ETH zürich

ETH Library

Beitrag zur Kenntnis der Indolfarbstoffe

Doctoral Thesis

Author(s):
Walder, Heinrich

Publication date:
1930

Permanent link:
https://doi.org/https://doi.org/10.3929/ethz-a-000091210

Rights / license:
In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

This page was generated automatically upon download from the ETH Zurich Research Collection.
For more information, please consult the Terms of use.

Beitrag zur Kenntnis der Indolfarbstoffe.

Von der

Eidgenössischen Technischen Hochschule
in Zürich

zur Erlangung der

Würde eines Doktors der Naturwissenschaften

genehmigte

Promotionsarbeit

vorgelegt von

Heinrich Walder

aus **Grüningen** und **St. Gallen**

Referent: Herr Prof. Dr. L. Ruzicka.
Korreferent: Herr Privatdoz. Dr. A. Winterstein.

Nr. 604.

ZÜRICH □ 1930.
Diss.-Druckerei A.-G. Gebr. Leemann & Co.
Stockerstr. 64.

Leer - Vide - Empty

Meiner lieben Mutter
und dem Andenken meines lieben Vaters
gewidmet.

Leer - Vide - Empty

Inhaltsangabe.

Seite

Einleitung:
1. Beziehungen des Indols zum Indigo 7
2. Bedeutung der Indolkörper in der Natur 8

Allgemeines über Indolsynthesen:
1. Die Fischer'sche Indolsynthese 9
2. Synthese nach Madelung-Verley 14

Theorie der Farbstoffbildung:
1. Ueber stickstoffhaltige Farbstoffe mit konjugierten Doppelbindungen 15
2. Indyl-Indoliden-Farbstoffe 19
3. Indolenin-Polymethin-Farbstoffe 20
4. Indol-Indolenin-Farbstoffe 29

Zusammenstellung der Ergebnisse 32

Experimenteller Teil:
I. Darstellung und Eigenschaften der Farbstoffe, sowie ihrer Zwischenprodukte 34

A) Darstellung nach Methode 1
1. 2-Methylindol aus Phenylhydrazin 34
2. Farbstoff „Astrafloxin" 35
3. 2.7-Dimethylindol aus o-Tolylhydrazin-Chlorhydrat . . 36
4. 2.3.3.7-Tetramethyl-Indolenin-Jodmethylat 36
5. Farbstoff "7.7'-Dimethyl-Astrafloxin" 37
6. Farbstoff "5.5'-Dimethyl-Astrafloxin" 38
7. Farbstoff "6.6'-Dimethyl-Astrafloxin" 38
8. 1.2-Dimethylindol zur Untersuchung der Methylierung . . 39
9. 2-Methyl-5.7-Dibromindol 40
10. 2.3.3.4.5.7-Hexamethyl-Indolenin-Jodmethylat . . . 41
11. Farbstoff "7.7'-Dichlor-Astrafloxin" 41

B) Darstellung nach Methode 2
1. 2.3.3-Trimethyl-Indolenin-Jodmethylat 42
2. 2.3.3-Trimethyl-5-Chlor-Indolenin-Jodmethylat . . . 43
3. Farbstoff "5.5'-Dichlor-Astrafloxin" 44
4. 2. 3. 3-Trimethyl-6-Nitro-Indolenin-Jodmethylat . . . 45
5. Farbstoff "6.6'-Diacetylamido-Astrafloxin" 46
6. Darstellung von p-Nitroderivaten 46
7. Farbstoff "5.5'-Diacetylamido-Astrafloxin" (Astraviolett) . 47
8. Bromiertes Astrafloxin 47

Seite

C) Substituentenwechsel am Stickstoff
1. Jodaethylat 48
2. Bromamylat 48

D) Indol-3-Aldimine und ihre Kondensation zu Indol-Indolenin-Farbstoffen
1. 2.5-Dimethylindol-3-Aldimin-Chlorhydrat 49
2. 2.5-Dimethylindol-3-Aldehyd 50
3. 2.7-Dimethylindol-3-Aldehyd 50
4. 2.6-Dimethylindol-3-Aldimin-Chlorhydrat 51
5. Farbstoff aus 2.3.3.7-Indolenin-Jodmethylat und 2.5-Dimethylindol-3-Aldimin-Chlorhydrat 51
6. Untersuchung über die Bildung einer Farbbase . . . 52

II. Ausfärbungen auf Seide 52

III. Spektroskopische Messungen mit Tabelle 53

Einleitung.

1. Beziehungen des Indols zum Indigo.

Als Muttersubstanz des Indigos war das Indol schon in der zweiten Hälfte des 19. Jahrhunderts Gegenstand intensiver Untersuchungen. A. v. Bayer [1]) hat durch Abbau und Synthesen versucht, das Indol mit dem Indigo in Beziehung zu bringen.

Aus Isatin, das als Spaltprodukt des pflanzlichen Indicans, eines Glukosids in Isatis tinctoria, bekannt war, erhielt A. v. Bayer durch Reduktion Oxindol und Dioxindol; die vollständige Reduktion bis zum Indol selbst gelang ihm durch Zinkstaubdestillation (l. c.). Der oxydative Abbau der obigen Reduktionsprodukte brachte die Aufklärung über die Konstitution des Indolkörpers, der als ein mit einem Benzolkern kondensierter Fünfring erkannt wurde. Andererseits hat die Synthese des Indigos aus Indol über Isatin zu der heute noch gültigen Formel des Indigos geführt. Das Indol selbst wurde zu diesem Zwecke aus o-Nitrozimmtsäure dargestellt.[2])

Von anderen Darstellungsmethoden sei in diesem Zusammenhang noch der technisch wichtigen Heumann-Pfleger'schen Indigo-Synthese aus N-Phenylglycin gedacht.[3])

Die direkte Oxydation von Indol zu Indigo durch Ozon ist Weißgerber [4]) gelungen.

Die technische Bedeutung der Indolderivate ist vorläufig fast restlos bedingt durch ihre eben skizzierten Beziehungen zum Indigo, während die in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Indolfarb-

---

[1]) A. v. Bayer, Ann. **140**, 4 (1866).

[2]) Ders. B. **13**, 2254 (1880).

[3]) K. Heumann, B. **23**, 3431 (1890).

[4]) R. Weißgerber, B. **46**, 658 (1913).

stoffe noch eine untergeordnete Rolle spielen, gemessen an derjenigen des Indigos und seiner Derivate.

2. Bedeutung der Indolkörper in der Natur.

Einige Indole sind Abbauprodukte der Proteine. So kommt z. B. das Skatol (3-Methylindol) in den Faeces vor; auch 3-Indolyl-Essigsäure und andere substituierte Indole spielen eine gewisse Rolle in der Natur.

Die größte Bedeutung in der Physiologie kommt zweifellos dem Tryptophan (3-Indolyl-Alanin) zu. Hopkins und Cole[5]) haben dasselbe beim Abbau von Eiweißstoffen isoliert. Von großer Wichtigkeit für die Aufklärung dieses Stoffes waren die Untersuchungen Ellinger's, der das Tryptophan durch Oxydation mit $FeCl_3$ zum Indol-3-Aldehyd abbaute.[6]) Umgekehrt ist demselben Forscher zusammen mit Flamand[7]) die Synthese aus Indol-3-Aldehyd mit Hippursäure gelungen. Physiologische Versuche von Abderhalden[8]) zeigten, daß Tryptophan im tierischen Organismus Schlafsucht und Mattigkeit hervorruft.

Interessante Versuche über das Verhalten des Indols im tierischen Organismus haben Baumann und Brieger[9]) angestellt, indem sie Hunden subkutan Indol einspritzten und dabei beobachteten, daß dasselbe als Indoxyl-Schwefelsäureester im Harn auftritt. Das sog. Harn-Indican, das im tierischen Organismus gebildet wird, ist streng zu trennen vom vorher erwähnten pflanzlichen Indican; dieses ist, wie bereits erwähnt, ein Glukosid des Indoxyls.

---

[5]) F. G. Hopkins und S. W. Cole, Notiz Soc. **82**, I. 193 (1902).

[6]) A. Ellinger, B. **39**, 2515 (1906).

[7]) A. Ellinger und C. Flamand, B. **40**, 3029 (1907).

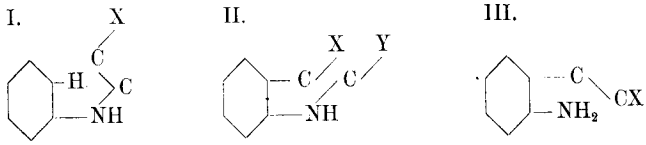
[8]) E. Abderhalden, H. **83**, 452 (1913).

[9]) E. Baumann und L. Brieger, Zeitschrift für physiol. Chemie, **1**, 267 (1877); **3**, 254 (1879).

Allgemeines über Indolsynthesen.

Zum Aufbau des Fünfringes im Indol sind strukturell folgende drei Fälle möglich:

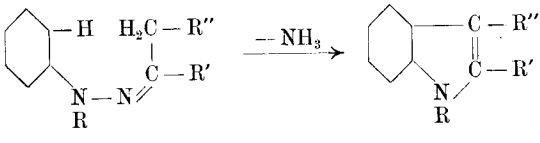
I. II. III.



Von jedem Typus existieren wieder viele Varianten, so daß wir bis jetzt über 30 verschiedene Indolsynthesen kennen. Es seien hier jedoch nur die zum ersten Typus gehörende Fischer'sche Synthese,[1]) nach der die meisten in der vorliegenden Arbeit behandelten Indole dargestellt wurden, sowie die dem zweiten Schema entsprechende Synthese von Madelung und Verley besonders erwähnt.

1. Die Fischer'sche Indolsynthese.

Aus einem Arylhydrazon bildet sich der Indolkörper unter Ammoniakaustritt mittels alkoholischer Salzsäure oder Zinkchlorid, die das freiwerdende Ammoniak zu binden vermögen. Der allgemeine Fall kann in folgende Formel gefügt werden:



R, R′ und R″ können sein H, Alkyl oder Aryl

Ferner kann auch der Benzolkern mit Ausnahme der einen ortho-Stellung substituiert sein.

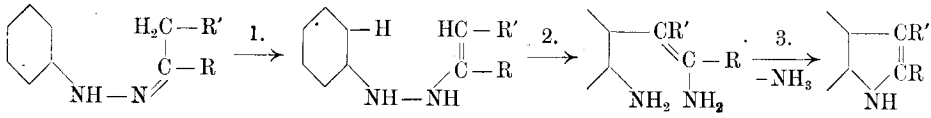
Aus obiger Formel ist nicht ohne weiteres verständlich, warum räumlich relativ weit auseinanderstehende Atome zum NH_3-Molekül

[1]) E. Fischer, Ann. **236**, 126 (1886).

zusammentreten sollen. Daher ist es erklärlich, daß sich verschiedene Forscher darum bemüht haben, diesen auf den ersten Blick unwahrscheinlichen Reaktionsmechanismus zu erklären.

Die folgende kurze Übersicht soll auch dazu dienen, die experimentelle Seite der Indoldarstellung zu beleuchten.

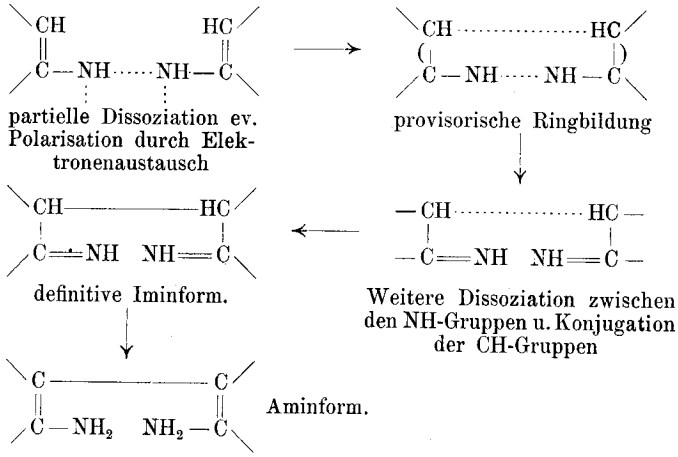
a) Gertrude M. Robinson und R. Robinson[2]) haben, auf der Suche nach einer Darstellung von Pyrrolderivaten, zuerst die analoge Fischer'sche Indolsynthese aufzuklären versucht und sind dabei zu nachfolgender Formulierung gelangt:



Es werden also folgende Stufen durchlaufen:

1. Das Hydrazon lagert sich in ein ungesättigtes Hydrazin um, was einer Keto-Enolumlagerung vergleichbar ist.
2. Umwandlung zu einem o-Phenylendiamin-Derivat.

Diese Stufe schildern die Forscher als Ausfluß der Betätigung von Partialvalenzen im Sinne Thiele's, sowie als Folge partieller Dissoziation:

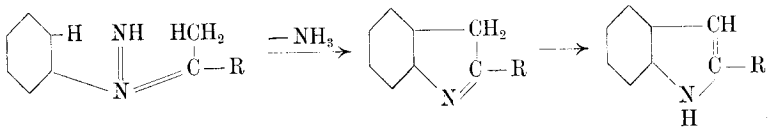


3. Ringschluß unter Austritt von NH_3, resp. NH_4Cl.

[2]) G. M. Robinson und R. Robinson, Soc. **113**, 639 (1918).

Der ganze Komplex obiger Reaktionen wird durch ein saures Medium begünstigt, da jede Stufe alkalischer ist als die vorhergehende, bis schließlich durch NH_3-Austritt Neutralisation und Ringschluß eintritt.

b) Bamberger und Landau[3]) nehmen auf Grund einer Tautomerie der Iminogruppe analog derjenigen von Phenylhydroxylamin folgende Konstitution der Hydrazone an, wodurch die NH_3-Abspaltung vom sterischen Standpunkte aus erklärt wäre.



Die Bildung der am Stickstoff substituierten Indole scheint aber nach dieser Erklärung ausgeschlossen.

c) Reddelien[4]) hat gefunden, daß Phenylhydrazin auch oxydierend wirken kann, z. B. auf Acetophenonanil unter Bildung von α-Phenylindol, Ammoniak und Anilin.

Diese Tatsache führt den Forscher zu folgender Erklärung der Fischer'schen Indolsynthese mit Zinkchlorid:

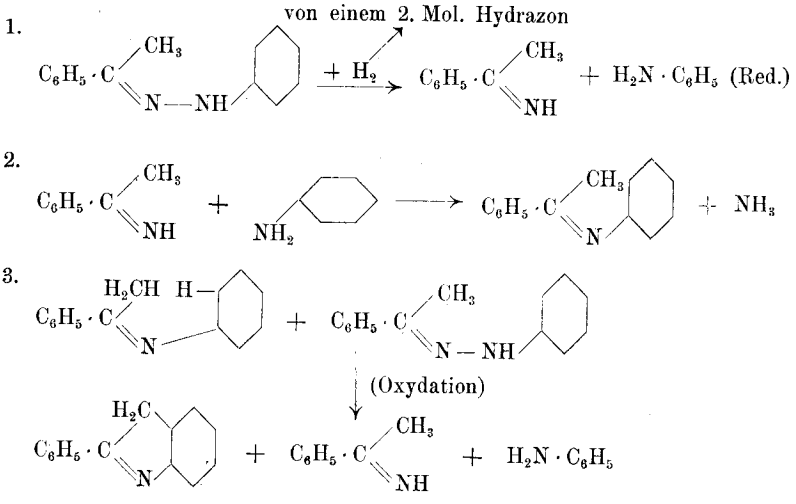
1. Zuerst wird das Hydrazon reduktiv aufgespalten unter Bildung eines Imins und Anilin. Für das erste Mal muß der dazu nötige Wasserstoff durch Oxydation eines zweiten Moleküls Hydrazon gewonnen werden, wobei aus diesem nicht näher definierte harzige Produkte entstehen. Später wird der Wasserstoff durch die Oxydation des Anils zum Indol geliefert; siehe 3.
2. Das Imin tritt mit dem gebildeten Anilin unter Ammoniakaustritt zum Anil zusammen.
3. Beim Anil tritt durch Entzug von zwei H-Atomen Ringschluß zum Indolenin ein, das in einer vierten Stufe zum Indol umgelagert wird. So geht der Kreisprozeß weiter, bis das Gleichgewicht ganz nach rechts verschoben, d. h. alles Hydrazon verbraucht ist, da ja ein Bestandteil der rechten Seite (NH_3) stets dem Reaktionsgemisch entzogen wird.

---

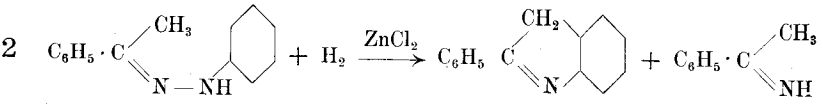
[3]) E. Bamberger und A. Landau, B. **52**, 1097, Anm. (1919).

[4]) G. Reddelien Ann. **388**, 179 (1912).

Die drei Stufen lassen sich für den Fall des α-Phenylindols formelmäßig etwa folgendermaßen darstellen:



Durch Addition aller drei Teilgleichungen erhält man folgende Gesamtformel:



Aus dieser Hypothese würde folgen, daß Zinkchlorid nur katalytische Bedeutung hätte, somit in kleiner Menge verwendet werden könnte. Dies scheint allerdings mit den experimentellen Erfahrungen nicht übereinzustimmen, denn es wurde beobachtet, daß bei Verwendung einer geringern Menge von $ZnCl_2$ die Indolausbeute sehr gering ist. Ich glaube vielmehr, daß der, bei der im experimentellen Teile beschriebenen Kondensation auftretende, oft körnige, weiße Körper ein Zink-Ammoniak-Doppelsalz von der Art der Kupfer-Ammoniak-Salze ist; jedoch fehlen darüber genaue Angaben. Demgegenüber ist noch zu erwähnen, daß andere Forscher wie Arbuzow und Tichwinski [5]) an der nur katalytischen Wirkung festhalten und für Indolkondensationen k l e i n e Mengen von $ZnCl_2$, Cu_2Br_2, $PtCl_2$ vorschlagen.

[5]) A. E. Arbuzow und W. M. Tichwinski, B. **43**, 2301 (1910).

Welche von den erwähnten Anschauungen der Wirklichkeit am nächsten kommt, ist schwer zu entscheiden, da genaue diesbezügliche Untersuchungen über die Art und die Menge der bei der Fischer'schen Indolsynthese entstehenden Nebenprodukte meines Wissens nicht existieren. Dagegen verweise ich auf eine Polemik über dieses Gebiet, an der sich besonders Hollins [6]) und Robinson [7]) beteiligten.

Bei der großen Bedeutung und allgemeinen Anwendungsmöglichkeit der Fischer'schen Synthese liegt es auf der Hand, daß schon früh nach experimentell besseren Bedingungen gesucht wurde. So berichtet das D. R. P. 238 138 [8]) von der Verwendung indifferenter Lösungsmittel anstelle der Schmelze. Dieses Verfahren wurde auch in der vorliegenden Arbeit weitgehend verwendet. Zur Kondensation von Phenylhydrazon des Methylisopropylketons verwendet Plancher [9]) eine alkoholische Lösung von $ZnCl_2$. Auch auf diese Methode wird im experimentellen Teil noch zurückzukommen sein.

Zur Bindung des Ammoniaks wurden auch andere Kondensationsmittel vorgeschlagen.

Bei der Darstellung des 6-Amino-2-Methylindols benutzten Reissert und Heller [10]) konz. Schwefelsäure. Alkoholische Schwefelsäure verwandten Wislicenus und Arnold [11]) zur Herstellung von Skatolcarbonsäure. K. Brunner [12]) führte die Bildung von Indolinonen mit geglühtem Kalk durch; in derselben Arbeit finden sich auch quantitative Ammoniak-Bestimmungen. Das D. R. P. 218 727 [13]) schlägt Na-Äthylat oder Alkalimetall als Kondensationsmittel vor.

Das Diphenylhydrazon des Methylisopropylketons gibt schon beim Stehenlassen mit alkoholischem $SnCl_2$ das Zinnchlorür-Doppelsalz des entsprechenden Indols.[14]) Analog bildet sich mit alkoholi-

---

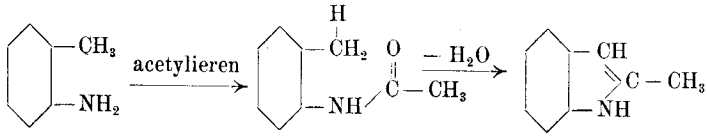
[6]) C. Hollins, Journ. of Am. Chem. Soc. **44**, 1598 (1922).
[7]) R. Robinson, Soc. **125**, 827 (1924).
[8]) Friedländer, Bd. X. 332.
[9]) G. Plancher. B. **31**, 1496 (1898).
[10]) A. Reissert und H. Heller, B. **37**, 4376 (1904).
[11]) W. Wislicenus und E. Arnold, Ann. **246**, 334 (1888).
[12]) K. Brunner, M. **17**, 479 (1896).
[13]) Friedl. Bd. IX. 968.
[14]) K. Brunner, Wiener Monatsh. **21**, 196 (1900).

scher Jodwasserstoffsäure das Jodhydrat des betreffenden Indolderivates.[15])

2. Synthese nach Madelung-Verley.

Sie gehört nach der auf Seite 9 gegebenen Einteilung zum Typus II und beruht auf dem Wasseraustritt aus Acet-o-Toluidin oder Homologen.

Formulierung:



Mauthner und Suida[16]) haben zu diesem Zwecke eine Trockendestillation von Acet-o-Toluidin mit Zinkstaub durchgeführt, jedoch mit geringem Erfolg. Später hat Madelung Bariumoxyd oder Na-Äthylat als Kondensationsmittel angewandt und die Reaktionsmasse im Wasserstoffstrom auf 300—360° erhitzt und das gebildete Indol durch Wasserdampfdestillation übergetrieben.[17]) Er gibt dabei Ausbeuten bis zu 60 % an. Ein noch besseres Resultat erzielte Verley,[18]) indem er das Na-Äthylat durch Natriumamid ersetzte.

Diese Synthese hat gegenüber der Fischer'schen den Vorteil, daß der ganze Reaktionsmechanismus über ein einziges Zwischenprodukt, den Acetylkörper, führt und somit sehr einfach ist. Jedoch konnten nicht alle möglichen im Benzolkern substituierten Indole erhalten werden, da die Beschaffung gewisser Xylidine große Schwierigkeiten bereitet.

[15]) K. Brunner, B. **31**, 1943 (1898).

[16]) J. Mauthner und W. Suida, M. **7**, 230, 237 (1886).

[17]) W. Madelung, B. **45**, 1128 (1912).

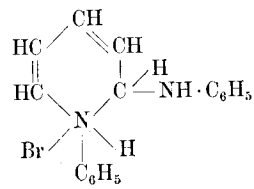
[18]) A. Verley, Bull. soc. IV, **35**, 1039 (1924).

Theorie der Farbstoffbildung.

1. Über stickstoffhaltige Farbstoffe mit konjugierten Doppelbindungen.

Die in der vorliegenden Arbeit behandelten Farbstoffe sind charakterisiert durch eine Kette konjugiert doppelt gebundener Methingruppen, die seitlich von je einem Indolkern flankiert wird. Die Untersuchung wurde unternommen im Anschluß an Arbeiten über Polyene von Kuhn und Winterstein im hiesigen Laboratorium. Die genannten Forscher haben zuerst Diphenyl-Polyene synthetisch dargestellt [1]) und daraufhin die Konstitution einiger natürlich vorkommender Farbstoffe, wie Bixin und α-Crocetin,[2]) aufzuklären gesucht. Sie haben dabei gefunden, daß auch diese Naturstoffe die Struktur der Polyene besitzen.

Die Beziehungen der Polyene zu den heterozyklischen Gebilden und ihr Farbstoffcharakter sind besonders von W. König in vielen interessanten Arbeiten gründlich untersucht worden. Den Anfang dazu bildete die Beobachtung des erwähnten Forschers, daß bei der Einwirkung von Bromcyan-Pyridin auf primäre und sekundäre Amine unter Austritt von Cyanamid rote Farbstoffe entstehen. Auf Grund von Analysen und Spaltversuchen, bei denen sehr leicht Anilin abgespalten wird, nahm König [3]) folgende Konstitution der Farbstoffe an:

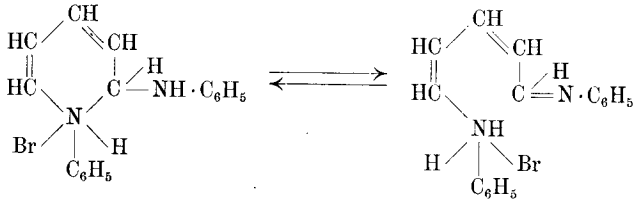


[1]) R. Kuhn und A. Winterstein, Helv. **11**, Fasc. I, 87 (1927).

[2]) R. Kuhn und A. Winterstein, Helv. **11**, Fasc. III, 429 (1928); Fasc. IV, 717 (1928).

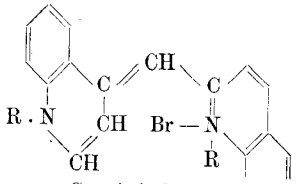
[3]) W. König, Journ. pr. Ch. **69**, 105 (1904).

Diese eindeutige Auffassung mußte aber sehr bald aufgegeben werden, an ihre Stelle trat die Formulierung eines Gleichgewichtes zwischen offener und geschlossener Form [4]):

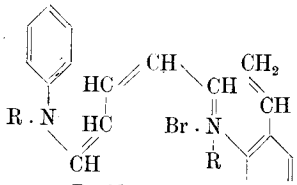


nachdem Zincke [5]) nachgewiesen hatte, daß bei der Spaltung eines Pyridinfarbstoffes ein stickstoffreier Körper, Glutakonaldehyd, entstand.

Später ist es König [6]) gelungen, anläßlich der Konstitutionsaufklärung der Cyaninfarbstoffe die Gleichwertigkeit des Chromophors in offener und geschlossener Struktur nachzuweisen, d. h. die polyenartige Kettenstruktur kann sich auch in einem Kern fortsetzen. Diese Betrachtungsweise erhellt aus der folgenden Formulierung eines Cyanin- und eines Pyridin-Farbstoffes:



Cyaninfarbstoff



Pyridinfarbstoff

Ferner glaubt derselbe Forscher (l. c.), für die Farbverschiedenheit von rotem Isocyanin (Chinaldinfarbstoff) und blauem Cyanin (Lepidinfarbstoff) die längere, in den Pyridinkern fortgesetzte Methinkette des letztern verantwortlich machen zu müssen.

Gerade die Verwandtschaft und auffallende Ähnlichkeit der Pyridin- und Cyaninfarbstoffe, auf die in vorstehenden Darlegungen aufmerksam gemacht wurde, führte König zur Aufstellung folgender Cyaninformeln, die später nur eine geringe Abänderung erfahren haben [7]):

---

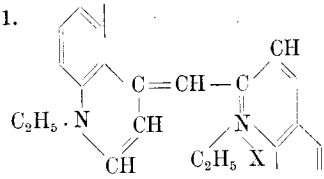
[4]) W. König, Journ. pr. Ch. **70**, 19 (1904).

[5]) Th. Zincke, Ann. **330**, 361 (1903); **333**, 302 (1904).

[6]) W. König, Journ. pr. Ch. **73**, 100 (1906).

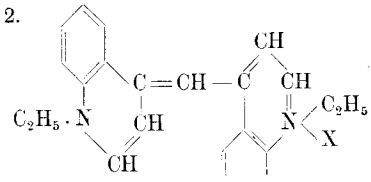
[7]) W. König, Journ. pr. Ch. **102**, 63 (1921); W. König, B. **55**, 3293 (1922).

1.



Diaethyl-rot, 5-gliedrige Kette.

2.



Diaethyl-blau, 7-gliedrige Kette.

Aus obigem Vergleich geht ferner hervor, daß die Verlängerung der Methinkette um eine Vinylengruppe eine beträchtliche Farbvertiefung zur Folge hat, d. h. schon ein einziges C-Atom liefert einen wesentlichen Beitrag an die Farbvertiefung. König sucht die Erklärung dieser Erscheinung in der weitgehenden Kräftezersplitterung, die einer solchen Polymethinkette eigen ist, besonders dann, wenn sie beiderseits noch von Stickstoff flankiert wird. Eine Kette konjugierter Doppelbindungen ist nicht als stabiles System aufzufassen, sondern die Partialvalenzen im Sinne Thiele's können eine Umlagerung der Doppelbindungen bewirken, sobald ein Anstoß dazu gegeben wird, etwa durch die variable Natur des Stickstoffes. Somit besitzt jedes einzelne Kohlenstoffatom ein ziemlich zersplittertes Valenzfeld; ein solches Atom wurde von Kauffmann [8]) mit dem Namen „Carboniumatom" belegt. Schwingungen von Elektronen in solchen Gebilden sollen die Farbe bedingen. Wir besitzen daher zwei Erklärungen für den bathochromen Effekt, den die Verlängerung einer Methinkette hervorruft:

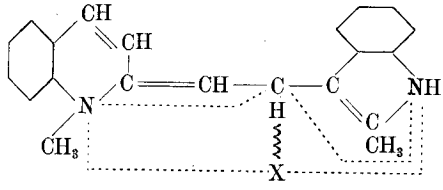
1. Die Vergrößerung der Zahl der zersplitterten Valenzfelder.

2. Durch Verlängerung der Kohlenstoffkette werden die an den Enden auftretenden Valenzlinien länger, was im ganzen eine größere Streuung der Kräfte bedingt, und damit Farbvertiefung. In noch höherem Maße als der Kohlenstoff wird sich das Stickstoffatom durch stark zersplitterte Kraftlinien auszeichnen, da es ja sowieso gerne vom dreiwertigen in den fünfwertigen Zustand übergeht. Die sehr große Streuung im Molekül als ganzes erleichtert die Einbeziehung der Valenzlinien irgend eines Anions, sodaß schließlich nach König [9]) ein in sich abgeschlossenes Gebilde von folgender Formulierung vor uns steht:

---

[8]) H. Kauffmann, Die Valenzlehre, Seite 480.

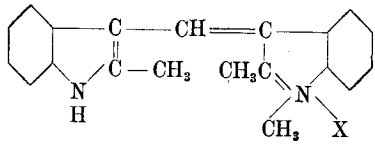
[9]) W. König, Journ. f. pr. Chemie **88**, 193 ff. (1913).



Derselbe Forscher [10]) hat diese Gedankengänge weitergesponnen und verallgemeinert zu einer neuen Systematik der Farbstoffe.

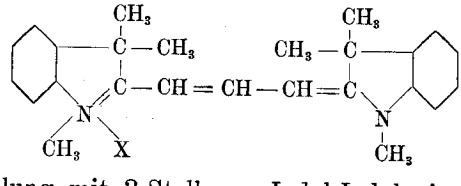
Als Anknüpfungspunkte der Methinkette an die Indolkerne kommen die 2- und 3-Stellung in Betracht. So ergeben sich folgende drei Kombinationen:

a) 3-Stellung mit 3-Stellung: z. B. Indyl-Indoliden-Methan-Farbstoff.



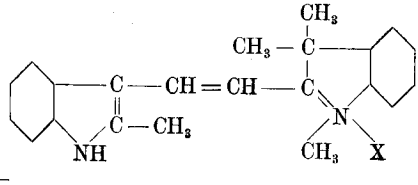
X = Anion

b) 2-Stellung mit 2-Stellung: Indolenin-Polymethin-Farbstoff, Typus Astrafloxin.



X = Anion

c) 2-Stellung mit 3-Stellung: Indol-Indolenin-Farbstoff.

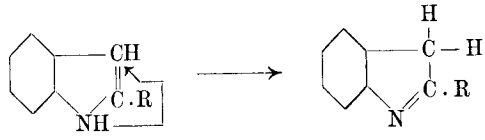


X = Anion

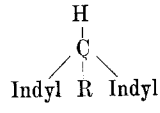
[10]) W. König, Journ. pr. Ch. **112**, 1-36, (1926).

2. Indyl-Indoliden-Farbstoffe.

Die in der 3-Stellung nicht substituierten Indole erinnern in ihren Eigenschaften einerseits an metaständige mehrwertige Phenole, andererseits an primäre Amine, mit denen sie in vielen Reaktionen übereinstimmen (Halogenierung, Bildung von Azokörpern mit Nitrosodimethylanilin). Infolge der Beweglichkeit des am Stickstoff sitzenden Wasserstoffatoms im Sinne der Formulierung

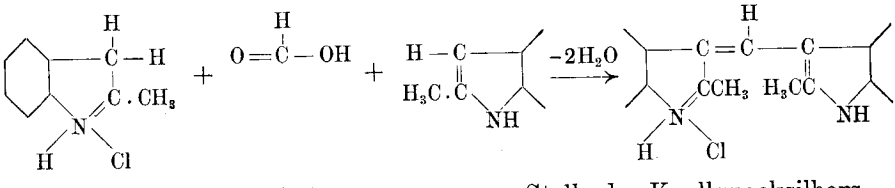


können solche Indole bimolekular oder monomolekular mit einem Aldehyd reagieren. Im ersteren Falle entstehen Rosindole von der allgemeinen Formel[11]):



E. Fischer hat auf diese Weise Indol mit Benzaldehyd kondensiert. Im Falle einer monomolekularen Reaktion entstehen Indoliden-Derivate.

Vom salzsauren Salz des α-Methylindols gelangte König[12]) durch Kondensation mit Knallquecksilber zum Chlorhydrat des Indyl-Indolidenmethans. Da aus dem Knallquecksilber durch die konzentrierte Salzsäure Ameisensäure abgespalten wird, können wir die Kondensation folgendermaßen formulieren:



Dieselbe Reaktion findet statt, wenn an Stelle des Knallquecksilbers

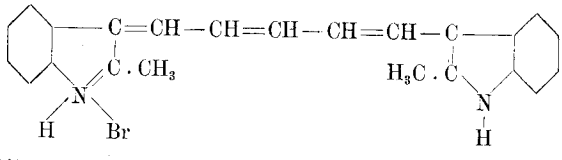
[11]) M. Freund und G. Lebach, B. **36**, 308 (1903).

[12]) W. König, Journ. pr. Ch. **84**, 194 (1911).

Über den Mechanismus der o-Esterkondensation siehe auch W. König, B. **55**, 3303 (1922).

resp. Ameisensäure der o-Ameisensäure-Äthylester verwendet wird (l. c.), wobei anstatt Wasser 3 Mole Äthylalkohol austreten. Diese o-Estersynthese fand bei der Darstellung der im nächsten Kapitel behandelten Indocyanine weitgehende Anwendung.

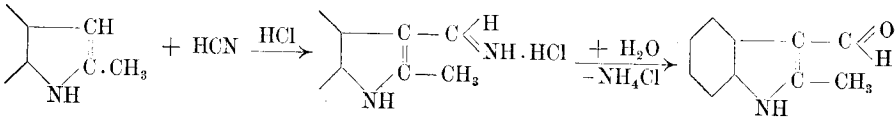
Die Verwandtschaft der Indole mit den Aminen tritt besonders auch dadurch hervor, daß die erstern mit Bromcyan-Pyridin ebenfalls rote Polymethinfarbstoffe mit fünfgliedriger Kette geben[13]):



Die Bildung eines roten Farbstoffes aus Indol-3-Aldehyd hat auch Ellinger[14]) bei seinen Untersuchungen über den Abbau des Tryptophans beobachtet, glaubte jedoch, der Körper enthalte drei Indolkerne, was durch die Forschungen König's widerlegt wurde.

Auf die in 3-Stellung nicht substituierten Indole läßt sich auch die Gattermann'sche Aldehydsynthese mittels Blausäure und Salzsäuregas anwenden; sie führt über das Aldiminchlorhydrat zum entsprechenden Aldehyd, der seinerseits zu Farbstoffkondensationen dienen kann; davon wird im experimentellen Teil noch weiter zu sprechen sein.

Formulierung:

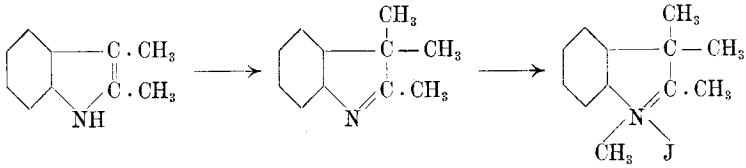


3. Indolenin-Polymethin-Farbstoffe.

Sie sind dadurch gekennzeichnet, daß die Methinkette bei beiden Indolkernen in der 2-Stellung angeknüpft ist. Um dies zu erreichen, muß die 3-Stellung durch

[13]) W. König und R. Schreckenbach, Journ. pr. Ch. **87**, 241 (1913).
[14]) A. Ellinger, Zeitschr. physiol. Ch. **62**, 276 (1909); **71**, 7 (1911).

Alkylierung geschützt werden. Das Verhalten der Indole bei der Methylierung ist sehr eigenartig infolge des beweglichen H-Atoms, eines Umstandes, auf den bereits auf Seite 19 hingewiesen wurde. Die Methylierung von α-Methylindol im Bombenrohr geht über die nachstehend skizzierten Zwischenstufen, die sich jedoch schwer isolieren lassen, direkt zum quaternären Jodmethylat:



Es ist bezeichnend für die Eigenart dieser Reaktion, daß sogar E. Fischer bei seinen vielen Untersuchungen stets glaubte, das Alkylierungsprodukt sei ein Dihydrochinolin-Derivat.[15]) Durch analytische Untersuchungen war der Fehler nicht zu entdecken, ferner kommen in der Pyrrolreihe tatsächlich solche Ringerweiterungen vor. Es konnte lediglich bewiesen werden, daß das Indol bei der Methylierung vier CH_3-Gruppen aufnimmt; der Identitätsbeweis mit einem entsprechenden Chinolinderivat konnte jedoch nie erbracht werden.

Erst durch Oxydation der vermeintlichen Chinolinbasen gelangte Ciamician[16]) zu Indolinonen und damit zu denselben Körpern, die Brunner[17]) auf anderem Wege synthetisch erhalten hatte. Ferner gelang ihm die Darstellung des Trimethyl-Indolenin-Jodmethylates aus dem Methylphenylhydrazon des Methylisopropylketons mit HJ.[18]) Plancher[19]) stellte dasselbe Produkt dar aus dem Phenylhydrazon des Methylisopropylketons durch Kondensation zum Indolenin und nachherige Methylierung mit Jodmethyl unter geringem Druck.

Diese Versuche führten mich dazu, neben der gewöhnlichen Fischer'schen Indolsynthese aus Acetonphenylhydrazon mit Methylisopropylketon die Kondensation zum entsprechenden Indolenin durchzuführen, dessen Methylierungsprodukt schon beim bloßen

---

[15]) E. Fischer, Ann. **242**, 353 (1887).

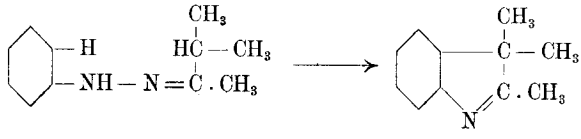
[16]) G. Ciamician, B. **29**, 2460 (1896).

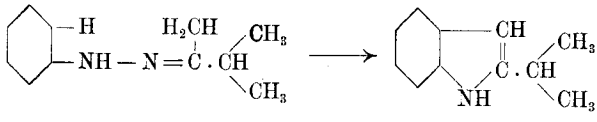
[17]) K. Brunner, M. **17**, 253, (1896).

[18]) K. Brunner, B. **31**, 612, (1898); G. Plancher, B. **31**, 1488 (1898).

[19]) G. Plancher, Chem. Zeitung, Jahrg. **1898**, Nr. 6, S. 37.

Stehenlassen mit CH_3J erhalten werden konnte, während bei der ersten Methode das Indol vor der Methylierung im Bombenrohr erst noch durch Vakuumdestillation gereinigt werden mußte. Es wäre hier allerdings einzuwenden, daß sich das Phenylhydrazon des Methylisopropylketons auf zwei Arten zum Indolderivat kondensieren kann, nämlich:

1. 

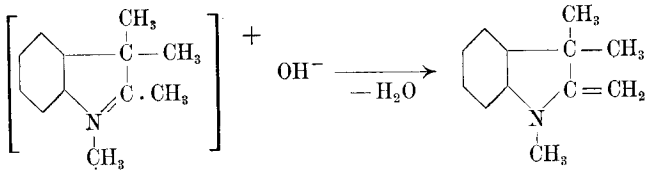
2. 

Plancher [20]) hat jedoch die Beobachtung gemacht, daß auf alle Fälle bei der nachherigen Einwirkung von CH_3J der schwerere Rest stets bestrebt ist, in die 3-Stellung zu wandern und somit das endgültige Methylierungsprodukt ein einheitlicher Körper ist. Ich habe das 2. 3. 3-Trimethyl-Indolenin-Jodmethylat auf beiden Wegen dargestellt und die Identität durch Mischprobe, sowie durch Vergleich der aus den beiden Substanzen entstehenden Farbstoffe ermittelt.

Methylierungsversuche mit dem weniger kostspieligen Dimethylsulfat führten meist nicht zum Ziele. Einzig mit der Dibromindoleninbase ist es mir gelungen, sie in Form eines Methyloperchlorates zu isolieren, das zu o-Esterkondensationen verwendet werden konnte. Die Indoleninbase wurde zu diesem Zwecke mit Dimethylsulfat reagieren gelassen, das Reaktionsprodukt mit Wasser ausgekocht und mit Perchlorsäure das Methyloperchlorat ausgefällt.

Alkalien setzen aus den Jodmethylaten eine Base in Freiheit, die sich an der Luft rötet und schwach alkalisch reagiert. Hantzsch [21]) begründet diese Tatsache mit dem Vorhandensein geringer Mengen völlig dissoziierter Ammoniumbase, die im Gleichgewicht steht mit der durch Wasserabspaltung aus ihr entstandenen sog. Methylenbase:

[20]) G. Plancher, C. **1902**, I. 1322.
[21]) A. Hantzsch, B. **35**, 884, (1902).

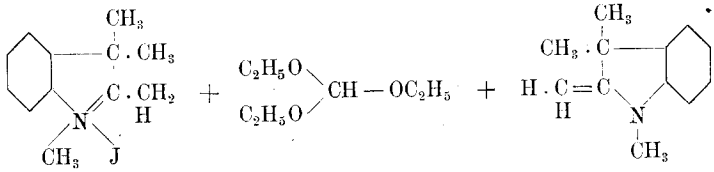


Dieses Gleichgewicht ist nach Decker [22]) das Charakteristikum der in 2-Stellung alkylierten Cycloammoniumbasen; Brunner [23]) hat diese Ansicht bereits früher schon ausgesprochen. Mir scheint sie von Bedeutung zu sein für die Bildung der zu beschreibenden Indoleninfarbstoffe, die am ehesten erklärt werden kann, wenn ein Molekül als Methylenbase, das andere als Cycloammoniumbase reagiert.

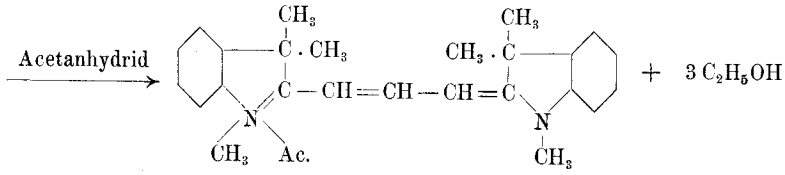
Die wässerige Lösung des Jodmethylates entfärbt Kaliumpermanganat nicht, während die Methylenbase dies momentan tut, was auf das Vorhandensein einer endständigen CH_2-Gruppe hindeutet.

Die Wasserabspaltung wird durch Versuche von Jenisch [24]) erhärtet, der zeigen konnte, daß eine in Orthostellung zum Stickstoff phenylierte Cycloammoniumbase kein Wasser abspaltet, sich daher an der Luft nicht rötet und gegen Kaliumpermanganat beständig ist.

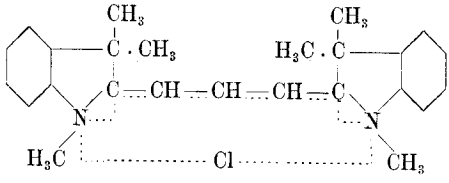
Farbstoffbildung. Das Jodmethylat oder die aus ihm dargestellte Methylenbase wird mit Acetanhydrid und o-Ameisensäure-Äthylester in der Wärme behandelt, das Reaktionsprodukt vorsichtig mit Wasser zersetzt und das relativ schwerlösliche Farbstoffchlorid oder Perchlorat mit konz. HCl resp. 20 prozentiger Perchlorsäure ausgefällt. Die Einzelheiten der Isolierung werden im experimentellen Teil gegeben; dagegen sei hier noch die theoretische Formulierung der Farbstoffbildung angeführt:



[22]) H. Decker, B. **37**, 524 (1904).
[23]) K. Brunner, M. **21**, 160 (1900).
[24]) G. Jenisch, M. **27**, 1224 (1906).



Durch Behandeln mit konz. Salzsäure tritt an die Stelle des Acetatrestes Ac das Anion Cl, und unter Berücksichtigung der König'schen Auffassung, wonach der Säurerest ein gemeinsamer Bestandteil beider Molekülhälften ist, resultiert schließlich folgende endgültige Formulierung für Astrafloxin [25]):



Astrafloxin FF

Zusammenfassend ergibt sich aus dem Vorhergehenden, daß für die Darstellung der Indocyanine, wie die in diesem Kapitel behandelten Farbstoffe auch genannt werden, im wesentlichen zwei Methoden in Frage kommen, nämlich die Isolierung des entsprechenden Indolderivates selbst und nachheriges Methylieren im Bombenrohr oder die Herstellung der Indoleninbase und ihre Behandlung mit Jodmethyl. Die auf die eine oder andere Art erhaltenen Jodmethylate resp. ihre Methylenbasen werden mit o-Ester zum Farbstoff kondensiert.

Zur Darstellung gelangten Indocyanine, welche im Benzolkern in o-, m- und p-Stellung zum Stickstoff verschiedene Substituenten trugen; ferner wurde die Methylgruppe am Stickstoff durch andere Alkylreste ersetzt:

5. 5′-Dimethyl-Astrafloxin
6. 6′-Dimethyl-Astrafloxin
7. 7′-Dimethyl-Astrafloxin
4. 7. 4′ 7′-Tetramethyl-Astrafloxin
4. 5. 7. 4′ 5′ 7′-Hexamethyl-Astrafloxin*
7. 7′-Dichlor-Astrafloxin
5. 5′-Dichlor-Astrafloxin*
6. 6′-Dichlor-7. 7′-Dimethyl-Astrafloxin

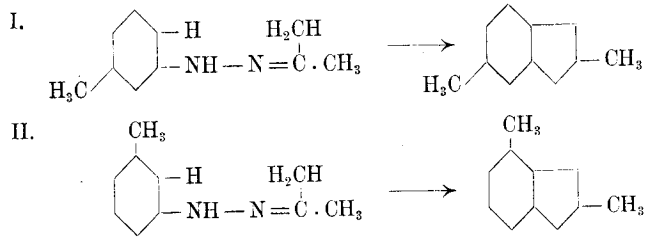
[25]) W. König, B. **57**, 685, (1924).

5.7.5′7′-Tetrabrom-Astrafloxin
5.5′-Dinitro-Astrafloxin*
6.6′-Dinitro-Astrafloxin*
5.5′-Diacetylamido-Astrafloxin (Astraviolett)
6.6′-Diacetylamido-Astrafloxin
N.N′-Diaethyl-Astrafloxin.

Von den mit Sternchen bezeichneten Farbstoffen wurden nur acetanhydrische Lösungen dargestellt und Probefärbungen auf Seide ausgeführt.

Die erhaltenen Farbstoffe zeichnen sich alle durch große Kristallisationsfähigkeit aus; Einzelheiten darüber finden sich im experimentellen Teil.

Was das 6, 6'-Dimethyl-Astrafloxin resp. das zugehörige 2, 6-Dimethylindol anbelangt, ist es noch sehr fraglich, ob wirklich das erwartete Produkt vorliegt, denn nach der Fischer'schen Synthese bleiben ja zwei Möglichkeiten des Ringschlusses offen, nämlich:



Aus stereochemischen Überlegungen und auf Grund bereits bewiesener Analogiefälle ist der Fall I der wahrscheinlichere.[26]) Als Kontrollversuch wurde nach der auf Seite 14 erwähnten Methode von Verley aus p-Xylidin zweifellos das 2, 6-Dimethylindol erhalten, dessen Schmelzpunkt gegenüber demjenigen des nach der Fischer-schen Synthese gewonnenen Produktes um ca. 6 Grad höher war. Ferner ergab die Mischprobe der beiden Pikrate eine erhebliche Depression. Die beiden in Acetanhydrid dargestellten Farbstoffe zeigten auch in der Lage der Absorptionsmaxima einen Unterschied von 3 $\mu\mu$. Diese Tatsachen sprechen eher dafür, daß das nach der Fischer'schen Methode erhaltene Produkt nicht reines 2, 6-Dimethylindol, sondern wahrscheinlich ein Gemisch von 2, 4- und 2, 6-Dimethylindol ist. Ein oxydativer Abbau mit Chromsäure, den ich

[26]) C. Hollins, Synthesis of Nitrogen Ringcompounds, London 1924, Seite 96.

zur Klärung dieser Frage unternommen hatte und der entweder Phtalsäure oder Terephtalsäure ergeben müßte, führte zu keinem Resultat.

Die in den Benzolkern eingeführten Substituenten haben im allgemeinen einen relativ geringen Einfluß auf die Farbe, was auch König schon beobachtet hat; immerhin ist der Einfluß der Parastellung weitaus am bedeutendsten, sie wirkt am stärksten farbvertiefend, was mit den theoretischen Erläuterungen über stark zersplitterte Valenzfelder (Seite 17) in guter Übereinstimmung steht, denn je weiter entfernt die kräftebindende Gruppe ist, umso größer ist die Zahl der freien Valenzen und desto tiefer die Farbe; umgekehrt soll nach einigen Forschern die kräftebindende Wirkung eines in 7-Stellung eingeführten Substituenten sogar einen farbaufhellenden, hypsochromen Effekt hervorrufen gegenüber dem unsubstituierten Produkt. Demgegenüber habe ich bei den Indocyaninen eine geringe, allerdings innerhalb der Fehlergrenze der spektroskopischen Messungen liegende, bathochrome Wirkung der 7-ständigen Substituenten wahrgenommen.

Auch die Art der Substituenten ist von geringen Schwankungen abgesehen, nicht sehr bedeutungsvoll für den Farbton. Eine auffällige Ausnahme bilden dagegen die stickstoffhaltigen Radikale. Neben einer ausgesprochenen Empfindlichkeit gegenüber Alkalien zeigt beispielsweise eine Ausfärbung von 5. 5'-Dinitro-Astrafloxin einen merkwürdigen Stich ins Braune. Dieser Farbton geht bei intensiver Sonnenbestrahlung in deutliches Violett über. Ferner zeichnet sich die acetanhydrische Lösung durch starke Fluorescenz aus, was beim isomeren 6. 6'-Dinitro-Astrafloxin nicht der Fall ist. Hand in Hand mit dieser Tatsache scheint auch der abnorme Unterschied der Absorptionsmaxima zu gehen; das Maximum der Hauptbande des Para-Produktes liegt ca. 30$\mu\mu$ höher als dasjenige seines Isomeren.

Von den isolierten Farbstoffen weist das 5. 5'-Diacetylamido-Astrafloxin die stärkste Farbvertiefung auf. Nach vielen vergeblichen Versuchen konnte es schließlich durch Reduktion des 2. 3. 3-Trimethyl-5-Nitro-Indolenin-Jodmethylates erhalten werden, das seinerseits aus p-Nitrophenylhydrazon des Methylisopropylketons auf bereits geschilderte Weise dargestellt wurde. Die Identität mit dem im Handel befindlichen Astraviolett konnte durch Analyse und Be-

stimmung der Absorptionsmaxima bewiesen werden.

Zum Vergleich der Farbe wurden auch Carbocyanine herangezogen. Das 8. 8'-Dimethylcarbocyanin ist blau gefärbt, woraus hervorgeht, daß der Ersatz einer Dimethyl-Methylengruppe durch die Vinylengruppe, was einer Verlängerung des Chromophors gleichkommt, eine starke bathochrome Wirkung hat. Für die Beurteilung der Farbe ist also auch die Fortsetzung der Methinkette in das durchkonjugierte, zyklische Gebilde zu berücksichtigen.

Wechsel der Substituenten am Stickstoff.

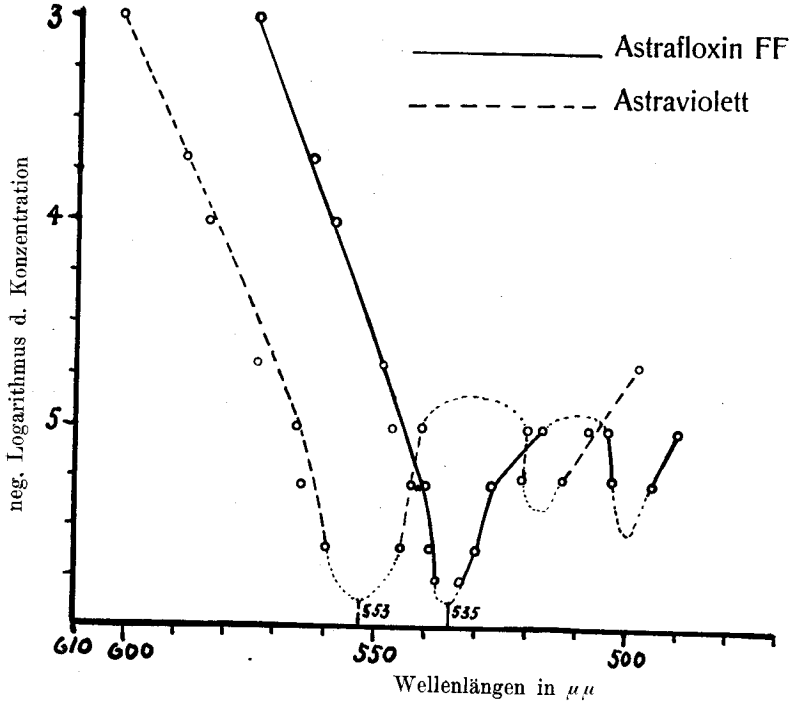
Während die Methylierung eines Indolderivates, besonders, wenn es in der Indoleninform vorliegt, sehr leicht von statten geht, bietet die Einführung höherer Alkylreste am Stickstoff schon größere Schwierigkeiten. Die Bildung des Äthylates vollzieht sich beim längeren Erwärmen der Indoleninbase mit Jodäthyl auf dem Wasserbad. Mit dem Reaktionsprodukt, das sich in schönen Kristallen abscheidet, läßt sich noch leicht eine o-Esterkondensation durchführen. Die Darstellung eines Isopropylates und Isobutylates ist mir aber auch nach mehrstündigem Erhitzen auf 120° nicht gelungen. Dagegen konnte eine Dibrom-Indoleninbase nach längerem Erhitzen mit tertiärem Amylbromid in ein bräunliches, gut kristallisierendes Produkt übergeführt werden, das durch Umkristallisieren aus Wasser in rein weißen Nadeln erhalten wurde. Dieses Amylat gibt jedoch mit o-Ester keinen Farbstoff mehr, was sich dadurch erklären ließe, daß einerseits das schwere Radikal große Valenzbeträge des Stickstoffes absorbiert, was einer Verminderung der Kräftezersplitterung gleichkommt; daß andererseits die starke Verzweigung die Beweglichkeit des ebenfalls am Stickstoff haftenden Anions herabsetzt.

Verhalten der Indocyanine im Sonnenlicht. Die Lichtechtheit wurde an Ausfärbungen auf Seide untersucht, welche schon durch eine Farbstoffkonzentration von 0,1 Prozent sehr intensiv angefärbt wird.

Fast alle Proben zeigten nach 20-stündiger Belichtungsdauer eine weitgehende Verblassung. Eine Sonderstellung nahmen auch hier die beiden Nitroderivate ein. Das 6. 6'-Dinitro-Astrafloxin erwies sich auch nach 40-stündiger Belichtung noch als ziemlich wider-

standsfähig, während das 5. 5'-Dinitro-Astrafloxin wie bereits erwähnt in einen violetten Farbstoff überging.

Spektroskopische Untersuchungen. Die Farbstoffe besitzen ein rhodaminähnliches Spektrum, d. h. es weist einen sehr deutlichen Streifen in der Gegend von 535$\mu\mu$-555$\mu\mu$ auf sowie einen weniger ausgeprägten bei 500$\mu\mu$. Bei einer Konzentration von über 1/100 000 sind beide Streifen zu einem breiten Band



vereinigt, das einen Spektralbereich von ca. 70$\mu\mu$ verdeckt. Bei weiterer Verdünnung werden Haupt- und Nebenstreifen immer schmäler; der letztere verschwindet bei einer Konzentration von 1/400 000, der erstere bei einer solchen von 1/800 000.

König und Becker [27]) arbeiteten mit veränderten Schichtdicken. Anstelle dieser Methode habe ich die Variation der Konzentration benutzt, um die Absorptionsmaxima zu ermitteln, was ohne weiteres erlaubt ist, da bei Verdünnung keine Dissoziation und daher auch

[27]) W. König und G. A. Becker, Journ. pr. Ch. **85**, 353 (1912).

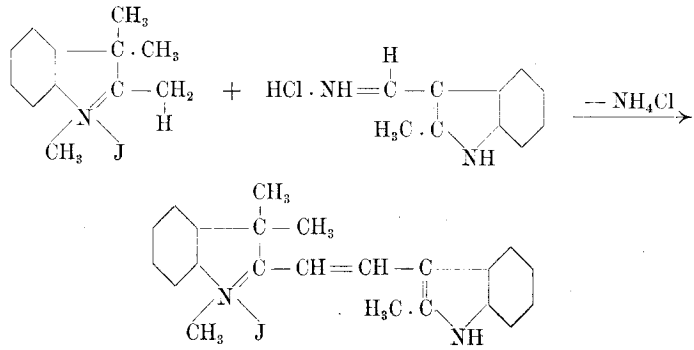
keine Vermehrung der farbigen Moleküle eintritt. Auf diese Weise habe ich für alle Farbstoffe Kurven konstruiert; sämtliche sind analog derjenigen von Astrafloxin FF, die durch nebenstehende Figur festgehalten wird: Auf der Ordinate sind die negativen Logarithmen der Konzentrationen aufgetragen, während sich auf der Abszisse die zugehörigen Wellenlängen in $\mu\mu$ befinden. Alle Kurven besitzen zwei ausgesprochene Minima, die durch Extrapolation oder durch Bildung des Mittelwertes aus der Lage der zugehörigen Streifenränder ermittelt werden können und die für jeden Farbstoff charakteristischen Absorptionsmaxima darstellen.

Zur Beobachtung wurde eine Lösung in Wasser oder Acetanhydrid verwendet. Eine tabellarische Zusammenstellung der abgelesenen Werte findet sich im experimentellen Teil der Arbeit.

Auf die sensibilisatorischen Eigenschaften des Astrafloxins[28]), die es mit den Cyaninen gemein hat und über die bereits eine umfangreiche Literatur besteht, sei hier nur beiläufig aufmerksam gemacht.

4. Indol-Indolenin-Farbstoffe.

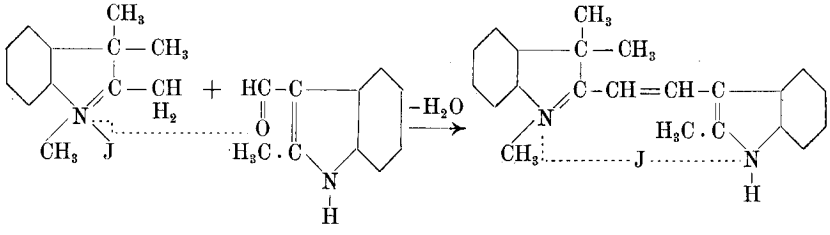
Diese werden erhalten durch Kondensation eines Indolenin-Jodmethylates mit einem Indol-3-Aldehyd, resp. Aldiminchlorhydrat, z. B.



[28]) W. König, B. **57**, 615 (1924).

Bei der Kondensation von 2. 3. 3. 7-Tetramethyl-Indoleninjodmethylat mit 2. 5-Dimethylindol-3-Aldiminchlorhydrat entsteht ein hellorangegefärbter Farbstoff, der Seide direkt anfärbt.

Diese Tatsache steht im Gegensatz zu der von einem früheren Mitarbeiter Königs gemachten Mitteilung, daß eine in 7-Stellung sich befindende CH_3-Gruppe die Farbstoffbildung verhindere. Diese Beobachtung diente als Stütze der Hypothese, daß bei der Kondensation von Jodmethylaten mit Indolaldehyden resp. Aldiminen primär eine Anlagerung des Aldehyds an den Stickstoff des Jodmethylates stattfinde und nachher unter Wasseraustritt Farbstoffbildung eintrete.



Eine solche Anlagerung würde aber nach der Ansicht jenes Forschers durch eine o-ständige CH_3-Gruppe sterisch behindert. Da in obigem Falle doch Farbstoffbildung eintritt, verliert die Hypothese an Wahrscheinlichkeit.

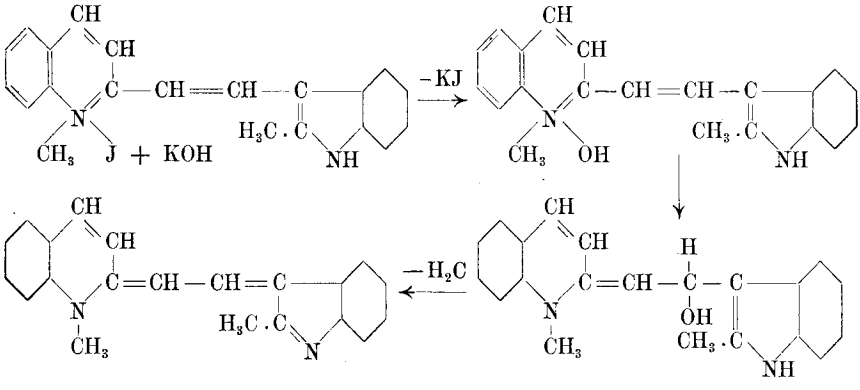
Beim Behandeln des obigen Indol-Indolenin-Farbstoffes mit NaOH tritt keine Farbveränderung auf; auch die spektroskopische Messung ergab mit Alkali keine deutliche Verschiebung des Absorptionsmaximums nach längeren Wellen, während die Behandlung eines entsprechenden Chinolin-Indol-Farbstoffes mit NaOH nach der Vorschrift Königs [29]) einen sofortigen Farbumschlag von Orange in Blauviolett zur Folge hatte, was einer Verschiebung des Absorptionsmaximums um ca. 70$\mu\mu$ nach längeren Wellen entspricht. Jener Indol-Indolenin-Farbstoff scheint also alkaliecht zu sein. Allerdings waren die Absorptionsstreifen außerordentlich undeutlich, die Fehlergrenze daher sehr groß, was aber in Anbetracht der beträchtlichen zu erwartenden Verschiebung eine untergeordnete Rolle spielt.

---

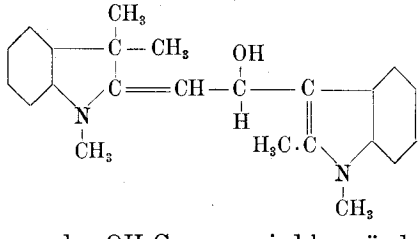
[29]) W. König, Journ. pr. Ch. **85**, 522 (1912).

Aus diesen Gründen scheint mir die Gleichsetzung der Indol-Indolenin-Farbstoffe mit den Chinolin-Indol-Farbstoffen nicht zutreffend in Bezug auf das Verhalten gegen Alkali.

Die Alkaliunbeständigkeit beruht ja auf der Bildung einer farbigen Anhydrobase, für die König folgende Formulierung vorschlägt:

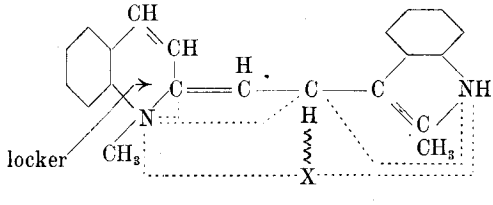


Die Wasserabspaltung wird dadurch bewiesen, daß Farbstoffe der am Stickstoff methylierten Indole keine farbige Anhydrobase liefern, sondern eine farblose Pseudobase von der Form:

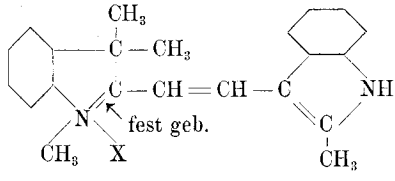


Die Wanderung der OH-Gruppe wird begründet mit der großen Zersplitterung der Valenzfelder des β-ständigen Carboniumatoms im Kauffmann'schen Sinne.

Formulierung für ein Chinaldinderivat:



Diese Zersplitterung der Valenzfelder darf aber nicht ohne weiteres auf die Indolenin-Indol-Farbstoffe übertragen werden, da wir hier anstelle der Vinylengruppe —CH=CH— eine Dimethylmethylengruppe $-\overset{CH_3}{\overset{|}{C}}-CH_3$ besitzen, die gegenüber der Vinylengruppe insgesamt mehr Valenzkräfte nach außen sendet. In Kompensation dazu muß die —N—C— Bindung fester sein, wodurch eine Wanderung der OH-Gruppe erschwert, wenn nicht verunmöglicht wird.



Ein Versuch zeigte, daß der Farbstoff mit Alkali nicht nur keinen sichtbaren Farbumschlag gibt, sondern daß er mit Laugen überhaupt nicht zu reagieren scheint. Eine Analyse des Reaktionsproduktes wies eindeutig auf unverändertes Farbsalz hin.

Zusammenstellung der Ergebnisse.

1. Es wurden zwei Methoden zur Darstellung von Indolenin-Jodmethylaten ausgearbeitet:
   a) Darstellung des entsprechenden Indolderivates und Methylierung im Bombenrohr.
   b) Direkte Darstellung der Indoleninbase aus dem Phenylhydrazon des Methylisopropylketons und nachheriges Stehenlassen mit Jodmethyl.
   Da beide Methoden zum selben Endprodukt führten, war ein neuer Beweis erbracht für die Richtigkeit der von K. Brunner formulierten Alkylierungsvorgänge.
2. Aus Aceton-m-Tolylhydrazon entsteht bei der Fischer'schen Synthese nicht nur das aus sterischen Gründen in erster Linie erwartete 2. 6-Dimethylindol, sondern höchst wahrscheinlich ein Gemisch des letzteren mit 2. 4-Dimethylindol.

3. Verlängerung der Methinkette hat eine beträchtliche bathochrome Wirkung zur Folge; ein Indol-Indolenin-Farbstoff ist hellorange, ein im Benzolkern entsprechend substituierter Indocyanin-Farbstoff dagegen rot.
4. Für die Beurteilung der Farbe ist auch die Fortsetzung der Methinkette in das durchkonjugierte, zyklische Gebilde zu berücksichtigen.
5. Substituenten im Benzolkern haben einen relativ geringen Einfluß auf die Farbe. Unter den berücksichtigten Gruppen bedingt der Acetylamidorest die stärkste Farbvertiefung.
6. Das sog. Astraviolett ist identisch mit 5. 5'-Diacetylamido-Astrafloxin.
7. Die Besetzung der p-Stellung des Benzolkerns durch irgend einen Substituenten ist von überragender Bedeutung für die Farbvertiefung; o- und m-Stellung sind von geringerem Einfluß.
8. Die Indocyanine sind säure- und alkaliecht mit Ausnahme der durch Nitrogruppen substituierten Produkte, welche durch Laugen entfärbt werden.
9. Die Einführung schwererer Substituenten am Stickstoff erschwert oder verhindert sogar die Farbstoffbildung, was besonders an einem Bromamylat konstatiert wurde.
10. Die Indocyanine sind in hohem Maße lichtunecht; eine auffällige Ausnahme bilden wiederum die Nitrokörper, von denen das m-Produkt gegen Sonnenstrahlen ziemlich beständig ist, während der Farbton des p-Nitroderivates ins Violette umschlägt.
11. Das Absorptionsspektrum der Indocyanine ist analog demjenigen der Rhodamine. Die jeweiligen Maxima wurden durch Berechnung der Mittelwerte bei verschiedenen Konzentrationen bestimmt, sowie durch Extrapolation der Kurven.
12. Eine CH_3-Gruppe in o-Stellung zum Stickstoff verhindert die Farbstoffbildung nicht; dies gilt sowohl für Indocyanine wie für Indol-Indolenin-Farbstoffe.
13. Die Indol-Indolenin-Farbstoffe sind im Gegensatz zu den Chinolin-Indol-Farbstoffen alkaliecht. Sie bilden keine Anhydrobase.

Experimenteller Teil.

I. Darstellung und Eigenschaften der Farbstoffe, sowie ihrer Zwischenprodukte.

Schon aus dem Kapitel über Indolsynthesen (S. 9) geht hervor, daß für die Darstellung der Jodmethylate im wesentlichen zwei Wege eingeschlagen wurden. Der erste führte vom entsprechenden Aceton-phenylhydrazon durch die Fischer'sche Synthese zum entsprechenden Indolderivat und durch Methylieren desselben im Bombenrohr zum Jodmethylat (Methode 1). Der zweite ging aus von einem Phenylhydrazon des Methylisopropylketons; durch Kondensation unter Ammoniakaustritt gelangte ich zur Indoleninbase, die sich beim Stehenlassen mit Jodmethyl zum Jodmethylat umsetzen ließ (Methode 2).

Nach diesem Gesichtspunkt ist der vorliegende Abschnitt eingeteilt.

A. Darstellung nach Methode 1.

Anstelle der Zinkchlorid-Schmelze schlägt das D. R. P. 238 138[1]) die Anwendung indifferenter Lösungsmittel vor. Demzufolge habe ich Cumol und außerdem das $ZnCl_2$ in Form einer butylalkoholischen Lösung verwendet.

Die ganze Arbeitsweise ist im folgenden am Beispiel des 2-Methylindols ausführlich beschrieben.

1. 2-Methylindol aus Phenylhydrazin.

a) Acetonphenylhydrazon. 100 gr käufliches Phenylhydrazin wurden mit dem halben Volumen Äther und mit 80 ccm Aceton versetzt, wobei bereits Erwärmung eintrat. Die Hydrazon-

[1]) Friedländer, X, 332 (1911).

bildung war beendet nach 30minütigem Kochen unter Rückfluß. Nachdem das gebildete Wasser mit Natriumsulfat entfernt, Äther und Aceton abdestilliert waren, wurde das Rohhydrazon, das Fehling'sche Lösung nicht mehr reduzierte, durch Vakuumdestillation gereinigt.

b) Indolbildung. 25 gr Hydrazon wurden in 30 ccm Cumol gelöst und innert ca. 30 Min. zu einer Lösung von 40 gr Zinkchlorid in 25 ccm Butylalkohol, die ihrerseits nochmals mit 30 ccm Cumol versetzt wurde, bei 150° (ungefährer Kochpunkt der Lösung) zutropfen gelassen. Das Reaktionsgut wurde noch während 2 Stunden auf dieser Temperatur gehalten (Thermometer in der Flüssigkeit). Hierauf goß man den Kolbeninhalt noch heiß in 100 ccm Wasser und machte mit 25prozentiger NaOH alkalisch. Die stark nach Ammoniak riechende Flüssigkeit wurde mit Äther versetzt, wobei Cumol und Butylalkohol in Lösung gingen. Nach dem Waschen und Trocknen der letzteren wurden der Äther auf dem Wasserbad, Cumol und Butylalkohol im Vakuum unter 15 mm abdestilliert (Kp. 50—60°). Sobald fast alles Cumol weggetrieben war, wurde die Temperatur bis zur eigentlichen Destillationstemperatur des Indols gesteigert und das letztere möglichst rasch destilliert, um eine Zersetzung zu vermeiden. Das Destillat erstarrte sehr bald zu massigen Kristallen, die aus Petroläther umkristallisiert den in der Literatur angegebenen Smp. von 59° aufwiesen.

c) Darstellung des Jodmethylates[2]). 4 gr 2-Methylindol wurden mit 7 gr Methylalkohol, der vorher über BaO aufbewahrt worden war, versetzt, hierauf mit 15 gr Jodmethyl im Bombenrohr während 15 Stunden methyliert. Nach dem Erkalten wurde die ausgeschiedene Kristallmasse abgenutscht, mit einem Gemisch von Alkohol und Äther und zuletzt mit Äther allein gewaschen. Das durch Umkristallisieren aus Wasser gereinigte Produkt zeigte einen Smp. von 253° unter gleichzeitiger Zersetzung.

2. Farbstoff „Astrafloxin".

Das gereinigte Jodmethylat wurde in heißem Wasser gelöst, mit 2n NaOH die freie Base in Form eines weissen Niederschlages gefällt. Dieser wurde in möglichst wenig Äther aufgenommen, die

[2]) G. Plancher, B. **29**, 2476 (1896).

Lösung mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und der Äther abdestilliert. Zum gelb gefärbten, flüssigen Rückstande wurde ungefähr die dreifache Menge an o-Ester und Acetanhydrid gegeben, das Gemisch während 3/4 Stunden auf 60° gehalten, wobei der rote Farbstoff entstand. Nach langsamem Zersetzen mit dem doppelten Volumen H_2O wurde abgekühlt und sehr vorsichtig mit konzentrierter HCl versetzt, wobei das Farbstoffchlorid in schönen dunkelrotvioletten Kristallen ausfiel. Diese wurden abgesaugt und mit Äther gewaschen. Die so gewonnenen Kristalle waren in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich und nach dem Trocknen im Vakuum zersetzten sie sich bei 260°.

3. 2.7-Dimethylindol aus o-Tolylhydrazinchlorhydrat.

40 gr Chlorhydrat wurden mit 10 gr Kaliumcarbonat und 10 gr Natriumacetat vermengt, hierauf mit 200 ccm Äther und 50 ccm Aceton übergossen. Während einer Stunde wurde das Gemisch unter häufigem Umschütteln auf dem Wasserbad erwärmt. Nach nochmaligem Trocknen der hydrazonhaltigen, ätherischen Lösung wurden Äther und Aceton abdestilliert; als Rückstand blieben 37 gr Rohhydrazon, die alsbald erstarrten. Nach der vorhin beschriebenen Methode wurde es weiter auf Indol verarbeitet. Es konnte jedoch nur als gelbes Öl isoliert werden, das keinerlei Kristallisation zeigte, während nach der Methode von Verley, ausgehend von symmetrischem m-Xylidin, 2.7-Dimethylindol erhalten werden konnte, das nach dem Umkristallisieren aus Petroläther einen Smp. von 26° zeigte.

Pikrat. Zu einer ätherischen Lösung von Pikrinsäure wurden einige Tropfen frisch destilliertes Indol gegeben, dabei trat sofort die charakteristische dunkelrote Färbung auf. Nach dem Abdunsten des Äthers wurde der Rückstand einmal aus Benzol umkristallisiert. Das ziemlich reine, dunkelrote Pikrat schmolz bei 154°. Bei weiterem Umkristallisieren zeigte sich mehr und mehr eine hellgelbe Färbung, die vermutlich von einer Zersetzung des Pikrates in seine Komponenten herrührte.

4. 2.3.3.7-Tetramethylindolenin-Jodmethylat.

4 gr des nach der Fischer'schen Synthese erhältlichen 2.7-Dimethylindols wurden mit 7 gr Methylalkohol und 15 gr Jodmethyl

in das zugehörige Jodmethylat übergeführt. Das gereinigte und aus Wasser umkristallisierte Produkt zeigte einen nadeligen Habitus und schmolz bei 255° unter Zersetzung.

Zur Analyse wurde die Substanz im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. Sie ergab folgende Daten:

4,507 mg Subst. gaben 0,204 ccm N_2 (korr.) bei 22° und 721 mm.
N gef. = 4,97%. ber. für $C_{13}H_{18}NJ$ = 4,44%.

Eine zur Kontrolle ausgeführte Methylierung von 10 gr 7-Monomethylindol mit 15 gr Methylalkohol und 50 gr Jodmethyl bei 150° im Bombenrohr während 15 Stunden lieferte 19 gr fast reines Jodmethylat, das nach einmaligem Umkristallisieren aus Wasser in hellgrünen Säulen vom Smp. 256/57° erhalten werden konnte und mit dem obigen Jodmethylat keine Depression des F. P. ergab.

Methyloperchlorat. Eine Probe dieses Jodmethylates wurde in Alkohol gelöst und Perchlorsäure (d = 1,12) zugegeben. Nach längerem Stehen im Eisschrank bildeten sich Kristalle, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser einen Smp. von 238° zeigten.

Für die Analyse wurde die Substanz im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. Sie ergab folgende Daten:

5,132 mg Subst. gaben 0,235 ccm N_2 (korr.) bei 24° und 727 mm.
N gef. = 5,03% ber. für $C_{13}H_{18}N.ClO_4$ = 4,87%.

5. Farbstoff „7.7′-Dimethyl-Astrafloxin".

Nach der auf S. 35 gegebenen Beschreibung wurde aus dem Jodmethylat der Farbstoff hergestellt und isoliert. Für die Analyse mußte er nochmals in sehr wenig Alkohol gelöst und mit konzentrierter HCl ausgefällt werden. Der Niederschlag wurde durch Erhitzen wieder in Lösung gebracht und langsam auskristallisieren gelassen. Die feinen roten Nadeln zeigten bei ca. 180° eine beginnende Zersetzung, die bei 255° vollständig geworden war.

Für die Analyse wurden sie längere Zeit im Vakuum bei 120° über P_2O_5 getrocknet.

Resultat:

3,725 mg Subst. gaben 0,214 ccm N_2 (korr.) bei 23° und 725 mm.
N gef. = 6,32% ber. für $C_{27}H_{33}N_2Cl$ = 6,68%.

6. Farbstoff „5.5′-Dimethyl-Astrafloxin".

In üblicher Weise wurden 40 gr p-Tolylhydrazinchlorhydrat in das entsprechende Hydrazon umgesetzt und hierauf zum Indol weiter verarbeitet. Dasselbe siedet unter 10 mm Druck zwischen 146 und 148° und erstarrt sehr rasch zu einem gelblichen, an der Luft bald braun werdenden Kristallmehl. Die übrigen Eigenschaften stimmen überein mit denjenigen des in der Literatur beschriebenen 2. 5-Dimethylindol; dasselbe gilt für das bereits dargestellte Pikrat.

Jodmethylat. Aus 8 gr 2. 5-Dimethylindol wurde mit 10 gr Methylalkohol und 33 gr Jodmethyl durch Erhitzen auf 120° während 15 Stunden im Bombenrohr das Jodmethylat dargestellt. Das aus Wasser umkristallisierte Produkt schmolz bei 210/11° unter Zersetzung.

Methyloperchlorat. Dieses konnte gewonnen werden durch Versetzen der alkoholischen Lösung des Jodmethylates mit Perchlorsäure, wobei das Perchlorat in weißen Nadeln ausfiel, die nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 227/28° unter Zersetzung schmolzen.

Für die Analyse wurde die Substanz im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. Sie ergab folgendes Resultat:

4,048 mg Subst. gaben 0,186 ccm N_2 (korr.) bei 25,5° und 722 mm.
N gef. = 4,96% ber. für $C_{13}H_{18}N . ClO_4$ = 4,87%.

Farbstoff. Aus dem Jodmethylat wurde er in üblicher Weise dargestellt. Er zeichnet sich durch besonders große Kristallisationsfähigkeit aus. Die wohlausgebildeten Kristalle schmelzen unter Zersetzung bei 261/62°.

7. 6.6′-Dimethyl-Astrafloxin.

Aus 40 gr m-Tolylhydrazinchlorhydrat konnten in üblicher Weise über das Hydrazon 29 gr 2.6-Dimethylindol[3]) erhalten werden. Es destillierte unter 10 mm Druck bei 143° als hellgelbes Öl über, das nach eintägigem Stehen erstarrte. Durch Umkristallisieren aus Petroläther erhielt ich das Indol in wohlausgebildeten Blättchen vom Smp. 80/81°.

---

[3]) W. König, Journ. pr. Chem. **85**, 379 (1912).

Pikrat. Es wurde in ätherisch-alkoholischer Lösung dargestellt und die Flüssigkeit auf einem Uhrglas abdunsten gelassen. Durch Umkristallisieren des Rückstandes aus Benzol erhielt ich das Pikrat in dunkelroten, filzigen Nadeln. Smp. 149/51°.

Für die Analyse wurde das Produkt im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. Resultat:

2,819 mg Subst. gaben 0,371 ccm N_2 (korr.) bei 22° und 725 mm.
N gef. = 14,53% ber. für $C_{16}H_{14}O_7N_4$ = 14,97%.

Jodmethylat. Dieses wurde erhalten durch Methylieren von 10 gr Indol mit den entsprechenden Mengen Methylalkohol und Jodmethyl im Bombenrohr bei 115° während 15 Stunden. Das Reaktionsprodukt wurde wie üblich gereinigt. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Acetanhydrid konnten weiße Kriställchen gewonnen werden, die bei 250/51° unter Zersetzung schmolzen. Die Analyse ergab folgende Werte:

5,247 mg Subst. gaben 0,210 ccm N_2 (korr.) bei 23° und 725 mm.
N gef. = 4,45% ber. für $C_{13}H_{18}NJ$ = 4,44%.

Die Darstellung des Farbstoffchlorids über die Base nach der gewohnten Weise bereitete Schwierigkeiten, da das verwendete Methylat noch verunreinigt war. Mit Alkoholzusatz gelang es aber, die Verunreinigung in Lösung zu bringen und den Farbstoff ziemlich rein darzustellen. Der mit Äther vorsichtig gewaschene Farbstoff wurde im Natronkalkexsiccator getrocknet und ganz von HCl befreit. Da er sich aber schon bei 130° zu zersetzen begann, wurde er nochmals in Alkohol gelöst, mit konz. HCl wieder ausgefällt, durch Erhitzen abermals in Lösung gebracht und durch langsames Abkühlen auskristallisieren gelassen; so gelang es, sehr schöne Kristalle zu erhalten, die bei 252—255° unter Zersetzung schmolzen.

8. 1.2-Dimethylindol zur Untersuchung der Methylierung.

Hydrazonbildung. 50 gr asymmetrisches Methylphenylhydrazinsulfat wurden in 250 ccm heißem Wasser gelöst und zu 300 ccm warmer 2n NaOH gegossen. Nachdem die ausgefallene Base in Äther aufgenommen und die Lösung gewaschen war, wurde der Äther zum Teil abdestilliert und der Rückstand wie üblich mit 50 ccm Aceton zum Hydrazon verarbeitet.

Indolbildung. Das dargestellte Rohhydrazon wurde mit 60 gr Zinkchlorid in 45 ccm Butylalkohol und mit 50 ccm Cumol nach bekanntem Schema kondensiert. Da Methylierungsversuche des entstandenen Rohindols sowohl mit Jodmethyl als auch mit Dimethylsulfat erfolglos waren, wurde es zuerst durch Vakuumdestillation gereinigt, wobei es unter einem Druck von 18 mm zwischen 143 und 150° als hellgelbes Öl überging und in der Vorlage bald erstarrte. Durch Umkristallisieren aus Petroläther konnten weiße, massive Blätter vom Smp. 51° gewonnen werden.

Pikrat. Mit Petroläther gereinigtes Indol wurde in heißem Alkohol gelöst und mit einer kalt gesättigten alkoholischen Pikrinsäurelösung versetzt. Nach eintägigem Stehen trat reichliche Kristallisation ein. Das Pikrat zeigte nach einmaligem Umkristallisieren aus Benzol einen Smp. von 148/49° unter Zersetzung.

Auch das reine Indol schien beim bloßen Stehenlassen mit Dimethylsulfat nicht zu reagieren; erst nach mehrstündigem Erwärmen unter Rückfluß schied sich eine rötliche Kristallmasse ab, die jedoch nach dem üblichen Waschen und Trocknen keine Farbstoffbildung mit o-Ester zeigte.

9. 2-Methyl-5.7-Dibromindol.

Dibrom-Aceton-Phenylhydrazon.[4]) Nach Angabe in der Literatur wurden 100 gr frisch destilliertes Acetonphenylhydrazon mit 500 gr Chloroform gemischt und zu der gut gekühlten Flüssigkeit eine Lösung von 110 gr Brom in 200 gr Chloroform unter Rühren langsam zugegeben. Die Temperatur betrug dabei ca. 0°. Das Gemisch färbte sich bald dunkel, und nach einiger Zeit schied sich das bromwasserstoffsaure Dibromphenylhydrazin ab. Nach 24stündigem Stehen wurde die Kristallmasse filtriert, mit Chloroform gewaschen, abgepreßt und mit Wasser ausgekocht; dabei ging das Salz in Lösung, während dunkles Harz zurückblieb und abfiltriert wurde. Aus der wässerigen Lösung fiel das Bromhydrat beim Abkühlen aus; aus dem nicht abfiltrierten Kristallbrei wurde direkt mit 2n NaOH die Base in Freiheit gesetzt und in nicht zuviel Äther aufgenommen (eine Probe davon reduzierte Fehling'sche Lösung), die ätherische Lösung gewaschen und sofort mit Aceton

[4]) P. Meyer, Ann. **272**, 215 (1892).

in gewohnter Weise zum Hydrazon kondensiert. Die Ausbeute an rohem Dibrom-Aceton-Phenylhydrazon betrug 64 gr.

Indol. 42 gr des Hydrazons wurden auf Indol verarbeitet. Unter einem Druck von 0,5 mm im Hochvakuum ging es zwischen 155 und 175° als hellgelbes Öl über, das bald zu einem oberflächlich rotbraunen Kristallbrei erstarrte. Die Reinigung und die Herstellung des Pikrates verursachten jedoch große Schwierigkeiten.

Jodmethylat. Durch Methylieren von 6 gr des obigen Dibromindols konnte nur sehr wenig Jodmethylat erhalten werden. Eine kleine Probe davon wurde aus Wasser umkristallisiert; die so gewonnenen weißen Nadeln schmolzen unscharf unter Zersetzung zwischen 248 und 253°. Eine weitere Reinigung war wegen Substanzmangel nicht mehr möglich.

Farbstoff. Der noch übrigbleibende Teil des Jodmethylates wurde in Acetanhydrid mit o-Ester zum Farbstoff kondensiert. Das kristallisierte Farbsalz konnte jedoch nicht isoliert werden. Eine Probefärbung auf Seide war bedeutend violettsichtiger als 5. 5'-Dimethyl-Astrafloxin.

10. 2.3.3.4.5.7-Hexamethyl-Indolenin-Jodmethylat.

Durch Diazotieren von Pseudocumidin und nachherige Reduktion mit $SnCl_2$ wurde das zugehörige Hydrazin und daraus in üblicher Weise Hydrazon und Indol dargestellt; es konnte aber auf keinem Wege rein erhalten werden. Einzig die Überführung in das entsprechende Hexamethyl-Indolenin-Jodmethylat gelang mir durch Methylieren bei 130° während 12 Stunden im Bombenrohr. Durch Umkristallisieren des Rohproduktes aus Wasser erhielt ich farblose, feine Kriställchen vom Smp. 305/06°. Für die Analyse wurde die Substanz noch im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. Ergebnis:

4,083 mg Subst. gaben 0,156 ccm N_2 (korr.) bei 22,5° und 725 mm.
N gef. = 4,21% N ber. für $C_{15}H_{22}NJ$ = 4,08%.

11. 7.7'-Dichlor-Astrafloxin.

Indol. Aus 30 gr Aceton-o-Chlor-Phenylhydrazon wurde nach bekanntem Schema das 2-Methyl-7-Chlorindol dargestellt. Durch

Vakuumdestillation konnte ein klares, hellgelbes Öl erhalten werden, das auch bei längerem Stehen im Eisschrank nicht erstarrte.

Pikrat. Ca. 0,5 gr Indol wurden in wenig Benzol gelöst und mit einer kalt gesättigten Lösung von Pikrinsäure in Benzol versetzt, wobei die charakteristische dunkelrote Färbung entstand. Nach eintägigem Stehen schied sich Pikrat neben Pikrinsäure aus.

Zur Isolierung des Pikrates wurde der Niederschlag aus heißem Benzol fraktioniert kristallisiert.

1. Fraktion	Smp. 133°
2. Fraktion	Smp. 132°
3. Fraktion	Smp. 115°

Die beiden ersten Fraktionen zusammen wurden noch einmal aus Benzol umkristallisiert:

1. Fraktion	Smp. 135—135,5°
2. Fraktion	Smp. 135°

Analyse: 3,790 mg Subst. gaben 1,615 mg AgCl.

Cl gef. = 10,54% Cl ber. für $C_9H_8NCl \cdot C_6H_3O_7N_3$ = 9,05%.

Jodmethylat. Eine Methylierung des obigen Indols hatte wenig Erfolg, das reine Jodmethylat konnte nicht isoliert werden, dagegen ließ sich aus dem Rohprodukt eine Methylenbase herstellen, mit der eine Farbstoffkondensation in Acetanhydrid gelang.

B. Darstellung nach Methode 2.

Sie sei im folgenden ausführlich am Beispiel des 2. 3. 3-Trimethyl-Indolenin-Jodmethylates beschrieben.

1. 2. 3. 3-Trimethyl-Indolenin-Jodmethylat.

a) Hydrazonbildung. 65 gr käufliches Phenylhydrazin werden mit 300 ccm eines Rohöls der Holzverkohlungs-Industrie, A. G., Konstanz, das ca. 60 gr Methylisopropylketon enthält, 3 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit ist die Kondensation beendet, Fehling'sche Lösung wird nicht mehr reduziert. Nach Entfernung des gebildeten Wassers mit Natriumsulfat werden noch vorhandener Äther sowie überschüssiges Keton auf dem Wasserbad

abdestilliert, das Keton unter vermindertem Druck; der Rückstand kann direkt weiter verarbeitet werden.

b) Darstellung der Indoleninbase. Das erhaltene Rohhydrazon wird vorsichtig, eventuell unter Kühlung, zu einer Lösung von 165 gr Zinkchlorid in 135 gr absolutem Alkohol gegeben. Das Reaktionsgemisch wird hierauf im H_2-strom auf dem Wasserbad während 16 Stunden erwärmt. Nachher versetzt man den Kolbeninhalt in einem Becherglas zuerst mit ca. 100 ccm Wasser, dann wird die entstandene Indoleninbase mit 20%iger NaOH in Freiheit gesetzt und in Äther aufgenommen (starke Ammoniak-Entwicklung). Nach dem Waschen und Trocknen mit Natriumsulfat werden Äther und Alkohol abdestilliert und die zurückbleibende rohe Indoleninbase direkt weiter verwendet.

c) Darstellung des Jodmethylates. Dieses bildet sich beim Stehenlassen mit der etwas mehr als theoretischen Menge Jodmethyl im gut verschlossenen Gefäß. Das abgeschiedene Jodmethylat wird mit einem Äther-Alkohol-Gemisch und zuletzt mit Äther allein gewaschen. Durch Umkristallisieren aus Wasser kann es als weißes Pulver erhalten werden, das bei 253° unter Zersetzung schmilzt und mit dem nach Methode 1 dargestellten Jodmethylat keine Schmelzpunktsdepression gibt.

d) Farbstoffbildung. Diese vollzieht sich gemäß der auf Seite 35 gegebenen Vorschrift. Das Farbstoffchlorid konnte in wohlausgebildeten Nadeln erhalten werden, die nach dem Trocknen im Vakuum bei 130° einen Zersetzungspunkt von 265/66° zeigten.

Analyse:

3,982 mg Subst. gaben 0,247 ccm N_2 (korr.) bei 20,5° und 721 mm.
N gef. = 6,84% N ber. für $C_{25}H_{29}N_2Cl$ = 7,14%.

2. 2.3.3-Trimethyl-5-Chlor-Indolenin-Jodmethylat.

Aus 50 gr p-Chlorphenylhydrazin-Chlorhydrat wurde zuerst mit 2n NaOH die freie Base isoliert; nach dem Waschen der ätherischen Lösung und dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand mit 75 gr Rohöl durch 2stündiges Erwärmen auf dem Wasserbad zum Hydrazon kondensiert. Dieses konnte mit 35 gr Zinkchlorid in 20 gr Alkohol auf übliche Weise direkt zum Indolenin verarbeitet werden.

Perchlorat. Um das Indolenin als Perchlorat zu isolieren, wurde das erhaltene Rohprodukt in benzolischer Lösung mit Perchlorsäure versetzt und gut geschüttelt. Das Perchlorat fiel dabei sowohl in der wässerigen Schicht als auch in Benzol in Form wohlausgebildeter Kristalle aus. Durch Umkristallisieren aus heißem Wasser konnte ein farbloses Produkt erhalten werden, das bei 191/93° unscharf unter Zersetzung schmolz.

Pikrat: Aus roher Indoleninbase wurde wie üblich in benzolischer Lösung das Pikrat isoliert.

Analyse.

11,528 mg Subst. gaben 4,087 mg AgCl.

Cl gef. = 8,77% Cl ber. für $C_{11}H_{12}NCl . C_6H_3O_7N_3$ = 8,41%.

Jodmethylat. Aus der rohen, wasserfreien Indoleninbase wurde es beim Stehenlassen mit Jodmethyl, rascher noch nach ¼stündigem Erwärmen unter Anwendung eines geringen Überdrucks, erhalten. Nach dem Reinigen und Umkristallisieren aus Wasser zeigte es einen Smp. mit Zersetzung bei 233/34°.

Durch Kondensation mit o-Ester erhielt ich einen Farbstoff, der Seide in deutlich violettem Ton anfärbt.

3. 7.7'-Dichlor-Astrafloxin.

Aus 150 gr o-Chlorphenylhydrazin-Chlorhydrat, die 65 gr kristallisierte Base ergaben, konnten durch die üblichen Operationen und mit den entsprechenden Mengen Keton, $ZnCl_2$, und Alkohol 97 gr rohe Indoleninbase erhalten werden, die sich wie gewohnt durch deutliche Fichtenspanreaktion auszeichnete.

Jodmethylat. Durch mehrmaliges Behandeln der Indoleninbase mit Jodmethyl in dem Sinne, daß ausgefallenes Jodmethylat abgenutscht und die Mutterlauge von neuem zur Kristallisation angesetzt wurde, eventuell mit einem kleinen Zuschuß von frischem CH_3J, konnten schließlich 12 gr ziemlich reines Jodmethylat gewonnen werden, das nach dem Umkristallisieren aus Wasser einen Zersetzungspunkt von 241° aufwies.

Farbstoff. Aus dem Jodmethylat wurde die Methylenbase isoliert, die wie alle entsprechenden Produkte sehr unbeständig ist

und daher sofort in gewohnter Weise zum Farbstoff kondensiert wurde. Seine Isolierung als Chlorid war mit etwelchen Schwierigkeiten verbunden. Nach mehrmaligem Lösen in Alkohol und Ausfällen mit konz. HCl und nachdem der letzte Niederschlag nochmals in der Hitze gelöst worden war, kristallisierte der Farbstoff beim langsamen Abkühlen in wunderbaren, grünschimmernden Blättchen, die sich bei 195° zu zersetzen begannen und bei 233/34° schmolzen.

Analyse.

5,012 mg Subst. gaben 0,272 ccm N_2 (korr.) bei 20,5° und 714,5 mm.
N gef. = 5,93% N ber. für $C_{25}H_{27}N_2Cl_3$ = 6,08%.

13,554 mg Subst. gaben 12,031 mg AgCl.
Cl gef. = 21,96% Cl. ber. = 23,05%.

4. 2.3.3-Trimethyl-6-Nitro-Indolenin-Jodmethylat.

Aus 50 gr m-Nitrophenylhydrazin-Chlorhydrat wurden mit 2n Sodalösung 32 gr Base isoliert. In gewohnter Weise konnte daraus über das m-Nitrophenylhydrazon des Methylispropylketons die entsprechende Indoleninbase erhalten werden.

Perchlorat. Es wurde nach der in Abschnitt B2 beschriebenen Methode dargestellt. Die weißen Nadeln, die ich durch Umkristallisieren des Rohproduktes aus Wasser erhielt, schmolzen bei 246° unter Zersetzung.

Jodmethylat. 20 gr des bei der Darstellung der Indoleninbase erhaltenen Destillationsrückstandes wurden mit 15 gr Jodmethyl reagieren gelassen. In zwei Fraktionen erhielt ich daraus 4 gr Jodmethylat. Die kleine Ausbeute läßt darauf schließen, daß die rohe Indoleninbase von geringem Gehalt war, da die Methylierung eines reinen Produktes beinahe quantitativ verläuft. Aus Wasser umkristallisiertes Jodmethylat schmolz unscharf und unter Zersetzung bei 206/08°.

Farbstoff. In gewohnter Weise wurde das Jodmethylat mit o-Ester kondensiert. Eine Ausfärbung auf Seide erwies sich als ziemlich lichtecht; dagegen ist der Farbstoff sehr alkaliempfindlich, was bereits im theoretischen Teil erwähnt wurde. Die Isolierung als Chlorid gelang mir nicht.

5. 6.6′-Diacetylamido-Astrafloxin.

Reduktion des Nitro-Jodmethylates. 0,4 gr Jodmethylat wurden mit ziemlich konzentrierter Salzsäure versetzt, hierauf granuliertes Zinn zugefügt. Nach einer halbstündigen Wasserstoffentwicklung, die durch gelindes Erwärmen in Gang gehalten wurde, trat eine merkliche Farbaufhellung der vorher braunen Lösung ein. Nach dem Erkalten des Reaktionsgemisches isolierte ich mit 2n NaOH die Methylenbase, die in Äther aufgenommen, gewaschen und getrocknet wurde.

Acetylierung und Farbstoffkondensation. Durch Kochen des Rückstandes, der nach dem Abdestillieren des Äthers zurückblieb, wurde die Aminogruppe acetyliert und gleich darauf die Farbstoffkondensation ausgeführt.

Die Isolierung des kristallisierten Farbsalzes gelang nicht nach den bisherigen Methoden. Nach dem Zersetzen des Acetanhydrids mit dem 1½fachen Volumen Wasser wurde die Lösung mit gesättigter Kochsalzlösung und hierauf mit einigen Tropfen konzentrierter HCl versetzt, bis sich Kochsalz eben auszuscheiden begann, das durch einen Tropfen Wasser wieder in Lösung gebracht wurde. Nach einigen Tagen hatte sich das erwartete Farbsalz in äußerst geringer Menge in kristalliner Form abgeschieden. Die Kristalle zeigten unter dem Mikroskop einen deutlich intermediären Typus. Zu einer Schmelzpunktsbestimmung reichte die Substanzmenge nicht aus.

6. Darstellung von p-Nitroderivaten.

Aus 60 gr p-Nitrophenylhydrazin-Chlorhydrat wurde zuerst mit Soda die Base hergestellt. Die darauffolgende Kondensation mit 200 gr Rohöl ergab 48 gr Hydrazon, das auf übliche Weise mit 100 gr Zinkchlorid in 70 gr absolutem Alkohol zur Indoleninbase verarbeitet wurde.

Perchlorat. Seine Darstellung führte ich im wesentlichen nach der auf Seite 44 oben beschriebenen Methode durch. Da jedoch die Kristalle zur Hauptsache in der benzolischen Schicht steckten, wurden sie abgenutscht und durch Auskochen mit Wasser von den schmierigen Beimengungen befreit. Aus der wässerigen Lösung fiel das Perchlorat in schönen Nadeln aus, die nochmals aus Wasser

umkristallisiert wurden und dann einen scharfen Zersetzungspunkt von 235° zeigten.

Durch Behandeln des Perchlorates mit Soda konnte in Form von gelben Nädelchen, die sich aber bald zersetzten, die am Stickstoff nicht methylierte Methylenbase erhalten werden.

Jodmethylat. Nach 4tägigem Stehen der rohen Indoleninbase mit Jodmethyl schied sich das Methylat in großen Kristallen ab, die nach der üblichen Reinigung und nach dem Umkristallisieren aus Wasser sich bei 215° unter starker Gasentwicklung zersetzten.

Farbstoff. Die Kondensation mit o-Ester führte zu einem rotbraunen Farbstoff, der in Lösung starke Fluoreszenz aufwies, und der auf die Faser gebracht bei intensiver Sonnenbeleuchtung in Violett überging.

7. 5.5′-Diacetylamido-Astrafloxin (Astraviolett).

Durch Reduktion von 1,1 gr 2. 3. 3-Trimethyl-5-Nitroindoleninjodmethylat und nachherige Behandlung des Reduktionsproduktes mit 2n NaOH wurde eine äußerst luftempfindliche Methylenbase erhalten, deren Acetylierung und Kondensation mit o-Ester zu einem tiefvioletten Farbstoff führte, der sich als identisch erwies mit dem im Handel befindlichen Astraviolett.

Die Isolierung des Farbstoffes als Chlorid gelang auch in diesem Fall mit der auf Seite 46 beschriebenen Methode. Das kristallisierte Farbsalz besitzt im Gegensatz zu seinem Isomeren ausgesprochen nadeligen Habitus; sternförmige Zwillinge sind sehr häufig.

Analyse.

2,054 mg Subst. gaben 0,199 ccm N_2 (korr.) bei 20,7° und 726 mm.

N gef. = 10,76% N ber. für $C_{29}H_{35}O_2N_4Cl$ = 11,06%.

8. Bromiertes Astrafloxin.

Aus 75 gr Phenylhydrazin wurden nach der auf Seite 40 angegebenen Weise 65 gr Dibromphenylhydrazin hergestellt. Daraus erhielt ich in zwei Ansätzen mit den üblichen Mengen Rohöl, Zinkchlorid und Alkohol 55 gr rohe Indoleninbase.

Perchlorat. Darstellung wie früher in benzolischer Lösung. Durch Umkristallisieren aus Wasser konnte es in derben Säulen erhalten werden, die bei 215/16° unter Zersetzung schmolzen.

Methylierung mit Jodmethyl. 15 gr Indoleninbase wurden mit 20 gr Jodmethyl versetzt. Nach längerem Stehen und mehrmaligem Abnutschen des jeweils gebildeten Jodmethylates konnten schließlich 9,5 gr ziemlich reines Produkt erhalten werden. Der Zersetzungspunkt des aus Wasser umkristallisierten Jodmethylates lag bei 231/32°.

Methylierung mit Dimethylsulfat. 15 gr Indoleninbase wurden mit 10 gr Dimethylsulfat versetzt und kurze Zeit erwärmt, wobei eine ziemlich heftige Reaktion eintrat. Durch mehrmaliges Auskochen mit Wasser konnte eine wässerige Lösung erhalten werden, aus der mit Perchlorsäure leicht das Methyloperchlorat isoliert werden konnte.

Farbstoffbildung. Sowohl aus dem Jodmethylat wie auch aus dem Methyloperchlorat wurde durch die o-Ester-Kondensation der nämliche Farbstoff erhalten. Schon das bei der Farbstoffbildung vorliegende Acetat erwies sich als relativ schwer löslich in Wasser, weshalb es schon bei der Zersetzung des Acetanhydrids ausfiel.

Die Herstellung des Chlorides vollzog sich in gewohnter Weise. Es konnte in schönen Kristallen erhalten werden, die sich bei 284/86° zersetzten.

C. Substituentenwechsel am Stickstoff.

1. Jodaethylat.

20 gr rohe Indoleninbase, die durch Kondensation von Phenylhydrazin mit Methylisopropylketon erhalten wurden, ergaben nach 3stündigem Erwärmen mit 25 gr Jodäthyl auf dem Wasserbad 6 gr Jodäthylat in Form großer, blättriger Kristalle. Eine o-Ester-Kondensation führte zu einem rotvioletten Farbstoff von der Nüance des Astrafloxins. Das auf gewohnte Weise isolierte Chlorid zeigte einen Zersetzungspunkt von 260/61°.

2. Bromamylat.

5 gr Dibromindoleninbase wurden mit 4 gr tertiärem Amylbromid längere Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Nach darauffolgendem 1tägigem Stehen schieden sich gut ausgebildete Kristalle ab, die wie üblich mit Alkohol und Äther gereinigt und zuletzt aus Wasser fraktioniert kristallisiert wurden.

1. Fraktion Zersetzungspunkt 242/43°
2. Fraktion Zersetzungspunkt 245°

Keine der beiden Fraktionen zeigte Farbstoffbildung.

Analyse.

10,699 mg Subst. gaben 12,557 gr AgBr.

Br gef. = 49,95% Br ber. für $C_{11}H_{11}NBr_2 \cdot C_5H_{11}Br$ = 51,3%.

D. Indol-3-Aldimine und ihre Kondensation zu Indol-Indolenin-Farbstoffen.

1. 2.5-Dimethylindol-3-Aldiminchlorhydrat.[5])

Die Hauptsache für das Gelingen der Aldimindarstellung ist die Verwendung absolut wasserfreier Blausäure.

a) Darstellung der wasserfreien Blausäure.[6])

Nach Vorschrift wurde diese aus Natriumcyanid und konzentrierter H_2SO_4 hergestellt. Dabei wurden die Reaktionskomponenten zusammen in einen kleinen Trichter laufengelassen, der mittels eines Drahtes im Innern eines großen Rundkolbens befestigt war. So konnte ein regelmäßiger Strom von Blausäure erzielt werden. In zugeschmolzenen Ampullen ist die Blausäure, sofern sie wirklich wasserfrei ist, sehr lange Zeit haltbar.

b) Aldiminchlorhydrat. Der Salzsäurestrom wird vom Kipp durch eine als Sicherheitsflasche geschaltete leere Waschflasche, hierauf durch konzentrierte Schwefelsäure, über Chlorcalcium in das mit einem paraffinierten Korkstopfen gut verschlossene und mit Eis gekühlte Reaktionsgefäß geleitet, das seinerseits wieder durch ein Chlorcalciumrohr vom Abzug getrennt ist. So ist es möglich, einen genügend trockenen und doch raschen Salzsäurestrom durch die Apparatur zu schicken.

5 gr 2.5-Dimethylindol wurden im Reaktionsgefäß, einem weiten Reagensglas mit Ansatz, in 10 ccm absolutem Äther gelöst und 8 ccm nach a) dargestellte wasserfreie Blausäure zugegeben. Durch das Reaktionsgemisch wurde während 3/4 Stunden ein rascher Strom von trockenem Salzsäuregas geleitet, wobei sich die anfänglich helle Lösung dunkelbraun färbte unter Abscheidung eines

[5]) R. Seka, B. **56**, 2059—2060 (1923).

[6]) K. Ziegler, B. **54**, 110 (1921).

gelben, körnigen Niederschlages. Dieser wurde sofort nach Unterbrechung des Salzsäurestromes auf einer Nutsche mit absolutem Äther vollständig von anhaftender HCl befreit. Schon kleine Spuren von Säure im Reaktionsprodukt bewirken eine baldige Zersetzung des Aldiminchlorhydrates an der feuchten Luft. Daher ist rasches Arbeiten erforderlich. Nach dem Waschen mit Äther und etwas absolutem Alkohol wurde der Niederschlag zwischen Tonplatten im Natronkalkexsikkator getrocknet. So konnten ca. 4,5 gr eines gelbgrünen, nur wenig zersetzten Produktes gewonnen werden.

2. 2.5-Dimethylindol-3-Aldehyd.

Nach obiger Beschreibung wurden nochmals 7 gr 2.5-Dimethylindol zum Aldiminchlorhydrat verarbeitet, dieses in wenig Wasser gelöst, von geringen harzigen Verunreinigungen abfiltriert und auf dem Wasserbad zum Aldehyd verseift; dabei färbte sich die Lösung intensiv dunkelrotbraun und nach einiger Zeit fiel der gebildete Aldehyd in gut entwickelten, dunkeln oberflächlich grün schimmernden Blättchen aus.

Reinigung: Eine kleine Portion dieser Kristallblättchen wurde unter Zusatz von etwas Tierkohle aus einer Mischung von 1 Teil Alkohol und 5 Teilen Wasser umkristallisiert. Unter ziemlich großen Verlusten erhielt ich so hellbraune Kristalle, die sich bei 185° zersetzten.

3. 2.7-Dimethylindol-3-Aldehyd.

7,5 gr 2.7-Dimethylindol wurden durch Lösen in 15 ccm absolutem Äther und Zugabe von 12 ccm wasserfreier Blausäure in üblicher Weise zum Aldiminchlorhydrat verarbeitet. Dieses konnte jedoch nicht isoliert werden infolge starker Harzbildung und wurde daher sofort in den Aldehyd übergeführt. Die wässerige Lösung des Aldimins wurde filtriert und durch 10stündiges Erwärmen in einem Wasserbad von 40—50° verseift. Der Aldehyd fiel dabei in dunklen Kristallen aus, die aus einer ätherisch-alkoholischen Lösung unter Zusatz von Tierkohle umkristallisiert wurden. So konnte ein hellbraunes Kristallmehl erhalten werden. Die feinblättrigen Kristalle schmolzen bei 241° unter Zersetzung.

4. 2.6-Dimethylindol-3-Aldiminchlorhydrat.

Aus 3,5 gr 2.6-Dimethylindol erhielt ich nach der eben beschriebenen Methode 2,7 gr Aldiminchlorhydrat in Form eines an der Luft beständigen, grauweißen Pulvers.

Aldehyd. 0,5 gr des Aldimins wurden in wenig 50-prozentigem Alkohol gelöst und während 10 Stunden auf 40° erwärmt. Nach einiger Zeit schon kristallisierte der Aldehyd körnig aus. Er zeigte einen Smp. von 157/59° unter Zersetzung.

Der Aldehyd ist in Alkohol leicht, in Wasser sowie in Äther dagegen fast unlöslich.

5. Farbstoff aus 2.3.3.7-Indolenin-Jodmethylat und 2.5-Dimethylindol-3-Aldiminchlorhydrat.

Aus 5 gr Jodmethylat wurde wie üblich mit NaOH die freie Base hergestellt (Ausbeute ca. 2,7 gr). Diese löste ich in 20 ccm absolutem Alkohol, fügte noch 3 ccm Eisessig und 1,5 ccm Acetanhydrid zu. Dieses Flüssigkeitsgemisch wurde mit 3 gr Aldiminchlorhydrat versetzt und das Ganze während einer Stunde auf 50—60° erwärmt. Dabei bildete sich eine orangerote Farbstofflösung. Nach dem Erkalten wurden ihr zuerst etwa 5 ccm verdünnte Salzsäure und nachher ca. 10 ccm konzentrierte HCl vorsichtig zugefügt. Dabei fiel das Farbstoffchlorid als feinkristallisierter Niederschlag aus, der auch nach dem Waschen mit Äther noch etwas verunreinigt war.

Reinigung: Eine kleine Probe des obigen Rohfarbstoffes wurde in wenig Alkohol in der Hitze gelöst und während zwei Tagen auskristallisieren gelassen; so wurden schöne braune Nadeln gewonnen, die unter Zersetzung bei 245° schmolzen.

Für die Analyse wurde die Substanz wie üblich im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. Sie ergab folgenden Stickstoffgehalt:

a) 4,642 mg Subst. gaben 0,291 ccm N_2 (korr.) bei 21° und 716 mm.
N gef. = 6,86% N ber. für $C_{24}H_{27}N_2Cl$ = 7,39%.

b) 4,994 mg Subst. gaben 0,315 ccm N_2 (korr.) bei 23° und 725 mm.
N gef. = 6,93%.

Eine Ausfärbung auf Seide erwies sich als alkaliecht im Gegensatz zu den Chinolin-Indolfarbstoffen.

6. Untersuchung über die Bildung einer Farbbase.

1. Versuch: Eine Probe des Farbsalzes wurde in Aceton aufgeschlemmt und mit Natronlauge geschüttelt; dabei trat keine Farbveränderung auf.

2. Versuch: Eine Probe des Farbstoffchlorides wurde in möglichst wenig Aceton gelöst, mit 2n NaOH versetzt und ausgeäthert. Aus der ätherischen Lösung konnte lediglich ein Rohprodukt erhalten werden, das bei 150° zu schmelzen begann, aber nicht weiter zu reinigen war.

3. Versuch: Ca. 0,1 gr des Farbsalzes wurden in möglichst wenig Aceton gelöst, der Lösung $^n/_{10}$ NaOH zugefügt, bis die Flüssigkeit deutlich alkalisch reagierte; hierauf wurde sie mit viel Wasser verdünnt, bis ein flockig-voluminöser, brauner Niederschlag ausfiel. Dieser wurde einmal aufgekocht, um das Filtrieren zu erleichtern. Nach dem Abnutschen und Umkristallisieren aus Methylalkohol konnten kleine, braunrote Kristalle erhalten werden, die sich ungefähr bei 190° zersetzten.

Für die Analyse wurden sie im Vakuum über P_2O_5 getrocknet. Sie ergab folgende Werte an C und H:
3,534 mg Subst. gaben 2,23 mg H_2O und 9,89 mg CO_2.

C gef. = 76,34% H gef. = 7,06%.

C	berechnet	für	Farbstoffchlorid	$C_{24}H_{27}N_2Cl$	=	76,05 %
H	„	„	„		=	7,18 %
C	„	„	Pseudobase	$C_{24}H_{28}ON_2$	=	80,00 %
H	„	„	„		=	7,78 %
C	„	„	Anhydrobase	$C_{24}H_{26}N_2$	=	84,21 %
H	„	„	„		=	7,61 %

Aus obigen Werten ist zu schließen, daß der vorliegende Körper wahrscheinlich noch das unveränderte Farbsalz war.

II. Ausfärbungen auf Seide.

Je 0,675 mg Farbstoff wurden in 100 ccm Wasser unter Zusatz von etwas Glaubersalz und Weinstein gelöst; nach langsamem

Erwärmen der Lösung auf 60° wurde mit dem 0,675 gr schweren Seidenstreifen in die Flüssigkeit eingegangen und hierauf langsam zum Kochen erhitzt. Nach ¾stündigem Sieden war die Lösung meist fast farblos geworden, worauf die Ware herausgenommen, gewaschen und getrocknet wurde.

Diese 0,1%igen Ausfärbungen konnten auch zu Lichtechtheitsversuchen verwendet werden.

III. Spektroskopische Messungen.

Bei den Indocyaninen konnte sehr leicht die Lage von Haupt- und Nebenstreifen bestimmt werden, während bei Indol-Indolenin-Farbstoffen sowie den Chinolin-Indol-Farbstoffen nur die Ränder eines Streifens bestimmt werden konnten.

Um miteinander vergleichbare Resultate zu erhalten, ist es wichtig, daß die Messungen stets von derselben Person ausgeführt werden, um individuelle Fehler auszuschalten, wie sie bei der angewandten Formanek'schen Methode immer vorkommen, da mit dem menschlichen Auge beobachtet wird. Ferner habe ich mich stets an eine bestimmte Norm gehalten, indem ich zuerst von links her rasch auf den Rand einstellte, bevor das Auge durch die hellen Spektralbereiche beeinflußt werden konnte und nachher durch Einstellen von rechts eine zweite, unabhängige Bestimmung machte. In der nachfolgenden Tabelle sind jeweils die Mittelwerte aus je zwei Randablesungen aufgeführt.

Die Indocyanine gelangten in wässeriger Lösung zur Messung oder in Acetanhydrid, wenn die kristallisierten Farbstoffe nicht vorhanden waren. Die wässerigen Lösungen des dargestellten Indol-Indolenin-Farbstoffes sowie der zum Vergleich herangezogenen Chinolin-Indol-Farbstoffe konnten meist nicht verwendet werden, da die Absorptionsbanden sehr unscharf waren; dagegen führte eine alkoholische Lösung eher zum Ziel.

Zur Beobachtung der Absorptionsspektren wurde das Zeiß'sche Gitterspektroskop verwendet. Die Farbstofflösungen, die sich in Reagensgläsern befanden, wurden von vorne durch eine starke

Lichtquelle beleuchtet. Nachdem die Lichtstrahlen die zu untersuchende Lösung passiert hatten, wurden sie durch eine kleine Linse auf den Spalt konzentriert, dessen Öffnung gewöhnlich 0,05 mm betrug. Die Messungen gestalteten sich derart, daß durch Verschieben des Fernrohrs mit der Mikrometerschraube das Fadenkreuz leicht auf den Rand des Absorptionsstreifens eingestellt und auf einer Skala die zugehörigen Wellenlängen abgelesen werden konnten.

Den Verlauf der Streifenbegrenzung in Abhängigkeit von der Schichtdicke festzustellen, war an diesem Apparat nicht möglich; dafür gelangte derselbe Farbstoff jeweils in verschiedenen Konzentrationen zur Messung.

In der nachfolgenden Tabelle sind in der ersten Kolonne die negativen Logarithmen der Konzentration, in den übrigen Kolonnen die zugehörige Lage der Absorptionsstreifen in $\mu\mu$ angeführt. Das Mittel aus zwei entsprechenden Ablesungen ergibt die Lage des Absorptionsmaximums.

Tabellarische Zusammenstellung der spektroskopischen Messungen.

neg. log. K	Astrafloxin FF				7.7'-Dimethyl-Astrafloxin				7.7'-Dichlor-Astrafloxin			
3,000	575				587				584			
3,690	564				569				570			
4,000	559				565				565			
4,690	549			474	557			467	555			486
5,000	547	517	504	490	550	525	508	492	548	523	505	497
5,301	540	527	503	495	547	529	509	499	543	532	506	497
5,602	539	530	—	—	544	532	507	500	543	534	506	498
5,778	538	533	—	—	542	533	—	—	542	536	—	—
	M. = **535**		M. = 499		M. = **537,5**		M. = 504		M. = **539**		M. = 502	

neg. log. K	N.N'-Diaethyl-Astrafloxin				5.5'-Dimethyl-Astrafloxin				5.7.5'7'-Tetrabrom-Astrafloxin			
3,000	577				592				—			
3,690	566				577				575			
4,000	561				572				571			
4,690	552			484	561			487	562			492
5,000	547	520	503	488	555	530	514	498	554	530	512	499
5,301	544	528	503	495	551	538	513	502	550	538	511	504
5,602	540	533	505	495	549	540	509	505	550	538	509	503
5,778	539	532	—	—	547	541	—	—	550	540	—	—
	M. = **535,5**		M. = 500		M. = **544**		M. = 507		M. = **545**		M. = 506	

neg. log. K	6.6′-Dimethyl-Astrafloxin				6.6′-Dimethyl-7.7′-Dichlor-Astrafloxin				5.5′-Diacetyl-amido-Astrafloxin „Astraviolett“			
3,000	585				573				602			
3,690	570				560				589			
4,000	566				559				584			
4,690	554			485	546	534	507	500	574			498
5,000	551	525	504	491	544	536	507	502	566	541	520	508
5,301	546	531	506	496	544	537	—	—	565	543	521	513
5,602	546	533	505	498	—	—	—	—	560	545	—	—
5,778	541	535	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	M. = **538**		M. = 502		M. = **540,5**		M. = 505		M. = **553**		M. = 517	

neg. log. K	4.7.4′7′-Tetra-methyl-Astrafloxin				6.6′-Diacetyl-amido-Astrafloxin			
3,000	581				586			
3,690	567				572			
4,000	563				566			
4,690	557			487	559			
5,000	554	534	510	495	551	537	502	490
5,301	549	534	509	499	542	525	501	492
5,602	546	534	—	—	537	526	—	—
	M. = **541**		M. = 504		M. = **532**		M. = 497	

neg. log. K	Farbst. aus 2.3.3.7-Tetramethyl-Indolenin-Jodmethylat und 2.5-Dimethylindol-Aldimin-Chlorhydrat. (Lösungsmittel Alkohol)		Farbst. aus Chinaldiniummethylo-Perchlorat und 2-Methyl-indol-3-Aldiminchlorhydrat. (Lösungsmittel Alkohol)	
3,000	538		534	
3,690	531		521	
4,000	526		513	
4,690	514		509	480
5,000	509	490	501	485
5,301	505	491	M. = 493	
5,602	503	492		
	M. = 498			

neg. log. K	Farbst aus Chinaldiniummethylo-perchlorat und 2.5-Dimethylindol-3-Aldiminchlorhydrat. (Lösungsmittel Alkohol)		4.5.7.4′5′7′-Hexamethyl-Astrafloxin*			
3,000	539		—			
3,690	527		—			
4,000	521		—			
4,690	509	486	581			501
5,000	507	495	574			506
5,301	M. = 501		568	545	525	511
5,602			561	550	521	514
5,775			561	552	—	—
			M. = **556**		M. = 517	

5.5′-Dinitro-Astrafloxin*				5.5′-Dichlor-Astrafloxin*				6.6′-Dinitro-Astrafloxin*			
578			505	561			489	552			
575	540	525	516	558	530	515	502	546			485
573	552	528	522	556	540	515	505	543	520	501	490
567	557	—	—	553	542	—	—	541	526	500	492
563	558	—	—	552	543	—	—	537	528	—	—
M. = **561**		M. = 523		M. = **548**		M. = 510		M. = **532**		M. = 496	

K = Konzentration.
M. = Absorptionsmaximum.

Die fettgedruckten Zahlen gelten für das Maximum der Hauptbande.

Die mit Sternchen bezeichneten Farbstoffe wurden nicht als Chloride isoliert und deshalb direkt in Acetanhydrid gemessen. Die Konzentration dieser Farbstofflösungen ist nicht genau bekannt.

Die vorliegende Arbeit wurde im Laboratorium für allgemeine und analytische Chemie an der Eidg. Techn. Hochschule in Zürich ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. R. Kuhn, für seine wertvollen Anregungen meinen besten Dank auszusprechen.

Lebens- und Bildungsgang.

Am 24. November 1904 wurde ich in St. Gallen O geboren. Nach Absolvierung der Primarschule besuchte ich während 7 Jahren das Realgymnasium meines Heimatkantons. Den Abschluß der Ausbildung auf der Mittelschule bildete die Ablegung der Maturitätsprüfung im Frühjahr 1924. Nach einem Unterbruch von 6 Monaten, die mit Privatstunden in darstellender Geometrie ausgefüllt waren, setzte ich meine Studien an der Abteilung für Fachlehrer in Naturwissenschaften an der Eidg. Techn. Hochschule fort, wo ich im Herbst 1928 das Diplom erwarb. Vom 1. Dez. 1928 bis 30. Sept. 1929 war ich als Vorlesungsassistent für allg. anorganische und organische Chemie bei Herrn Prof. Dr. R. Kuhn angestellt. In dieser Zeit ist zur Hauptsache die vorliegende Arbeit entstanden. Seit Anfang November 1929 bin ich interimsweise bei Herrn Prof. Dr. G. Wiegner als Unterrichts- und Vorlesungsassistent tätig.

Zürich, den 25. Januar 1930.

Heinrich Walder.