

**259. L. Ettinger und P. Friedlaender: Über  
6.6'-Dibrom-indirubin.**

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.]

(Eingegangen am 24. Juni 1912.)

Nachdem nachgewiesen werden konnte, daß beim Belichten der Drüsen von *Murex brandaris* aus einer leicht löslichen, kaum gefärbten Substanz 6.6'-Dibromindigo entsteht, war es von Interesse, auch die Eigenschaften des isomeren 6.6'-Dibrom-indirubins kennen zu lernen. Bekanntlich tritt Indirubin sowohl bei der Indigo-Darstellung aus Indoxyl oder aus Thioisatin (nach Sandmeyer), wie auch bei der Entstehung aus Pflanzen-Indican, stets als Nebenprodukt auf, und es schien nicht ausgeschlossen, daß auch dem *Murex*-Purpur kleine Mengen des isomeren Dibrom-indirubins beigemischt wären. Wir haben deshalb diesen Farbstoff in der üblichen Weise aus 6-Bromisatin und 6-Bromindoxyl dargestellt, indessen seine Anwesenheit in dem antiken Purpur nicht nachweisen können.

Das zur Synthese erforderliche 6-Brom-indoxyl, resp. dessen Acetyl-Produkt ist in voranstehender Arbeit bereits beschrieben; für die Darstellung des 6-Brom-isatins wählten wir das Verfahren von Sandmeyer.

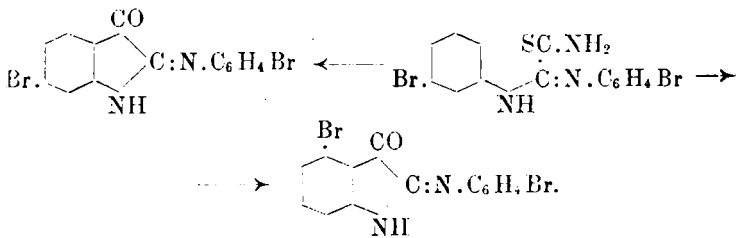
*m*-Brom-anilin, aus reinem *m*-Nitroanilin dargestellt, wurde in das Thiobarnstoff-Derivat<sup>1)</sup> und letzteres in bekannter Weise in Bromisatin-bromanilid übergeführt. Die Verbindung bildet, aus Xylol umkrystallisiert, dunkel-violettbraune Nadelchen vom Schmp. 205—206°, die anscheinend einen einheitlichen Charakter zeigten, in der Tat aber aus einer Mischung von 2 Isomeren bestanden, deren Trennung durch Umkrystallisieren aus verschiedenen Lösungsmitteln nicht gut gelang. Behandelt man die Verbindung mit warmer, mäßig verdünnter Schwefelsäure, so geht sie zunächst mit gelbbrauner Farbe in Lösung, die aber nach kurzer Zeit zu einem Brei gelbroter Kryställchen erstarrt. Man filtriert ab, reinigt das Gemisch der entstandenen Bromisatine zunächst durch Lösen in verdünnter Natronlauge und Wiederausfällen durch Säuren und kocht dann den Rückstand wiederholt mit ungenügenden Mengen Alkohol aus, bis sich das Zurückbleibende durch Umkrystallisieren aus verdünntem heißem Alkohol (1:1) in einheitlichen, orangeroten, kompakten, rhombischen Täfelchen erhalten läßt. Aus den alkoholischen Extrakten scheiden sich vorzugsweise lange, dünne Nadeln aus, die ebenfalls durch Umkrystallisieren aus

<sup>1)</sup> B. 39, 4376 [1906].

verdünntem Alkohol in durchaus einheitlicher Form gewonnen werden können.

Da sämtliche symmetrischen Dibromindigotine beschrieben sind, konnte die Stellung der Brom-Atome in den beiden Isatinen durch Überführung in die Farbstoffe leicht festgestellt werden. Wenige Zentigramme der beiden Verbindungen wurden in Xylol gelöst, mit der entsprechenden Menge Phosphorpentachlorid erhitzt und das erhaltene Bromisatinchlorid durch Einleiten eines Schwefelwasserstoffstromes in der Wärme in Bromindigo übergeführt. Die beim Erkalten vollständig neben Schwefel abgeschiedenen Farbstoffe werden filtriert, mit kaltem Alkohol nebst Äther ausgewaschen und erwiesen sich durch ihr Verhalten gegen Lösungsmittel als 4,4'-Dibromindigo (verhältnißmäßig leicht löslich mit rein blauer Farbe in Eisessig, leicht löslich mit blauer Farbe in kaltem Chinolin) und 6,6'-Dibromindigo (unlöslich in Eisessig, löslich in siedendem Chinolin mit rotvioletter Farbe, fast unlöslich in kaltem).

Die Sandmeyersche Reaktion auf *m*-Dibromdiphenylharnstoff angewendet, liefert daher kein einheitliches Produkt. Neben dem der Menge nach überwiegenden 6-Derivat entsteht in nicht unbeträchtlicher Menge bei der Kondensation des Thioimids mit Schwefelsäure das isomere 4-Derivat:



#### 6-Bromisatin.

6-Brom-isatin schmilzt unter Zersetzung bei 263—264°. Die isomere 4-Verbindung bei 258—259° (unkorr.). Im Gegensatz zu den entsprechenden Dibrom-indigotinen weisen die orangegefärbten Lösungen der beiden Verbindungen in Alkohol, Eisessig und konzentrierter Schwefelsäure keine merkbaren Nuance-Differenzen auf. Auch die mit Schwefelsäure und thiophenhaltigem Benzol erhaltlichen blauen Indophenine sind zum Verwechseln ähnlich.

6,6'-Dibrom-indirubin wird erhalten, wenn man die Eisessig-Lösung äquivalenter Teile von 6-Bromisatin und 6-Bromacetyl-indoxyl mit wenig rauchender Salzsäure erwärmt. Sie erstarrt dabei nach kurzer Zeit zu einem Brei dunkelbraun-violetter Nadelchen, die

nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Alkohol und Äther aus siedendem Nitrobenzol umkrystallisiert werden und sich daraus in glänzenden braunen Nadelchen abscheiden.

0 1257 g Subst.: 7.8 ccm N (17°, 745 mm).

$C_{16}H_8O_2Br_2N_2$ . Ber. N 6.67. Gef. N. 7.00.

Der Farbstoff ist in leicht siedenden Lösungsmitteln in der Kälte fast gar nicht löslich, wenig in siedendem Eisessig und Xylol mit rotvioletter Farbe, leicht in Chinolin. Von kalter konzentrierter Schwefelsäure wird er fast garnicht aufgenommen; beim Erwärmen entsteht eine violettstichig braungraue Lösung, aus der er durch Wasser in rotvioletten Flocken unverändert abgeschieden wird. Mit alkalischer Hydrosulfit-Lösung gibt er eine gelbliche Küpe, aus welcher Baumwolle kirschrot angefärbt wird. Die Xylol-Lösung zeigte ein aus zwei Streifen bestehendes Absorptionsspektrum mit dem Maximum  $\lambda = 567 \mu\mu$ ,  $\lambda = 520 \mu\mu$ .

### 260. P. Friedländer und Emil Lenk: Über den *o*- und *p*-Mercapto-benzaldehyd.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Technischen Hochschule zu Darmstadt.]

(Eingegangen am 24. Juni 1912.)

Verbindungen, welche gleichzeitig die Mercaptan- und Aldehydgruppe enthalten, scheinen bisher weder in der aliphatischen noch in der aromatischen Reihe dargestellt zu sein. Es war zu vermuten, daß derartige Verbindungen im freien Zustande sehr unbeständig sein und eine ähnliche Neigung zu inneren Kondensationsvorgängen zeigen würden, wie sie den entsprechenden Amidoaldehyden in so hohem Maße zukommt. Andererseits war es wahrscheinlich, daß sie sich zu Synthesen noch unbekannter Schwefelverbindungen eignen würden, die nach verschiedenen Richtungen von Interesse sein konnten.

Wir haben deshalb einige Vertreter dieser Gruppe dargestellt und beschreiben nachstehend zunächst deren Eigenschaften. Als Ausgangsmaterial dienten uns die bekannten *o*- und *p*-Amido-benzaldehyde, die sich unter bestimmten Bedingungen diazotieren und durch Umsetzung ihrer Diazoverbindungen mit rhodan- oder xanthogensaurem Kalium in die entsprechenden Rhodan- resp. Xanthogen-benzaldehyde überführen lassen. Aus diesen resultieren durch Einwirkung von Schwefelalkalien resp. Alkalien die gesuchten Mercaptanaldehyde zunächst in Form ihrer beständigen Alkalisalze. Aus