

Natriumchlorid filtriert und die Lösung i. Vak. eingedampft. Das zurückgebliebene dickflüssige Öl wird i. Hochvak. im Säbelkolben destilliert: Sdp.<sub>1.3</sub> 226–227°; Ausb. 65–75%. Nach Tagen begann die ölige Flüssigkeit zu krystallisieren.

$C_{18}H_{22}O_4N_2S$  (362.3) Ber. N 7.73  $(OC_2H_5)_2$  24.84 Gef. N 7.60  $OC_2H_5$  25.01.

Pikrat: Aus Alkohol pockenartige gelbe Krystalle, die bei 110° sintern und bei 124° klar schmelzen.

$C_{18}H_{22}O_4N_2S \cdot C_6H_5O_7N_3$  (591.4) Ber. N 11.84  $(OC_2H_5)_2$  15.22

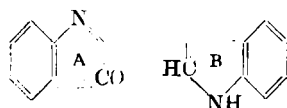
Gef. N 12.08  $OC_2H_5$  15.46.

## 5. Paul Seidel: Über Indoxylrot.

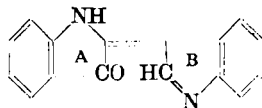
(Aus Daisbach, Baden, eingegangen am 20. August 1949.)

Es werden die bei der Umsetzung des Indoxylrots mit Oxindol, Hydrogensulfit, Alkali, Permanganat und Salpetriger Säure entstehenden Reaktionsprodukte sowie ein bei seiner Dimerisation in Pyridin gebildetes Nebenprodukt beschrieben und Konstitutionsformeln für die erhaltenen Verbindungen abgeleitet.

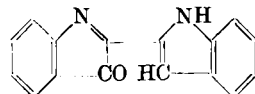
Bei der Dimerisation von Indoxylrot (I)<sup>1)</sup> durch Pyridin entsteht neben einem farblosen dimeren Zwischenprodukt<sup>2)</sup>, welches sich durch Erwärmen mit Essigsäure in Dehydro- $\alpha'$ -desoxy-indirubin (II) verwandelt, ein dunkelblauer Farbstoff. Dieser Vorgang ist analog der Bildung der von W. Madelung und P. Siegert<sup>3)</sup> aus  $\alpha, \alpha'$ -Indolyl- $\beta$ -indolon (III) erhaltenen indigoiden violettblauen Verbindung. Entsprechend der von Madelung und Siegert für diesen Farbstoff vorgeschlagenen Formel eines Diindoxyl-indins (IV) würde dem Dimeren des Indoxylrots die Formel eines Diindoxyl-indigos (V) zuzuschreiben sein.



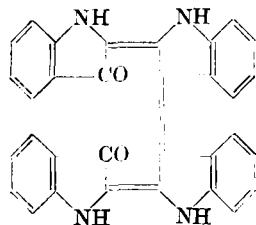
Indoxylrot  
 $\alpha, \beta'$ -Indolyl- $\beta$ -indolon  
I.



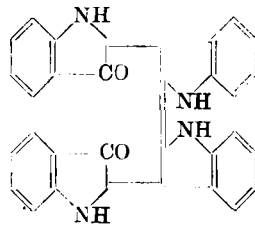
Dehydro- $\alpha'$ -desoxy-  
indirubin  
II.



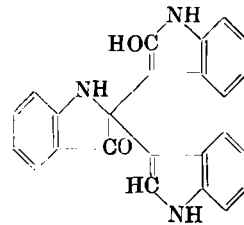
$\alpha, \alpha'$ -Indolyl- $\beta$ -indolon  
III.



IV.



V.



VI.

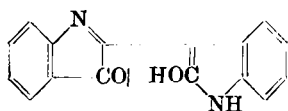
Indoxylrot lagert in Eisessig leicht 1 Mol. Oxindol an. Diese Anlagerung erfolgt in Analogie mit der Bildung von  $\alpha$ -Diindyl-isatin<sup>4)</sup> aus Indoxylrot und Indol, so daß man der entstehenden Verbindung die Konstitution VI als  $\alpha$ -Oxindolyl- $\alpha$ -indolyl-isatin zusprechen kann.

<sup>1)</sup> B. 77, 797 [1944]. <sup>2)</sup> B. 77, 795 [1944]. <sup>3)</sup> B. 57, 228, 232 [1924]. <sup>4)</sup> B. 77, 805 [1944].

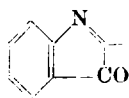
Indoxylrot addiert als Indolon auch Hydrogensulfit zu einer in Wasser schwerlöslichen Hydrogensulfitverbindung; aus der Lösung kann durch Zusatz von Alkali der Farbstoff quantitativ wieder gewonnen werden. Erwärmt man jedoch die wäßrige Hydrogensulfitlösung, so erhält man:

1.) einen in Alkali mit blauer Farbe, in Eisessig<sup>-</sup> reichlich mit roter Farbe löslichen Farbstoff, welcher sich schon bei Zimmertemperatur in Eisessig glatt in Indirubin umlagert und hiernach die Konstitution (VII) besitzt und als  $\alpha,\beta'$ -Oxindolyl- $\beta$ -indolon aufzufassen ist,

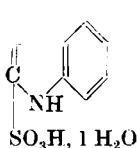
2.) eine blauschwarze Sulfonsäure VIII, welche durch weiteren Abbau mit verd. Alkalilauge in eine gelbe Sulfonsäure IX übergeht, die ihrerseits noch weiter in Anthranilsäure und Oxindol aufgespalten werden kann.



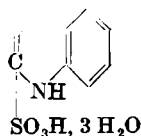
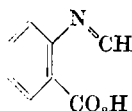
VII.



VIII.



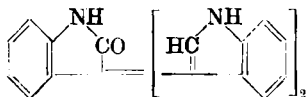
IX.



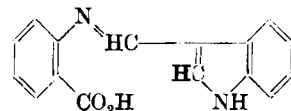
Bei der Behandlung von Indoxylrot mit Alkali bei 145° entsteht:

1.) eine in Wasser unlösliche Verbindung, welche sich als identisch erweist mit dem aus 1 Mol. Isatin und 2 Mol. Indol in Eisessig zu erhaltenden  $\beta$ -Diindylisatin (X),

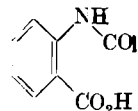
2.) eine durch Fällung des wäßrigen Auszuges mit Schwefelsäure sich abscheidende Carbonsäure XI, welche synthetisch in quantitativer Ausbeute aus Anthranilsäure und  $\beta$ -Indolaldehyd in wäßriger Lösung mit verd. Schwefelsäure erhalten werden kann. Sie ist als Indolaldehyd-(3)-[2-carboxy-anil] zu bezeichnen.



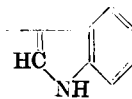
X.



XI.



XII.

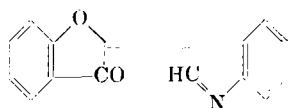


Von Kaliumpermanganat wird Indoxylrot in wäßriger Suspension zur Carbonsäure XII oxydiert. Ihr kommt die Konstitution des  $\beta$ -Indol-carbonsäure-2-carboxy-anilids zu.

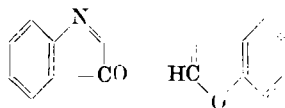
Bei der Behandlung von Indoxylrot mit Salpetriger Säure entsteht:

1.) eine in Alkohol, Benzol und Eisessig sehr schwerlösliche, in alkoholischer Alkalilauge leicht lösliche Verbindung Indoxylbraun. Eine Mol.-Gew.-Bestimmung der acetylierten Leukoverbindung ergab für diese und damit auch für das Indoxylbraun selbst das Vorliegen einer dimeren Verbindung, so daß die beiden monomeren Formeln  $C_{16}H_9O_2N$  (XIII wie auch die in meinen

Indigo-Studien<sup>5)</sup> für die Konstitution des Indoxylbrauns in Erwägung gezogene Formel XIV) ausscheiden.

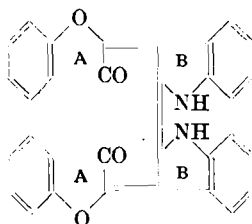


XIII.

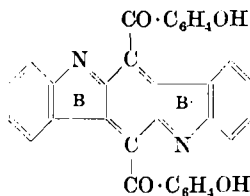


XIV.

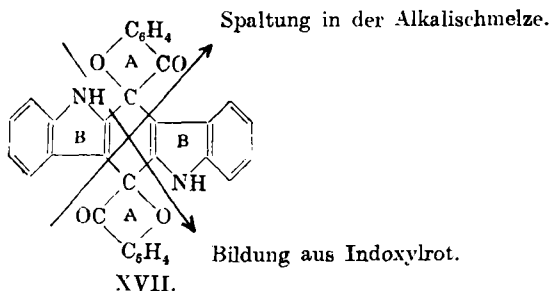
Von den zur Diskussion stehenden dimeren Formeln XV–XVII entspricht XV dem in Pyridinlösung, also in alkalischem Medium aus Indoxylrot sich bildenden Diindoxyl-indigo V und wird für das in saurem Medium sich bildende Indoxylbraun ausscheiden. XVI entspricht der in mineralsaurem Medium entstehenden Madelung'schen dimeren basischen Verbindung<sup>6)</sup>, aus welcher durch Behandlung mit Salpetriger Säure eine Verbindung XVI entstehen könnte.



XV.



XVI.



Tatsächlich erhält man aus der in Eisessig fein verteilten Madelung'schen Base mit Natriumnitrit eine ebenfalls tiefbraune Verbindung; dieselbe besitzt jedoch eine viel größere Pyridin-Löslichkeit als Indoxylbraun und gibt mit konz. Schwefelsäure zwar eine braunschwarze Lösung, scheidet aber beim Andunsten nicht die für Indoxylbraun charakteristischen Krystalle ab, sondern gibt eine braune, flockige Fällung: sie ist demnach von Indoxylbraun deutlich verschieden, so daß auch die Formel XVI für Indoxylbraun nicht in Frage kommen dürfte. Mit einiger Wahrscheinlichkeit, das Richtige zu treffen, wird man dagegen die Formel XVII in Erwägung ziehen können. Diese wird der Eigenschaft des Indoxylbrauns als eines ausgesprochenen Küpenfarbstoffes wie seiner außergewöhnlichen Schwerlöslichkeit in allen

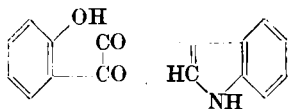
<sup>5)</sup> Sonder-Druck der Badischen Anilin- und Sodafabrik, Ludwigshafen/Rh., 1938, Tafel IV, Nr. 51.

<sup>6)</sup> B. 77, 792 [1944], Formel XXIV.

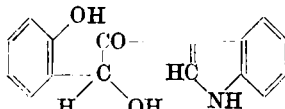
Lösungsmitteln gerecht: Auch bezüglich der durch Erhitzen von Indoxylbraun mit Alkali auf 250° festgestellten Bildung von  $\alpha$ -Phenyl-indol kann man sich vorstellen, daß die beiden  $\text{C}-\text{C}$  Brücken des Indoxylbraun-Moleküls bei der gewaltsamen Reaktion durch das Alkali herausgenommen werden und den von den A-Teilen übrig gebliebenen Phenylresten Gelegenheit geboten wird, sich an den benachbarten B-Resten anzuschließen.

Bei der Behandlung von Indoxylrot mit Salpetriger Säure entsteht

2.) eine in Eisessig leicht lösliche Verbindung, welche sich beim Erwärmen mit Natriumcarbonatlösung in Indol und *o*-Oxy-phenyl-glyoxylsäure spaltet und hiernach die Konstitution XVIII einer Indolyl-*o*-oxy-phenyl-glyoxylsäure besitzt. Durch Reduktion mit Dithionit geht diese über in die Verbindung XIX.



XVIII.



XIX.

### Beschreibung der Versuche.

Dimerisation von Indoxylrot: Beim Stehenlassen von aus Hydrogensulfit gereinigtem Indoxylrot (I) in Pyridin befindet sich in der vom gebildeten farblosen dimeren Indoxylrot<sup>2)</sup> abfiltrierten, noch tief dunkelroten Pyridin-Mutterlauge ein blauschwarzer Farbstoff in einer Menge von 15%. Seine Abscheidung aus der Pyridinlösung wird durch Zugabe einiger Tropfen Wasser eingeleitet. Nach dem Waschen mit Pyridin und Auskochen mit wenig Eisessig löst er sich mit blauer Farbe sehr schwer in Eisessig, leichter in Pyridin. Aus der 200-fachen Menge Pyridin krystallisieren blauschwarze Nadeln mit blaugrauem Oberflächenglanz.

$\text{C}_{32}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{N}_4$  (492.3) Ber. C 78.05 H 4.06 N 11.38 Gef. C 78.2 H 3.8 N 11.2.

Alkalische Dithionitlösung gibt eine gelbe Küpe, konz. Schwefelsäure eine dunkelgrüne Lösung.

Nimmt man beim Pyridin-Ansatz an Stelle des mit Hydrogensulfit gelösten und nach Abscheidung mit Alkalilauge noch Spuren Sulfit enthaltenden Indoxylrots ein mit besonderer Sorgfalt ausgewaschenes Produkt bzw. ein durch Umkrystallisieren aus Benzol gereinigtes, von Sulfit völlig freies Indoxylrot, so erhält man neben etwas in Eisessig leichter löslichem Farbstoff den Diindoxyl-indigo in einer Ausbeute bis zu 30%. Durch Umküpen kann derselbe leicht von einer geringen Menge, durch die Behandlung mit Eisessig aus dimerem Indoxylrot gebildetem, in der Küpe unlöslichem Dehydro- $\alpha'$ -desoxy-indirubin (II) befreit werden.

Zur weiteren Charakterisierung von Diindoxyl-indin (IV) und Diindoxyl-indigo (V) dienen die Angaben der folgenden Tafel:

Tafel. Farbreaktionen.

	IV	V
Fällung aus konz. Schwefelsäure beim Stehen an der Luft .....	flockig braunschwarz	flockig grünlichschwarz
Zusatz v. alkohol. Kalilauge .....	schwach gelbgrün	schwach blaugrün
„ „ Eisessig bzw. Pyridin .....	tief violett	blau
„ „ Eisessig + Salzsäure: kalt .. gekocht	violett rot	tief blau violett

Die aus Diindoxyl-indigo durch Kochen mit Eisessig und Salzsäure erhaltene tiefviolette Lösung gibt mit Wasser eine heidelbeerfarbene Fällung, welche in Alkohol, Benzol und Pyridin mit violetter Farbe, in alkohol. Kalilauge mit blauer Farbe, also ähnlich wie Indoxylrot leicht löslich ist. Konz. Schwefelsäure gibt schwarzolive Lösung und beim Andunsten blauschwarze mikrokryst. Fällung, während Indoxylrot blauschwarze Lösung und beim Andunsten braune Krystalle gibt.

Addition von Oxindol an Indoxylrot: 5 g Indoxylrot und 2.7 g Oxindol werden in 60 ccm Eisessig gelöst. Bereits nach wenigen Stunden haben sich hellgelbe große Krystalle abgeschieden. Nach 3-tägig. Stehenlassen beträgt die Menge 6.7 g. Das Produkt enthält Krystall-Eisessig, welcher schon bei gewöhnl. Temp. allmählich entweicht. Aus der 60-fachen Menge Pyridin umkrystallisiert scheiden sich hellgelbe, Krystall-Pyridin enthaltende Krystalle ab. Alkohol, Benzol und Eisessig lösen nur wenig, alkohol. Kalilauge löst leicht mit blaugrüner Farbe; Schmp. 208° nach Sintern.

$C_{24}H_{17}O_2N_3$  (379.2) Ber. C 75.99 H 4.48 N 11.08 Gef. C 75.97 H 4.41 N 11.06.

Addition von Hydrogensulfit an Indoxylrot: 1 g Indoxylrot mit 20 ccm einer 10-proz. mit Schwefliger Säure gesättigten Kalilauge verrieben, verwandelt sich bald in einen Brei von gelben, in Wasser sehr schwer löslichen Krystallen. Das gelbe Filtrat enthält nur etwa 5% des angewandten Indoxylrots als Hydrogensulfitverbindung. Die im gelben Rückstand enthaltene freie Hydrogensulfitverbindung, vorsichtig mit verd. Kalilauge neutralisiert, gibt eine gelbe Lösung, aus welcher nach dem Abfiltrieren durch Zusatz von weiterer Kalilauge das gesamte Indoxylrot abgeschieden wird. Beim Erwärmen des zuerst erhaltenen gelben Krystallbreis unter Zusatz von noch 20 ccm Wasser tritt sehr bald Lösung ein; aber schon nach nur 5 Min. Kochen ist aus dieser Lösung nur noch die Hälfte des angewandten Indoxylrots durch Lauge zurückzugewinnen. Nach weiterem Kochen von etwa 15 Min. ist Indoxylrot durch Zusatz von Lauge nicht mehr nachweisbar. Aus der durch Lauge tiefblau gefärbten Lösung fällt verd. Schwefelsäure ein heidelbeerfarbendes Gemisch von zwei verschiedenen Stoffen. Durch sehr verd. Natriumcarbonatlösung erhält man eine rotbraune Lösung einer Sulfonsäure VIII und einen in Natriumcarbonatlösung unlöslichen rotbraunen Farbstoff VII, welcher sich in Lauge mit tiefblauer Farbe wieder löst, sich aber in dieser Lösung sehr bald zersetzt; schnell durch Säure wieder abgeschieden, ist er verhältnismäßig beständig. Mit konz. Schwefelsäure gibt er eine violette Färbung, beim Andunsten erscheinen charakteristisch blauschwarze Krystall-Aggregate. In Eisessig bei gewöhnl. Temp. löst er sich zu etwa 5% mit tiefroter Farbe; die Lösung scheidet beim Stehenlassen bald rotbraune Krystalle ab, welche sich durch die Schwefelsäure-Reaktion (braunschwarze Lösung und baldige Abscheidung glänzender braunroter langer Nadeln), durch ihre Unlöslichkeit in Eisessig und durch die Analyse als Indirubin erweisen.

$C_{16}H_{10}O_2N_2$  (262.2) Ber. C 73.3 H 3.8 N 10.6 Gef. C 72.9 H 4.0 N 10.5.

Den ursprünglichen rotbraunen Farbstoff durch Umkrystallisieren in analysenfähigem Zustande herzustellen, gelang nicht.

Die oben erwähnte rotbraune Natriumcarbonatlösung der Sulfonsäure wird von Kalilauge ebenfalls tiefblau gefärbt. Die durch Schwefelsäure wieder gefällte blauschwarze Sulfonsäure spaltet jedoch beim Stehenlassen allmählich die Sulfogruppe ab unter Bildung von VII, so daß die Analyse der bei gewöhnl. Temperatur getrockneten Säure auf die Formel VIII berechnet einen etwas geringeren S-Gehalt bei etwas zu hohen C, H, N-Werten ergab.

$C_{16}H_{10}O_4N_2S + H_2O$  (344.2) Ber. C 55.81 H 3.48 N 8.13 S 9.30  $H_2O$  5.2  
Gef. C 57.58 H 3.95 N 8.50 S 7.54  $H_2O$  5.1.

Aus der blauschwarzen Sulfonsäure VIII erhält man in guter Ausbeute eine beständige gelbe Sulfonsäure IX, wenn man die rotbraune Natriumcarbonatlösung mit etwas Lauge erwärmt. Aus der blauen, bald gelb werdenden Lösung fällt Schwefelsäure die neue Säure. Sie wird aus Wasser (Löslichkeit bei 100° bzw. 20° etwa 0.6% bzw. 0.0%) in großen gelben Nadeln erhalten; Zersp. um 300°.

$C_{16}H_{12}O_5N_2S + 3H_2O$  (398.2) Ber. C 48.24 H 4.52 N 7.03 S 8.04  $H_2O$  13.5  
Gef. C 48.56 H 4.46 N 6.87 S 7.70  $H_2O$  13.1 (titrimetr.).

Konz. Schwefelsäure löst gelb; beim Andunsten entatehen große gelbe Tafeln. Gegen Alkalilauge ist die Säure sehr beständig; erst bei 150° tritt Aufspaltung ein unter glatter Bildung von Oxindol und Anthranilsäure.

Verhalten von Indoxylrot zu Alkali: 10 g fein verteiltes Indoxylrot werden unter gutem Verreiben in 100 ccm auf 70° erwärmte Kalilauge (50° Bé) eingetragen und allmählich auf 145° erhitzt. Es tritt Umwandlung in eine etwas harzige Masse ein. Nach dem Erkalten, mit 300 ccm Wasser verdünnt, werden 4 g unlöslicher Rückstand (a), aus dem Filtrat durch Füllen mit Schwefelsäure 3.5 g einer gelben Carbonsäure (b) erhalten.

a) Der unlösliche, durch Waschen mit wenig Alkohol farblos gewordene Rückstand ist zerfäulich in Pyridin. Aus der 20-fachen Menge Aceton erhält man farblose Krystalle mit 1 Krystall-Aceton (ber. 13.8, gef. 13.9) vom Schmp. 310°. Konz. Schwefelsäure gibt violette Färbung, die nach einiger Zeit in Braun übergeht.

$C_{24}H_{17}ON_3$  (363.2) Ber. C 79.34 H 4.70 N 11.6 Gef. C 78.9 H 5.1 N 11.36.

Das Produkt ist  $\beta$ -Diindyl-isatin (X) und isomer mit dem gelben  $\alpha$ -Diindyl-isatin<sup>4)</sup>.

Es kann leicht in guter Ausbeute erhalten werden, wenn man Isatin in der 30-fachen Menge Eisessig gelöst mit 2 Mol. Indol einige Tage stehen läßt. Die weiße Abscheidung, aus der 30-fachen Menge 50-proz. Pyridin krystallisiert und bei 160° getrocknet, gibt dieselbe Schwefelsäure-Reaktion und denselben Schmp. wie daß aus Indoxylrot durch Behandeln mit Alkali erhaltene Produkt. Misch-Schmp. der beiden Präparate 310°.

$C_{24}H_{17}ON_3$  (363.2) Ber. C 79.34 H 4.70 N 11.6 Gef. C 79.23 H 4.70 N 11.4.

b) Die mit Alkohol ausgewaschene, nur noch blaßgelbe Carbonsäure XI wird aus 50-proz. Essigsäure umkrystallisiert; Schmp. 268°. Konz. Schwefelsäure gibt hellgelbe Lösung und bald Krystalle.

$C_{16}H_{12}O_2N_2$  (264.2) Ber. C 72.7 H 4.55 N 10.6 Gef. C 72.6 H 4.3 N 10.4.

Mit der 100-fachen Menge 2-proz. Natriumcarbonatlösung 2 Stdn. gekocht, spaltet sich die Säure auf in Anthranilsäure und  $\beta$ -Indol-aldehyd<sup>7)</sup>. Dieser krystallisiert beim Erkalten der Lösung in blaßgelben Blättchen vom Schmp. 195°.

$C_9H_7ON$  (145.1) Ber. C 74.5 H 4.83 N 9.67 Gef. C 74.12 H 4.85 N 9.37.

Verhalten von Indoxylrot zu Kaliumpermanganat: Eine Lösung von 6 g Indoxylrot in 100 ccm Eisessig wird in überschüss. kalte verd. Natronlauge eingegossen. Der in feinsten Verteilung abgeschiedene Farbstoff wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen, mit 100 ccm Wasser wieder zu einem dünnen Brei verrührt und nach Zugabe von 2 ccm Natronlauge von 40° Bé bei 0° mit einer Lösung von 2.5 g Kaliumpermanganat in 100 ccm Wasser versetzt. Nach 12-stdg. Stehenlassen in der Kälte ist vollständige Entfärbung eingetreten. Aus dem eingeengten Filtrat fällt Essigsäure 0.5 g der farblosen, in Benzol sehr schwer, in Aceton leichter löslichen Säure XII, welche aus Eisessig krystallisiert bei 248° unter Abgabe von Indol schmilzt. Bei kurzem Kochen mit verd. Alkalilauge ist die Säure gut beständig.

$C_{16}H_{12}O_3N_2$  (280.2) Ber. C 68.7 H 4.3 N 10.0

Gef. C 68.9 H 4.2 N 9.9 Mol.-Gew. 270 (durch Titration).

Verhalten von Indoxylrot zu Salpetriger Säure: Eine Lösung von 25 g Indoxylrot in 1 l Eisessig wird bei 10° allmählich mit 6.9 g Natriumnitrit versetzt. Die sofort einsetzende Gasentwicklung ist nach 12 Stdn. beendet. Nach dem Absaugen und Waschen mit Eisessig erhält man 15 g Indoxylbraun (a). Das Filtrat gibt mit 1 l Wasser gefällt 10 g einer braun gefärbten Verbindung (b).

a) Indoxylbraun (XVII) ist unlöslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, leicht löslich in alkohol. Kalilauge mit brauner Farbe; aus Pyridin (Löslichkeit bei 115° bzw. 20° etwa 1% bzw. 0%) erhält man rotbraune Krystalle vom Schmp. 410°. Die Verbindung sublimiert bei dieser Temp. in glänzend rotbraunen Blättern. Konz. Schwefelsäure löst braunschwarz; beim Andunsten entstehen braunschwarze Krystalle.

$C_{32}H_{18}O_4N_2$  (494.3) Ber. C 77.8 H 3.65 N 5.68 Gef. C 77.23 H 3.79 N 5.86.

Verhalten zu Alkali: 1 g Indoxylbraun gibt beim Verreiben mit 2 ccm Kalilauge von 50° Bé und 10 ccm Wasser ein in fast schwarzen großen Nadeln sich abscheidendes

<sup>7)</sup> A. Ellinger, B. 39, 2519 [1906].

Kaliumsalz; durch Zugabe von weiteren 40 ccm Wasser und Erwärmen erhält man dann eine tief rotbraune Lösung, welche nach dem Abfiltrieren und Eindampfen wieder das schwarze Kaliumsalz abscheidet, welches in Kalilauge von 50° Bé selbst bei längerem Kochen bei 150° sich nicht verändert. Andauerndes Kochen mit Wasser entzieht dem Kaliumsalz alles Kalium. Erhitzt man das Salz mit Alkali auf 250°, so tritt Zersetzung ein und man erhält einen in Wasser unlöslichen Rückstand, aus welchem Alkohol eine leicht lösliche, farblose Verbindung auszieht, die durch Umlösen in Petroläther gereinigt und schließlich aus 50-proz. Essigsäure umkrystallisiert den Schmp. 187° besitzt und sich als  $\alpha$ -Phenyl-indol erweist.

$C_{14}H_{11}N$  (168.1) Ber. N 7.25 Gef. N 6.84.

Das Präparat wurde weiter identifiziert durch Überführung in sein gelbes, aus Eisessig gut krystallisierendes  $\beta$ -Oxim mit dem Schmp. 258°<sup>8)</sup>.

Reduktion: 1 g Indoxylbraun mit 1.5 g Natriumdithionit, in 40 ccm Wasser gelöst und mit 2 ccm Kalilauge von 50° Bé versetzt, gibt eine gelbbraune Küpe, welche bei Luftzutritt sofort den Farbstoff in glänzenden braunen Schuppen abscheidet. 1 g Indoxylbraun mit 1.5 g Natriumdithionit in 10 ccm 60-proz. Alkohol gibt die freie Leukoverbindung, welche in Alkohol reichlich löslich ist und durch Verdünnen mit Wasser sich zunächst ölig abscheidet, aber nach einiger Zeit sich in gelbliche Krystalle verwandelt, welche an der Luft sich schnell wieder braun färben. Mit Essigsäureanhydrid durchgeschüttelt erhält man helle Krystalle einer besser luftbeständigen Acetylverbindung; aber auch sie färbt sich beim Umkrystallisieren aus Alkohol oder Benzol wieder stark an, so daß das Produkt zur Analyse nur mit Benzol ausgewaschen wurde.

$[C_{16}H_{16}O_2N, COCH_3]_2$  (582.4) Ber. C 74.23 H 4.47 N 4.81

Gef. C 74.19 H 4.45 N 5.2 Mol.-Gew. 550 (in Phenol).

b) Die beim Fällen der Eisessiglösung mit Wasser (s. oben) erhaltene hellbraune Abscheidung von Indolyl-*o*-oxy-phenyl-glyoxylsäure (XVIII) löst sich in 5-proz. Kalilauge bis auf einen geringen Rückstand mit gelber Farbe auf und wird dann durch Essigsäure fast weiß wieder gefällt. Die Verbindung ist ziemlich löslich in Benzol, leicht in Alkohol und wird am besten aus Eisessig (Löslichkeit bei 118° bzw. 20° etwa 10% bzw. 2.2%) umkrystallisiert; Schmp. 217°. Konz. Schwefelsäure gibt eine orangerote Lösung; beim Andunsten entsteht eine weiße kryst. Fällung.

$C_{16}H_{11}O_3N$  (265.2) Ber. C 72.5 H 4.15 N 5.3 Gef. C 72.6 H 4.18 N 5.51.

1 g mit 2 g Natriumcarbonat in 60 ccm Wasser 2 Stdn. gekocht, gibt eine Abscheidung von Indol; in Lösung bleibt beim Ansäuern die in Wasser leicht lösliche *o*-Oxy-phenyl-glyoxylsäure, nachgewiesen durch ihr Phenylhydrazon vom Schmp. 148°<sup>9)</sup>.

Bei der Reduktion mit Natriumdithionit in alkal. Lösung nimmt XVIII zwei Atome Wasserstoff auf und gibt nach Fällung mit Essigsäure eine aus 30-proz. Alkohol oder aus 50-proz. Essigsäure umkrystallisierbare farblose Verbindung XIX vom Schmp. 187°. Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine fast farblose Lösung, bei deren Andunsten eine hellbraune Fällung.

$C_{16}H_{13}O_3N$  (267.2) Ber. C 72.0 H 4.9 N 5.25 Gef. C 72.3 H 5.2 N 5.56.

## 6. Paul Seidel: Notiz über Anilrot.

[Aus Daisbach, Baden, eingegangen am 20. August 1949.]

Beim Erhitzen von Indigo mit alkalischer Dithionit-Lösung und anschließender Oxydation mit Luftsauerstoff entsteht neben *ana*-Chinindolincarbonsäure ein roter Farbstoff, das Anilrot.

Bei der Darstellung von *ana*-Chinindolincarbonsäure nach E. Giraud<sup>1)</sup> durch Erhitzen von Indigo mit alkalischer Dithionit-Lösung auf 180° ist nach

<sup>8)</sup> E. Fischer u. Th. Schmitt, B. 21, 1073 [1888].

<sup>9)</sup> K. Fries u. W. Pfaffendorf, B. 45, 154 [1912].

<sup>1)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 89, 104 [1879]; 90, 1429 [1880]; vergl. E. Nölting u. O. R. Steuer, B. 43, 3513 [1910]; F. Fichter u. F. Rohner, B. 43, 3490 [1910].