

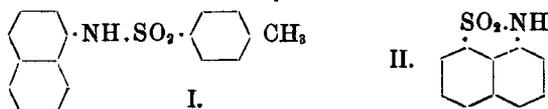
wie beim Abschluß meiner Arbeiten darüber. Meiner Ansicht nach wird die positive Entscheidung über diese sehr interessante Frage wegen der großen Anzahl der möglichen, sowohl struktur- wie konfigurationsverschiedenen Formen der Naphthensäuren auch in dem Falle, daß lauter Cyclopentan-Verbindungen vorhanden wären, nur auf einem anderen Wege als den bereits beschrittenen gelingen. Die Sachlage wird außerdem dadurch kompliziert, daß wahrscheinlich verschiedene Naphthen-Vorkommen in Kaukasien wenigstens quantitative, wohl aber auch qualitative Verschiedenheiten bei den vorhandenen Naphthensäuren aufweisen könnten — ein Umstand, mit welchem übrigens Zelinsky und Pokrowskaja gar nicht gerechnet haben. Erst durch den Vergleich von synthetisch gewonnenen Säuren mit festgestellter Formel, bzw. ihrer Ester, mit den mühsam herausdestillierten gleichsiedenden Fraktionen der Naphthensäuren des Erdöls wird man zu in dieser Hinsicht sicheren Schlußfolgerungen gelangen können. Aus diesem Grunde aber dürfte die Entwirrung des komplizierten Gemengen der Naphthensäuren noch lange auf ihren Meister warten müssen.

### 116. P. Friedländer † und L. Sander: Über indigoide Farbstoffe<sup>1)</sup>.

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Darmstadt.]

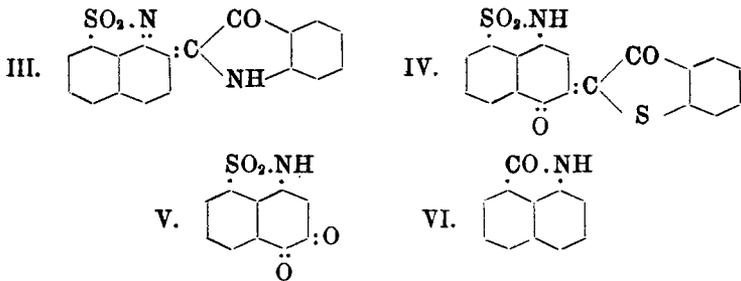
(Eingegangen am 8. Februar 1924.)

Der größte Teil der bisher dargestellten indigoïden Farbstoffe wurde erhalten durch Einwirkung von Isatin, Isatin-chlorid, Isatin-anilid oder der entsprechenden Thionaphthen-Verbindungen auf Phenole. Nun ist schon vor längerer Zeit darauf hingewiesen worden, daß sich aromatische Amine, in welchen ein H-Atom der Aminogruppe durch einen stark sauren Rest ersetzt ist, den Phenolen in vieler Beziehung analog verhalten. So lösen sich die *p*-Toluolsulfonylverbindungen der Amine, z. B. das *N-p*-Toluolsulfonyl- $\alpha$ -naphthylamin (I) aus



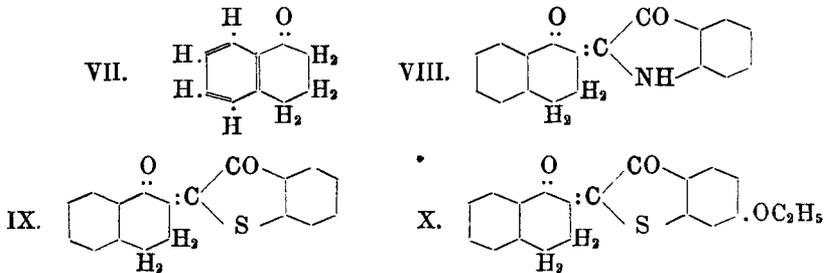
*p*-Toluolsulfochlorid und  $\alpha$ -Naphthylamin wie Naphthol in Alkalien, und in alkalischer Lösung vereinigen sie sich mit Diazoverbindungen zu Azofarbstoffen, welche mit den Naphthol-Azofarbstoffen große Ähnlichkeit besitzen. Es schien nicht ausgeschlossen, daß man durch Einwirkung von Isatin-anilid usw. auf diese Verbindungen indigoïde Farbstoffe erhalten würde, welche sich von den aus Phenolen gewonnenen dadurch unterscheiden mußten, daß sie an Stelle der CO-Gruppe die Gruppe C:N.SO<sub>2</sub>.Ar enthielten. Derartige Verbindungen liegen vor in den schon genannten Sulfamiden, ferner im Naphthsultam (II), in welchem die NH-Gruppe gleichfalls infolge Substitution durch SO<sub>2</sub> den Charakter einer Hydroxylgruppe erhält.

<sup>1)</sup> Prof. Paul Friedländer, unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit noch experimentell beendet werden konnte, würde uns vor der Herausgabe derselben durch den Tod entrissen.



Die Versuche führten zur Darstellung von zwei neuen indigoide[n] Farbstoffen III und IV aus Naphthsultam (l. c.) und Naphthsultam-chinon (V). Dagegen gelang es nicht, das dem Naphthsultam analoge Naphthostyryl (VI) zur Farbstoff-Synthese heranzuziehen, offenbar infolge des allzu geringen acidifizierenden Einflusses seiner CO-Gruppe. Aber auch das dem Naphthsultam auffallend ähnlich konstituierte *p*-Toluol-sulfamid des  $\alpha$ -Naphthylamins (l. c.) konnte mit Isatin-anilid nicht in Reaktion gebracht werden. Über die Ursache dieser Erscheinung vergleiche man den experimentellen Teil, der auch das Nähere über die Resultate der Umsetzung der genannten Verbindungen, sowie über die Darstellung derselben enthält.

Es sind dann ferner indigoide Farbstoffe aus Ketonen erhalten worden, und in letzter Zeit wurde auch das sogenannte  $\alpha$ -Tetralon (VII) für solche Farbstoff-Synthesen herangezogen. Durch Kondensation dieser Verbindungen mit  $\alpha$ -Isatin-anil resp.  $\alpha$ -Thionaphthenchinon-anil erhielten W. Herzog und J. Kreidl<sup>2)</sup> zwei Farbstoffe, denen sie die Formeln VIII und IX zuschrieben.



Diese beiden Verbindungen, 2-Dihydronaphthalin-2'-indol- und -thionaphthen-indigo, zeigen nun sehr auffallende Farbnuancen. Der 2-Dihydronaphthalin-2'-indol-indigo besitzt tiefblaue Farbe, die sich von derjenigen des 2-Naphthalin-2-indol-indigos<sup>3)</sup> nicht unterscheidet, während man hätte erwarten dürfen, daß sich bei dem Wegfall der doppelten Bindung in .CH:CH. infolge des Ersatzes dieser Gruppierung durch .CH<sub>2</sub>.CH<sub>2</sub>. die Nuance stark nach Rot verschoben würde. Denn die Farbtiefe indigoide[r] Farbstoffe hängt sehr wesentlich ab von dem Sättigungsgrad derjenigen Atome oder Atomgruppen, welche den mittleren, durch die indigoide Doppelbindung miteinander verknüpften C-Atomen direkt benachbart sind. Diese Erkenntnis, die zuerst von P. Friedländer<sup>4)</sup> ausgesprochen und an einer ganzen Reihe von Beispielen bewiesen wurde, steht im Widerspruch

<sup>2)</sup> B. 55, 3396 [1922].

<sup>3)</sup> P. Friedländer, M. 29, 378 [1908].

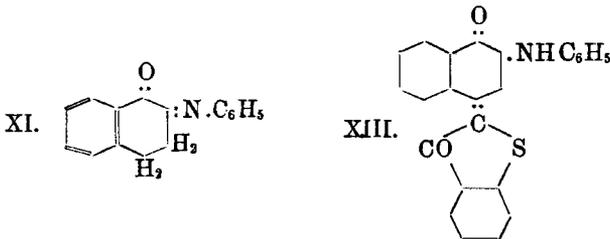
<sup>4)</sup> B. 55, 1597 [1922].

zu den Eigenschaften der beiden oben formulierten Farbstoffe von Herzog und Kreidl. Unsere Untersuchungen ergaben nun, daß der sog. Dihydronaphthalin-indol-indigo in allen von uns untersuchten Eigenschaften physikalisch und chemisch mit 2-Naphthalin-2'-indol-indigo identisch ist.

Es schien daher zweckmäßig, auch den Dihydronaphthalin-thionaphthen-indigo näher zu untersuchen. Die Analyse dieses Farbstoffs läßt die Herzogsche Formulierung berechtigt erscheinen, doch steht ein Vergleich mit dem analogen 2-Naphthalin-2'-thionaphthen-indigo noch aus, da dieser bisher noch immer nicht zugänglich geworden ist. Jedenfalls scheint uns der von W. Herzog und J. Kreidl aufgestellte Satz, daß »die ungesättigte Gruppe  $\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot$  und der gesättigte Atomkomplex  $\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CH}_2\cdot$  bei Stellvertretung der Imidgruppe im Indigblau keine in der Nuance differierenden Substitutionsprodukte ergeben«, nach den im experimentellen Teil dieser Arbeit mitgeteilten Ergebnissen noch nicht sicher erwiesen.

Zur weiteren Untersuchung dieser Frage wurde auch das 6-Äthoxyderivat des Dihydronaphthalin-thionaphthen-indigos (X) auf dem von Herzog und Kreidl beschriebenen Wege dargestellt. Der sorgfältig gereinigte Farbstoff gab aber leider keine eindeutigen Analysenwerte.

Wir haben auch versucht, den Dihydronaphthalin-thionaphthen-indigo auf einem andern als dem von Herzog und Kreidl eingeschlagenen Wege zu synthetisieren. Statt nämlich diesen Farbstoff aus  $\alpha$ -Thionaphthenchinon-anil und  $\alpha$ -Tetralon darzustellen, konnte man hoffen, ihn auch aus Oxy-thionaphthen und dem  $\beta$ -Anil des  $\alpha, \beta$ -Tetralinchinons (XI) zu gewinnen, vorausgesetzt, daß dieses Anil auf irgendeinem Wege zugänglich gemacht werden konnte. Nun ist schon seit längerer Zeit bekannt<sup>5)</sup>, daß sowohl Oxy-thionaphthen wie auch Indoxyl mit Nitroso-benzol reagieren unter Bildung der entsprechenden Anile,  $\alpha$ -Thionaphthenchinon-anil und  $\alpha$ -Isatin-anil. In gleicher Weise versuchten wir, das sehr reaktionsfähige  $\alpha$ -Tetralon mit Nitroso-benzol zu kondensieren. Die Reaktion verlief aber ganz anders, als zu erwarten war, es entstand bei Verwendung molekularer Mengen Tetralon und Nitroso-benzol durch Kondensation von 2 Mol. Nitroso-benzol mit 1 Mol.  $\alpha$ -Tetralon das bereits bekannte 2-Anilino-1.4-naphthochinon-monoanil-4 (XII)<sup>6)</sup>, während der Rest des Tetralons unangegriffen blieb. Dieses Anil lieferte bei der Kondensation mit Oxy-thionaphthen das von P. Friedländer auf anderem Wege dargestellte 2-Thionaphthen-3'-anilino-1'-naphthalin-indolignon (XIII)<sup>7)</sup>.



Die beschriebene Reaktion zwischen  $\alpha$ -Tetralon und Nitroso-benzol, die auf keine Weise nach der von uns gewünschten Richtung hin gelenkt werden konnte, zeigt die große Oxydationsfähigkeit des  $\alpha$ -Tetralons.

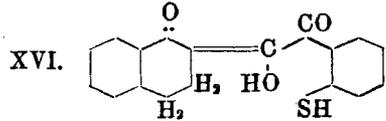
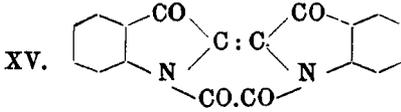
<sup>5)</sup> R. Pummerer, B. 43, 1372 [1910].

<sup>6)</sup> Euler, B. 39, 1038 [1906].

<sup>7)</sup> D. R. P. 286 151, Friedl. XII, 277.



N-Atome in indigoideen Farbstoffen starke Farbaufhellung eintritt, an einigen N-Acylderivaten solcher Farbstoffe erneut beständigen können. Die Farbaufhellung, welche indigoide Farbstoffe durch Acylierung der N-Atome erleiden, kann sogar bis zum Gelb geführt werden; denn der bis dahin unbekannte, durch Einwirkung von Oxalylchlorid auf Indigblau dargestellte N N'-Oxalyl-indigo (XV) ist gelb gefärbt. In diesem Falle sind alle



noch vorhandenen Valenzen in den Bereich der .CO.CO-Gruppe gezogen, so daß die beiden N-Atome vollständig gesättigt sind analog den an gleicher Stelle stehenden O-Atomen des Oxindigos<sup>12)</sup>, und diese Ursache bedingt die gelbe Farbe beider Farbstoffe. Die im Folgenden mitgeteilten experimentellen Daten über N-Acylderivate indigoideer Farbstoffe verdanken wir fast alle der wertvollen Mitarbeit von Hrn. W. Stühlinger (St.), dem wir auch an dieser Stelle unsern wärmsten Dank aussprechen.

### Beschreibung der Versuche.

#### Indigoide Farbstoffe aus Naphthsultam.

Das zu diesen Versuchen benötigte Naphthsultam erhielten wir nach den Angaben von Dannerth<sup>13)</sup>, jedoch mit dem Unterschied, daß wir an Stelle des K-Salzes der 1,8-Naphthylamin-sulfonsäure das Na-Salz dieser Säure verwendeten:

1,8-Naphthylamin-sulfonsäure (technisches Produkt, das wir dem liebenswürdigen Entgegenkommen der Firmen Kalle & Co. und Cassella & Co. verdanken) wurde in viel siedendem Wasser unter Zusatz von Ammoniak gelöst und dann mit Kochsalz in der Hitze ausgesalzen. Das schwerlösliche Na-Salz wurde abgesaugt, mit wenig Wasser ausgewaschen und bei 120° scharf getrocknet. Das aus diesem Salz gewonnene rohe Naphthsultam kristallisiert man nach dem Trocknen am besten aus Xylol um, worin es in der Hitze leicht, in der Kälte wenig löslich ist. Man bedarf hierzu keines Filters, da beim Lösen in der Hitze die Verunreinigungen sich glatt als dunkle Schmierer auf dem Boden des Kolbens sammeln, worauf man die darüberstehende klare, heiße Naphthsultam-Lösung einfach abgießen kann. Ausbeute ca. 60% der Theorie.

#### Indigoideer Farbstoff aus Naphthsultam und Isatin-anilid (III).

5 g Naphthsultam wurden mit 5,5 g Isatin-anilid und 7 g Essigsäureanhydrid kurze Zeit zum Sieden erhitzt, wobei sich die anfangs rote Lösung braun und schließlich nach wenigen Minuten Erhitzen schwarzgrün färbte. Dann wurde rasch abgekühlt, nach völligem Erkalten auf die Nutsche gesaugt und mit Alkohol und Äther ausgewaschen, bis der Äther fast farblos abließ. Das zurückbleibende Produkt war violettblau gefärbt und enthielt in der Hauptsache eine farblose, in Rhomben kristallisierende Verbindung, die als Acetyl-naphthsultam identifiziert werden konnte. Wir entfernten diese Verbindung durch Auskochen mit 70-proz. Essigsäure und kristallisierten dann den Farbstoff aus Nitro-benzol um. Ausbeute 0,2 g Reinprodukt.

0,2136 g Sbst.: 16,0 ccm N (18°, 741 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. N 8,40. Gef. N 8,38.

<sup>12)</sup> B. 44, 124 [1911].

<sup>13)</sup> C. 1908, I 848.

Aus Nitro-benzol und Monochlor-benzol krystallisiert der Farbstoff in tief dunkelblauviolett Nadeln mit rötlichem metallischem Oberflächenschimmer, die Lösung in Nitro-benzol ist tiefblau gefärbt und wird bei längerem Kochen gelbgrün, offenbar verträgt die Verbindung längeres Erhitzen auf höhere Temperaturen in Lösung nicht. Der Farbstoff ist in kaltem Alkali mit gelber Farbe löslich und fällt beim Ansäuern wieder aus, beim Erhitzen mit Alkali tritt Spaltung ein; Küpen mit Hydrosulfit verträgt der Farbstoff weder in natron-, noch in soda-alkalischer Lösung; er zeigt somit ein Verhalten, welches demjenigen des  $\alpha$ -Naphthol-Farbstoffs äußerst ähnlich ist.

**Absorptionsspektrum:** Das Maximum der Absorption liegt bei  $\lambda = 655 \mu\mu$ , neben der diesem Maximum zugehörigen starken Absorptionsbande ist noch eine zweite ganz schwache erkennbar, deren Maximum bei  $\lambda = 605 \mu\mu$  liegt.

Um die bei der Darstellung des Farbstoffs sehr störende Bildung des Acetylnaphthsultams zu unterdrücken oder wenigstens zu verringern, änderten wir die Reaktionsbedingungen mehrfach ab und versuchten schließlich, als wir hiermit keine Erfolge hatten, das Essigsäure-anhydrid durch eine ganze Reihe anderer Kondensationsmittel zu ersetzen. Es gelang uns aber trotzdem nicht, die Farbstoffausbeute zu vergrößern.

#### Indigoider Farbstoff aus Naphthsultamchinon und Oxy-thionaphthen (IV).

Naphthsultamchinon, das nach den Angaben von Zincke und Schürmann<sup>14)</sup> aus Naphthsultam gewonnen werden kann, gibt beim Kochen mit Oxy-thionaphthen in Eisessig-Lösung einen violetten Farbstoff, der durch Extraktion mit Xylol und Umkrystallisieren aus Nitro-benzol rein und einheitlich krystallisiert in fast schwarzen, kleinen Nadelchen erhalten wird. Der Farbstoff ist selbst in hochsiedenden Lösungsmitteln wenig löslich. Aus Xylol-Lösungen fällt er beim Einengen mit dunkelvioletter Farbe, aus Eisessig-Lösungen beim Verdünnen mit Wasser in violettroten Flocken aus. Konz. Lösungen sind dichroitisch, in der Aufsicht blau, in der Durchsicht rot; verdünnt man, so schlägt die Farbe auch in der Durchsicht nach Blauviolett um. In konz. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit tiefblauer Farbe, beim Erwärmen dieser Lösung tritt rasch Zerstörung ein. Verdünnt man die blaue schwefelsaure Lösung, so fällt der Farbstoff in violettroten Flocken wieder aus.

0.0606 g Sbst.: 0.0779 g BaSO<sub>4</sub>. — C<sub>18</sub>H<sub>9</sub>O<sub>4</sub>NS<sub>2</sub>. Ber. S 17.47. Gef. S 17.66.

**Absorptionsspektrum:** Das Maximum einer sehr starken Absorptionsbande liegt bei  $\lambda = 590 \mu\mu$ , eine zweite nur sehr schwache und schmale Bande erreicht ihr Absorptionsmaximum bei  $\lambda = 545 \mu\mu$ .

Wir versuchten auch, an Stelle des Naphthsultams das *p*-Tolylsulfamid des  $\alpha$ -Naphthylamins mit Isatin-anilid zu kondensieren. Dieses Sulfamid kann nach bekannten Methoden leicht aus *p*-Toluolsulfchlorid und  $\alpha$ -Naphthylamin gewonnen werden. Überraschenderweise gab die Verbindung mit Isatin-anilid keinen Farbstoff, obwohl ihre Konstitution derjenigen des Naphthsultams auffallend analog ist; denn sie enthält wie dieses die charakteristische Gruppierung  $\text{NH}\cdot\text{SO}_2$ , an aromatische Reste gebunden. Die Ursache dieser Erscheinung ist, wie wir später fanden, in der außerordentlich geringen Beweglichkeit des H-Atoms in der NH-Gruppe des Sulfamids zu suchen, das auch durch  $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit Essigsäure-anhydrid sich nicht acetylieren ließ, während Naphthsultam in wenigen Minuten fast quantitativ acetyliert werden kann.

<sup>14)</sup> A. 412, 86 [1916].

Über den 2-Dihydro-naphthalin-2'-indol-indigo (VIII).

Die Darstellung dieses Farbstoffs ist vor einiger Zeit von W. Herzog und J. Kreidl beschrieben worden<sup>15)</sup>. Sie gelingt am besten, wenn man die Reaktion unter Zusatz von 10 Tropfen Essigsäure-anhydrid vor sich gehen läßt, das eine sehr stark beschleunigende Wirkung ausübt. Statt über freier Flamme erhitzt man zweckmäßig im Ölbad, um das Festbrennen zu vermeiden.

Das Reaktionsprodukt ist immer von abscheulich schmieriger Konsistenz, und es gelang uns trotz Anwendung zahlreicher Lösungsmittel nicht, daraus den Farbstoff in einheitlichen Krystallen zur Abscheidung zu bringen, aus Alkohol, worin er ebenso schwer löslich ist wie 2-Naphthalin-2'-indol-indigo, erhielten wir nur wenig eckige, größtenteils aber kugelige Gebilde, die eine ausgeprägte Krystallform nicht erkennen ließen. Übrigens verdanken wir der Liebenswürdigkeit Hrn. W. Herzogs eine Probe seines Farbstoffs, welche dieselben Formen zeigte wie die von uns erhaltene Verbindung.

Die Mikroanalyse<sup>16)</sup> der uns überreichten Probe gab folgende Zahlen:

2.053 mg Sbst.: 5.955 mg CO<sub>2</sub>, 0.845 mg H<sub>2</sub>O. — 4.608, 2.194 mg Sbst.: 0.258, 0.121 ccm N (23°, 748 mm).

Ber. C 78.52, H 4.76, N 5.09.

Gef. » 79.11, » 4.60, » 6.35, 6.26, im Mittel 6.81.

Die gefundenen C- und H-Werte stimmen demnach mit den berechneten und auch mit den von Herzog und Kreidl gefundenen leidlich überein, während der N-Gehalt der untersuchten Substanz den theoretisch zu erwartenden sehr wesentlich übersteigt. (Eine N-Bestimmung führten Herzog und Kreidl nicht aus.)

Die Versuche zur Klärung des Reaktionsverlaufs mußten wir aufgeben. Denn die Nebenprodukte der Reaktion bilden Schmierer, und der Farbstoff selbst ließ sich nicht in analysenreine Form bringen, und, was noch unangenehmer war, die Ausbeute an Farbstoff betrug höchstens 15% der Theorie.

Extrahiert man den Farbstoff (Rohprodukt) mit Alkohol, so zeigen sämtliche Extrakte bis zuletzt das reine Spektrum des 2-Naphthalin-2'-indol-indigos! Schließlich bleibt ein schwach graugefärbtes, sehr schwer lösliches Produkt zurück, das sich nicht in kristallisierte Form überführen ließ, und aus dem durch weitere Extraktion mit Nitro-benzol kein Farbstoff mehr zu gewinnen ist, — der Herzogsche Farbstoff ist somit frei von Indigblau, das unter Umständen durch Reduktion des Isatin-anilids während der Reaktion hätte entstehen können.

Durch Erhitzen mit verd. Natronlauge konnten wir den Farbstoff in der gleichen Weise aufspalten wie 2-Naphthalin-2'-indol-indigo<sup>17)</sup> und erhielten nach dem Ansäuern des Reaktionsprodukts durch Wasserdampf-Destillation nicht etwa den nach der Herzogschen Formulierung zu erwartenden Dihydro-1-oxy-2-naphthaldehyd, sondern 1-Oxy-2-naphthaldehyd, dessen Identität mit der aus 2-Naphthalin-2'-indol-indigo in derselben Weise gewinnbaren Verbindung wir durch eine Schmelzpunktsbestimmung, auch mit Mischproben, feststellten. Schließlich sind auch die Farbreaktionen des »Dihydronaphthalin-indol-indigos« mit konz. Schwefelsäure denjenigen des 2-Naphthalin-2'-indol-indigos völlig gleich. So löst sich Naph-

<sup>15)</sup> B. 55, 3396 [1922].

<sup>16)</sup> Für die Ausführung dieser Mikroanalyse sind wir der Firma E. Merck, Chem. Fabrik, für die Analyse des Dihydronaphthalin-thionaphthen-indigos Hrn. Dr. K. Kunz zu großem Dank verpflichtet.

thalin-indol-indigo mit genau der gleichen Farbnuance in konz. und in anhydrid-haltiger Schwefelsäure wie der Herzogsche Farbstoff und fällt wie dieser aus konz. Schwefelsäure beim Verdünnen wieder aus, während er beim Verdünnen der anhydrid-haltigen schwefelsauren Lösung unter Farbumschlag von Blauviolett nach Rot mit genau derselben Farbnuance wie der Herzogsche Farbstoff als Farbstoff-sulfonsäure gelöst bleibt.

Diese Untersuchungen zeigen, daß der Herzogsche Farbstoff als ein durch schwerlösliche Nebenprodukte verunreinigter 2-Naphthalin-2'-indol-indigo erscheint, der andere Farbstoffe nicht enthält.

Über den Dihydronaphthalin-thionaphthen-indigo (IX).

Im Gegensatz zum »Dihydronaphthalin-indol-indigo« läßt sich dieser Farbstoff in prachtvollen, einheitlichen Krystallen (großen Nadeln) gewinnen.

Die Mikroanalyse des aus Xylol umkrystallisierten Farbstoffs gab folgende Werte: 7.169, 10.672 mg Sbst.: 19.512, 28.715 mg CO<sub>2</sub>, 2.574, 3.863 mg H<sub>2</sub>O.

Gef. C 74.24, 73.40 (Mittel 73.82), H 4.01, 4.05 (Mittel 4.03).

Ber. für Dihydronaphthalin-thionaphthen-indigo C 73.93, H 4.15.

Ber. für Naphthalin-thionaphthen-indigo C 74.43, H 3.47.

Die gefundenen Werte ergeben Mittelwerte, welche die Herzogsche Formulierung berechtigt erscheinen lassen, doch sind die aus so schwer verbrennlichen Substanzen hervorgehenden Analysenzahlen erfahrungsgemäß häufig so wenig zuverlässig, daß sie u. E. zur Entscheidung zwischen zwei Formeln C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>S und C<sub>18</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>S (M. 290.2 und 292.2) nicht ausreichen.

Alkalien wirken auf diesen Farbstoff in ganz anderer Weise ein, als auf den »Dihydronaphthalin-indol-indigo«.

Erhitzt man den Farbstoff kurze Zeit mit konz. Natronlauge und etwas Alkohol, so erhält man eine orangegelbe Lösung. Säuert man die eisgekühlte Lösung mit verd. Essigsäure an, so fällt eine gelblich gefärbte, schmierige Wasser-Additionsverbindung des Farbstoffs aus, die beim Erhitzen des Gemischs rasch wieder in den Farbstoff übergeht. Eine spektroskopische Untersuchung bewies, daß der so zurückerhaltene Farbstoff mit dem Ausgangsprodukt identisch ist. Dieses Wasser-Additionsprodukt ist beständiger als fast alle andern analogen Wasser-Additionsverbindungen indigoider Farbstoffe, es läßt sich aber aus niedrigsiedenden Lösungsmitteln seiner geringen Löslichkeit wegen nicht krystallisiert erhalten und geht außerdem beim Erhitzen mit höhersiedenden Lösungsmitteln (z. B. Xylol) über 100° wieder in den Farbstoff über. Aus Petroläther erhält man die Verbindung in Form einer hellgrünlichgelben, beinahe festen, amorphen Substanz.

Diese Rückverwandlung der Additionsverbindung in den Farbstoff ist dem Übergang der o-Aminophenyl-glyoxylsäure in Isatin und der entsprechenden Mercaptophenyl-glyoxylsäure in Thionaphthenchinon ganz außerordentlich ähnlich, und so sind wir geneigt anzunehmen, daß die Einwirkung von Alkalien auf den hier beschriebenen Farbstoff ebenfalls wie beim Isatin und Thionaphthenchinon verläuft, d. h. unter Aufspaltung des Oxythionaphthen-Restes, wonach der Wasser-Additionsverbindung die Formel XVI zuerteilt werden könnte. Die erhaltene Verbindung zeigt nun in der Tat sowohl Enol- wie Mercaptan-Charakter, sie entfärbt in alkohol. Lö-

sung momentan Permanganat, während Alkohol selbst Permanganat erst nach längerer Zeit entfärbt, sie gibt in alkohol. Lösung mit Eisenchlorid ein rotgefärbtes Komplexsalz, sie addiert schließlich auch sehr leicht Brom unter Entfärbung.

Für das Vorhandensein der SH-Gruppe in dieser Verbindung glauben wir Anhaltspunkte in folgender Reaktion gefunden zu haben:

Wir versetzten die alkalische Lösung der Wasser-Additionsverbindung unter Zusatz von viel Eis so lange tropfenweise mit einer ganz verdünnten Ferricyankalium-Lösung, bis eine Probe der Lösung beim Erhitzen mit Eisessig keinen Farbstoff mehr gab. Durch Zusatz von Salmiak erhielten wir eine bräunliche Fällung, die beim Erhitzen mit Eisessig keinen Farbstoff mehr regeneriert und in der wir das Disulfid der oben formulierten Verbindung vermuten. Filtriert man diese Verbindung ab und setzt, wiederum unter Zugabe von Eis, zuerst etwas ganz verdünnte Natronlauge und dann tropfenweise eine stark verdünnte Hydrosulfidlösung hinzu, so erhält man wie zu Anfang eine gelbe Lösung, aus der durch Zusatz von verd., eisgekühlter Essigsäure eine Verbindung in schmierigen, gelblichen Flocken ausfällt, die dasselbe Aussehen zeigt wie die Wasser-Additionsverbindung des Farbstoffs. Sie wird abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und in warmem Eisessig gelöst. Schon nach sehr kurzem Erhitzen färbt sich diese Lösung wieder intensiv rotviolett und zeigt das Farbstoff-Spektrum.

Die hier beschriebenen Reaktionen führten aber bisher nicht zu krystallisierbaren Verbindungen und sind daher vorerst noch problematisch.

Erhitzt man den Farbstoff längere Zeit mit sehr konz. Kalilauge unter Zusatz von Alkohol, so tritt schließlich vollständige Aufspaltung ein. Säuert man die resultierende Lösung an, so gehen mit Wasserdampf nur Spuren eines Produkts über, das mercaptan-artig riecht, Oxy-naphthaldehyd oder Dihydro-oxy-naphthaldehyd konnten in den Reaktionsprodukten nicht gefunden werden. Der Farbstoff verhält sich somit Alkalien gegenüber ganz anders als der »Dihydronaphthalin-indol-indigo«.

### 3.4-Dihydro-2-naphthalin-6'-äthoxy-2'-thionaphthen-indigo (X).

Das zur Synthese dieses Farbstoffes benötigte 6-Äthoxy-thionaphthenchinon-2-anil wurde nach der bekannten Methode von R. Pummerer<sup>18)</sup> aus 6-Äthoxy-thionaphthen und Nitroso-benzol gewonnen.

Das Anil ist in Alkohol in der Hitze leicht, in der Kälte wenig löslich und krystallisiert daraus in langen, gelben Nadeln; in Äther, Benzol, Toluol ist es sehr leicht löslich und auch in Ligroin löst es sich beträchtlich, Schmp. 118—119°.

0.1572 g Sbst.: 7.05 ccm N (21°, 750 mm).

$C_{16}H_{13}O_2NS$ . Ber. N 4.95. Gef. N 5.01.

Molekulare Mengen (1.5 g)  $\alpha$ -Tetralon und (2.4 g) 6-Äthoxy-thionaphthenchinon-2-anil wurden mit 5 g Essigsäure-anhydrid 4 Stdn. am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Das anfangs orangegelbe Gemisch nahm schließlich eine tief dunkelrote Farbe an. Der nach dem Abkühlen auskrystallisierte Farbstoff wurde mit kaltem Alkohol gewaschen und aus Nitro-benzol umkrystallisiert. Ausbeute 0.3 g Farbstoff.

0.1213 g Sbst.: 0.3182 g  $CO_2$ , 0.0500 g  $H_2O$ .

$C_{20}H_{16}O_3S$ . Ber. C 71.39, H 4.80. Gef. C 71.54, H 4.61.

Die Analysenwerte liegen leider so, daß sie zu einer Entscheidung zwischen den Formeln  $C_{20}H_{16}O_3S$  und  $C_{20}H_{14}O_3S$  nicht herangezogen werden können.

<sup>18)</sup> B. 43, 1372 [1910].

Der farberhöhende Einfluß der  $O_2H_5$ -Gruppe äußert sich auch hier sehr stark. Demgemäß ist der Farbstoff hellbraunrot gefärbt. Lösungen des Farbstoffs zeigen violettrote Farbe, während Lösungen von Dihydronaphthalin-thionaphthen-indigo rotviolett gefärbt sind. Das gleiche Bild zeigt das Absorptionsspektrum des Farbstoffs, das gegenüber Dihydronaphthalin-thionaphthen-indigo eine Verschiebung nach Violett hin aufweist. Absorptionsmaxima bei  $\lambda = 565 \mu\mu$  (stark) und  $\lambda = 525 \mu\mu$  (schwach). Der Bau des Spektrums ist demjenigen des Dihydronaphthalin-thionaphthen-indigos sehr ähnlich.

Nur in hochsiedenden organischen Lösungsmitteln wie Xylol und Nitrobenzol ist der Farbstoff leicht löslich. In kalter konz. Schwefelsäure löst er sich mit blauvioletter, in kalter anhydridhaltiger Schwefelsäure mit violetter Farbe und fällt aus diesen Lösungen beim Verdünnen in roten Flocken wieder aus. Beim Erwärmen der kalten Lösung des Farbstoffs in konz. Schwefelsäure tritt Farbenumschlag nach Grün ein. Die grüne Lösung enthält den Farbstoff in Form einer Sulfonsäure, die beim Verdünnen mit Wasser unter Farbenumschlag mit rosaroter Farbe gelöst bleibt.

### 2-Anilino-1.4-naphthochinon-monoanil-4 (XII).

1.5 g  $\alpha$ -Tetralon werden in 20 ccm 96-proz. Alkohol gelöst und mit wenigen Kubikzentimetern 30-proz. Natronlauge vermischt. In diese Lösung läßt man unter Außenkühlung mit Eis eine Lösung von 2.2 g frisch dargestelltem, reinem Nitrosobenzol in 30 g 96-proz. Alkohol eintropfen. Das Reaktionsgemisch färbt sich zunächst braun, worauf sich das in Alkohol schwer lösliche Anil in glitzernden Krystallen abscheidet. Nach einigem Stehen saugt man das Anil auf die Nutsche, wäscht mit etwas Alkohol und viel Wasser gut aus, trocknet und krystallisiert aus Benzol um. Ausbeute 2.6 g = 80% der Theorie. Die Eigenschaften des Anils<sup>19)</sup>, sowie die Darstellung des Farbstoffs (XIII)<sup>20)</sup> aus dem Anil und Oxythionaphthen sind schon früher beschrieben worden.

### 2-Chlor-1.4-naphthochinon-monoanil-4.

2.6 g 2-Chlor-1-naphthol werden in sehr wenig Alkohol gelöst. Diese Lösung macht man durch Zusatz von etwas konz. Ammoniak stark ammoniakalisch, worauf man sie auf 5° abkühlt und unter fortwährender starker äußerer Kühlung portionenweise eine kalte Lösung von 2.4 g Nitrosobenzol in 23 g 96-proz. Alkohol einrührt. Das Reaktionsgemisch färbt sich zunächst rotgelb, dann tiefbraun, und nach kurzer Zeit scheidet sich das erwartete 2-Chlor-1.4-naphthochinon-monoanil-4 in solchen Massen aus, daß die Lösung zu einem Brei feiner, bräunlichroter Nadelchen erstarrt. Nach kurzem Stehen saugt man das Anil ab, wäscht es mit stark verd. Alkohol und Wasser aus und krystallisiert aus konz. Alkohol um. Aus der Mutterlauge läßt sich durch Verdünnen mit Wasser noch eine zweite Fraktion in geringer Menge fällen. Reinausbeute 4.5 g = 84% der Theorie.

0.2106 g Sbst.: 10.24 ccm N (19°, 748 mm).

$C_{16}H_{10}ONCl$ . Ber. N 5.24. Gef. N 5.47.

Aus Alkohol prachtvolle, feurig rote Nadeln, Schmp. 112°. Die Verbindung ist leicht löslich in fast allen organischen Lösungsmitteln. Bei längerer Aufbewahrung zersetzt sie sich langsam, wobei die Krystalle ihren feurigen Glanz einbüßen.

Verwendet man zur Darstellung des Anils Natronlauge statt Ammoniak, so läßt schon bei starker äußerer Kühlung die Ausbeute sehr zu wünschen übrig, arbeitet man aber mit Natronlauge ohne zu kühlen, so wird unter starker Erwärmung das Cl-Atom

<sup>19)</sup> Euler, B. 39, 1038 [1906].

<sup>20)</sup> K. Fries und H. Ehlers, B. 56, 1308 [1923].

des  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -naphthols glatt durch den Anilinoest ersetzt und man erhält Eulers Anilino-naphthochinon-monoanil. (Wir erhielten so aus 1.8 g  $\beta$ -Chlor- $\alpha$ -naphthol 1.0 g des Eulerschen Anils.)

### Acylderivate indigoider Farbstoffe.

#### *N*-Acetyl-2-indol-2'-thionaphthen-indigo (St.).

Die Verbindung entsteht bei 3—4-stdg. Zusammenerhitzen von 2-Thionaphthen-2'-indol-indigo mit wenig Essigsäure-anhydrid und viel Acetylchlorid. Aus dem durch Eindampfen des Reaktionsgemisches erhaltenen Rückstand wird sie durch Extraktion mit Benzol in verfilzten Nadeln gewonnen.

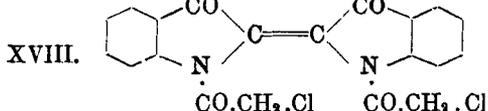
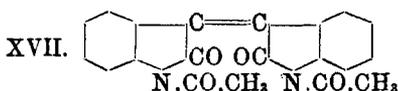
0.1031 g Sbst.: 4.21 ccm N (22°, 750 mm). — 0.0892 g Sbst.: 0.0670 g BaSO<sub>4</sub>.  
C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>O<sub>8</sub>NS. Ber. N 4.36, S 9.97. Gef. N 4.62, S 10.31.

2-Thionaphthen-2'-indol-indigo ist rotviolett, sein Monoacetylderivat hellrot.

In analoger Weise konnte auch Iso-indigo<sup>21)</sup> acetyliert werden (St.), wobei die Diacetylverbindung XVII erhalten wurde<sup>22)</sup>.

0.1290 g Sbst.: 8.40 ccm N (16°, 755 mm). — C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 7.77. Gef. N 7.51.

Iso-indigo zeigt dunkel granatrote, sein Diacetylderivat hellziegelrote Farbe.



#### *N,N'*-Bis-dichloroacetyl-indigo (XVIII) (St.).

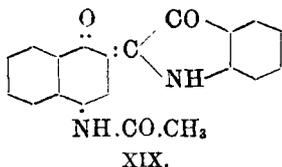
Erhitzt man 1 g völlig trocknen Indigo in 20 g wasserfreiem Xylol mit 1.3 g Chlor-acetylchlorid am Rückflußkühler mit vorgeschaltetem Chlorcalciumrohr solange, bis vollständige Lösung eingetreten ist, so erhält man durch Eindampfen im Schwefelsäurebad einen Rückstand, aus dem durch Extraktion mit Xylol die Dichloroacetylverbindung des Indigblaus herausgezogen werden kann. Durch Einengen der dunkelroten Lösung erhält man sie in Form rubinroter, vierseitiger Doppelpyramiden. Ausbeute 0.8 g.

0.1058 g Sbst.: 6.04 ccm N (16.5°, 752 mm). — 0.1157 g Sbst.: 0.0796 g AgCl.  
C<sub>20</sub>H<sub>12</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. N 6.80, Cl 17.19. Gef. N 6.53, Cl 17.02.

(Die Verbindung ist sehr empfindlich gegen Wasserdampf und überzieht sich beim Stehen mit einer Haut von Indigblau.) Die Einführung von zwei

Chloroacetylgruppen in das Molekül des Indigblaus bewirkt eine ähnliche Farbverschiebung nach Rot, wie sie bei Einführung von zwei Acetylgruppen am *N,N'*-Diacetyl-indigo zu beobachten ist.

In allen diesen Fällen findet man, daß die Ab-sättigung der N-Atome indigoider Farbstoffe durch Acetylreste mit einer sehr starken Farbaufhellung verknüpft ist. Übrigens führt die Acetylierung von N-Atomen, die außerhalb des Pyrrolkerns stehen, gleichfalls zu einer wesentlichen Farb-



<sup>21)</sup> Wahl und Bayard, C. r. 148, 718.

<sup>22)</sup> Die Acetylverbindung ist identisch mit einer Verbindung, die wir vor kurzem auf ganz anderem Wege erhielten; vergl. unsere Mitteilung »Über die Aufspaltung indigoider Farbstoffe durch Alkalien«.

aufhellung, und so erhielten wir aus dem grünblauen 4-Amino-2-naphthalin-2'-indol-indigo<sup>23)</sup> durch Acetylieren mit Essigsäure-anhydrid eine violettstichig blaue Monoacetylverbindung (XIX), und aus dem blauen 4-Amino-2-naphthalin-2'-thionaphthen-indigo<sup>24)</sup> ein rotviolettes Acetyl-derivat von analoger Konstitution.

#### Oxaly-indigo (XV) (St.).

1 g Indigblau wird mit 20 g Nitro-benzol und 0.8 g Oxalylchlorid zum Sieden erhitzt. Unter Salzsäure-Entwicklung schlägt die blaue Farbe der Lösung bald nach Grüngelb um, und die Ausscheidung des Farbstoffs beginnt. Nach Beendigung der Reaktion läßt man abkühlen, filtriert und extrahiert den Rückstand mit Nitro-benzol. Durch Umkrystallisieren aus Nitro-benzol erhält man die Verbindung vollkommen rein in Form von gelben Nadeln, die erst oberhalb 300° schmelzen.

0.2050 g Sbst.: 0.5111 g CO<sub>2</sub>, 0.0496 g H<sub>2</sub>O. — 0.1439 g Sbst.: 11.20 ccm N (16.5°, 758 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 68.35, H 2.53, N 8.86. Gef. C 68.0, H 2.78, N 8.98.

Der Farbstoff wird durch verd. Alkali unter Regeneration von Indigblau sehr leicht verseift. In konz. Schwefelsäure löst er sich mit dunkelroter Farbe und fällt beim Verdünnen dieser Lösung unverändert wieder aus. Erwärmt man ihn mit 20-proz. Oleum etwa 1 Stde. auf dem Wasserbad, so erhält man eine rein gelb gefärbte Lösung der Oxalyindigo-sulfonsäure. Die hieraus über das schwer lösliche Ba-Salz durch Zusatz der berechneten Menge Schwefelsäure erhältliche Sulfonsäure wird schon durch längeres Kochen mit Gebrauchswasser unter Bildung von Indigcarmin verseift.

### 117. P. Friedländer † und L. Sander:

#### Über die Aufspaltung indigoider Farbstoffe durch Alkalien.

[Aus d. Institut für organ. Chemie d. Techn. Hochschule Darmstadt.]

(Eingegangen am 8. Februar 1924.)

In einer Reihe früherer Mitteilungen konnte gezeigt werden, daß Indigo und eine Anzahl indigoider, der Indol- oder Thionaphthen-Reihe angehöriger Farbstoffe durch Alkalien mehr oder weniger leicht aufgespalten werden in Anthranil- resp. Thiosalicylsäure und einen cyclischen *o*-Oxy-aldehyd.

So zerfällt Indigblau in Anthranilsäure und Indoxyl-aldehyd<sup>1)</sup>, Methoxybenzol-indol-indigo<sup>2)</sup> in Methoxy-salicylaldehyd und Anthranilsäure, Indirubin und Thioindigo-scharlach 2R<sup>3)</sup> in Oxindol-aldehyd und Thiosalicylsäure resp. Anthranilsäure, 2(3)-Thionaphthen-2'-indol-indigo in Oxythionaphthen-aldehyde und Anthranilsäure<sup>4)</sup>, Indanon-indol-indigo in Indanon-aldehyd und Anthranilsäure<sup>5)</sup>, Methyl-phenyl-pyrazol-indol-indigo in Methyl-phenyl-pyrazolon-aldehyd und Anthranilsäure<sup>6)</sup>, 1(2)-Naphthalin-2'-indol-indigo<sup>7)</sup> und Acenaphthen-indol-indigo<sup>8)</sup> in Oxy-naphthalaldehyde und Anthranilsäure.

Dieser auffallenden unsymmetrischen Spaltung des Farbstoffmoleküls gehen bei weniger energischer Einwirkung von Alka-

<sup>23)</sup> D. R. P. 283 808, Friedl. XII, 276.    <sup>24)</sup> D. R. P. 282 890, Friedl. XII, 274.

<sup>1)</sup> P. Friedländer und E. Schwenk, B. 43, 1971—1974 [1910].

<sup>2)</sup> P. Friedländer, M. 29, 390 [1908].    <sup>3)</sup> siehe Anm. 1.

<sup>4)</sup> P. Friedländer und Kielbasinski, B. 44, 3098 [1911].

<sup>5)</sup> Felix und P. Friedländer, M. 31, 61 [1910].

<sup>6)</sup> Felix und P. Friedländer, M. 31, 72 [1910].

<sup>7)</sup> P. Friedländer, B. 41, 1037 [1908].

<sup>8)</sup> P. Friedländer, W. Herzog und v. Voß, B. 55, 1592 [1922].