

$C_{14}H_{16}O_2N_2$ . Ber. C 68.85, H 6.56, N 11.47.  
Gef. » 68.54, 69.06, » 6.49, 6.98, » 11.27, 11.62.

#### Semicarbazon des Chinoxalins.

2 g des soeben beschriebenen Chinoxalins werden in 20 ccm heißem Methylalkohol gelöst und mit einer Auflösung von 1 g Semicarbazidchlorhydrat und 1 g Kaliumacetat in 2 ccm warmem Wasser vermischt und die Flüssigkeit etwa 3 Stunden bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Hierauf fügt man 25 ccm Wasser hinzu und überläßt das Gemisch etwa 15 Stunden sich selbst. Nach dieser Zeit hat sich eine reichliche Menge eines weißen Krystallpulvers abgeschieden, das abgesaugt, mit Wasser ausgewaschen, auf Ton getrocknet und aus siedendem Methylalkohol umkrystallisiert wird.

Zur Analyse wurde die Substanz bei 100° getrocknet.

0.1831 g Sbst.: 0.3995 g  $CO_2$ , 0.1058 g  $H_2O$ . — 0.1489 g Sbst.: 29.6 ccm N (20°, 765 mm).

$C_{15}H_{19}O_2N_5$ . Ber. C 59.80, H 6.31, N 23.25.  
Gef. » 59.51, » 6.42, » 23.00.

Die Verbindung bildet, aus Methylalkohol umgelöst, nahezu farblose, schön ausgebildete Plättchen und schmilzt bei 185° unter Gelbfärbung und Gasentwicklung.

### 385. E. Grandmougin und P. Seyder: Über Indigo. V<sup>1)</sup>: Über halogenierte Indigo und Derivate.

(Eingegangen am 11. Juli 1914).

#### 5.7.5'.7'-Tetrachlor-indigo.

Dieser bereits anderweitig beschriebene Indigo<sup>2)</sup> bildet die Handelsmarke Brillant-indigo B (B. A. S. F.) und kann durch Umkrystallisieren aus hochsiedenden organischen Lösungsmitteln (Nitrobenzol, Benzoesäuremethyl- und -äthylester usw.) leicht rein erhalten werden.

Er ist etwas rotstichiger als der entsprechende, früher beschriebene Tetrabrom-indigo<sup>3)</sup> (Cibablau 2B, Brillant-indigo 4B) und löst sich mit blaugrüner Farbe in kalter, konzentrierter Schwefelsäure. Das Absorptionsspektrum ist in Xylol bei  $\lambda = 611 \mu\mu$ , in Benzoesäuremethylester bei  $616.6 \mu\mu$ .

<sup>1)</sup> Letzte Mitteilung, B. 43, 937 [1910]. Ausführliches vergl. Pierre Seyder, Dissertation, Toulouse 1914, Verl. Meininger-Mülhausen.

<sup>2)</sup> Franz. Pat. 315180 [1901]; Danaila, C. r. 149, 1383; Oberreit, C. r. 150, 282.

<sup>3)</sup> B. 42, 4408 [1909]; Danaila, C. r. 149, 1383.

0.1928 g Sbst.: 0.3431 g CO<sub>2</sub>, 0.0334 g H<sub>2</sub>O. — 0.2630 g Sbst.: 25.8 ccm 10<sup>-4</sup>-AgNO<sub>3</sub><sup>1)</sup>.

C<sub>16</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>. Ber. C 48.02, H 1.51, Cl 35.46.  
Gef. » 48.53, » 1.94, » 34.80.

Durch Oxydation mit Chromsäure in Essigsäure erhält man das bereits bekannte 5.7-Dichlor-isatin vom Schmp. 222—223°.

0.2984 g Sbst.: 0.3951 g AgCl. — 0.2853 g Sbst.: 16.4 ccm N (18°, 752 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>NCl<sub>2</sub>. Ber. Cl 32.83, N 6.49.  
Gef. » 32.74, » 6.54.

Das 5.7-Dichlor-isatin ist in den meisten organischen Lösungsmitteln mit gelber Farbe löslich, in konzentrierter Schwefelsäure mit orangeroter Farbe. Es sublimiert in orangegelben Dämpfen, die sich zu feinen, orangenen Nadeln kondensieren. Alkalien lösen es in der Kälte mit violetter Farbe, die Lösung wird durch Erhitzen farblos, gemäß der hierbei erfolgten Spaltung des Isatinringes. Das Natriumsalz der gebildeten Isatinsäure bildet hellgelbe Nadeln.

*β*-Phenylhydrazon des 5.7-Dichlor-isatins. Man löst heiß 2 g des 5.7-Dichlor-isatins in 80 ccm Alkohol, setzt 2 ccm konzentrierte Salzsäure hinzu, erhitzt zum Sieden und läßt 50 Tropfen Phenylhydrazin zutropfen. Das Hydrazon bildet sich fast augenblicklich, und nach einigen Minuten gelinden Kochens ist die Reaktion beendet. Man läßt erkalten und filtriert. Das Hydrazon besitzt eine äußerst lebhaft, safrangelbe Farbe und ist in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich. Es kann am vorteilhaftesten aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert werden und schmilzt bei 296—297°. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure besitzt eine auffallend rote Farbe. Auf Wasserzusatz erhält man wieder das gelbe Hydrazon zurück.

0.196 g Sbst.: 24.6 ccm N (19°, 731 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>O. Ber. N 13.73. Gef. N 13.8.

*β*-Oxim des 5.7-Dichlor-isatins. Man löst 2 g 5.7-Dichlor-isatin in 80 ccm Alkohol heiß auf, setzt 1 g Natriumcarbonat, 1 g salzsaures Hydroxylamin hinzu und erhitzt ungefähr 1/2 Stunde zum Kochen. Die Farbe der Lösung geht hierbei etwas zurück und beim Erkalten bleibt alles gelöst. Ein geringer Wasserzusatz genügt aber zur Ausfällung des Oxims in krystallinischem Zustande. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man es in kanariengelben Krystallen, welche sich, ohne zu schmelzen, bei 255° zersetzen. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist intensiv granatroth. Auf Wasserzusatz erhält man wieder das Oxim unverändert zurück.

0.1796 g Sbst.: 19.3 ccm N (18°, 747 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 12.13. Gef. N 12.14.

<sup>1)</sup> Die Halogenbestimmung erfolgte nach Pringsheim und nachfolgender Titration; vergl. E. Grandmougin und K. Šmirous, B. 46, 3425 [1913].

## 4.4'-Dichlor-5.5'-dibrom-indigo.

Dieser Indigo kommt als Brillant-indigo 4G<sup>1)</sup> (B. A. S. F.) in den Handel und bildet ein blaues, stark grünstichiges Pulver. Trocken erhitzt, sublimiert es zunächst mit prachtvollen violetten Dämpfen, deren Farbe alsbald infolge Zersetzung nach Grün umschlägt und die sich dann in konzentrierter Schwefelsäure braun auflösen, während der unzersetzte Indigo sich mit einer stark grünblauen Farbe löst. Der 4.4'-Dichlor-5.5'-dibrom-indigo löst sich in Nitrobenzol; die Lösungs-farbe ist violett im durchfallenden und im auffallenden Lichte. Die Lösung in Benzoesäure-methylester ist in der Kälte grünblau und wird in der Hitze blautichiger, in Xylol (in diesem Lösungsmittel ist er wenig löslich) grünblau mit violetterm Dichroismus. Alkohol wird smaragdgrün, Äther blau mit rotem Dichroismus angefärbt. Absorptionsspektrum in Xylol:  $\lambda = 612.5 \mu\mu$ , in Benzoesäuremethylester:  $\lambda = 631.3 \mu\mu$ .

0.1336 g Sbst.: 0.1968 g CO<sub>2</sub>, 0.0200 g H<sub>2</sub>O. — 0.3064 g Sbst.: 14.6 ccm N (17.5°, 747 mm). — 0.1794 g Sbst.: 0.2392 g AgCl + AgBr.

C<sub>16</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. C 39.27, H 1.24, Cl + Br 47.22.  
Gef. » 40.15, » 1.67, » 46.45.

## 4-Chlor-5-brom-isatin.

Durch Oxydation des 4.4'-Dichlor-5.5'-dibrom-indigos in essigsaurer Lösung erhält man das 4-Chlor-5-brom-isatin. Auf 50 g Indigo werden 22 g Chromsäure verbraucht. Das Rohprodukt schmilzt bei ca. 260°; eine erste Krystallisation aus Alkohol-Aceton 1 : 1 und eine zweite aus Alkohol ergeben ein konstant bei 273—274° schmelzendes Produkt. Zur Kontrolle der Konstitution wurde es der Destillation mit Kalilauge unterworfen. Das Destillationsprodukt, mehrmals aus Ligroin umkrystallisiert, schmilzt bei 67—68°; sein Acetylprodukt, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, schmilzt bei 125°. Diese Daten stimmen für ein 3-Chlor-4-brom-anilin und sein Acetylprodukt. Die Mischprobe ergab unveränderte Schmelzpunkte.

0.1592 g Sbst.: 0.2167 g CO<sub>2</sub>, 0.0190 g H<sub>2</sub>O. — 0.310 g Sbst.: 15.2 ccm N (21°, 754 mm). — 0.3113 g Sbst.: 0.3965 g AgCl + AgBr (0.3437 g AgCl).

C<sub>8</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>NClBr. Ber. C 36.86, H 1.16, Cl 13.01, Br 30.70.  
Gef. » 37.12, » 1.33, » 13.78, » 30.48.

<sup>1)</sup> Brillant-indigo G (B. A. S. F.) ist ein Gemisch von Brillant-indigo B und Brillant-indigo 4G; die Farbe der Ausfärbungen liegt zwischen beiden. Bekanntlich färbt Brillant-indigo 4G das grünstichigste Blau von allen Halogen-indigo; bemerkenswert ist die rote Blume der Küpe. Die Herstellung derselben erfolgt nach D.-R.-P. 234961 (B. A. S. F.).

Das 4-Chlor-5-brom-isatin löst sich leicht in Alkohol, Aceton, Essigester, Eisessig, schwer dagegen in Äther. Es sublimiert mit orange-gelben Dämpfen.

Das violette Alkalisalz ist nur in festem Zustande existenzfähig; die Lösung wird sofort hellgelb, selbst in der Kälte. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist orangerot.

Bemerkt sei, daß in einem kürzlich erschienenen Patent (D. R.-P. 254468) ein 4-Chlor-5-brom-isatin erwähnt wird, welches den Schmp. 255° besitzen soll und durch Bromierung des 4-Chlor-isatins erhalten wird. Diese Angabe erscheint unrichtig, da das 4-Chlor-5-brom-isatin, wie aus unserer Untersuchung hervorgeht, bei 273—274° schmilzt. Da das als Ausgangsmaterial dienende 4-Chlor-isatin bei 254° schmilzt, liegt vielleicht noch das unveränderte Ausgangsmaterial vor, oder das Brom muß in eine andre Stellung eingetreten sein.

Das  $\beta$ -Phenylhydrazon des 4-Chlor-5-brom-isatins, wie das entsprechende Derivat des 5.7-Dichlor-isatins hergestellt, schmilzt bei 278° (aus Eisessig). Es bildet ockergelbe Krystalle, die in den meisten Lösungsmitteln schwer löslich sind. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist intensiv rot.

0.2052 g Sbst.: 21.9 ccm N (18°, 748 mm).

$C_{14}H_9ON_3ClBr$ . Ber. N 11.99. Gef. N 12.07.

Das  $\beta$ -Oxim des 4-Chlor-5-brom-isatins wurde wie das entsprechende Derivat des 5.7-Dichlor-isatins hergestellt; es ist ein ockergelbes Produkt und schmilzt bei 253—254° unter Zersetzung. Es löst sich mit feurig granatroter Farbe in konzentrierter Schwefelsäure.

0.1538 g Sbst.: 13.6 ccm N (18°, 748 mm).

$C_8H_4O_2N_3ClBr$ . Ber. N 10.17. Gef. N 10.00.

#### 4.7.4'.7'-Tetrachlor-indigo.

Der 4.7.4'.7'-Tetrachlor-indigo wurde gemäß den Angaben der Literatur aus 2.5-Dichlor-benzaldehyd durch Nitrieren und nachträgliches Behandeln mit Aceton und Alkali hergestellt<sup>1)</sup>. Der 4.7.4'.7'-Tetrachlor-indigo löst sich mit marineblauer Farbe in konzentrierter Schwefelsäure. Die Lösung in Xylol weist zwei Absorptionsstreifen auf; der stärkste befindet sich bei  $\lambda = 596.7$ , der schwächere bei  $\lambda = 546.8 \mu\mu$ . Die entsprechenden Werte in Benzoesäuremethylester als Lösungsmittel sind  $\lambda = 600.6$  und  $\lambda = 551.7 \mu\mu$ .<sup>2)</sup>

Die Ausfärbungen sind violettstichig blau.

#### 4.7-Dichlor-isatin.

Die Oxydation zu 4.7-Dichlor-isatin erfolgt auf die übliche Art. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol erhält man das 4.7-Dichlor-

<sup>1)</sup> B. 17, 752 [1884]; D. R.-P. 32233 (B. A. S. F.).

isatin als leuchtend orangegelbe Krystalle vom Schmp. 252°. Es löst sich leicht in den meisten organischen Lösungsmitteln; die konzentrierte schwefelsaure Lösung ist orangefarben. In Alkali löst es sich in der Kälte mit braunvioletter Farbe; diese schlägt beim Erhitzen sofort nach Hellgelb um.

0.2638 g Sbst.: 0.3482 g AgCl.

$C_8H_3O_2NCl_2$ . Ber. Cl 32.83. Gef. Cl 32.65.

Das  $\beta$ -Phenylhydrazon, aus Eisessig umkrystallisiert, schmilzt bei 265°; das entsprechende  $\beta$ -Oxim, aus verdünntem Alkohol krystallisiert, bei 245° unter Zersetzung.

#### Octochlor-indigo.

Der Octochlor-indigo wurde gemäß den Angaben von W. R. Orndorff und F. H. Nichols<sup>1)</sup>, von der Tetrachlor-phthalsäure<sub>2</sub> ausgehend, hergestellt<sup>2)</sup>. Octochlor-indigo kann leicht aus Benzoessäuremethylester umkrystallisiert werden. Die Lösung in Xylol ist blau im durchfallenden und violett im auffallenden Lichte und zeigt zwei Absorptionsbanden; die stärkste Absorption befindet sich bei  $\lambda = 606.9$ , die schwächere bei 555.4  $\mu\mu$ . Die entsprechenden Absorptionsmaxima in Benzoessäuremethylester befinden sich bei 604.3 und 555.2  $\mu\mu$ . Octochlor-indigo sublimiert unter teilweiser Zersetzung. Die konzentrierte schwefelsaure Lösung ist intensiv smaragdgrün.

Er färbt in blauvioletten Tönen, besitzt aber eine sehr schwer lösliche Leukoverbindung.

#### 4.5.6.7-Tetrachlor-isatin.

Die Oxydation zu Tetrachlor-isation erfolgt wie gewöhnlich in essigsaurer Suspension mit Chromsäure. Das durch Krystallisation aus Essigester gereinigte Tetrachlor-isatin schmilzt bei 294—295°.

0.2214 g Sbst.: 31.0 ccm  $\frac{1}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

$C_8HO_2NCl_4$ . Ber. Cl 49.78. Gef. Cl 50.13.

Durch Erhitzen mit schmelzendem Alkali erhält man Tetrachlor-anilin, Schmp. 118—120°, dessen Acetylderivat, aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bei 160—162° schmilzt. Das Tetrachlor-isatin ist ein ockergelbes Produkt, welches, trocken erhitzt, in gelben Dämpfen sublimiert.

<sup>1)</sup> Am. 48, 473—500 [1912].

<sup>2)</sup> Wir haben seitdem auch den Octobrom-indigo auf einem ähnlichen Wege erhalten (vergl. B. 47, 384 [1914]). Die Beschreibung soll demnächst erfolgen (Grandmougin und G. Heusner). Seine Färbungen sind wesentlich grünstichiger als diejenigen des chlorierten Analogons.

Sein  $\beta$ -Phenylhydrazon, aus Eisessig umkristallisiert, schmilzt bei 293°. In den meisten organischen Lösungsmitteln ist es schwer löslich, ebenso natürlich auch wie alle bereits studierten Hydrazone in Alkali. Die konzentrierte schwefelsaure Lösung ist orangerot.

#### 6.6'-Halogen-Substitutionsprodukte des Indigos.

Die 6.6'-Dihalogen-Substitutionsprodukte des Indigos sind in mehrfacher Hinsicht von Interesse, und es erschien daher angezeigt, zu solchen auf einem neuen Weg zu gelangen unter Benutzung des 6.6'-Diamino-indigos. Dieser wurde nach den Angaben von Schwarz<sup>1)</sup>, vom Nitrotoluidin, Schmp. 107°, ausgehend, durch Überführung in 6.6'-Dinitro-indigo und nachfolgende Reduktion hergestellt<sup>2)</sup>. Der Weg zu den Halogenderivaten führt über die Tetrazoverbindung des Diamino-indigos. Zur Diazotierung verfährt man am besten wie folgt:

Man löst 18 g Diamino-indigo unter Turbinieren in 250 ccm konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur. Nach ungefähr zweistündigem Turbinieren ist die Auflösung beendet. Hierauf gibt man unter beständigem Rühren eine auf gewöhnliche Temperatur abgekühlte Auflösung von 10 g Natriumnitrit in 100 ccm Schwefelsäure konzentriert in 4 Partien hinzu. Die schwefelsaure Lösung verändert sich hierbei anscheinend nicht; verdünnt man jedoch eine kleine Probe mit Wasser, so erhält man nach ca. 3 Stunden eine prachtvoll smaragdgrüne, klare Lösung, welche sich aber rasch trübt, während vor der Diazotierung eine rotviolette Ausfällung von Diamino-indigo-Sulfat sich bildet. Mit Hilfe diese Reaktion ist das Ende der Diazotierung gut erkennbar.

#### 6.6'-Dijod-indigo<sup>3)</sup>.

Zur Verwandlung in Dijod-indigo gießt man die Diazolösung vorsichtig in mit Eis gekühlte Jodkalium-Lösung (30 g), läßt über Nacht stehen und erwärmt dann gelinde auf dem Wasserbade, um die Umwandlung des Diazoniumjodids in Dijod-indigo vollständig zu Ende zu führen. Hierauf gibt man etwas Bisulfit hinzu, um ausgefalltes Jod zu entfernen, filtriert und wäscht gründlich mit Wasser. Da die Zerfallsgeschwindigkeit der sehr labilen Diazoverbindung größer ist als die Bildungsgeschwindigkeit des Jod-Substitutions-

<sup>1)</sup> M. 26, 1253 ff.

<sup>2)</sup> Eine größere Menge davon wurde uns von der Gesellschaft für Chemische Industrie zur Verfügung gestellt, der wir hier für ihr Entgegenkommen noch bestens danken.

<sup>3)</sup> Vergl. auch Sachs und Kantorowicz, B. 39, 2757 [1906].

produktes, so läßt die Ausbeute sehr zu wünschen übrig, da eine Reihe von Nebenprodukten sich bilden.

Zur Reinigung verfährt man deshalb am besten so, daß man das noch feuchte Rohprodukt unter starkem Turbinieren einige Stunden lang in der Wärme mit sehr verdünntem Alkali ( $1\frac{1}{2}$  l 5-prozentiger Natronlauge) behandelt, wobei der Indigo ungelöst bleibt und durch Filtration getrennt werden kann. Eine weitere Reinigung besteht darin, daß man ihn verküpt und ihn dann wieder durch Ausblasen regeneriert. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Benzoesäuremethylester erhält man ihn dann im vollkommen reinen Zustande.

0.2034 g Sbst.: 10.3 ccm N ( $18^\circ$ , 747 mm). — 0.1012 g Sbst.: 4 ccm  $\frac{1}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>I<sub>2</sub>. Ber. N 5.45, I 49.39.

Gef. » 5.72, » 49.16.

Der 6.6'-Dijod-indigo bildet dunkelblauviolette Krystalle, die beim Erhitzen nicht schmelzen und unter starker Abgabe von Joddämpfen sich zersetzen. Die konzentrierte schwefelsaure Lösung ist rein marineblau in der Kälte; durch Erhitzen schlägt die Farbe in ein schmutziges Grün um. Der 6.6'-Dijod-indigo ist in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich. In Äther ist er vollständig unlöslich; Alkohol wird etwas violett angefärbt. Zur Krystallisation eignen sich Nitrobenzol oder Benzoesäuremethylester. Die Lösung besitzt in der Hitze eine violette, in der Kälte eine reinblaue Farbe.

In Xylol zeigt der Dijod-indigo zwei Absorptionsmaxima; das stärkste befindet sich bei  $\lambda = 598 \mu\mu$ , das schwächere bei  $\lambda = 546.5$ . Die entsprechenden Werte für Benzoesäuremethylester sind  $\lambda = 600.9$  bezw.  $\lambda = 558.1 \mu\mu$ .

#### 6.6'-Dibrom-indigo.

Dieses bereits auf verschiedenen Wegen erhaltene Derivat<sup>1)</sup> kann auch aus der Diazolösung des 6.6'-Diamino-indigos erhalten werden. Hierzu wird die wie oben bereitete Diazolösung mittels Kupferbromid nach Sandmeyer<sup>2)</sup> behandelt. Um soweit als möglich Nebenreaktionen zu verhüten, wenn man die Diazolösung in Wasser gießt, wurde die schwefelsaure Diazolösung in Portionen von je 25 ccm geteilt, welche jeweils in Eiswasser gegossen und dann sofort mit der nötigen Menge Kupferbromür versetzt wurden.

<sup>1)</sup> D. R.-P. 195291; Friedländer, A. 388, 35; Ettinger und Friedländer, B. 45, 2081; Sachs und Sichel, B. 37, 1868 [1904].

<sup>2)</sup> B. 17, 2652 [1884].

Man vereinigt hierauf wieder sämtliche Partien und erhitzt gelinde auf dem Wasserbade, filtriert dann ab und behandelt den noch feuchten Rückstand, wie bei Dijod-indigo angegeben, ebenfalls mit warmem Alkali. Hierauf wird wieder filtriert und mit Wasser, Alkohol und Äther behandelt. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus Benzoesäuremethylester erhält man den 6.6'-Dibrom-indigo vollkommen rein. Seine Eigenschaften entsprechen vollständig den Angaben in der Literatur. Ganz auffallend ist die braunviolette Farbe der konzentrierten schwefelsauren Lösung.

In Xylol besitzt der 6.6'-Dibrom-indigo zwei Absorptionsmaxima; das stärkste befindet sich bei  $\lambda = 591.6$ , das schwächste bei  $\lambda = 536.5 \mu\mu$ . Die entsprechenden Werte für Benzoesäuremethylester sind  $\lambda = 593.5$  bezw.  $\lambda = 554.0 \mu\mu$ .

0.1356 g Sbst.: 6.4 ccm  $\frac{1}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. Br 38.08. Gef. Br 37.70.

#### 6.6'-Diamino-5.7.5'.7'-tetrabrom-indigo.

Ein dieser Zusammensetzung entsprechendes Indigoderivat ist das von der Gesellschaft für Chemische Industrie in den Handel gebrachte Cibabraun R. Der bereits erwähnte 6.6'-Diamino-indigo ist als Farbstoff wertlos, da seine Ausfärbungen sehr wenig ergiebig und außerdem nicht alkaliecht sind. Dagegen gelangt man zu einem wertvollen, echten braunen Farbstoff, wenn man diesen 6.6'-Diamino-indigo bromiert (D. R.-P. 221531). Eine Reinigung des Handelsproduktes war nicht möglich, da es sich in allen Lösungsmitteln nur spärlich auflöst, so daß das durch Auskochen möglichst aschenfreie Produkt zur Analyse gelangte. Die analytische Untersuchung des Handelsproduktes ergab nun mit einem Tetrabromderivat annähernd stimmende Zahlen.

0.1491 g Sbst.: 0.1770 g CO<sub>2</sub>, 0.0239 g H<sub>2</sub>O. — 0.1048 g Sbst.: 6.5 ccm  $\frac{1}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>4</sub>Br<sub>4</sub>. Ber. C 31.58, H 1.32, Br 52.63.  
Gef. » 32.37, » 1.89, » 49.58.

Die Hauptmenge ist somit Tetrabrom-diamino-indigo, welcher noch geringe Mengen von Di- oder Tribrom-Derivat enthält, und etwas Asche.

Die Küpe ist orange gefärbt; ihre Ausfärbungen ergeben ein Braun von guter Echtheit. Die Verbindung zeigt in Benzoesäuremethylester eine Absorption bei  $\lambda = 563.3 \mu\mu$ .

Um nun die Stellung der eingetretenen Bromatome zu ermitteln, verfahren wir so, daß wir die Aminogruppen durch Diazotieren und nachherigem Behandeln mit Alkohol eliminierten. Zu diesem Zweck löst man 10 g Cibabraun R in 175 ccm konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur unter Turbinieren auf, was etwa 1—2 Stunden verlangt. Hierauf gibt



man auf einmal eine vorher auf Zimmertemperatur abgekühlte Auflösung von 3.5 g Natriumnitrit in 75 ccm konzentrierter Schwefelsäure hinzu. Um den Gang der Diazotierung zu kontrollieren, gießt man jeweils einen Tropfen der schwefelsauren Lösung in absoluten Alkohol und beobachtet die resultierende Farbe. Anfangs erhält man einen braunroten Niederschlag, der auch beim Erwärmen unverändert bleibt. Je mehr die Diazotierung fortschreitet, um so mehr schlägt die Farbe des Niederschlages nach Violett um und gleichzeitig beobachtet man Stickstoffentwicklung. Schließlich wird der Niederschlag nach dem Erhitzen reinblau. Daran erkennt man das Ende der Diazotierung, was nach etwa 24 Stunden der Fall ist.

Man gießt alsdann die ganze Diazolösung vorsichtig in 750 ccm absolutem Alkohol, wobei die Temperatur 50° nicht übersteigen soll und erhitzt dann noch  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade. Der gebildete blaue Körper wird dann abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und getrocknet. Nach zweimaligem Krystallisieren aus Benzoesäuremethylester erhält man ihn vollkommen rein. Die Analyse läßt auf einen Tetrabrom-indigo schließen:

0.1500 g Sbst.: 0.1876 g CO<sub>2</sub>, 0.0173 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>4</sub>. Ber. C 33.22, H 1.05.

Gef. > 34.11, > 1.29.

Die schwefelsaure Lösung sowie insbesondere die spektroskopische Untersuchung beweisen, daß ein 5.7.5'.7'-Tetrabrom-indigo vorliegt. Einen weiteren Beweis hierfür erhält man durch Oxydation zum Isatin und dessen Abbau zum entsprechenden Brom-anilin, nach den bereits angegebenen Methoden. Das erhaltene Isatin schmilzt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus 50-prozentiger Essigsäure bei 249—250°, was tatsächlich dem 5.7-Dibrom-isatin entspricht.

0.2686 g Sbst.: 17.5 g  $\frac{1}{10}$ -AgNO<sub>3</sub>.

C<sub>8</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>NBr<sub>2</sub>. Ber. Br 52.4. Gef. Br 52.09.

Der Abbau zum Dibrom-anilin führt zum 2.4-Dibrom-anilin, Schmp. 79°. Sein Acetylprodukt schmilzt bei 144—146°.

Das  $\beta$ -Phenylhydrazon des 5.7-Dibrom-isatins, nach bekannter Methode hergestellt, bildet, aus Eisessig umkrystallisiert, ein bei 297—298° schmelzendes gelbes Produkt, welches sich in konzentrierter Schwefelsäure mit intensiv orangeroter Farbe auflöst.

0.1552 g Sbst.: 14.7 ccm N (19°, 725 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>N<sub>2</sub>OBr<sub>2</sub>. Ber. N 10.64. Gef. N 10.32.

Das  $\beta$ -Oxim des 5.7-Dibrom-isatins ist ein kanariengelbes Produkt, welches, aus verdünntem Alkohol oder 50-prozentiger Essigsäure umkrystallisiert, bei 272° sich zersetzt, ohne zu schmelzen. Eine leichte Bräunung beginnt bereits bei ca. 250°. Die konzentrierte schwefelsaure Lösung ist intensiv granatrot.

0.1702 g Sbst.: 13.3 ccm N (17°, 748 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Br<sub>2</sub>. Ber. N 8.75. Gef. N 8.87.

Mülhausen i. Els., Org. Laboratorium der Städtischen Höheren Chemieschule, Juli 1914.