

**642. Eug. Grandmougin:
Zur Kenntnis des 5.7.5'.7'-Tetrabrom-indigos.**

[III. Mitteilung über Indigo.]

(Eingegangen am 5. November 1909.)

Der 5.7.5'.7'-Tetrabrom-indigo hat infolge der Schönheit und Echtheit seiner Färbungen in den letzten Jahren für die Textilindustrie größere Bedeutung erlangt, und so sind vielleicht einige Mitteilungen über ihn nicht unerwünscht¹⁾.

Während schon vor längerer Zeit Mono- und Dibrom-indigo hergestellt wurden, die in der Färberei eine bescheidene Anwendung fanden, ist es unbestritten das Verdienst der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel gewesen, die Einführung von mehr als zwei Atomen Halogen durch direkte Halogenierung des Indigos in grundlegender Weise festgelegt und hiermit der Farbentechnik und der Textilchemie ein neues fruchtbares Gebiet erschlossen zu haben.

Es hat sich bei Fortsetzung der Arbeiten auf diesem Gebiete allerdings gezeigt, daß sich für diesen Zweck sozusagen alle für die Darstellung von Mono- und Dihalogenindigo bekannten Methoden mehr oder weniger gut eignen²⁾, und so konnte die Herstellung dieses Produktes von den verschiedensten Seiten in Angriff genommen werden, und es findet sich auch im Handel unter verschiedenen Namen.

Die Handelsprodukte sind allerdings nicht alle von gleicher Reinheit, was auf die Schönheit und Echtheit der erzielten Färbungen von erheblichem Einflusse sein kann.

Ein sehr reines Produkt wird nach dem F. P. 375 514³⁾ erhalten. (D. R.-P. 193438 vom 27. Jan. 1907 und Zusatzpatente.)

Man verfährt zur Herstellung genau nach den Patentangaben durch Bromieren von Indigo mit 8 Atomgew. Brom in siedender Nitrobenzollösung. Es entweichen Ströme von Bromwasserstoff, und es scheidet sich der gebildete Tetrabromindigo in violetten, voluminösen Krystallen ab, die nach dem Erkalten filtriert und mit Alkohol und Äther gewaschen werden.

Die Ausbeute ist gut; durch das Tetrabromieren wird das Indigogewicht mehr als verdoppelt.

Durch Umkrystallisieren aus siedendem Nitrobenzol wird der Tetrabromindigo rein erhalten; er bildet dann prachtvolle, kupfer-

¹⁾ Siehe auch Kalb, diese Berichte **42**, 3664 [1909].

²⁾ Von der Aufzählung der ziemlich umfangreichen Patentliteratur möchten wir hier, weil unserem Zwecke fernliegend, absehen.

³⁾ Dr. Engi und Gesellschaft für Chemische Industrie, Basel.

glänzende Krystalle, die, in Alkohol, Aceton usw. unlöslich, in höher siedenden Lösungsmitteln: Xylol, Tetrachloräthan, Nitrobenzol, Anilin usw. sich mit blauer Farbe beim Erwärmen lösen.

Es sei hier allerdings gleich bemerkt, daß die Löslichkeit der Produkte sehr von ihrem Zustande (ob krystallinisch oder nicht), dann aber auch wesentlich von der Reinheit beeinflußt wird, so daß Produkte verschiedener Herstellung oft ganz erhebliche Unterschiede in der Löslichkeit zeigen können.

Ähnliche Beobachtungen werden im Indigo-Gebiet öfters gemacht¹⁾.

Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist blau und bleibt beim Erwärmen unverändert; Sulfurierung tritt im Gegensatz zum Indigo nicht ein, so daß beim Eingießen der schwefelsauren Lösung in Wasser der Farbstoff wieder unverändert abgeschieden wird.

Man kann sich daher dieses Verfahrens bedienen, um den krystallinen Farbstoff in fein verteilten Zustand überzuführen.

Die Brombestimmung erfolgte in bekannter Weise durch Glühen mit Kalk und Bestimmung des gebildeten Bromids.

0.23 g Sbst.: 0.299 g AgBr.

$C_{16}H_6Br_4O_2N_2$. Ber. Br 55.36. Gef. Br 55.32.

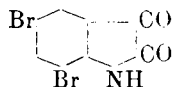
Zur Konstitutionsbestimmung wurde wie folgt verfahren:

Man suspendiert 1 Tl. Tetrabromindigo in ca. 12—15 Tln. Eisessig und fügt vorsichtig unter Kühlung 6 Tle. Salpetersäure von 96% hinzu. Unter häufigem Schütteln läßt man dann die Mischung bei Zimmertemperatur stehen.

Der Indigo verschwindet allmählich, und es scheidet sich das durch Oxydation gebildete Dibrom-isatin krystallinisch ab. Nach mehrstündigem Stehen wird filtriert und das Isatin auf dem Filter mit kaltem Wasser gewaschen.

Ist die Oxydation richtig geleitet worden, so ist kein Indigo mehr vorhanden und das erhaltene Isatin rein. Man kann es aus Alkohol oder besser noch aus Essigester umkrystallisieren, aus dem es in prächtig gelben oder orangen Krystallen vom Schmp. 249—250° erhalten wird.

Es ist demnach mit dem bereits bekannten 5.7-Dibrom-isatin:



identisch²⁾).

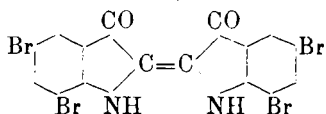
¹⁾ Eug. Grandmougin, Ztschr. f. Farben- und Textilchemie **1903**, 275. Bezüglich der Löslichkeit niedriger gebromter Indigotine, vergl. Binz und Marx, Ztschr. f. angew. Chem. 1757 [1909].

²⁾ Baeyer und Oeconomides, diese Berichte **15**, 2098 [1882].

Seine Konstitution wurde weiter noch durch Abbau erwiesen¹⁾. Beim Destillieren mit Kali erhält man 2.4-Dibrom-anilin (Schmp. 80°) und durch Acetylierung dessen Acetylderivat (Schmp. 147°).

Die Ausbeute an Isatin beträgt bei der Oxydation mit Salpetersäure bis zu 60%. Aus der essig-salpetersauren Mutterlauge kann durch Wasserzusatz ein weißer Körper abgeschieden werden, der bereits ein weitergehendes Oxydationsprodukt (vielleicht eine Bromnitrosalicylsäure, Zersetzungspunkt unter Gasentwicklung gegen 260°) darstellt.

Da aber der Tetrabromindigo ein einheitlicher Körper ist und bei der Oxydation mehr als die Hälfte der theoretischen Menge an 5.7-Dibromisatin erhalten wird, so folgt daraus die oben angegebene Stellung der Bromatome (5.7.5'.7') und daher die Formel:



Es läßt sich daraus weiter für die Bromierung des Indigos die folgende Gesetzmäßigkeit ableiten.

Beim Bromieren des Indigos tritt das Halogen zunächst in *para*-zur NH-Gruppe ein (5 resp. 5'), dann in *ortho*-Stellung (7 und 7').

Dem durch direktes Bromieren von Indigo erhaltenen Dibromindigo kommt demnach die Stellung 5.5' zu, dem Tribromindigo: 5.7.5'²⁾; Tetrabromindigo endlich ist, wie gezeigt wurde: 5.7.5'.7'.

Über die Stellung der beim weiteren Bromieren eintretenden Bromatome (Penta- und Hexabromindigo) scheinen bis jetzt keine Beobachtungen vorzuliegen.

Aus der Tatsache, daß der 6.6'-Dibromindigo besonders rotstichig färbt³⁾, der Pentabromindigo dagegen sehr grünstichige Färbungen liefert, kann vielleicht gefolgert werden, daß bei weiterer Bromierung das Brom in 4 resp. 4' eintritt.

Die spektroskopische Untersuchung kann nach der Methode von Formánek in Xylol erfolgen⁴⁾.

Ogleich die Absorptionsstreifen ziemlich scharf sind, liegen sie doch bei den höher bromierten Produkten sehr nahe zusammen, so daß die Charakterisierung durch die Spektralanalyse schwierig ist.

¹⁾ A. W. Hofmann, Ann. d. Chem. 53, 47.

²⁾ Tribromindigo zeichnet sich durch seine Löslichkeit in Chloroform aus (vergl. Binz und Marx, loc. cit.).

³⁾ Friedländer, diese Berichte 42, 769 [1909].

⁴⁾ Formánek und Grandmougin: Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege, II. Aufl., Berlin 1908.

Es wurde gefunden:

- für 5.5'-Dibrom-indigo: $\lambda = 601.6$,
 für 5.7.5'-Tribrom-indigo: $\lambda = 608.7$,
 für 5.7.5'.7'-Tetrabrom-indigo: $\lambda = 611.7$.

Das Leukoprodukt des Tetrabrom-indigos läßt sich nach der Methode des Verfassers¹⁾ durch Reduktion in alkoholischer Suspension mit Natriumhydrosulfit leicht und glatt erhalten.

Es löst sich in Alkalien mit gelber Farbe. Aus dieser Küpe kann Baumwolle in schönen, blauen, sehr echten Tönen gefärbt werden.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß die größte Lebhaftigkeit des Tones erst beim Seifen erhalten wird (5 g Seife und 5 g Soda pro Liter kochend).

Dank der Liebenswürdigkeit von Hrn. E. Noelting konnte die vorstehende Untersuchung im Laboratorium der Chemie-Schule, Mülhausen i. E., ausgeführt werden.

Der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel bin ich endlich für Überlassung von Versuchsmaterial zu großem Dank verpflichtet.

Malmerspach i. E., Oktober 1909.

643. K. Auwers und H. Voss:

Über den Einfluß der Konstitution auf die Umwandlung von Phenylhydrazonen ungesättigter Verbindungen in Pyrazoline.

(Eingegangen am 9. November 1909.)

Einleitung.

Vor einiger Zeit wurde mitgeteilt²⁾, daß die Phenylhydrazone ungesättigter Aldehyde und Ketone mit α -ständiger Doppelbindung durch kochenden Eisessig mit besonderer Leichtigkeit in die isomeren Pyrazoline umgewandelt werden können. Die Reaktion verläuft meist ohne wesentliche Bildung von Nebenprodukten und läßt sich auch auf empfindliche Hydrazone anwenden, die beim Erhitzen für sich keine glatte Umlagerung, sondern tiefer gehende Zersetzung erleiden. Da mithin die neue Methode ein etwas genaueres Studium jener interessanten molekularen Umwandlung gestattet, haben wir sie dazu benutzt, um festzustellen, ob zwischen der Konstitution jener Hydrazone

¹⁾ Eug. Grandmougin, Verwendung von Natriumhydrosulfit als Reduktionsmittel für organische Substanzen: Journ. f. prakt. Chem. [2] **76**, 142 [1907].

²⁾ K. Auwers und K. Müller, diese Berichte **41**, 4230 [1908].