

lang mit verd. Alkohol digeriert und filtriert. Aus Nitro-benzol krystallisiert der Farbstoff dann in bläulich-grünen, langen Nadeln, die oberhalb 300° schmelzen. Er löst sich in heißem Nitro-benzol mit blauvioletter Fluoreszenz, in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe und färbt Baumwolle aus violetter Hydrosulfit-Küpe in dunkelblauen Tönen.

$C_{26}H_{15}O_2NS$ . Ber. C 77.03, H 3.70. Gef. C 76.91, H 3.87.

2.3-Naphthathiophen-9'-[4'-amino-phenanthren]-indigo: Wurde genau wie die vorhergehende Verbindung aus 4-Amino-phenanthrenchinon und 2.3-Naphthoxythionaphthen dargestellt und aus Nitrobenzol in dünnen, bläulich-grünen Nadeln erhalten, die oberhalb 300° schmolzen. Der Farbstoff besitzt ähnliche Eigenschaften wie die vorhergehende Verbindung und färbt Baumwolle aus violetter Hydrosulfit-Küpe dunkelblau.

Gef. C 76.89, H 3.85.

2.3-Naphthathiophen-9'-[2'-oxy-phenanthren]-indigo: Aus 2-Oxy-phenanthrenchinon und 2.3-Naphthoxythiophen in essigsaurer Lösung (+ Salzsäure). Der schwarze Niederschlag, der nach dem Auswaschen mit Essigsäure und Wasser ausfiel, wurde durch Auflösen in Pyridin, Filtrieren und Wiederausfällen mit Salzsäure gereinigt. Der Farbstoff ist eine bräunlich-schwarze, krystalline Masse, die oberhalb 295° schmilzt. Er löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelbrauner Farbe und färbt Baumwolle aus der Hydrosulfit-Küpe in schmutziggrünen Tönen.

$C_{26}H_{14}O_3S$ . Ber. C 76.84, H 3.44. Gef. C 76.77, H 3.53.

2.3-Naphthathiophen-9'-[4'-oxy-phenanthren]-indigo: Wurde aus 4-Oxy-phenanthrenchinon und 2.3-Naphthoxythiophen in ähnlicher Weise wie die vorhergehende Verbindung hergestellt und wie oben beschrieben gereinigt. Der Farbstoff bildet eine grünlich-schwarze, krystalline Masse, die nicht unter 300° schmilzt. Er löst sich in konz. Schwefelsäure mit dunkelbrauner Farbe und färbt Baumwolle aus schokoladenbrauner Hydrosulfit-Küpe in dunkelgrünen Tönen.

Gef. C 76.71, H 3.51.

## 256. Paresh Chandra Dutta: Untersuchungen über indigoide Farbstoffe (VII. Teil).

[Aus d. Laborat. d. G. B. B. College, Muzaffarpur, Bihar u. Orissa, Indien.]

(Eingegangen am 9. April 1934.)

Die vorliegende Mitteilung ist eine Fortsetzung der im III.<sup>1)</sup> und V. Teil<sup>2)</sup> dieser Reihe niedergelegten Arbeiten, bei welchen es sich darum handelt, systematisch die Beziehung zwischen Farbe und chemischer Konstitution der isomeren indigoideen Farbstoffe zu untersuchen; die vorliegende Mitteilung beschäftigt sich mit den Farbstoffen, die durch Kondensation von 2.3-Naphthoxythiophen mit Isatin und einigen seiner Derivate, Acenaphthenchinon, 5-Nitro-acenaphthenchinon, 5.6-Dinitro-acenaphthenchinon, Aceanthrachinon, Glyoxal,  $\alpha$ -Naphthathiofuran-1.2-dion und  $\beta$ -Naphthathiofuran-1.2-

<sup>1)</sup> B. 66, 1230 [1933].

<sup>2)</sup> B. 67, 9 [1934].

dion erhalten wurden. Beim Studium der Literatur ergab sich, daß die Kondensationsprodukte aus Isatin und Acenaphthenchinon bereits in dem Engl. Pat. 209092 vom 27. Dezember 1923 beschrieben sind; trotzdem sollen sie zwecks Vergleichs mit den isomeren Farbstoffen auch in dieser Arbeit behandelt werden. Wie in der im voranstehenden VI. Teil beschriebenen Phenanthren-Reihe ermittelt wurde, sind die in dieser Arbeit geschilderten Verbindungen alle viel dunkler in der Nuance als die isomeren, im III. und V. Teil (l. c.) besprochenen Farbstoffe.

Es folgt zum Vergleich eine Tabelle, die eine Übersicht über die Farbstärke dieser Stoffe gegenüber der Baumwolle gibt:

Name der Verbindung:	Ausfärbung auf Baumwolle
1.2-Naphthathiophen-3'-indol-indigo	Rosarot
2.1-Naphthathiophen-3'-indol-indigo	Scharlachrot
2.3-Naphthathiophen-3'-indol-indigo	Dunkelrosa
1.2-Naphthathiophen-3'-[5'-chlor-indol]-indigo	Rötlichviolett
2.1-Naphthathiophen-3'-[5'-chlor-indol]-indigo	Violettrot
2.3-Naphthathiophen-3'-[5'-chlor-indol]-indigo	Rosaviolett
1.2-Naphthathiophen-2'-acenaphthylen-indigo	Dunkelrot
2.1-Naphthathiophen-2'-acenaphthylen-indigo	Heller rot
2.3-Naphthathiophen-2'-acenaphthylen-indigo	Rosaviolett
1.2-Naphthathiophen-1-aceanthrylen-indigo	Rosabraun
2.1-Naphthathiophen-1-aceanthrylen-indigo	Rötlichbraun
2.3-Naphthathiophen-1-aceanthrylen-indigo	Hellrosa
1.2-Naphthathiophen-äthylen-indigo	Bräunlichviolett
2.1-Naphthathiophen-äthylen-indigo	Dunkelviolett
2.3-Naphthathiophen-äthylen-indigo	Dunkelblau

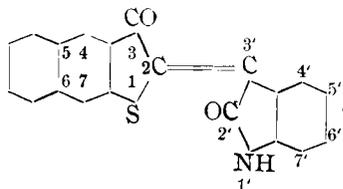
Von den beiden isomeren, in dieser Arbeit beschriebenen Farbstoffen 2.3'-Bis-(2.3 : 1.2)-naphthathiophen-indigo und 2.3'-Bis-(2.3 : 2.1)-naphthathiophen-indigo ruft der erstere dunkelblaue Schattierungen und letzterer eine violettblaue Färbung hervor.

Die Verbindungen sind durchweg leuchtend gefärbte, glänzende Nadeln, die aus der Hydrosulfit-Küpe auf Baumwolle kräftige dunkle Schattierungen hervorbringen. Bei den Indol-indigos vertieft die Einführung eines Halogenatoms die Farbe nur wenig, macht aber die rosa Nuance merklich leuchtender.

Eine Übersicht bezüglich der Beziehung zwischen Farbe und Konstitution dieser isomeren indigoideen Farbstoffe ist im VI. Teil (voranstehend) gegeben.

### Beschreibung der Versuche.

2.3-Naphthathiophen-3'-indol-indigo,



Zur Darstellung dieser Verbindung wurden die getrennten Lösungen von 0.73 g Isatin in 25 ccm Essigsäure und 1 g 2.3-Naphthoxythiophen in 20 ccm Essigsäure unter Durchleiten von Kohlendioxyd von Luft befreit, dann vermischt, sorgfältig geschüttelt und mit 1 ccm konz. Salzsäure

( $d = 1.19$ ) behandelt. Bei 10 Min. langem Sieden fielen allmählich rötlich-violette, schimmernde Nadeln aus. Sie wurden abfiltriert, mit Essigsäure, heißem Wasser und Alkohol ausgewaschen und aus Nitro-benzol umkrystallisiert. Der Farbstoff wurde so in Form von langen, dunkelrosa Nadeln erhalten, die nicht unterhalb  $295^{\circ}$  schmolzen. Er ist wenig löslich in Essigsäure, unlöslich in Alkohol, leicht löslich in heißem Nitro-benzol und Pyridin mit dunkelrosa Farbe. Er löst sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe und färbt Baumwolle aus gelber Hydrosulfit-Küpe dunkelrosa.

$C_{20}H_{11}O_2NS$ . Ber. C 72.94, H 3.34. Gef. C 72.81, H 3.42.

2,3-Naphthathiophen-3'-[5'-chlor-indol]-indigo: Wurde ähnlich aus 5-Chlor-isatin und 2,3-Naphthoxythiophen dargestellt und aus Nitro-benzol in feinen, dunkelrosa Nadeln erhalten, die oberhalb  $295^{\circ}$  schmolzen. Der Farbstoff besitzt ähnliche Eigenschaften wie die vorangehende Verbindung und färbt Baumwolle aus dunkelgelber Hydrosulfit-Küpe in schönen rosavioletten Tönen.

$C_{20}H_{10}O_2NCIS$ . Ber. Cl 9.76. Gef. Cl 9.70.

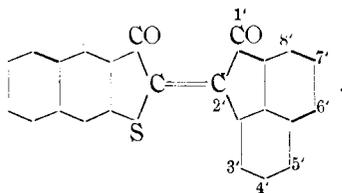
2,3-Naphthathiophen-3'-[5'-brom-indol]-indigo: Aus 5-Brom-isatin und 2,3-Naphthoxythiophen; krystallisiert aus Pyridin in dunkelrosa, langen, dünnen Nadeln, die oberhalb  $295^{\circ}$  schmelzen. Er färbt Baumwolle aus dunkelgelber Hydrosulfit-Küpe in dunkelrosavioletten Tönen.

$C_{20}H_{10}O_2NBrS$ . Ber. Br 19.60. Gef. Br 19.51.

2,3-Naphthathiophen-3'-[5'-nitro-indol]-indigo: Wurde, wie schon beschrieben, aus 5-Nitro-isatin und 2,3-Naphthoxythiophen dargestellt. Krystallisiert aus Nitro-benzol in feinen, langen, violetten Nadeln die oberhalb  $295^{\circ}$  schmolzen, aber schon von  $290^{\circ}$  ab violette Dämpfe entwickeln. Färbt Baumwolle aus gelber Hydrosulfit-Küpe in bläulichvioletten Tönen.

$C_{20}H_{10}O_4N_2S$ . Ber. N 7.48. Gef. N 7.39.

2,3-Naphthathiophen-2'-  
acenaphthylen-indigo,



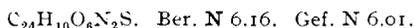
Wurde aus 0.9 g Acenaphthenchinon und 1 g 2,3-Naphthoxythiophen in 50 ccm Essigsäure + 1 ccm konz. Salzsäure gewonnen. Vor dem Vermischen der Bestandteile wurden die getrennten Lösungen unter Durchleiten eines Kohlendioxyd-Stromes von Luft befreit. Beim Zusatz der Salzsäure und beim Erhitzen wurde die ursprünglich orangefarbene Lösung rotviolett, und es fielen allmählich rötlichviolett glänzende Nadeln aus. Sie wurden abfiltriert, mit Essigsäure, heißem Wasser und Alkohol ausgewaschen, und krystallisierten aus Nitro-benzol in langen, rötlichviolett glänzenden Nadeln, die nicht unterhalb  $290^{\circ}$  schmolzen. Der Farbstoff ist unlöslich in Alkohol, wenig löslich in Essigsäure, mäßig löslich in Nitro-benzol, Pyridin und Xylof mit schöner rosa Farbe. Er löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe, in der Hydrosulfit-Küpe, in der er nur wenig löslich ist, ruft er hellgelbe Färbungen hervor und färbt Baumwolle in schönen rosavioletten Tönen.

$C_{24}H_{12}O_2S$ . Ber. C 79.12, H 3.29. Gef. C 78.95, H 3.33.

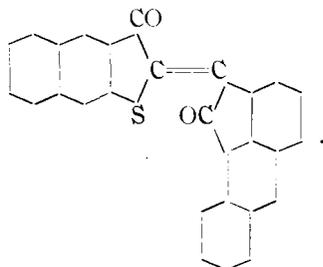
2.3-Naphthathiophen-2'-[5'-nitro-acenaphthylen]-indigo: Wurde aus 5-Nitro-acenaphthenchinon und 2.3-Naphthoxythiophen nach der schon beschriebenen Methode dargestellt. Aus Nitro-benzol wurde der Farbstoff als violette, amorphe Masse erhalten, die oberhalb 290° schmolz. Er besitzt ähnliche Eigenschaften wie die vorige Verbindung und färbt Baumwolle aus dunkelbrauner Hydrosulfit-Küpe in bläulichschwarzen Tönen.



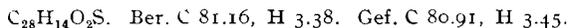
2.3-Naphthathiophen-2'-[5',6'-dinitro-acenaphthylen]-indigo: Wurde aus 5,6-Dinitro-acenaphthenchinon und 2.3-Naphthoxythiophen in essigsaurer Lösung durch Spuren von Salzsäure, wie beschrieben, erhalten. Der Farbstoff schied sich aus Nitro-benzol als dunkelviolette, kristalline Masse ab und schmolz oberhalb 290°. Er färbt Baumwolle aus dunkelbrauner Hydrosulfit-Küpe in dunkelschokoladenfarbenen Tönen.



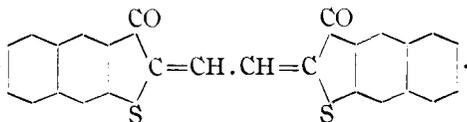
2.3-Naphthathiophen-1-aceanthrylen-indigo,



Wurde auf ähnliche Weise wie die vorhergehenden Verbindungen aus äquimolekularen Mengen von Aceanthrenchinon und 2.3-Naphthoxythiophen dargestellt. Dunkelrote Masse aus Nitro-benzol, die nicht unterhalb 290° schmilzt; unlöslich in Alkohol und Essigsäure, wenig löslich in Pyridin und Xylol. Löst sich in heißem Nitro-benzol mit dunkelroter Farbe und scheidet sich beim Erkalten wieder aus. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit grünlich-brauner Farbe; der Hydrosulfit-Küpe, in der er wenig löslich ist, verleiht er eine hellgelbe Farbe und färbt Baumwolle daraus in hellrosa Tönen.



Bis-2.3-naphthathiophen-äthylen-indigo,

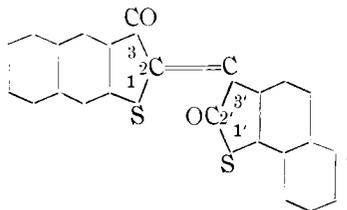


Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 1 g Natriumbisulfit-Verbindung des Glyoxals in 5 ccm Wasser und 1.5 g 2.3-Naphthoxythiophen in 30 ccm Alkohol gelöst. Die beiden Lösungen wurden getrennt unter Durchleiten eines Kohlendioxyd-Stromes von Luft befreit, dann vermischt und unter gutem Schütteln mit 10 ccm konz. Salzsäure behandelt. Das Gemisch wurde dann  $\frac{1}{2}$  Stde. im Kohlendioxyd-Strom gekocht, wobei sich allmählich ein violetter Niederschlag abschied. Er wurde heiß filtriert, der Rückstand mit Alkohol und heißem Wasser ausgewaschen und schließlich aus Nitro-benzol in violetten, glänzenden Nadeln erhalten, die oberhalb 290°

schmolzen. Der Farbstoff ist unlöslich in Alkohol; in heißem Nitro-benzol und Pyridin löst er sich mit rosa Farbe. In konz. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit grasgrüner, in der alkalischen Hydrosulfit-Küpe mit intensiv rosa Farbe; Baumwolle färbt er in dunkelblauen Tönen.

$C_{26}H_{14}O_2S_2$ . Ber. C 73.93, H 3.31. Gef. C 73.81, H 3.43.

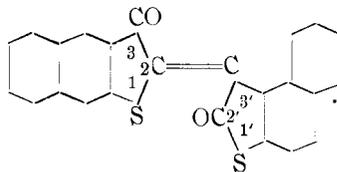
2,3'-Bis-(2,3:1,2)-  
naphthathiophen-indigo,



Wurde nach der schon beschriebenen Methode aus 1.06 g  $\alpha$ -Naphthathiofuran-1,2-dion und 1 g 2,3-Naphthoxythiophen in 40 ccm Essigsäure durch 1 ccm konz. Salzsäure erhalten. Aus Nitro-benzol wurde der Farbstoff als dunkelvioletten, feine, glänzende Nadeln erhalten, die nicht unterhalb  $300^{\circ}$  schmolzen. Er ist unlöslich in Alkohol, wenig löslich in Essigsäure, mäßig löslich in heißem Nitro-benzol und Pyridin mit violettblauer Farbe. Er löst sich in konz. Schwefelsäure mit grünlich-brauner Farbe und färbt Baumwolle aus brauner Hydrosulfit-Küpe in rein blauen Tönen.

$C_{24}H_{12}O_2S_2$ . Ber. C 72.72, H 3.03. Gef. C 72.63, H 3.18.

2,3'-Bis(2,3:2,1)-  
naphthathiophen-indigo,



Wurde ebenso wie die vorige Verbindung aus  $\beta$ -Naphthathiofuran-1,2-dion und 2,3-Naphthoxythiophen dargestellt und aus Nitro-benzol in dünnen, violetten Nadeln erhalten, die oberhalb  $290^{\circ}$  schmolzen. Der Farbstoff löst sich in Pyridin und Nitro-benzol mit rosavioletter Farbe, in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe. Er färbt Baumwolle aus roter Hydrosulfit-Küpe in violettblauen Tönen.

Gef. C 72.65, H 3.14.

Zum Schluß spreche ich Hrn. Dr. R. Tobler<sup>3)</sup> meinen herzlichsten Dank dafür aus, daß er mich darauf aufmerksam gemacht hat, daß einige Verbindungen des III. Teils (l. c.) schon dargestellt worden waren. Es war mein Wunsch, systematisch die Beziehungen zwischen Farbe und chemischer Konstitution dieser isomeren indigoiden Farbstoffe zu untersuchen, und dazu ist der Vergleich gemacht worden. Ebenfalls sei Hrn. Prof. Dr. A. C. Sircar und den HHrn. Dr. S. Dutt und S. C. De aufrichtig gedankt für das an diesen Untersuchungen gezeigte Interesse.

<sup>3)</sup> B. 66, 1757 [1933].