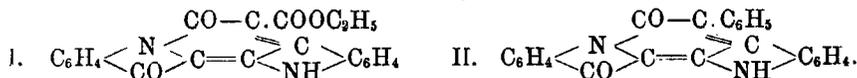


**259. Theodor Posner und Willy Kemper: Beiträge zur Kenntnis der Indigo-gruppe, IV.: Über einen neuen aus Indigo und Phenyl-essigester entstehenden Küpenfarbstoff<sup>1)</sup>.**

(Eingegangen am 19. Juni 1924.)

Wie der eine von uns<sup>2)</sup> gefunden hat, läßt sich Indigo mit verschiedenen Estern kondensieren, welche eine reaktionsfähige Methylen-gruppe enthalten, und zwar unter Bildung neuer Küpenfarbstoffe, welche erheblich rotstichiger färben, als der Indigo selbst. Die Konstitution des einen, auf diese Weise aus Indigo und Malonsäure-diäthyl-ester entstehenden Farbstoffs, der kurz als »Indigo-malonester« bezeichnet wurde, konnte von dem einen von uns in Gemeinschaft mit Pyl<sup>3)</sup> mit Bestimmtheit als der Formel I entsprechend bewiesen werden. In ganz



analoger Weise, wie mit Malonester, läßt sich Indigo auch mit Phenyl-essigsäure-äthylester kondensieren. Es war zu erwarten, daß der so entstehende neue Küpenfarbstoff, den wir im Folgenden kurz als »Indigo-phenylessigester« bezeichnen wollen, und der in seinen Eigenschaften dem »Indigo-malonester« durchaus entspricht, auch die analoge Konstitution II besitzen würde. Da uns diese Farbstoffe von einem bestimmten Gesichtspunkt aus besonders interessierten, erschien es uns nicht überflüssig, die Richtigkeit dieser Annahme exakt zu beweisen, was in der vorliegenden Arbeit geschieht. Damit ist auch das Bindeglied gegeben zwischen dem Indigo und dem nicht mehr verküpbaren Lackrot Ciba B<sup>4)</sup>, von dem weiter unten noch die Rede sein wird.

Bekanntlich sollte man nach der üblichen Formulierung des Indigos erwarten, daß dieser Farbstoff in einer *cis*-Form (III) und in einer *trans*-Form (IV) existieren könne. Die Existenz dieser beiden Formen ist zwar



bisher noch bei keinem indigoiden Farbstoff verwirklicht worden, und diese Tatsache hat sogar zur Aufstellung einer modifizierten Indigoformel<sup>5)</sup> geführt, doch haben gewisse Beobachtungen über die Einwirkung von Säurechloriden auf Indigo, über die demnächst eine vorläufige Mitteilung gemacht werden soll, den einen von uns dazu veranlaßt, neue Versuche über die Raumisomerie des Indigos anzustellen.

Hält man an der Möglichkeit der angeführten Raumisomerie fest, so ergibt sich naturgemäß die Frage, ob man in dem gewöhnlichen Indigo-farbstoff die *cis*- oder die *trans*-Form zu erblicken hat. Während Falk und Nelson<sup>6)</sup> gerade der intensiven Farbigkeit wegen auf die *cis*-Form schließen, weil in analogen Fällen, z. B. beim *symm.* Dibenzoyl-äthylen<sup>7)</sup> die

1) III. Abhandlung: Posner und Heumann, B. 56, 1621 [1923].

2) Posner, D. R. P. 281 998 (C. 1915, I 409).

3) Posner und Pyl, B. 56, 31 [1923].

4) Ges. f. chem. Ind. Basel, D. R. P. 260 243 (C. 1913, II 108).

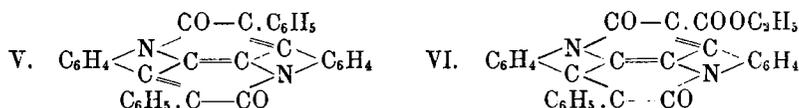
5) Robinson, Journ. Soc. Dyers Colourists 37, 77 (C. 1921, I 902).

6) Am. Soc. 29, 1739 (C. 1908, I 647).

7) Paal und Schulze, B. 33, 3795 [1900], 35, 168 [1902].

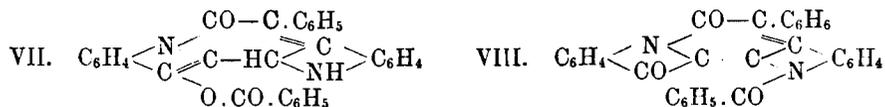
*cis*-Formen immer tiefer gefärbt sind als die *trans*-Formen, wird in neuerer Zeit die Tieffarbigkeit des Indigos von R. Schöll, sowie von Madelung und Wilhelmi<sup>6)</sup> aus einer Nebenvalenz-Betätigung erklärt, für die die *trans*-Konfiguration des Indigos Voraussetzung ist. Hierzu möge übrigens bemerkt werden, daß sich das Wesentliche der Schöll- bzw. Madelung'schen Formeln, die Orientierung der Nebenvalenzen, schon in gleicher Weise in der Robinson'schen Indigoformel vorfindet.

Für die Zwecke unserer Arbeit erschien es uns wichtig, zunächst einmal einige Stoffe näher zu untersuchen, die man mit voller Bestimmtheit als Derivate der einen der beiden möglichen Indigoformen ansprechen konnte. In dieser Hinsicht interessierten uns der »Indigo-malonester« und der »Indigo-phenylessigester«, weil wir für diese beiden Farbstoffe Konstitutionsformeln beweisen konnten, denen die *trans*-Form des Indigos zugrunde liegen mußte. Die einzige bisher bekannte Verbindung, die man einigermaßen zuverlässig als *trans*-Indigo-Derivat ansprechen konnte, war das schon genannte Lackrot Ciba B, für das die Formel V angenommen,



aber auch noch nicht streng bewiesen war. Vor dieser Verbindung boten uns unsere neuen Farbstoffe den Vorteil, daß wir an ihnen noch den Einfluß von Substituenten innerhalb der farbgebenden Gruppierung studieren konnten.

Die Konstitution des »Indigo-phenylessigesters« (II) ergibt sich folgendermaßen: Der neue Farbstoff hat nach der Analyse die Zusammensetzung  $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2$ , er ist also beim Kochen von Indigo mit Phenylessigester nach der Gleichung:  $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{O}_2\text{N}_2 + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOC}_2\text{H}_5 = \text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$  entstanden. Wie die angenommene Formel voraussehen läßt, ist der Indigo-phenylessigester verküpfbar und liefert in der Kùpe nach der Schotten-Baumann'schen Methode ein farbloses, also offenbar am O acetyliertes Monobenzoyl-dihydroprodukt (VII), enthält also im Gegensatz zum Indigo nur noch eine durch Hydrosulfit reduzierbare CO-



Gruppe. Andererseits konnte durch direkte Benzoylierung ohne Reduktion ein noch intensiv gefärbter Monobenzoyl-indigo-phenylessigester (VIII) erhalten werden, dessen Bildung das Vorhandensein einer NH-Gruppe im Indigo-phenylessigester beweist.

Schließlich konnte das Vorhandensein der Gruppe  $-\text{CO}-\text{C}=\text{C}-\text{NH}-$  und die Richtigkeit der Formel II noch dadurch erwiesen werden, daß sich der Indigo-phenylessigester nochmals mit 1 Mol. Malonsäure-diäthylester nach der Gleichung:  $\text{C}_{24}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{N}_2 + \text{CH}_2(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2 = \text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$  kondensieren ließ und dabei denselben Anhydro-[phenyl-essigsäure]-[indigo-malonester] von der For-

<sup>6)</sup> Madelung und Wilhelmi, B. 57, 237 [1924].

mel VI lieferte, den der eine von uns in Gemeinschaft mit Pyl<sup>9)</sup> dadurch erhalten hatte, daß er Indigo-malonester (I) mit Phenyl-essigsäurechlorid kondensierte.

War endlich die für das Lackrot Ciba B angenommene Formel V richtig, so mußte man dasselbe durch nochmalige Kondensation von Indigo-phenylessigester mit Phenyl-essigsäure erhalten können. In der Tat lieferte unser neuer Farbstoff sowohl mit Phenyl-acetylchlorid als auch bei sehr langem Kochen mit Phenylessigester einen nicht mehr verküpbaren, prachtvoll roten Stoff, der in jeder Hinsicht, auch spektroskopisch, mit dem im Handel befindlichen Lackrot identisch war.

### Beschreibung der Versuche.

#### Indigo-phenylessigester (II).

500 g Phenylessigsäure-äthylester werden in einem Jénenser Rundkolben zum Sieden erhitzt und nach und nach mit 10 g Indigo-Pulver<sup>10)</sup> versetzt. Man erhält eine blaue Lösung, die bei längerem Kochen tief rotviolett wird. Nach 10-stdg. Kochen läßt man erkalten. In 2—3 Tagen sind 7 g eines rotvioletten Produktes auskrystallisiert, das mit Alkohol gewaschen und dann im Soxhlet-Apparat so lange mit Eisessig extrahiert wird, bis der Eisessig nur noch hellblau gefärbt abfließt. Hierbei bleiben 2.6 g eines Rückstandes, der sich als unveränderter Indigo erweist. Aus dem Eisessig krystallisieren tiefrotviolette, kupferglänzende Krystalle, die noch mehrmals aus Eisessig umkrystallisiert und zur Analyse im Vakuum bei 100° getrocknet werden.

Die Substanz ist sehr schwer verbrennlich und wurde daher nach den Angaben von Scholl<sup>11)</sup> unter Benutzung eines Platinsterns im Schiffchen im Sauerstoffstrom verbrannt. Zur Entfernung von Stickoxyden wurden an Stelle der Kupferspirale, ähnlich wie bei der Dénstedtschen Methode, Schiffchen mit Bleisuperoxyd-Mennige benutzt. Ebenso wurde bei den übrigen Substanzen verfahren.

0.1035, 0.1045 g Sbst.: 0.3017, 0.3054 g CO<sub>2</sub>, 0.0402, 0.0439 g H<sub>2</sub>O. — 0.1921 g Sbst.: 12.8 ccm N (16°, 753 mm). — 0.1412 g Sbst.: 9.3 ccm N (15°, 763 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 79.5, H 3.9, N 7.7. Gef. C 79.5, 79.7, H 4.4, 4.7, N 7.7, 7.7.

Indigo-phenylessigester bildet dunkelviolette, kupferglänzende Krystalle, die über 320° schmelzen und bei höherer Temperatur sublimieren. Rotviolettlöslich in heißem Eisessig, Xylol, Pyridin und Nitro-benzol, sehr wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser und Aceton. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit brauner Farbe und wird beim Verdünnen unverändert wieder ausgefällt. Läßt sich in fein verteilter Form glatt mit Natron und Hydrosulfit verküpen.

Fügt man zu einer Suspension von 1 g Indigo-phenylessigester in 100 ccm Alkohol während des Kochens 10 ccm 50-proz. Kalilauge, so geht der Farbstoff mit prachtvoll grüner Farbe in Lösung und wird auch nach fünfständigem Sieden beim Ansäuern unverändert wieder gefällt.

0.1290 g Sbst.: 8.2 ccm N (16°, 760 mm). — C<sub>24</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 7.7. Gef. N 7.5.

Destilliert man die bei der Darstellung des Indigo-phenylessigesters abgesaugte Mutterlauge zur Zurückgewinnung des Phenyl-essigesters im Vakuum so weit ab, daß sich der heiße Rückstand noch ausgießen läßt, so scheidet dieser Rückstand, wenn

<sup>9)</sup> Posner und Pyl, B. 56, 33 [1923].

<sup>10)</sup> Den Höchster Farbwerken, vorm. Meister, Lucius & Brüning danken wir auch an dieser Stelle verbindlichst für die gütige Überlassung des Indigo-Pulvers.

<sup>11)</sup> B. 43, 342 [1911].

man ihn nach dem Erkalten mit dem gleichen Vol. Äther unter häufigem Umschütteln stehen läßt, ein weinrotes Pulver ab, das erst aus der 50-fachen Menge Xylol und dann noch einmal aus der 200-fachen Menge Alkohol umkrystallisiert, orangerote Nadeln vom Schmp. 302° liefert, die in Wasser sowie in verd. Alkalien oder Säuren unlöslich, in konz. Schwefelsäure rothraun löslich sind. Nach der Analyse handelt es sich um eine

Verbindung  $C_{24}H_{17}O_2N$ ,

die noch nicht näher untersucht worden ist.

0.1245 g Sbst.: 0.3732 g  $CO_2$ , 0.0569 g  $H_2O$ . — 0.2038 g Sbst.: 6.6 ccm N (13°, 774 mm).  
 $C_{24}H_{17}O_2N$ . Ber. C 82.0, H 4.9, N 4.0. Gef. C 81.8, H 5.1, N 3.9.

Benzoyl-[dihydro-indigophenylessigester] (VII).

Die filtrierte Lösung von 1 g Indigo-phenylessigester in 300 ccm siedendem Eisessig wird mit 600 ccm Wasser versetzt und filtriert. Der abgeschiedene Farbstoff wird nach dem Auswaschen noch feucht mit 5 g Natriumhydroxyd und 10 g Natriumhydrosulfit in 200 ccm Wasser verköpft. Die rotgelbe Küpe wird nach Filtration unter ständigem Kühlen und Schütteln abwechselnd mit kleinen Mengen Natronlauge und Benzoylchlorid versetzt, bis im ganzen 10 g Benzoylchlorid und 8 g Natriumhydroxyd in 30 ccm Wasser verbraucht sind. Der ausgefallene gelbbraune Niederschlag wird nach dem Auswaschen und Trocknen (1.8 g) mehrmals aus Xylol (300 ccm für 1 g) oder auch aus Chloroform umkrystallisiert. Farblose, verfilzte Nadelchen vom Schmp. 235°, wenig löslich in Eisessig und Alkohol, unlöslich in Wasser und Alkalien. Grünblau löslich in konz. Schwefelsäure. Die Lösung in Eisessig färbt sich auf Zusatz eines Tropfens Salpetersäure vorübergehend intensiv rot.

0.1181 g Sbst.: 0.3430 g  $CO_2$ , 0.0482 g  $H_2O$ . — 0.1372 g Sbst.: 6.9 ccm N (15°, 750 mm).  
 $C_{21}H_{20}O_3N_2$ . Ber. C 79.5, H 4.3, N 6.0. Gef. C 79.2, H 4.6, N 5.8.

N-Benzoyl-[indigo-phenylessigester] (VIII).

10 g Indigo-phenylessigester werden in 200 ccm reinsten Pyridins mit 50 g Benzoylchlorid versetzt und etwa 7 Stdn. gekocht, bis die anfangs violette Lösung tief braunrot geworden ist, und mit einem Gemisch von 400 ccm starker Salzsäure und 800 ccm Wasser kalt verrührt. Das abgeschiedene braune, harzige Öl wird mit Äther aufgenommen und nach dem Verjagen des Äthers mit 250 ccm Alkohol einige Minuten aufgeköcht. Nach dem Erkalten kann man 26 g eines braunroten Pulvers abfiltrieren, das beim Umkrystallisieren aus 1 l Eisessig 10 g roter Krystalle liefert, die noch mehrmals aus der 100-fachen Menge Eisessig umkrystallisiert werden. Rote Krystalle vom Schmp. 307° unt. Zers., löslich in Alkohol und Pyridin, unlöslich in Wasser.

0.1965, 0.1448 g Sbst.: 0.5718, 0.4234 g  $CO_2$ , 0.0732, 0.0516 g  $H_2O$ . — 0.1854 g Sbst.: 9.1 ccm N (13°, 765 mm).

$C_{31}H_{18}O_3N_2$ . Ber. C 79.8, H 3.9, N 6.0. Gef. C 79.4, 79.7, H 4.2, 4.0, N 5.8.

Erhitzt man 2 g des Benzoylderivats mit 500 ccm Alkohol zum Sieden und versetzt mit 20 ccm 50-proz. Kalilauge, so erhält man eine schön grüne Lösung, aus der mit Salzsäure zurückgebildeter Indigo-phenylessigester gefällt wird.

0.1017 g Sbst.: 6.7 ccm N (16°, 760 mm). —  $C_{24}H_{14}O_2N$ . Ber. N 7.7. Gef. N 7.8.

Anhydro-[phenyl-essigsäure]-[indigo-malonester] (VI).

Kocht man 5 g Indigo-phenylessigester 65 Stdn. unter Zusatz von etwas Kupferpulver mit 250 ccm Malonsäure-diäthylester, so ist die anfangs violette Farbe der Lösung in ein gelbliches Rot übergegangen.

Destilliert man nun etwa die Hälfte des Malonesters im Vakuum ab, so scheiden sich aus dem Rückstand beim Erkalten rote Krystalle ab, die nach dem Waschen mit Alkohol aus der 400-fachen Menge Xylol umkrystallisiert werden. Grünschillernde, beim Zerreiben ziegelrote Krystalle, die über  $320^{\circ}$  schmelzen; wenig löslich in Eisessig und Benzol, fast unlöslich in Alkohol und Äther, braunrot löslich in konz. Schwefelsäure. Das Produkt läßt sich nicht verküpen und ist auch in spektroskopischer Hinsicht mit dem früher<sup>12)</sup> beschriebenen identisch.

0.1084 g Sbst.: 0.3017 g  $\text{CO}_2$ , 0.0423 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1643 g Sbst.: 8.2 ccm N ( $16^{\circ}$ , 762 mm),  $\text{C}_{29}\text{H}_{18}\text{O}_4\text{N}_2$ . Ber. C 76.0, H 4.0, N 6.1. Gef. C 75.9, H 4.4, N 5.8.

#### Lackrot Ciba B (V).

3 g Indigo-phenylessigester wurden mit 250 ccm Xylol und 20 g Phenyl-acetylchlorid etwa 30 Stdn. gekocht. Die anfangs violette Lösung hat sich rein rot gefärbt und zeigt starke gelbe Fluoreszenz. Sie scheidet beim Erkalten 2.5 g eines roten Pulvers ab, dessen Menge durch Einengen der Mutterlauge noch um etwa 1 g vermehrt werden kann. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus der 500-fachen Menge Eisessig wurde das weiter unten näher beschriebene Produkt analysiert.

0.1003 g Sbst.: 0.3046 g  $\text{CO}_2$ , 0.0385 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1510 g Sbst.: 8.1 ccm N ( $18^{\circ}$ , 765 mm),  $\text{C}_{32}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$ . Ber. C 83.1, H 3.9, N 6.1. Gef. C 82.9, H 4.3, N 6.3.

Dieselbe Verbindung erhält man, wenn man 4 g Indigo mit 200 g Phenyl-essigester etwa 50 Stdn. kochen läßt, bis sich die Flüssigkeit rein rot gefärbt hat und starke orangegelbe Fluoreszenz zeigt. Ein Teil des Produktes scheidet sich beim Erkalten aus; durch Einengen der Mutterlauge im Vakuum wurden weitere Mengen, im ganzen etwa 4 g, gewonnen. In diesem Falle wurde die Analysensubstanz aus der 50-fachen Menge Nitrobenzol umkrystallisiert.

0.1504 g Sbst.: 0.4607 g  $\text{CO}_2$ , 0.0530 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1335 g Sbst.: 7.2 ccm N ( $16^{\circ}$ , 760 mm),  $\text{C}_{32}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{N}_2$ . Ber. C 83.1, H 3.9, N 6.1. Gef. C 83.6, H 3.9, N 6.4.

In beiden Fällen bildete das Produkt rote Krystalle, die in der Hitze in Nitrobenzol, Xylol und Toluol ziemlich leicht, in Eisessig und Alkohol schwerer löslich sind. Die Lösungen sind carminrot und fluorescieren gelb. Die Verbindung ist nicht verküperbar und löst sich in konz. Schwefelsäure braungelb; sie sublimiert über  $320^{\circ}$  als carminroter Dampf. Beide Proben erwiesen sich, auch spektroskopisch, als durchaus identisch mit Lackrot Ciba B, und zwar sowohl mit einem nach der Vorschrift von Engi<sup>13)</sup> selbst hergestellten, als auch mit einem käuflichen Präparat.

Greifswald, Chem. Institut d. Universität, Juni 1924.

<sup>12)</sup> Posner und Pyl, B. 56, 40 [1923].

<sup>13)</sup> Z. Ang. 27, 144 [1914].