

sieren aus Alkohol bei 124—125° und erwies sich als benzolsulfinsaures *p*-Toluidin.

0.1530 g Sbst.: 7.6 ccm N (21°, 754 mm).

$C_{12}H_{15}O_2NS$ . Ber. N 5.62. Gef. N 5.72.

Ein von Hälssig<sup>1)</sup> beschriebenes *p*-toluolsulfinsaures *p*-Toluidin zeigt ähnliche Löslichkeitsverhältnisse und schmilzt bei 140°.

Benzolsulfinsäure-anhydrid und Phenol zu gleichen Teilen in völlig trockenem Zustande im Rundkolben, mit Chlorcalciumrohr verschlossen, 2½ Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, gaben als Hauptprodukt das von O. Hinsberg<sup>2)</sup> aus Phenol und Benzolsulfinsäure dargestellte *p*-Oxy-diphenylsulfid.

Heidelberg, Universitätslaboratorium.

#### 534. Armin Grob:

##### Über einige unsymmetrische Analoga des Indigos.

(Eingegangen am 1. Oktober 1908.)

Anlässlich einer Reihe von Versuchen, welche ich im Herbst 1906 in der Absicht ausgeführt habe, durch Kondensation von cyclischen aromatischen *o*-Diketonen mit Indoxyl und dessen Analoga Farbstoffe der allgemeinen Formel:  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ X \end{array} \right\rangle C = C \left\langle \begin{array}{c} CO \\ R \end{array} \right\rangle$  ( $X = NH, S, O$ ;  $R =$  Rest eines aromat. Kohlenwasserstoffs) darzustellen, gelang es mir, Acenaphthenchinon mit Indoxyl zu einem violetten Farbstoff zu vereinigen, dem offenbar die Konstitution  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ NH \end{array} \right\rangle C = C \left\langle \begin{array}{c} CO \\ C_{10}H_6 \end{array} \right\rangle$  zukommt. Ganz analog erhielt ich mit dem kurz vorher von P. Friedländer<sup>3)</sup> beschriebenen »Thioindoxyl«  $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ S \end{array} \right\rangle CH_2$ , einen entsprechenden roten Farbstoff.

Wie das Acenaphthenchinon verhielt sich unter geeigneten Bedingungen auch das Dichlor-acenaphthenon,  $C_{10}H_6 \left\langle \begin{array}{c} CCl_2 \\ CO \end{array} \right\rangle$ ; hingegen gelang es mir nicht, einige andere bequem zugängliche *o*-Diketone (z. B. Phenanthrenchinon) oder deren Ketohalogenderivate mit Indoxyl und

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 56, 217 [1897].

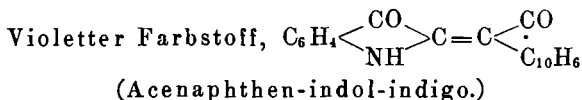
<sup>2)</sup> Diese Berichte 36, 109 [1903].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 39, 1063 [1906].

»Thioindoxyl« zu kondensieren. (Vergl. dagegen P. Friedländer, diese Berichte 41, 772 [1908.]

Das Verfahren wurde im Januar, März und Juni 1907 von der »Basler Chemischen Fabrik«, Basel, in Deutschland zum Patent angemeldet. Die betreffenden Anmeldungen <sup>1)</sup> sind im Oktober 1907 und Januar 1908 ausgelegt und in der »Zeitschrift für Farbenindustries« (Buntrock) <sup>2)</sup> referiert worden.

Kürzlich sind nun dieselben Farbstoffe von P. Friedländer und A. Bezdrík an anderer Stelle <sup>3)</sup> kurz beschrieben worden, leider ohne Bezugnahme auf die angeführten Veröffentlichungen. Ich glaube aber, die Priorität beanspruchen zu dürfen, und möchte im Folgenden die Darstellung und einige Eigenschaften dieser Farbstoffe kurz beschreiben, wobei ich jedoch, um Wiederholungen zu vermeiden, mich darauf beschränke, die Angaben der HHrn. A. Bezdrík und P. Friedländer zu ergänzen und in einem wesentlichen Punkte auch zu berichtigen. Während nämlich alle bisher bekannten Farbstoffe der Indigoreihe schwach gelb gefärbte Küpen geben, verhalten sich diese Kondensationsprodukte des Acenaphthenchinons ganz anders. Mit alkalischen Reduktionsmitteln (Natriumhydrosulfit) behandelt, geben sie intensiv violette Lösungen (Küpen), welche auch die Faser zunächst in kräftigen, violetten Tönen färben, die dann erst durch Oxydation (an der Luft) in das Violett bzw. das Rot der »indigoiden« Farbstoffe übergehen. Die »Leukokörper« derselben sind also ebenfalls kräftige Farbstoffe. Ob sich diese Tatsache durch Formeln darstellen lassen wird, welche derjenigen des »Indigweiß« entsprechen, ist fraglich. Auf das Verhalten dieser Farbstoffe und des Biacenaphthylidendions,  $C_{10}H_6 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \quad \text{CO} \\ \text{C} = \text{C} \end{array} \right\rangle C_{10}H_6$ , gegen alkalische Reduktionsmittel hoffe ich später zurückzukommen.



Die alkalische Lösung von 20 g Indoxyl (erhalten durch Lösen einer Indoxylschmelze von diesem Gehalt in ca. 1 l Wasser) wird in einem geräumigen Kolben unter Kühlung mit Kohlensäure gesättigt. Zu der Emulsion läßt man eine heiße, verdünnte Lösung der Natriumbisulfitverbindung von 28 g Acenaphthenchinon unter Rühren

<sup>1)</sup> B 45202, B 46770, B 46867.

<sup>2)</sup> Ztschr. f. Farbenindustrie 6, 376 [1907]; 7, 12 [1908]; 8, 86 [1908].

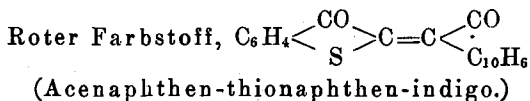
<sup>3)</sup> Monatsh. f. Chem. 29, 362, 385, 386.

fließen. Dabei wird durch das viele Natriumcarbonat das Chinon zwar zunächst ausgeschieden, aber in so feiner Verteilung, daß es mit dem Indoxyl alsbald in Reaktion tritt. Man erhitzt, immer unter Durchleiten von Kohlensäure bis zum Sieden, wobei sich der Farbstoff als violetter, krystallinischer Niederschlag abscheidet. Da er in dieser Form schwieriger küßt als die geringe Menge Indigo, welche sich immerhin durch Oxydation nebenbei gebildet hat, so wird der Niederschlag mehrmals mit verdünnter alkalischer Natriumhydrosulfidlösung digeriert und schließlich aus siedendem Xylol oder Nitrobenzol umkrystallisiert.

0.5463 g Sbst.: 23.8 ccm N (21°, 738 mm).

$C_{20}H_{11}NO_2$ . Ber. N 4.71. Gef. N 4.80.

In organischen Lösungsmitteln ist der Farbstoff leichter löslich als Indigo. Wird er in einem indifferenten Lösungsmittel, z. B. Nitrobenzol, suspendiert und mit Brom versetzt, so bildet sich sofort ein nicht näher untersuchtes, intensiv grünes Additionsprodukt, das sich bei höherer Temperatur unter Bromwasserstoff-Entwicklung und Bildung des violetten, bromsubstituierten Farbstoffs zerlegt. Grün ist auch die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure. Um den Farbstoff in fein verteilter, leicht küpbarer Form zu gewinnen, empfiehlt es sich, ihn aus letzterer Lösung mit Wasser zu fällen. Mit alkalischer Natriumhydrosulfidlösung wird eine violette Küpe erhalten, welche ungebeizte Baumwolle in blauvioletten Tönen anfärbt, die an der Luft in ein rotstichiges Violett übergehen.



Derselbe läßt sich sehr bequem nach folgender Vorschrift darstellen: 22 g Phenylthioglykol-o-carbonsäure<sup>1)</sup>, 18.5 g Acenophthenchinon und 100 ccm Essigsäureanhydrid werden am Rückflußkühler unter Rühren zum Sieden erhitzt, wobei sich der Farbstoff rasch in Form leuchtend orangeroter Nadelchen abzuscheiden beginnt. Man saugt ab, wäscht mit Benzol und krystallisiert aus siedendem Xylol in Nitrobenzol um.

0.3024 g Sbst.: 0.2201 g  $BaSO_4$ .

$C_{20}H_{10}SO_2$ . Ber. S 10.19. Gef. S 9.98.

In organischen Lösungsmitteln ist der rote Farbstoff etwas leichter löslich als der violette. Die Löslichkeit entspricht ungefähr derjenigen

<sup>1)</sup> P. Friedländer, diese Berichte 39, 1062 [1906]; Ann. d. Chem. 351, 390.

des Thioindigos. Die Benzollösung fluoresciert bräunlichgelb. Mit Brom wird ebenfalls ein grünes Additionsprodukt erhalten. Die grasgrüne Farbe der konzentriert-schwefelsauren Lösung liegt ungefähr zwischen der gelbgrünen des Biacenaphthylidendions und der blaugrünen des Thioindigos. Es scheinen übrigens mehrere Schwefelsäure-Anlagerungsprodukte von verschiedener Farbe zu existieren.

Das durch Fällen der konzentriert-schwefelsauren Lösung mit Wasser erhältliche leicht küpbare Produkt gibt mit alkalischer Natriumhydrosulfidlösung eine intensiv rotstichig violette Küpe. Beim Ansäuern derselben wird dagegen, offenbar unter Isomerisation, ein farbloser Niederschlag gefällt, der sich in Alkalien wieder mit violetter Farbe löst.

---

**535. Wilhelm Wislicenus und Martin Waldmüller:  
Über die Kondensation des Fluorens mit Alkylnitriten und  
-nitraten durch Kaliumäthylat.**

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1908.)

Fluoren konnte bisher mit Oxalester<sup>1)</sup> und mit einigen aromatischen Aldehyden<sup>2)</sup> kondensiert werden. Im allgemeinen steht es aber in seiner Reaktionsfähigkeit dem Inden und namentlich dem Cyclopentadien nach<sup>3)</sup>. Insbesondere war es nicht gelungen, es mit Amylnitrit<sup>4)</sup> und Äthylnitrat<sup>5)</sup> in Reaktion zu bringen. Wir haben uns durch Wiederholung der im Thieleschen Laboratorium angestellten Versuche davon überzeugt, daß das übliche Kondensationsmittel Natriumäthylat hier vollständig versagt. Umso überraschender kam uns daher die Beobachtung, daß viele der Synthesen — nicht nur beim Fluoren, sondern auch in manchen anderen Fällen — bei der Anwendung von Kaliumäthylat fast glatt gelingen<sup>6)</sup>. Wir be-

<sup>1)</sup> W. Wislicenus, Densch, diese Berichte **33**, 771 [1900]; **35**, 759 [1902].

<sup>2)</sup> J. Thiele, diese Berichte **33**, 851 [1900].

<sup>3)</sup> J. Thiele, Henle, Ann. d. Chem. **347**, 290 [1906].

<sup>4)</sup> Vergl. Ann. d. Chem. **347**, 291.

<sup>5)</sup> Vergl. Wieland, Diss. München 1901, S. 18.

<sup>6)</sup> Die Vermutung Lassar-Cohns (Arbeitsmethoden II, 695, 732 [1907]), daß Kaliumäthylat in Fällen, wo Natriumäthylat nicht mehr wirkt, das beabsichtigte Resultat noch herbeiführen kann, bestätigt sich durch unsere Erfahrungen, dagegen ist es in den gewöhnlichen Fällen, die an sich gute Ausbeuten liefern, als Kondensationsmittel nicht überlegen.