

Triindylmethanfarbstoffe.

IV. Mitteilung.¹⁾

Von

Alexander Ellinger und Claude Flamand.

(Aus dem Universitäts-Laboratorium für medizinische Chemie und experimentelle
Pharmakologie zu Königsberg i. Pr.)

(Der Redaktion zugegangen am 25. März 1914.)

Im Juli und September vorigen Jahres hat M. Scholtz²⁾ zwei Mitteilungen veröffentlicht, die sich mit der Konstitution der von uns als Triindylmethanfarbstoffe bezeichneten Körper beschäftigen. Scholtz studierte, ohne unsere und Königs Arbeiten über den gleichen Gegenstand zu kennen, die Einwirkung von Ameisensäure auf Methylindol mit und ohne Zusatz von Mineralsäuren und erhielt dabei ebenso wie wir Farbstoffsalze und aus diesen durch Ammoniak eine Farbbase.

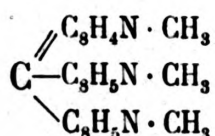
Er schreibt den analysierten Farbstoffen die Formeln $C_9H_8N \cdot CH = C_9H_7N$, 2 HCOOH ameisensaures Methylindylmethylindolidenmethan, $C_9H_8N \cdot CH = C_9H_7N$, HBr Methylindylmethylindolidenmethan-Hydrobromid zu, und für das Perchlorat, das Nitrat und die freie Base werden auf Grund der Analysen die entsprechenden Formeln angenommen.

Die gleichen Konstitutionsformeln hat W. König für die Farbstoffsalze, die er aus Methylindolaldehyd in heißer methylalkoholischer Lösung durch Zusatz der konzentrierten Säuren oder aus 2 Molekülen Methylindol in wenig Alkohol, 1 Molekül Orthoameisensäureester beim Anwärmen und Zusatz der berechneten Menge konzentrierter Säure erhalten hat, und die daraus gewonnene Farbbase aufgestellt.

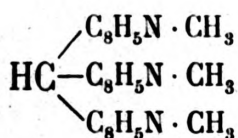
¹⁾ Vgl. die drei früheren Mitteilungen: Diese Zeitschrift, Bd. 62, S. 276, 1909; Bd. 71, S. 7, 1911, und Bd. 78, S. 78, S. 365, 1912.

²⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. 46, S. 2138 und 2539, 1913.

Wir haben dagegen mit etwas anderer Methodik durch Erhitzen des Aldehyds in wässriger oder alkoholisch-wässriger Lösung mit verdünnter Säure oder auch aus Methylindol und Ameisensäure unter etwas andern Versuchsbedingungen als Scholtz Farbstoffsalze erhalten und daraus eine Farbbase dargestellt, der wir die Formel eines Dimethylindyl-methylindoliden-methan

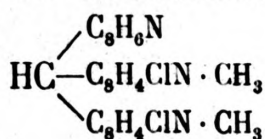


zuschrieben. Zu dieser Formulierung veranlaßte uns das Resultat der Molekulargewichtsbestimmung und die leichte Entstehung aus der analysierten Leukoverbindung Tri-methylindylmethan



die aus Methylindolaldehyd und Methylindol leicht zu gewinnen ist.

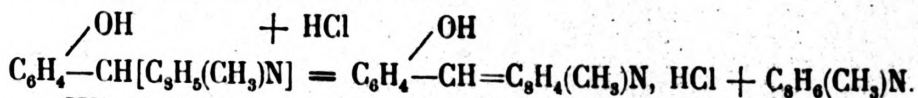
Da die Analysen der Farbbase und Farbsalze aus dem Methylindolaldehyd die Konstitutionsfrage nicht entscheiden können, so haben wir weiter ein Triindylmethanderivat aus Indolaldehyd und B_3 -Chlor- Pr_2 -methylindol dargestellt. Diese Leukoverbindung von der Konstitution



bildet beim Erwärmen in wässrig-alkoholischer Lösung mit verdünnten Säuren ebenfalls gelbrote Farbstoffsalze, aus denen sich durch Ammoniak eine gelbe Farbbase gewinnen läßt. Wir hatten in unsrer III. Mitteilung uns mit der Analyse der Leukoverbindung begnügt, die entstandene Farbbase aber nicht analysiert.

Mit Recht hat Scholtz dagegen geltend gemacht, daß die so gewonnene Farbbase kein Triindylmethanderivat zu sein brauchte, sondern daß sich die Farbstoffbildung unter Abspaltung eines Moleküls Chlormethylindol vollziehen und

so ein Farbstoff der Indyl-indolidenmethan-Gruppe entstehen könne. Freund und Lebach¹⁾ haben, worauf Scholtz hinweist, analoge Umwandlungen beobachtet: o-Oxyphenyl-dimethylindyl-methan geht unter Abspaltung von Methylindol in o-Oxyphenyl-methyl-indoliden-methan über, wenn man es in alkoholischer Salzsäure auflöst.



Wir haben uns nunmehr überzeugt, daß die Farbstoffbildung aus unserer oben genannten Leukoverbindung nicht so verläuft, wie Scholtz annimmt, sondern nach unserer ursprünglichen Vermutung.

Darstellung und Analyse der Farbbase aus Indolaldehyd und Chlormethylindol.

Mit Hilfe eines kleinen Kunstgriffs gelingt es, das Farbsalz aus der Leukoverbindung krystallinisch zu erhalten.

Die nach der Vorschrift unserer III. Mitteilung gewonnene Leukoverbindung wird in etwa dem 10fachen Gewicht Essigäther gelöst, das gleiche Volumen 20%iger Schwefelsäure zugegeben und das Gemisch unter Umrühren einige Minuten über einer kleinen Flamme vorsichtig erwärmt. Als bald färbt sich die Flüssigkeit rot und an der Grenzschicht sowie aus der sauren wässrigen Lösung scheiden sich Krystalle des schwefelsauren Farbsalzes beim Erkalten ab. Sie werden abfiltriert und das Filtrat unter erneutem Zusatz von Schwefelsäure und etwas Essigäther derselben Behandlung mehrfach unterzogen, bis unmittelbar keine Bildung neuen Farbstoffs mehr wahrnehmbar ist. Der Essigäther bleibt braun gefärbt.

Das krystallinische schwefelsaure Salz, das bei 215° unscharf schmilzt, wurde vielfach mit Äther gewaschen, an der Luft getrocknet, mit Ammoniak gründlich verrieben und wiederholt erst mit verdünntem Ammoniak, dann mit Wasser gewaschen.

Die so erhaltene gelbe krystallinische Base vom Schmelzpunkt 222—225° wurde im Vakuum bei 100° getrocknet und gab folgende Analysenzahlen:

¹⁾ Ber. d. Deutsch. chem. Ges., Bd. 38, S. 2650, 1905.

1. 0,1204 g Substanz: 0,3025 g CO₂, 0,0485 g H₂O.
2. 0,1198 » » verbrauchten bei der Stickstoffbestimmung nach Kjeldahl 7,6 ccm n₁₀-H₂SO₄.
3. 0,151 » » gaben, nach Carius bestimmt, 0,090 g AgCl.

C₂₇H₃₁N₃Cl₂O: Ber. C 68,34%, H 4,47%, N 8,87%, Cl 14,96%.
 (Mol.-Gew. 474,12). Gef. » 68,52%, » 4,48%, » 8,72%, » 14,75%.

Die Analysenzahlen stimmen also scharf auf die Carbinolbase eines Triindylmethanfarbstoffes bzw. eine Farbbase dieses Typus mit 1 Mol. Wasser.

Diese Resultate machen es im höchsten Grade wahrscheinlich, daß die Farbbase, die wir in analoger Weise beim Kochen der Leukoverbindung aus Methylindolaldehyd und Methylindol mit Eisessig und Eingießen in Ammoniak erhalten haben, ebenfalls zu den Triindylmethanfarbstoffen gehört, und daß das Gleiche für die von uns auf anderen Wegen erhaltene Farbbase des gleichen Schmelzpunktes und gleichen chemischen Verhaltens gilt.

Eine andere Frage aber ist die, ob die Farbbasen und namentlich die Farbsalze, die König und Scholtz unter Händen hatten, auch wirklich mit unseren Verbindungen identisch oder analog zusammengesetzt sind. Beide haben das ohne weiteres angenommen und wir haben uns — vielleicht etwas voreilig und ohne eine gründliche Vergleichung der verschiedenen Präparate — auf denselben Standpunkt gestellt.

Wir waren aus äußeren Gründen bisher noch nicht in der Lage, diese Nachprüfung vorzunehmen, möchten aber doch schon jetzt einige Bemerkungen dazu nicht unterdrücken.

Die Bedingungen, unter denen König seine Farbstoffe aus Methylindolaldehyd gewonnen hat, unterscheiden sich, wie schon oben erwähnt wurde, von denen unserer Versuche: König arbeitet in (methyl)alkoholischer Lösung mit konzentrierten Säuren, wir in wässerig-alkoholischer oder wässriger Lösung mit verdünnten Säuren. Die Versuche von Freund und Lebach mit anderen Aldehyden aber zeigen, daß die erste Methode zu «Monoketolen», die zweite zu «Diketolen», d. h. für unseren Fall die erste zu Indol-indoliden-methan, die zweite zu Triindylmethanderivaten führt.

Ob König und Scholtz die gleichen Salze vor sich hatten, muß fraglich erscheinen. Für das Hydrobromid gibt König den Schmelzpunkt 218° , Scholtz 236° an, das Perchlorat schmilzt nach König bei 248° , nach Scholtz bei 260° . Für die Farbbase findet König den Schmelzpunkt 229° , Scholtz 230° , wir $234\text{--}237^{\circ}$. Die Analyse der Farbbase von König beschränkt sich auf eine N-Bestimmung und führt ihn zur Formel $C_{19}H_{16}N_2, H_2O$. Hier würde schon eine C- und H-Bestimmung eine Entscheidung geben können, ob die Base $C_{19}H_{16}N_2, H_2O$ oder $C_{28}H_{23}N_3, H_2O$ vorliegt.

Die wechselnden Mengen von Säuren, die bei einigen Farbsalzdarstellungen sowohl Scholtz als wir erhalten haben, bestärken uns in der Vermutung, daß Gemische von Farbsalzen beider Typen vorgelegen haben können. Denn es muß besonders betont werden, daß nach Freund und Lebach ebenso leicht aus «Monoketolen», wenn gleichzeitig Ketol im Überschuß vorhanden ist, Diketole werden können, wie der umgekehrte von Scholtz betonte Prozeß vor sich geht.

Auch bei der Darstellung der Farbstoffe aus Methylindol und Ameisensäure bzw. deren Ester ist keine Gewähr dafür gegeben, daß die Produkte von König, Scholtz und uns unter einander identisch und einheitlich waren. König scheint dem Schmelzpunkte nach auf beiden Wegen das gleiche Perchlorat erhalten zu haben, Scholtz mit der Ameisensäuremethode ein anderes.

Scholtz betont unserer bisherigen Auffassung gegenüber besonders, daß der von uns postulierte Vorgang der Oxydation der Triindylmethanverbindung zum Farbstoff in Gegenwart der reduzierenden Ameisensäure kaum denkbar sei, zumal der Farbstoff sich selbst in einer Wasserstoffatmosphäre bilde. Wir haben die Bildung eines Farbstoffs unter den von Scholtz angeführten Bedingungen bestätigen können, aber es steht noch der Beweis aus, daß hier das gleiche Farbsalz bzw. die gleiche Farbbase entsteht wie unter unsern Versuchsbedingungen. Wir halten es wohl für möglich, daß hier sich der Indol-Indolidenmethanfarbstoff bildet. Andererseits zeigen unsere Erfahrungen über die Bildung der Farbstoffe aus unsern Leukoverbin-

dungen, daß die Oxydation zum Triindylmethanfarbstoff sehr leicht vor sich geht.

Diese kurze Übersicht mag genügen, um zu zeigen, daß die in der Literatur vorliegenden Beobachtungen nicht in einem unlösbaren Widerspruch miteinander stehen, daß aber noch weitere sorgfältige Untersuchungen nötig sind, um sie richtig zu deuten.

Wir beschränken uns fürs erste auf die Feststellung, daß die von König und Scholtz bestrittene Bildung von Triindylmethanfarbstoffen in unseren Versuchen durch die Molekulargewichtsbestimmungen und die in dieser Mitteilung beigebrachten Analysen bewiesen ist.
