

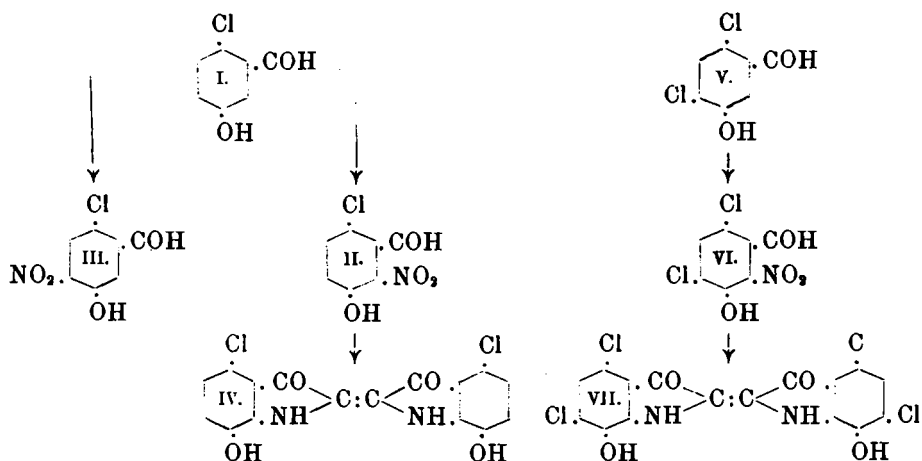
482. P. Friedlaender und O. Schenck: Über Hydroxylderivate des Indigblaus.[Mitteilung aus d. Institut f. org. Chemie d. Techn. Hochschule zu Darmstadt¹⁾.]

(Eingegangen am 7. November 1914.)

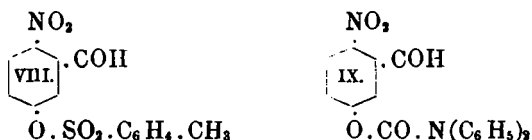
Von den Substitutionsprodukten des Indigblaus sind bisher Halogen-, Nitro- und Amino-, Sulfo-, Carboxyl- und Methoxyl-Derivate sowie Homologe in großer Zahl auf synthetischem Wege dargestellt und beschrieben worden. Hydroxylderivate fehlen dagegen bisher vollständig, und da derartige Substitutionsprodukte aus verschiedenen Gründen besonderes Interesse beanspruchen, haben wir ihre Darstellung in Angriff genommen. Es boten sich hierfür zunächst zwei Wege. Man konnte versuchen, die (bisher noch nicht bekannten) Oxy-anthranilsäuren in ihre Glycinderivate überzuführen und, nach ihrer Kondensation zu Oxy-indoxylen, zu Oxy-indigos zu gelangen. Einfacher schien es, die Farbstoffe aus Oxy-*o*-nitro-benzaldehyden mit Aceton und Alkalien zu gewinnen. Allerdings hatte diese Reaktion bei dem einzigen bisher mit Sicherheit bekannten Oxy-nitro-benzaldehyd ein negatives Resultat ergeben (im Gegensatz zu der glatt verlaufenden Indigobildung aus Methoxy-nitro-benzaldehyd) und auch uns gelang es nicht, trotz vieler Variationen der Versuchsbedingungen mehr als Andeutungen einer Farbstoffbildung zu erhalten. Von der Erfahrung ausgehend, daß Indigo und indigoide Farbstoffe durch Einführung von Halogenatomen in den Benzolkern wesentlich stabiler werden, versuchten wir dann zunächst einige chlorsubstituierte Oxy-*o*-nitro-benzaldehyde in die entsprechenden Chloroxy-indigos mittels der Baeyer-Drewsenschen Reaktion umzuwandeln. Das Ausgangsmaterial hierfür verdanken wir der Liebenswürdigkeit von Hrn. Dr. F. Raschig, welcher uns größere Mengen von Mono- und Dichlor-*m*-oxy-benzaldehyd (I., V.) zur Verfügung stellte. Sie waren nach dem schönen, von Dr. Raschig in D. R.-P. Nr. 232071 und Nr. 233631 beschriebenen Verfahren durch Chlorieren der Kohlen-säureester von Mono- und Dichlor-*m*-kresol (in der CH₃-Gruppe) dargestellt. Wie schon Dr. Raschig beobachtet hatte, liefern sie beim Nitrieren leicht *o*-Nitro-Derivate (II., VI.) und nach deren Isolierung von gleichzeitig gebildeten Isomeren ließ sich aus ihnen in der Tat

¹⁾ Die vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule zu Wien gemeinsam mit Hrn. K. Wantoch begonnen. Die von ihm untersuchten Verbindungen sind mit W. bezeichnet.

Di- und Tetrachlor-dioxy-indigblau (IV., VII.) in normaler Weise erhalten.



Die Untersuchung dieser Verbindungen ergab, daß die Anwesenheit der Hydroxylgruppe die Stabilität des Indigomoleküls außerordentlich stark beeinträchtigt, namentlich bei Gegenwart von Alkalien, wodurch die negativen Resultate bei dem nicht chlorierten Oxy-nitrobenzaldehyd eine befriedigende Erklärung finden. Man konnte hoffen, den Einfluß der Hydroxylgruppe bei der Synthese auszuschalten, wenn man statt von Oxy-nitrobenzaldehyd von einem seiner Acylderivate ausging, das beständig genug war, dem verseifenden Einfluß der Alkalien der Baeyer-Drewsenschen Reaktion zu widerstehen. Nicht der Fall ist dies bei den leicht verseifbaren Carbonyl-, Acetyl- und Benzoyl-Estern des Oxy-nitrobenzaldehyds. Dagegen zeigten sich der *p*-Sulfotoluolester (VIII.) und der Diphenyl-carbaminsäureester (IX.) hinreichend beständig und konnten in die schön krystallisierenden, entsprechenden Indigoderivate übergeführt



werden. Diese erwiesen sich aber auffallenderweise gegen den verseifenden Einfluß von Mineralsäuren äußerst resistent (Alkalien sind ausgeschlossen), so daß ein weiterer Umweg eingeschlagen werden mußte, um den Säurerest abzuspalten. Es ergab sich nämlich, daß während die Oxy-indigo-Farbstoffe von Alkalien sehr leicht zerstört werden, ihre Reduktionsprodukte (Oxy-indigweiß) bei Luftabschluß

Es ergab sich nun, daß der hindernde Einfluß der Hydroxylgruppe in diesem neuen Nitro-oxy-benzaldehyd nicht so groß ist wie in dem bekannten vom Schmp. 166°, so daß es unter besonderen Bedingungen gelingt, ihn direkt in das 7.7'-Dioxy-indigblau (XIV.) umzuwandeln. Über die Darstellung der noch fehlenden Isomeren (4.4'- und 6.6'-Dioxy-indigo), die auf diesem Wege nicht erhältlich sind, werden wir demnächst berichten.

Experimenteller Teil.

Nitro-*m*-oxy-benzaldehyd.

Die Nitrierung des *m*-Oxy-benzaldehyds, für dessen Überlassung wir den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning und der Firma L. Cassella & Co. zu Dank verpflichtet sind, erfolgte nach den Angaben von R. Pschorr¹⁾. Die Menge des nach dem Verdünnen mit Wasser und Stehenlassen in der Kälte abgesaugten trocknen Gemisches der isomeren Nitro-aldehyde betrug durchschnittlich 115 g aus 100 *m*-Oxy-benzaldehyd = 84 % der Theorie. Zur Isolierung des 6-Nitro-3-oxy-benzaldehyds wird es mit der 4–5-fachen Menge Benzol ca. 1/2 Stunde gekocht und der ungelöste Aldehyd (XI.) bei 40–50° abgesaugt und mit wenig kaltem Benzol ausgewaschen. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser zeigt er den Schmp. 166°.

Aus dem Gemisch der im Benzol leicht löslichen Aldehyde XII und XIII läßt sich der größere Teil des bekannten 4-Nitro-3-oxy-benzaldehyds (Schmp. 128°) in der Weise entfernen, daß man das Benzol verdampft, den Rückstand in der genügenden Menge kochenden Wassers löst und bei 50° auskrystallisieren läßt. Bei dieser Temperatur bleibt das dritte Isomere (XIII.) in Lösung, aus der es durch Ausäthern und mehrfaches Umkrystallisieren gewonnen und gereinigt werden kann.

Bequemer ist es, den Benzolrückstand (XII. und XIII.) mit Wasserdampf zu destillieren, womit XII. wesentlich leichter übergeht als XIII. (ca. 4 g mit 1 l Destillat). Aus dem zweckmäßig mit Tierkohle behandelten Destillationsrückstand scheidet sich dann beim Erkalten 2-Nitro-3-oxy-benzaldehyd in bräunlichen Nadeln (Schmp. 147–148°) ab, die durch Umkrystallisieren aus höher siedendem Lignoïn fast farblos vom konstanten Schmp. 152° erhalten werden.

Zur Abkürzung der Wasserdampfdestillation empfiehlt es sich, den Benzolauszug der Aldehyde XII. und XIII. der Krystallisation zu überlassen. Man gießt die Lösung ab, wenn sich den zuerst aus-

¹⁾ B. 34, 4000 [1901].

scheidenden bräunlichen Warzen von (unreinem) Aldehyd XIII. hellgelbe Tafeln des isomeren XII. beizumischen beginnen und behandelt erstere nochmals mit Wasserdampf. Die Reindarstellung von XIII. ist naturgemäß mit Verlusten verbunden; erhalten wurden durchschnittlich aus 100 g *m*-Oxy-benzaldehyd: 40 g 6-Nitro-3-oxy-benzaldehyd XI., 36 g 4-Nitro-3-oxy-benzaldehyd, 12 g 2-Nitro-3-oxy-benzaldehyd. Zur Charakterisierung der einzelnen Isomeren mögen folgende Angaben dienen:

6-Nitro-3-oxy-benzaldehyd (Schmp. 166°) ist von den drei Isomeren in Wasser am leichtesten, in Benzolkohlenwasserstoffen und Chloroform am schwersten löslich. Der Staub des trocknen Aldehyds reizt stark zum Niesen. Durch Schütteln der heißen bicarbonat- oder soda-alkalischen Lösung mit Dimethylsulfat entsteht in glatter Reaktion der bereits bekannte 6-Nitro-3-methoxy-benzaldehyd (Schmp. 83°).

Beim Kochen mit überschüssigem Essigsäureanhydrid erhält man (nach dessen Verjagen) das Acetylderivat, $\text{NO}_2(\text{COH})\text{C}_6\text{H}_3.\text{O}.\text{CO}.\text{CH}_3$, das aus Ligroin in lichtgelben Nadeln vom Schmp. 74° krystallisiert. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Ligroin, Äther, Benzol, Alkohol.

0.1104 g Sbst.: 0.2066 g CO_2 , 0.0314 g H_2O . — 0.1473 g Sbst.: 7.9 ccm N (19°, 742 mm).

$\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_5\text{N}$. Ber. C 51.66, H 3.38, N 6.69.
Gef. » 51.02, » 3.18, » 5.99.

Die Verbindung wird von Alkalien außerordentlich leicht verseift. Das gleiche Verhalten zeigt die Benzoylverbindung, $\text{NO}_2(\text{COH})\text{C}_6\text{H}_3.\text{O}.\text{CO}.\text{C}_6\text{H}_5$, die durch Schütteln der soda-alkalischen Lösung des Nitro-oxy-benzaldehyds (Schmp. 166°) mit Benzoylchlorid entsteht und aus Ligroin in gelben Nadeln (Schmp. 103°) krystallisiert.

0.1437 g Sbst.: 0.3235 g CO_2 , 0.0384 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_9\text{O}_5\text{N}$. Ber. C 61.96, H 3.35.
Gef. » 61.40, » 3.29.

Genau ebenso verhält sich der Kohlensäureester, $(\text{NO}_2(\text{COH})\text{C}_6\text{H}_3.\text{O})_2\text{CO}$, der beim Einleiten von Phosgen in die kalte, verdünnte, soda-alkalische Lösung des Nitro-benzaldehyds als gelblicher Niederschlag ausfällt. Schwer löslich in Alkohol, Eisessig und Benzol. Aus siedendem Xylol wurden kleine Rhomben vom Schmp. 202° erhalten.

Der Sulfo-toluolester (W.) VIII. bildet sich fast quantitativ, wenn man bei 100° unter lebhaftem Turbinieren zu einer Mischung gleicher Moleküle Nitro-benzaldehyd und *p*-Sulfo-toluolchlorid allmählich eine gesättigte Lösung von $\frac{1}{2}$ Mol. Soda zufließen läßt, desgleichen beim Erwärmen der beiden Komponenten in der vierfachen Menge Pyridin. Der Ester krystallisiert aus Benzol in zentimeterdicken, fast farblosen Prismen, die bei 94° schmelzen. Unlöslich in Wasser, leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln.

0.1650 g Sbst.: 0.1200 g BaSO₄.

C₁₄H₁₁O₆SN. Ber. S 9.97. Gef. S 10.01.

Von Sodalösung wird er auch in der Hitze nur sehr langsam verseift, schneller von Natronlauge. Die gleiche Beständigkeit gegen Alkalien zeigt der

Diphenyl-carbaminsäureester IX,³

der sich sehr glatt beim Erwärmen des Nitro-oxy-aldehyds (16 g) mit Diphenylharnstoff-chlorid (24 g) in Pyridin (75 ccm) bildet und beim Erkalten zum großen Teil auskristallisiert; der Rest kann durch Verdünnen mit Wasser gewonnen werden. Glänzende, fast farblose Blättchen (aus verdünntem Eisessig vom Schmp. 138°).

0.3577 g Sbst.: 23.4 ccm N (12°, 751 mm).

C₂₀H₁₄O₅N₂. Ber. N 7.66. Gef. N 7.64.

4-Nitro-3-oxy-benzaldehyd, ist von den 3 Isomeren am schwersten löslich in Wasser, am leichtesten in Benzol und Chloroform. Der Verbindung wurde von den Entdeckern die Stellung 5-Nitro-3-oxy-1-benzaldehyd zugeschrieben, weil sich ihr Methyläther (Schmp. 104°) durch Reduktion, Diazotieren und Verkochen nicht in Vanillin überführen ließ, was nach den gegenwärtigen Erfahrungen nicht mehr auffällt. Ein sicherer Stellungsnachweis fehlte noch. Er gelingt auf folgendem Wege: Durch Umsetzung mit *p*-Toluolsulfochlorid bei Gegenwart von Soda oder Pyridin resultiert in guter Ausbeute der Toluolsulfoester (W.), NO₂(COH)C₆H₃.O.SO₂.C₇H₇, der aus Benzol in großen, fast farblosen Würfeln vom Schmp. 102° kristallisiert; leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, gibt mit Aceton und Alkalien keine Indigoreaktion.

0.1668 g Sbst.: 0.3175 g CO₂, 0.0546 g H₂O. — 0.1495 g Sbst.: 0.1086 g BaSO₄.

C₁₁H₁₁O₆SN. Ber. C 52.32, H 3.46, S 10.00.

Gef. > 51.91, > 3.66, > 9.97.

Durch Oxydation der Eisessiglösung mit konzentrierter Permanganatlösung in der Wärme wird der Ester zum Sulfotoluolester einer Nitro-oxy-benzoesäure oxydiert, die sich als identisch mit der von P. Griebel¹⁾ beschriebenen 4-Nitro-3-oxy-benzoesäure erwies. Ihr Sulfotoluolester fällt aus der essigsäuren, von Braunstein filtrierten Lösung mit Wasser aus, kristallisiert aus verdünntem Alkohol in Nadeln vom Schmp. 160—161° und gibt mit Soda ein schwer lösliches, in farblosen, dünnen Nadeln kristallisierendes Natriumsalz.

0.4903 g Sbst.: 17.4 ccm N (12°, 749 mm).

C₁₄H₁₁O₇SN. Ber. N 4.15. Gef. N 4.13.

¹⁾ B. 20, 407 [1887].

Die Verseifung zur Nitro-oxysäure (Schmp. 230°) erfolgt leicht durch Erwärmen mit Schwefelsäure auf dem Wasserbade. Schmelzpunkt des Methyläthers 92°, des Äthyläthers 84°.

2-Nitro-3-oxy-benzaldehyd. Die Löslichkeitsverhältnisse dieses neuen Isomeren liegen in der Mitte zwischen denen der 6- und 4-Nitroverbindung. Die Stellung der Nitrogruppe ergibt sich aus der glatten Überführbarkeit in den bereits bekannten durch Nitriren von 3-Methoxy-benzaldehyd gewonnenen Nitro-methoxy-benzaldehyd vom Schmp. 102°¹⁾.

0.2369 g Sbst.: 16.7 ccm N (11°, 749 mm).

$C_7H_5O_4N$. Ber. N 8.38. Gef. N 8.24.

Der Sulfotoluolester krystallisiert aus Benzol in Rhomben vom Schmp. 112°.

0.1518 g Sbst.: 0.2900 g CO_2 , 0.0377 g H_2O . — 0.1823 g Sbst.: 0.1315 g $BaSO_4$. — 0.4681 g Sbst.: 16.8 ccm N (12°, 745 mm).

$C_{14}H_{11}O_6SN$. Ber. C 52.32, H 3.46, S 10.01, N 4.36.

Gef. » 52.10, » 2.77, » 9.91, » 4.20.

Chlor- und Nitro-chlor-*m*-oxy-benzaldehyde.

Für die Darstellung von Oxy-benzylalkoholen, Oxy-benzaldehyden und Oxy-benzoensäuren aus Kresolen wurde bekanntlich von F. Raschig ein sehr bequemes Verfahren ausgearbeitet, welches darin besteht, die Hydroxylgruppe zunächst durch Acidyliren (Überführung in Kohlensäure, Phosphorsäure, Sulfotoluolester) zu inaktivieren, worauf die Ester in der CH_2 -Gruppe ohne Verseifung chloriert werden können. Aus den so erhältlichen Benzyl-, Benzal- und Benzotrichloriden lassen sich dann durch alkalische Verseifung in glatter Reaktion die entsprechenden Oxy-benzaldehyde usw. gewinnen.

Geht man hierbei von dem bekannten *p*-Chlor-*m*-kresol aus, so läßt es sich über seinen Kohlensäureester in 6-Chlor-3-oxy-benzaldehyd überführen, von dem uns F. Raschig ein schönes Präparat zur Verfügung stellte. Der noch nicht beschriebene Aldehyd krystallisiert aus verdünntem Alkohol in langen Nadeln. Er ist in heißem Wasser und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Sein Staub reizt äußerst stark zum Niesen.

0.1331 g Sbst.: 8.33 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

$C_7H_5O_2Cl$. Ber. Cl 22.6. Gef. Cl 22.2.

Sein durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf die soda-alkalische Lösung erhältlicher Methylester schmilzt bei 63° und läßt sich mit

¹⁾ B. 22, 2348 [1889].

Permanganat in essigsaurer Lösung in die bekannte 6-Chlor-3-methoxy-benzoesäure¹⁾ (Schmp. 170—171°) überführen.

Die Nitrierung des Chlor-oxy-benzaldehyds wurde in folgender Weise vorgenommen. Zu einer Lösung von 50 g Aldehyd in 70 ccm Eisessig und 70 ccm Wasser wurden bei 40—50° allmählich 50 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.3) zugegeben, so daß die Temperatur nicht über 75° steigt. Beim Erkalten krystallisiert der größte Teil der Nitroprodukte aus, ca. $\frac{1}{3}$ kann noch durch Verdünnen mit Wasser und Aussalzen gewonnen werden (Ausbeute 49 g = 80% der Theorie).

Das Reaktionsprodukt enthält 2 isomere Nitro-chlor-benzaldehyde (II., III.). Ihre Trennung gelingt leicht auf Grund der Flüchtigkeit von III. mit Wasserdampf oder der Schwerlöslichkeit des Kaliumsalzes von II. oder der Kombination beider Eigenschaften. Man löst das Nitrierungsprodukt in nicht zu viel Wasser unter Zusatz von etwas Kalilauge und scheidet das Kaliumsalz des Aldehyds II. durch Zugabe von Chlorkalium in gelbroten, feinen Nadeln aus, die durch Umkrystallisieren aus Wasser noch weiter gereinigt und dann durch Salzsäure zersetzt werden. Der so erhaltene 6-Chlor-3-oxy-2-nitro-benzaldehyd löst sich ziemlich leicht in heißem Wasser, leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln und krystallisiert daraus in kleinen, zu Drusen zusammensitzenden Nadeln vom Schmp. 138°.

0.1831 g Sbst.: 9.0 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

C₇H₄O₄ClN. Ber. Cl 17.60. Gef. Cl 17.43.

Sein in Äther schwer, in Benzol und Aceton leicht löslicher Methyl-ester schmilzt bei 148°.

0.5044 g Sbst.: 23.05 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

C₈H₆O₄ClN. Ber. Cl 16.45. Gef. Cl 16.20.

Bei der Einwirkung von Toluolsulfochlorid in Pyridin bildet sich der Toluolsulfoester, der aus Benzol in großen Tafeln, aus Eisessig in kleinen, rechteckigen Prismen vom Schmp. 155° krystallisiert.

0.4004 g Sbst.: 11.05 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

C₁₄H₁₀O₆ClSN. Ber. Cl 9.97. Gef. Cl 9.78.

6-Chlor-4-nitro-3-oxy-benzaldehyd wird durch Ansäuern der Mutterlauge des schwer löslichen Kaliumsalzes des vorstehenden Aldehyds gewonnen und durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt. Gelbliche, feine Nadelchen vom Schmp. 104°, leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Mit Aceton und Alkalien gibt er keine Indigoreaktion, enthält daher vermutlich die Nitrogruppe in *para*-Stellung zur Aldehydgruppe.

0.2104 g Sbst.: 10.6 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

C₇H₄O₄ClN. Ber. Cl 17.60. Gef. Cl 17.86.

¹⁾ G. 29, I, 378.

4.6-Dichlor-3-oxy-benzaldehyd (V.). Darstellung aus dem Kohlensäureester des Dichlor-*m*-kresols nach D. R.-P. 233631. Unlöslich in Ligroin, ziemlich leicht löslich in heißem Wasser, leicht in Benzol und Alkohol; mit Wasserdämpfen flüchtig. Schmp. 130°.

0.8023 g Sbst.: 30.0 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

C₇H₄Cl₂O₂. Ber. Cl 37.13. Gef. Cl 36.85.

Sein Methylester krystallisiert aus Benzol in langen, bei 117° schmelzenden Nadeln. Bei der Nitrierung resultiert, wie zu erwarten, als einziges Reaktionsprodukt der 4.6-Dichlor-3-oxy-2-nitrobenzaldehyd. Er scheidet sich in derben Krystallen aus, wenn man eine Lösung von 10 g Aldehyd in 40 ccm Eisessig und 10 ccm Wasser bei ca. 60° allmählich mit 10 ccm Salpetersäure (spez. Gew. 1.4) versetzt. Er ist leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, unlöslich in Ligroin und schmilzt bei 157°.

0.1868 g Sbst.: 16.05 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃. — 0.2324 g Sbst.: 11.7 ccm N (11°, 747 mm).

C₇H₅O₄Cl₂N. Ber. Cl 30.05, N 5.93.

Gef. • 30.40, » 5.87.

Sein Methylester schmilzt bei 69°, der Sulfotoluolester (Würfel aus Benzol) bei 172°.

0.2904 g Sbst.: 15.05 ccm $\frac{1}{10}$ -AgNO₃.

C₁₄H₉O₆Cl₂SN. Ber. Cl 18.18. Gef. Cl 18.88.

5.5'-Dioxy-indigo.

Während der Methoxy-*o*-nitro-benzaldehyd mit Aceton und Alkalien in normaler Weise in den bereits beschriebenen Dimethoxy-indigo¹⁾ übergeht, versagt die Reaktion sowohl bei Oxy-nitro-benzaldehyd wie dessen Acetyl-, Benzoyl- und Kohlensäure-Derivaten, die auch bei vorsichtiger Einwirkung von Alkalien zunächst verseift werden. Mit guter Ausbeute (ca. 60%) konnte dagegen aus *p*-Sulfotoluolester (VIII.) der entsprechende Di-toluolsulfoxy-indigo (W.) in bekannter Weise gewonnen werden. Er ist in niedrig siedenden Lösungsmitteln fast unlöslich, löslich in siedendem Nitrobenzol, aus dem er sich in schönen, kupferglänzenden Blättchen wieder ausscheidet.

0.1572 g Sbst.: 0.3411 g CO₂, 0.0488 g H₂O. — 0.1511 g Sbst.: 5.2 ccm N (17°, 750 mm). — 0.1529 g Sbst.: 0.1006 g BaSO₄.

C₂₀H₁₂O₈S₂N₂. Ber. C 59.80, H 3.65, N 4.65, S 10.63.

Gef. » 59.18, » 3.47, » 4.00, » 10.39.

In gleicher Weise erhielten wir auch den Diphenylcarbaminsäureester des 5.5'-Dioxy-indigos, der sich in den Lösungsmitteln

¹⁾ A. 388, 44.

etwas leichter löst, als der vorstehende und aus heißem Nitrobenzol in kleinen Nadelchen krystallisiert.

0.1559 g Sbst.: 10.5 ccm N (14°, 762 mm).

$C_{13}H_{10}O_4N_4$. Ber. N 8.19. Gef. N 7.95.

Der *p*-Toluolsulfo-Farbstoff und fast in demselben Maße auch der Diphenyl-carbaminsäureester zeigen sauren Verseifungsmitteln gegenüber eine auffallende Beständigkeit und es gelang nicht, Toluolsulfosäure resp. Diphenylamin durch Erhitzen mit mäßig verdünnter Schwefelsäure (konzentrierte wirkt sulfurierend) oder durch Erhitzen mit Salzsäure, eventuell unter Zusatz von Eisessig, im Rohr auf 150° abzuspalten. Auch gegen kalte verdünnte Alkalien sind beide Farbstoffe sehr widerstandsfähig; sie lassen sich nach den üblichen Reduktionsmethoden (z. B. mit verdünnter Natroulauge und Hydrosulfit) leicht in eine gelbe Küpe überführen, welche die in etwas überschüssiger Natronlauge nicht ganz leicht löslichen, in Alkohol leicht löslichen Natronsalze des Esters des 5.5'-Dioxy-indigweiß enthält. Aus dieser Küpe, die sich an der Luft mit einer blauen Blume bedeckt, lassen sich Textilfasern in außerordentlich reiner, grünstichig-blauer Nuance färben.

Erhitzt man dagegen die Küpe bei Gegenwart von überschüssigem Alkali und Alkohol längere Zeit auf 100°, so tritt bei der Berührung mit Luft keine Farbstoffbildung mehr ein und die Ester sind vollständig verseift. Die Luft ist hierbei zweckmäßig durch Durchleiten von Leuchtgas auszuschließen. Beim Ansäuern mit Eisessig (unter Luftabschluß) scheidet sich dann ein dunkelblau gefärbter Niederschlag aus, der vermutlich zunächst noch etwas Dioxy-indigweiß enthält, sich jedoch sehr schnell in Farbstoff umwandelt, welcher warm abgeseugt und mit Eisessig und Alkohol ausgewaschen wird. Der Farbstoff ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, selbst in hochsiedenden wie Nitrobenzol, kaum löslich, verhältnismäßig leicht dagegen in Pyridin, woraus er sich in kleinen Nadelchen abscheidet und wodurch er von etwas eventuell unverändertem Sulfotoluolindigo getrennt werden kann.

0.1268 g Sbst.: 10.6 ccm N (15°, 755 mm).

$C_{14}H_{10}O_4N_2$. Ber. N 9.52. Gef. N 9.67.

Von sehr verdünnter Sodalösung wird er mit grüner Farbe aufgenommen, konzentrierte scheidet aus der Lösung ein Natriumsalz in grünen Flocken aus. Verdünnte kalte Natronlauge löst zunächst ohne Zersetzung gelbgrün; beim Stehen an der Luft, schnell beim Erwärmen tritt erst Rot-, dann Braunfärbung ein und Säuren fällen dann keinen Farbstoff mehr aus. Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Kälte mit trüb-grünstichiger Nuance.

7.7'-Dioxy-indigo.

Der Sulfotoluolester des 7.7'-Dioxy-indigos läßt sich aus dem oben beschriebenen Aldehyd mit Aceton und Alkali in normaler Weise gewinnen. Seine Eigenschaften sind denen des Isomeren sehr ähnlich, doch ist die Lösung in Nitrobenzol erheblich rotstichiger gefärbt.

0.1625 g Sbst.: 0.3539 g CO₂, 0.0463 g H₂O. — 0.1350 g Sbst.: 0.1062 g BaSO₄.

C₃₀H₂₂O₈S₂N₂. Ber. C 59.80, H 3.65, S 10.63.

Gef. » 59.4, » 3.19, » 10.80.

Für die Darstellung des 7.7'-Dioxy-indigos selbst erwies es sich dagegen nicht notwendig, den Umweg über den Sulfotoluolester einzuschlagen, da sich dieser Farbstoff in guter Ausbeute (80%) auch direkt aus 2-Nitro-3-oxy-benzaldehyd gewinnen läßt. Der Grund hierfür liegt offenbar in der größeren Beständigkeit dieses Isomeren gegen Alkalien und in der Fähigkeit, ein in überschüssigem Barytwasser unlösliches Bariumsals zu liefern, das in dieser Form von Barytwasser kaum angegriffen wird. Wir verfahren in folgender Weise: Man bringt den 2-Nitro-3-oxy-benzaldehyd mittels Barytwassers unter Erwärmen in Lösung und versetzt die Lösung nach dem Erkalten mit wenig Aceton, worauf die Indigobildung beginnt. Anfangs läßt man die Reaktion bei Zimmertemperatur gehen, während man später das Reaktionsgemisch in kaltes Wasser stellt, um einer Zersetzung des gebildeten Dioxy-indigos vorzubeugen. Durch Ansäuern mit Eisessig erhält man den freien Dioxy-indigo. Er ist in den gebräuchlichsten Lösungsmitteln, wie Xylol, Chloroform, Eisessig usw. unlöslich, in Nitrobenzol schwer löslich, dagegen in Pyridin und Chinolin leicht löslich und kristallisiert aus diesen Lösungen in kurzen, dicken Nadeln. In kalter verdünnter Natronlauge ist der neue Farbstoff löslich mit grünstichig-blauer Farbe, auf weiteren Zusatz (ebenso durch Bicarbonat) scheidet sich ein grünes Natriumsalz aus, das durch konzentrierte Natronlauge mit gelber Farbe gelöst wird. Beim Erwärmen mit konzentrierter Natronlauge wird der Dioxy-indigo völlig zerstört; Sodalösung löst nur beim Erwärmen auf. Versetzt man die soda-alkalische Lösung mit Hydrosulfit, so erhält man eine gelbe Küpe mit grüner Blume. In konzentrierter Schwefelsäure ist er mit grünstichig-blauer Farbe löslich.

0.1626 g Sbst.: 0.3889 g CO₂, 0.0444 g H₂O. — 0.1954 g Sbst.: 15.65 ccm N (15°, 745.5 mm).

C₁₆H₁₀O₄N₂. Ber. C 65.31, H 3.4, N 9.52.

Gef. » 65.23, » 3.05, » 9.16.

In heißer soda-alkalischer Lösung läßt sich der Dioxy-indigo mit Dimethylsulfat leicht methylieren. Es fällt der bereits bekannte

7.7'-Dimethoxy-indigo¹⁾ aus, der von Chloroform leicht mit charakteristischer Nuance aufgenommen wird.

4.4'-Dichlor-7.7'-dioxy-indigo.

Nach dem Vorgang bei der Indigobildung aus 2-Nitro-3-oxylbenzaldehyd konnte es nicht überraschen, daß auch dessen 6-Chlorderivat (II.) sich mit Aceton und Alkali direkt in Farbstoff überführen läßt, der sich hier sogar außerordentlich glatt bildet. Sein Bariumsalz scheidet sich in schwarzgrünen Flocken aus, wenn man die Lösung von 3 g Chlor-oxyl-nitro-benzaldehyd in wenig Aceton bei Zimmertemperatur mit überschüssigem Barytwasser versetzt. Die zunächst gelbe Lösung verwandelt sich bei einigem Stehen in einen grünlichschwarzen Brei, aus dem der Farbstoff (2.2 g = 81.5% der Theorie) durch Ansäuern mit Eisessig in Freiheit gesetzt, abgesaugt und mit Wasser und Alkohol ausgewaschen wurde. Er ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich, schwer löslich in Pyridin, leicht in reinem Chinolin, aus dem er sich in stahlblauen Nadeln wieder abscheidet. Von Soda wird der Farbstoff mit grünblauer Farbe, die auch in der Hitze beständig ist, zu einem Natriumsalz gelöst, das durch überschüssige Soda in grünblauen Flocken ausfällt. Mit Soda und Hydrosulfit gibt er eine gelbgrüne Küpe mit blauer Blume. Von konzentrierter Schwefelsäure wird der Farbstoff, ebensowenig wie von rauchender und Chlorsulfonsäure gelöst und beim Erwärmen anscheinend nicht verändert.

0.1117 g Sbst.: 6.15 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

C₁₆H₈O₄Cl₂N₂. Ber. Cl 19.56. Gef. Cl 19.52.

Der Sulfotoluol-ester dieses Indigos, der sich in normaler Weise aus dem Sulfotoluolester des Chlor-nitro-oxylbenzaldehyds bildet, ist in Benzol und Eisessig unlöslich, löslich in siedendem Nitrobenzol mit blauvioletter Farbe, aus dem er sich in kleinen Nadelchen ausscheidet.

0.1693 g Sbst.: 4.95 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

C₃₀H₂₀O₈Cl₂S₂N₂. Ber. Cl 10.58. Gef. 10.37.

Der 7.7'-Dimethoxy-4.4'-dichlor-indigo wurde aus dem Methoxy-chlornitro-benzaldehyd mit Aceton und Natronlauge dargestellt. Er ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, schwer löslich in Nitrobenzol und Pyridin.

0.1173 g Sbst.: 5.55 ccm $\frac{n}{10}$ -AgNO₃.

C₁₈H₁₂O₄Cl₂N₂. Ber. Cl 18.14. Gef. Cl 18.34.

4.4'.6.6'-Tetrachlor-7.7'-dioxy-indigo.

Darstellung aus Dichlor-nitro-benzaldehyd und Bildungserscheinung wie bei dem vorstehenden Farbstoff. Unlöslich in den gebräuchlichsten

¹⁾ A. 388, 26.

Lösungsmitteln, selbst in siedendem Nitrobenzol und Phenol. Kry-
stallisiert erhält man den Indigo in kleinen weichen Nadeln aus Py-
ridin, in dem er in der Hitze ziemlich leicht mit grünblauer Farbe
löslich ist; besser aus Chinolin, aus dem er sich in kompakten
Nadeln abscheidet. Er gibt mit verdünnter Natronlauge ein auch in
heißem Wasser schwer lösliches Natriumsalz, auf Zusatz von Hydro-
sulfid erhält man eine sehr hellgelbe Küpe mit grüner Blume.

0.0906 g Subst.: 8.5 ccm n_{10}^2 -AgNO₃.

C₁₆H₆Cl₄O₄N₂. Ber. Cl 32.8. Gef. Cl 32.5.

Sein Sulfotoluol-Derivat scheidet sich bei der Darstellung mit Aceton
und Natronlauge in feinen, messinggelb glänzenden Kryställchen aus. In
konzentrierter Schwefelsäure ist es mit dunkelgrüner Farbe löslich und fällt
beim Verdünnen mit Wasser in dunkelblauen Flocken aus.

0.1032 g Subst.: 5.6 ccm n_{10}^2 -AgNO₃.

C₃₀H₁₈O₈Cl₄S₂N₂. Ber. Cl 19.19. Gef. Cl 19.24.

Der Dimethylester (4.4'.6.6'-Tetrachlor-7.7'-dimethoxy-indigo) löst sich
in heißem Xylol ziemlich schwer mit rotvioletter Farbe und kristallisiert aus
Nitrobenzol, in dem er leicht löslich ist, in langen, purpurrot durchscheinenden
Nadeln wieder aus.

0.1917 g Subst.: 16.5 ccm n_{10}^2 -AgNO₃.

C₁₈H₁₀O₄Cl₄N₂. Ber. Cl 30.81. Gef. Cl 30.71.

433. F. Kehrman und Adolf Bohn: Über Oxonium-Basen, welche den Charakter von Alkalien besitzen.

(Eingegangen am 3. November 1914.)

Wenn jemand vor 10 Jahren es als denkbar oder wahrscheinlich
erklärt hätte, daß aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff
zusammengesetzte Körper die Eigenschaften starker Basen haben
könnten, so hätte wohl kein Chemiker eine solche Prophezeiung
ernst genommen. Und doch ist es so. Die systematischen Unter-
suchungen der Oxonium-Verbindungen haben zur Auffindung derartiger
Substanzen geführt.

Vergleichendes Studium der Substitutionsprodukte des von Bünzly
und Decker synthetisch erhaltenen Phenyl-xanthoniums¹⁾ hatte er-
geben, daß die Beständigkeit von deren Salzen nicht nur von der
Natur der Substituenten, sondern auch vom chemischen Ort der Sub-
stitution abhängig ist. Die wichtigsten der betreffenden Tatsachen
sollen nachstehend übersichtlich zusammengestellt werden.

¹⁾ B. 37, 2931 [1904].