Farbstoffes in trocknenden

<sup>14)</sup> Nach L. Kalb ist Hydrochinon ein empfindliches Reagens zum analytischen Nachweis geringer Mengen von Dehydro-indigo. Dehydro-indigo als Oxydationsmittel für Phenole: R. Pummerer u. Fr. Frankfurter, B. 47, 1477 [1914]. Chinon als Oxydationsmittel: Ed. Schaer, Bern. Mitt. 1867, Nr. 619; S. Levy u. G. Schultz, A. 210, 142 [1881]; Th. Zincke, B. 18, 786 Anm. [1885].

<sup>15)</sup> H. Wieland, B. 45, 484 [1912].

<sup>16)</sup> H. Wieland, Über den Verlauf der Oxydationsvorgänge, B. 55, 3641 [1922]. Zusammenfassender Vortrag, gehalten auf Veranlassung der Deutschen Chemischen Gesellschaft bei der 100-Jahrfeier der Versammlung Deutscher Naturforscher und Ärzte in Leipzig am 20. September 1922.

<sup>17)</sup> H. Wieland, B. 54, 2353 [1921]. Zur oxydativen Entfärbung von Indigo.

<sup>18)</sup> Über Sauerstoff- und Wasserstoffsperoxyd-Aktivierung durch Palladium-Wasserstoff, N. D. Zelinsky u. P. P. Borrisow, B. 56, 396 [1923].

<sup>19)</sup> Die Entfärbungszeit verkürzt sich von 72 Std. auf 50 Min.

<sup>20)</sup> C. Engler u. L. Wöhler, Ztschr. anorgan. Chem. 29, 1 [1901]; L. Wöhler, B. 86, 3475 [1903].

<sup>21)</sup> Das Präparat (Knochenkohle gereinigt) war eisen-haltig und in Wasser suspendiert neutral. Über die Aktivierung N-haltiger Kohlen durch Eisen: O. Warburg u. W. Brefeld, Biochem. Ztschr. 145, 461 [1924]; Dtsch. Reichs-Pat. 303862, 338829.

<sup>22)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 281050.

Ölen entspricht der von Schönbein aufgefundenen Entfärbung in Terpentinöl<sup>23)</sup> und ist nicht auf einen Reduktionsvorgang zurückzuführen<sup>24)</sup>. Methylenblau gegenüber verhält sich Kupferbronze-Pyridin wie Bichromat-Schwefelsäure, Silberoxyd oder Alkalilauge bei Luft-Zutritt<sup>25)</sup>. Aus den Reduktionslösungen wurden Methylenviolett und Methylenazur abgetrennt und spektroskopisch nachgewiesen<sup>26)</sup>.

Im Zusammenhang mit den gemachten Beobachtungen stehen wohl die Befunde von R. Kuhn und K. Meyer<sup>27)</sup>, daß die Oxydation des Benzaldehyds an die Anwesenheit von Spuren eines Metalls gebunden ist. Auch hier verläuft die Reaktion vermutlich über Komplexe.

### Beschreibung der Versuche.

#### Die Autoxydation von Kupfer-indigo.

0.3 g Indigo und 0.5 g Kupferbronze wurden mit 60 ccm reinem Pyridin in einer 100-ccm-Flasche bei Zimmer-Temperatur auf der Maschine geschüttelt. Die Lösung färbte sich bald smaragdgrün und veränderte sich auch nach mehrtätigem Schütteln nicht. Wurde die Flüssigkeit jedoch mit Luft in Berührung gebracht, so schlug die Farbe schon nach einigen Stunden in braungelb um. Säuren und Reduktionsmittel bildeten dann Indigo nicht mehr zurück.

30 g Indigo wurden in 400 ccm absol. Pyridin mit 10 g Kupferacetat (bei 105° getr.), 5 g Kupferbronze und 0.1 g Ätzkali 3 Stdn. im Luft-Strom<sup>28)</sup> unter Rückfluß erwärmt, die braungelbe Pyridin-Lösung im Vakuum eingedampft und der Rückstand im Soxhlet-Apparat mit 500 ccm Chloroform extrahiert. Durch Ausschütteln der tief braunroten Chloroform-Lösung mit verd. Kalilauge wurden beträchtliche Mengen dunkelbrauner, amorpher, harzartiger Produkte entfernt. Beim Ansäubern der alkalischen Waschwässer fiel ein gelbbrauner Körper aus, der an heißen Eisessig und Aceton einen roten Farbstoff abgab. Die organische Säure wurde mehrmals in verd. Natronlauge mit Tierkohle behandelt und durch Mineralsäure wieder abgeschieden. Sie ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln fast unlöslich. Das aus Xylol und Chloroform in hellgelbem Zustand erhaltene Produkt schmolz bei 178°. Es wurde noch nicht näher untersucht.

Die Chloroform-Farbstoff-Lösung wurde durch Ausschütteln mit warmer verd. Schwefelsäure und Wasser von dem Rest der verharzten Produkte befreit, mit Calciumchlorid getrocknet und im Vakuum eingedampft. Hierbei schieden sich rot gefärbte, rhombische Krystallchen aus. Durch oftmaliges

<sup>23)</sup> Engler-Weißberg: Kritische Studien über die Vorgänge der Autoxydation, Braunschweig 1904.

<sup>24)</sup> E. Täuber, Chem.-Ztg. **32**, 1032 [1908], **33**, 417 [1909]; C. **1908**, II 1750. — A. Eibner, Chem.-Ztg. **33**, 229, 243 [1909]; C. **1909**, I 1364. — S. Lang, Chem.-Ztg. **32**, 1082 [1908].

<sup>25)</sup> Dtsch. Reichs-Pat. 184445. — A. Bernthsen, A. **230**, 73, 137 [1885]; B. **39**, 1804 [1906]. — F. Kehrmann u. A. Duttenhöfer, B. **39**, 1403 [1906].

<sup>26)</sup> Großer Gitter-Spektrograph, System Zeiß-Formánek, s. H. E. Fierz-David, Künstl. organ. Farbstoffe, Berlin 1926, Verlag J. Springer, S. 644ff.

<sup>27)</sup> Naturwiss. **16**, 1028 [1928]; Ztschr. physiol. Chem. **185**, 193 [1929].

<sup>28)</sup> Die Luft wurde mittels eines Aspirators durch die Flüssigkeit hindurchgeleitet und passierte vorher ein mit Watte gefülltes Rohr.

Lösen in heißem Xylo und Eingießen in überschüssigen Petroläther blieb die Hauptmenge der roten Farbstoffe in den Mutterlaugen zurück. Sie konnten nicht zur Krystallisation gebracht werden und sind vermutlich nicht einheitlich. Beim Schütteln einer konz. Xylo-Lösung mit 50-proz. Schwefelsäure ging der intensiv rote Farbstoff unter Grünfärbung in letztere über. Durch Zusatz von Wasser wurde der rote Farbstoff zurückgebildet. Der krystallisiert erhaltene Körper, das Anhydro-isatin- $\alpha$ -anthranilid (I), wurde auch durch Autoxydation von Isatin<sup>20)</sup> und Dehydro-indigo mit Naturkupfer C in Pyridin gewonnen.

8 g Isatin, 2 g Kupferbronze, Spuren Ätzkali, 150 ccm Pyridin; 10 g Dehydro-indigo, 3 g Kupferbronze, Spuren Ätzkali, 200 ccm Pyridin. Nach 3 Stdn. tief braune Lösung, Rohausbeute an gelbem Farbstoff: aus Isatin 16%, aus Dehydro-indigo 0.9%. Außerdem entstehen die N-haltige organische Säure und die roten Farbstoffe mit den charakteristischen Absorptionsbanden bei 520, 560 und 595  $\mu\mu$  in Äther.

Darstellung nach Dtsch. Reichs-Pat. 276808: 10 g Isatin, 200 ccm siedendes Wasser, 10 g gepulvertes Permanganat, starkes Aufschäumen infolge Entwicklung erheblicher Mengen Kohlensäure, Weglösen des Braunsteins mit schwefliger Säure, Umkrystallisieren des Farbstoffes aus Xylo und Chloroform, Schmp. 268° (korrig.).

Darstellung nach Dtsch. Reichs-Pat. 281050: 45 g Indigo, wäßriges Permanganat, Reaktions-Temperatur 70°, Extraktion des gelben Farbstoffes aus dem bei 110° getrockneten Braunstein mit Chloroform im Soxhlet-Apparat, Schmp. 268° (korrig.).

Dem Farbstoff war ursprünglich die Formel  $C_{16}H_8O_2N_2$  zugeschrieben worden<sup>8)</sup>. Erst durch öfteres Destillieren und Umkrystallisieren aus Xylo und aus Chloroform kann der Körper analysenrein erhalten werden. Das Aussehen der Krystallnadeln und ihr Schmelzpunkt ändern sich bei dieser Operation nicht wesentlich und geben keinen Anhalt für den Reinheitsgrad des Farbstoffes.

Analyse des bei der Autoxydation mit Kupferbronze-Pyridin aus Indigo erhaltenen Anhydro-isatin- $\alpha$ -anthranilids: Die Substanz wurde mehrmals aus Xylo und Chloroform umkrystallisiert.

3.365, 3.155 mg Sbst.:	9.10, 8.51 mg CO <sub>2</sub> ,	0.95, 0.86 mg H <sub>2</sub> O.
C <sub>16</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> .	Ber. C 72.58,	H 3.25, N 11.29.
[C <sub>16</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub> ]. Ber. C 73.84,	H 3.08,	N 10.77.]
Gef. „, 73.75, 73.57, „, 3.16, 3.05.		

Das Produkt wurde mehrmals destilliert und sehr oft aus Chloroform und Xylo umkrystallisiert: hellgelber, analysen-reiner Körper vom Schmp. 268° (korrig.); Misch-Schmp. mit Produkten anderer Darstellung ebenfalls 268°.

3.729, 3.582 mg Sbst.: 9.93, 9.56 mg CO<sub>2</sub>, 1.13, 1.08 mg H<sub>2</sub>O. — 3.261 mg Sbst.: 0.325 ccm N (15°, 729 mm).

Gef. C 72.62, 72.75, H 3.36, 3.37, N 11.33.

Molekulargewichts-Bestimmung nach Rast: 0.177 mg Sbst. in 6.349 mg Campher:  $\Delta$  (Mittel) = 5.0, 4.3.

Mol.-Gew. Ber. 248.1, gef. 223, 259.

Das Anhydro-isatin- $\alpha$ -anthranilid entwickelt mit Grignard-Lösung kein Methan. In Essigsäure-anhydrid löst es sich bei gelindem Erwärmen auf, und nach Zusatz von Zinkstaub scheiden sich sofort große Mengen

<sup>20)</sup> Isatin und Brom-isatin wurden von der Gesellschaft für chem. Industrie Basel A.-G. für diese Versuche in entgegenkommender Weise zur Verfügung gestellt.

einer weißen, krystallisierten, leicht oxydablen Substanz ab. Von Laugen wird die O'Neill'sche Verbindung in Isatin und Anthranilsäure gespalten. Ebenso führt langes Kochen in Pyridin mit Naturkupfer C bei Luft-Zutritt zu tiefgreifenden Zersetzung. Hieraus erklären sich die schlechten Ausbeuten an dem gelben Farbstoff nach dieser Methode.

2 g Anhydro-isatin- $\alpha$ -anthranilid wurden mit derselben Menge Naturkupfer C und 0.1 g Ätzkali in 150 ccm Pyridin erhitzt. Nach 1 Stde. wurde die Lösung braun, nach 6 Std. braungrün. Mittels Chloroforms ließen sich nur noch 60% des angewandten Farbstoffes zurückgewinnen.

Silber und Quecksilber besitzen nicht die Fähigkeit, Indigo in siedendem Pyridin bei Luft-Zutritt zu oxydieren. Mit Silberoxyd dagegen tritt schon bei gelindem Erwärmen sofortiger Abbau unter Bildung einer braunroten Lösung und eines Silber-Spiegels ein. Bei Indigo-malonester und Indigo-phenyl-essigester bleibt auch diese Reaktion bei der Komplexbildung stehen. Die grünen Metallkomplexe des Indigo-dianilids und der unsymmetrischen indigoiden Farbstoffe wurden dagegen sehr leicht oxydiert.

Nach kurzem Durchleiten von Luft durch eine Lösung von Indigo in Leinöl bei Gegenwart von Naturkupfer C schlägt die violette Farbe in braunrot um. Beim Verdünnen mit Kohlenwasserstoffen fällt kein Indigo mehr aus, und auch Reduktionsmittel bilden den Farbstoff nicht mehr zurück. Dieselben Erscheinungen wurden mit Leinöl-mangan-firniß beobachtet. Aus dem Reaktionsprodukt konnte der O'Neill'sche Körper nur in sehr schlechter Ausbeute isoliert werden.

#### Die Autoxydation mit Knochenkohle.

Die Stoffe werden an der Kohle verdichtet und unter dem Einfluß des Eisen-Katalysators oxydativ abgebaut: 10 g Isatin wurden mit 3 g Knochenkohle und 0.2 g Ferroacetat in 150 ccm reinem Pyridin 5 Std. unter Durchleiten von Luft erwärmt. Bedeutende Mengen von Isatin blieben in dieser Zeit unangegriffen. Die Aufarbeitung wurde wie oben durchgeführt. Die Ausbeute an gelbem Farbstoff betrug 5% des angewandten Isatins.

10 g Brom-isatin wurden mit 3 g Knochenkohle und 0.1 g Ätzkali in 100 ccm Pyridin autoxydiert. Nach 8-stdg. Erwärmen wurde die tiefbraune Lösung im Vakuum eingedampft, der Rückstand in Chloroform aufgenommen und die Lösung mit Laugen, Säuren und Wasser gewaschen. Durch häufiges Umkristallisieren des Eindampfrückstandes aus Xylool und Chloroform nach mehrfacher Destillation wurde das Dibrom-anhydro-isatin- $\alpha$ -anthranilid in schwach gelben, seidenglänzenden, langen Nadeln erhalten. Ihr Schmp. betrug 325° (korrig.), während im Dtsch. Reichs-Pat. 281050 310° angegeben wird. Die Ausbeute an rohem Farbstoff war 8% des angewandten Brom-isatins.

3.940 mg Sbst.: 0.241 ccm N (19°, 739 mm).

$C_{16}H_4O_2N_2Br_2$  (405.9). Ber. N 6.90. Gef. N 6.95.

#### Die Autoxydation von Methylenblau.

5 g Methylenblau (chlorzink-frei) wurden in 250 ccm absol. Pyridin mit 2 g Naturkupfer C unter Durchleiten von Luft erhitzt. Die Farbe der Lösung schlug über violettrot in tiefrot um. Nach 4 Std. wurde das

Lösungsmittel im Vakuum abdestilliert und der Rückstand mit  $1\frac{1}{2}$  l Wasser, dem etwas Essigsäure zugesetzt war, aufgekocht. Beim Ausschütteln der etwa  $50^\circ$  warmen Lösung mit Chloroform wurde das Methylenviolett abgetrennt. Dann wurde mit Lauge stark alkalisch gemacht und die Base des Methylenazurs mit Chloroform extrahiert. Nach dem Ausschütteln der Chloroform-Auszüge mit 30 ccm verd. Essigsäure fiel nach Zusatz von Salzsäure Dimethyl-thionin in brauen, grünschimmernden Krystallchen aus (636  $\mu\mu$  in Wasser), während in der Mutterlauge Trimethylthionin (651  $\mu\mu$  in Wasser) nachgewiesen wurde. Die Lösung des verwendeten Methylenblaus absorbierte in wäßriger Lösung bei 667  $\mu\mu$ .

Dieselben Reaktionsprodukte erhält man auch bei der Autoxydation von Methylenblau mit Kupferbronze in ammoniakalischer Lösung: Durch die Lösung von 1.5 g Methylenblau in 400 ccm 12-proz. wäßrigem Ammoniak wurde nach Zusatz von 5 g Naturkupfer C 10 Stdn. bei Zimmer-Temperatur Luft geleitet. Die blaue Farbe der Lösung schlug über violett in rotviolett um. Nach dem Verdünnen mit Wasser wurde mit Chloroform extrahiert. In der wäßrigen Lösung blieben neben Kupfer-tetramminhydroxyd geringe Mengen von unverändertem Methylenblau zurück. Die Chloroform-Lösung enthielt ebenfalls Methylenviolett und Methylenazur.

#### Versuche zur sauerstoff-losen Oxydation von Indigo.

In einem 50 ccm fassenden Schlenkschen Gefäß wurde die Luft mittels sauerstoff-freier Kohlensäure entfernt und 1.0 g Palladiumschwarz<sup>30)</sup> mit einer konz. Lösung von Chinon in Pyridin ( $\text{CO}_2$ -gesättigt) innerhalb 6 Stdn. durch Erwärmen vom Wasserstoff-Gehalt befreit. Nach dem Absitzen wurde in Kohlensäure-Atmosphäre dekantiert, der Katalysator mit trocknem Pyridin gewaschen und unter peinlichstem Ausschluß von Sauerstoff mit einer frischen Lösung von Indigo und  $1\frac{1}{2}$  g Chinon in 30 ccm Pyridin eingeschmolzen. Das Chinon war gegenüber dem Farbstoff in sehr großem Überschuß vorhanden. Seine Konzentration war so gewählt, daß man das Indigo-Spektrum gut beobachten konnte. Nach 24-stdg. Schütteln bei  $15^\circ$  war die Indigo-Bande der grünen Farblösung nicht geschwächt. Dasselbe Resultat konnte auch nach 5-stdg. Erwärmen auf 30 und  $100^\circ$  festgestellt werden. Ebensowenig fand in Xylool-Lösung eine sauerstoff-lose Oxydation des reinen Indigos unter diesen Bedingungen statt.

---

#### 200. Erik Larsson:

#### Die Dissoziationskonstanten einiger Alkyl-thioglykolsäuren.

(Eingegangen am 9. April 1930.)

Anläßlich einiger Betrachtungen über die Dissoziationskonstanten der Thio-difettsäuren mußte ich die Dissoziationskonstanten einiger einfacher, am Schwefelatom substituierter Thio-glykolsäuren kennen. Bisher bekannt waren nur die Dissoziationskonstanten für Äthyl-thioglykolsäure<sup>1)</sup>, Phenyl-thioglykolsäure<sup>2)</sup> und eine Anzahl im Kern substituierter Phenyl-thioglykolsäuren<sup>3)</sup>; dagegen fehlten Angaben über die Stärke von Methyl-,

<sup>30)</sup> Das verwendete Palladium-Mohr war dargestellt nach den Angaben von H. Wieland, B. 45, 489 [1912]; s. a. R. Willstätter, B. 54, 123 [1921].

<sup>1)</sup> Ramberg, B. 40, 2588 [1907].

<sup>2)</sup> Ramberg, Bestämning av några affinitets-konstanter, Lund 1901; Behaghel, Journ. prakt. Chem. [2] 114, 287 [1926]. <sup>3)</sup> Behaghel, I. c.