

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 α -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 β -Oxim mit dem Schmp. 258°⁸⁾.

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°⁹⁾.

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. Giraud¹⁾ durch Erhitzen von Indigo mit alkalischer Dithionit-Lösung auf 180° ist nach

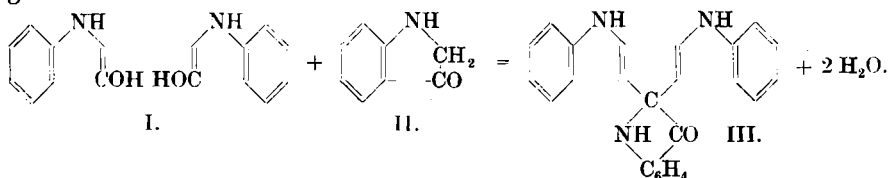
⁸⁾ E. Fischer u. Th. Schmitt, B. 21, 1073 [1888].

⁹⁾ K. Fries u. W. Pfaffendorf, B. 45, 154 [1912].

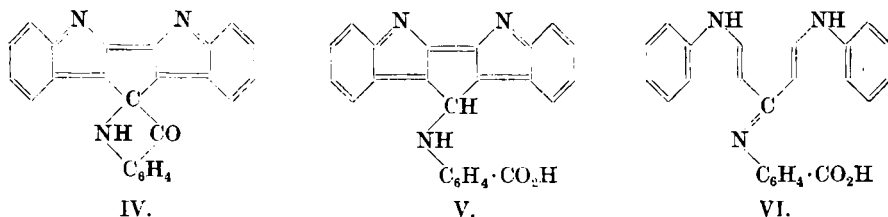
¹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 89, 104 [1879]; 90, 1429 [1880]; vergl. E. Nölting u. O. R. Steuer, B. 43, 3513 [1910]; F. Fichter u. F. Rohner, B. 43, 3490 [1910].

dem Ausblasen mit Luft in dem in Wasser und in wäßriger alkalischer Lauge unlöslichen Rückstand noch ein stark basischer roter Farbstoff der Summenformel $C_{24}H_{13}ON_3$ enthalten. Die krystallisiert erhaltene Verbindung soll als Anilrot bezeichnet werden.

Anilrot, welches sich in Alkohol sehr schwer mit bräunlichroter, in verd. Essigsäure außergewöhnlich leicht mit blauroter und in alkoholischer Alkalilauge mit tief grasgrüner Farbe löst, ist nicht identisch mit dem von Giraud²⁾ erwähnten, schon in wäßriger Alkalilauge mit grüner Farbe löslichen Farbstoff $C_{32}H_{22}O_4N_4$. Die Bildung von Anilrot bzw. seiner Leukoverbindung dürfte sich in der Weise vollziehen, daß 1 Mol. Indigoweiß (I) und 1 Mol. aus Indigoweiß durch weitergehende Reduktion mit Natriumdithionit bei 180° intermediär entstehendes Indoxyl (II) nach folgender Gleichung zu III reagieren:



Dem Anilrot selbst kann man die Formel IV zusprechen.



Durch längeres Erwärmen von Anilrot mit wäßriger Kalilauge auf etwa 120° erfolgt eine Aufspaltung des Moleküls unter Bildung einer gelben Carbonensäure, welcher man die Konstitution V bzw. VI geben kann.

Beschreibung der Versuche.

Anilrot: 40 g 20-proz. Indigoweiß-Paste werden mit 50 ccm einer 5-proz. Natriumdithionit-Lösung und mit 3 ccm 35-proz. Natronlauge 8 Stdn. auf 180° erhitzt. Nach dem Erkalten mit Luft behandelt, gibt das alkal. Filtrat angesäuert 2.3 g *ana*-Chinindolincarbonensäure. 4 g dunkler Rückstand werden mit 1-proz. Essigsäure gut ausgewaschen. Das rötliche Filtrat wird durch Zusatz von wenig Alkalilauge von einer ausgefallenen braunen Verunreinigung befreit. Schließlich erhält man durch Alkalizusatz bis zu alkal. Reaktion eine Abscheidung von 0.8 g Anilrot; zwecks Entfernung von etwas beigemengtem *ana*-Chinindolin wird das Produkt noch mit wenig Alkohol gewaschen. Löslichkeit in Alkohol bei 20° < 0.1%. Alkoholische Alkalilauge gibt eine tiefgrüne Färbung; mit Eisessig zerfließt die Verbindung zu blauroter Lösung. Aus Nitrobenzol (Löslichkeit bei 209° bzw. 20° etwa 1.6% bzw. 0%) erhält man große glänzende, tief dunkelrote Krystalle vom Schmp. 350°.

$C_{24}H_{13}ON_3$ (359.2) Ber. C 80.2 H 3.6 N 11.7 Gef. C 79.9 H 3.7 N 11.4

Mol.-Gew. 358 (in Eisessig).

²⁾ Bull. Soc. chim. France **34**, 530 [1880]; Beilsteins Handb. d. organ. Chemie (2. Aufl.), Bd. II, S. 1050.

Konz. Schwefelsäure gibt eine braunschwarze Lösung, die beim Andunsten rot wird unter Abscheidung von dunkelroten Krystallen. Eisessiglösung scheidet auf Zusatz sowohl von wenig Salpetersäure wie auch von Salzsäure große braunschwarze krystallisierende Salze ab. Erwärmen mit konz. Salpetersäure liefert ein gut krystallisierendes schwarzes Nitroprodukt. Die Eisessiglösung zeigt beim Behandeln mit Natriumnitrit keine Veränderung. Alkal. Dithionit-Lösung gibt eine rötlichbraune Küpe, Hydrogensulfit ein gelbes, Essigsäureanhydrid ein schwarzes Additionsprodukt.

Erhitzt man Anilrot mit der 5-fachen Menge 7-proz. Kalilauge 5 Stdn. auf 120°, so erhält man eine gelbe Lösung und daraus mit verd. Essigsäure eine zuerst schleimige, bald krystallinisch werdende gelbe Fällung, die in allen Lösungsmitteln, auch Pyridin, sehr schwer löslich ist. Aus der 150-fachen Menge 60-proz. Essigsäure scheiden sich hellgelbe Krystalle eines Acetates aus.

$C_{26}H_{19}O_4N_3$ (487.3) Ber. C 71.3 H 4.35 N 9.6 CH_3CO_2H 13.8

Gef. C 71.2 H 4.45 N 9.5 CH_3CO_2H 13.7.

Das Acetat verliert beim Erwärmen auf 150° die Essigsäure; der Schmelzpunkt der essigsäurefreien Carbonsäure V bzw. VI liegt bei 368°.

Mit konz. Schwefelsäure entsteht eine hellgelbe Lösung, beim Andunsten eine gelbe krystallin. Abscheidung. In Natriumcarbonatlösung ist die Säure fast unlöslich, leichter löslich in 10-proz. Kalilauge beim Erwärmen, zerfließlich in alkohol. Kalilauge mit tiefgelber Farbe.

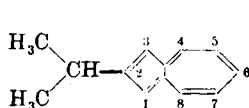
7. Herbert Arnold und Willi Spielmann: Darstellung des 5-Methyl-2-isopropyl- und des 5,7-Dimethyl-2-isopropyl-azulens. Weitere Untersuchungen der Beziehungen zwischen Farbe und Konstitution bei Azulenen.

[Aus der Chemischen Abteilung II des Chemotherapeutischen Forschungsinstituts „Georg-Speyer-Haus“, Frankfurt a. M.]

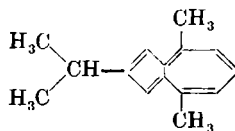
(Eingegangen am 25. August 1949.)

Aus 5-Methyl-2-isopropyl-indan wird mit Hilfe von Diazoessigester in der üblichen Weise das 5-Methyl-2-isopropyl-azulen erhalten. Durch Anwendung des „methylierenden Diazoessigester-Verfahrens“ konnte aus dem 5-Methyl-2-isopropyl-indan das 5,7-Dimethyl-2-isopropyl-azulen dargestellt werden. Die beiden neuen Azulene gehören nach ihrem Spektrum im Sichtbaren der I. Spektralgruppe der von Pl. A. Plattner gegebenen Einteilung der Azulene an und entsprechen den Gesetzmäßigkeiten, die sich aus den spektroskopischen Messungen der übrigen Azulene ergeben haben.

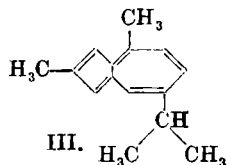
Die bisher bekannten Azulene lassen sich nach Pl. A. Plattner¹⁾ auf Grund ihrer sichtbaren Absorptionsspektren im wesentlichen in zwei Kategorien einteilen. Neben den zahlreichen der I. Spektralgruppe angehörenden Azulenen befinden sich in der II. Spektralgruppe ausschließlich nur solche Azulene, die



I.



II.



III.

in 2-Stellung substituiert sind. Die Besonderheit dieser Klasse besteht nun darin, daß ihre Vertreter durchweg violett sind, daß die Monoalkyl-azulene,

¹⁾ Helv. chim. Acta **24**, 283 E [1941].