

## 320. W. Borsche und Robert Meyer: Über Desoxy-indigo.

[Aus dem Allgem. Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 24. September 1921.)

Indigo wird in alkoholischer Aufschwemmung durch Hydrazin auch bei anhaltendem Kochen nicht wahrnehmbar verändert. Setzt man aber Alkalilauge hinzu, so löst er sich schnell mit dunkelgrüner Farbe. Die Lösung hat zunächst noch Küpen-Eigenschaften und überzieht sich an der Luft mit kupferglänzenden Häutchen von rückgebildetem Indigo. Wird das Erwärmen aber mehrere Stunden fortgesetzt, so verschwindet diese charakteristische Reaktion vollständig. Statt des Indigos scheidet sich aus der unverändert tiefgrünen Flüssigkeit nunmehr beim Durchsaugen von Luft ein gelber, krystalliner Niederschlag ab. Bei seiner Darstellung verfahren wir folgendermaßen:

13.1 g Indigo-Pulver wurden mit 130 ccm Alkohol verrührt und mit 130 ccm 2-n. Natronlauge + 8 g käuflichem Hydrazinhydrat 4 Stdn. auf dem Wasserbad erwärmt. Dann ließen wir abkühlen und oxydierten durch Durchsaugen eines langsamen Luftstromes, so lange noch etwas ausfiel. Der Niederschlag wog nach dem Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther 9.2 g. Aus dem Filtrat davon fiel beim Einengen etwas braunes Harz aus, aus den Mutterlaugen von diesem beim Ansäuern ein hellbrauner, flockiger Stoff, der sich leicht in Alkohol löste, aber nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte.

Das Hauptprodukt der Reaktion bildet ein schweres, grünlichgelbes Pulver, das sich weder in Alkohol noch in Äther, Benzol oder Chloroform, dagegen merklich in Eisessig, noch besser in Pyridin oder Nitro-benzol löst. Aus der 200-fachen Menge siedenden Eisessigs krystallisiert es in grünstichig gelben Nadelchen vom Schmp. 317°.

Die Analyse dreier verschiedener Präparate ergab folgende Werte:

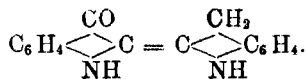
I. 0.1280 g Sbst.: 0.3636 g CO<sub>2</sub>, 0.0593 g H<sub>2</sub>O. — 0.0988 g Sbst.: 10.0 ccm N (20°, 751 mm). — II. 0.1502 g Sbst.: 0.4282 g CO<sub>2</sub>, 0.0611 g H<sub>2</sub>O. — 0.1528 g Sbst.: 15.2 ccm N (19°, 754 mm). — III. 0.1053 g Sbst.: 0.2979 g CO<sub>2</sub>, 0.0462 g H<sub>2</sub>O. — 0.0987 g Sbst.: 9.7 ccm N (16°, 751 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub> (248.17).

Ber. C 77.37, H 4.87, N 11.31.

Gef. • 77.47, 77.75, 77.20, • 5.18, 4.85, 4.91, • 11.44, 11.32, 11.31.

Daraus berechnet sich die Formel C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>. In dem neuen Stoff liegt also ein Indigotin vor, in dem O durch 2H ersetzt ist. Wir nennen ihn deshalb Desoxy-indigo und schreiben ihm vorläufig folgende Konstitutionsformel zu:



Den experimentellen Beweis für diese haben wir freilich noch nicht erbringen können. Es glückte uns bisher weder, die Verbindung in durchsichtiger Weise abzubauen, noch gelang es uns, ein gut definiertes Zwischenprodukt auf dem Wege, der vom Indigo zu ihr führt, zu isolieren. Jedenfalls steht sie aber zu der alkalilöslichen Vorstufe, aus der sie bei der Oxydation entsteht, nicht in einem ähnlich einfachen Verhältnis wie Indigweiß zu Indigblau. Denn Versuche, sie durch Erwärmen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge und Hydrazin in diese zurückzuverwandeln, waren ebenso erfolglos wie die, sie mit Hilfe eines anderen Verküpfungsverfahrens wieder in Lösung zu bringen und sie so färbereitechnisch verwertbar zu machen.

Auch die ursprüngliche, noch nicht oxydierte Lösung ist zum Färben nicht geeignet, da die verschiedenen Faserarten, mit ihr durchtränkt, beim Verhängen an der Luft nicht gelb, sondern mißfarbig braun werden. Einen Textilfarbstoff erhält man dagegen aus dem fertigen Desoxy-indigo durch Sulfurieren:

5 g davon werden innerhalb  $\frac{3}{4}$  Stdn. bei 40–45° in 100 ccm konz. Schwefelsäure eingerührt. Aus der klaren dunkelroten Lösung fällt beim Verdünnen mit 800 ccm Eiswasser Desoxyindigo-monosulfonsäure in rotbraunen Flocken aus. Sie löst sich leicht in heißer verd. Sodalaug. Beim Erkalten setzt sich daraus ihr Natriumsalz in amorphen Flocken ab, die, bei 100° getrocknet, in ein ockerfarbiges Pulver übergehen.

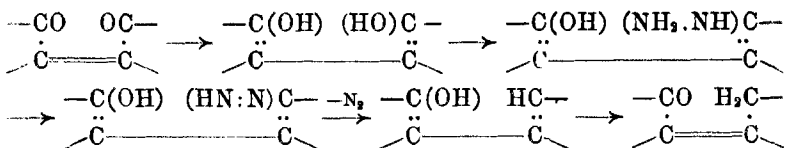
0.1738 g Sbst.: 0.0353 g  $\text{SO}_4\text{Na}_2$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}_2\text{SO}_2\text{Na}$  (350.25). Ber. Na 6.57. Gef. Na 6.61.

Wolle und Seide, weniger gut Baumwolle, werden davon unter den üblichen Bedingungen in schönen, leuchtend goldgelben Tönen angefärbt. Die Färbungen auf Seide und Wolle werden nach Mitteilung der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning, Höchst a. M., die die Liebenswürdigkeit hatten, die Ausfärbungen auf ihre technische Brauchbarkeit zu prüfen, durch Alkali nicht verändert und besitzen mittlere Wasch- und Walkechtheit. Dagegen ist ihre Lichtechtheit so gering — schon nach sechstägiger Bestrahlung ist die ursprüngliche Nuance vollständig in Braun umgeschlagen! —, daß der Farbstoff dadurch für die praktische Verwendung unbrauchbar wird.

Die Reduktion von Indigotin zu Desoxy-indigo ist uns bis jetzt nur mit Hilfe von Hydrazin gelungen. Es scheint uns deshalb nicht

ausgeschlossen, daß sie über ein Hydrazin-Derivat des Indigweiß hinweg etwa in folgender Weise verläuft:



Ersetzt man das Hydrazin durch Phenyl-hydrazin, so wird der Indigo unter langsamer Stickstoff-Entwicklung zunächst ebenfalls verküpt, aber dann in anderer Richtung weiter verändert. Es entsteht eine rotbraune, luftbeständige Lösung, aus der sich beim Ansäuern nur zähes, schwarzes Harz abscheidet. Eine mit einem reichlichen Überschuß von Natriumhydrosulfit angesetzte Indigoküpe gab auch nach halbtägigem Kochen bei der Oxydation mit Luft glatt wieder Indigo.

Schließlich haben wir unser Reduktionsverfahren noch auf einige andere Farbstoffe der Indigogruppe (5.5'- und 7.7'-Dimethyl-indigo, Dibrom-indigo) übertragen, die wir dem freundlichen Entgegenkommen der Farbwerke vorm. Meister, Lucius & Brüning verdanken. Alle drei ließen sich ohne Schwierigkeiten in die entsprechenden Desoxy-indigotine verwandeln, von denen wir aber bisher nur die 7.7'-Dimethylverbindung etwas eingehender untersucht haben. Sie gleicht äußerlich vollkommen dem Stammkörper, schmilzt aber nach dem Umkrystallisieren erst oberhalb 360°. Ausbeute aus 5.8 g 3.9 g.

0.0786 g Sbst.: 0.2256 g CO<sub>2</sub>, 0.0380 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub> (276.20). Ber. C 78.20, H 5.84.

Gef. » 78.25, » 5.41.

Auch Thio-indigo wird durch Hydrazin in alkoholisch alkalischer Suspension schnell angegriffen. Die Reaktion bleibt aber in diesem Fall bei der Bildung der Leukoverbindung stehen. Selbst nach 16-stündigem Kochen wird durch Luft aus der Küpe das Ausgangsmaterial regeneriert.