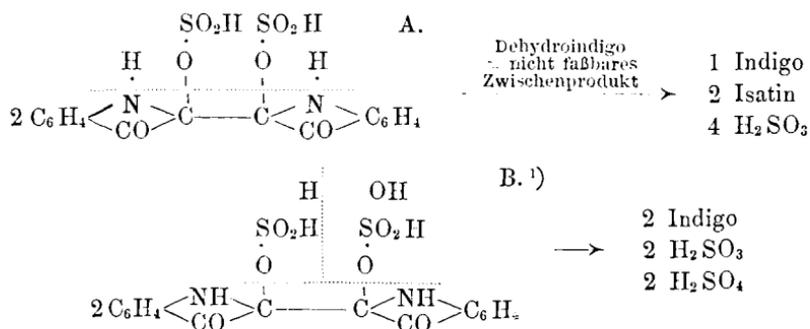


Dehydroindigo-natriumbisulfit (+ 2 Mol. Krystallwasser) ist ein prächtig krystallisiertes Salz von leuchtend kanariengelber Farbe und intensiv süßem Geschmack. Beim trocknen Erhitzen zersetzt es sich unter Entwicklung von Indigodämpfen. Wasser nimmt es leicht mit gelber Farbe und schwach grüner Fluoreszenz auf. Alkohol und indifferentere Mittel lösen nicht. Konzentrierte Schwefelsäure gibt grün-gelbe Färbung (wie mit Indigo). Die wäßrige Lösung ist beim Erhitzen beständig. Schwerer löslich ist das Kalium-, Calcium- und Bariumsalz, schwer bis fast unlöslich die Salze organischer Basen wie des Phenylhydrazins, Anilins, Benzidins. Letztere sind krystallwasserfrei und werden noch aus stark verdünnter Lösung des Natriumsalzes durch die salzsauren Salze der Basen gefällt.

Verhalten gegen Alkalien. Schon Soda und Bicarbonat zersetzen die wäßrige Lösung des Dehydroindigo-bisulfites, besonders beim Erwärmen. Mit Natronlauge entsteht schon in der Kälte ein Niederschlag von Indigo (ca. die Hälfte der Theorie). Die farblose Lösung enthält hauptsächlich Anthranilsäure und eine noch nicht untersuchte, ein Phenylhydrazon liefernde Verbindung.

Alkalische Reduktionsmittel verwandeln unter gewissen Bedingungen die Bisulfitverbindung quantitativ in Indigo oder Indigweiß. So läßt sich ihre Lösung mit Hydrosulfit und Soda ohne vorübergehende Ausscheidung von Indigo in Indigweiß überführen.

Verhalten gegen Säure. Die Dehydroindigobisulfite sind gegen verdünnte Säuren in der Kälte beständig. Ihre Zersetzung durch heiße verdünnte Salzsäure verläuft nach zweierlei, meist nebeneinander hergehenden Reaktionen:



¹⁾ Diese Reaktion läßt sich als Reduktionswirkung der schwefligen Säure auffassen. Begreiflicherweise tritt sie mehr bei den halogensubstituierten Derivaten ein; denn z. B. der noch nicht bekannte Tetrabromdehydroindigo ist sehr wahrscheinlich eine stärker oxydierende Substanz als Dehydroindigo.

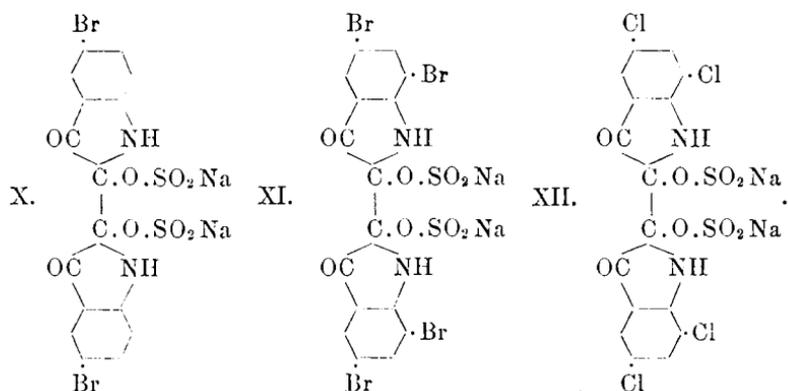
Die nach Schema A verlaufende »Dehydroindigo-Spaltung« findet hauptsächlich beim einfachen Dehydroindigo-bisulfit statt: Man erhält wenig mehr Indigo als diese Gleichung verlangt; dementsprechend finden sich in der stark isatinhaltigen Lösung nur geringe Mengen Schwefelsäure. Ähnlich verhält sich 5.5'-Dibromdehydroindigo-bisulfit.

Die nach Schema B verlaufende »Indigo-Spaltung« tritt fast ausschließlich beim Tetrachlor-, quantitativ beim Tetrabromderivat ein.

Daß bei der Dehydroindigo-Spaltung (A) tatsächlich vorübergehend Dehydroindigo auftritt, aber im Entstehungszustande durch die heiße Säure in seine Zersetzungsprodukte Indigo und Isatin übergeht, beweist die Reduktion mit Jodwasserstoffsäure. Erhitzt man Dehydroindigo-bisulfit in Gegenwart von Jodkalium mit verdünnter Salzsäure, so erhält man kein Isatin, sondern nur Indigo, und zwar in theoretischer Ausbeute. Da infolge Abspaltung der Bisulfitgruppen gleichzeitig schweflige Säure im Überschuß vorhanden ist, so tritt bei dieser Reduktion mit Jodwasserstoff kein freies Jod auf, sondern an seiner Stelle die äquivalente Menge Schwefelsäure.

Halogenierung der Dehydro-indigo-Bisulfite.

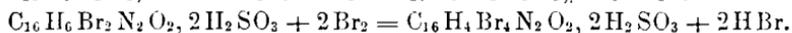
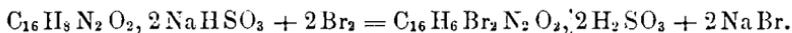
Aus 5.5'-Dibrom-dehydroindigo und Natriumbisulfit entsteht die bromierte Bisulfitverbindung (X) nur zu etwa 50% der Theorie, während im übrigen Reduktion zum Farbstoff stattfindet.



Es hat sich aber ein besserer und einfacherer Weg zur Gewinnung halogener Dehydroindigobisulfite gezeigt. Er besteht in der Einführung von Halogen in die fertige, unsubstituierte Verbindung.

Gibt man zu einer wäßrigen Lösung von Dehydroindigo-natriumbisulfit in der Kälte Brom, so wird es mit Begierde absorbiert, ohne daß man äußerlich eine Veränderung der Lösung bemerkt. Sie

nimmt jedoch saure Reaktion an, und Brom geht in den Kern. Es treten nacheinander folgende Reaktionen ein:



Man erhält also schließlich freie tetrabromdehydroindigo-schweflige Säure, welche bei konzentriertem Arbeiten gegen Schluß der Reaktion auskristallisiert, die man aber zweckmäßig durch Neutralisation der Flüssigkeit in ihr beständiges Natriumsalz verwandelt.

Der Beweis, daß den so erhältlichen Bisulfitverbindungen die Konstitutionsformeln X und XI zukommen, wurde einestheils durch ihre Überführung in die bekannten Farbstoffe 5.5'-Dibromindigo bzw. 5.7.5'.7'-Tetrabromindigo durch Kochen mit verdünnter Säure, andernteils durch ihre Oxydation zu dem längst bekannten 5-Bromisatin bzw. 5.7-Dibromisatin mittels Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure, erbracht.

Durch Einführung von Chlor in Dehydroindigo-bisulfit gelangt man in analoger Weise schließlich zu 5.7.5'.7'-Tetrachlordehydroindigo-bisulfit (XII).

Es erscheint im ersten Moment überraschend, daß bei dieser Einwirkung von Halogen die Bisulfitgruppen nicht oxydiert und abgespalten werden, ehe Halogen in den Kern geht, zumal die Einführung mehrerer Halogene in den Indigofarbstoff recht energische Methoden erfordert, wie aus der neueren Patentliteratur ersichtlich ist. Aber die schwere Halogenierbarkeit des Farbstoffes hat wohl größtenteils in seiner schweren Löslichkeit ihre Ursache, während im Dehydroindigo-bisulfit sein Molekül in sehr leicht löslicher Form vorliegt.

Daß die Bisulfitgruppe gegenüber Halogen eine gewisse Widerstandsfähigkeit besitzt, zeigt auch eine Methode zur Titration von Acetaldehyd, welche darauf beruht, daß dessen Bisulfitverbindung durch Jodlösung nicht oxydiert wird¹⁾.

Übrigens wird nach Eintritt von 4 Kernhalogenen in Dehydroindigo-bisulfit durch weiter zugefügtes Brom die Bisulfitgruppe oxydiert und unter allmählicher Zersetzung Schwefelsäure gebildet. Zugleich wird freies Brom in der Lösung durch Jodkaliumstärke nachweisbar.

Reaktionen der halogenierten Dehydroindigo-Bisulfite.

Die Einführung von Halogen bringt einige Verschiebungen in den Reaktionen mit sich. Wie die einfache Verbindung, so lösen sich auch die halogenierten Derivate in konzentrierter Schwefelsäure mit

¹⁾ Näheres Chem. Zentralbl. 1896, II, 368; 1898. II, 1037.

der Farbe des zugehörigen Indigofarbstoffes, nämlich das Dibromderivat grün, das Tetrabrom- und das Tetrachlorderivat rein blau.

Wie bereits gezeigt wurde, verhalten sich beim Kochen mit verdünnter Säure die Tetrahalogenderivate wesentlich anders als die einfache und die Dibromverbindung. Auch mit Natronlauge von 1% geben ihre wäßrigen Lösungen eine abweichende Reaktion. Es entsteht in der Kälte ein Niederschlag gelbgrüner, schleimiger Flocken, die sich erst beim Kochen in Tetrahalogenindigo verwandeln. Die beiden anderen Verbindungen liefern schon in der Kälte flockige Auscheidungen von Indigo bezw. Dibromindigo.

Interessant und charakteristisch ist die Lichtempfindlichkeit der Dehydroindigo-bisulfite. Sie färben sich bei starker Belichtung grün, schließlich blau, indem sie unter Bildung der entsprechenden Indigofarbstoffe zersetzt werden. Nur ganz schwach ausgebildet ist diese Eigenschaft bei der einfachen Verbindung. Sie steigert sich im Dibrom- und Tetrachlorderivat und erreicht ihren Höhepunkt im Tetrabromderivat. Die Empfindlichkeit des letzteren ist so stark, daß man seine Darstellung bei gedämpftem Licht ausführen muß, wenn man ein rein gelbes Präparat erzielen will.

Ein neues Verfahren zur Erzeugung von Indigo-Färbungen.

Die geschilderten Zersetzungen der Dehydroindigo-bisulfite durch Säuren und Alkalien (ev. unter Zusatz von Reduktionsmitteln), bei welchen die entsprechenden Indigofarbstoffe in zum Teil quantitativen Ausbeuten gebildet werden, lassen sich auch auf der Faser vornehmen, wodurch echte Indigofärbungen entstehen.

Man tränkt oder bedruckt die Faser mit wäßrigen Lösungen dieser Substanzen und taucht die getrocknete, gelb erscheinende Ware in verdünnte Mineralsäure, Ätzalkali- oder Alkalicarbonatlösungen von 80–100° Temperatur. Die Indigofärbungen werden dadurch momentan hervorgerufen. Bei alkalischer Entwicklung wird vor dem Waschen gesäuert. Als Entwicklungsflüssigkeiten können dienen z. B. Salzsäure von 5%, Natronlauge von 1–5%, Sodalösung von 5–10%.

Während man auf Seide und Baumwolle sehr gute Färbungen erhält, ist dies merkwürdigerweise bei Wolle nicht der Fall.

Die starke Lichtempfindlichkeit, durch welche besonders die Tetrahalogendehydroindigo-bisulfite ausgezeichnet sind, läßt sich ebenfalls zur Herstellung echter Indigofärbungen anwenden. Setzt man Stoff, den man mit ihrer Lösung getränkt, oder Papier, welches man damit bestrichen hat, nach dem Trocknen beispielsweise unter einem photographischen Negativ dem Sonnenlichte aus, so wird an den getroffenen Stellen Farbstoff abgeschieden, und man erhält ein entsprechendes

Positiv in Tetrachlor- bzw. Tetrabromindigo. Zur Fixierung des Bildes wäscht man mit Wasser, wodurch der unverändert gebliebene Teil der Bisulfitverbindung entfernt wird.

Experimentelles.

Dehydroindigo-Natriumbisulfit (Formel IX, S. 3653),



Darstellung: 1. Aus Dehydro-indigo.

5 g pulverisierter Dehydroindigo werden mit 100 g Natriumbisulfitlösung von 38—40° Bé (technische Lösung) bei gewöhnlicher Temperatur etwa 12 Sdn. lang geschüttelt. Die entstandene, durch Spuren von Indigo grünlich gefärbte Suspension gelber, vierseitiger Prismen wird abgesaugt; zur Reinigung löst man das Produkt in wenig warmem Wasser und behandelt die Lösung mit Tierkohle, wodurch sie rein gelb wird. Man salzt nun die Bisulfitverbindung aus (Nadeln) oder dampft unter vermindertem Druck bei 60—65° Badtemperatur bis zur Bildung eines Krystallbreies (Prismen) ein. Das isolierte Produkt wird mit wäßrigem Alkohol gewaschen. Durch Einengen der Lauge erhält man eine weitere Menge. Zusammen 9.2 g = 95 % der Theorie (9.7 g).

2. Aus Dehydroindigo-acetat.

Man verteilt 100 g Dehydroindigoacetat in einer Lösung von 80 g Natriumsulfit (wasserfrei) in 1500 ccm Wasser, versetzt mit 400 g Alkohol und erhitzt unter fortwährendem Umschütteln zum Kochen. Die bald entstehende, durch Indigoflocken grün erscheinende Lösung wird mit Tierkohle behandelt und wie in 1. aufgearbeitet. Die Ausbeute beträgt, eingerechnet die einmal umgelöste Laugenportion, 127 g = 92 % der Theorie (137.9 g).

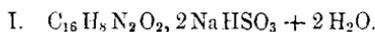
Löslichkeit, Krystallwassergehalt und Analysen.

Dehydroindigo-natriumbisulfit erhält man nach obigen Vorschriften als leuchtend kanariengelbe, 2 Mol. Krystallwasser enthaltende Substanz. Zur Analyse wurde nochmals in Wasser gelöst, die Lösung bei 60—65° Badtemperatur zum Krystallbrei eingeengt und das Produkt an der Luft getrocknet (Substanz I). 100 ccm Wasser lösen bei 15° 8.4 g, bei 80° 15.4 g.

Durch Eindampfen der Dehydroindigo-Bisulfitlösung bei tieferer Temperatur wurde einmal ein 7 Mol. Krystallwasser enthaltendes Präparat in hellgelben, schön ausgebildeten, vierseitigen Prismen (Substanz II) erhalten, die wahrscheinlich den aus Dehydroindigo und Bisulfitlösung direkt entstehenden (vergl. 1. Darstellungsmethode) entsprechen. Dicselbe Zusammensetzung be-

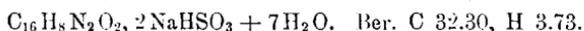
saßen dicke, hellgelbe Platten, die sich aus einer Mutterlauge nach längerem Stehen abschieden (Substanz III).

I. 1 g Sbst. verlor im Vakuum über Schwefelsäure 0.0728 g (nach ca. 20 Tagen konstant). — 1 g Sbst. verlor im Trockenschrank bei 95—100° 0.0724 g (nach einigen Stunden konstant)¹⁾. — 0.2404 g Sbst.: 0.3376 g CO₂, 0.0654 g H₂O. — 0.1345 g Sbst.: 7.1 ccm N (18°, 717 mm). — 0.3350 g Sbst.: 0.3108 g BaSO₄. — 0.2834 g Sbst.: 0.0796 g Na₂SO₄. — II. 0.2272 g Sbst.: 0.2716 g CO₂, 0.0846 g H₂O. — III. 0.2340 g Sbst.: 0.2778 g CO₂, 0.0862 g H₂O.



Ber. C 38.06, H 2.80, N 5.57, S 12.71, Na 9.14, H₂O 7.22.

Gef. » 38.30, » 3.04, » 5.75, » 12.74, » 9.11, » 7.28, 7.24.



II. Gef. » 32.60, » 4.17.

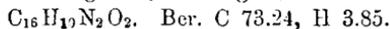
III. » » 32.38, » 4.12.

Reduktion des Dehydro-indigo-Natriumbisulfits.

Hydrosulfit und Alkali. In 150 ccm Wasser wurden 1 g Substanz und 1.5 g Natriumhydrosulfit aufgelöst und hierauf eine Lösung von 5 g trockner Soda in 50 ccm Wasser zugegeben, wobei die Flüssigkeit an der Luft Indigohäute abzuschneiden begann. Durch Schütteln mit Luft unter gleichzeitigem Erwärmen wurde die Abscheidung vervollständigt, nach kurzem Aufkochen der Farbstoff abgesaugt und mit heißer, verdünnter Natronlauge und Salzsäure gewaschen. Ausbeute: 0.50 g = 96.1 % der Theorie (0.52 g).

Jodwasserstoffsäure. 2 g Substanz und 10 g Jodkalium wurden in 40 ccm Wasser gelöst und die Lösung nach Zusatz von 10 ccm rauchender Salzsäure unter Umschütteln zum Kochen erhitzt. Ohne Freiwerden von Jod schied sich unter Entfärbung der Lösung Indigo in mikroskopischen Nadeln aus. Ausbeute: 1.03 g = 99 % der Theorie (1.04 g). Der so erhaltene Farbstoff wurde ohne weitere Reinigung verbrannt.

0.1960 g Sbst.: 0.5258 g CO₂, 0.0699 g H₂O.



Gef. » 73.16, » 3.99.

Dehydro-indigo-Kaliumbisulfid, C₁₆H₈N₂O₂, 2KHSO₃ + 2H₂O.

Man erhält das Salz durch Versetzen einer konzentrierten, warmen Lösung des Natriumsalzes mit Chlorkalium als schweres, kanariengelbes, aus Prismen und sechsseitigen Täfelchen bestehendes Kristall-

¹⁾ Infolge geringer Zersetzung färbt sich die Substanz beim Entwässern gelbgrün.

pulver. Zur Analyse wurde aus Wasser unter Zusatz von Chlorkalium umgelöst und an der Luft getrocknet. Das Salz ist in Wasser mäßig löslich.

0.1926 g Sbst.: 0.2514 g CO_2 , 0.0480 g H_2O . — 0.1910 g Sbst.: 9.3 ccm N (22°, 715 mm). — 0.2582 g Sbst.: 0.0824 g K_2SO_4

$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2, 2\text{KHSO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. C 35.78, H 2.63, N 5.23, K 14.33.
Gef. » 35.60, » 2.79, » 5.23, » 14.59.

Dehydro-indigo-Anilinisulfit bildet schwer lösliche, kristallwasserfreie Nadelchen oder Blättchen.

0.1444 g Sbst.: 12.1 ccm N (16°, 719 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2, 2(\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}_2, \text{H}_2\text{SO}_3)$. Ber. N 9.18. Gef. N 9.21.

5.5'-Dibrom-dehydroindigo-Natriumbisulfit (Formel X, S. 3655).

$\text{C}_{16}\text{H}_6\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2, 2\text{NaHSO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$.

1. Aus 5.5'-Dibrom-dehydroindigo-acetat.

40 g Dibromdehydroindigoacetat werden in einer Lösung von 30 g Natriumsulfit (wasserfrei) in 600 ccm Wasser suspendiert und die Mischung nach Zugabe von 150 g Alkohol unter Umschütteln am Rückfluß zum Kochen erhitzt. Nach 5—10 Minuten ist kein Acetat mehr vorhanden. Neben Bildung der Bisulfitverbindung tritt hier in stärkerem Maße auch Reduktion zu Dibromindigo, welcher sich in schönen Nadeln abscheidet, ein. Man saugt vom Farbstoff ab und salzt das Filtrat unter Abkühlen mit Kochsalz aus. Man erhält so leuchtend kanariengelbe Nadelchen in einer Rohausbeute von 26 g = 52.8% der Theorie (49.2 g). Zurückgewonnen wurden 14.5 g Dibromindigo = 46.5% der Theorie (31.3 g). Zur Analyse wurde die Bisulfitverbindung aus Wasser, worin sie leicht löslich ist, umkristallisiert. Sie ist merklich lichtempfindlich.

0.2324 g Sbst.: 9.1 ccm N (16°, 710 mm). — 0.4084 g Sbst.: 0.2792 g BaSO_4 .

$\text{C}_{16}\text{H}_6\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}_2, 2\text{NaHSO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$. Ber. N 4.24, S 9.68.
Gef. » 4.26, » 9.39.

2. Aus Dehydro-indigo-Bisulfit durch Bromieren.

12.6 g Dehydroindigobisulfit ($\text{C}_{16}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2, 2\text{NaHSO}_3, 2\text{H}_2\text{O}$) werden in 200 ccm Wasser warm gelöst und in die abgekühlte Lösung bei ca. 5° 8 g Brom unter Rühren eingetragen. Man neutralisiert hierauf mit 4.2 g Natriumbicarbonat und salzt mit Kochsalz aus, wobei man das Reaktionsprodukt in Nadelchen oder Blättchen in einer Rohausbeute von 15.5 g = 93% der Theorie (16.6 g) erhält.

Oxydation zu 5-Brom-isatin.

Die Oxydation der nach beiden Darstellungsmethoden erhaltenen Präparate mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure führte in Ausbeuten zwischen 60 und 70 % der Theorie zu 5-Bromisatin, welche nach Lösen in Natronlauge, Fällen mit Salzsäure und Umkrystallisieren aus Alkohol den von Baeyer und Oekonomides angegebenen Schmelzpunkt von 255° zeigte und einen Bromgehalt von 35.37 bzw. 35.06 % (ber. 35.37) aufwies.

5,5'-Dibrom-dehydroindigo-Kaliumbisulfit wird aus der entsprechenden Natriumsalzlösung durch Chlorkalium in kanariengelben, mäßig löslichen, langgestreckten Täfelchen abgeschieden.

0.2552 g Sbst.: 0.2564 g CO₂, 0.0462 g H₂O. — 0.2544 g Sbst.: 9.6 ccm N (14.5°, 721 mm).

C₁₆H₆Br₂N₂O₂, 2KHSO₃ + 2H₂O. Ber. C 27.65, H 1.74, N 4.04.
Gef. » 27.40, » 2.03, » 4.20.

5,7'-Dibrom-dehydroindigo-Anilimbisulfit bildet krystallwasserfreie, in Wasser sehr schwer lösliche Blättchen.

0.1840 g Sbst.: 12.7 ccm N (16°, 718 mm).

C₁₆H₆Br₂N₂O₂ · 2(C₆H₅·NH₂·H₂SO₃). Ber. N 7.31. Gef. N 7.60.

5,5',7'-Tetrabrom-dehydroindigo-Natriumbisulfit
(Formel XI, S. 3655),

C₁₆H₄Br₄N₂O₂, 2NaHSO₃ + 5H₂O.

12.6 g Dehydroindigo-natriumbisulfit werden mit 120 ccm Wasser angerieben und unter Rühren bei Eiskühlung 16 g Brom zufließen gelassen. Unter Absorption des Broms erhält man bald eine klare Lösung, aus der sich gegen Schluß der Reaktion freie tetrabrom-dehydroindigo-schweflige Säure abscheidet. Nachdem das Brom verschwunden ist, rührt man noch ca. 20 Minuten. Sollte die Flüssigkeit hiernach Jodkaliumstärkepapier noch bläuen, so setzt man etwas Natriumbisulfit zu. Man neutralisiert nun sorgfältig mit 8.5 g Natriumbicarbonat. Die ausgeschiedene Säure löst sich wieder auf, und es beginnt bald die Krystallisation von Tetrabromdehydroindigo-natriumbisulfit in kanariengelben Nadeln. Sie wird durch Zurühren von 10 g Kochsalz vervollständigt. Man saugt nach einigem Stehen ab, preßt gut auf Ton und trocknet im Exsiccator. Ausbeute an Rohprodukt: 20.5 g = 94 % der Theorie (21.8 g). Die in Wasser leicht lösliche Substanz ist stark lichtempfindlich. Zur Analyse wurde sie nochmals aus Wasser ausgesalzen, mit Wasser gewaschen und an der Luft im Dunkeln getrocknet (Nadeln oder Blättchen).

0.3262 g Sbst.: 0.2611 g CO₂, 0.0606 g H₂O.

C₁₆H₄Br₄N₂O₂, 2NaHSO₃ + 5H₂O. Ber. C 21.96, H 1.84.
Gef. » 21.83, » 2.07.

Oxydation zu 5.7-Dibrom-isatin.

Durch Oxydation mit Kaliumbichromat und verdünnter Schwefelsäure ließ sich die tetrabromierte Bisulfitverbindung mit 74% der theoretischen Ausbeute in 5.7-Dibromisatin überführen, welches nach Lösen in Natronlauge, Fällen mit Salzsäure und Umkrystallisieren aus Alkohol richtig bei 250° (Baeyer und Oekonomides) schmolz und den Halogengehalt von 52.08% (ber. 52.43) aufwies.

5.7.5'.7'-Tetrabrom-dehydroindigo-Kaliumbisulfit, durch Aus-salzen der Natriumsalzlösung mit Chlorkalium erhalten, bildet kanariengelbe, rautenförmige bis sechseckige Blättchen oder Prismen. Es läßt sich gut aus warmem Wasser umkrystallisieren.

0.4834 g Sbst.: 0.3710 g CO₂, 0.0860 g H₂O. — 0.4378 g Sbst.: 0.3610 g AgBr.

C₁₆H₄Br₄N₂O₂, 2KHSO₃ + 5H₂O. Ber. C 21.18, H 1.78, Br 35.28.

Gef. » 20.93, » 1.99, » 35.09.

5.7.5'.7'-Tetrabrom-dehydroindigo-Anilinbisulfit ist in Wasser schwer löslich, jedoch — zum Unterschied von der nicht halogenierten, sowie der Dibromverbindung — leicht löslich in Alkohol und Anilin. Beim Erwärmen mit den letzteren Mitteln tritt Tetrabromindigo-Bildung ein.

0.2920 g Sbst.: 15.7 ccm N (17°, 709 mm).

C₁₆H₄Br₄N₂O₂, 2(C₆H₅.NH₂, H₂SO₃). Ber. N 6.06. Gef. N 5.81.

5.7.5'.7'-Tetrabrom-dehydroindigo-schweflige Säure.

C₁₆H₄Br₄N₂O₂, 2H₂SO₃ + Krystallwasser.

In die unter 0° abgekühlte Lösung von 5 g Tetrabromdehydroindigo-natriumbisulfit in 50 ccm Wasser werden 20 ccm gekühlte rauchende Salzsäure eingetropt. Die freie Schwefligsäure-Verbindung scheidet sich als Krystallmehl rautenförmiger, gelber Täfelchen ab. Zur Analyse wurde mit verdünnter Salzsäure, in der die Substanz mäßig löslich ist, gewaschen und ca. 5 Minuten auf Ton digeriert. Der gefundene Wassergehalt rührt wohl nicht nur von Krystallwasser, sondern auch von noch anhaftender Feuchtigkeit her. Die Substanz ist in Wasser und Alkohol sehr leicht löslich. Beim Erwärmen der Lösungen tritt Zersetzung unter Bildung von Tetrabromindigo, Schwefelsäure und schwefliger Säure ein (vergl. »Indigo-Spaltung« S. 3654 und 3655). Die gleiche Umwandlung erleidet auch die krystallisierte Substanz allmählich. Sie beginnt schon beim vollständigen Trockenwerden derselben und macht sich durch Grünfärbung und Geruch nach Schwefeldioxyd bemerkbar. Nach etwa 14 Tagen sind die Krystalle ohne Änderung der ursprünglichen Form in Tetrabromindigo, welchem die bei der Reaktion entstehende Schwefelsäure anhaftet, verwandelt.

0.4084 g Sbst.: 0.2940 g CO₂, 0.1290 g H₂O. — 0.5312 g Sbst.: 0.2606 g BaSO₄.

$C_{16}H_4Br_4N_2O_2, 2H_2SO_3 + 14H_2O$. Ber. C 19.39, H 3.66, S 6.46.
Gef. » 19.63, » 3.53, » 6.74.

5.7.5'.7'-Tetrachlor-dehydroindigo-Kaliumbisulfite (Formel XII S. 3655), $C_{16}H_4Cl_4N_2O_2, 2KHSO_3 + 5H_2O$.

12.6 g Dehydroindigo-natriumbisulfite werden in 120 g warmem Wasser gelöst und in die auf 0—5° abgekühlte Lösung unter Rühren 7 g Chlor eingeleitet. Man läßt dann etwa 20 Minuten stehen. Nachdem man allenfalls noch vorhandenes freies Chlor durch Zusatz von etwas Natriumsulfite unschädlich gemacht hat, neutralisiert man mit 8.5 g Natriumbicarbonat und salzt das Reaktionsprodukt mit Kochsalz aus. Ausbeute ca. 10 g. Kanariengelbe, lichtempfindliche Nadeln oder rautenförmige Blättchen.

Zur Überführung in das Kaliumsalz wurde die Substanz zweimal aus Wasser mit Chlorkalium ausgesalzen, aus reinem, warmem Wasser umkrystallisiert (Prismen) und auf Ton an der Luft getrocknet.

0.2905 g Sbst.: 0.2806 g CO_2 , 0.0610 g H_2O . — 0.3782 g Sbst.: 0.2986 g AgCl.

$C_{16}H_4Cl_4N_2O_2, 2KHSO_3 + 5H_2O$. Ber. C 26.36, H 2.21, Cl 19.47.
Gef. » 26.34, » 2.35, » 19.52.

5.7.5'.7'-Tetrachlor-dehydroindigo-Anilinbisulfite ist krystallwasserfrei, schwer löslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol und Anilin.

0.2330 g Sbst.: 16.2 ccm N (14°, 720 mm).

$C_{16}H_4Cl_4N_2O_2, 2(C_6H_5.NH_2, H_2SO_3)$. Ber. N 7.51. Gef. N 7.62.

Oxydation zu 5.7-Dichlor-isatin.

Das reine Kaliumsalz lieferte bei der Oxydation mit Kaliumdichromat und verdünnter Schwefelsäure 5.7-Dichlorisatin in einer Ausbeute von 80% der Theorie. Dasselbe schmolz, abweichend von den Angaben von Dorsch¹⁾ (186°), konstant bei 221—222°, nachdem es vorher in Natronlauge gelöst, mit Salzsäure gefällt und aus Alkohol umkrystallisiert war. Der Chlorgehalt entsprach 32.35% (ber. 32.83).

Spaltung der Dehydro-indigo-Bisulfite durch Kochen mit Säure.

Je 2 g der Dehydroindigo-alkalibisulfite wurden bis zur vollständigen Zersetzung (ca. ¼ Stunde) mit der Mischung von 100 g rauchender Salzsäure und 300 ccm Wasser gekocht und der entstandene Indigo-farbstoff heiß abgesaugt. Es lieferte:

		% der Theorie
$C_{16}H_8N_2O_2, 2NaHSO_3 + 2H_2O$	0.537 g	Indigo 51.6
$C_{16}H_6Br_2N_2O_2, 2KHSO_3 + 2H_2O$	0.694 »	Dibromindigo 57.4
$C_{16}H_4Cl_4N_2O_2, 2KHSO_3 + 5H_2O$	1.050 »	Tetrachlorindigo 95.5
$C_{16}H_4Br_4N_2O_2, 2KHSO_3 + 5H_2O$	1.248 »	Tetrabromindigo 97.8

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 33, 51.

In den beiden ersten Fällen waren die salzsauren Filtrate orange-gelb gefärbt und enthielten große Mengen von Isatin bzw. Bromisatin (vergl. Schema A S. 365-4/5 Dehydroindigo-Spaltung). Bei der Tetrachlorverbindung dagegen war das Filtrat nur schwach gelblich gefärbt (Spuren von Dichlorisatin), beim Tetrabromderivat farblos. Es enthielt im letzteren Falle die von Schema B (Indigo-Spaltung) verlangte Menge Schwefelsäure. Seine Fällung mit Bariumchlorid ergab 0.5132 g BaSO₄ entsprechend 0.216 g H₂SO₄ (ber. 0.216 g).

Der aus den Tetrahalogenbisulfiten abgespaltene Tetrabrom- bzw. Tetrachlorindigo war ohne weiteres analysenrein.

0.2983 g Sbst.: 0.3651 g CO₂, 0.0314 g H₂O. — 0.2819 g Sbst.: 0.4909 g CO₂, 0.0456 g H₂O.

C₁₆H₆Br₄N₂O₂. Ber. C 33.22, H 1.05.

Gef. » 33.38, » 1.18.

C₁₆H₆Cl₄N₂O₂. Ber. C 48.01, H 1.51.

Gef. » 48.30, » 1.71.

537. Riko Majima: Über den Hauptbestandteil des Japanlacks. (II. Mitteilung: Die Oxydation des Urushiol-dimethyläthers mit Ozon. (I).

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 1. Oktober 1909.)

Nach meinen bisherigen Beobachtungen¹⁾ scheint das Urushiol, der Hauptbestandteil des Japanlacks, die Zusammensetzung C₂₀H₃₀O₂ und die Konstitution eines zweiwertigen Phenols mit einer ungesättigten aliphatischen Seitenkette — etwa (OH)₂C₆H₃.C₁₄H₂₅ — zu besitzen. Diese Ansicht ist durch die Reaktionen des Urushiols selbst, sowie durch die reichliche Bildung von Brenzcatechin und aliphatischen Kohlenwasserstoffen bei der trocknen Destillation und von Korksäure bei der Oxydation des rohen Urushiols mit Salpetersäure gestützt. Für die weitere Forschung ist vor allem der systematische Abbau dieser Substanz durchaus notwendig, und dazu glaubte ich, daß die Ozon-Methode von Harries am geeignetsten sein würde. Der kurzen Zeit wegen, die mir zur Verfügung stand, und der komplizierten Natur der Substanz halber, ist die Untersuchung in dieser Richtung leider noch nicht ganz abgerundet, aber dank dieser Methode

¹⁾ Diese Berichte **40**, 4390 [1907]; **42**, 1418 [1909]; Journ. of the College of Science, Tokio, Vol. **25**, Art. 6.