

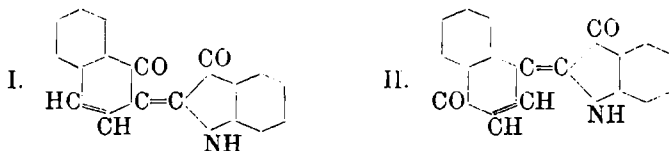
0.0124 g O erfordern, während bei den Versuchen 0.0109 g bzw. 0.0123 g O verbraucht wurden.

Hierdurch dürfte erwiesen sein, daß in der hellrosa gefärbten Lösung, die durch Reduktion der Lösung des Di-Äthylendiamin-Kupferhydroxyds mittels metallischen Kobalts entsteht, dieses letztere in der zweiwertigen Form enthalten ist.

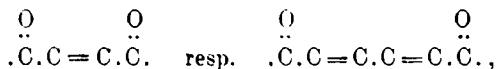
### 273. P. Friedländer und F. Risse: Über indigo-ähnliche Farbstoffe.

[Mitteil. aus dem Organ.-chem. Laborator. d. Techn. Hochschule zu Darmstadt.]  
(Eingegangen am 18. Mai 1914.)

In einer früheren Mitteilung<sup>1)</sup> konnte gezeigt werden, daß bei der Einwirkung von Isatinchlorid auf  $\alpha$ -Naphthol neben dem Naphthalin-indol-indigo I sich ein isomerer Farbstoff II bildet:



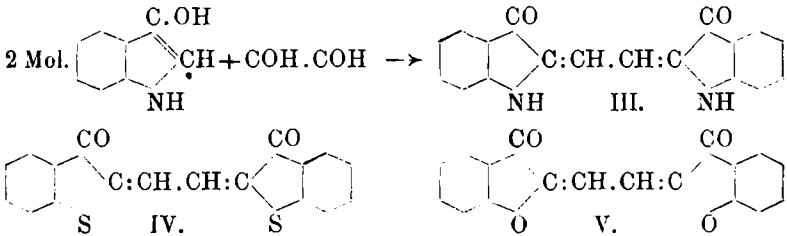
Beide unterscheiden sich nur durch die Länge der Kette konjugierter Doppelbindungen:



ohne in den typischen Eigenschaften wesentlich zu differieren. Diese Erscheinung ist auch auf andren Gebieten der Farbstoffchemie beobachtet worden. Wir erinnern hier an verschiedene Cyanin-Farbstoffe, die sich ebenfalls nur durch die Einschlebung von  $\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot$  zwischen die chromophoren Gruppen des Moleküls von einander unterscheiden, ferner an die Ähnlichkeit der Azofarbstoffe aus Benzidin einerseits und *p,p*-Diaminostilben andererseits, während die analogen Derivate des Diaminodibenzyls bekanntlich einen ganz andren Charakter besitzen. Danach war es nicht unwahrscheinlich, daß auch ein Farbstoff, der sich vom Indigblau durch eine Einschlebung von  $\cdot\text{CH}\cdot\text{CH}\cdot$  zwischen die beiden symmetrischen Hälften des Moleküls ableitet, noch die typischen Farbstoffeigenschaften der Muttersubstanz besitzen würde. Wir konnten ihn (III) leicht erhalten durch Kondensation von Indoxyl mit Glyoxal und gewannen nach derselben

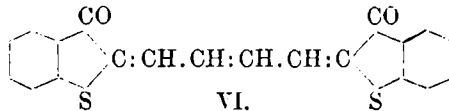
<sup>1)</sup> A. Bezdik und B. Friedländer, M. 29, 359.

Methode auch die entsprechenden schwefel- und sauerstoffhaltigen Analoga von den Formeln IV und V aus Oxy-thionaphthen bezw. Cumaranon und Glyoxal:



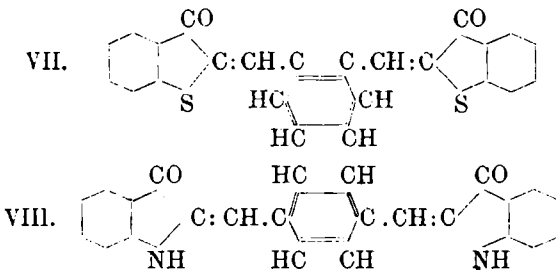
In der Tat stehen diese Verbindungen den um  $\text{C}_2\text{H}_2$  ärmeren noch sehr nahe. Sie sind normale Küpenfarbstoffe (mit Ausnahme von V), deren Ausfärbungen sich in der Nuance nur wenig, etwas mehr durch die geringere Echtheit von denen des Indigos und Thioindigos unterscheiden.

Dieses Verhalten veranlaßte uns, zu untersuchen, welche Veränderung die gleichen Farbstoffmoleküle durch die Einschiebung größerer Komplexe erleiden würden. Durch Kondensation von Oxy-thionaphthen mit Maleinaldehyd konnte, wenn auch nicht mit sehr guter Ausbeute, ein Farbstoff erhalten werden, dem nach Bildung und Eigenschaften zweifellos die Konstitution VI zukommt:



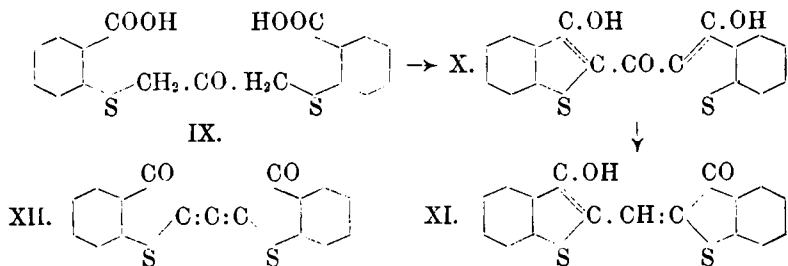
Auch diese Verbindung zeigt noch große Ähnlichkeit mit dem Thioindigo, von dem sie sich in der Nuance nur unbedeutend unterscheidet. Dagegen ist die Stabilität des Moleküls eine wesentlich geringere.

In dieser Hinsicht übertreffen sie die Farbstoffe aus Oxy-thionaphthen und Phthalaldehyd (VII) bezw. Terephthalaldehyd sowie der Farbstoff VIII aus Indoxyl und Terephthalaldehyd:



In einer früheren Mitteilung beschrieben P. Friedländer und S. Kielbasinski ein intensiv gefärbtes Produkt (XI), das durch Kondensation von Oxy-thionaphthen-aldehyd mit Oxy-thionaphthen erhalten wurde. Dieselbe Verbindung entsteht nach unserer Beobachtung auch auf folgendem Wege: Thiosalicylsäure vereinigt sich in alkalischer Lösung glatt mit Dichlor-aceton zu Acetonyl-bis-thiosalicylsäure (IX), die durch verschiedene Kondensationsmittel leicht in 3.3'-Dioxy-thionaphthenketon übergeführt werden kann.

Die farblose Acetylverbindung dieses gelben Ketons (X) wird durch Zinkstaub und Essigsäure leicht angegriffen, und das vermutlich intermediär entstehende Carbinol geht unter spontaner Wasserabspaltung in den von Friedländer und Kielbasinski beschriebenen Farbstoff über:



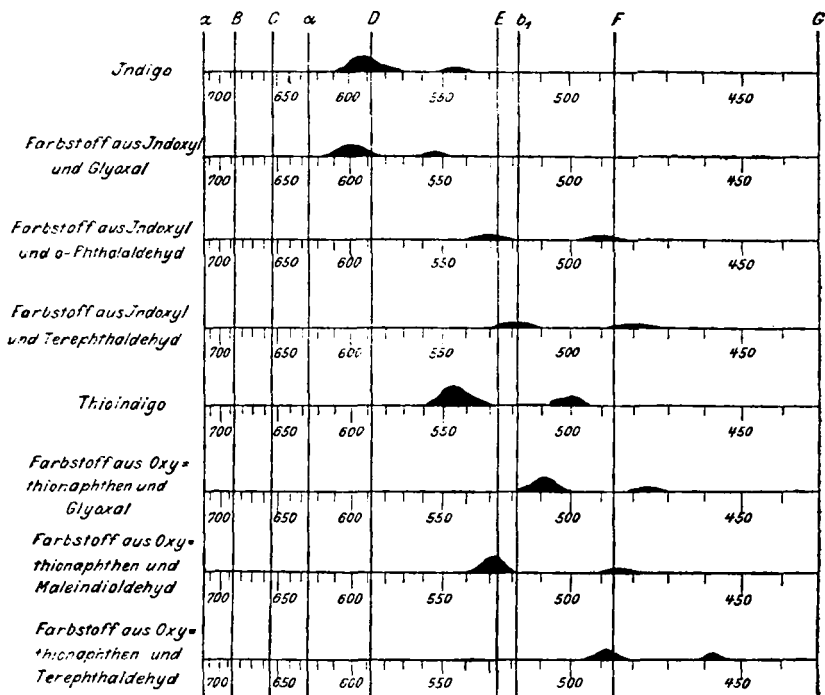
Es schien nun nicht ausgeschlossen, diese Verbindung durch weitergehende Oxydation in einen indigoiden Farbstoff XII überzuführen, der sich vom Thioindigo nur durch die Einschlebung eines Kohlenstoffatoms unterscheiden würde; indessen schlugen alle Versuche in dieser Richtung fehl, da als einziges Oxydationsprodukt Thioindigo erhalten wurde, der seine Entstehung offenbar einer intermediären Spaltung des Moleküls verdankt.

Wäre nach den bisherigen Erfahrungen eine Prognose hinsichtlich der Nuance der vorstehenden Farbstoffe gestattet, so würde sie wohl dahin lauten, daß durch die Einschlebung immer längerer Ketten konjugierter Doppelbindungen eine Farbvertiefung zu erwarten wäre. Indessen ist das Gegenteil der Fall. Die Nuance wird nach Gelb verschoben. Hr. Prof. Formánek hatte die große Liebenswürdigkeit, die Absorptionsspektren der Farbstoffe (in Xylollösung<sup>1)</sup>) zu bestimmen; eine Beziehung zwischen der Lage der recht scharfen

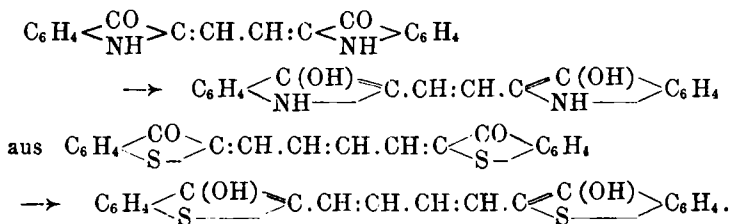
<sup>1)</sup> Sowohl das Lösungsmittel wie die Temperatur üben einen recht erheblichen Einfluß auf die Lage der Absorptionsbanden aus, und es wäre von Interesse, diese und andre unzersetzt sublimierbaren Farbstoffe auf ihr spektroskopisches Verhalten in Dampfform zu untersuchen.

Absorptionsstreifen (wenigstens im sichtbaren Teil des Spektrums) und der Konstitution ist nicht sicher zu erkennen.

So rücken die Absorptionsstreifen des Thioindigos durch Einschlebung von  $C_2H_2$  ziemlich stark nach dem violetten Ende des Spektrums, gehen aber durch  $C_4H_4$  wieder fast in die ursprüngliche Lage zurück und werden durch  $CH.C_6H_4.CH$  stark nach Violett verschoben. Der Farbstoff aus Indoxyl und Glyoxal unterscheidet sich im Spektroskop nur unbedeutend vom Indigo; dabei ist seine Küpenfärbung erheblich rotstichiger.

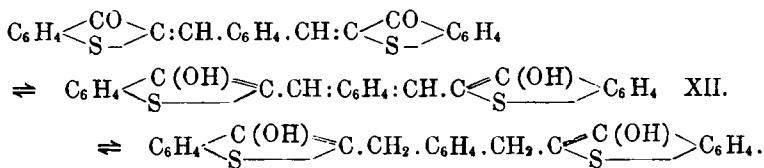


Sämtliche symmetrisch gebauten Farbstoffe dieser Gruppe (mit Ausnahme der Cumaranon-Derivate, die weitergehend zersetzt werden) geben mit alkalischen Reduktionsmitteln (Hydrosulfit und Natronlauge) Küpen, aus denen sich in normaler Weise färben läßt. Für die Formulierung der alkalilöslichen Reduktionsprodukte, die als solche nicht näher untersucht wurden, ist wohl wie beim Übergang von Indigblau in Indigweiß eine Verschiebung der konjugierten Doppelbindungen sehr wahrscheinlich. Danach entstände aus:



Abweichend vom Indigweiß und Thioindigweiß sind sie in alkalischer Lösung intensiv und leuchtend orange-gelb bis orangefarbig gefärbt, ganz ähnlich wie das analog konstituierte Dioxy-dithionaphthenketon X. Die Gruppe .CH:CH. übt also hier eine ganz ähnliche, farbverstärkende Wirkung aus wie .CO.

Die Farbstoffe aus Oxy-thionaphthen, Indoxyl und aromatischen *o*- und *p*-Dialdehyden (VII, VIII) werden von Hydrosulfit und Natronlauge nur in feiner Verteilung (aus H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung mit Wasser gefällt) und erheblich langsamer als Indigo angegriffen. Sie geben schließlich fast farblose Küpen, die sich aber beim Aufgießen auf Papier zunächst (nicht sehr intensiv) blau färben und dann erst unter Regenerierung der ursprünglichen Farbstoffe orangefarbig usw. Vielleicht tritt hierbei intermediär eine chinoiden Reduktionsstufe XII auf.



Farbstoff aus Indoxyl und Glyoxal (Formel III).

10 g Indoxyl<sup>1)</sup> werden in Alkohol gelöst und mit einer wässrigen alkoholischen Lösung von 12 g Glyoxal-bisulfit, aus welcher durch Kochen mit überschüssiger Salzsäure die schweflige Säure vorher

<sup>1)</sup> Bequemer als nach dem Verfahren von D. Vorländer und B. Drescher (B. 35, 1701 [1902]) läßt sich Indoxyl in reinem Zustande darstellen, wenn man eine grobgepulverte Indoxyl-Schmelze von ca. 22–25% Indoxyl in die 6-fache Menge 25-prozentiger Essigsäure unter Umrühren, ohne zu kühlen, einträgt. Man filtriert die gelbgrüne, fluoreszierende, heiße Lösung von etwas abgeschiedenem Indigo und Harz ab und kühlt durch Einstellen in Eis auf wenig über 0° ab. Fast alles Indoxyl scheidet sich hierbei in zentimeterlangen, hellgelben, dünnen Nadeln aus, welche abgesaugt, zweimal mit Wasser und zum Schluß mit sehr verdünnter kalter Salzsäure ausgewaschen, auf Ton und dann im Vakuumexsiccator getrocknet werden. Die so dargestellte Verbindung bildet schwach grünlichgelb gefärbte Kryställchen, die auch in Berührung mit Luft monatelang unverändert haltbar sind.

entfernt war, erwärmt. Der sich schnell ausscheidende Niederschlag wird auf dem Filter mit heißem Wasser, dann mit Alkohol bis zur Farblosigkeit des Filtrats ausgewaschen und nach dem Trocknen aus viel siedendem Nitrobenzol oder Benzoesäureäthylester umkrystallisiert. Quadratische kompakte Kryställchen von starkem Metallglanz, sehr schwer löslich in den niedriger siedenden gebräuchlichen Lösungsmitteln (in siedendem Xylol mit rotvioletter, in siedendem Eisessig und Alkohol mit blauvioletter Farbe), etwas leichter (rotviolett) in siedendem Chinolin, Nitrobenzol und Benzoesäureäthylester, aus denen sich der Farbstoff jedoch beim Erkalten ebenfalls vollständig abscheidet.

0.1030 g Sbst.: 0.2830 g CO<sub>2</sub>, 0.0400 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 75.00, H 4.20.

Gef. » 74.93, » 4.31.

Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Kälte ohne Veränderung olivgrün, beim Erwärmen tritt ein Farbumschlag nach grünblau ein unter Bildung einer in Wasser blaulöslichen Sulfonsäure. Rauchende Schwefelsäure löst trüb rotviolett, vermutlich unter Bildung einer Polysulfonsäure, die sich ebenfalls in Wasser mit blauer Farbe löst. Alkalische Hydrosulfidlösung gibt eine intensiv orangegelbe Küpe mit blauvioletter Blume, aus welcher Textilfasern blauviolett gefärbt werden. Der Farbstoff ist gegen Halogene zum Unterschied von Indigoblau sehr empfindlich. Die Lösung in Nitrobenzol wird durch Bromdämpfe mißfarbig und schließlich entfärbt.

Bei trockenem Erhitzen schmilzt der Farbstoff bei sehr hoher Temperatur und sublimiert unter sehr starker Zersetzung in purpurroten Dämpfen.

Farbstoff aus Oxy-thionaphthen und Glyoxal (Formel IV).

Die Verbindung scheidet sich quantitativ in roten Nadelchen aus, wenn man eine Lösung äquivalenter Mengen von Oxy-thionaphthen und Glyoxal in Eisessig in der Wärme mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt (Ausbeute 1.9 g Farbstoff aus 1.5 g Oxy-thionaphthen). Nach dem Umkrystallisieren aus viel Eisessig wurden folgende Analysenzahlen erhalten:

0.1284 g Sbst.: 0.3135 g CO<sub>2</sub>, 0.0384 g H<sub>2</sub>O. — 0.1379 g Sbst.: 0.2009 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 67.08, H 3.10, S 19.87.

Gef. » 66.80, » 3.32, » 20.01.

Der Farbstoff ist in konzentrierter Schwefelsäure mit blauvioletter Farbe löslich. Auf Wasserzusatz fallen orangerote Flocken aus, die von alkalischem Hydrosulfit leicht zu einer intensiv gelben Küpe aufge-

nommen werden, die sich an der Luft mit einer kirschroten Blume bedeckt. Die Verbindung ist in hochsiedenden Lösungsmitteln mit orangeroter Farbe löslich. Die Lösungen zeigen zum Unterschiede von denen des Thioindigos keine Fluorescenz. Aus siedender Solventnaphtha krystallisiert er in schönen, roten, feinen Nadelchen.

#### Farbstoff aus Cumaranon und Glyoxal (Formel V).

Darstellung wie die des Farbstoffs IV durch Erwärmen der eisessigsauren Lösung von Cumaranon und Glyoxal mit einigen Tropfen Salzsäure; in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (mit Ausnahme von Ligroin) ziemlich leicht lösliche Nadelchen, die sich bei ca. 120° unter Dunkelfärbung, ohne zu schmelzen, zu zersetzen beginnen.

0.2564 g Stbst.: 0.6977 g CO<sub>2</sub>, 0.0779 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>19</sub>H<sub>10</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 74.4, H 3.4.

Gef. » 74.18, » 3.37.

#### Farbstoff aus Oxy-thionaphthen und Maleindialdehyd (Formel VI).

Für die Darstellung dieser Verbindung wurden 1 g Äthylen-dialdehydacetal<sup>1)</sup> mit 3 g Oxy-thionaphthen in alkoholischer Lösung unter Zusatz einiger Tropfen konzentrierter Salzsäure zum Kochen erwärmt, bis die Menge der sich ausscheidenden rotbraunen Nadelchen nicht mehr zunimmt; jedoch wird die Ausbente an Farbstoff durch die Bildung rotbrauner, leicht löslicher Verbindungen stark beeinträchtigt. Nach dem Umkrystallisieren aus viel siedendem Xylol gewinnt man ihn völlig rein in Form haarfeiner, rotbrauner Nadelchen.

0.1400 g Stbst.: 0.1885 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ber. S 18.39. Gef. S 18.49.

Der Farbstoff ist in niedrig siedenden Lösungsmitteln auch in der Hitze sehr schwer löslich, leicht in siedendem Nitrobenzol mit gelbstichig carminroter Farbe. Durch Einwirkung von Bromdämpfen in der Kälte findet ein Farbumschlag der Lösung nach Gelborange statt. Beim Umschütteln mit verdünnter Natronlauge entfärbt sie sich vollständig. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit braunolivgrüner Farbe, die durch Wasseranziehung nach Grün umschlägt. Bei weiterem Verdünnen fällt der Farbstoff unverändert in rotbraunen Flocken aus. Von schwach alkoholischer Natronlauge wird er unter Bildung eines mit blaugrüner Farbe löslichen Zersetzungsproduktes verhältnismäßig

<sup>1)</sup> A. Wohl und B. Mylo, B. 45, 340 [1912]. Wir sind Hrn. Prof. A. Wohl für die liebenswürdige Überlassung eines Präparates dieser kostbaren Substanz zu großem Danke verpflichtet.

leicht angegriffen. Alkalische Hydrosulfitlösung gibt in der Kälte zunächst eine orangegelbe Küpe, die aber bei längerem Erwärmen ebenfalls vollständig zersetzt wird. Aus Indoxyl und Maleinaldehyd, welche ebenfalls unter Farbstoffbildung leicht mit einander reagieren, konnten kristallisierte Produkte leider nicht erhalten werden.

Farbstoff aus Indoxyl und Terephthalaldehyd (Formel VIII).

Die Kondensation von Indoxyl (2 Mol.) mit Terephthalaldehyd (1 Mol.) erfolgt in alkoholischer oder essigsaurer Lösung auf Zusatz von sehr wenig Salzsäure außerordentlich schnell und glatt. Der dunkel kirschrot ausfallende Farbstoff wird auf dem Filter mit heißem Xylol ausgewaschen und aus viel Nitrobenzol, in dem er auch beim Kochen schwer löslich ist, umkristallisiert. Dunkelbraunrote Nadelchen, kaum löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, in Schwefelsäure mit olivbrauner Farbe.

0.1459 g Sbst.: 0.4225 g CO<sub>2</sub>, 0.0593 g H<sub>2</sub>O. — 0.1978 g Sbst.: 12.65 ccm N (14°, 761 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 79.12, H 4.39, N 7.69.

Gef. » 79.01, » 4.50, » 7.61.

In feiner Verteilung wird der Farbstoff von alkalischem Hydrosulfit beim Erwärmen allmählich zu einer fast farblosen Küpe gelöst, die sich an der Luft mit einer kirschroten Blume bedeckt.

Das Kondensationsprodukt von Indoxyl mit *o*-Phthalaldehyd stimmt mit obigem Farbstoff in Verhalten und Farbenreaktionen fast vollständig überein; es ist in Lösungsmitteln etwas leichter löslich und kristallisiert aus heißem Xylol in feinen braunroten Nadeln (Absorptionsspektrum siehe oben).

0.1445 g Sbst.: 0.4182 g CO<sub>2</sub>, 0.0593 g H<sub>2</sub>O. — 0.1726 g Sbst.: 11.1 ccm N (18°, 761 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 79.12, H 4.39, N 7.69.

Gef. » 78.93, » 4.56, » 7.55.

#### Farbstoffe aus Oxy-thionaphthen resp. Cumaranon und Terephthalaldehyd.

Darstellung wie vorstehend. Das Oxy-thionaphthen-Derivat kristallisiert aus Solventnaphtha in feinen orangeroten Nadeln, die bei ca. 220° (unter Zersetzung) schmelzen; wesentlich leichter löslich als der entsprechende Indoxyl-Farbstoff, in Schwefelsäure gelbstichig oliv.

0.1531 g Sbst.: 0.4058 g CO<sub>2</sub>, 0.0497 g H<sub>2</sub>O. — 0.1351 g Sbst.: 0.1554 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>24</sub>H<sub>14</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 72.11, H 3.59, S 16.08.

Gef. » 72.2, » 3.60, » 15.8.



Die fast farblose Küpe färbt sich auf Papier vorübergehend schwach blau, dann orangerot. Ausgeprägter ist dieser Nuancenwechsel bei dem Farbstoff aus Cumaranon und Terephthalaldehyd; hier tritt zunächst eine recht intensive himmelblaue Färbung auf, die erst bei längerem Liegen an der Luft nach Gelb umschlägt.

Der Farbstoff selbst bildet citronengelbe Nadelchen (aus Xylol), ziemlich leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, in Schwefelsäure gelbstichig rosarot.

2.2804 g Sbst.: 0.8073 g CO<sub>2</sub>, 0.0966 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 78.69, H 3.82.

Gef. » 78.5, » 3.8.

### 3.3'-Dioxy-2.2'-dithionaphthenketon (Formel X).

Zur Darstellung dieser Verbindung gingen wir von der Thio-salicylsäure aus und schüttelten die mit Soda im Überschuß versetzte alkalische Lösung (10 g) mit etwas weniger als einem halben Molekül Dichlor-aceton (5 g) in der Wärme. Letzteres, das sich am zweckmäßigsten nach der guten (nicht in Beilsteins Handbuch übergegangenen) Vorschrift von Erlenbach<sup>1)</sup> aus Dichlorhydrin darstellen ließ, verschwindet sehr schnell; man säuert heiß an, saugt die abgeschiedene Acetyl-bis-thio-salicylsäure scharf ab, wäscht mit heißem Wasser und Alkohol aus und reinigt durch Umkrystallisieren aus viel siedendem Alkohol. Fast farblose, kompakte Nadeln vom Schmp. 217.5° (unter Bräunung), fast unlöslich in Wasser und Benzol-Kohlenwasserstoffen, schwer löslich in Äther, Alkohol und Eisessig.

0.1072 g Sbst.: 0.2218 g CO<sub>2</sub>, 0.0428 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>14</sub>O<sub>5</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 56.36, H 3.87.

Gef. » 56.43, » 4.43.

Der Äthylester der Acetyl-bis-thio-salicylsäure wurde in üblicher Weise durch Behandeln der Säure mit Alkohol und Salzsäure erhalten. Nimmt man das Reaktionsprodukt nach dem Verdampfen des überschüssigen Alkohols und Eingießen in Wasser mit Äther auf und schüttelt die ätherische Lösung des Esters mit Sodalösung, so entzieht diese dem Äther außer etwas unangegriffener Säure ziemlich beträchtliche Mengen eines gelben Körpers, der mit dem weiter unten beschriebenen Keton identifiziert werden konnte. Der Ester ist in Alkohol, Äther, Benzol leicht, in Ligroin schwer löslich und krystallisiert aus heißem Ligroin in feinen, weißen Nadelchen vom Schmp. 102°.

<sup>1)</sup> A. 269, 325.

0.1398 g Subst.: 0.3094 g CO<sub>2</sub>, 0.0690 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Ber. C 60.29, H 5.26.

Gef. » 60.36, » 5.48.

Zur Überführung der Acetonyl-bis-thiosalicylsäure in das Dioxy-dithionaphthenketon stehen zwei Wege zur Verfügung. Entweder man kocht den Ester der Säure einige Zeit mit einer Lösung von Natrium und Alkohol, destilliert den Alkohol ab und erhitzt den Rückstand im Ölbad auf 120—130°. Die rückständige, rotgelbe Masse wird mit Wasser aufgenommen und mit Salzsäure angesäuert. Der ausfallende Niederschlag wird nach dem Trocknen aus viel heißem Benzol oder wenig Nitrobenzol umkrystallisiert.

Einfacher ist folgendes Verfahren: Acetonyl-bis-thiosalicylsäure wird (ohne daß Ringschluß eintritt) von heißem Essigsäureanhydrid leicht und ohne Färbung aufgenommen. Gibt man zu der heißen Lösung (ohne zu kochen) wenig gepulvertes, wasserfreies Natriumacetat, so färbt sie sich intensiv orangegelb und erstarrt schon in der Wärme zu einem Brei feiner, gelber Nadelchen des Ketons, das auf diese Weise durch Absaugen, Auswaschen usw. sofort rein erhalten wird. Kocht man dagegen das Reaktionsprodukt bei Gegenwart überschüssigen Essigsäureanhydrids, so geht das ausgeschiedene Keton unter Entfärbung wieder in Lösung, die jetzt die Diacetylverbindung des Ketons enthält.

Dioxy-dithionaphthenketon bildet citronengelbe Nadelchen (aus Nitrobenzol), die sich sehr schwer in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, leicht in heißem Nitrobenzol lösen und bei 229° schmelzen.

0.1206 g Subst.: 0.2774 g CO<sub>2</sub>, 0.0356 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 62.58, H 3.07.

Von Natronlauge wird es mit orangeroter Farbe aufgenommen und bildet damit ein ziegelrotes Natriumsalz, das in absolutem Alkohol nicht ganz leicht löslich ist. Konzentrierte Schwefelsäure löst rot-orange. Von Reduktionsmitteln wird das Keton in alkalischer Lösung kaum, in saurer schwierig angegriffen, dagegen wird die alkalische Lösung durch Ferricyankalium in der Wärme schnell getrübt. Der reichlich ausfallende Niederschlag ist mit Thioindigo identisch.

Sehr viel leichter als das freie Dioxyketon ist dessen Diacetylverbindung reduzierbar, welche, aus dem Keton durch Essigsäureanhydrid erhältlich, aus Alkohol oder Benzol in fast farblosen Nadeln vom Schmp. 182° krystallisiert.

0.1198 g Subst.: 0.2703 g CO<sub>2</sub>, 0.0394 g H<sub>2</sub>O.

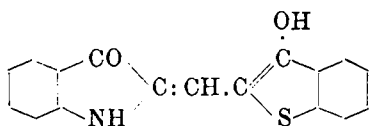
C<sub>21</sub>H<sub>14</sub>S<sub>2</sub>O<sub>6</sub>. Ber. C 61.46, H 3.41.

Gef. » 61.53, » 3.65.

Versetzt man die farblose, essigsäure Lösung in der Wärme mit wenig Zinkstaub, so färbt sie sich intensiv orangegelb. Auf Zusatz

von Wasser scheidet sich eine ebenso gefärbte Diacetylverbindung ab, die beim Erwärmen mit verdünnter Natronlauge unter Zusatz von etwas Alkohol schnell mit intensiv blauvioletter Farbe in Lösung geht. Auf Zusatz von mehr Natronlauge scheiden sich schon in der Wärme intensiv messinggelb schimmernde Kryställchen aus, die in kaltem Wasser sehr schwer, leichter in heißem, sowie leicht in Alkohol löslich sind. Säuren fällen aus der heißen Lösung feine, rote Nadeln einer Verbindung, die sich bei einem direkten Vergleich in jeder Hinsicht identisch erwies mit dem von P. Friedländer und Kielbasinski<sup>1)</sup> beschriebenen Kondensationsprodukt aus 3-Oxy-thionaphthen-2-aldehyd und 3-Oxy-thionaphthen (Formel XI). Wir fanden, daß man diese Verbindung außerordentlich leicht auch noch auf einem andren Wege erhalten kann. Versetzt man eine alkoholische Lösung von Oxy-thionaphthen mit überschüssiger 10-prozentiger Natronlauge und erwärmt unter Zusatz von etwas Chloroform, so färbt sie sich schnell blauviolett, und nach kurzer Zeit scheiden sich in reichlicher Menge die äußerst charakteristischen, glänzenden Kryställchen des Natriumsalzes aus.

Eine analoge Reaktion zeigt unter gleichen Bedingungen auch eine alkoholische Lösung von Indoxyl. Man erhält eine intensiv grünstichigblaue Lösung, aus welcher durch Säuren das violette Kondensationsprodukt abgeschieden wird, auf dessen Bildung aus Indoxylaldehyd und Mineralsäuren schon hingewiesen wurde<sup>1)</sup>. Die Verbindung, welche zwischen den schwefel- und stickstoff-haltigen Farbstoffen sowohl in Zusammensetzungen sowie in den Eigenschaften in der Mitte steht:



konnten wir leicht auf folgendem Wege erhalten: Äquivalente Mengen Indoxyl und Oxy-thionaphthen-aldehyd werden in verdünntem Alkohol in der Hitze mit etwas Salzsäure versetzt. Das Kondensationsprodukt scheidet sich sofort in Form braunroter Nadelchen, die in Alkohol ziemlich leicht mit rotvioletter Farbe löslich sind, ab. Natronlauge nimmt mit violettblauer Farbe auf; beim Erkalten krystallisiert in cantharidengrün schimmernden Nadelchen ein Natriumsalz aus, das wesentlich leichter löslich ist, als das des stickstoff-freien Farbstoffes und sich beim Kochen an der Luft allmählich zersetzt.

<sup>1)</sup> B. 44, 3098 [1911].