

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.

#### Oxalyl-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 erhaltliche 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].

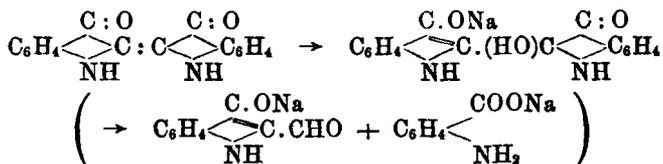
<sup>5)</sup> Felix und P. Friedländer, M. 31, 61 [1910].

<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].

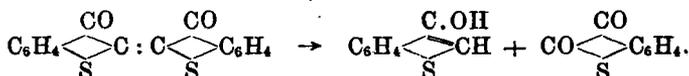
lien eine resp. zwei Phasen voraus, in denen die Farbstoffe zunächst in abweichend und intensiv, dann in nur wenig gefärbte, z. T. wasser- resp. alkohol-lösliche Alkaliverbindungen übergeführt werden, aus denen sie sich aber teils schon durch Wasser, teils durch Ansäuern regenerieren lassen. Es wurde die Vermutung ausgesprochen<sup>9)</sup>, daß die Bildung dieser, außer beim Indigo gar nicht isolierten Alkaliverbindungen in der Weise zustande kommt, daß sich Alkali an die konjugierten Doppelbindungen anlagert<sup>10)</sup>:



Bei weiterer Einwirkung könnte dann der sauerstoff-beladene Indol- (resp. Thionaphthen-) Ring reversibel, wie beim Isatin (resp. Thionaphthenchinon) zu einer wenig gefärbten  $\text{NH}_2$ -(-SH)-Verbindung gespalten werden, aus der beim Ansäuern der Farbstoff wieder zurückgebildet werden kann.

Diese Formulierung wurde gewählt, um die unsymmetrische Spaltung verständlicher zu machen, aber sie ist experimentell nicht gestützt und überdies durchaus nicht die einzig mögliche. Die Addition von NaOH kann auch an anderen Atomen (doppelter Bindung) erfolgen, was von dem Energieinhalt derselben abhängen wird, der bei indigoiden Farbstoffen nachweisbar durch sehr verschiedene Umstände, z. B. schon durch Substituenten in den Benzolkernen stark beeinflußt wird. Wir haben nun in der Tat zwei Fälle gefunden, in denen die Umsetzung ein ganz abweichendes Resultat ergibt und wohl in der Hauptsache in anderer Weise erklärt werden muß.

Thio-indigo, der sich gegen wäßrige Alkalien als sehr widerstandsfähig erweist, wird von sehr starker alkoholischer Kalilauge beim Kochen verhältnismäßig leicht angegriffen und mit braungelber Farbe gelöst. Beim Ansäuern und Erwärmen der Lösung entsteht ein roter Farbstoff, der sich aber bei näherer Untersuchung nicht als Thio-indigo erwies, sondern als Thio-indirubin (2-Thionaphthen-3'-thionaphthen-indigo), dessen Synthese aus Thionaphthenchinon und Oxy-thionaphthen schon früher<sup>11)</sup> beschrieben wurde. Aus der alkalischen Lösung des Thio-indigos lassen sich diese beiden Verbindungen auch annähernd quantitativ isolieren, und die Spaltung des Thio-indigos erfolgt demnach recht glatt (bis auf die Bildung kleiner Mengen sekundärer Zersetzungsprodukte) symmetrisch zwischen den mittleren C-Atomen:



Es verdient bemerkt zu werden, daß die analoge Spaltung beim 6.6-Dichlor-thioindigo sehr viel schwieriger und weniger glatt verläuft, bei dessen 4.4-Dimethoxyderivat anscheinend so gut wie gar nicht.

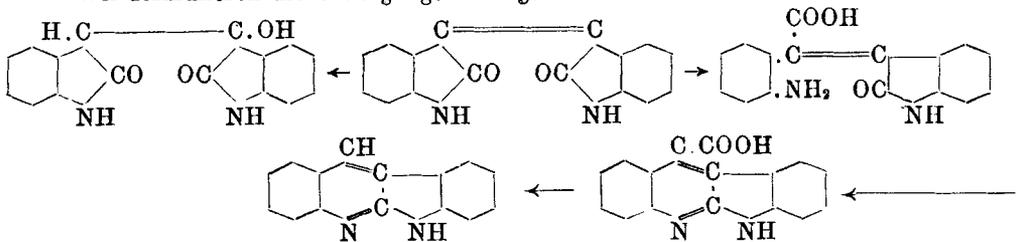
<sup>9)</sup> P. Friedländer, B. 41, 1035 [1908].

<sup>10)</sup> Über den Versuch, die Farbigkeit solcher salzartigen Verbindungen zu erklären, vergl. J. Lifschitz und H. Lourié, B. 50, 897 [1917].

<sup>11)</sup> P. Friedländer, M. 29, 359 [1908].

Wieder anders verläuft die Einwirkung von Alkalien auf Iso-indigo, der ja allerdings dem Indigo und den analogen indigoiden Farbstoffen in seiner Konstitution ferner steht, insofern er als oxindol-artiges inneres Anhydrid der *o,o'*-Diamino-dibenzoyl-fumar- (oder -malein-)säure aufgefaßt werden muß. Hier bilden sich beim Erwärmen mit Natronlauge namentlich zwei Verbindungen, eine farblose, schwach saure von der Zusammensetzung  $C_{16}H_{12}O_3N_2$  (Iso-indigo +  $H_2O$ ), welche beim Kochen mit Essigsäure-anhydrid Diacetyl-isoidindigo liefert; und eine stärker saure, gelbe,  $C_{16}H_{10}O_2N_2$ , welche beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt Kohlensäure verliert und in das basische, von S. Gabriel und G. Eschenbach<sup>12)</sup> aus Dinitrocyano-dibenzyl erhaltene Chinindolin übergeht.

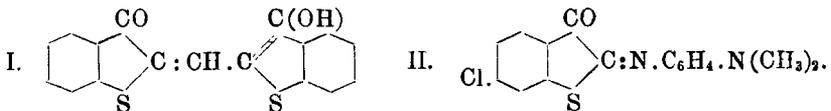
Bei der Bildung der farblosen Substanz ist wohl eine Addition von Wasser an die doppelte C-Bindung anzunehmen, entsprechend dem leichten Übergang der Dibenzoyl-fumarsäure in Dibenzoyl-äpfelsäure<sup>13)</sup>, bei der gelben Chinindolin-carbonsäure eine einseitige Aufspaltung eines Oxindol-Ringes mit nachfolgender Anhydrisierung zu einem Chinolin-Ring. Wir formulieren diese Vorgänge in folgender Weise:



### Beschreibung der Versuche.

#### Aufspaltung des Thio-indigos.

Beim Erhitzen von 5 g des feingepulverten Farbstoffs mit der 10-fachen Menge 45-proz. Kalilauge und etwas Alkohol am Rückflußkühler tritt schon nach wenigen Minuten vollständige Lösung ein. Man vertreibt hierauf nach Zusatz von Wasser den Alkohol durch Einleiten von Wasserdampf und filtriert nach dem Erkalten von einer kleinen Menge messinggelber Kryställchen ab, die in warmem, verdünntem Alkohol mit blauvioletter Farbe löslich sind und sich als das charakteristische Kaliumsalz der schon früher beschriebenen Verbindung I erwiesen. Die Menge dieses aus Oxy-thionaph-



then in sekundärer Zersetzung entstandenen Produkts beträgt nur etwa 0.1 g. Aus dem alkalischen Filtrat fällt nach Zusatz von Eis bei völliger Sättigung mit Kohlensäure Oxy-thionaphthen zum größten Teil aus, während kleine Mengen noch der Flüssigkeit durch Ausäthern entzogen werden können. Eine Reinigung erfolgt in bekannter Weise durch Destillation mit Wasserdampf (Ausbeute ca. 1.4 g), eine quantitative Bestimmung durch Oxydation des Rohprodukts in alkalischer Lösung mit Ferricyankalium zu Thio-indigo. Ausbeute 2.2 g. Die vom Oxy-thionaphthen befreite bicar-

<sup>12)</sup> B. 30, 3020 [1897].

<sup>13)</sup> B. 33, 3794 [1900].

bonat-haltige Lösung scheidet nach Zusatz von Salzsäure beim Erwärmen Thionaphthenchinon ab, das durch Destillation mit Wasserdampf oder Umkrystallisieren aus Alkohol leicht gereinigt werden konnte und die bekannten Eigenschaften der Verbindung zeigte. Ausbeute 2.0 g.

Unterwirft man 6.6-Dichlor-thioindigo der Einwirkung konz. alkoholischer Kalilauge, so erfordert die völlige Lösung und Aufspaltung ein sehr viel längeres Kochen, und die Ausbeute an den Spaltungsprodukten 6-Chlor-3-oxy-thionaphthen und 6-Chlor-thionaphthenchinon ist eine sehr viel geringere. Aus 5 g Farbstoff 0.5 g. und 0.7 g.

6-Chlor-3-oxy-thionaphthen bildet farblose, mit Wasserdampf schwer flüchtige Nadeln vom Schmp. 143°, welche die charakteristischen Reaktionen des Oxythionaphthens zeigen. Es kann in bekannter Weise aus salzsaurem Anilin erhalten werden<sup>14)</sup>.

Das noch nicht beschriebene 6-Chlor-thionaphthenchinon erhielten wir durch Kondensation von Chlor-oxy-thionaphthen mit *p*-Nitroso-*N*-dimethylanilin zum 6-Chlor-thionaphthenchinon-*p*-dimethylamino-2-anil (II), aus Toluol dicke, rot durchscheinende, dunkle Prismen mit grünem Metallglanz, Schmp. 190°.

0.1504 g Sbst.: 11.95 ccm N (17°, 752 mm).

$C_{16}H_{18}ON_2S_2Cl$ . Ber. N 8.85. Gef. N 9.08.

15-proz. Salzsäure hydrolysiert schon in der Kälte zu 6-Chlor-thionaphthenchinon; spießige, orangefelbe Nadeln aus Alkohol, Schmp. 134°.

0.1261 g Sbst.: 0.1469 g  $BaSO_4$ . —  $C_8H_8O_2S_2Cl$ . Ber. S 16.15. Gef. S 16.00.

Noch schwieriger verläuft die Spaltung des 6.6'-Dichlor-4.4'-dimethylthioindigos, wobei nur sehr kleine Mengen des 6-Chlor-4-methyl-thionaphthenchinons isoliert werden konnten. Diese Verbindung wurde in bekannter Weise aus dem Anil (Schmp. 123.5°) aus Chlor-methyl-oxy-thionaphthen erhalten. Rotgelbe Nadeln vom Schmp. 132°.

0.1258 g Sbst.: 0.1393 g  $BaSO_4$ . —  $C_9H_{15}O_2S_2Cl$ . Ber. S 15.09. Gef. S 15.21.

#### Iso-indigo.

Die Verbindung entsteht recht glatt nach den Angaben von A. Wahl und P. Bayard<sup>15)</sup> durch Kondensation von Isatin und Oxindol in Eisessig mit wenig Salzsäure. Sehr viel bequemer erhält man sie nach einem eleganten Verfahren, das wir der Liebenswürdigkeit des Entdeckers, Hrn. B. Holmka, verdanken.

90 g Isatin und 800 g Wasser werden im offenen Kolben mit Rührwerk im Wasserbad erhitzt, dann läßt man zu diesem Gemisch auf einmal eine Lösung von 50 g Schwefelnatrium in 100 g Wasser und 100 g 20-proz. Ammoniak hinzuzießen. Man erhitzt, bis die Tüpfelprobe auf Fließpapier keinen roten Auslauf mehr zeigt, ca. 1½ Stdn. Dann saugt man den entstandenen Farbstoff ab, wäscht, trocknet, extrahiert den Schwefel mit Schwefelkohlenstoff und krystallisiert den Farbstoff aus Nitrobenzol (1000:7) um.

Der Farbstoff wird schon beim Kochen mit Sodalösung angegriffen, schneller mit Natronlauge und etwas Alkohol in der Kälte, wobei er mit dunkelbrauner Farbe in Lösung geht. Beim Kochen hellt sich die Lösung unter vollständiger Zersetzung des Farbstoffs nach Rötlichgelb auf. Wir verfahren in folgender Weise:

8 g Iso-indigo wurden am Rückflußkühler mit 20 g Alkohol und 120 g 1-n. Natronlauge solange gekocht, bis vollständige Lösung eingetreten war (ca. 1—1¼ Stde.). Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte hat sich eine aus einheitlichen, farblosen Nadelchen bestehende Verbindung (I) abgeschieden. Weitere kleine Mengen, neben in Alkohol und kaltem Eisessig

<sup>14)</sup> Dissertat. W. Ruppel, Darmstadt 1921.

<sup>15)</sup> Bl. [4] 5, 1039 [1909].

leicht löslichen, nicht näher untersuchten Verbindungen, sind in dem Niederschlag enthalten, den man durch Einleiten von Kohlensäure in das Filtrat erhält. Aus dem bicarbonat-haltigen Filtrat wird durch Essigsäure eine weitere Verbindung (II) in gelben Flocken ausgefällt, die durch Lösen in heißem Alkohol unter Zusatz von wenig Natronlauge und Versetzen mit Eisessig in feinen, gelben Nadelchen krystallisiert erhalten wird. Die letzten essigsäuren, kaum gefärbten Filtrate von II enthalten etwas Isatin und Substanzen, die beim Erhitzen mit Salzsäure Iso-indigo zurückbilden.

Die Verbindung I kann zur völligen Reinigung aus einem Gemisch von Aceton und Essigester, worin sie schwer löslich ist, oder aus Eisessig umkrystallisiert werden und bildet dann farblose Täfelchen, die zwischen 250° und 280° unter Bräunung und Zersetzung schmelzen.

0.1320 g Sbst.: 0.3330 g CO<sub>2</sub>, 0.0546 g H<sub>2</sub>O. — 0.1676 g Sbst.: 15.16 ccm N (24°, 762 mm).  
Ber. C 68.55, H 4.32, N 10.00. Gef. 68.81, H 4.63, N 10.12.

Die Verbindung löst sich in Natronlauge in der Wärme, dagegen nicht in Soda. Von heißem Essigsäure-anhydrid wird sie farblos aufgenommen; kocht man die Lösung aber mehrere Stunden lang, so färbt sie sich gelbrot und scheidet ziegelrote Nadeln ab, die sich nach Verhalten und Analyse als identisch mit Diacetyl-isoindigo erwiesen.

Die Verbindung II besitzt die Zusammensetzung des Iso-indigos:

0.1300 g Sbst.: 0.3478 g CO<sub>2</sub>, 0.0488 g H<sub>2</sub>O. — 0.1026 g Sbst.: 10.08 ccm N (23°, 754 mm).  
C<sub>16</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 73.25, H 3.85, N 10.69. Gef. C 72.97, H 4.20, N 10.58.

Sie muß infolge ihrer Löslichkeit schon in Bicarbonat als Carbonsäure angesprochen werden. Kochsalz fällt aus der soda-alkalischen Lösung ein Natronsalz in langen, gelben Nadeln von der Zusammensetzung C<sub>16</sub>H<sub>9</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Na + 3H<sub>2</sub>O. Beim Erhitzen auf weit über 300° zersetzt sich die freie Säure unter Aufblähen und Kohlensäure-Entwicklung und geht in einen nicht mehr sauren, sondern basischen Körper über, der vollständig in gelben Blättchen sublimiert. Schwerlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, können dieselben zur völligen Reinigung aus siedendem Nitro-benzol umkrystallisiert werden. Schmp. unscharf bei 337°. Von heißer, verd. Salzsäure wird die Verbindung mit schwach gelber Farbe aufgenommen, die Lösung scheidet beim Erkalten ein salzsaures Salz in langen, gelben Nadeln aus. Die Lösung der Base in Eisessig dissoziiert auf Zusatz von Wasser. Bei kurzem Kochen mit Essigsäure-anhydrid entsteht eine in langen, etwas abgeflachten, fast farblosen Nadeln krystallisierende Acetylverbindung, welche den von Gabriel und Eschenbach für Acetyl-chinindolin angegebenen Schmp. (185°) besitzt.

Durch diese neue Bildungsweise ist zugleich eine Entscheidung über die Konstitution des Chinindolins gebracht, für das nach der Gabrielschen Synthese noch zwei Formeln zulässig waren.