

196°. Sie ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol, leichter löslich in Chloroform und in Benzol. In ätzenden Alkalien und in konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit tieferer Farbe.

Chrysophansäure besitzt die Struktur eines Dioxymethylantrachinons, durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure geht sie in das Anthranol über.

Indigo.

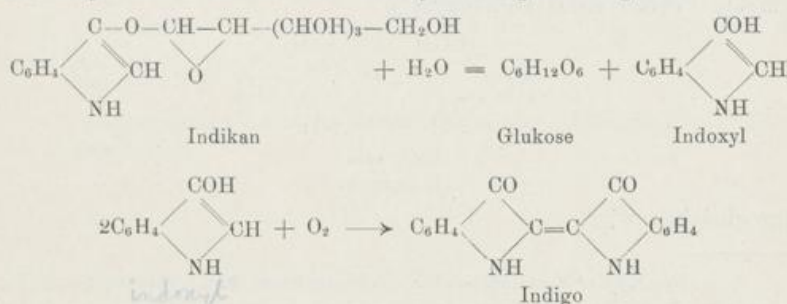
Indigofera tinctoria L., I. Anil L. und andere Arten¹⁾. —

Leguminosae — Papilionatae — Galegeae.

Bestandteile: Indigotin, Indigrot, Indigbraun, Indigleim²⁾.

¹⁾ Über andere, Indigo liefernde Pflanzen vgl. Molisch, in Wiesner, Rohstoffe des Pflanzenreiches, Leipzig 1900, Bd. I, pag. 422.

Indigotin ist in den Pflanzen in Form von Indikan, das als Glukosid des Indoxyls aufgefaßt wird, vorhanden. Bei der Hydrolyse spaltet es sich in Glukose und Indoxyl. Durch Sauerstoff wird Indoxyl in Indigotin übergeführt:



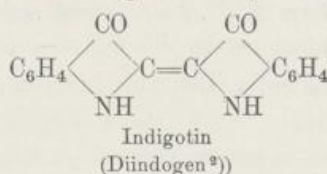
Nach Perkin und Bloxam besitzt Indikan (Proc. Chem. Soc. 1907, 208; Chem. Zeitg. 1907, Rep. 609) die Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{O}_6\text{N}$, $3\text{H}_2\text{O}$ und kristallisiert aus einem Benzol-Alkoholgemisch in wasserfreien Prismen vom Schmelzpunkt $176\text{--}178^\circ$. Wird Indikan unter Luftabschluß mit siedender, verdünnter Säure behandelt, so entsteht, neben einer Spur Indol, Dextrose und eine amorphe, braune Substanz, deren Hauptbestandteil als Indoxylbraun bezeichnet wurde. Indoxylbraun gleicht im Verhalten dem Indigbraun, nur ist es in Alkohol leichter löslich. Ob die verschiedenen Pflanzen dasselbe Indikan enthalten, ist zurzeit noch nicht entschieden.

²⁾ Indigleim ist keine einheitliche, in verdünnten Säuren lösliche, Substanz.

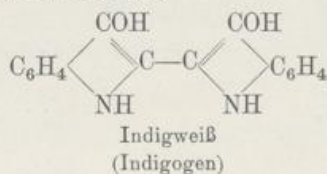
Aus Java-Indigo wurde von Bloxam außer den genannten Körpern noch ein gelber Farbstoff isoliert, der, nach Perkin, mit Kämpferol (s. S. 385) identisch ist. Aus den Blättern von Indigofera arrecta konnte das Glykosid dieser Verbindung, das Kämpferitritin dargestellt werden. Es zerfällt bei der Hydrolyse in Kämpferol und Rhamnose. (Chem. Centralbl. 1907, 1272, 1439.)

Indigotin, $C_{16}H_{10}N_2O_2$ ¹⁾ (Indigblau, Indigo), bildet blaue Nadeln oder ein dunkelblaues Pulver, welches durch Druck oder beim Reiben metallischen, kupferroten Glanz annimmt. Es sublimiert in kupferfarbenen Prismen; der Dampf besitzt purpurrote Farbe. In Wasser, Alkohol, Äther, Alkalien und verdünnten Säuren ist Indigotin unlöslich. In heißem Anilin löst es sich mit blauer, in geschmolzenem Paraffin mit purpurroter Farbe. Aus heißem Terpentinöl kristallisiert es in blauen Tafeln, aus geschmolzenem Phtalsäureanhydrid in glänzenden Nadeln.

Die Konstitution des Indigotins entspricht dem Formelbilde:



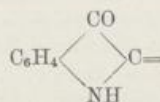
Durch Reduktion mit Zinkstaub und Alkali, Hydrosulfit oder durch Elektrolyse entsteht Indigweiß, ein weißes, kristallinisches Pulver, dem die Formel eines Diindoxyls³⁾



zugeschrieben wird.

¹⁾ Baeyer, Zur Geschichte der Indigosynthese **B. 33** (1900), Sonderheft. Reissert, Geschichte und Systematik der Indigosynthesen, Berlin, Friedländer & Sohn, Zeitschrift f. angew. Chemie **17** (1904) 482. Salmony, Eine neue Indigosynthese, Berlin 1905, Friedländer & Sohn.

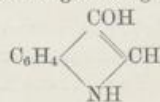
²⁾ Als Indogen bezeichnet man die zweiwertige Gruppe



Körper, welche diese Gruppe enthalten, werden Indogenide genannt.

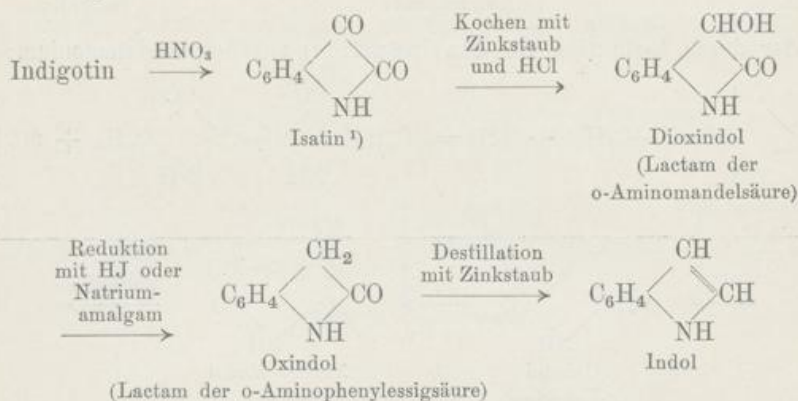
Über die Molekulargröße des Indigblaus vgl. Vaubel, Chem. Zeitg. **1901**, 725.

³⁾ Indoxyl (β -Oxindol)



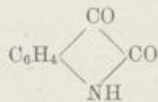
ist in Form des Kaliumsalzes der Schwefelsäureverbindung, ein Bestandteil des Harnes der Pflanzenfresser. Diese Verbindung wurde früher als identisch mit dem Pflanzen-Indikan gehalten.

Mit Kali destilliert, liefert Indigotin Anilin, mit Kali unter Luftabschluß geschmolzen Anthranilsäure, bei der Destillation mit Zinkstaub entsteht Indol (s. S. 208). Zu Indol gelangt man ferner durch folgende Reaktionen:

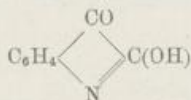


Synthetisch kann Indigotin dargestellt werden aus Isatin²⁾ durch Überführung in Isatinchlorid und Behandlung desselben mit Zinkstaub,

¹⁾ Isatin reagiert (im festen Zustand und in sauren Lösungen) in der Ketonform (Pseudoform)

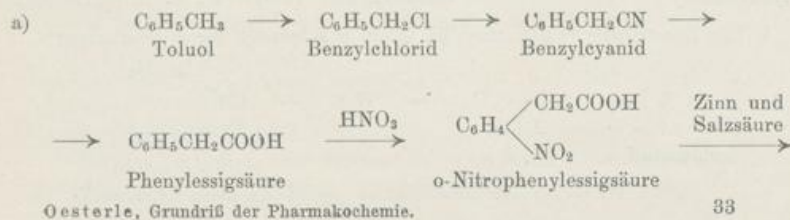


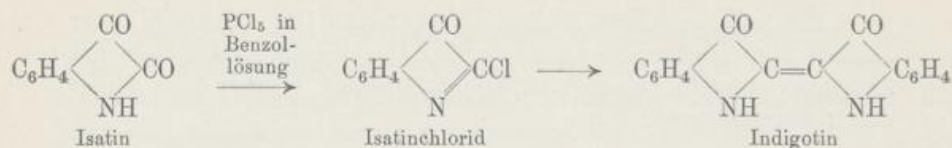
und (in alkalischen Lösungen und Salzen) in der Enolform (Aciform)



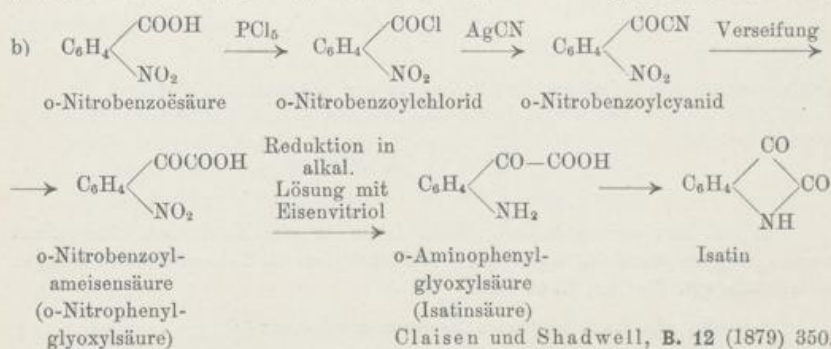
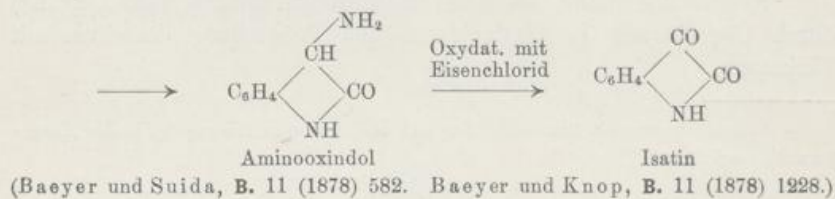
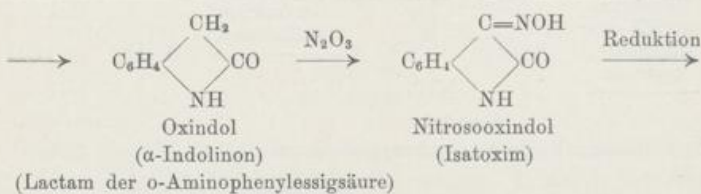
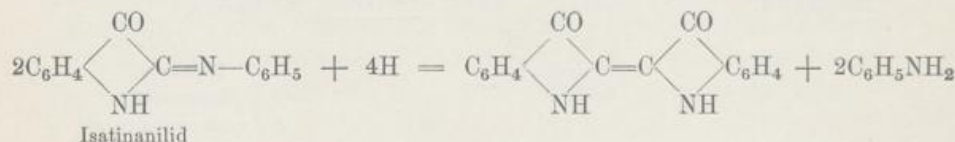
Durch Natriumäthylatlösung kann Isatin in ein Natriumsalz übergeführt werden, welches das Metall am Stickstoff enthält. (Über die Tautomerieerscheinungen beim Isatin vgl. Heller, **B. 40** (1907) 1291.)

²⁾ Isatin wird nach folgenden Reaktionen erhalten:

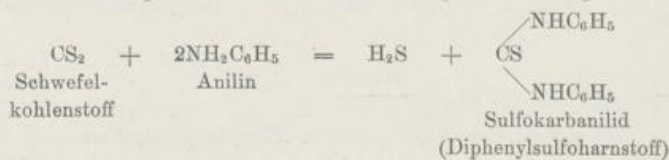




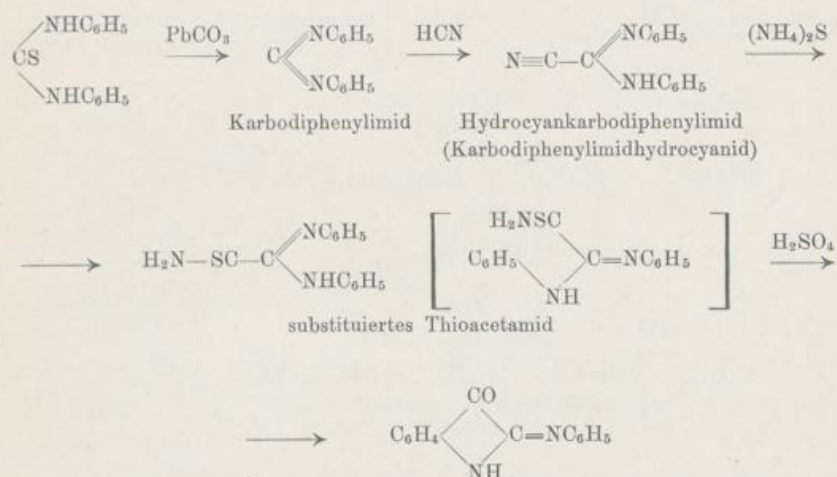
oder durch Reduktion von Isatinanilid¹⁾ mit Schwefelammonium:



¹⁾ Die Darstellung von Isatinanilid kann in folgender Weise geschehen:

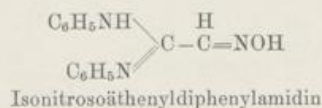
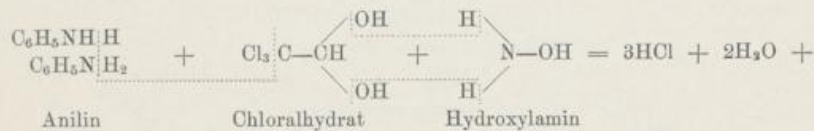


Aus o-Nitrobenzaldehyd entsteht Indigotin durch Erwärmen mit Aceton und Natronlauge¹⁾:



(Sandmeyer, Chem. Centralblatt 1900, II, 927, 928; 1901, I, 71, 1140.)

Isatinanilid wird auch erhalten durch Behandlung des Isonitrosoäthylen-
diphenylamidins mit konzentrierter Schwefelsäure (Sandmeyer, Ch. Centralblt.
1900, II, 929):

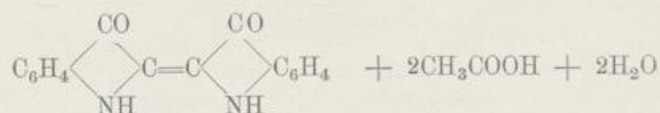
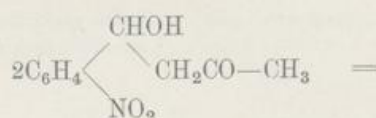
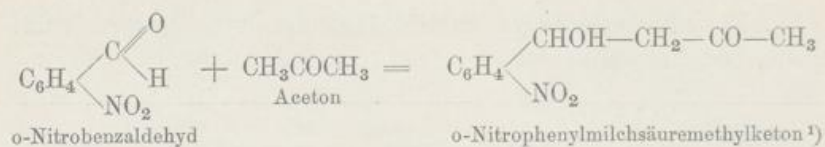


Isonitrosoäthylen-diphenylamidin

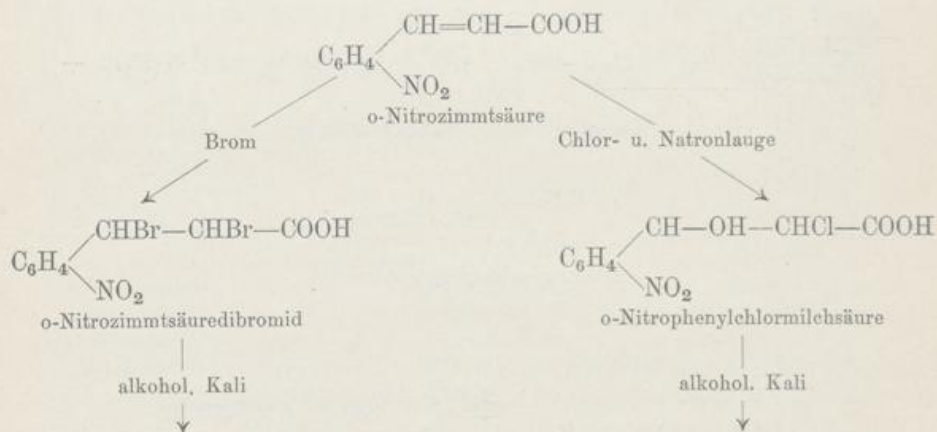
Isatinanilid

Isatinanilid liefert beim Erhitzen mit verdünnter Mineralsäure Isatin.

¹⁾ Baeyer und Drewsen, B. 15 (1882) 2856; 16 (1883) 2205.

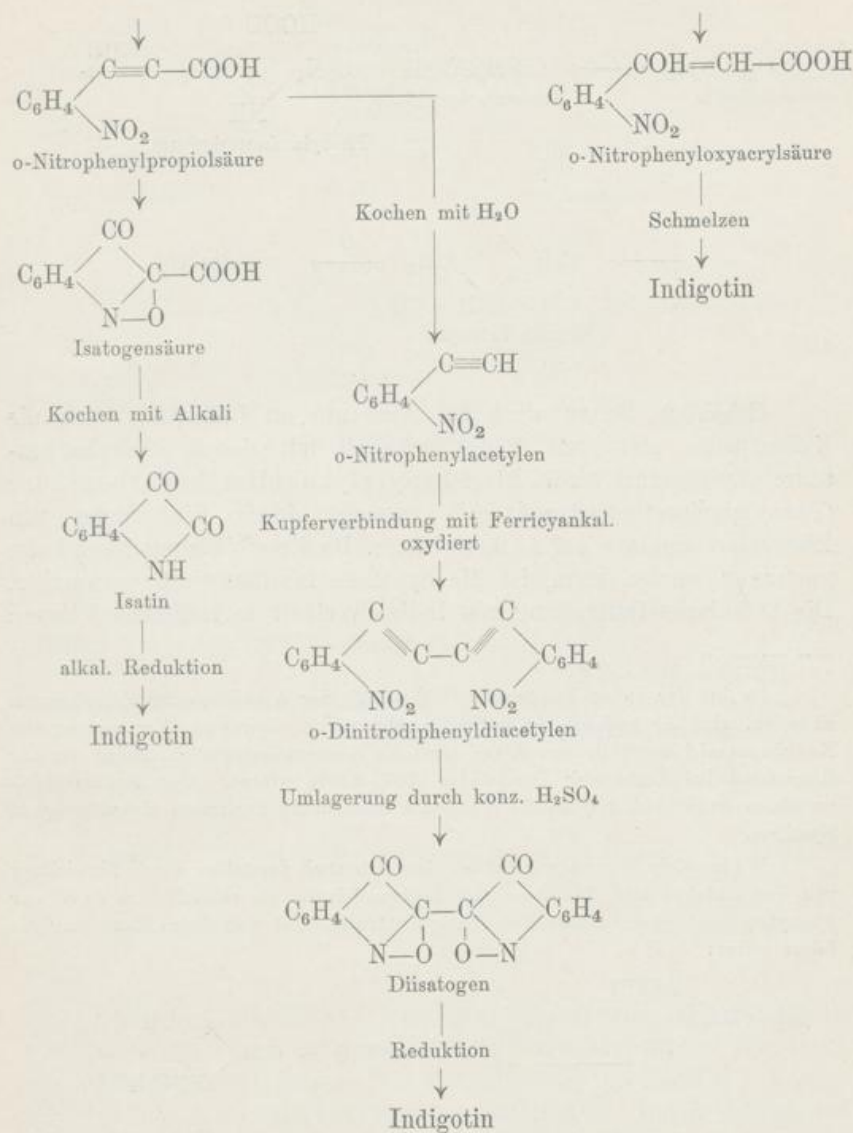


Aus Zimmtsäure (s. S. 440) kann Indigotin in verschiedener Weise dargestellt²⁾ werden:



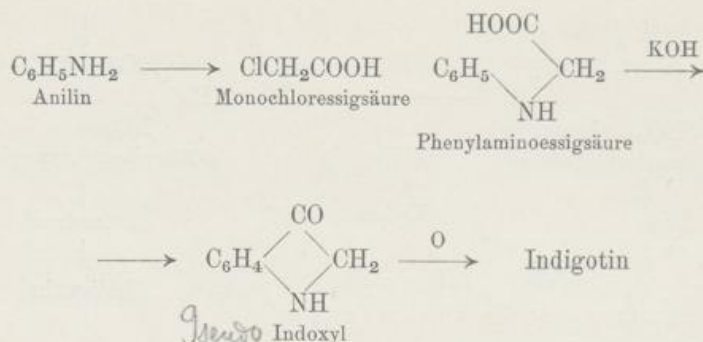
¹⁾ Die leicht lösliche Bisulfitverbindung des o-Nitrophenylmilchsäuremethylketons wird als Indigosalz bezeichnet.

²⁾ Baeyer, B. 13 (1880) 2254; 14 (1881) 1741; 15 (1882) 51.



Durch Schmelzen von Phenylaminoessigsäure¹⁾ (Phenylglycin, Phenylglykokoll) mit Alkali und Oxydation der Schmelze mit Luft entsteht ebenfalls Indigotin:

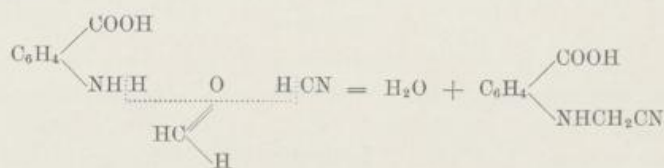
¹⁾ Heumann, **B.** 23 (1890) 3043, 3431; **B.** 26 (1893) 225; Journ. f. prakt. Chem. 43 (1891) 111; 57 (1898) 198.



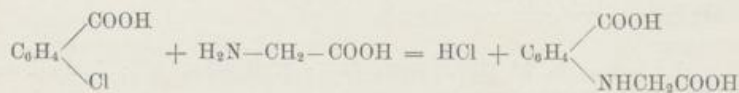
Erheblich besser wird die Ausbeute an Indigotin, wenn die Kalischmelze statt mit Phenylglykokoll mit dessen Orthokarbonsäure durchgeführt wird. Die Phenylglykokollorthokarbonsäure (Phenylglycinorthokarbonsäure)¹⁾ entsteht durch Einwirkung von Monochloressigsäure auf Anthranilsäure. Da diese billig aus Naphthalin gewonnen werden kann, ist die Synthese fabrikatorisch verwertbar. Die technische Darstellung von Indigo verläuft in folgenden Phasen:

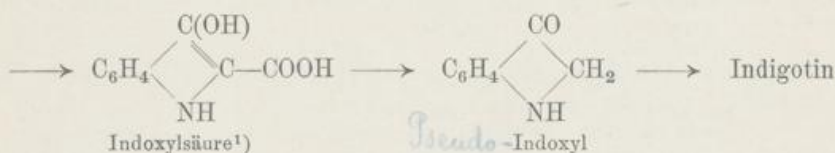
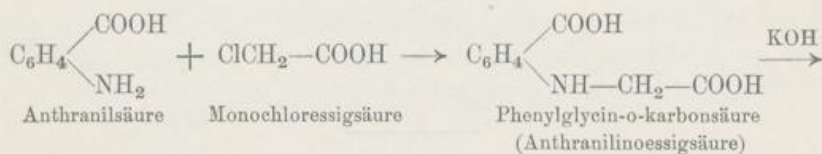
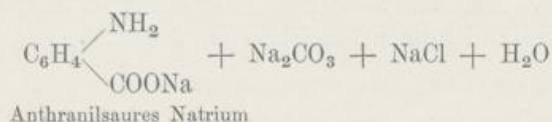
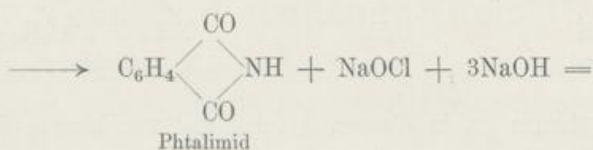
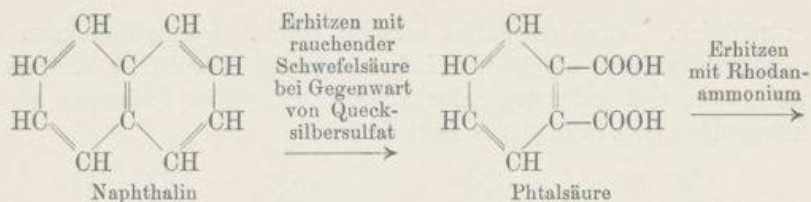
Da bei der hohen Temperatur (300—350°) der Alkalischemelze Zersetzungen eintreten, wird die Ausbeute an Indigotin sehr gering. Durch die Verwendung von Natriumamid an Stelle von Alkali wird die Ausbeute wesentlich erhöht, da der Ringschluß bei niedrigerer Temperatur (180—240°) erfolgt. Das Natriumamidverfahren ermöglicht deshalb die technische Ausbeutung der ersten Heumann'schen Synthese.

¹⁾ Phenylglycinorthokarbonsäure läßt sich auch darstellen durch Einwirkung von Formaldehyd und Blausäure auf Anthranilsäure. Es entsteht das Nitril der Phenylglycinorthokarbonsäure (Cyanmethylantranilsäure) und durch Verseifung die Säure selbst:



Auch durch Einwirkung von o-Chlorbenzoësäure auf Glykokoll kann Phenylglycinorthokarbonsäure erhalten werden:



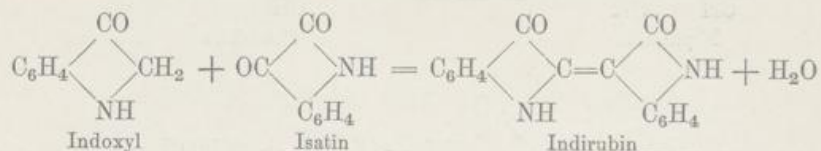


Indigrot, $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_2$ ²⁾ (Indirubin, Indipurpurin), ist mit Indigotin strukturisomer. Es bildet, aus Anilin kristallisiert, braune Nadelchen mit schwachem Metallglanz; aus konzentrierter alkoholischer Lösung scheidet es sich in dunkelpurpurroten Nadeln aus. Durch Sublimation wird es in carmoisinroten Nadeln erhalten. In organischen Lösungsmitteln löst es sich mit kirschroter Farbe, in wäßrigen Alkalien ist

¹⁾ Indoxylsäure wird unter dem Namen „Indophor“ zum Kattundruck benutzt.

²⁾ Schunck, Phil. Mag. [4] 10 73; 14 288; 15 29; 17 283. Baeyer, B. 12 (1879) 459. Schunck und Marchlewski, B. 28 (1895) 539.

es unlöslich. Durch Oxydation entsteht Isatin. Synthetisch kann es gewonnen werden durch Vermischen schwach alkalischer Lösungen von Isatin und Indoxyl. Seine Struktur entspricht derjenigen eines Indogenides (vgl. S. 512) des Isatins:



Indigbraun ist in Wasser, Alkohol und verdünnten Säuren fast unlöslich, löslich dagegen in verdünnten Alkalien und konzentrierter Schwefelsäure. Möglicherweise besteht es aus zwei Körpern, die als Indiretin und Indihumin bezeichnet worden sind.

