

säure und Äpfelsäure andererseits ist schon hingewiesen worden<sup>12)</sup> (leichte Aufnahme resp. Abgabe von 1 Mol. Wasser), und so kann an der Konstitution des Dilactams sowie des Hydrindins wohl kein Zweifel mehr geäußert werden.

Als Zwischenprodukt der Bildung des „Hydrindins“ aus „Indin“ wurde von Laurent eine dunkle Anlagerungsverbindung von Kali an Indin beschrieben (von Erdmann und Laurent „indinsaures Kalium“ genannt), deren Entstehung ich ebenfalls schon früher beobachtet habe<sup>12)</sup>. Es handelt sich hier wohl zweifellos um eine lockere Komplexverbindung, die den von K. Kunz am Indigblau und Thioindigo beobachteten<sup>13)</sup> analog ist.

#### Sulfesatyd.

Bildung und Eigenschaften dieser Verbindung sind von Laurent bereits eingehend beschrieben; ich fand seine Angaben durch meine eigenen Untersuchungen bestätigt.

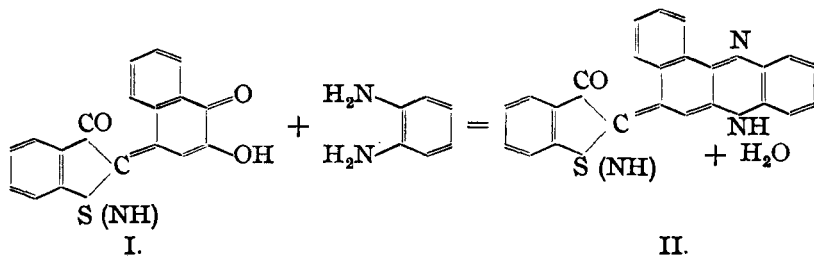
### 160. Ludwig Sander: Über indigoide Farbstoffe.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Universität Lausanne.]

(Eingegangen am 17. März 1925.)

In der Erforschung des wichtigen Gebiets der naphthalin-indigoide und naphthalin-indolignoiden Farbstoffe ist man noch nicht im entferntesten bis an die Grenze wissenschaftlicher und technischer Auswertungsmöglichkeiten gelangt. Es schien daher von Interesse, das darüber vorhandene Material nach verschiedenen Richtungen hin zu vermehren.

Im Verlauf der unten beschriebenen Versuche konnten die ersten und einfachsten Vertreter einer interessanten neuen Klasse von Farbstoffen durch Umsatz von 2-[Thionaphthen]-1) resp. 2-[Indol]-1'-[3-oxy-naphthalin]-indolignon<sup>2)</sup> mit *o*-Phenylendiamin erhalten werden:



Sie können sowohl als Azine wie als Indigoide aufgefaßt werden und bilden somit die verbindende Brücke zwischen diesen beiden Farbstoffklassen.

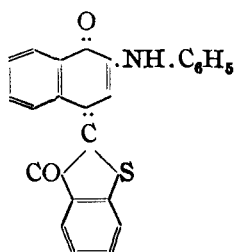
Die beiden erhaltenen Verbindungen sind, wie erwartet, basischer Natur und bilden recht beständige Salze mit Mineralsäuren, die tiefer farbig sind als die Farbstoffbasen. Auffallend ist ihre orangegelbe, also sehr helle Farbe; denn die als Ausgangsprodukte verwendeten Farbstoffe sind violett, und andere indigoide Farbstoffe, die sich von den Ausgangsprodukten durch

<sup>12)</sup> Dissertat. Ludwig Sander, Techn. Hochschule Darmstadt, Dezember 1923.

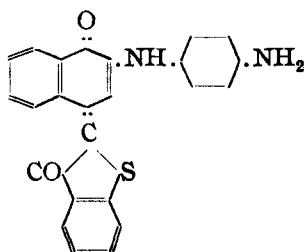
<sup>13)</sup> B. 56, 2027 [1923].

1) F. Sachs und L. Öholm, B. 47, 955 [1914].      2) M. 30, 274 [1909].

Ersatz der Hydroxylgruppe durch einen basischen Rest (z. B. den Anilino-Rest) ableiten, zeigen wie III und IV sogar blaue bis blaugrüne Farbe. Verbindungen vom Typus II demonstrieren also besonders sinnfällige die seit



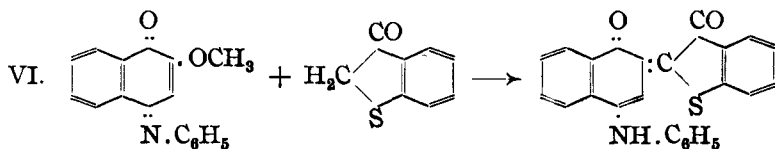
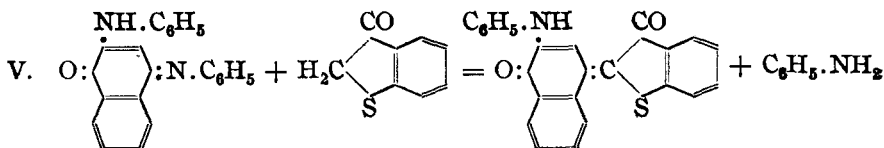
III.



IV.

langem bekannte Erscheinung, daß Stickstoffatome, sobald sie zur Ringbildung verwendet werden, sehr häufig stark farbaufhellend wirken. Hierzu kommt noch, daß in diesen Farbstoffen die stark chromophore C:O-Gruppe durch die schwach chromophore C:N-Gruppe ersetzt ist.

Farbstoffe vom Typus III erhält man dagegen u. a. durch Einwirkung von Naphthochinon-anilen auf Oxy-thionaphthen. Über die ersten Vertreter dieser Gruppe von Naphthalin-indigoiden und Naphthalin-indolignoiden mit basischen Resten ist vor kurzem berichtet worden<sup>3)</sup>. Ihre Darstellung aus Naphthochinon-anilen stieß bisher auf Schwierigkeiten, weil eine bequeme Methode zur Synthese derartiger Anile nicht vorhanden war. Die von B. Euler beschriebene<sup>4)</sup> Bildungsweise solcher Verbindungen aus  $\alpha$ -Naphthol und Nitroso-benzol erwies sich in der angegebenen Form als ungeeignet zur Darstellung dieser und anderer Anile, weil die als Kondensationsmittel verwendete Natronlauge eine so stark destruktive Wirkung ausübt, daß die Reaktion undurchsichtig und zu wenig einheitlich verläuft. Erst als ich an die Stelle der Natronlauge Ammoniak als Kondensationsmittel setzte, verlief sie glatt nur nach der gewünschten Richtung und führte nunmehr bequem zur Darstellung einer Reihe von neuen Anilen aus  $\alpha$ -Naphthol-Derivaten und Nitroso-benzol. Sogar Aminonaphthole, die in Form der freien Basen mit Nitroso-benzol natürlich Azofarbstoffe geben, konnten als *N*-Acetyl-derivate glatt in Chinonanile übergeführt werden.



<sup>3)</sup> K. Fries und H. Ehlers, B. 56, 1308 [1923]. — P. Friedländer und I. Sander B. 57, 639 [1924].

<sup>4)</sup> B. 39, 1035 [1906].

Der Umsatz derartiger Naphthochinon-anile mit Oxy-thionaphthen kann in zwei Richtungen verlaufen: Entweder wird, wie beim Umsatz von Isatin-anil mit Oxy-thionaphthen, der Anil-Rest unter Abspaltung von Anilin durch den Oxy-thionaphthen-Rest ersetzt (V), oder der Oxy-thionaphthen-Rest ersetzt die zum Carbonyl-Sauerstoff in *o*-Stellung befindliche Atomgruppe, während der Anil-Rest zum Anilino-Rest reduziert wird und als solcher dem Farbstoffmolekül erhalten bleibt (VI).

So wurde schon früher gefunden, daß 2-Chlor-<sup>6)</sup> und 2-Methoxy-1,4-naphthochinon-monoanil-(4)<sup>6)</sup> mit Oxy-thionaphthen unter Abspaltung des  $\beta$ -Substituenten reagieren (VI), während im 2-Anilino-1,4-naphthochinon-monoanil-(4)<sup>6)</sup> beim Umsatz mit Oxy-thionaphthen der  $\beta$ -Substituent intakt bleibt (V).

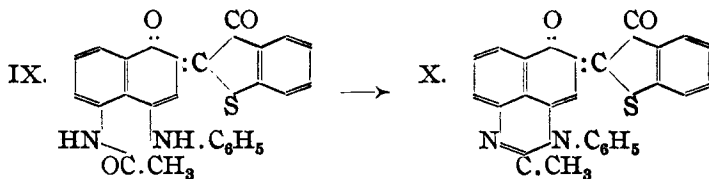
Es schien nun angezeigt, auf Grund der neuen Darstellungsmethode für Naphthochinon-anile zu untersuchen, in welcher Richtung der Umsatz derartiger Anile mit Oxy-thionaphthen verläuft, wenn — als einfachster Fall — an Stelle der dem Carbonyl-Sauerstoffatom benachbarten Substituenten —OCH<sub>3</sub>, —Cl, —NH.C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> usw. ein Wasserstoffatom steht. Die Untersuchung ergab, daß unter diesen Umständen die Reaktion den durch VI gekennzeichneten Verlauf nimmt.

Die Einwirkung von Oxy-thionaphthen auf das einfachste Naphthochinon-monoanil (VII) ergab dementsprechend den gleichen Farbstoff wie Reaktion VI.



Ein analoger Farbstoff (VIII) konnte aus diesem Anil durch Umsatz mit Indoxyl erhalten werden; seine Konstitution ergab sich daraus, daß er auch aus 4-Anilino-1-naphthol<sup>7)</sup> und Isatin-anilid gewonnen werden konnte.

In ganz analoger Weise reagieren auch die [Acetyl-amino]-naphthochinon-anile mit Oxy-thionaphthen gemäß Reaktion VI, d. h. unter Ersatz des zum Carbonyl-Sauerstoffatom benachbarten H-Atoms durch den Oxy-thionaphthen-Rest. Unter den auf diese Weise zugänglichen Farbstoffen besaß derjenige aus 5-[Acetyl-amino]-1,4-naphthochinon-anil-(4) erhebliches Interesse. Denn durch die besondere Konstellation seiner in 4- und 5-Stellung befindlichen Substituenten schien eine Pyrimidin-Ringbildung leicht möglich (IX  $\rightarrow$  X):



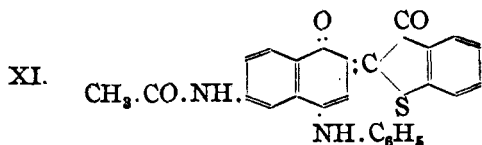
Wirklich erweist sich der erhaltene Farbstoff als wesentlich basischer als der aus 6-[Acetyl-amino]-1,4-naphthochinon-anil-(4) gewonnene

<sup>6)</sup> B. 57, 640 [1924].

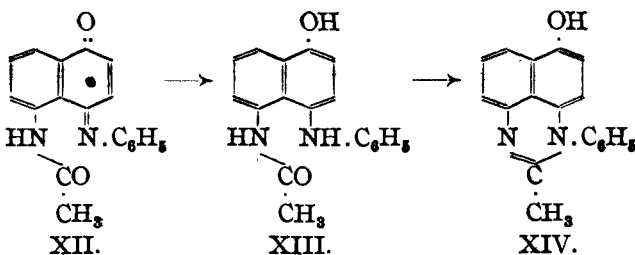
<sup>6)</sup> ibidem und B. 56, 1314 [1923].

<sup>7)</sup> B. 39, 1039 [1906].

Farbstoff XI, und die Analyse ließ dann keine Zweifel mehr, daß er in der Tat als Perimidin-Derivat betrachtet werden muß.

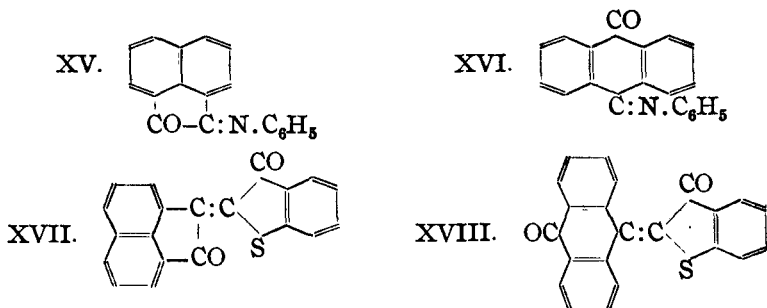


Unter den Reduktionsprodukten der erhaltenen Chinon-anile beanspruchte daher ebenfalls dasjenige aus 5-[Acetyl-amino]-1.4-naphthochinon-anil-(4) ein wesentliches Interesse. Tatsächlich geht auch hier die Pyrimidin-Ringbildung derart leicht vor sich, daß es nicht gelang, die zunächst entstehende Verbindung XIII in reiner Form zu isolieren; dagegen konnte das Perimidin-Derivat XIV leicht rein dargestellt werden.



Nachdem der Umsatz von  $\alpha$ -Naphthol mit Nitroso-benzol zu einer glatt und einheitlich verlaufenden Reaktion gestaltet worden war, schien es auch möglich,  $\alpha$ -Anthrol mit Nitroso-benzol glatt zu kondensieren. Diese Hoffnung hat sich indessen bisher nicht erfüllen lassen; es wurden nur wenig einheitliche Kondensationsprodukte erhalten, deren Reinigung auf Schwierigkeiten stieß.

Dagegen gelang es, Acenaphthenon und Anthron fast quantitativ mit Nitroso-benzol zu kondensieren. Die entstehenden Anile XV und XVI lassen sich ihrerseits leicht mit Oxy-thionaphthen in Reaktion bringen, und man erhält so die Farbstoffe XVII und XVIII, von denen XVII seit langem



aus Acenaphthenchinon und Oxy-thionaphthen gewonnen wird<sup>8)</sup>, während XVIII bis jetzt nicht dargestellt werden konnte, weil Anthrachinon sich mit Oxy-thionaphthen nicht in der gewünschten Weise umsetzen läßt.

Mit Rücksicht auf die technische Bedeutung des hier behandelten Arbeitsgebietes möchte ich mir die weitere Untersuchung der damit zusammenhängenden Fragen vorbehalten.

<sup>8)</sup> A. Bezdik und P. Friedländer, M. 29, 386 [1908].

### Beschreibung der Versuche.

Indigoide Farbstoffe aus 2-[Thionaphthen]- resp. 2-[Indol]-1'-[3'-oxy-naphthalin]-indolignon (II).

Zur Darstellung des Thionaphthen-Farbstoffs löst man 3.0 g 2-[Thionaphthen]-1'-[3'-oxy-naphthalin]-indolignon (I) in heißem Eisessig, setzt 1.2 g *o*-Phenylendiamin zu und kocht einige Minuten. Der Farbumschlag von Rotviolett nach Orangegelb tritt rasch ein, und beim Abkühlen krystallisiert der Farbstoff in Büscheln feiner Nadelchen fast vollständig aus. Man saugt ab und krystallisiert aus Nitrobenzol um.

0.1208 g Subst.: 0.3382 g CO<sub>2</sub>, 0.0421 g H<sub>2</sub>O. — 0.1536 g Subst.: 10.93 ccm N (21°, 728 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>S. Ber. C 76.15, H 3.73, N 7.41. Gef. C 76.38, H 3.90, N 7.71.

Orangegelbe Rhomben aus Nitrobenzol. Die Verbindung wird zwischen 250 und 260° unter Schwärzung zersetzt.

Löst man den Farbstoff in Eisessig und setzt einige Tropfen rauchende Salzsäure zu, so tritt Farbumschlag nach Rot ein, und beim Abkühlen krystallisiert ein salzsaures Salz in langen schokoladebraunen Nadeln aus.

0.1125 g Subst.: 0.0349 g AgCl. — C<sub>24</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>2</sub>Cl. Ber. Cl 8.55. Gef. Cl 7.68.

Das salzsaure Salz dissoziiert leicht, es löst sich in heißem Eisessig unter Rückbildung der Base mit orangegelber Farbe.

In kalten wäßrigen Alkalien ist der Farbstoff unlöslich, in kalter alkohol. Natronlauge löst er sich dagegen mit rotvioletter Farbe. Konz. Schwefelsäure zerstört ihn schon in der Kälte unter Verkohlung.

In analoger Weise wird der entsprechende Indol-Farbstoff (II) aus 2-[Indol]-1'-[3'-oxy-naphthalin]-indolignon (I) erhalten. Er ist in Eisessig wesentlich leichter löslich als der analoge Thionaphthen-Farbstoff. Orangegelbe Nadeln aus Eisessig. Schmp. ca. 290° unter Schwärzung.

0.1342 g Subst.: 14.82 ccm N (21°, 728 mm).

C<sub>24</sub>H<sub>15</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. N 11.64. Gef. N 11.97.

Durch längeres Erhitzen mit Nitrobenzol wird die Verbindung zerstört. Auf Zusatz von Salzsäure zur Lösung des Farbstoffs in Eisessig tritt Farbumschlag von Orangegelb nach Rot ein; durch Neutralisieren fällt der Farbstoff dann unverändert wieder aus. In kalter konz. Schwefelsäure löst er sich mit roter Farbe, bleibt beim Verdünnen mit Wasser als schwefelsaures Salz gelöst und fällt auf Zusatz von Ammoniak in orangegelben Flocken wieder aus.

In ganz ähnlicher Weise können zu dieser Reaktion auch substituierte *o*-Diamine verwendet werden, und so wurden aus *m*-Chlor-*o*-phenylendiamin und [2-Thionaphthen]-1'-[3'-oxy-naphthalin]-indolignon zwei ebenfalls orangegelbe Isomere gewonnen, die vorläufig noch nicht näher untersucht worden sind.

### Darstellung von Naphthochinon-anilen.

#### 1.4-Naphthochinon-monoanil-(4).

Die kalte konz. alkohol. Lösung von 5.8 g  $\alpha$ -Naphthol versetzt man mit 2 ccm konz. Ammoniak und läßt unter Außenkühlung mit kaltem Wasser eine kalte Lösung von 4.3 g reinem Nitroso-benzol in 50 ccm 96-proz. Alkohol im Lauf einer halben Stunde zutropfen. Die resultierende rotgelbe Lösung läßt man über Nacht stehen. Nach Abdunsten des Alkohols bleibt das 1.4-Naphthochinon-anil zurück, das man durch Umkrystallisieren aus

Äther in dicken Tafeln gewinnt. Die Eigenschaften der Verbindung sind schon beschrieben worden<sup>9)</sup>. Ausbeute 8.6 g = 92% d. Th.

In analoger Weise wurden aus den Acetylverbindungen des 5- und 6-Amino-1-naphthols die entsprechenden [Acetyl-amino]-naphthochinon-anile erhalten. Diese Verbindungen, die in niedrig siedenden Lösungsmitteln schwer löslich sind, beim Erhitzen mit höher siedenden Lösungsmitteln aber partiell zersetzt werden, krystallisiert man am besten aus absol. Alkohol um.

#### 5-[Acetyl-amino]-1.4-naphthochinon-monoanil-(4) (XII)

krystallisiert aus absol. Alkohol in spießigen, braungelben Nadeln. Schmp. 210° (unter Zersetzung und Aufblähen nach vorherigem Sintern).

0.1365 g Sbst.: 12.25 ccm N (22°, 728 mm).

$C_{18}H_{14}O_2N_2$ . Ber. N 9.66. Gef. N 9.68.

#### 6-[Acetyl-amino]-1.4-naphthochinon-monoanil-(4)

ist noch schwerer löslich als das vorher beschriebene Anil, man erhält es aus absol. Alkohol in haarfeinen, langen, braunroten Nadeln, die nach vorangegangener Sinterung zwischen 210 und 220° unter Zersetzung schmelzen.

0.1296 g Sbst.: 11.9 ccm N (20°, 726 mm).

$C_{18}H_{14}O_2N_2$ . Ber. N 9.66. Gef. N 9.97.

Bei längerem Liegen an der Luft zersetzt sich die Verbindung allmählich, wobei ihre Farbe in ein stumpfes Dunkelbraun übergeht.

Die noch nicht beschriebene *N*-Acetylverbindung des 6-Amino-1-naphthols wurde in folgender Weise erhalten: 16 g 6-Amino-1-naphthol (techn. Produkt!) wurden mit wenig Eisessig und 7 g Essigsäure-anhydrid verrührt. Das anfänglich sehr stark sich erhaltende Gemisch wurde, nachdem die Reaktion nachgelassen hatte, noch einige Minuten zum Sieden erhitzt und dann die erhaltene Lösung in eine zum Lösen des Acetylderivats ausreichende Menge heißen Wassers gegossen. Nach kurzem Kochen wurde die Flüssigkeit mit Ammoniak schwach ammoniakalisch gemacht und zur Zersetzung etwa gebildeten Diacetylderivats noch einige Minuten weiter erhitzt. Nach dem Wiedersäuern mit etwas Essigsäure wurde heiß filtriert. Aus dem Filtrat scheidet sich beim Abkühlen die Acetylverbindung in Büscheln farbloser, spießiger Nadeln aus, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Wasser bei 100° schmelzen.

0.1531 g Sbst.: 10.1 ccm N (22°, 730 mm).

$C_{18}H_{14}O_2N$ . Ber. N 6.97. Gef. N 7.13.

#### Anthrachinon-monoanil (XVI).

Man löst 4 g Anthron in 100 ccm siedendem absol. Alkohol, kühlt rasch auf etwa 60° ab, setzt 2 ccm konz. Ammoniak und 2 ccm  $\frac{2}{1}$ -*n*-Natronlauge zu und läßt dann rasch eine auf etwa 30° erwärmte Lösung von 2.1 g Nitroso-benzol in 20 ccm absol. Alkohol zufließen. Das Reaktionsgemisch färbt sich orangegelb, und nach kurzer Zeit beginnt das Anil in rosettenförmig angeordneten, orangefarbenen Nadeln an der Gefäßwand auszukristallisieren. Nach mehrstündigem Stehen saugt man ab, wäscht mit Alkohol, dann mit Wasser aus und krystallisiert aus Alkohol um, wobei man durch Zusatz von einigen Kubikzentimetern  $\frac{2}{1}$ -*n*-Natronlauge zu dem noch heißen alkoholischen Filtrat etwa noch beigemengtes Anthron leicht in Lösung halten kann. Arbeitet man mit frisch dargestelltem reinem Nitroso-benzol, so ist dieser Zusatz bei Innehaltung der oben angegebenen Mengenverhältnisse nicht nötig. Ausbeute: 5.2 g = 91% d. Th.

<sup>9)</sup> B. 39, 1038 [1906].

0.1586 g Sbst.: 7.45 ccm N (20°, 730 mm).

$C_{20}H_{13}ON$ . Ber. N 4.95. Gef. N 5.13.

Aus Alkohol gelbrote, seideglänzende Nadeln, Schmp. 123°, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln. Durch kurzes Erwärmen mit 50-proz. Schwefelsäure wird die Verbindung in Anthrachinon und Anilin zerlegt.

#### Acenaphthenchinon-monoanil (XV).

1.7 g Acenaphthenon löst man in 40 ccm siedendem absol. Alkohol, setzt 3 ccm konz. Ammoniak zu, kühlt schnell auf Zimmertemperatur ab und versetzt mit einer kalten Lösung von 1.1 g reinem Nitroso-benzol in 15 ccm absol. Alkohol. Rasch tritt Farbumschlag von Grün über Grün-gelb nach Orange ein, worauf sich das Anil in feinen gelben Nadelchen abscheidet. Nach mehrstündigem Stehen ist das Reaktionsgemisch zu einem Brei erstarrt. Man saugt ab und kann aus dem Filtrat durch langsames Eindunstenlassen noch eine zweite Krystallisation des Anils in geringer Menge erhalten. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol gewinnt man es rein in Büscheln haarfeiner, gelber, seideglänzender Nadeln vom Schmp. 189—190°. Ausbeute: 2.2 g = 86% d. Th.

0.1628 g Sbst.: 8.52 ccm N (21°, 730 mm).

$C_{18}H_{11}ON$ . Ber. N 5.45. Gef. N 5.69.

#### 1-Phenyl-2-methyl-7-oxy-perimidin (XIV).

In der Hoffnung, das bei der Reduktion des 5-[Acetyl-amino]-1.4-naphthochinon-anils-(4) zunächst entstehende 5-[Acetyl-amino]-4-anilino-1-naphthol (XIII) in reiner Form fassen zu können, wurde als Reduktionsmittel zunächst Zinkstaub in Eisessig gewählt. Die gesuchte Verbindung bildet aber einerseits durch Oxydation sehr leicht wieder das Anil zurück und geht andererseits durch Ringschluß außerordentlich leicht in das Perimidin-Derivat über, weshalb von der Reindarstellung des 5-[Acetyl-amino]-4-anilino-1-naphthols abgesehen wurde.

Die Reduktion des Anils und seine Weiterverarbeitung auf das Perimidin-Derivat kann in der Weise durchgeführt werden, daß man das Anil portionenweise in ein Gemisch von Eisessig und einem großen Überschuß von Zinkstaub einträgt und so lange verrührt, bis die gelbbraunen Partikeln des Anils verschwunden sind und die Farbe einer filtrierten Probe der Reaktionsflüssigkeit in ein helles Bräunlichgelb übergegangen ist. Sodann filtriert man und setzt dem Filtrat konz. Salzsäure zu, solange noch eine Fällung entsteht, erwärmt schwach, wobei die zunächst gelblichgraue Färbung des Perimidin-Derivats in ein lichtiges Gelb übergeht, kühlt rasch ab und filtriert, wäscht mit etwas konz. Salzsäure, löst das auf dem Filter befindliche salzsaure Salz des Perimidin-Derivats in Alkohol und erhält die Verbindung durch partielles Eindampfen dieser Lösung in gelben Nadelchen.

Arbeitet man nicht rasch genug, so tritt während der einzelnen Operationen bereits partielle Veränderung ein, wodurch die Reinigung des Perimidin-Derivats auf Schwierigkeiten stößt. Die Verbindung erscheint dann grünlich bis schmutzig-graugrün gefärbt. Es wurde dann gefunden, daß offenbar das im Zinkstaub vorhandene Eisen die Ursache dieser Veränderungen ist, indem es in der salzsauren Lösung als Sauerstoff-Überträger wirkt oder zur Bildung eines komplexen Eisensalzes Veranlassung gibt. (Ähnliche Erscheinungen zeigt ja auch  $\alpha$ -Naphthol und der größte Teil seiner Derivate.) Setzt man nämlich einer alkoholischen Lösung des reinen salzsauren Salzes des Perimidin-Derivats einige Tropfen Eisenchlorid zu, so färbt sich zunächst die Lösung intensiv grün, worauf sich nach kurzer Zeit unter Entfärbung der Lösung ein grünlicher Niederschlag abscheidet, der später näher untersucht werden soll.

Als geeigneteres Reduktionsmittel wurde dann Zinnchlorür in konz. alkoholisch-salzsaurer Lösung aufgefunden. Man arbeitet damit am besten in folgender Weise:

7 g des Anils werden portionenweise in eine kalte Lösung von 7 g Zinnchlorür in 50 ccm Alkohol und 25 ccm rauchender Salzsäure unter Außenkühlung mit fließendem Wasser eingetragen und gründlich verrührt. Das Anil verschwindet rasch, während das salzsaure Salz des Perimidin-Derivats sich als grobkristalliner Niederschlag mit ganz rein gelber Farbe abscheidet. Ist alles Anil gelöst, so verrührt man das Reaktionsgemisch noch  $\frac{1}{2}$  Stde. und läßt es 12 Stdn. im verschlossenen Kolben stehen. Dann fällt man den noch in Lösung befindlichen Teil der Verbindung durch Zusatz von Wasser, saugt das zinnhaltige Produkt ab, löst es in viel heißem Wasser unter Zusatz von Alkohol und ein wenig Salzsäure, fällt das Zinn durch Einleiten von Schwefelwasserstoff, filtriert und dampft das Filtrat ein, bis in der Hitze das salzsaure Salz des Perimidin-Derivats sich eben abzuscheiden beginnt, setzt sofort wieder Alkohol zu, dampft wieder in derselben Weise ein und macht die Flüssigkeit auf diese Weise immer konzentrierter alkoholisch, bis das in der Hitze zuerst sich ausscheidende Produkt aus der Lösung deutlich einheitlich kristallisiert in derben, gelben Nadeln herauskommt. Dann läßt man erkalten, wobei der größte Teil der Verbindung auskristallisiert. Man saugt die Verbindung ab, wäscht sie mit etwas verdünntem, dann mit absol. Alkohol aus und kristallisiert nochmals aus Alkohol unter Zusatz von etwas Salzsäure um. Bei langsamem Abkühlen der alkohol. Lösung erhält man die Verbindung in mehrere Millimeter langen Nadeln.

0.1218 g Sbst.: 0.0533 g AgCl.

$C_{18}H_{14}ON_2Cl$ . Ber. Cl 11.42. Gef. Cl 10.82.

Die freie Base ist in Wasser sehr wenig löslich und oxydiert sich im alkalischen Medium äußerst leicht unter Braunfärbung. Sie kann durch Zusatz von etwas konz. Ammoniak zu einer konz. alkohol. Lösung des salzsauren Salzes und Eindampfen dieser Lösung erhalten werden. Die beim Erkalten der Lösung in kurzen Prismen sich abscheidende Verbindung wird nach dem Auswaschen mit Wasser und Alkohol aus absol. Alkohol umkristallisiert, worin sie sich zwar nur wenig, aber immerhin leichter löst als in den meisten andern organischen Lösungsmitteln. Schmp. oberhalb  $300^{\circ}$ .

0.1325 g Sbst.: 0.3838 g  $CO_2$ , 0.0629 g  $H_2O$ . — 0.1023 g Sbst.: 10.07 ccm N ( $22^{\circ}$ , 730 mm).

$C_{18}H_{14}ON_2$ . Ber. C 78.80, H 5.15, N 10.22. Gef. C 79.02, H 5.31, N 10.65.

#### Indigoide Farbstoffe aus Chinon-anilen.

Die Kondensation der beschriebenen Naphthochinon-anile mit Oxythionaphthen (resp. Indoxyl) führt man am besten mit Alkohol und etwas Eisessig als Kondensationsmittel aus. Man arbeitet zweckmäßig in konz. alkohol. Lösung; bei in Alkohol schwer löslichen Anilen ist es sogar vorteilhaft, eine zur Lösung der Anile unzureichende Menge Alkohol anzuwenden, die entstehenden Farbstoffe fallen dann beim Erhitzen des Reaktionsgemisches rasch in festem Zustand aus und werden so vor der Zerstörung durch die andern Reaktionsprodukte geschützt. Der Umsatz ist trotzdem oft schon nach wenigen Minuten Sieden beendet. Die entstehenden Farbstoffe sind meist schwer löslich und am besten aus Nitrobenzol umkristallisierbar.



Auf 1 Mol. Anil verwendet man besser statt 1 Mol. Oxy-thionaphthen nur wenig mehr als  $\frac{1}{2}$  Mol., da die Reaktion unter Verlust von 2 Wasserstoffatomen verlaufen muß, zu deren Entfernung ein Teil des Anils (theoretisch die Hälfte) als Oxydationsmittel verbraucht wird.

8-[1-Phenyl-2-methyl-perimidin]-2'-[thionaphthen]-indigo (X).

Die Kondensation des 5-[Acetyl-amino]-1.4-naphthochinon-anils-(4) mit Oxy-thionaphthen kann in der Weise vorgenommen werden, daß man 2.9 g des fein zerriebenen Anils mit 0.9 g Oxy-thionaphthen, 20 g absol. Alkohol und 3 g Eisessig unter Umrühren solange zum Sieden erhitzt (5—10 Min.), bis die braungelben Teilchen des Anils verschwunden sind, was sich durch Zerdrücken der in der Reaktionsflüssigkeit vorhandenen festen Stoffe an der Glaswand des Reaktionsgefäßes sehr leicht feststellen läßt. Die Farbe der Flüssigkeit geht rasch in ein dunkles Grün über. Zeigen sich beim Zerdrücken der festen Teilchen mit dem Glasstab keine hellen Partikeln mehr, so erhitzt man noch 2 Min., läßt dann erkalten, saugt ab, wäscht den Farbstoff, der gewöhnlich geringe Mengen Thioindigo enthält, mit etwas Alkohol und Äther aus und krystallisiert ihn mehrmals aus Nitrobenzol um.

0.1516 g Sbst.: 0.4104 g CO<sub>2</sub>, 0.0555 g H<sub>2</sub>O. — 0.2031 g Sbst.: 12.18 ccm N (21°, 728 mm).

C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. C 74.25, H 3.84, N 6.67. Gef. C 73.85, H 4.10, N 6.50.

Dunkelviolettl metallisch glänzende Prismen oder Doppelpyramiden mit abgeschrägten Ecken aus Nitrobenzol, in neutralen organischen Solvenzien wie Nitrobenzol, Xylol, Alkohol, Äther mit schwach blaustichig grüner Farbe löslich, in Eisessig und Essigsäure-anhydrid dagegen mit violettblauer bis rein blauer Farbe je nach der Konzentration. In hochsiedenden Lösungsmitteln und in Eisessig ist der Farbstoff leicht, in niedrig siedenden wie Alkohol und Äther nur schwer löslich. Verdünnt man die grüne nitrobenzolitische Lösung mit Eisessig, so tritt Farbenumschlag nach Blau ein, worauf durch Zusatz neutraler Lösungsmittel (z. B. Xylol) die Farbe allmählich wieder nach Grün zurückgeht. Der basische Charakter des Farbstoffs zeigt sich auch in seinem Verhalten gegenüber Mineralsäuren: In kalter konz. Schwefelsäure löst er sich mit rein grüner Farbe. Verdünnt man diese Lösung mit Wasser, so fällt unter völliger Entfärbung der Lösung ein blauviolett, flockiges schwefelsaures Salz, das durch Neutralisation der Flüssigkeit mit Ammoniak wieder blaustichig grün wird. Setzt man nunmehr konz. Salzsäure zu, so färbt sich der Niederschlag wieder blauviolett. Sowohl das schwefelsaure wie das salzsaure Salz dissoziieren beim Auswaschen mit Wasser unter Rückbildung der grünen Farbstoffbase.

Es sind Versuche im Gang, die Echtheitseigenschaften solcher Farbstoffe durch Einführung eines Phenyl-Restes an Stelle des im Pyrimidin-Ring vorhandenen Methyl-Restes und durch Halogenieren usw. zu erhöhen.

2-[6-Acetylamino-4-anilino-naphthalin]-2'-[thionaphthen]-indigo (XI).

Die Verbindung kann aus 6-[Acetyl-amino]-1.4-naphthochinon-anil-(4) in analoger Weise wie die vorher beschriebene gewonnen werden.

0.1528 g Sbst.: 9.1 ccm N (21°, 728 mm). — C<sub>26</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. N 6.39. Gef. N 6.45.

Fast schwarze, feine Nadelchen aus Nitrobenzol, in organischen Lösungsmitteln mit blaustichig grüner Farbe löslich. Von kalter konz. Schwefelsäure

wird der Farbstoff mit rein grüner Farbe aufgenommen und beim Verdünnen dieser Lösung in blautichig grünen Flocken unverändert wieder abgeschieden. Beim Erhitzen mit konz. Schwefelsäure tritt Verkohlung ein.

2-[4-Anilino-naphthalin]-2'-[thionaphthen]-indigo (VI).

In ähnlicher Weise wie die vorhergehenden wird dieser Farbstoff aus 1.4-Naphthochinon-monoanil-(4) und Oxy-thionaphthen erhalten, indem man konz. heiße Lösungen von 1 Mol. Anil und etwa  $\frac{2}{3}$  Mol. Oxy-thionaphthen in Alkohol unter Zusatz von etwas Eisessig zusammengießt und kurze Zeit zum Sieden erhitzt.

Die Eigenschaften des Farbstoffs sind schon beschrieben<sup>10)</sup>, seine Identität mit der auf zwei andern Wegen dargestellten Verbindung gleicher Konstitution konnte spektroskopisch bewiesen werden.

2-[4-Anilino-naphthalin]-2'-[indol]-indigo (VIII).

Diese der zuletzt beschriebenen analoge Verbindung wurde unter gleichen Bedingungen aus 1.4-Naphthochinon-monoanil-(4) und Indoxyl erhalten. Als Nebenprodukt entstehen größere Mengen Bis-2-indol-indigo, von dem sich der Farbstoff durch Extraktion mit niedrig siedenden Lösungsmitteln wie Alkohol oder Eisessig leicht trennen läßt.

o.1772 g Sbst.: 12.8 ccm N (22°, 730 mm).

$C_{24}H_{18}O_2N_2$ . Ber. N 7.70. Gef. N 7.81.

Die Verbindung wird von organischen Solvenzien relativ leicht mit blau-grüner Farbe aufgenommen. Die Nuance dieser Lösungen ist nur wenig grünstichiger als diejenige von Lösungen des 2-[4-Anilino-naphthalin]-2'-[thionaphthen]-indigos, die Geringfügigkeit der Farbendifferenz hängt vielleicht mit der Größe des Moleküls zusammen. Die Konstitution dieses Farbstoffs geht u. a. daraus hervor, daß er auch aus 1.4-Naphthohydrochinon-anilid-(4)<sup>11)</sup> (4-Anilino-1-naphthol) und Isatin-anilid durch kurzes Erwärmen mit wenig Essigsäure-anhydrid erhalten werden konnte. Die Verbindung krystallisiert aus Nitrobenzol in langen, metallisch violett glänzenden Nadeln. Mit soda-alkalischem Hydrosulfit liefert sie eine gelbe Küpe, aus welcher der Farbstoff mit blau-grüner Farbe auf Baumwolle zieht. In kalter konz. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit blauvioletter Farbe; diese Lösung läßt beim Verdünnen mit Wasser den Farbstoff in blautichig grünen Flocken wieder fallen. Beim Erwärmen mit konz. Schwefelsäure tritt Verkohlung ein.

2-Thionaphthen-9'-anthracen-indolignon (XVIII).

Dieser Farbstoff konnte aus Anthrachinon und Oxy-thionaphthen bisher nicht dargestellt werden. Man erhält ihn jedoch sehr glatt und beinahe quantitativ aus dem oben beschriebenen Anthrachinon-anil durch Kondensation mit Oxy-thionaphthen und Essigsäure-anhydrid als Kondensationsmittel.

Man erhitzt 2.8 g Anthrachinon-anil mit 1.5 g Oxy-thionaphthen und 15 ccm Essigsäure-anhydrid einige Minuten zum Sieden. Zunächst tritt vollständige Lösung ein, dann scheidet sich das Reaktionsprodukt nach einigen Minuten plötzlich in solchen Massen aus, daß das siedende Gemisch zu einem Brei von großen, gelbroten Nadeln erstarrt, die in Aussehen und

<sup>10)</sup> D. R. P. 286151, Friedl. XII, 277; B. 56, 1313 [1923].

<sup>11)</sup> B. 39, 1039 [1906].

Farbe sich nur wenig von dem Anil unterscheiden. Man läßt erkalten, saugt ab, wäscht mit etwas heißem Alkohol und Äther und krystallisiert den Farbstoff aus Xylol um. Aus der Mutterlauge läßt sich durch partielles Eindampfen noch eine zweite Krystallisation gewinnen. Ausbeute: 3.1 g = 90% d. Th.

0.1702 g Subst.: 0.1161 g BaSO<sub>4</sub>. — C<sub>22</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub>S. Ber. S 9.43. Gef. S 9.37.

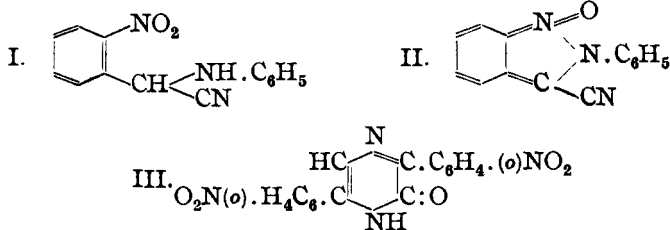
Der Farbstoff wird von hochsiedenden organischen Lösungsmitteln mit rotgelber bis gelbroter Farbe leicht aufgenommen. Aus Xylol krystallisiert er in gelbroten Nadeln. Schmp. 240° (unt. Zers.). In kalter konz. Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit schmutzig olivgelber Farbe und fällt beim Verdünnen dieser Lösung unverändert wieder aus. Beim Erwärmen der Lösung in konz. Schwefelsäure schlägt die Farbe nach Gelbbraun um unter Zersetzung des Farbstoffs. Mit natron-alkalischem Hydrosulfit gibt der Farbstoff eine rötlichgelbe Küpe, die Baumwolle rotgelb anfärbt.

In analoger Weise läßt sich das oben beschriebene Acenaphthenchinonmonoanil durch Erhitzen mit Oxy-thionaphthen und wenig Essigsäureanhydrid mit fast quantitativer Ausbeute in Acenaphthen-thionaphthenindigo (XVII) überführen, dessen Darstellung aus Acenaphthenchinon und Oxy-thionaphthen bekannt ist<sup>12)</sup>.

### 161. Gustav Heller und Gerhard Spielmeyer: Indazole aus *o*-Nitro-mandelsäurenitril.

[Aus d. Laborat. für Angewandte Chemie u. Pharmazie d. Universität Leipzig.]  
(Eingegangen am 27. März 1925.)

Bei der Kondensation von *o*-Nitro-mandelsäurenitril mit Anilin nach der Methode von Knoevenagel<sup>1)</sup> zeigte sich, daß das Reaktionsprodukt nicht das einfache Symbol I, sondern ein um 1 Mol. Wasser ärmeres besitzt. Aus dem Verhalten der Substanz ergibt sich, daß sie ein



Indazol-Derivat von der Formel II darstellt, welches als 2-Phenyl-3-cyan-indazol-*N*<sup>1</sup>-oxyd zu bezeichnen ist<sup>2)</sup>. Andere naheliegende Formeln kommen infolge der Säurebeständigkeit der Verbindung nicht in Betracht. Durch Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure wird das Sauerstoffatom herausgenommen, ohne daß Wasserstoff hinzutritt, und es bildet sich 2-Phenyl-3-cyan-indazol. Durch längere Einwirkung von

<sup>12)</sup> M. 29, 386 [1908].

<sup>1)</sup> B. 37, 4079 [1904].

<sup>2)</sup> Ähnlich konstituierte Substanzen liegen in den Isatogenen, dem Phenazin-oxyd und 4-Oxy-chinaldin-*N*-oxyd vor.