

409. L. Kalb und E. Berrer: Untersuchungen in der Indigo-Gruppe.
V. 1): 5.7.5'.7'-Tetrajod-indigo und verwandte Verbindungen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissensch. zu München.]

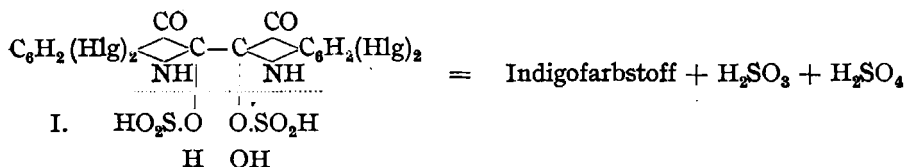
(Eingegangen am 18. November 1924.)

I. Teil.

5.7.5'.7'-Tetrajod-dehydroindigo-bisulfit und 5.7.5'.7'-Tetrajod-indigo.

Bis vor kurzem war nur ein einziges Jod-Substitutionsprodukt des Indigos bekannt, nämlich der violette, dem brom-haltigen Purpur analoge 6.6'-Dijod-indigo. Er wurde zuerst von F. Sachs und H. Kantorowicz²⁾ aus dem 2-Nitro-4-jod-benzaldehyd, später auch von E. Grandmougin und P. Seyder³⁾ aus dem 6.6'-Diamino-indigo dargestellt. Über ein vorteilhafteres Verfahren wird in der nächstfolgenden Abhandlung berichtet. Als weiteres Jodderivat haben neuerdings A. Borsche, Hildegard Weußmann und A. Fritzsche⁴⁾ den 5.5'-Dijod-indigo aus dem 5-Jod-isatin durch Reduktion seines Chlorides oder besser Anilides erhalten.

Vorliegende und nächstfolgende Arbeit⁵⁾ entsprangen dem Wunsche, hochjodierte Derivate der Indigo-Gruppe kennen zu lernen. Als Gewinnungsmethode schien die früher beschriebene⁶⁾, überaus glatt verlaufende Halogenierung der Bisulfitverbindung des Dehydro-indigos in wäßriger Lösung besonders aussichtsreich zu sein. Auf diese Weise waren damals 5.7.5'.7'-Tetrachlor- und -Tetrabrom-dehydroindigo-bisulfit erhalten worden, die sich durch Zersetzen mit heißer, verdünnter Mineralsäure fast quantitativ unter Abspaltung der Bisulfitgruppen nach dem Schema:



in die tetrahalogenierten Farbstoffe verwandeln ließen. Im Gegensatz zu Chlor und Brom wirkt nun elementares Jod auf die Lösung der Bisulfitverbindung fast garnicht ein. Hingegen gelang die Jodierung mit Chlorjod und führte, analog wie mit den anderen Halogenen, zum 5.7.5'.7'-Tetrajod-dehydroindigo-natriumbisulfit (II) als Endprodukt der Reaktion.

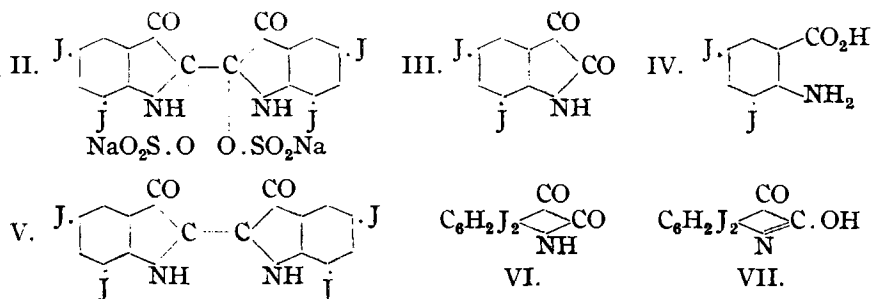
Die Stellung der Jodatome ergibt sich aus früheren Beobachtungen bei der Chlorierung und Bromierung und konnte noch besonders bestätigt werden durch Oxydation der tetrajierten Bisulfitverbindung mit Chromsäure zum 5.7-Dijod-isatin (III), welches zwar ebenfalls noch unbekannt war, sich aber durch weitere Oxydation mit Wasserstoffsperoxyd in alkalischer Lösung glatt in die schon von H. Wheeler und C. Johns⁷⁾ dargestellte 2-Amino-3.5-dijod-benzoesäure (IV) (3.5-Dijod-anthranilsäure) überführen ließ.

1) Frühere Mitteilungen: B. 42, 3642, 3653 [1909], 44, 1455 [1911], 45, 2136 [1912].

2) B. 39, 2757 [1906]. 3) B. 47, 2370 [1914]. 4) B. 57, 1770 [1924].

6) vergl. hierzu die Deutsche Patentanmeldung K 78997 IV/12 p [1921].

7) B. 42, 3655 [1909]. 7) Am. 43, 406 [1910]; C. 1910, II 157.



Damit konnte auch für den aus der jodierten Bisulfiteverbindung durch Säure-Spaltung nach Schema I erhältlichen Farbstoff die Konstitution eines 5.7.5'.7'-Tetraiod-indigos (V) als erwiesen gelten. Es sei bei dieser Gelegenheit bemerkt, daß mit der Jodierung der Dehydroindigo-Bisulfiteverbindung auch ein bequemer Weg zur Gewinnung des erwähnten, von Borsche und seinen Mitarbeitern beschriebenen 5.5'-Dijod-indigos gegeben ist. Wie bei der Bromierung früher gezeigt wurde, verläuft nämlich die Bildung der tetrahalogenierten Bisulfite über die 5.5'-Dihalogenenderivate hinweg. Letztere entstehen als die einzigen Reaktionsprodukte, wenn man eine entsprechend geringere Menge Halogenierungsmittel anwendet, und können unter gewissen Umständen ebenfalls quantitativ in die zugehörigen Farbstoffe verwandelt werden.

Natürlich haben wir auch versucht, ob man nicht in einfacherer Weise Indigo selbst, z. B. durch Erhitzen mit Chlorjod in Eisessig- oder Nitrobenzol-Suspension jodieren könne. Hierbei trat aber nur Zersetzung des Farbstoffs ein. Im ersten Falle ließ sich als Hauptprodukt ein schwach jodiertes Isatin isolieren.

Mit der Herstellung der Tetraiodderivate waren die analogen Reihen der in 5.7.5'.7'-Stellung tetrahalogenierten Indigofarbstoffe und Dehydroindigo-bisulfite vervollständigt und luden zu einem Vergleich über den Einfluß der Halogenart auf die Nuance der Farbstoffe und auf die Lichtempfindlichkeit der Bisulfiteverbindungen ein.

Was den ersteren Punkt betrifft, so zeigten vergleichende Küpenfärbungen auf Baumwolle, daß der Tetraiod-indigo den beiden anderen Tetrahalogenenderivaten sehr nahe steht. Ebenso wie diese, übertrifft er den einfachen, nicht substituierten Indigo weit an Lebhaftigkeit und Klarheit der Farbe, wenngleich er das Tetrachlor- und Tetrabromderivat darin doch nicht vollkommen erreicht. Wie zu erwarten, wird durch die starke Beschwerung des Moleküls mit Jod (66.3% im Tetraiod-indigo) die Nuance in der Reihe weiter nach Grün zu vertieft. Die Ausfärbungen des Tetraiodderivates sind deutlich grünstichiger als die des rein blauen Tetrabromderivates; dieses steht zwischen dem Tetraiod- und dem mehr rotstichigen Tetrachlorderivat, und zwar dem letzteren verhältnismäßig näher. Indessen handelt es sich doch nur um kleine Unterschiede, und es ist auch das Tetraiodderivat noch als „blau“ zu bezeichnen. Der Grünstich des 4.4'-Dichlorindigos wird von ihm nicht erreicht.

Die Zersetzung der Dehydroindigo-bisulfite durch Licht beruht (ähnlich wie die Säure-Spaltung nach I) offenbar auf der katalytischen Beschleunigung der mit Reduktionswirkung verknüpften Abspaltung der

Bisulfitgruppen⁸⁾, eines Vorganges, der im Dunkeln und bei Zimmer-temperatur unendlich langsam verläuft. Ein relatives Maß für die Licht-Empfindlichkeit ist durch die (molekularen) Farbstoffmengen gegeben, welche in gleichen Zeiten bzw. durch gleiche Lichtmengen abgeschieden werden. Ein anderer Weg besteht darin, die Zeiten zu bestimmen, welche zur Abscheidung (molekularer) Farbstoffmengen nötig sind. Im letzteren Falle erhält man Werte, die im umgekehrten Verhältnis zu den Licht-Empfindlichkeiten stehen.

Wir wandten als Bestimmungsmethode das schon früher (l. c.) beschriebene, sehr einfache photographische Verfahren an, welches zwar keinen Anspruch auf große Genauigkeit macht, aber doch vorläufig genügend Einblick gewährt. Dabei konnte festgestellt werden, daß die tetrajodierte Bisulfitverbindung etwa 3-mal so licht-empfindlich ist wie das Tetrabromderivat, dessen Empfindlichkeit andererseits $4\frac{1}{2}$ -mal so groß ist wie die des Tetrachlorderivates. Weiterhin haben wir auch das einfache, nicht substituierte Dehydroindigo-bisulfit zum Vergleich herangezogen. Dieses erwies sich überraschenderweise als etwa doppelt so licht-empfindlich wie das Tetrachlorderivat, woraus die merkwürdige Tatsache folgt, daß ein und dieselbe Verbindung durch Chlorsubstitution stabilisiert wird, während Brom- und Jodsubstitution im entgegengesetzten Sinne wirken. Setzt man die Licht-Empfindlichkeit der halogenfreien Verbindung = 1, so erhält man für die Reihe: Halogenfreie Verbindung, Tetrachlor-, Tetrabrom- und Tetraiodderivat die Werte: 1, 0.48, 2.17 bzw. 6.50.

II. Teil.

5.7-Dijod-isatin (III): Isomerie und Umwandlungsprodukte des Körpers.

Während sich Dichlor- und Dibrom-isatin bekanntlich durch direkte Halogenierung von Isatin gewinnen lassen, ist beim Dijod-isatin der schon erwähnte Weg über die Dehydroindigo-Bisulfitverbindung nicht zu umgehen. Wenigstens gelang es uns auch unter sehr energischen Bedingungen (mehrstündiges Kochen mit einem großen Überschuß von Chlorjod in Eisessig-Lösung) nicht, 2 Jodatome direkt in das Isatin einzuführen. Wir konnten dabei lediglich das inzwischen von anderer Seite⁹⁾ beschriebene 5-Jod-isatin isolieren.

Das 5.7-Dijod-isatin steht in seinen Eigenschaften dem Dibrom-Analogen sehr nahe. Die Löslichkeit des Körpers und seiner Derivate ist, wie zu erwarten, geringer, die Farbe tiefer. Das Jod ist recht fest gebunden, wie die Oxydierbarkeit der Substanz zur Dijod-anthranilsäure und ihre Reduzierbarkeit zum entsprechenden Dioxindol beweist; immerhin ist aber eine gewisse Vorsicht am Platze. Kocht man z. B. die Lösung der Substanz in sehr verdünnter Natronlauge (wobei sie zum isatinsäuren Salz aufgespalten wird), so läßt sich schon nach 5 Min. Jod-Ion in der Flüssigkeit nachweisen.

Die Existenz von 2 verschiedenen Formen fiel uns zum ersten Male auf, als wir eine größere Menge des Körpers aus Aceton umkrystallisierten. Wir erhielten hiebei teils tiefrote Krystallisationen kleiner, vierseitiger Plättchen, teils orangefarbige Fraktionen aller möglichen Übergänge

⁸⁾ wobei dahingestellt sei, ob es sich um eine oder zwei nacheinander verlaufende Reaktionen handelt, und welche davon im letzteren Falle katalytisch beeinflußt ist.

⁹⁾ A. Borsche, H. Weißmann und A. Fritzsche, l. c.

bis zu fast rein gelben, nadelig-krystallinischen Pulvern. Wir dachten zunächst an Verunreinigung oder Zersetzung des Körpers, aber die Analysen einzelner Fraktionen und die Identität ihrer chemischen Reaktionen deuteten durchwegs auf reines Dijod-isatin hin.

Zum Unterschied von Aceton liefern andere Lösungsmittel (Toluol, Nitrobenzol) beide Extremformen nebeneinander, ohne Übergänge (Mischformen) zu bilden. Derart nicht einheitliche Krystallisationen wandeln sich unter dem Einfluß mancher Lösungsmittel (Nitrobenzol) nachträglich vollends in die rote Form um. Diese Umwandlung wird durch den gelösten Zustand vermittelt. Der umgekehrte Vorgang wurde nie beobachtet. Es ist daher nur die rote Form leicht einheitlich krystallisiert zu bekommen. Einige Lösungsmittel (Alkohol, Eisessig) liefern sie überhaupt ausschließlich. Für die Reindarstellung der gelben Form steht aber ein sicherer anderer Weg zur Verfügung, nämlich über das gut krystallisierende Pyridin-Additionsprodukt, in welchem die gelbe Form festgelegt ist und in reinem Zustand hinterbleibt, wenn man das Additionsprodukt durch Behandeln mit geeigneten Lösungsmitteln zur Dissoziation bringt.

Beide Formen bilden gleichartige Lösungen. Dies ist jedoch so zu verstehen, daß sich mit der Auflösung unter sofortiger teilweiser Umwandlung Gleichgewichte einstellen, deren Lage von der Art des Lösungsmittels und in hohem Maße von der Temperatur abhängt¹⁰⁾. Wir schließen dies daraus, daß alle Lösungen des Dijod-isatins mit der Temperatur ihre Farbe ändern. Sie sind in der Kälte mehr oder weniger tief orangerot, beim Erhitzen tritt Aufhellung oft bis zu reinem Gelb ein, beim Erkalten kehrt die ursprüngliche Farbe wieder. In den heißen Lösungen herrscht demnach die gelbe Form vor, in den kalten die rote. Beide Formen behalten also auch in Lösung ihre Sonderexistenz bei, nur wirken die Lösungsmittel sehr leicht umlagernd und bilden Mischlösungen.

Unter diesen Umständen kommt eine Erklärung der Erscheinungen mit Polymorphie nicht in Betracht. Auch Polymerie scheidet aus. Molekulargewichts-Bestimmungen haben nämlich ergeben, daß sowohl in der kalten, orangeroten (Eisessig, Nitrobenzol), wie in der heißen, gelben Lösung (Dekalin) einfachmolekulares Dijod-isatin vorliegt.

Im trocknen Zustand sind die beiden Formen vollkommen beständig, was ja schon aus der Existenz haltbarer Mischformen hervorgeht. Erst bei hoher Temperatur (200—205°) verwandelt sich die gelbe in die stabilere rote Form und zeigt dann weiter erhitzt denselben Zersetzungspunkt (um 240°) wie diese.

Die geschilderten Tatsachen sprechen dafür, daß hier ein Isomeriefall vorliegt. Ob damit die längst gesuchte Desmotropie des Isatins entsprechend der „Lactam“- (VI) und „Lactim“-Formel (VII)¹¹⁾ verwirklicht ist, kann heute noch nicht gesagt werden. Die Beantwortung dieser Frage wird Gegenstand weiterer Untersuchungen sein. Es besteht auch die Möglichkeit, daß

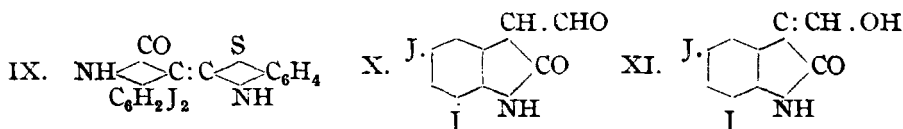
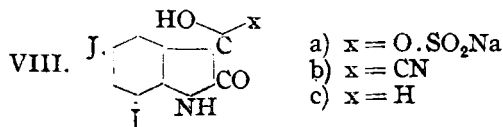
¹⁰⁾ bzw. vermutlich im Grunde von der Löslichkeit jeder Form unter den betr. Bedingungen; vergl. O. Dimroth, A. **377**, 127 [1910].

¹¹⁾ Das angebliche 5,7-Dimethyl-isatin-lactim G. Hellers, zuerst B. **51**, 180 [1918], ist nach A. Hantzsch sehr wahrscheinlich ein dimolekulares, den Isatoiden nahestehendes Kondensationsprodukt. Dagegen hat R. Pummerer, B. **44**, 338 [1911], beim α -Isatin-anilid die desmotropen Formen dargestellt.

jene feinere Isomerieart, welche A. Hantzsch¹²⁾ mit „Chromoisomerie“ bezeichnet hat, vorliegt. Diese würde dann innerhalb einer der beiden desmotropen Formen bestehen.

Übrigens haben wir das Vorkommen zweier Formen auch beim 5.7-Dibrom-isatin feststellen können. Sie entsprechen der Farbe und Gestalt nach fast genau den Dijodderivaten. Die Farbunterschiede sind beim Dibromderivat allerdings nicht so groß. Fast alle Lösungsmittel zeigen dort die Neigung, Übergangsformen zu bilden. Die Aufhellung der Lösungen in der Hitze ist auch beim Dibrom-isatin deutlich; insbesondere wird die Lösung in Dekalin bei Siedetemperatur rein gelb¹³⁾.

Zur chemischen Charakterisierung haben wir das Dijod-isatin in das Phenyl-hydrizon, die Bisulfitverbindung (VIIIa), das Cyanhydrin (VIIIb), durch Oxydation, wie erwähnt, in die Dijod-anthranilsäure (IV) und durch Reduktion in das 5.7-Dijod-dioxindol (VIIIc) übergeführt. In letzterem Falle fanden wir die Anwendung von unterphosphoriger Säure als Reduktionsmittel sehr zweckmäßig, weil sie das empfindliche Reduktionsprodukt direkt in analysenreinem Zustande liefert.



Ferner haben wir den 5.7-Dijod-oxindol-3-aldehyd (X bzw. XI) dargestellt, indem wir dem von P. Friedländer und St. Kielbasinski¹⁴⁾ für die Gewinnung der nicht substituierten Verbindung gezeigten Weg folgten. Wir kondensierten also das Dijod-isatin zunächst mit 3-Oxy-thionaphthen (bzw. seiner leichter zugänglichen Carbonsäure) zum 3-[5.7'-Dijodindol]-2-thionaphthen-indigo (Dijod-thioindigoscharlach) (IX) und unterwarfen den Farbstoff der Spaltung mit alkoholischem Natron.

Der Aldehyd liefert ein Oxim, Phenyl-hydrizon und Anilid. Unsere Versuche zur Herstellung von C-Kondensationsprodukten sind noch nicht abgeschlossen. Die Cyanhydrin-Reaktion gibt der Körper nicht. Ebenso wenig ließ er sich zur Oxindol-carbonsäure oxydieren. Gleich der halogenfreien Verbindung zeigt unser Aldehyd stark saure Eigenschaften und gibt eine blaue Eisenchlorid-Reaktion.

Wir glauben, daß das eigenartige Verhalten der Oxindol-3-aldehyde mit der Auffassung von Ch. Gränacher und A. Mahal¹⁵⁾, wonach diese Verbindungen nicht als Aldehyde (X), sondern in der tautomeren Oxymethylen-

¹²⁾ B. 43, 1651, 1662 [1910].

¹³⁾ Bei Durchsicht der Literatur fanden wir noch einige andere z. T. längst bekannte Halogenderivate des Isatins in verschiedenen Krystallformen beschrieben. Ob es sich dort ebenfalls um die in Frage stehende Isomerie handelt, soll noch untersucht werden.

¹⁴⁾ B. 44, 3101 [1911].

¹⁵⁾ Helv. 6, 467; C. 1923, III 58; siehe auch H. Fischer und K. Smeykal, B. 56, 2368 [1923].

Form (XI) reagieren, am besten erklärt wird. Diese Auffassung ergibt sich schon aus der Strukturformel, nach der man den Aldehyd als ringförmiges Derivat der Phenyl-formyl-essigsäure betrachten kann.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sei für die bereitwillige Unterstützung dieser Untersuchungen, ferner auch der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik, sowie der Firma Kalle & Co. für die freundliche Überlassung von Präparaten hier nochmals bestens gedankt.

Beschreibung der Versuche.

Versuche zum I. Teil.

5.7.5'.7'-Tetrajod-dehydroindigo-natriumbisulfid (II).

In die auf 5° gekühlte Lösung von 50.4 g Dehydroindigo-natriumbisulfid¹⁶⁾ in 1 l Wasser werden innerhalb 1 Stde. 114 g durch gelindes Erwärmen verflüssigtes Chlorjod eingerührt. Die anfänglich gelbe Farbe der Flüssigkeit geht dabei in Braun über, weil sich ein Teil des Chlorjods mit Wasser unter Jod-Abscheidung zersetzt. Nach Beendigung des Eintragens rührt man noch einige Stunden weiter, läßt dann absetzen und saugt von dem größtenteils aus Jod bestehenden Niederschlag ab. Das Filtrat, welches das Reaktionsprodukt enthält, wird zur Zerstörung von noch gelöst vorhandenem Jod und entstandener Jodsäure mit schwefliger Säure behandelt, bis die Farbe in Hellgelb umschlägt. Nun wird vorsichtig mit Natriumbicarbonat neutralisiert. Während dieser Operation scheidet sich schon die Hauptmenge des Jodierungsproduktes als gelbes oder durch Spuren von Tetrajod-indigo grünlich gefärbtes Pulver ab. Den Rest gewinnt man durch Aussalzen mit Kochsalz. Gesamtausbeute an Rohprodukt 46.2 g = 45 % der Theorie.

Wegen der hohen Licht-Empfindlichkeit der Verbindung muß bei ihrer Herstellung und Reinigung das Tageslicht ausgeschlossen werden. Abgedichtetes Glühlampenlicht ist unschädlich. Ferner ist rasches Arbeiten und Kühlen der Lösungen geboten, da sich diese schon bei gelinder Wärme (30°) langsam infolge Farbstoffbildung grünlich färben.

Die Reinigung des Produktes erfolgt durch Auflösen in Wasser, Behandeln der Lösung mit Blutkohle und Wiederaussalzen aus dem rein gelben Filtrat. Das so erhaltene Tetrajod-dehydroindigo-natriumbisulfid ist ein intensiv gelbes, mikrokristallinisches Pulver. Mit verdünnter Kochsalz-Lösung gewaschen, enthält es als einzige Verunreinigung anhaftende Kochsalz Spuren. Um sie ohne allzu große Verluste zu entfernen, wird das Produkt einige Male mit sehr wenig Wasser angerieben und der dicke Brei jeweils zwischen gehärtetem Filtrierpapier unter hohem Druck ausgepreßt. Die luft-trockene Substanz enthält 2 Mol. Krystallwasser. Nur vollkommen reine, kochsalz-freie Präparate sind jahrelang unverändert haltbar, unreine zersetzen sich oft sehr bald unter Bildung von Tetrajod-indigo.

Die Substanz ist ziemlich leicht löslich in Wasser. Alkohol löst äußerst leicht, die Lösung trübt sich aber rasch und scheidet schöne, körnige, nunmehr in Alkohol sehr schwer lösliche Krystalle aus. In ihren chemischen Eigenschaften entspricht die Verbindung dem früher beschriebenen Tetrabrom-Analogen. Das Kaliumsalz, aus der Lösung des Natriumsalzes durch Aussalzen mit Chlorkalium erhältlich, ist beim Tetrajodderivat nicht viel schwerer löslich als das Natriumsalz.

¹⁶⁾ B. 42, 3638 [1909].

0.1480 g Subst.: 0.1044 g CO₂, 0.0147 g H₂O. — 0.1669 g Subst.: 6.61 ccm n/10-Silberlösung = 0.0839 g J¹⁷⁾.

C₁₆H₄O₂N₂J₄, 2 NaHSO₃ + 2 H₂O. Ber. C 19.05, H 1.00, J 50.37. Gef. C 19.24, H 1.11, J 50.27.

Untersuchung der Licht-Empfindlichkeit des Dehydroindigo-bisulfits und seiner Tetrahalogen-Substitutionsprodukte.

Weißes Papier wurde mit 8-proz. Lösungen von Dehydroindigo-natriumbisulfit, seinem 5.7.5'.7'-Tetrachlor-, Tetrabrom- und Tetrajodderivat mit einem breiten Pinsel gleichmäßig bestrichen und im Dunkeln trocken gelassen. Von den so präparierten Papieren wurden Streifen abgeschnitten und im Kopierahmen nebeneinander gleiche Zeiten dem Sonnenlicht ausgesetzt. Hierbei entstanden nach Maßgabe der Licht-Empfindlichkeit der betreffenden Bisulfitverbindung verschieden starke Färbungen des zugehörigen Indigofarbstoffes. Die Fixierung geschah durch einfaches Wässern der Papierstreifen, wodurch die unzersetzt gebliebenen Anteile der Bisulfitverbindungen heruntergelöst werden.

Bei der Belichtungsdauer von 1 Min. ergaben sich folgende Intensitäten der erzeugten Färbungen und damit nachstehende Reihenfolge für die Licht-Empfindlichkeit:

Tetrachlorderivat	Halogenfreie Verbindung	Tetrabromderivat	Tetrajodderivat
fast farblos	blaß bläulich	mittelstarkes Blau	starkes Blau.

Auch bei einer Belichtungszeit von 20 Min. war diese Reihenfolge noch deutlich zu erkennen. Die Unterschiede werden aber bei längerer Belichtung geringer, da sich die Zersetzungsreaktion mit zunehmender Farbtintensität verlangsamt. Die weniger empfindlichen Papiere holen die empfindlicheren allmählich ein.

Weiterhin wurden Papierproben bis zur Erreichung gleicher Farbtintensität den Sonnenstrahlen ausgesetzt. Dabei wurde schätzungsweise derselbe Effekt (starkes Blau) erzielt:

	Minuten	Licht-Empfindlichkeit
bei der halogenfreien Verbindung in	13	1
beim Tetrachlorderivat	27	0.48
„ Tetrabromderivat	6	2.17
„ Tetrajodderivat	2	6.50

Die erforderlichen Zeiten (Minutenzahlen) stehen im umgekehrten Verhältnis zur Licht-Empfindlichkeit. Diese ergibt sich, wenn man die Empfindlichkeit der halogenfreien Verbindung = 1 setzt, aus dem Quotienten

$$\frac{\text{Minutenzahl der halogenfreien Verbindung}}{\text{Minutenzahl der gesuchten Verbindung}}$$

Die Versuche wurden am 14. Juli mittags bei wolkenlosem Himmel ausgeführt.

5.7.5'.7'-Tetrajod-indigo (V).

Man jodiert in der oben geschilderten Weise 20 g Dehydroindigo-natriumbisulfit in 500 ccm Wasser mit 46 g Chlorjod, filtriert die Lösung vom Jodschlamm und behandelt sie mit schwefliger Säure. Nun fügt man, ohne die entstandene tetrajodierte Bisulfitverbindung zu isolieren, 3 l Wasser und 1 l konzentrierte Salzsäure zu und erhitzt etwa 20 Min. zum Kochen. Dadurch wird die Bisulfitverbindung vollkommen unter Ausscheidung eines blauen, flockigen Niederschlages von Tetrajod-indigo zersetzt. Ausbeute 18 g = 59.2% d. Th. Geringe Mengen von Dijod-isatin, die dem Farbstoff meist

¹⁷⁾ Die Jod-Bestimmungen wurden nach der Methode von H. Pringsheim, B. 36, 4244 [1913], 38, 2459 [1905], ausgeführt.

anhaften, entfernt man durch Auskochen mit Eisessig oder sehr verdünnter Natronlauge. Im letzteren Falle folgt noch ein Auskochen mit salzsäurehaltigem Wasser.

Da ein Umkrystallisieren wegen der geringen Löslichkeit nicht in Frage kam, wurde der Farbstoff durch Umküpen (Hydrosulfit) für die Analyse weiter gereinigt. Hierbei ist es erforderlich, etwas Alkohol zuzusetzen, um das in reinem Wasser schwer lösliche, gelbrote Hydrosalz in Lösung zu bringen. Die wäßrig-alkoholische Küpe ist von schön roter Farbe. Unter Luftabschluß filtriert und durch Ausblasen oxydiert, liefert sie den Farbstoff zunächst in Form seiner Natronverbindung als grünen Niederschlag. Das Produkt wird mit Wasser, sehr verdünnter Natronlauge, Salzsäure und wieder mit Wasser ausgekocht. Durch die Säurebehandlung geht die Natronverbindung wieder in den blauen Farbstoff über.

Tetraiod-indigo ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln so gut wie unlöslich. Äthylenbromid, Cyclohexanol und Nitrobenzol lösen äußerst schwer, sehr schwer Pyridin, etwas besser Phenol. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit tiefgrüner Farbe (zum Unterschied von Tetrachlor- und Tetra-brom-indigo, die rein blau gelöst werden). Erhitzt man die Lösung in Schwefelsäure, so tritt oberhalb 120° Braunfärbung und reichliche Entwicklung von Joddämpfen ein. Auch beim trocknen Erhitzen zersetzt sich der Farbstoff unter Jod-Entwicklung. Färberische Eigenschaften siehe den allgemeinen Teil.

0.1903 g Sbst.: 0.1756 g CO₂, 0.0142 g H₂O. — 0.2047 g Sbst.: 0.2503 g AgJ.
C₁₆H₆O₂N₂J₄. Ber. C 25.07, H 0.79, J 66.30. Gef. C 25.17, H 0.83, J 66.10.

Ein Versuch der Jodierung des Dehydroindigo-bisulfits mit einer geringeren Chlorjod-Menge als der oben angewandten (5 statt 7 Mol. pro 1 Mol. Dehydroindigo-bisulfit) führte, in derselben Weise direkt auf Farbstoff verarbeitet, zu einem Produkt, welches zwischen Di- und Trijod-indigo steht. Es ergibt sich daraus die Notwendigkeit des angewandten Überschusses.

0.1920 g Sbst.: 0.2007 g AgJ.
Ber. für Trijod-indigo C₁₆H₆O₂N₂J₃: J 59.50. Gef. J 56.50.
Ber. für Dijod-indigo C₁₆H₆O₂N₂J₂: J 49.38. Gef. J 56.50.

Versuche zum II. Teil.

5.7-Dijod-isatin (III).

100 g Dehydroindigo-natriumbisulfit werden in 2¼ l Wasser gelöst und wie üblich mit 260 g Chlorjod behandelt. Die vom Jodschlamm filtrierte Flüssigkeit wird in das Gemisch von 1.8 l gesättigter Kaliumbichromat-Lösung und ebensoviel 20-proz. Schwefelsäure eingegossen. Nach kurzer Zeit beginnt die Abscheidung gelbroten Dijod-isatins, dem sich bald reichliche Mengen von Jod zugesellen. Nach 1-tägigem Stehen wird der Gesamtniederschlag abgesaugt, mit Wasser gewaschen und das beigemengte Jod mit Dampf abgetrieben. Das verbleibende Dijod-isatin enthält jetzt noch eine blauschwarze Verunreinigung unbekannter Art, von der es durch Extraktion mit sehr verdünnter Natronlauge getrennt wird. Große Verdünnung ist wegen der geringen Löslichkeit des diiod-isatinsäuren Natriums nötig. Ferner muß, da heiße Natronlauge allmählich Kern-Halogen abspaltet, dafür gesorgt werden, daß die Berührung möglichst kurz bleibt. Man erhitzt daher zunächst die Aufschlammung des Produktes in 5 l Wasser zum Kochen und gibt erst dann die nötige Menge von 3.5 g Ätznatron, in Wasser gelöst, zu. Das Dijod-isatin geht beim Durchrühren rasch mit gelber Farbe in Lösung, die man unverzüglich durch eine vorgewärmte Nutsche in verdünnte Salzsäure ein-

filtriert. Dabei fällt die Hauptmenge des gereinigten Körpers sofort als oranger, krystallinischer Niederschlag aus, der Rest beim Erkalten als Pulver von mehr gelber Farbe. Eine kleine Menge bekommt man außerdem durch nochmalige Extraktion des dunklen Rückstandes. Gesamtausbeute 76 g = 48.1% d. Th.

Beide Formen (s. u.) des Dijod-isatins färben sich beim Übergießen mit Natronlauge schwarz unter Bildung der Natriumverbindung. Diese ist relativ beständig und geht erst beim Aufkochen der Flüssigkeit unter Aufspaltung zum dijod-isatinsauren Natrium mit gelber Farbe in Lösung. Letzteres krystallisiert beim Erkalten fast restlos in langen, gelben Nadeln aus. Die scheinbar sehr geringe Löslichkeit des Salzes beruht indessen nur darauf, daß es durch überschüssige Natronlauge sehr leicht ausgesalzen wird. In reinem Wasser löst es sich wesentlich leichter. Die Lösung des Dijod-isatins in konzentrierter Schwefelsäure ist tiefrot; beim Erhitzen zersetzt sie sich von ca. 130° an unter Entwicklung von Joddämpfen.

Verhalten des Dijod-isatins gegenüber Lösungsmitteln. Die beiden Formen.

Alkohol, Eisessig. Reindarstellung der roten Form: Beide Lösungsmittel, von denen ersteres mäßig, letzteres leicht löst, liefern einheitliche Krystallisationen der roten Form: kleine, länglich sechsseitige, wohl ausgebildete Platten von tief orangeroter Farbe. Beim Aufbewahren unverändert haltbar. Um 240° Zersetzung unter Entwicklung von Joddämpfen und Bildung eines gelben Destillats (siehe Analysen I—III).

Aceton löst ziemlich leicht. Es krystallisieren daraus kleine orangefarbene Platten (rote Form) oder hellorange-gelbe Nadeln (mehr oder weniger reine gelbe Form) oder Übergangsformen, z. B. sehr langgestreckte Blättchen mit zugespitzten, abgeschrägten oder abgerundeten Enden, auch einseitig abgeschrägte Spieße. Diesen Mischformen entsprechen auch mittlere Farbtöne (siehe Analysen IV—VI).

Nitrobenzol löst in der Kälte leicht, in der Hitze spielend. Die Lösung ist in der Nähe des Siedepunktes merklich heller. Beim Erkalten scheidet sich meistens ausschließlich die gelbe Form in hellgelben, zu Büscheln vereinigten Nadeln ab. Manchmal sind diese von vereinzelt kleinen, orangefarbenen, sechsseitigen, rhombischen oder trapezförmigen Blättchen der roten Form begleitet. In diesem Falle läßt sich immer beobachten, daß deren Zahl und Größe auf Kosten der gelben Form ziemlich rasch zunimmt. Die gelbe Form blieb nur dann in Berührung mit dem Lösungsmittel unverändert, wenn beim Auflösen durch gründliches Aufkochen jede Spur von Impfstoff der roten Form entfernt worden war.

Toluol löst mäßig. Die Lösung ist in der Kälte orange, in der Hitze goldgelb. Es krystallisieren überwiegend Büschel langer gelber Nadeln wie beim Nitrobenzol, daneben kleine, meist vierseitige, seltener sechsseitige orangefarbene Blättchen. Die Verschiedenheit der beiden Formen ist hier am auffallendsten.

Dekahydronaphthalin löst in der Kälte sehr schwer, in der Hitze mäßig. Auch diese Lösung ist bei Siedetemperatur stark aufgeheilt. Es krystallisieren weit überwiegend eigenartige zackig-blättrige Gebilde von gelbroter Farbe, offenbar Verwachsungen einer der roten nahestehenden Mischform. Daneben scheiden sich langsamer leichte, baumartig verzweigte, nadelige Aggregate von bedeutend hellerer Farbe ab.

Pyridin. Reindarstellung der gelben Form: Pyridin löst in der Kälte sehr leicht, in der Hitze spielend zur tiefroten Lösung eines lockeren Pyridin-Additionsproduktes, welches beim Erkalten in stäbchenartigen, an den Enden rechtwinklig abgeschnittenen Krystallen herauskommt. Diese verlieren beim Übergießen mit indifferenten Lösungsmitteln leicht ihr Pyridin und hinterlassen ohne Änderung der Gestalt die reine, gelbe Form des Dijod-isatins in Pseudomorphosen zur Pyridinverbindung.

Zur Darstellung löst man 1 g Dijod-isatin in 7 ccm Pyridin und kocht die Lösung so lange, bis im oberen Teil des Gefäßes etwa haftengebliebene Keime der roten Form

restlos durch Pyridin-Kondensat weggespült sind. Durch starkes Abkühlen erhält man einen Krystallbrei, den man absaugt und auf der Nutsche öfters unter Verrühren mit Benzol wäscht. Die rote Farbe der Krystalle schlägt plötzlich in Hellgelb um, und man hat dann die reine gelbe Form, die im trocknen Zustande unbegrenzt haltbar ist. Äther ist als Dissozierungsmittel ungeeignet. Er bewirkt Aufkommen der roten Form und wandelt schließlich alles in diese um (vergl. Nitrobenzol). Beim trocknen Erhitzen zeigt die gelbe Form von ca. 180° ab eine ganz schwache, bei 190° etwas stärker werdende Farbvertiefung. Während aber die Farbe bis dahin immer noch als gelb zu bezeichnen ist, ändert sie sich bei 200—205° durchgreifend und geht rasch in Orangerot über: Umwandlung der gelben in die rote Form. Beim weiteren Erhitzen erfolgt die schon beschriebene Totalzersetzung der letzteren um 240° (siehe Analyse VII).

Analysen.

Rote Form aus Eisessig: I. 0.1643 g Sbst.: 0.1461 g CO₂, 0.0126 g H₂O. — II. 0.2299 g Sbst.: 0.2702 g AgJ. — III. 0.2202 g Sbst.: 0.2586 g AgJ (übergeführt in 0.1577 g AgCl¹⁸).

Krystallisationen aus Aceton: IV (rote Form). 0.1893 g Sbst.: 0.2235 g AgJ. — V (orangefelbe Mischform). 0.1470 g Sbst.: 0.1724 g AgJ. — VI (gelbes Produkt). 0.1375 g Sbst.: 0.1616 g AgJ.

Gelbe Form aus Pyridin: VII. 0.1575 g Sbst.: 0.1402 g CO₂, 0.0121 g H₂O.

C₈H₃O₂NJ₂. Ber. C 24.07, H 0.76, J 63.64.

Gef. C (I) 24.25, (VII) 24.28, H (I) 0.86, (VII) 0.86,

J (II) 63.53, (III) 63.48, (IV) 63.82, (V) 63.40, (VI) 63.53.

Molekulargewichts-Bestimmungen.

In oranger Lösung (kryoskopisch): 1. Nitrobenzol (K = 70). 0.2056, 0.4783 g Sbst., 34.6, 49.9 g Lösungsmittel, 0.130°, 0.205° Depr. 2. Eisessig (K = 39). 0.1866 g Sbst., 18 g Lösungsmittel, 0.043° Depr.

In gelber Lösung (ebullioskopisch): 3. Dekahydronaphthalin (K = 57.5)¹⁹. 0.3124, 0.5150 g Sbst., 19.2 g Lösungsmittel, 0.235°, 0.410° Depr. 0.3875 g Sbst., 20.5 g Lösungsmittel, 0.270° Depr.

Ber. M. 398. Gef. I. 320, 327, 2. 351, 3. 398, 376, 402.

5.7-Dijodisatin-3-phenylhydrazon: Entsteht beim Erwärmen der Komponenten in alkoholisch-essigsaurer Lösung. Feine gelbe Nadeln; sehr schwer löslich in Alkohol und Aceton, mäßig in Eisessig. Von ca. 200° ab Zersetzung unter Dunkel-färbung.

0.1077 g Sbst.: 0.1349 g CO₂, 0.0186 g H₂O. — 0.1303 g Sbst.: 10.65 ccm N (20.5°, 705 mm).

C₁₄H₉ON₃J₂. Ber. C 34.36, H 1.86, N 8.60. Gef. C 34.16, H 1.93, N 8.83.

5.7-Dijod-isatin-natriumbisulfit (VIIIa).

Dijod-isatin reagiert nicht ohne weiteres mit Bisulfitlösung, offenbar wegen der geringen Löslichkeit des Körpers selbst wie seines Anlagerungsproduktes. Schüttelt man aber die beiden Komponenten mit etwas Äther

¹⁸) Um sicher zu sein, daß bei der Jodierung neben Jod nicht auch Chlor in den Kern eingetreten war, prüften wir das nach III erhaltene Jodsilber auf Reinheit, indem wir es durch Erhitzen im Chlorstrom in Chlorsilber verwandelten. Aus der guten Übereinstimmung der gef. Menge AgCl mit der ber. von 0.1581 g ergibt sich, daß das Jodsilber bzw. das Dijod-isatin chlorfrei war.

¹⁹) Das Präparat war im wesentlichen nach den Angaben von G. Schröter, A. 426, 13 [1922], gereinigt. Die ebullioskopische Konstante haben W. Herz und P. Schuftan, Ph. Ch. 101, 272 [1922], bestimmt. Zur Reinheitskontrolle unseres Lösungsmittels führten auch wir eine Bestimmung derselben mit Hilfe von reinem Anthracen aus, wobei wir den Mittelwert 57.7 fanden.

durch, so verwandelt sich das Isatin schon in wenigen Minuten restlos in die farblose Bisulfitverbindung. Feiner, weißer Niederschlag mikroskopischer Blättchen. Mäßig löslich in reinem Wasser, leicht aussalzbar, gibt beim Kochen mit verd. Mineralsäuren das Isatin zurück.

0.1566 g Sbst.: 0.1109 g CO₂, 0.0136 g H₂O. — 0.2256 g Sbst.: 9.92 ccm n/10-Silberlösung, entspr. 0.1132 g J.

C₈H₅O₂NJ₂, NaHSO₃. Ber. C 19.09, H 0.80, J 50.47. Gef. C 19.31, H 0.97, J 50.18.

5.7-Dijod-isatin-cyanhydrin (VIIIb).

Durch Verreiben von Dijod-isatin mit wasserfreier Blausäure unter Beigabe einiger Körnchen Cyankalium erhält man zunächst ein weißes, sehr lockeres Anlagerungsprodukt²⁰⁾. Dieses geht in das echte Cyanhydrin über, wenn man das Reaktionsgemisch mit konzentrierter Salzsäure verrührt und unter Eiskühlung 12 Stdn. stehen läßt. Man verdünnt dann mit Eis und wäscht das isolierte Produkt mit Wasser. Ausbeute 97% d. Th.

Der Körper wird am besten aus verdünntem Alkohol unter Zuhilfenahme von Blutkohle in kleinen Portionen umgelöst. Farblose, glänzende, linsenförmige Krystalle. Mäßig löslich in Wasser und Äther, leicht in Alkohol, Benzol und Chloroform, spielend in Eisessig. Alle Lösungsmittel außer Wasser und verdünntem Alkohol zersetzen in der Wärme mehr oder weniger unter Rückbildung von Dijod-isatin. Nicht löslich in kalter, verdünnter Soda, wohl aber in Natronlauge zu einer farblosen Natriumverbindung, die sich aus-salzen läßt. In der Wärme entsteht in beiden Fällen dijod-isatinsaures Salz. Starke Salzsäure greift in der Kälte das Cyanhydrin nicht an, heiße spaltet Blausäure ab.

0.1092 g Sbst.: 0.1007 g CO₂, 0.0104 g H₂O. — 0.1551 g Sbst.: 9.51 ccm N (20°, 708 mm).

C₈H₄O₂N₂J₂. Ber. C 25.36, H 0.95, N 6.58. Gef. C 25.15, H 1.06, N 6.55.

Oxydation des Dijod-isatins zur 2-Amino-3.5-dijod-benzoesäure (IV).

0.6 g Dijod-isatin wurden durch Erwärmen mit einer Lösung von 0.2 g Ätznatron in 50 ccm Wasser zu dijod-isatinsaurem Salz gelöst. Nach dem Erkalten wurden unter Umschütteln allmählich 10 ccm 3-proz. Wasserstoff-superoxyd-Lösung zugegeben und die einsetzende Entfärbung der Flüssigkeit durch kurzes Erwärmen vervollständigt. Beim Ansäuern mit Salzsäure fiel aus der erkalteten Lösung Dijod-anthranilsäure als weißer Niederschlag aus. 0.5 g = 85% d. Th. Aus Alkohol farblose Nadeln, die den von H. Wheeler und G. Johns angegebenen Schmelzpunkt 230° zeigten.

5.7-Dijod-dioxindol (VIIIc).

Die Suspension von 1 g Dijod-isatin in 65 ccm Alkohol wird mit 2 ccm einer 25-proz. wäßrigen unterphosphorigen Säure versetzt und 2 Stdn. am Rückflußkühler gekocht. Das Isatin geht dabei in völlig farbloses, kristallinisches Dijod-dioxindol über. Mit Alkohol gewaschen, ist der Körper ohne weiteres analysenrein. Ausbeute 0.85 g = 84.6% d. Th.

Beim Erhitzen von 175° an allmählich zunehmende Bräunung, oberhalb 220° völlige Verkohlung. So gut wie unlöslich in Wasser und Salzsäure, ziemlich schwer in heißem Alkohol, leichter in kaltem Eisessig, leicht in Pyridin. Heißer Eisessig zersetzt teilweise zu Dijod-isatin. Verdünnte Natron-

²⁰⁾ wie beim einfachen Isatin; vergl. L. Kalb, B. 44, 1463 [1911].

lauge gibt in der Kälte eine farblose Lösung; beim Erwärmen wird diese gelb unter Bildung von dijod-isatinsaurem Salz, die bei reichlichem Luftzutritt vollständig wird.

0.1820 g Sbst.: 0.1583 g CO₂, 0.0223 g H₂O. — 0.2393 g Sbst.: 11.90 ccm n/10-Silberlösung entspr. 0.1510 g J.

C₈H₆O₂NJ₂. Ber. C 23.95, H 1.26, J 63.32. Gef. C 23.72, H 1.37, J 63.10.

3-[5.7'-Dijod-indol]-2-thionaphthen-indigo (Dijod-thioindigoscharlach) (IX).

Die Mischung von 20 g Dijod-isatin, 10 g 3-Oxy-thionaphthen-2-carbonsäure²¹⁾, 500 ccm Alkohol und 15 ccm 20-proz. Sodalösung wird unter Rühren 1 Stde. am Rückflußkühler gekocht. Den entstandenen Farbstoff wäscht man zunächst mit Wasser und verdünnter Salzsäure und kocht ihn dann zur Entfernung von etwas nicht umgesetztem Dijod-isatin mit Eisessig aus. Dunkelrotes Pulver. Ausbeute 24 g = 81.1% d. Th. Aus Nitrobenzol (500 ccm lösen ca. 1.5 g) dunkelrote Nadeln. Äußerst schwer- bis unlöslich in den gebräuchlichen Mitteln.

0.1380 g Sbst.: 0.1843 g CO₂, 0.0176 g H₂O.

C₁₆H₈O₂NJ₂S. Ber. C 36.16, H 1.33. Gef. C 36.42, H 1.42.

5.7-Dijod-oxindol-3-aldehyd (X bzw. XI).

22.5 g Dijod-thioindigoscharlach werden in einer Lösung von 9.1 g Natrium in 160 ccm Alkohol zu feiner Verteilung verrührt. Die Suspension wird bald dickflüssig unter Bildung der braunen Natriumverbindung des Farbstoffes. Man erwärmt nun vorsichtig unter fortwährendem Durchrühren bei Luftabschluß²²⁾ durch kurzes Eintauchen des Gefäßes in ein heißes Wasserbad, bis die Mischung wieder dünnflüssig geworden und in eine gleichfalls braun aussehende Suspension kleiner, farbloser Nadelchen der Natriumverbindung des Dijod-oxindol-aldehydes übergegangen ist. Die Reaktion ist in wenigen Minuten vollendet; längeres Erhitzen ist zu vermeiden. Die Natriumverbindung wird nun abgesaugt (Waschen unterbleibt) und der Aldehyd daraus durch Verreiben mit verd. Essigsäure in Freiheit gesetzt. Zur Entfernung violett färbender Verunreinigungen fällt man den Körper aus sehr verd. Natronlauge mit Säure um und erhält ihn so als bräunliches Pulver, Ausbeute 10.6 g = 60.1% d. Theorie.

Für die Analyse wurde der Aldehyd weiterhin aus Eisessig (schwach rosa kugelförmige Aggregate von Nadelchen), dann unter Zuhilfenahme von viel Blutkohle aus Aceton umkrystallisiert, was unter Verlusten schließlich zu blaßgelben Nadelchen führte. Verhalten beim Erhitzen: 180—200° Bräunung, 200—230° Rotfärbung und gelbes Sublimat, 230—265° völlige Zersetzung unter teilweisem Schmelzen. Alkohol und Eisessig lösen sehr leicht, Aceton und Chloroform leicht, Benzol mäßig, Äther sehr schwer, Wasser fast garnicht. Das Natriumsalz, welches übrigens auch mit Sodalösung entsteht, ist in alkalischem Wasser sehr schwer, in reinem Wasser viel leichter löslich.

0.1390 g Sbst.: 0.1346 g CO₂, 0.0178 g H₂O. — 0.2356 g Sbst.: 11.36 ccm n/10-Silberlösung, entspr. 0.1442 J.

C₈H₆O₂NJ₂. Ber. C 26.16, H 1.22, J 61.48. Gef. C 26.41, H 1.43, J 61.20.

²¹⁾ aus der Lösung technischer Thiopindoxylcarbonsäure-Schmelze durch Ansäuern erhalten.

²²⁾ Luftzutritt verursacht Grünfärbung und Nebenreaktionen.

5.7-Dijod-oxindol-3-aldehyd-phenylhydrazon: Entsteht durch kurzes Kochen der Komponenten in Alkohol mit etwas Eisessig. Kleine, gelbe Nadeln vom Schmp. 226° (Zersetzung und Gasentwicklung).

0.1201 g Sbst.: 0.1586 g CO₂, 0.0248 g H₂O.

C₁₆H₁₁ON₂J₂. Ber. C 35.79, H 2.21. Gef. C 36.01, H 2.31.

5.7-Dijod-oxindol-3-aldehyd-anil: Bildet sich leicht beim Erwärmen der Komponenten in Alkohol. Gelbe Nadeln. Zersetzt sich oberhalb 275° nach vorhergehender schwacher Bräunung.

0.0695 g Sbst.: 0.0933 g CO₂, 0.0138 g H₂O. — 0.0547 g Sbst.: 3.05 ccm N (20°, 706.8 mm).

C₁₈H₁₀ON₂J₂. Ber. C 36.89, H 2.07, N 5.74. Gef. C 36.61, H 2.22, N 5.94.

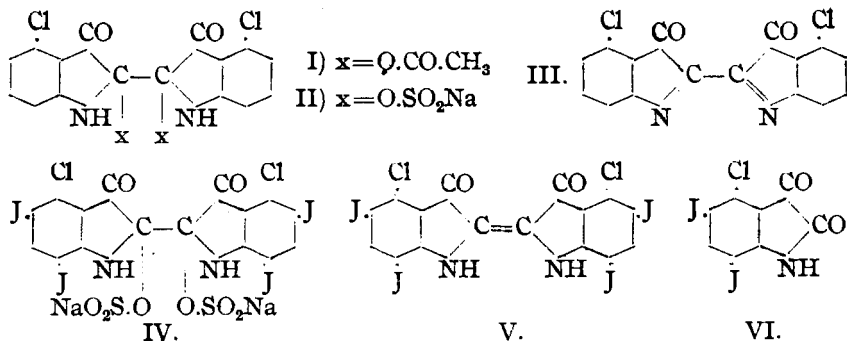
410. L. Kalb und L. Vogel: Untersuchungen in der Indigo-Gruppe, VI: 4.4'-Dichlor-5.7.6'.7'-tetrajod-indigo, 5.6.7.6'.6'.7'-Hexajod-indigo und verwandte Verbindungen.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akad. d. Wissensch. in München.]

(Eingegangen am 18. November 1924.)

Die von Kalb und Berrer¹⁾ festgestellte Jodierbarkeit der Bisulfitverbindung des Dehydroindigos zum 5.7.5'.7'-Tetrajodderivat bleibt in vollem Maße bestehen, wenn die benachbarten, in 4.4' oder 6.6' befindlichen Stellen bereits durch dieselbe oder eine andere Halogenart besetzt sind. Man kann also auf diese Weise zu 6-fach jodierten oder gemischt halogenierten Bisulfitverbindungen und damit auch zu den entsprechenden Indigofarbstoffen und Isatinen gelangen.

Was den ersteren Fall betrifft, so stand uns der grünblaue 4.4'-Dichlor-indigo von C. Schwalbe und H. Jochheim²⁾ als sehr reines technisches Produkt zur Verfügung. Er wurde in der früher für die Gewinnung der halogenfreien Verbindungen beschriebenen Weise³⁾ zum 4.4'-Dichlor-dehydroindigo-*C*-acetat (I) oxydiert und dieses zum 4.4'-Dichlor-dehydroindigo-bisulfit (II) umgesetzt. Nebenbei haben wir zur Charakterisierung dieser durch Beständigkeit und gutes Krystallisationsvermögen ausgezeichneten Dehydroreihe auch deren Grundsubstanz, den Dichlor-dehydroindigo (III) dargestellt.



¹⁾ Siehe voranstehende Mitteilung.

²⁾ B. 41, 3796 [1908].

³⁾ L. Kalb, B. 42, 3642, 3653 [1909].