

Triindylmethanfarbstoffe.

III. Mitteilung.

Von

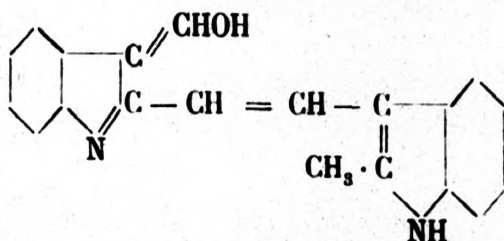
Alexander Ellinger und Claude Flamand.

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

(Der Redaktion zugegangen am 24. März 1912.)

Die Farbstoffe, welche beim Erhitzen von Indolaldehyd und von α -Methylindolaldehyd mit Säuren entstehen, haben wir uns in den beiden vorangegangenen Mitteilungen¹⁾ bemüht, als Triindylmethanabkömmlinge zu charakterisieren. Eine ausführliche Mitteilung von W. König²⁾ über den gleichen Gegenstand nötigt uns, auf die Konstitution dieser Farbstoffe noch einmal einzugehen.

Schon in unserer zweiten Mitteilung hatten wir Gelegenheit, eine Annahme von König zurückzuweisen, nach der der Farbstoff aus Methylindolaldehyd die folgende Konstitution haben sollte:



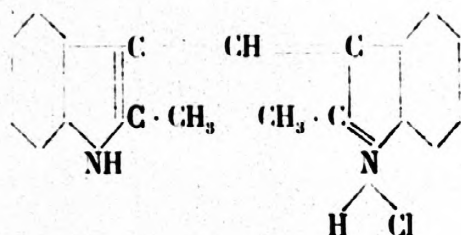
König hat inzwischen diese Ansicht über die Struktur des Farbstoffs, die er, wie wir aus seiner ausführlichen Mitteilung ersehen, unter Vorbehalt ausgesprochen hatte, aufgegeben,

¹⁾ Diese Zeitschrift, Bd. 62, S. 276, 1909 u. Bd. 71, S. 7, 1911.

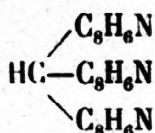
²⁾ W. König, Beiträge zur Kenntnis der Reaktionsfähigkeit des in β -Stellung nicht substituierten Pyrrolrings. Journ. f. prakt. Chem., N. F., Bd. 84, S. 194, 1911.

weil er sich davon überzeugt hat, daß die von ihm analysierten Salze Krystallmethylalkohol enthielten, dessen Atome in das Molekül des Farbstoffs mit eingerechnet waren.

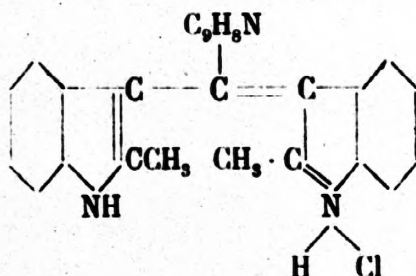
Königs jetzige Auffassung geht dahin, daß 2 Moleküle des Aldehyds beim Erhitzen mit Salzsäure unter Abspaltung von 1 Molekül Ameisensäure zu dem Chlorhydrat des Indylindolidenmethans zusammentreten:



Auf die Abspaltung von Ameisensäure beim Erhitzen des Aldehyds mit Schwefelsäure hatten wir in unserer ersten Mitteilung, wie König hervorhebt, hingewiesen und gleichzeitig dabei einen Oxydationsvorgang angenommen, für den uns die partielle Reduktion der Schwefelsäure zu schwefliger Säure zu sprechen schien. Hauptsächlich auf Grund von Analogieschlüssen aus dem in der Literatur damals vorliegenden Material über Farbstoffe aus Aldehyden und Indolen (Rosindole v. E. Fischer, Farbstoffe von Freund und Lebach) betrachteten wir die Annahme als nächstliegende, daß unser Farbstoff sich von dem noch unbekanntem Triindylmethan

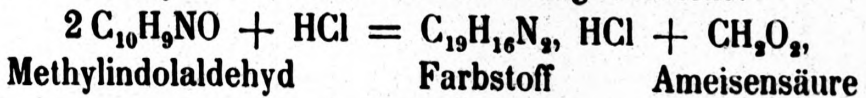


ableite, wonach das salzsaure Farbsalz unter Annahme einer chinoiden Bindung etwa so zu formulieren wäre:

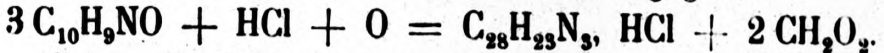


Die Differenz zwischen Königs und unserer Formulierung besteht also darin, daß das Wasserstoffatom am Methankohlen-

stoff in Königs Formel durch einen Methylindylrest in der unserigen ersetzt ist, und daß die Farbstoffbildung nach König sich ohne Oxydation nach der Gleichung vollzieht:



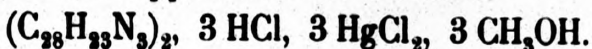
während nach unserer Ansicht die Gleichung gilt:



Gegen die Richtigkeit unserer Formel hat König eine Reihe beachtenswerter Momente vorgebracht, denen wir indessen im folgenden durchgehends glauben ihre Beweiskraft nehmen zu können.

Königs Analysen weisen eindeutig auf die Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2$ für die Farbbase hin. In der Tat stimmen die Halogenbestimmungen in dem Chlorhydrat, Bromhydrat, Jodhydrat und Perchlorat auf $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2 + 1$ Mol Säure, das Sulfat kann als saures Sulfat der gleichen Base aufgefaßt werden und die HgCl_2 - und HgBr_2 -Doppelsalze der halogenwasserstoffsäuren Salze geben auf die Formeln $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Cl}$, HgCl_2 , CH_3OH bzw. $\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Br}$, HgBr_2 , CH_3OH stimmende Zahlen.

Wir haben aber bereits in den beiden früheren Mitteilungen darauf hingewiesen, daß augenscheinlich bei der Farbstoffbildung mehrere Salze nebeneinander entstehen können. Unsere Bestimmungen in dem Sulfat ergeben bei einer Darstellung den gleichen H_2SO_4 -Wert, wie das Sulfat von König, das ebenso gut nach der Formel $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2, \text{H}_2\text{SO}_4$ wie nach der von uns bevorzugten $(\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{N}_3)_2, 3 \text{H}_2\text{SO}_4$ zusammengesetzt sein kann. Bei einer anderen Darstellung dagegen berechnete sich aus der Schwefelsäurebestimmung die Formel $(\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{N}_3)_2, \text{H}_2\text{SO}_4$. Für die von König analysierten Salze einbasischer Säuren stimmen ebensogut die Formeln $(\text{C}_{28}\text{H}_{23}\text{N}_3)_2, 3 \text{HCl}$ usw. und für die Quecksilberdoppelsalze die Formeln



Wir haben überdies in der ersten Mitteilung schon angeführt, daß das aus Indolaldehyd durch Kochen mit Salzsäure entstehende, schön krystallisierte Salz, für das wir leider kein Lösungsmittel zum Umkrystallisieren fanden, auf die Formel $\text{C}_{25}\text{H}_{17}\text{N}_3, \text{HCl}$ annähernd stimmende Zahlen lieferte.

Es sei gern zugegeben, daß die von König analysierten Salze ungedrungen zu seinen Formeln führen, aber zur Entscheidung der Konstitutionsfrage reichen die Salzanalysen ebenso wenig aus, wie die Analysen der Farbbasen, die, wie König treffend bemerkt, beide Formeln zulassen.

1. Molekulargewichtsbestimmungen.

Die gegebene Methode zur Entscheidung der Zusammensetzung ist vielmehr die Molekulargewichtsbestimmung durch Gefrierpunktserniedrigung oder Siedepunktserhöhung. Wir hatten diesen Weg auch bereits früher eingeschlagen und bei der kryoskopischen Bestimmung der Farbbase in Eisessiglösung Werte erhalten, die auf einen Triindylmethanfarbstoff hinwiesen. König sieht indessen die Bestimmung als «nicht stichhaltig» an, weil bei der Lösung Acetatbildung stattfinden müsse. Wiewohl selbst unter dieser Voraussetzung unsere Werte mehr für unsere als für Königs Formel sprechen würden, haben wir doch erneut Molekulargewichtsbestimmungen ausgeführt, und zwar kryoskopische in Naphthalinlösung und ebullioskopische in Nitrobenzollösung. Übereinstimmend fanden wir in beiden Versuchsreihen unsere Formel bestätigt, wie die folgenden Protokolle zeigen.

I. Farbbase in Naphthalin.

a) 0,156 g Substanz (im Vakuum bei 100° getrocknet) in 10,0 g Naphthalin erniedrigen den Gefrierpunkt um 0,275°.

b) 0,321 g Substanz in 10,0 g Naphthalin erniedrigen um 0,538 g.

Molekulardepression für Naphthalin = 69,0.

Molekulargewicht:

Gefunden:	Ber. für $C_{23}H_{23}N_3$:	Ber. für $C_{19}H_{16}N_2$:
a) 388	—	—
b) 420	401	272
Mittel 409	—	—

II. Farbbase in Nitrobenzol.

a) 0,337 g Substanz (im Trockenschrank bei 110° getrocknet) in 27,59 g Nitrobenzol gelöst, erhöhten den Siedepunkt im Beckmannschen Apparat um 0,150°.

b) 0,261 g Substanz, im Vakuum bei 100° getrocknet, in 25,35 g Nitrobenzol gelöst, erhöhten den Siedepunkt um 0,120°.

Molekulare Siedepunktserhöhung für Nitrobenzol = 50,1.

Molekulargewicht:

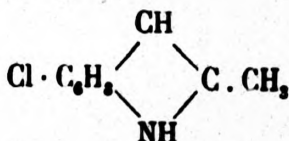
Gefunden:	Berechnet für $C_{28}H_{33}N_3$:
a) 408	—
b) 430	401
Mittel 419	—

Mit der Feststellung der Molekulargröße scheint uns die Königsche Formulierung der Farbstoffe widerlegt zu sein. Trotzdem haben wir noch weiteres Beweismaterial für unsere Formulierung beigebracht.

2. Kondensation von Indolaldehyd mit Chlormethylindol.

Wir haben in der II. Mitteilung gezeigt, daß Methylindolaldehyd sich mit Methylindol in alkoholischer Lösung unter Zusatz von einem Tropfen Schwefelsäure zu der Leukoverbindung, die wir als Trimethyltriindylmethan auffassen, kondensiert, und daß aus dieser durch Kochen mit Eisessig und Eingießen der essigsäuren Lösung in Ammoniak die Farbbase leicht zu gewinnen ist — ein Vorgang, der mit Königs Auffassung sich übrigens schwer vereinbaren läßt, da nach dieser aus dem Aldehyd und dem Indol unter Wasseraustritt direkt die Farbbase entstehen müßte.

In analoger Weise kondensierten wir β -Indolaldehyd mit B_3 -Chlor-Pr₂-methylindol



Hier konnte die Analyse des Kondensationsprodukts Aufschluß geben, ob 1 Molekül Aldehyd sich mit 1 oder 2 Molekülen des Chlormethylindols vereinigt.

Darstellung des Indyl-dichlormethylindyl-methans.

1 Mol. Indolaldehyd (1,45 g) und 2 Mol. B₅-Chlor-Pr₂-methylindol¹⁾ (3,3 g) werden in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst. Nach Zusatz von einem Tropfen konzentrierter Schwefelsäure scheiden sich alsbald reichlich fast farblose Krystalle aus, während die Flüssigkeit tief braunrot wird. Nach mehrstündigem Stehen werden die Krystalle abgesaugt, einmal aus Benzol, worin sie ziemlich schwer löslich sind, dann aus Alkohol, in welchem sie sich erheblich leichter lösen, umkrystallisiert. Die farblosen Plättchen färben sich an der Luft und am Licht an der Oberfläche leicht gelbrosa. Der Schmelzpunkt liegt bei 263°.

Die Ausbeute an dem einmal aus Benzol umkrystallisierten Kondensationsprodukt betrug 3,49 g. Würde sich ein Molekül Aldehyd mit einem Molekül Chlormethylindol verbinden, so würde die theoretische Ausbeute 2,925 g betragen. Die Mengenverhältnisse des Reaktionsprodukts sprechen also schon gegen einen derartigen Reaktionsverlauf. Die wirklich entstandene Menge ist natürlich beträchtlich größer, da die in der gefärbten Lösung des Reaktionsprodukts und die in den letzten Benzolmutterlaugen noch vorhandenen Mengen nicht berücksichtigt sind.

Die Analysen der im Vakuum bei 100° getrockneten Substanz ergaben folgende Zahlen:

0,158 g Substanz: 0,410 g CO₂, 0,073 g H₂O.

0,1655 g Substanz verbrauchten, nach Kjeldahl verbrannt, 10,8 ccm ⁿ/₁₀-H₂SO₄.

0,168 g Substanz, nach Carius behandelt, lieferten 0,1050 g AgCl.

Gefunden:	Berechnet für C ₂₇ H ₂₁ N ₃ Cl ₂ :	Berechnet für C ₁₈ H ₁₃ N ₂ Cl:
C 70,77	70,74	73,85
H 5,13	4,59	4,44
N 9,13	9,17	9,57
Cl 15,47	15,50	12,14

¹⁾ Wir verdanken das Präparat der Liebenswürdigkeit der Farnefabriken vorm. Bayer u. Co. in Elberfeld und sprechen dafür auch an dieser Stelle unsern herzlichsten Dank aus. — Über die Darstellung des Präparats vgl. Chem. Zentralbl., 1902, Bd. 1, S. 154.

Löst man die analysierte Leukoverbindung in Alkohol und fügt 20%ige Schwefelsäure oder Salzsäure zu, so bildet sich beim Erwärmen ein gelbroter Farbstoff, der sich beim Erkalten ausscheidet. Das in Alkohol gelöste Farbsalz liefert beim Eingießen in Ammoniak eine gelbe Farbbase, ganz so wie die früher beschriebenen Farbstoffe. Es kann nach diesem Verhalten kein Zweifel daran sein, daß die Vorgänge bei der Kondensation und der Farbstoffbildung ganz die analogen sind wie bei der Kondensation von Methylindolaldehyd mit Methylindol.

3. Bestimmung der bei der Farbstoffbildung aus Aldehyd entstehenden Ameisensäuremenge.

Wir haben endlich noch einen weiteren Beweis für die Richtigkeit unserer Formel, nach der bei der Farbstoffbildung aus 3 Mol. Indolaldehyd 2 Mol. Ameisensäure entstehen, dadurch erbracht, daß wir die Menge der gebildeten Ameisensäure ermittelten. Um die Bildung anderer flüchtiger Säuren zu vermeiden, destillierten wir den Indolaldehyd mit Phosphorsäure.

0,435 g (3 Molekulargewichte in Milligramm) Indolaldehyd wurden mit 200 ccm Wasser und 30 g sirupöser Phosphorsäure am absteigenden Kühler destilliert und das Destillat in n_{10} -Kalilauge aufgefangen. Die Destillation wurde unter Erneuerung des Wassers so lange fortgesetzt, bis nur noch Spuren Säure übergingen. Nach unserer Formel müßten 20 ccm n_{10} -Säure übergehen, nach der Königschen 15 ccm. Die Titration ergab 18,20 ccm.

Daß die übergegangene Säure nur Ameisensäure war, ergab sich aus gewichtsanalytischen Bestimmungen der Ameisensäure im Destillat nach der Methode von Franzen und Egger:¹⁾

500 ccm eines Destillats, das zur Neutralisation 9,2 ccm n_{10} -Kalilauge brauchte, lieferte nach Franzen und Egger durch Reduktion von Sublimat 0,4375 g Kalomel, entsprechend 0,04275 g Ameisensäure, statt der nach der Titration berechneten 0,04232 g.

¹⁾ Journal f. prakt. Chemie, Bd. 83, S. 323.

Die Destillate waren stets indolhaltig, deshalb wurden sie in neutraler Lösung so lange mit Äther ausgeschüttelt, bis kein Indol mehr in den Äther übergang, und in der indolfreien Lösung die Ameisensäurebestimmung ausgeführt.

Die Versuche wurden mehrfach angestellt, und stets wurden erheblich größere Mengen Ameisensäure im Destillat gefunden, als die Königsche Formulierung gestattet.

Wir betrachten diese quantitativen Bestimmungen der Ameisensäure zwar nicht für entscheidend; denn es läßt sich gegen ihre Beweiskraft der Einwand erheben, daß bei fortgesetzter Destillation des schon gebildeten Farbstoffs mit Säure sich aus diesem nachträglich etwas Ameisensäure abspalten könnte. Aber im Zusammenhang mit den anderen angeführten, vollgültigen Beweisen für die Richtigkeit unserer Anschauung bilden sie eine weitere Stütze für diese, und die Methode erscheint vielleicht zur Orientierung über den chemischen Vorgang in ähnlichen Fällen geeignet.

Auf die im Vorausgegangenen nicht erwähnten Punkte der Königschen Beweisführung glauben wir an dieser Stelle nicht eingehen zu sollen, weil darin keine Tatsache enthalten ist, die sich nicht auch mit der Auffassung der Farbstoffe als Triindylmethanderivate vereinigen ließe.
