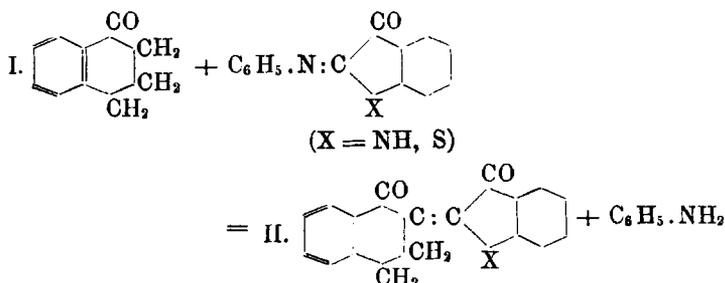


**374. Walter Herzog und J. Kreidl: Über Farbstoff-Derivate des  $\alpha$ -Keto-tetrahydronaphthalins ( $\alpha$ -Tetralons).**

[Aus d. wissenschaftl. Laborat. d. Vereinigten Chemischen Fabriken, Wien.]

(Eingegangen am 23. September 1922.)

Das  $\alpha$ -Keto-tetrahydronaphthalin (I.) ist von erheblichem Interesse für die Synthese indigoïder Farbstoffe; einerseits wegen seiner in Nachbarschaft der Carbonylgruppe befindlichen reaktionsfähigen Methylen-Wasserstoffe, welche diese Verbindung befähigen mußten, mit den  $\alpha$ -Aniliden (bzw.  $\alpha$ -Halogenverbindungen) cyclischer *o*-Diketone, ( $\alpha$ -Isatin-anil und  $\alpha$ -Thionaphthenchinon-anil) unter Bildung bisher unbekannter indigoïder Farbstoffe zu reagieren:



andererseits aber auch der Gruppe  $-\text{CH}_2\text{.CH}_2-$  wegen, die in dieser Verbindung die Imidgruppe des Indoxyls vertritt.

Es ist nämlich seinerzeit von P. Friedländer<sup>1)</sup> und dessen Schülern der Einfluß der die Imidgruppe im Indigblau ersetzenden Atome oder Atomkomplexe auf die Nuance und die Absorptionsverhältnisse der so entstehenden Farbstoffe studiert worden. Von den dort untersuchten Atomen bzw. Atomgruppen, nämlich:  $-\text{S}-$ ,  $-\text{CH}:\text{CH}-$ ,  $-\text{CO.NH}-$ , bzw.  $-\text{C}(\text{OH}):N-$ ,  $-\text{CH}_2-$  und  $-\text{CO}-$ , wurde nun die Atomgruppe  $-\text{CH}:\text{CH}-$ , die in den verschiedenen Naphthalin-Indigos die Imidgruppe vertritt, dieser in koloristischer Beziehung am ähnlichsten gefunden. So steht beispielsweise der 2-Naphthalin-2'-indol-indigo<sup>2)</sup> (aus  $\alpha$ -Naphthol und  $\alpha$ -Isatin-anil) (III.) dem Indigblau in der Nuance außerordentlich nahe und ist nur durch erhöhte Löslichkeit in den üblichen organischen Solvenzien von letzterem unterschieden.

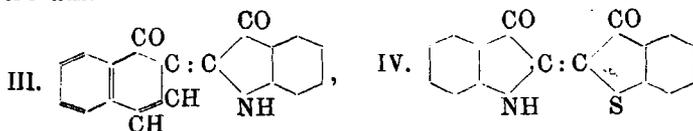
<sup>1)</sup> M. 29, 730—732 [1909].

<sup>2)</sup> P. Friedländer, B. 41, 775 [1908]; M. 28, 138—139 [1908].

Es schien nun von Interesse, diese Naphthalin-Indigos, mit den zu synthetisierenden Tetrahydro-naphthalin-Indigos zu vergleichen, also die Veränderungen zu studieren, welche der Ersatz des ungesättigten Auxochroms —CH:CH— der ersteren durch die gesättigte Atomgruppe —CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>— hervorrufen würde.

Die Durchführung der Arbeit, der bisher der schwierigen Zugänglichkeit des  $\alpha$ -Keto-tetrahydronaphthalins aus  $\gamma$ -Phenyl-buttersäurechlorid und Aluminiumchlorid<sup>1)</sup> wegen Hindernisse im Wege standen, wurde durch die einfachen Verfahren von G. Schröter<sup>2)</sup> nunmehr wesentlich erleichtert. Das Ausgangsmaterial war jetzt durch Chromsäure-Oxydation des Tetrahydro-naphthalins bzw. durch Reduktion von geschmolzenem  $\alpha$ -Naphthol mit Metall und Wasserstoff bequem zugänglich geworden.

Es wurden so der 2-Tetrahydro-naphthalin-2'-indol-indigo (II, X = NH) und der 2-Tetrahydro-naphthalin-2'-thionaphthen-indigo (II, X = S) synthetisiert, Farbstoffe, die in der Nuance (blau- bzw. rotviolette Krystalle) von den entsprechenden Indigoiden der Indol-Reihe, nämlich dem Indigblau (Bis-2,2'-indol-indigo) bzw. dem 2-Indol-2'-thionaphthen-indigo (IV.) kaum zu unterscheiden sind. Sie zeichnen sich durch außerordentlich leichte Verküppbarkeit, gutes Aufziehen auf der Faser (besonders Schafwolle) und erhöhte Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln aus.



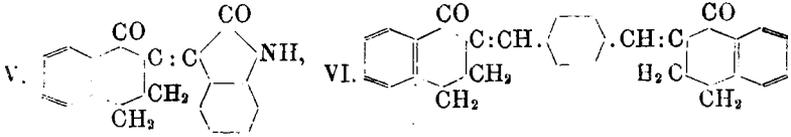
Da nun auch der 2-Naphthalin-2'-indol-indigo (III.) (der 2-Naphthalin-2'-thionaphthen-indigo konnte leider bisher nicht synthetisiert werden) dem Indigblau in tinktorieller Beziehung recht nahe steht, ergibt sich hieraus die ganz merkwürdige Tatsache, daß die ungesättigte Gruppe —CH:CH— und der gesättigte Atomkomplex —CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>— bei Stellvertretung der Imidgruppe im Indigblau und anderen indigoiden Farbstoffen keine in der Nuance differierenden Substitutionsprodukte ergeben.

Dagegen gelang die Kupplung von  $\alpha$ -Tetralon mit  $\beta$ -Isatin-anilid<sup>3)</sup> (3-Anilino-2-keto-*ps*-indol) zu dem entsprechenden Indirubin-Derivat, dem 2-Tetrahydro-naphthalin-3'-indol-indigo (V.) nicht. Weiterhin wurde auch versucht, durch Kondensation von 2 Mol.  $\alpha$ -Keto-tetrahydronaphthalin mit Dialdehyden, wie Terephthalaldehyd, zu neuen

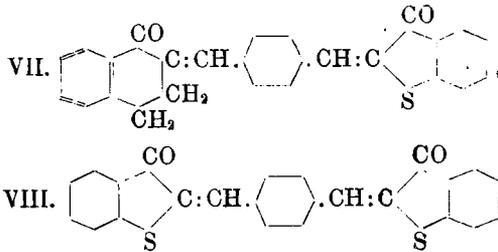
<sup>1)</sup> Auwers, A. 415, 162.    <sup>2)</sup> D. R. P. 346948 und 352720.

<sup>3)</sup> Engelhardt, J. 1855, 541.

Küpenfarbstoffen zu gelangen. Doch ergab sich hierbei nur eine gelbgefärbte Verbindung ohne Farbstoff-Charakter (VI.).



Schließlich wurde auch die Kondensation des Terephtalaldehyds mit zwei verschiedenen Komponenten ( $\alpha$ -Tetralon und 3-Oxy-thionaphthen) durchgeführt, wobei sich zwei, durch Alkohol voneinander trennbare kristallisierte Verbindungen ergaben; ein aus Alkohol in gelben Nadeln kristallisierender Körper ohne Farbstoff-Charakter, dem aber bedauerlicherweise nicht die erwartete Zusammensetzung (VII.) zu kam und dessen Konstitutionsaufklärung noch aussteht. Die in Alkohol unlösliche, in orangeroten Nadeln kristallisierende, als Nebenprodukt auftretende Verbindung ließ sich verküpen und dürfte der allergrößten Wahrscheinlichkeit nach auf Grund ihrer Eigenschaften und der Analyse mit dem von P. Friedländer<sup>1)</sup> seinerzeit beschriebenen Farbstoff VIII. identisch sein.



Da diese Reaktion sich also nicht im erwarteten Sinne vollzog, wurde vorderhand von der Ausführung weiterer Kondensationen dieser Art Abstand genommen.

### Beschreibung der Versuche.

2-Tetrahydronaphthalin-2'-indol-indigo (II, X = NH).

Äquimolekulare Mengen beider Komponenten (2.2 g  $\alpha$ -Isatinanil und 1.5 g  $\alpha$ -Tetralon) wurden in ungefähr 15 ccm Petroleum (Sdp. 150—200°) — eventuell kann auch wenig Essigsäureanhydrid genommen werden — 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Die Farbe der Lösung geht hierbei von kirschrot nach blauviolett, wobei

<sup>1)</sup> B. 47, 1926 [1914]; D. R. P. 239916 von Kalle & Co.

Krystallausscheidung erfolgt. Das nach dem Erkalten erhaltene Rohprodukt wird öfters mit wenig warmem Methylalkohol ausgezogen, bis dieser rein blau abläuft und dann aus Äthylalkohol umkrystallisiert. Der Farbstoff bildet bläulviolette, bronzeglänzende Krystalle; er erleidet beim Erhitzen auf ungefähr 250°, bei teilweiser Sublimation, Zersetzung.

21.57 mg Sbst.: 62.095 mg CO<sub>2</sub>, 8.960 mg H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>18</sub>H<sub>15</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 78.51, H 4.76.  
 Gef. » 78.51, » 4.65.

Der Farbstoff löst sich in kalter konz. Schwefelsäure anfangs mit grünstichig-blauer, in rauchender Schwefelsäure mit bläulvioletter Farbe. Während er aus der ersten Lösung beim Versetzen mit Wasser wieder in Flocken ausfällt, ist er in der anhydrid-haltigen Säure als in Wasser mit rein blauer Farbe lösliche Sulfonsäure enthalten. Der gegen kalte, verdünnte Alkalilauge und Sodaauslösung ziemlich beständige Farbstoff wird bei längerem Erhitzen im alkalischen Medium etwas angegriffen. Mit Alkali und Hydrosulfit resultiert eine gelbe Küpe, aus welcher die ursprüngliche Verbindung mit blauer Blume vergrünt; Schaf- und Baumwolle werden in rein blauen Tönen angefärbt.

2-Tetrahydronaphthalin-2'-thionaphthen-indigo  
 (II, X = S).

Wieder wurden molare Mengen der Komponenten (2.3 g  $\alpha$ -Thionaphthenchinon-anil<sup>1)</sup> und 1.5 g  $\alpha$ -Tetralon) diesmal in Essigsäure-anhydrid (7 g) 2 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach dieser Zeit hatte die anfangs gelbstichig-rote Lösung, granatrote Färbung angenommen. Der nach dem Erkalten ausgeschiedene, mit kaltem Methylalkohol gewaschene, bereits analysenreine Farbstoff bildet rotviolette, bronzeglänzende, verfilzte Nadelchen.

20.100 mg Sbst.: 54.240 mg CO<sub>2</sub>, 6.985 mg H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. C 73.93, II 4.15.  
 Gef. » 73.60, » 3.89.

Die Verbindung löst sich in konz. und anhydrid-haltiger Schwefelsäure mit tiefgrüner Farbe auf, in letzterer zu einer in Wasser mit rotvioletter Farbe löslichen Sulfonsäure. Bei höherem Erhitzen sublimiert der Farbstoff teilweise und zersetzt sich dann gegen 250°. Ziemlich beständig gegen kalte und warme verd. Alkali- und Sodalaugen, geht der Farbstoff beim Erwärmen mit Alkali und Hydrosulfit unter Bildung einer grünlichgelben Küpe

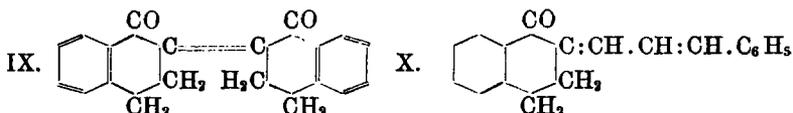
<sup>1)</sup> P. Friedländer, B. 41, 233 [1908].

in Lösung, aus welcher er mit rotvioletter Blume sich wieder regeneriert. Er färbt Schafwolle in tief braunvioletten, Baumwolle in schön rotvioletten Tönen mit mäßiger Echtheit an.

Der Versuch, in analoger Weise den dem Indirubin-Typus angehörenden Farbstoff aus  $\alpha$ -Keto-tetrahydronaphthalin und  $\beta$ -Isatin-anil, nämlich den 2-Tetrahydronaphthalin-3'-indol-indigo (V.) darzustellen, mißlang hingegen.

### Verbindung aus $\alpha$ -Keto-tetrahydronaphthalin und Terephthalaldehyd.

Da das  $\alpha$ -Tetralon sich nicht zu dem symmetrisch gebauten Derivat (IX.) oxydieren ließ, wurde versucht, die Kondensation zweier



Moleküle  $\alpha$ -Tetralon unter Zuhilfenahme eines Bindegliedes zu bewerkstelligen; als solches wurde der Terephthalaldehyd gewählt. Wir versetzten die warme Lösung von 1.34 g des letzteren (1 Mol.) und von 3 g  $\alpha$ -Tetralon (2 Mol.) in 10 ccm Alkohol mit einigen Tropfen Natronlauge von 25%. Sogleich findet unter starker Verfärbung der Lösung die Ausscheidung eines krystallinischen Niederschlages statt, der sich in der Kälte bis zur Erstarrung der Lösung vermehrt. Nach 2-maligen Umkrystallisieren aus Eisessig wurden strohgelbe Krystalle erhalten, die sich oberhalb 230° bräunen, um zwischen 240° und 255° undeutlich zu schmelzen. Aus der gelbstichig-rot gefärbten, konzentriert-schwefelsauren Lösung fällt Wasser wieder das ursprüngliche Produkt in gelben Flocken. Die Substanz ist nicht verküppbar.

20.775 mg Sbst.: 65.44 mg CO<sub>2</sub>, 10.520 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 86.12, H 5.68.

Gef. » 85.91, » 5.67.

### Verbindung aus $\alpha$ -Tetralon, 3-Oxy-thionaphthen und Terephthalaldehyd.

Je ein Mol. der drei Komponenten (1.45 g  $\alpha$ -Tetralon, 1.50 g 3-Oxy-thionaphthen und 1.35 g Terephthalaldehyd) wurde in 25 ccm Alkohol warm gelöst und die Kondensation wieder mit einigen Tropfen konz. Lauge vollzogen. Schon nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad fällt ein orangeroter, krystallisierter Niederschlag aus, der nach dem Erkalten mit wenig Methylalkohol gewaschen und hierauf solange mit Äthylalkohol ausgekocht wird,

bis nichts mehr von diesem aufgenommen wird. Aus den alkoholischen Lösungen scheidet sich beim Erkalten ein in goldgelben, verfilzten Nadelchen krystallisierender Körper vom Schmp. 192—193° aus, der sich in konz. und rauchender Schwefelsäure mit grünblauer Farbe löst; aus dieser Lösung fällt der ursprüngliche Körper beim Versetzen mit Wasser wieder aus. Die Verbindung wird von Alkalien in der Wärme rasch zersetzt und hat nicht den Charakter eines Küpenfarbstoffes. Diesem Kondensationsprodukt kommt aber seltsamerweise nicht die erwartete Konstitution VII. zu.

20.230 mg Sbst.: 53.620 mg CO<sub>2</sub>, 7.405 mg H<sub>2</sub>O. — 20.800 mg Sbst.: 55.085 mg CO<sub>2</sub>, 7.730 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. C 79.15, H 4.60.

Gef. » 72.28, 72.23, » 4.10, 4.16.

Wir behalten uns daher die Konstitutionsaufklärung dieser Verbindung noch vor. Der in Alkohol unlösliche, nicht sehr erhebliche Rückstand ergab aus Xylol seidenglänzende, orangefarbene, verfilzte Nadelchen, welche sich in kalter konz. Schwefelsäure mit bläulich-grüner Farbe lösen. Beim Erwärmen der schwefelsauren, wie der tiefgrün gefärbten Lösung in rauchender Schwefelsäure findet Sulfurierung zu einer in Wasser leicht löslichen Sulfonsäure statt. Der Farbstoff ist ziemlich beständig gegen Alkali und geht in sehr feiner Verteilung mit Alkali und Hydrosulfit allmählich unter Bildung einer hellgelben Küpe in Lösung, aus welcher die Verbindung über blau zur ursprünglichen Farbe wieder vergrünt.

21.215 mg Sbst.: 55.990 mg CO<sub>2</sub>, 6.630 mg H<sub>2</sub>O.

C<sub>24</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>S<sub>2</sub>. Ber. C 72.32, H 3.54.

Gef. » 71.88, » 3.49.

Es scheint also tatsächlich der von P. Friedländer beschriebene Farbstoff VIII. vorzuliegen.

An Stelle des Oxy-thionaphthens können natürlich die mannigfachsten cyclischen Verbindungen mit der Gruppierung —CO.CH<sub>2</sub>— (Indoxyl, Cumaranon, α- und β-Indanon, Indandion u. a. m.) gemeinsam mit α-Tetralon und Terephthalaldehyd gekuppelt werden.

Von den durch Kupplung des α-Keto-tetrahydronaphthalins mit aromatischen Aldehyden erhältlichen Arylidenverbindungen sei hier noch das bisher unbekannte

#### β-Cinnamyliden-α-tetralon (X.)

beschrieben. Dieses wird durch Kondensation äquimolekularer Mengen von α-Tetralon und Zimtaldehyd in alkoholischer Lösung mit einigen Tropfen konz. Natronlauge gewonnen und krystalli-

siert aus Methylalkohol in großen, gelben Blättern vom Schmp. 132—134°. Es löst sich in konz. Schwefelsäure mit gelbstichig-roter Farbe (Reaktion von Claisen).

20.970 mg Sbst.: 67.675 mg CO<sub>2</sub>, 12.320 mg H<sub>2</sub>O.  
 C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O. Ber. C 87.65, H 6.20.  
 Gef. » 88.01, » 6.57.

Dieses ungesättigte Keton ist auch deshalb von Interesse, weil es bei kurzem Erwärmen über seinen Schmp. (220—230°) unter Polymerisation verharzt.

### 375. Walter Bock: Über die Barbitursäure.

[Aus d. Laborat. d. Köln-Rottweil-A.-G., Premnitz.]  
 (Eingegangen am 21. September 1922.)

#### Inkrusten-Reaktion.

Eine wäßrige Barbitursäure-Lösung färbt ein Stückchen un-aufgeschlossenes Holz leuchtend gelbrot. Die Reaktion ist sehr empfindlich und tritt auch bei Säurekonzentration 1:1000, besonders beim Erwärmen, nach einigen Minuten deutlich auf. Freie Mineralsäuren wirken nicht störend. Für den schnellen Nachweis genügt es, wenn man einen Tropfen der auf Barbitursäure zu untersuchenden Lösung auf Holzstoffpapier bringt, auf dem bei Anwesenheit der Säure ein intensiv gelber Fleck erzeugt wird. In 5-Stellung substituierte Barbitursäuren geben, soweit Gelegenheit war, sie zu untersuchen, diese Färbung nicht, N-substituierte konnten bisher in dieser Hinsicht nicht geprüft werden. Auf diese Weise läßt sich mit Sicherheit die Barbitursäure erkennen, die bei Umwandlungen der Stoffe der Alloxan-Gruppe häufig neben anderen Stoffen auftritt (s. u.). Andererseits kann sie zur Erkennung von Inkrusten dienen und ist in dieser Beziehung ebenso geeignet wie Phloroglucin in salzsaurer Lösung.

#### Bromierung der Barbitursäure.

Bei der unmittelbaren Einwirkung von Brom auf Barbitursäure erhielten Baeyer<sup>1)</sup> und auch Wheeler<sup>2)</sup> 5,5-Dibrombarbitursäure, so daß man vermuten könnte, daß sie das alleinige Produkt der direkten Bromierung sei. 5-Monobrombarbitursäure wurde von Baeyer<sup>3)</sup> nur aus der zweifach gebromten Säure dargestellt.

1) A. 127, 229.

2) C. 1907, II 1635.

3) A. 130, 131.