

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 CO<sub>2</sub>, 0.0248 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>11</sub>ON<sub>2</sub>J<sub>2</sub>. 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 CO<sub>2</sub>, 0.0138 g H<sub>2</sub>O. — 0.0547 g Sbst.: 3.05 ccm N (20°, 706.8 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>J<sub>2</sub>. Ber. C 36.89, H 2.07, N 5.74. Gef. C 36.61, H 2.22, N 5.94.

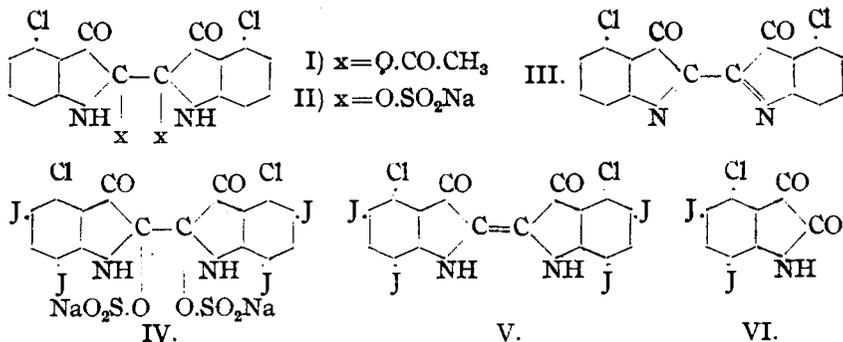
#### 410. L. Kalb und L. Vogel: Untersuchungen in der Indigo-Gruppe, VI: 4.4'-Dichlor-5.7.6'.7'-tetrajod-indigo, 5.6.7.6'.6'.7'-Hexajod-indigo und verwandte Verbindungen.

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

(Eingegangen am 18. November 1924.)

Die von Kalb und Berrer<sup>1)</sup> 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. Jochheim<sup>2)</sup> als sehr reines technisches Produkt zur Verfügung. Er wurde in der früher für die Gewinnung der halogenfreien Verbindungen beschriebenen Weise<sup>3)</sup> 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 Dehydreihe auch deren Grundsubstanz, den Dichlor-dehydroindigo (III) dargestellt.



<sup>1)</sup> Siehe voranstehende Mitteilung.

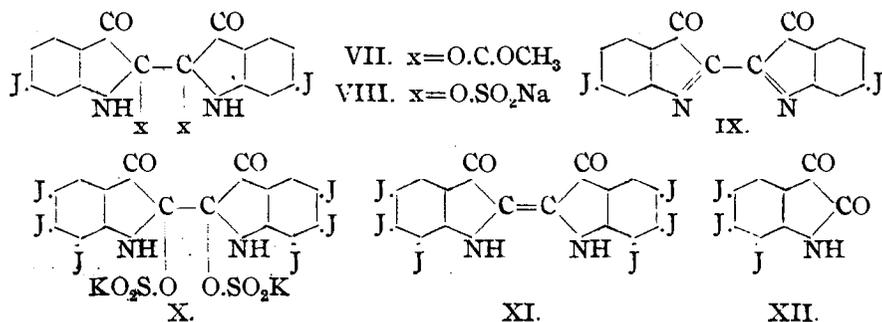
<sup>2)</sup> B. 41, 3796 [1908].

<sup>3)</sup> L. Kalb, B. 42, 3642, 3653 [1909].

Die Jodierung der erwähnten Bisulfitverbindung II mit Chlorjod in wäßriger Lösung führte zum 4.4'-Dichlor-5.7.5'.7'-tetrajod-dehydro-indigo-bisulfit (IV), welches durch Verkochen mit Säure den entsprechenden Dichlor-tetrajod-indigo (V) lieferte. Die Hoffnung, daß das durch Oxydation der Bisulfitverbindung IV erhaltliche 4-Chlor-5.7-dijod-isatin (VI) die in der vorigen Mitteilung beschriebene Isomerie des Dijod-isatins in erhöhtem Maße zeigen würde, hat sich nicht erfüllt.

Als Beispiel eines 6.6'-Dihalogenderivates wählten wir den 6.6'-Dijod-indigo. Diesen Farbstoff haben zuerst F. Sachs und H. Kantorowicz<sup>4)</sup>, später auch E. Grandmougin und P. Seyder<sup>5)</sup> dargestellt. Wir haben zu seiner Gewinnung einen anderen Weg als die genannten Forscher benützt, worauf wir später noch zurückkommen werden.

Der 6.6'-Dijod-indigo wurde in analoger Weise wie oben zunächst wiederum in das entsprechende Dehydro-*C*-acetat (VII), dieses in die Bisulfitverbindung (VIII) verwandelt. Letztere wurde zum 5.6.7.5'.6'.7'-Hexajod-dehydroindigo-bisulfit (X) jodiert, welches durch Säure-Behandlung den entsprechenden Hexajod-indigo (XI) und durch Oxydation das 5.6.7-Trijod-isatin (XII) lieferte:



Im Gegensatz zu den 4.4'-Dichlorprodukten fiel uns bei der Bearbeitung der 6.6'-Dijodderivate ein ausgesprochen herabgemindertes Krystallisationsvermögen und wenig glatter Verlauf der Umsetzungen auf. Nur der Dehydroindigo IX selbst krystallisiert hier gut.

Vergleichende Küpenfärbungen der neuen hochhalogenierten Farbstoffe zeigen, daß die grünblaue Farbe des 4.4'-Dichlor-indigos durch Einführung von 4 Jodatomen keine weitere Vertiefung erfährt. Im Gegenteil, es macht sich im 4.4'-Dichlor-5.7.5'.7'-tetrajod-indigo sogar eine geringe Abschwächung des grünstichigen Tones bemerkbar<sup>6)</sup>.

Eine überraschende Wirkung hatte die Einführung weiterer 4 Jodatome in den violetten 6.6'-Dijod-indigo. Der entstehende vicinale Hexajod-indigo ist grün. Er ist in der Nuance dem stumpfen, etwas bläulichen „Wollgrün S“ (BASF) sehr ähnlich und nähert sich somit unter den bis jetzt bekannten Substitutionsprodukten des Indigos dem reinen Grün am meisten. Man kann also durch reine Kern-Halogenierung wohl über die grünblaue Farbe des 4.4'-Dichlorderivates hinauskommen, jedoch nur durch ungeheure Be-

<sup>4)</sup> B. 39, 2757 [1906].

<sup>5)</sup> B. 47, 2370 [1914].

<sup>6)</sup> Die Farbe des 4.5.7.4'.5'.7'-Hexabrom-indigos ist als sehr grünstichiges, lebhaftes Blau beschrieben (E. Grandmougin, B. 43, 940 [1910]) und dürfte derjenigen unseres Produktes ähnlich sein.

lastung des Moleküls mit dem schwersten Halogen (Hexajod-indigo enthält 74,8% J)<sup>7)</sup>. Die technische Brauchbarkeit geht darüber verloren<sup>8)</sup>. Ein Umstand, der noch der Aufklärung bedarf (was bisher wegen Materialmangels nicht möglich war) ist, daß die Küpenfärbungen mit diesem Farbstoff verschieden, nämlich bald etwas mehr grün, bald etwas mehr blau als Wollgrün S ausfallen.

Die neuen hochjodierten Indigofarbstoffe lassen sich wegen der Schwerlöslichkeit ihrer Hydroverbindungen nur unter Alkoholzusatz gut verküpen. Die Luft-Empfindlichkeit der Küpen ist gering.

An der Reihe der 5.7.5'.7'-Tetrahalogenderivate haben Kalb und Berrer<sup>9)</sup> beobachtet, daß die Licht-Empfindlichkeit des Dehydroindigo-bisulfits durch Brom- und noch mehr durch Jodsubstitution verstärkt, hingegen durch Chlorsubstitution geschwächt wird. Dieses Resultat hat sich durch vorliegende Arbeit bestätigen und ergänzen lassen. Auch das 4.4'-Dichlorderivat (II) ist etwas weniger licht-empfindlich als die unsubstituierte Verbindung. Im 4.4'-Dichlor-5.7.5'.7'-tetrajodderivat (IV) ist die Licht-Empfindlichkeit im Vergleich zum Dichlorderivat zwar erheblich gesteigert, indessen wird diejenige des chlorfreien 5.7.5'.7'-Tetrajodderivates nicht annähernd erreicht. Das Dichlor-tetrajodderivat entspricht etwa dem Tetra-bromderivat. Es wird also die sensibilisierende Wirkung des Jods durch Chlor im gleichen Molekül herabgedrückt.

Die starke Wirkung des Jods zeigt sich auch im 6.6'-Dijod-dehydroindigo-bisulfite, welches in seiner Empfindlichkeit dem Tetra-bromderivat und dem Dichlor-tetrajodderivat nahesteht. Vergleichende Versuche mit dem hochempfindlichen Hexajodderivat liegen nicht vor.

Hr. Privatdozent Dr. A. Passow von der Universitäts-Augenklinik und der Staatl. bakteriologischen Untersuchungsanstalt München hat die bisher dargestellten halogenhaltigen Dehydroindigo-bisulfite (nebst Indigocarmin) in den Kreis seiner Untersuchungen über photodynamische Wirkungen von Farbstoffen auf Bakterien gezogen und in einer gemeinsam mit W. Rimpau<sup>10)</sup> ausgeführten Arbeit festgestellt, daß unter den genannten Verbindungen nur dem 6.6'-Dijod- und dem 5.6.7.5'.6'.7'-Hexajodderivat die besagte Wirkung zukommt, und zwar ersterem im blau-violetten, letzterem im grün-blau-violetten Teil des Spektrums.

#### Zur Gewinnung des 6.6'-Dijod-indigos.

E. Grandmougin und P. Seyder<sup>11)</sup> haben den Farbstoff aus dem 6.6'-Diamino-indigo über die Tetrazoverbindung hergestellt, erhielten aber wegen der großen Zersetzlichkeit der letzteren schlechte Ausbeuten. Dieser Weg kam daher für uns nicht in Frage. F. Sachs und H. Kantorowicz<sup>11)</sup> wandten die Methode von A. v. Baeyer und v. Drewsen auf den ziemlich

<sup>7)</sup> Der analoge 5.6.7.5'.6'.7'-Hexabrom-indigo ist als blau beschrieben (Gesellschaft für Chemische Industrie, D. R. P. 195291, Frdl. 9, 527; L. C. Janse, R. 40, 285; C. 1921, III 1013).

<sup>8)</sup> Auch durch Änderungen im Pyrrol-Kern (Alkylierung oder Arylierung der Imidogruppe) tritt bekanntlich Farbvertiefung des Indigo-Blaus zu Blaugrün ein, führt aber ebenso zu keinen technisch brauchbaren Produkten.

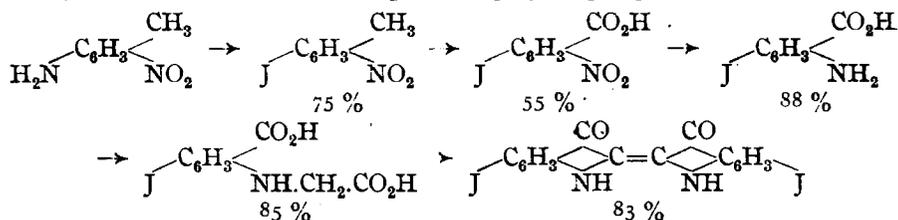
<sup>9)</sup> Voranstehende Mitteilung.

<sup>10)</sup> A. Passow und W. Rimpau, Münchener med. Wochenschr. 23, 733 [1924].

<sup>11)</sup> loc. cit.

schwer zugänglichen 2-Nitro-4-jod-benzaldehyd an. Wir hatten zunächst dieselbe Absicht, jedoch nur unter der Voraussetzung, daß es gelingen sollte, diesen Aldehyd in einfacherer Weise zu gewinnen. In diesem Sinne suchten wir bekannte Verfahren der Oxydation der Methylgruppe zur Aldehydgruppe auf das aus dem technischen 2-Nitro-4-amino-toluol sehr gut zugängliche 2-Nitro-4-jod-toluol anzuwenden. Dabei hatten wir zwar keinen Erfolg, aber eines dieser Verfahren, nämlich die Oxydation mit Chromsäure in Eisessig-Essigsäureanhydrid-Schwefelsäure bei niedriger Temperatur nach dem D. R. P. 121 788 der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co.<sup>12)</sup> lieferte uns statt des erwarteten Aldehyds die 2-Nitro-4-jod-benzoesäure<sup>13)</sup> direkt in sehr reinem Zustande, und durch einige Abänderungen ließ sich die Methode auf die Gewinnung dieser Säure umstellen.

Hierdurch waren günstige Bedingungen für das Phenylglycin-carbonsäure-Verfahren gegeben, welches auch P. Friedländer<sup>14)</sup> zur Darstellung des analogen 6.6'-Dibrom-indigos (Purpur) angewandt hatte. Von dem Friedländerschen Wege wichen wir im übrigen insofern etwas ab, als wir die Oxydation der Methylgruppe vor der Reduktion der Nitrogruppe vornahmen und dadurch zwei Reaktionsstufen (Acetylierung und Entacetylierung) ersparen konnten. Der ganze Weg wird durch folgende Formeln dargestellt, denen gleichzeitig die Ausbeute-Zahlen (in % d. Th. auf den jeweils voranstehenden Körper bezogen) beigefügt sind:



Es lieferten also 100 g 1-Nitro-4-amino-toluol: 43.3 g 6.6'-Dijod-indigo = 25.65% d. Th. (168.9 g) und bei der Weiterverarbeitung 25.5 g Hexajod-indigo = 7.6% d. Th. (334.3 g).

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft möchten wir für die bereitwillige Unterstützung dieser Arbeit, ferner auch der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik für die freundliche Überlassung von Präparaten unseren besten Dank aussprechen.

### Beschreibung der Versuche.

#### 4.4'-Dichlor-dehydroindigo-C-acetat (I).

200 g 4.4'-Dichlor-indigo werden nach L. Kalb<sup>15)</sup> in 2500 ccm Eisessig suspendiert und mit 80 g Kaliumpermanganat zum Dehydro-acetat oxydiert. Ausbeute 215 g = 79.3% d. Th. Der Körper ist (durch Dichlorindigo-Spuren) grün gefärbt, krystallisiert in feinen Nadelchen und ist schwer löslich

<sup>12)</sup> Frdl. 6, 123 [1899]. — Ferner J. Thiele und E. Winter, A. 311, 353 [1900].

<sup>13)</sup> Diese Säure ist auf anderem Wege schon von H. L. Wheeler und C. O. Johns, Am. 44, 449 [1910]; C. 1911, I 136, dargestellt und auch zur Aminosäure reduziert worden.

<sup>14)</sup> B. 42, 765 [1909]; ferner P. Friedländer, S. Bruckner und G. Deutsch, A. 388, 34 [1912].

<sup>15)</sup> B. 42, 3651 bzw. 3649 [1909].

in Benzol und Chloroform. Konz. Schwefelsäure löst blau, nach längerem Stehen grünblau. Das Produkt war direkt analysenrein.

0.3022 g Sbst.: 0.5888 g CO<sub>2</sub>, 0.0896 g H<sub>2</sub>O. — 0.2358 g Sbst.: 0.4603 g CO<sub>2</sub>, 0.0684 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 53.45, H 3.12. Gef. C 53.15, 53.25, H 3.32, 3.25.

#### 4.4'-Dichlor-dehydroindigo (III).

Dichlor-dehydroindigo-*C*-acetat wird in früher beschriebener Weise<sup>15)</sup> mit einer Mischung von Benzol und Pyridin erwärmt und schließlich kurz gekocht. 4.4'-Dichlor-dehydroindigo krystallisiert in langen, braunen Spießen. Er löst sich schwer in Benzol und Chloroform, leicht in heißem Nitrobenzol, woraus er sich umkrystallisieren läßt. Die Reaktionen gleichen denen der weniger beständigen, halogenfreien Verbindung. Schwefelsäure löst blau. Ausbeute 99.5% d. Th.

0.1604 g Sbst.: 0.3426 g CO<sub>2</sub>, 0.0271 g H<sub>2</sub>O. — 0.2189 g Sbst.: 0.4674 g CO<sub>2</sub>, 0.0409 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 58.36, H 1.82. Gef. C 58.27, 58.25, H 1.89, 2.09.

#### 4.4'-Dichlor-dehydroindigo-natriumbisulfit (II).

100 g Dichlor-dehydroindigo-*C*-acetat werden in einer Lösung von 135 g kryst. Natriumsulfit in 1300 ccm Wasser verteilt. Die Mischung wird mit 430 ccm Alkohol versetzt und unter Umschütteln gekocht. Die entstehende, fast klare gelbe Lösung wird unter Zusatz von Tierkohle filtriert und unter vermindertem Druck bei 60—65° Badtemperatur bis zur Bildung eines Krystallbreies eingengt. Ausbeute 110 g = 92.0% d. Th. Gelbe, in Wasser sehr leicht lösliche Würfel. Sehr beständig und wenig licht-empfindlich im Vergleich zu den früher beschriebenen Analogien. Aus Wasser umkrystallisiert und an der Luft zur Konstanz getrocknet, enthielt die Verbindung 2 Mol. Krystallwasser.

0.2777 g Sbst.: 0.3403 g CO<sub>2</sub>, 0.0517 g H<sub>2</sub>O. — 0.2343 g Sbst.: 0.0549 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, C<sub>16</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 2 NaHSO<sub>3</sub> + 2 H<sub>2</sub>O. Ber. C 33.52, H 2.11, Na 8.10.

Gef. „ 33.43, „ 2.08, „ 8.21.

Das Kaliumsalz wird aus der wäßrigen Lösung des Natriumsalzes durch Chlorkalium ausgesalzen. Es ist in kaltem Wasser viel schwerer löslich als das Natriumsalz, löst sich aber leicht in warmem Wasser und krystallisiert daraus in spitzwinkligen Rhomben mit ebenfalls 2 Mol. Krystallwasser.

0.2246 g Sbst.: 0.2633 g CO<sub>2</sub>, 0.0399 g H<sub>2</sub>O. — 0.2110 g Sbst.: 0.0616 g K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, C<sub>16</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 2 KHSO<sub>4</sub> + 2 H<sub>2</sub>O. Ber. C 31.73, H 1.98, K 12.93.

Gef. „ 31.98, „ 1.98, „ 13.10.

#### 4.4'-Dichlor-5.7.5'.7'-tetrajod-dehydroindigo-natriumbisulfit (IV).

5 g Dichlor-dehydroindigo-natriumbisulfit werden in 150 ccm Wasser gelöst und mit 12 g Chlorjod in der für die Darstellung des Tetrajod-dehydroindigo-bisulfits (siehe die voranstehende Mitteilung) angegebenen Weise jodiert. Der größte Teil des Jodierungsproduktes fällt auch im vorliegenden Falle schon während des Neutralisierens als gelbes Krystallpulver aus. Mit Wasser chlorfrei gewaschen, war es direkt analysenrein. Ausbeute, zusammen mit dem aus der Mutterlage ausgesalzene Rest, 7.5 g = 73.7% d. Th. Die jodierte Bisulfitverbindung ist bedeutend licht-empfindlicher als das Ausgangsmaterial, ist aber wie dieses relativ beständig gegen Erwärmen in wäßriger Lösung und kann aus warmem Wasser umkrystallisiert werden (langgestreckte Prismen neben langen Nadeln). Das analysierte (direkt ausgefallene) Produkt enthielt 7 Mol. Krystallwasser.

0.2362 g Sbst.: 0.1408 g CO<sub>2</sub>, 0.341 g H<sub>2</sub>O. — 0.2106 g Sbst.: 0.1288 g CO<sub>2</sub>, 0.0319 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>J<sub>4</sub>, 2 NaHSO<sub>3</sub> + 7 H<sub>2</sub>O. Ber. C 16.46, H 1.55. Gef. C 16.26, 16.68, H 1.62, 1.70.

<sup>15)</sup> siehe S. 2120.

Krystallwasser-Bestimmung. 0.5000 g Sbst. (luftkonstant) verloren bei 95—100° im Trockenschrank (Konstanz nach einigen Stunden): 0.0548 g H<sub>2</sub>O. — Ber. H<sub>2</sub>O 10.81. Gef. H<sub>2</sub>O 10.96.

#### 4.4'-Dichlor-5.7.5'.7'-tetrajod-indigo (V).

Die wie oben durch Jodierung von 4.4'-Dichlor-dehydroindigo-bisulfit erhältliche Lösung von Dichlor-tetrajod-dehydroindigo-bisulfit wird nach Abfiltrieren vom Jodschlamm und Behandeln mit schwefliger Säure mit Salzsäure versetzt und bis zur vollständigen Zersetzung der Bisulfitverbindung gekocht. Hierbei scheidet sich der Indigofarbstoff in dicken, grünlich-blauen Flocken ab. Er wird mit sehr verdünnter Natronlauge (zur Reinigung von etwa beigemengtem Isatin), dann mit salzsäurehaltigem und reinem Wasser ausgekocht. Ausbeute 11.4 g aus 10 g Dichlorderivat = 78.2% d. Th.

Dichlor-tetrajod-indigo ist grünstichig-blau und dem 4.4'-Dichlor-indigo in der Farbe ähnlich. Er ist sehr schwer löslich in Nitrobenzol und Chinolin und krystallisiert daraus in feinen Nadelchen. Konz. Schwefelsäure löst ihn mit grüner Farbe. Bei der Verküpfung des Farbstoffes scheidet sich leicht das schwer lösliche, gelbbraune Natriumsalz der Hydroverbindung als krystallinischer Niederschlag ab, der auf Zusatz von Alkohol sofort in Lösung geht.

0.1965 g Sbst.: 0.1641 g CO<sub>2</sub>, 0.0875 g H<sub>2</sub>O. — 0.3152 g Sbst.: 0.1021 g AgCl, 0.3560 g AgJ.  
C<sub>16</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>J<sub>4</sub>. Ber. C 23.00, H 0.48, Cl 8.49, J 60.80. Gef. C 22.78, H 0.50, Cl 8.01, J 61.05.

#### 4-Chlor-5.7-dijod-isatin (VI).

5 g 4.4'-Dichlor-dehydroindigo-bisulfit werden in 150 ccm Wasser gelöst und mit 12 g Chlorjod wie üblich zum Dichlor-tetrajodderivat jodiert. Das Reaktionsgemisch filtriert man lediglich vom Jodschlamm ab (die Behandlung mit schwefliger Säure unterbleibt) und versetzt es mit 200 ccm 5-proz. Kaliumbichromat-Lösung und dem gleichen Volum 20-proz. Schwefelsäure. Das entstehende Isatin scheidet sich allmählich als brauner, mit Jod und Indigofarbstoff verunreinigter Niederschlag ab. Die Reaktion kann durch sehr gelindes Erwärmen unterstützt werden und vervollständigt sich dann bei mehrstündigem Stehen in der Kälte. Die Aufarbeitung geschieht wie beim 5.7-Dijod-isatin (siehe voranstehende Mitteilung). Ausbeute 2.8 g = 37% d. Th. Aus Benzol oder Toluol Büschel von roten Nadeln, deren Zersetzungspunkt bei 222—225° liegt. Das Natriumsalz der Chlor-dijod-isatinsäure krystallisiert in hellgelben Blättchen.

0.2057 g Sbst.: 0.1664 g CO<sub>2</sub>, 0.0072 g H<sub>2</sub>O. — 0.1936 g Sbst.: 0.1557 g CO<sub>2</sub>, 0.0063 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>8</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>NClJ<sub>2</sub>. Ber. C 22.16, H 0.47. Gef. C 22.08, 21.94, H 0.39, 0.36.

#### Verbesserung in der Darstellung des 6.6'-Dijod-indigos.

Als Ausgangsmaterial diente das technisch zugängliche *o*-Nitro-*p*-toluidin. Seine Überführung in das 2-Nitro-4-jod-toluol vom Schmp. 60.5 bis 61<sup>016</sup>) mittels der Diazoreaktion ergab eine Ausbeute von 75% d. Th. Die Reinigung erfolgt am besten durch Vakuum-Destillation im Schwertkolben (Sdp. 147—149° bei 12 mm) und darauffolgendes Umkrystallisieren

<sup>16</sup>) F. Beilstein und A. Kuhlberg, A. 158, 338, 344 [1871]. Der Schmelzpunkt ist dort mit demjenigen des 3-Nitro-4-jod-toluols verwechselt.

aus Alkohol unter Zusatz von etwas wäßriger schwefliger Säure zur Zerstörung von anhaftendem Jod.

*o*-Nitro-*p*-jod-benzoesäure<sup>17)</sup>.

50 g *o*-Nitro-*p*-jod-toluol werden in fein gepulvertem Zustande unter Rühren in der Mischung von 500 ccm Eisessig und 500 ccm Essigsäureanhydrid gelöst, was längere Zeit erfordert. Zu dieser Lösung werden allmählich 200 ccm konz. Schwefelsäure zugefügt und darauf im Verlaufe von 2—3 Stdn. in kleinen Portionen 180 g Chromsäure. Schließlich wird noch 5—6 Stdn. weiter gerührt. Die Temperatur muß durchweg auf 5—15° gehalten werden. Nach weiterem ca. 12-stdg. Stehen wird der entstandene dicke, grüne Brei auf Eis gegossen. Man erhält zunächst eine klare Lösung, aus der im Verlaufe von mehreren Stunden der größte Teil der *o*-Nitro-*p*-jod-benzoesäure in schönen, weißen Blättchen auskristallisierte. Zusatz von Natriumchlorid vermehrt die Ausscheidung (25 g). Dieses Produkt ist direkt rein und zeigt den Schmp. 192—193°. Eine kleinere Menge läßt sich noch aus der Mutterlauge durch Ausäthern im Flüssigkeits-Extraktionsapparat gewinnen. Sie wird dabei gleichzeitig mit der gesamten Essigsäure extrahiert. Das erhaltene Essigsäure-Äther-Gemisch wird von wäßriger Essigsäure, die sich neben ihm im Siedegefaß als untere (wertlose) Schicht abscheidet, getrennt und abgedampft. Es hinterbleibt durch Chromverbindungen grünlich gefärbte Nitro-jod-benzoesäure, die man durch Lösen in verdünnter Soda und Wiederausfällen aus der filtrierten Lösung mit Säure reinigt. Gesamtausbeute 30.5 g = 54.8% d. Th.

Die Reduktion der *o*-Nitro-*p*-jod-benzoesäure zur *o*-Amino-*p*-jod-benzoesäure geschah nach H. L. Wheeler und C. O. Johns (l. c.) mit Ferrosulfat und Ammoniak. Mehrmaliges Auskochen des Eisenschlammes mit soda-haltigem Wasser ist zur Vermeidung von Verlusten notwendig. Ausbeute 88% d. Th.

*p*-Jod-phenylglycin-*o*-carbonsäure.

Es wurde im allgemeinen nach dem Verfahren der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik<sup>18)</sup> gearbeitet. 23.6 g *o*-Amino-*p*-jod-benzoesäure wurden mit 10 ccm Wasser und 25 ccm 15-proz. Natronlauge zu neutralem Salz gelöst. Hierzu wurde eine Lösung von 18.9 g Chlor-essigsäure in 44 ccm 15-proz. Natronlauge<sup>19)</sup> gegeben und das Gemisch 24 Stdn. bei 40—43° gehalten. Das sich ausscheidende saure jod-phenylglycin-carbonsaure Salz wurde abgesaugt und das Filtrat erneut mit chlor-essigsäurem Natrium behandelt, wodurch eine weitere Menge des Kondensationsproduktes entstand. Beide Portionen wurden aus ihrer mit Tierkohle behandelten Lösung in Soda mit überschüssiger verd. Schwefelsäure heiß ausgefällt und abgesaugt. Das Glycin-Derivat wird auf diese Weise von beigemengter *o*-Amino-*p*-jod-benzoesäure, die in heißer, verd. Schwefelsäure leicht löslich ist, gereinigt. Die im Filtrat gelöste Aminosäure läßt sich durch Abstumpfen der Schwefelsäure wiedergewinnen. Gesamtausbeute an Glycin-Derivat 27.9 g = 85.3% d. Th. Sie ist schwer löslich in Wasser, leicht in Alkohol und Äther, sehr leicht in

<sup>17)</sup> H. L. Wheeler und C. O. Johns, loc. cit.

<sup>18)</sup> D. R. P. 127 178; Fädl. 6, 538.

<sup>19)</sup> Es erwies sich als vorteilhaft, die doppelte der theoretisch nötigen Menge an chlor-essigsäurem Natrium anzuwenden.

Aceton. Aus verd. Alkohol krystallisieren lange, gelblichweiße Nadeln. Zersetzungspunkt unscharf bei 253–255°.

0.2910 g Sbst.: 0.2120 g AgJ. — 0.2025-g Sbst.: 0.2496 g CO<sub>2</sub>, 0.0503 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>O<sub>4</sub>NJ. Ber. C 33.66, H 2.51, J 39.54. Gef. C 33.63, H 2.78, J 39.38.

#### 6.6'-Dijod-indigo.

30 g *p*-Jod-phenylglycin-*o*-carbonsäure wurden mit der gleichen Gewichtsmenge wasserfreiem Natriumacetat in 600 ccm Essigsäure-anhydrid ca. 1 Stde. gekocht. Dann wurde das Anhydrid im Vakuum abgedampft und der Rückstand mit Wasser behandelt, wodurch sich zunächst öliges, bald erstarrendes 6-Jod-1.3-diacetyl-indoxyl ausschied. Dieses wurde mit verd. Natronlauge verseift und gleichzeitig durch einen Luftstrom zum Farbstoff oxydiert. Ausbeute 20 g = 83.3% d. Th. In diesem Zustande war der Farbstoff noch unrein, die Analyse ergab einen Mindergehalt an Jod von 2.7%. Durch Umküpen mit Hydrosulfit und verd. Natronlauge unter Alkoholzusatz wurde er analysenrein.

0.2909 g Sbst.: 0.2630 g AgJ. — 0.2090 g Sbst.: 0.2846 g CO<sub>2</sub>, 0.0320 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>18</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>J<sub>2</sub>. Ber. C 37.37, H 1.57, J 49.39. Gef. C 37.15, H 1.71, J 48.87.

Zur Ergänzung früherer Angaben<sup>20)</sup> sei erwähnt, daß der 6.6'-Dijod-indigo aus Chinolin und Diphenylamin in kleinen Nadelchen, aus Phthalsäure-ester in sechsseitigen, blauen Blättchen (sehr dünne Blättchen sind in Äther Durchsicht rot) krystallisiert. Die Lösung in Phthalsäure-ester ist in der Hitze rot, in der Kälte blau.

#### 6.6'-Dijod-dehydroindigo-*C*-acetat (VII).

30 g 6.6'-Dijod-indigo werden in 300 ccm Eisessig zunächst durch Schütteln auf der Maschine mit Glasperlen zu feinsten Suspension verteilt und dann in kleinen Portionen mit 6 g Kaliumpermanganat versetzt. Im übrigen wird nach der früher gegebenen Vorschrift verfahren<sup>21)</sup>. Ausbeute 29.5 g = 79.9% d. Th. Blaßgraues, in Benzol und Chloroform schwer lösliches Pulver. Konz. Schwefelsäure löst blauviolett.

0.1772 g Sbst.: 0.2458 g CO<sub>2</sub>, 0.0350 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>J<sub>2</sub>. Ber. C 39.99, H 2.23. Gef. C 37.84, H 2.21.

#### 6.6'-Dijod-dehydroindigo (IX).

0.25 g Dijod-dehydroindigo-*C*-acetat werden unter Verwendung gut getrockneter Materialien in 3 ccm Benzol suspendiert und unter zeitweisem gelinden Aufsieden im Verlaufe 1/4 Stde. mit 2 ccm Pyridin versetzt. Das Acetat verschwindet, und es scheiden sich lange, rotbraune Spieße des Dehydroindigos aus. Unlöslich in Äther, schwer in Toluol, mäßig in Chloroform. Konz. Schwefelsäure gibt eine blaue Lösung.

0.1139 g Sbst.: 0.1559 g CO<sub>2</sub>, 0.0106 g H<sub>2</sub>O.  
C<sub>18</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>J<sub>2</sub>. Ber. C 37.52, H 1.18. Gef. C 37.34, H 1.04.

#### 6.6'-Dijod-dehydroindigo-natriumbisulfit (VIII).

5 g Dijod-dehydroindigo-acetat werden in einer Lösung von 10 g kryst. Natriumsulfit in 100 ccm Wasser und 40 ccm Alkohol verteilt und unter Umschütteln gekocht. Die Umsetzung geht schwer vor sich; z. T. bildet sich Dijod-indigo zurück. Man filtriert und dampft unter vermindertem Druck zum Krystallbrei ein. Ausbeute 3.6 g = 60.2% d. Th. Die Verbindung ist ziemlich leicht löslich in Wasser; sie ist wesentlich licht-

<sup>20)</sup> E. Grandmougin und P. Seyder, loc. cit.

<sup>21)</sup> vergl. Fußnote 15.

empfindlicher als das 4.4'-Dichlorderivat. Das Krystallisationsvermögen ist gering, nur beim sehr langsamen Erkaltenlassen der warmen Lösung erhält man Prismen, die 2 Mol. Krystallwasser enthalten.

0.2321 g Sbst.: 0.1426 g AgJ. — 0.1864 g Sbst.: 0.1720 g CO<sub>2</sub>, 0.0218 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>16</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>J<sub>2</sub>, 2 NaHSO<sub>3</sub> + 2 H<sub>2</sub>O. Ber. C 25.41, H 1.07, J 33.57.  
Gef. „ 25.17, „ 1.31, „ 33.21.

#### 5.6.7.5'.6'.7'-Hexajod-dehydroindigo-kaliumbisulfit (X).

2 g Dijod-dehydroindigo-bisulfit werden in 250 ccm Wasser gelöst und mit 4 g Chlorjod behandelt. Man läßt 1 Tag im Dunkeln stehen, filtriert dann vom Jodschlamm, reduziert entstandene Jodsäure mit Kaliumsulfit und neutralisiert vollends mit Kaliumcarbonat. Hierbei fällt die Hauptmenge der hexajodierten Bisulfitverbindung als gelber, flockiger Niederschlag aus. Das Filtrat davon wird mit Chlorkalium ausgesalzen. Die Verbindung ist in Wasser ziemlich schwer löslich, im Gegensatz zum sehr leicht löslichen Natriumsalz. Aus warmem Wasser krystallisiert das Kaliumsalz in feinen Nadelchen ohne Krystallwasser.

0.1192 g Sbst.: 5.69 ccm n<sub>10</sub>-Silberlösung.

C<sub>16</sub>H<sub>2</sub>O<sub>4</sub>N<sub>2</sub>J<sub>6</sub>, 2 KHSO<sub>3</sub>. Ber. J 60.63. Gef. J 60.57.

#### 5.6.7.5'.6'.7'-Hexajod-indigo (XI).

Das in vorher beschriebener Weise erhaltene Jodierungsgemisch wird nach Filtrieren vom Jodschlamm mit schwefliger Säure reduziert, mit Salzsäure versetzt und bis zur Zersetzung der hexajodierten Bisulfitverbindung gekocht. Der Indigofarbstoff scheidet sich hierbei in dunkelgrünen Flocken aus. Ausbeute 1.7 g = 61.7% d. Th. Er wurde durch Umküpen gereinigt. Die Verkopfung erfolgt auch hier unter Alkoholzusatz. In reinem Wasser ist das Natriumsalz der Hydroverbindung schwer löslich (rotbraune Nadelchen). Die Oxydation der Küpe an der Luft erfolgt bei diesem Farbstoff auffallend träge. Der gereinigte Hexajod-indigo ist ein stumpf blaugrünes Pulver. Er ist nicht löslich in Aceton und Eisessig, sehr wenig in Pyridin mit smaragdgrüner, in Cyclohexanon mit grünblauer, in *o*-Dichlorbenzol, Phthalsäureester und Guajacol mit blauer Farbe. Konz. Schwefelsäure löst dunkelgrün. Verhalten beim Färben siehe theoretischen Teil.

Zur ersten Analyse diente umgeküpter, zur zweiten aus isolierter Bisulfitverbindung durch Zersetzung mit Säure gewonnener Farbstoff.

0.2938 g Sbst.: 0.4045 g AgJ. — 0.1382 g Sbst.: 8.1 ccm n<sub>10</sub>-Silberlösung.

C<sub>16</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>J<sub>6</sub>. Ber. J 74.83. Gef. J 74.42, 74.38.

#### 5.6.7-Trijod-isatin (XII).

Das in oben beschriebener Weise erhaltene Jodierungsgemisch wird nach Filtrieren von Jodschlamm mit einer Lösung von 200 ccm 5-proz. Kaliumbichromat-Lösung und 100 ccm 20-proz. Schwefelsäure versetzt und 1 Tag stehen gelassen. Die entstandene Ausscheidung behandelt man zur Befreiung von Jod mit schwefliger Säure, löst den Rückstand in heißer verd. Natronlauge unter den beim Dijod-isatin angegebenen Vorsichtsmaßregeln, filtriert die Lösung und kühlt dann rasch ab. Hierbei krystallisiert trijod-isatinsaures Natrium in gelben, flachen Nadelchen. Sie werden isoliert, in heißem Wasser gelöst und mit verd. Salzsäure zersetzt, wodurch man das Isatin als dunkelroten Niederschlag erhält. Es ist sehr schwer löslich in Alkohol, schwer in Aceton und Eisessig, leichter in Nitrobenzol. Aus letzterem braune Rhomben, aus Aceton sechseitige Blättchen.

0.0615 g Sbst.: 3.50 ccm n<sub>10</sub>-Silberlösung. — C<sub>9</sub>H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>NJ<sub>3</sub>. Ber. J 72.55. Gef. J 72.22.