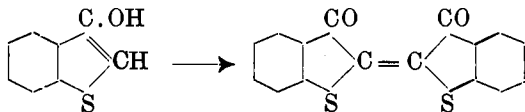


### 134. P. Friedländer: Über indigoide Farbstoffe.

[Vorläufige Mitteilung aus dem Chem. Laborat. des K. K. Technolog. Gewerbemuseums zu Wien.]

(Eingeg. am 12. Februar 1908; mitget. in der Sitzung von Hrn. A. Binz.)

Vor kurzem<sup>1)</sup> habe ich in dem sogenannten Thioindigo einen Farbstoff beschrieben, der sich in seiner Konstitution von dem Indigoblau durch den Ersatz der Imidogruppen durch Schwefel unterscheidet, und dessen Farbstoffcharakter zweifellos durch die Anwesenheit der Gruppe  $\text{—CO—C=C—CO—}$  als Bestandteil zweier ringförmiger Komplexe bedingt wird. Das Gleiche gilt offenbar auch für die indigoartigen Farbstoffe aus Cumaranon<sup>2)</sup> und aus Oxy-isocarbostyryl<sup>3)</sup>. Erhalten wurden diese Produkte, nach Analogie der Indigosynthese aus Indoxyl, durch Oxydation der monomolekularen (indoxylartigen) Verbindungen Oxythionaphthen usw., wobei naturgemäß symmetrische dimolekulare Farbstoffe resultieren.



Die weitere Untersuchung dieses Gebiets hat nun ergeben, daß sich auch unsymmetrische Farbstoffe dieser Konstitution darstellen lassen, und ich fand ferner, daß man für ihre Synthese nicht auf die vorstehend genannten Verbindungen als Ausgangskomponenten beschränkt ist, sondern hierfür noch eine größere Zahl von Verbindungen verwenden kann, die wie das Indoxyl, das Thioindoxyl usw. eine reaktionsfähige Gruppe  $\text{—CO—CH}_2\text{—}$  resp.  $\text{—C(OH)=CH—}$  in einem ringförmigen Komplex enthalten. Hierzu gehören beispielsweise das Diketoinden,  $\text{C}_6\text{H}_4\langle\text{CO}\rangle\text{CH}_2$ , ferner aber auch  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol und verschiedene Phenole der Benzolreihe, die sich durch Reaktionsfähigkeit auszeichnen, wie Resorcin und dessen Derivate, *m*-Oxydiphenylamin u. a. m.

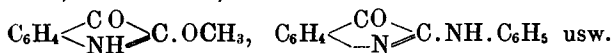
Derartige Substanzen lassen sich unter gewissen Bedingungen vereinigen einmal mit cyclischen  $\alpha$ -Diketonen, wie Isatin,  $\beta$ -Naphthochinon, Acenaphthenchinon, Phenanthrenchinon, sodann aber, häufig

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **351**, 390.

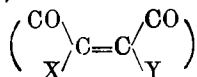
<sup>2)</sup> P. Friedländer und J. Neudörfer, diese Berichte **30**, 1077 [1900]; **32**, 1837 [1902].

<sup>3)</sup> S. Gabriel und J. Colman, diese Berichte **33**, 996 [1903].

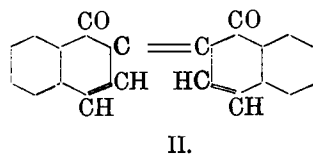
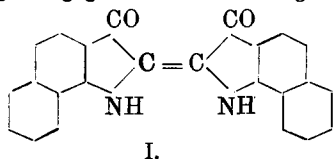
mit demselben Endresultat, mit reaktionsfähigen, cyclischen  $\alpha$ -Keto-halogenverbindungen, wie Isatinchlorid,  $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ \text{---}N \end{smallmatrix} \right\rangle C.Cl$ , Dibromoxythionaphthen,  $C_6H_4 \left\langle \begin{smallmatrix} CO \\ \text{---}S \end{smallmatrix} \right\rangle C.Br_2$ , Dibrompyrazolon u. a. Ferner auch mit den reaktionsfähigen Anilidoketonen und Alkyloxyketonen, wie  $\alpha$ -Isatinanilid,  $\alpha$ -Isatinäther,



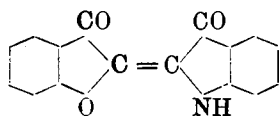
Die entstehenden Reaktionsprodukte sind durchgängig gefärbt (orangerot bis grünblau) und können als Analoga des Indigblaus aufgefaßt werden. Ich schlage deshalb für die Gruppe dieser Verbindungen die Bezeichnung »indigoide Farbstoffe« vor, worunter Substanzen zu verstehen sind, welche die Atomgruppierung



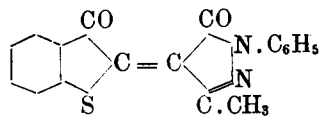
enthalten; der ringförmige Komplex kann sowohl aliphatischer wie aromatischer Natur sein, X und Y Kohlenstoff, Stickstoff, Schwefel und Sauerstoff bedeuten. Hinsichtlich der Nomenklatur der einzelnen Farbstoffe scheint mir die von Prof. P. Jacobson<sup>1)</sup> vorgeschlagene Bezeichnung, bei welcher man die sauerstoffärmeren Muttersubstanzen zugrunde legt, die Konstitution am klarsten auszudrücken. Darnach würde man den bisherigen Thioindigo *Bis*-Thionaphthen-indigo nennen, den Carbindigo von S. Gabriel und J. Colman<sup>2)</sup> *Bis*-Isochinolon-indigo. Dem von Wichelhaus<sup>3)</sup> aus Naphthylglycin dargestellten sogenannten Naphthalinindigo I käme dann die Bezeichnung *Bis*-naphthindol-indigo zu, die Bezeichnung *Bis*-Naphthalin-indigo dagegen der Verbindung von der Formel II.



Bei unsymmetrischen Farbstoffen sind Bezeichnungen wie die nachstehenden ohne weiteres verständlich:



2-Cumaran-2-indol-indigo.



2-Thionaphthen-phenylmethylpyrazol-indigo.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **39**, 1062 [1906].

<sup>2)</sup> Diese Berichte **33**, 996 [1900].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **26**, 2548 [1886].

Die Eigenschaften und die Stabilität der verschiedenen indigoiden Farbstoffe werden, wie zu erwarten, von der Zusammensetzung der in ihnen enthaltenen ringförmigen Atomgruppierungen sehr stark beeinflusst. Die Neigung zu Bindungsverschiebungen ist verschieden stark entwickelt und namentlich bei starker Anhäufung doppelter Bindungen im Molekül begreiflich. Sie äußert sich unter anderem in der Fähigkeit zur Bildung (additioneller) Natriumsalze bei der Einwirkung von Alkalien, die aus Indigoblau bekanntlich nur schwierig (Binz), aus Thioindigo anscheinend gar nicht erhältlich sind. Dagegen wird der nachstehend beschriebene Naphthalin-indol-indigo in feiner Verteilung schon von Soda allmählich in Lösung gebracht und beim Kochen mit Natronlauge aufgespalten. Noch alkaliempfindlicher sind der *Bis*-Naphthalinindigo, sowie die gemischten Indol-benzolindigoide, denen die unbeständige *o*-Chinon-Konfiguration des Benzols zugrunde liegt, doch läßt sich der Grad der Alkaliempfindlichkeit, der außer anderen Momenten auch die technische Verwertbarkeit der Farbstoffe bedingt, noch nicht mit Sicherheit in den einzelnen Fällen voraussehen. Gegen Säuren sind die Farbstoffe im allgemeinen sehr beständig. Alkalische Reduktionsmittel führen sie in farblose Hydroderivate über, die sich in alkalischer Lösung meist schon durch den Sauerstoff der Luft zu den ursprünglichen Farbstoffen oxydieren.

Die bisherigen Untersuchungen führten bereits zu einer sehr erheblichen Zahl indigoider Farbstoffe, die noch nicht sämtlich eingehend genug studiert werden konnten. Durch ihre Existenz verliert das Indigoblau die isolierte Stellung, die es bisher unter den organischen Farbstoffen einnahm; allerdings finden sich bereits in der Literatur vereinzelte Angaben über Verbindungen, die vermutlich als »indigoide« aufzufassen sind. Soweit ich sehe, sind hierher außer den schon oben genannten zu rechnen die symmetrischen, durch Oxydation erhältlichen gefärbten Körper aus Phenyl-crotonlacton<sup>1)</sup> (rot) und Methyl-phenyl-pyrazolon<sup>2)</sup> (Pyrazolblau) und wahrscheinlich noch einige andere.

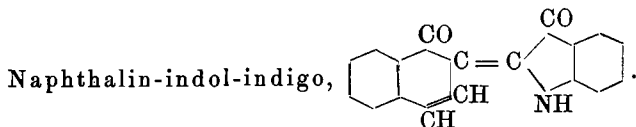
Es wäre von Interesse zu konstatieren, ob außer Indigoblau auch noch andere indigoide Farbstoffe im Pflanzen- oder Tierkörper gebildet werden. Für den, respektive die Farbstoffe des antiken Purpurs<sup>3)</sup>, der aus verschiedenen murex- und purpura-Arten des Mittelmeers gewonnen wurde, scheint mir die Zugehörigkeit zweifellos. Die Untersuchung desselben hat sich durch die Schwierigkeit der Beschaffung

<sup>1)</sup> J. Thiele und Sulzberger, Ann. d. Chem. **319**, 198. Für den Hinweis auf diese Verbindung bin ich Prof. J. Thiele zu Dank verpflichtet.

<sup>2)</sup> L. Knorr, Ann. d. Chem. **318**, 171.

<sup>3)</sup> P. Friedländer, Monatsh. **28**, 991.

einigermaßen größerer Mengen etwas verzögert, doch hoffe ich, schon in der nächsten Zeit hierüber, wie über andere indigoide Farbstoffe weitere Mitteilungen bringen zu können.



Der Farbstoff bildet sich neben anderen Verbindungen bei der Einwirkung von Isatinchlorid auf  $\alpha$ -Naphthol in Benzol. Das sich ausscheidende Produkt wird von der blau gefärbten Benzollösung abfiltriert, gewaschen und mit verdünnter Sodalösung ausgekocht, wobei ein rotvioletter, isomerer Farbstoff in Lösung geht. Der Rückstand wird durch Umkrystallisieren aus Xylol gereinigt. Man erhält so kupferglänzende Prismen oder Nadelchen, die bei der Analyse folgende Zahlen gaben.

0.2311 g Sbst.: 0.6695 g  $\text{CO}_2$ , 0.0905 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.3635 g Sbst.: 1.0605 g  $\text{CO}_2$ , 0.1310 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.4511 g Sbst.: 21.1 ccm N (15°, 740 mm).

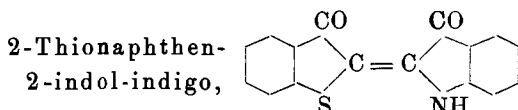
$\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ . Ber. C 79.12, H 4.03, N 5.13.  
Gef. » 79.01, 79.56, » 4.35, 4.03, » 4.80.

Die Verbindung schmilzt bei ca. 240° und verwandelt sich bei höherem Erhitzen fast ohne Zersetzung in einen rotvioletten Dampf, der etwas bläulichiger ist als der des Indigblaus und sich an den kälteren Stellen zu sehr charakteristischen, gekrümmten, wollartig verfilzten Nadelchen kondensiert. Sie ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln (namentlich in den Benzolkohlenwasserstoffen) wesentlich leichter löslich als Indigblau und zwar mit rein blauer Farbe, die auch noch die kalten Lösungen in Äther, Chloroform, Benzol usw. sehr intensiv zeigen. Kalte konzentrierte Schwefelsäure löst ohne Veränderung grünstichig blau. Sulfurierung tritt (wesentlich schwerer als bei Indigblau) erst bei stärkerem Erhitzen oder Zusatz von rauchender Schwefelsäure ein. Die Nuance schlägt dabei nach rotviolett um, und beim Eingießen in Wasser entsteht eine reinblaue Lösung einer oder mehrerer leicht löslicher, durch Kochsalz aussalzbarer Sulfosäuren, deren wäßrige Lösung schon durch Soda schwach grünlich gelb gefärbt wird. Die Färbung kehrt auch nach kurzem Kochen beim Ansäuern wieder, nicht dagegen nach dem Erwärmen mit Natronlauge. Die Sulfosäure ist daher wesentlich alkaliempfindlicher, als das entsprechende Indigcarmin.

Ähnliche Unterschiede zeigt der Farbstoff selbst im Vergleich mit Indigblau. In feiner Verteilung (aus Schwefelsäure ausgefällt) geht er beim Kochen mit Sodalösung sehr langsam in eine grünlichgelbe,

wasserlösliche Natriumverbindung über, aus der er durch Säuren wieder regeneriert werden kann; etwas schneller erfolgt die Entfärbung in alkoholischer Lösung. Durch Natronlauge tritt schon bei kurzem Kochen erst Lösung, dann schnell vollständige Zersetzung ein.

Alkalische Reduktionsmittel, wie Hydrosulfit, geben eine schwach gelbgefärbte Küpe, aus der sich der Farbstoff aber nur bei Abwesenheit fixer Alkalien an der Luft wieder abscheidet.



Äquimolekulare Mengen Dibromoxythionaphthen und Indoxyl in Eisessig werden kurze Zeit erwärmt, der sich schnell in dunkelvioletten Nadelchen abscheidende Farbstoff abgesaugt und mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und aus heißem Nitrobenzol umkrystallisiert. In den gebräuchlichen, niedriger siedenden Lösungsmitteln ist er sehr schwer löslich mit rotstichig violetter Farbe, aus viel siedendem Eisessig wird er in feinen, rotvioletten Nadeln erhalten.

0.2000 g Sbst.: 0.5038 g CO<sub>2</sub>, 0.0612 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>NSO<sub>2</sub>. Ber. C 68.81, H 3.22.

Gef. » 68.70, » 3.40.

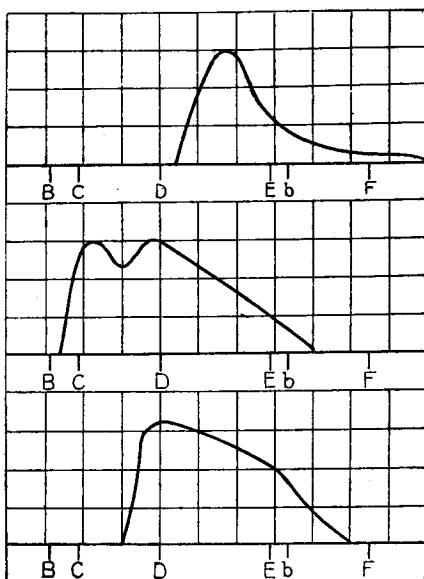
Der Farbstoff schmilzt noch nicht bei 300° und sublimiert bei höherer Temperatur fast unzersetzt in blauvioletten Nadeln. Alkalische Reduktionsmittel lösen zu einer schwach gelblich gefärbten Küpe, aus der Textilfasern blauviolett gefärbt werden, blaustichiger, als man nach der Nuance der Lösungen des Farbstoffs in indifferenten Lösungsmitteln erwarten sollte. Von konzentrierter Schwefelsäure wird er mit blauvioletter Farbe ohne Veränderung aufgenommen, durch Zusatz von rauchender Schwefelsäure tritt ein Farbenumschlag nach rein blau ein unter Bildung wasserlöslicher Sulfosäuren, deren violettblaue, wäßrige Lösung durch überschüssige Natronlauge hellgelb gefärbt wird.

Hr. Hofrat Prof. S. M. Eder hatte die Freundlichkeit, die Absorptionsspektren obiger beiden Farbstoffe, sowie des Thioindigos zu bestimmen, wofür ich ihm auch an dieser Stelle bestens danke. Er teilt mir darüber Folgendes mit:

Thioindigo. In Chloroform gelöst, zeigt ein Absorptionsband in Grün, dessen Maximum bei  $\lambda = 5470$  liegt; es beginnt in Gelb (bei stärkerer Konzentration in Orange), steigt rasch gegen Grün an und sinkt allmählich gegen Blau (siehe Kurve, welche auf die Fraunhofer-Linien bezogen ist); Blau und Violett wird gut durchgelassen, jedoch beginnt an der Grenze zwischen Vio-

lett und Ultraviolett bei der Fraunhoferschen Linie H, bei  $\lambda = 4000$  ein zweites starkes, in Ultraviolett verlaufendes Absorptionsband.

2-Naphthalin-2-indol-indigo, in Chloroform gelöst, besitzt ein breites Absorptionsband, welches sich von Rot über Gelb bis ins Grün erstreckt. Bei genügender Verdünnung erkennt man in diesem Bande zwei Absorptionsmaxima: eines bei  $\lambda = 6440$ , das andere bei  $\lambda = 5910$  (s. Kurve); auch hier ist das Absorptionsband steiler gegen Rot, aber langsamer gegen Blau-Grün abfallend; Blau und Violett wird gut durchgelassen; im Ultraviolett bei  $\lambda = 3700$  bis  $\lambda = 4200$  beginnt eine starke Absorption, welche auf photographischem Wege mittels des Gitterspektrographen nachgewiesen wurde.



2-Thionaphthen-2-indol-indigo zeigt ein breites Absorptionsband von Gelbgrün bis Blaugrün, dessen Maximum bei  $\lambda = 5790$  liegt; das Band ist breiter als jenes von Thioindigrot; auch bei diesem Farbstoff beginnt die Ultraviolett-Absorption bei ca.  $\lambda = 4000$  und wird bei  $\lambda = 3400$  sehr stark. S. M. Eder.

### 185. Wilhelm Traube: Über die Einwirkung des Ammoniaks auf Methyl-äthyl-keton.

[Aus dem Pharmazeutischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 10 Februar 1908.)

Nach den Untersuchungen von Sokoloff und Latschinoff<sup>1)</sup> bilden sich die bekannten Heintzschen Acetonbasen — hauptsächlich Diacetonamin neben wenig Triacetonamin — sehr leicht, wenn mit Ammoniakgas gesättigtes Aceton längere Zeit sich selbst überlassen bleibt.

Versucht man, in gleicher Weise basische Verbindungen aus dem nächsten Homologen des Acetons, dem Methyl-äthyl-keton zu ge-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 7, 1384 [1874].