

Triindylmethanfarbstoffe.

II. Mitteilung

Von

Alexander Ellinger und Claude Flamand.

Aus dem Universitätslaboratorium für medizinische Chemie und experimentelle
Pharmakologie zu Königsberg i. Pr.)

(Der Redaktion zugegangen am 28. Dezember 1910.)

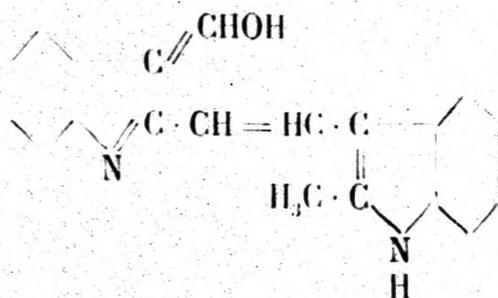
Im Band LXII dieser Zeitschrift¹⁾ haben wir den ersten und einfachsten Repräsentanten einer neuen Farbstoffklasse beschrieben, die sich vom Triindylmethan ableitet. Wir glauben, daß das Studium von Farbstoffen dieser Klasse der Erforschung der tierischen und pflanzlichen Farbstoffe förderlich sein kann, weil im Tier- und Pflanzenkörper die Möglichkeit der Entstehung der Substanzen gegeben ist, aus welchen die Farbstoffe sich im Reagenzglas bilden, obwohl unsere bisherigen Bemühungen, im Tierkörper entstehende Farbstoffe als Triindylmethanabkömmlinge zu charakterisieren, wegen der großen experimentellen Schwierigkeiten noch zu keinem entscheidenden Resultat geführt haben. Diese Bemühungen werden im hiesigen Laboratorium fortgesetzt, und wir beschränken uns in dieser Mitteilung darauf, den in der ersten Arbeit bereits erwähnten Farbstoff aus α -Methyl-Indolaldehyd zu beschreiben und seine Zugehörigkeit zur Gruppe der Triindylmethanfarbstoffe sicher zu stellen.

Die Farbstoffbildung aus dem Methylindolaldehyd erfordert schon deshalb eine besondere Untersuchung, weil hier die Möglichkeit vorliegt, daß die Aldehydgruppe mit dem Methyl eines zweiten Moleküls eine Kondensation eingehe. Eine solche Anschauung hat auch bereits Walter König²⁾ in einem Vor-

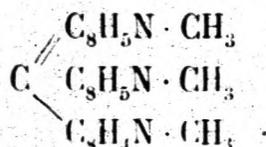
¹⁾ A. Ellinger und Cl. Flamand, Eine neue Farbstoffklasse von biochemischer Bedeutung: Triindylmethanfarbstoffe. Diese Zeitschrift, Bd. LXII, S. 276, 1909.

²⁾ Zeitschrift für angewandte Chemie, Bd. XXII, S. 1967, 1909.

trag auf der vorjährigen Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker ausgesprochen. Er schreibt, wie aus dem bisher allein vorliegenden kurzen Referat hervorgeht, dem Farbstoff die folgende Konstitution zu:

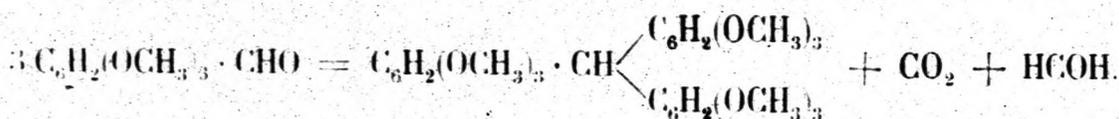


Königs Annahme scheint uns durch die im folgenden wiedergegebenen Analysenzahlen, die Molekulargewichtsbestimmung und die Abspaltung von Ameisensäure bei der Bildung des Farbstoffs aus dem Aldehyd widerlegt. Auch die glatte Synthese des Farbstoffs aus Ameisensäure und Methylindol spricht für die Kondensation zum Triindylmethanfarbstoff, dessen Base nach den Ausführungen in der vorigen Abhandlung die Formel



zukommt.

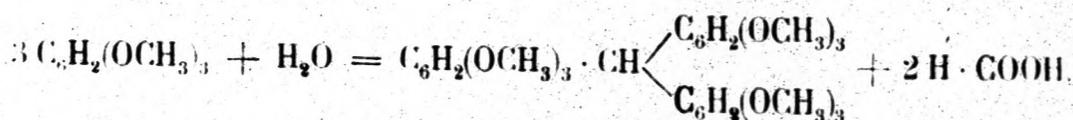
Es verdient bemerkt zu werden, daß vor kurzem eine analoge Reaktion wie beim Indol- und Methylindol-Aldehyd auch beim Asarylaldehyd, dem 2-, 4-, 5-Trimethoxy-Benzaldehyd, beobachtet worden ist. Fabinyi und Szeki¹⁾ fanden, daß dieser Aldehyd beim Erhitzen mit Salzsäure Nonamethoxy-Triphenylmethan liefert, und drücken die Reaktion durch die Gleichung aus:



Nach Analogie mit der Bildung des Triindylmethanfarbstoffs aus dem Indolaldehyd, die den Autoren offenbar unbekannt geblieben ist, wird man wohl eher annehmen dürfen, daß unter Wasseraufnahme Ameisensäure abgespalten wird und

¹⁾ R. Fabinyi und T. Szeki, Über eine leichte Umwandlung des Asarylaldehyds in ein Triphenylmethanderivat. Ber. der Deutsch. chem. Ges., Bd. XLIII, S. 2676 (1910).

die Kohlensäure, die bei der Reaktion nachweisbar war, erst sekundär entstand, also:



Es wäre von Interesse, festzustellen, ob auch bei dieser Reaktion Ameisensäure entsteht.

Darstellung des Farbstoffs aus α -Methyl-Indolaldehyd.

1 g des Aldehyds wird mit 150 ccm 4—5%iger Schwefelsäure am Rückflußkühler 8—10 Minuten gekocht. Die Flüssigkeit wird alsbald tiefrot, und nach schneller Filtration durch einen Heißwassertrichter krystallisiert das schwefelsaure Salz des Farbstoffs in langen, rotvioletten Nadeln aus, die stets mit geringen Mengen amorpher Substanz verunreinigt sind. Nimmt man das Kochen am absteigenden Kühler vor, so läßt sich im Destillat ebenso wie beim Kochen des Indolaldehyds mit Säuren Ameisensäure nachweisen.

Weniger verunreinigt erhält man die Krystalle, wenn man 1 g Aldehyd zunächst in 30—40 ccm 95%igen Alkohols löst, mit 20 ccm 20%iger Schwefelsäure 8—10 Min. kocht, dann 50—60 ccm Wasser zusetzt, bis die entstehende rotgelbe Trübung sich nicht sofort löst, und weiter 8—10 Min. bis zur völligen Lösung kocht. Falls die Lösung schwer erfolgt, kann man noch 10—20 ccm Alkohol zusetzen. Man filtriert heiß und erhält wohlausgebildete Krystallnadeln, die, da ein geeignetes Lösungsmittel zum Umkrystallisieren sich nicht fand, aus Eisessiglösung — das Salz löst sich in Eisessig in der Kälte reichlich — mit Wasser wiederholt umgefällt und mit Äther gewaschen wurden. Die Krystalle beginnen bei 175° zu sintern und sind bei 212° unter Hinterlassung eines schwarzen Skeletts geschmolzen.

Obwohl die Substanz unter dem Mikroskop vollkommen einheitlich aussieht, zeigten doch die Analysen, daß wahrscheinlich ein Gemenge zweier schwefelsauren Salze vorlag. Von den zahlreichen Schwefelsäurebestimmungen, die vorgenommen wurden, stimmten einige auf die Formel $(\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{N}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{SO}_4$ (gefunden: 27,11% H_2SO_4 , berechnet: 26,8%), andere auf die

Formel $(C_{28}H_{23}N_3)_2 \cdot H_2SO_4$ (gefunden: 11,1%, berechnet: 10,9%), die meisten Analysen aber ergaben für Schwefelsäure, Stickstoff, Kohlenstoff und Wasserstoff Werte, die zwischen den für die obigen Formeln berechneten lagen.

Auch beim Erhitzen mit Salzsäure entsteht ein in langen Nadeln krystallisierendes Salz.

Darstellung der Farbbase.

Mit besserem Erfolg als bei dem Farbstoff aus Indolaldehyd wurde aus dem beschriebenen schwefelsauren Salz die Farbbase rein gewonnen und analysiert. Das schwefelsaure Salz wurde in möglichst wenig Eisessig gelöst und unter Umrühren in ein Gemenge von gleichen Teilen 95%igen Alkohols und 10%igen wässrigen Ammoniaks gegossen. Ein erheblicher Überschuß von Ammoniak über die zur Neutralisation des Eisessigs berechnete Menge ist günstig. Es scheiden sich sofort hellgelbe Krystalle aus, die unter dem Mikroskop kleine schmale Tafeln darstellen. Man läßt etwa 24 Stunden zur völligen Abscheidung in der Kälte stehen, saugt ab, wäscht die Krystalle 15—20mal mit 50%igem Alkohol und erhält so Krystalle vom Schmelzpunkt 234—237°, die in Alkohol, Äther, Aceton löslich, in Wasser fast unlöslich sind.

Die Analyse der bei 130—140° getrockneten Substanz gab Werte, die auf die Formel der Farbbase $C_{28}H_{23}N_3$ stimmten.

1. 0,1112 g Substanz: 0,343 g CO_2 und 0,062 H_2O .

2. 0,1385 g Substanz (bei 105° getrocknet) verbrauchten bei der N-Bestimmung nach Kjeldahl 10,35 ccm $n/10-H_2SO_4$.

	Gefunden:	Berechnet:
C	84,13	83,79
H	6,18	5,73
N	10,46	10,48

Wurde die Substanz nur im Exsikkator oder bei 100° getrocknet, so wurden Werte für C und H erhalten, die zwischen den für die Farbbase $C_{28}H_{23}N_3$ und den für die Carbinolbase $C_{28}H_{23}N_3O$ berechneten lagen.

Eine Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der Gefrierpunktmethode mit Eisessig als Lösungsmittel im Beck-

mannschen Apparat vorgenommen. Die Löslichkeit der im Trockenschrank getrockneten Base in Eisessig bei niedriger Temperatur ist gering. Deshalb mußten wir uns auf eine Bestimmung mit nur einer Konzentration beschränken.

0,1855 g Substanz in 23,85 g Eisessig gelöst setzten den Gefrierpunkt um $0,081^{\circ}$ herab.

Molekulargewicht.	Gefunden:	Berechnet für $C_{28}H_{23}N_3$:
	374	401.

Synthese des Farbstoffs aus Methylindol und Ameisensäure.

Kocht man 1,5 g α -Methylindol mit 10 ccm reiner Ameisensäure und 35 ccm 20%iger Schwefelsäure, die mit 110 ccm Wasser verdünnt sind, 10—15 Minuten lang, so tritt die Farbstoffbildung ein wie beim Erhitzen des Aldehyds mit Säure. Das schwefelsaure Salz krystallisiert nach Filtration der heißen Lösung durch einen Heißwassertrichter in prächtigen Krystallen aus, die wie oben durch Umfällen aus Eisessiglösung mit Wasser gereinigt und in die Base verwandelt wurden. Bei Zusatz von Salzsäure oder Salpetersäure zum Gemisch von Methylindol und Ameisensäure lassen sich der ebenfalls schön krystallisierende salzsaure und salpetersaure Farbstoff gewinnen.

Die Synthese des Farbstoffs aus Ameisensäure und Methylindol geht so leicht vor sich, daß man ihn sogar in der Kälte erhalten kann: Man läßt 2—3 g Methylindol, in 10—20 ccm Ameisensäure gelöst, etwa 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, verdünnt mit der 4—5fachen Menge Wasser und setzt einige Kubikzentimeter 4—5%ige Schwefelsäure zu. Sofort tritt eine rötlich-gelbe Trübung auf, und nach einigen Minuten bilden sich die Krystalle des Sulfats: oder man gießt die dunkelrote ameisensaure Lösung in das alkoholische Ammoniak und erhält so direkt die Base.

Die aus diesem ohne Anwendung von Wärme dargestellten Salz erhaltene Base, die genau den gleichen Schmelzpunkt wie das Produkt aus dem Aldehyd zeigte, wurde im Exsikkator zur Gewichtskonstanz getrocknet und gab Zahlen, die auf die Carbinolbase $C_{28}H_{25}N_3O$ bzw. auf $C_{28}H_{23}N_3 + H_2O$ stimmten.

0,1247 Substanz: 0,367 g CO₂, 0,0732 g H₂O.

Gefunden:		Berechnet für C ₂₈ H ₂₅ N ₃ O:
C	80,28	80,19
H	6,52	5,98

Beim Trocknen im Trockenschrank auf 138° ergab auch die synthetische Base auf die Farbbase stimmende Werte.

0,140 g Substanz: 0,429 g CO₂, 0,805 g H₂O.

Gefunden:		Berechnet für C ₂₈ H ₂₃ N ₃ :
C	83,58	83,79
H	6,39	5,73

Die Molekulargewichtsbestimmung stimmte annähernd auf die Formel C₂₈H₂₃N₃:

0,1805 g Substanz in 25,42 g Eisessig gelöst: $\Delta = 0,062^\circ$.

Molekulargewicht.	Gefunden:	Berechnet:
	446	401.

Synthese aus Methylindolaldehyd und Methylindol.

Die Farbbase läßt sich weiterhin auch aus Methylindolaldehyd und Methylindol synthetisch gewinnen: Läßt man 1 Mol. des Aldehyds mit 2 Mol. Methylindol in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst nach Zusatz von 2 Tropfen konzentrierter Salzsäure einige Stunden stehen, so scheidet sich allmählich ein hellgelber krystallinischer Bodensatz ab, der anscheinend aus 2 verschiedenen Körpern besteht. Die abfiltrierten Krystalle wurden mit Eisessig ausgekocht und die Lösung gab, in alkoholisches Ammoniak gegossen, die gelben Krystalle der Farbbase vom Schmelzpunkt 233—234°. Ein kleinerer Teil blieb in Form sechseckiger, fast farbloser Krystalle zurück, die bei 265° schmolzen. Bei wiederholtem Kochen mit Eisessig wandelte sich ein immer größerer Teil in die Farbbase um, während der Schmelzpunkt des unlöslichen Teils über 280° stieg. Wie die nähere Untersuchung ergab (s. w. u.), lag die Leukoverbindung der Farbbase vor.

Spaltung der Farbbase.

Wie die Farbbase aus dem Indolaldehyd, so läßt sich auch die homologe Base des Farbstoffs aus Methylindolaldehyd durch Erhitzen mit Wasser im Autoklaven auf 230° wenigstens

teilweise aufspalten. Wir begnügten uns mit einmaligem Erhitzen und erhielten, in der gleichen Weise vorgehend wie in der ersten Arbeit, 0,1—0,2 g Methylindolaldehyd und etwa ebensoviel Methylindol aus über 2 g Farbbase. Die beiden Spaltungsprodukte wurden durch Krystallform und Schmelzpunkt, der Aldehyd auch durch Überführung in das Phenylhydrazon charakterisiert.

Die Leukoverbindung der Farbbase: Trimethyltriindylmethan.

In der gleichen Weise, wie auf der vorigen Seite beschrieben, wurden Methylindolaldehyd und Methylindol in alkoholischer Lösung unter Zusatz von 1—2 Tropfen Salz- oder Schwefelsäure kondensiert. Der wenig gefärbte Bodensatz wurde nach einigen Stunden abgesaugt und mit Alkohol gründlich gewaschen.

Zur Reinigung wurde er, da er in den meisten Lösungsmitteln nahezu unlöslich war, mit Pyridin aufgenommen und mit Äther oder Benzol bis zur starken bleibenden Trübung versetzt. Nach eintägigem Stehen hatten sich die Krystalle fast vollständig und sehr wenig gefärbt ausgeschieden. Unter dem Mikroskop boten sie ein einheitliches Bild von sechsseitigen Täfelchen. Sie wurden zur Entfernung des noch anhaftenden Farbstoffs noch 2 Stunden am Rückflußkühler mit Alkohol ausgekocht, behielten aber einen Rosaschimmer. Der Schmelzpunkt lag bei 319° . Die Elementaranalyse der bei 110° getrockneten Substanz gab folgende Werte.

0,1665 g Substanz: 0,5075 g CO_2 , 0,100 g H_2O .

0,191 g Substanz verbrauchten bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl: 13,8 ccm $n_{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$.

0,1693 g Substanz verbrauchten 12,25 ccm $n_{10}\text{-H}_2\text{SO}_4$.

	Gefunden:		Berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{N}_3$:
C	83,13		83,38
H	6,67		6,2
N	10,12	10,13	10,42

Auch die analysenreine Substanz ließ sich durch längeres Kochen mit Eisessig und Eingießen der Lösung in alkoholisches Ammoniak in die Farbbase umwandeln.