

gehemmt waren, oder daß die natürlichen Begleitstoffe die zugesetzten Hemmungsstoffe abfingen. So scheint auch die jüngst hergestellte Oberhefen-Phosphatase¹⁴⁾ noch beträchtliche Mengen dieser Begleitstoffe zu enthalten, denn sie wird durch Cystein und durch Kaliumcyanid unter den oben beschriebenen Bedingungen nicht merklich gehemmt. Schwefelwasserstoff hemmt erst nach 1 $\frac{1}{2}$ -stdg. Einwirkung um ungefähr 30%; man darf daraus schließen, daß grundsätzlich auch die Oberhefen-Phosphatase durch Sulfhydrylverbindungen hemmbar ist¹⁷⁾. Sehr wahrscheinlich wirken auch Disulfidverbindungen hemmend, denn Cozymase-Präparate mittleren Reinheitsgrades (ACo 50000), die als hartnäckig anhaftenden Begleitstoff ein Disulfid enthalten¹⁸⁾, wirken deutlich hemmend, während ein Zusatz der reinsten zugänglichen Cozymase-Präparate¹⁹⁾ (ACo 380000) kaum einen Einfluß ausübt.

Die Versuche wurden nach der von H. und E. Albers angegebenen Vorschrift⁷⁾ (Ferment-Menge: 0.25 mg, maximale Aktivierung durch Magnesium, $p_H = 8.9$, $t = 33^0$, Vol. 20 ccm) ausgeführt. Die p_H -Werte wurden colorimetrisch (Stufen-Photometer) kontrolliert, die jeweiligen Zusätze wurden stets vorher auf das Versuchs- p_H gebracht. Eine maßgebliche p_H -Verschiebung trat während der Versuchsdauer nie ein. — Über die colorimetrische Bestimmung von Disulfid-Schwefel mittels Nitroprussidnatriums im Stufen-Photometer wird demnächst gesondert berichtet. Die angegebenen Zahlen bedeuten die Absorptionskoeffizienten der Meßlösungen bei 1 cm Schichtlänge nach Abzug der Eigenfarben von Phosphatase- und Reagenzlösung.

Der in die Ferment-Lösungen eingeleitete H_2S wurde nach den angegebenen Zeiten durch intensives Belüften schnell entfernt. Schon nach $\frac{1}{4}$ -stdg. Belüftung war er nicht mehr nachweisbar, sicherheitshalber wurde stets mindestens $\frac{1}{2}$ Stde. belüftet.

288. Paresh Chandra Dutta: Untersuchungen über indigoide Farbstoffe (VIII. Mitteil.).

[Aus d. Laborat. d. G. B. B. College, Muzaffarpur, Bihar und Orissa, Indien.]
(Eingegangen am 29. April 1935.)

Auf Grund einer Untersuchung über thioindigoide Farbstoffe wurde in der VI. Mitteil.¹⁾ der Schluß gezogen, daß die Farbvertiefung bei den isomeren Farbstoffen dieser Reihe von den Stellen abhängt, an welchen ein neuer symmetrischer Ring an den Thionaphthenring angegliedert wird, und daß der bathochrome Effekt am größten ist, wenn der neue symmetrische Ring so an den Thionaphthenring angeschlossen wird, daß er gleich weit von den beiden Chromophoren des Indigos, dem CO und dem auxochromen S, oder mit anderen Worten von der Gruppierung $\begin{array}{c} \text{—CO} \\ \text{—S} \end{array} > \text{C=}$, entfernt ist.

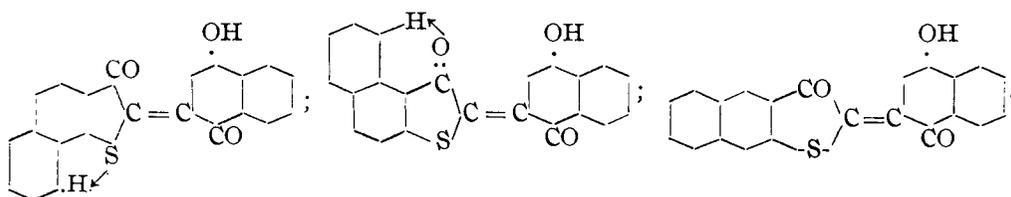
¹⁷⁾ vergl. dazu Schöffner u. Bauer⁵⁾.

¹⁸⁾ v. Euler, H. u. E. Albers, Schlenk u. Günther, Arkiv Kemi, Mineral., Geol. 12 B, Nr. 4 [1935].

¹⁹⁾ Hergestellt nach einer neuerdings ausgearbeiteten Methode.

¹⁾ B. 67, 1319 [1934].

koordinative Bindung eines Elektronen-Paares, die vom S- oder O-Atom zum H-Atom hinübergeht. Die Verbindung III dagegen bietet keine Gelegenheit zu solcher Ringbildung durch Koordination. Nach dieser neueren Auffassung müßten die drei oben erwähnten thioindigoide Farbstoffe durch folgende Strukturformeln dargestellt werden:



Die anderen, in dieser Arbeit und auch in den früheren Mitteilungen besprochenen Farbstoffe können analog dargestellt werden. Eine ähnliche Ringbildung kann auch stattfinden, wenn man die *cis*-Formel annimmt. Bei eingehender Betrachtung dieser Konstitutionen findet man als einzigen bemerkenswerten Unterschied bei den 2.3-Isomeren, dem ihre dunkle Farbe zugeschrieben werden muß, daß diese Verbindungen die geringste Anzahl von koordinativ geschlossenen Ringen an der der Äthylen-Bindung abgewandten Seite zulassen.

Es wird somit folgendes festgestellt: 1) die Ringbildung entweder mit dem in direkter Bindung mit der Gruppe $>C:C<$ stehenden Chromophor CO oder dem Auxochrom S nach der der Äthylen-Bindung abgewandten Seite hin schwächt bei diesen Verbindungen die chromophoren oder auxochromen Funktionen ab, indem sie die Spannung der doppelten Bindung dieser Kohlenstoffatome, deren Bildung, Stabilität und Stärke wichtige Faktoren zur Bestimmung der Farbe bei den Indigoideen sind, etwas vermindert; diese Farbstoffe sind deshalb heller in der Farbe. 2) Andererseits wird sich bei Verbindungen, bei denen kaum eine Möglichkeit zu solcher Ringbildung von der Gruppe $>C:C<$ hinweg, die die Spannung der Doppelbindung der Äthylen-Kohlenstoffatome verringern würde, vorhanden ist, oder wenn die Spannung sogar noch verstärkt werden kann, die Intensität der Farbe entsprechend vergrößern.

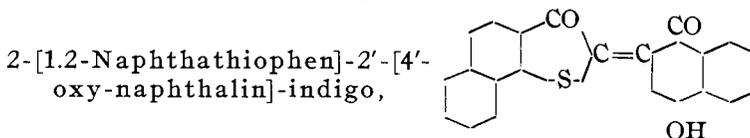
Die in dieser Arbeit beschriebenen, aus α - und β -Naphthochinonen erhaltenen Farbstoffe geben auf Baumwolle im allgemeinen unbeständige Färbungen. Wegen der Gegenwart der Hydroxylgruppe im Molekül werden sie mit Alkali meistens blau oder grün. Diese Alkalisalze sind wenig löslich in Wasser. Friedländer⁷⁾ hat bei seiner Untersuchung der Reaktion zwischen Oxy-thionaphthen und β -Naphthochinon festgestellt, daß die Kondensation in 4-Stellung des Naphthochinon-Ringes erfolgt. Diese Beobachtung hat sich bei den Naphthoxythiophenen bestätigt, die sich mit β -Naphthochinon ebenfalls in der 4-Stellung des letzteren Moleküls kondensieren, denn diese Kondensations-Produkte reagieren glatt mit *o*-Phenylendiamin unter Bildung von Azin-Farbstoffen. Beim α -Naphthochinon wird, wie Friedländer⁷⁾ zeigte, wahrscheinlich die 2-Stellung angegriffen.

Zur Beseitigung der während der Kondensation in beträchtlicher Menge entstehenden Bis-indigo-Verbindungen hat sich Pyridin als gutes Mittel

⁷⁾ A. 448, 211 [1925].

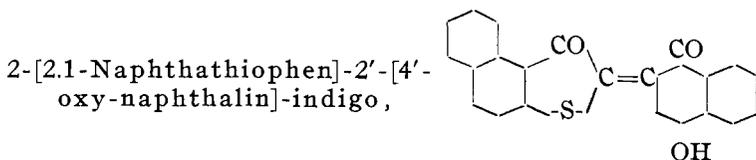
erwiesen, besonders zur Reinigung der Naphthathiophen-aminonaphthalin-indigos. Letztere sind in Pyridin sehr leicht löslich, während die Bis-indigo-Verbindungen darin schwer löslich sind. Die Amino-naphthalin-indigos sind, im Gegensatz zu den Oxy-Verbindungen, gute Farbstoffe, die aus der alkalischen Hydrosulfit-Küpe durch Oxydation mit Luft-Sauerstoff auf Baumwolle dunkle Farbtöne hervorrufen. Diese Verbindungen lösen sich in der alkalischen Küpe meist leicht mit gelber Farbe, und die ursprünglichen Farbstoffe können durch Oxydation wieder ausgefällt werden, während bei den Oxy-Verbindungen in der Regel die Alkalisalze gebildet werden und die Farbe sich beim Ansäuern verändert.

Beschreibung der Versuche.



Lösungen von 1.2-Naphthoxythiophen (1 g) in 20 ccm Alkohol und α -Naphthochinon (1 g) in demselben Volumen Alkohol werden zusammengemischt, wobei sich die Lösung violett färbt und sich eine violette Substanz ausscheidet. Nach Zusatz verd. Sodalösung wurde das Gemisch 10 Min. gekocht, wobei sich der Niederschlag rötlichbraun färbte. Er wurde abfiltriert und der Rückstand mit Essigsäure erwärmt, wobei er wieder eine violette Farbe annahm. Zur Reinigung wurde die violette Substanz in wenig Pyridin gelöst, filtriert und das von einer geringen Menge einer in Pyridin unlöslichen, rötlichbraunen Substanz befreite Filtrat mit Wasser behandelt und erwärmt. Der so erhaltene, rötlich-braune Niederschlag wurde mit etwas verd. Essigsäure erwärmt, wobei die Substanz als bräunlich-violette Masse erhalten wurde. Der Prozeß wurde noch einmal wiederholt. Die Verbindung schmilzt oberhalb 295°; sie löst sich in konz. Schwefelsäure mit flaschengrüner Farbe und färbt Baumwolle aus der orangeroten alkalischen Hydrosulfit-Küpe mit hellbrauner Farbe an, die beim Ansäuern hell bräunlich-violett wird.

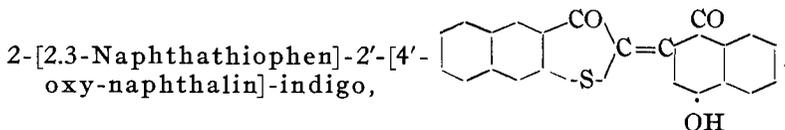
$C_{22}H_{12}O_3S$. Ber. C 74.15, H 3.37. Gef. C 73.95, H 3.41.



wurde analog wie die vorige Verbindung aus 2.1-Naphthoxythiophen und α -Naphthochinon in alkohol. Lösung dargestellt. Zur Reinigung wurde die Lösung in siedender verdünnter Sodalösung filtriert und die Substanz aus dem Filtrat durch Essigsäure als blaue Masse ausgefällt. Diese wurde in Pyridin gelöst und daraus durch Zusatz von heißem Wasser als blaue krystalline Masse wieder abgeschieden, gesammelt, mit Essigsäure und Wasser ausgewaschen und getrocknet. Schmp. 257°. Der Farbstoff ist sehr leicht löslich in Nitro-benzol und gibt dabei eine bläulich-violette Färbung. In

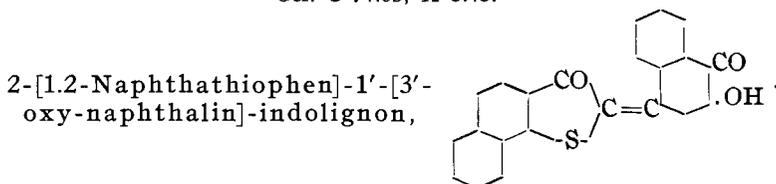
konz. Schwefelsäure löst er sich mit grüner Farbe; aus der gelben Hydrosulfit-Küpe färbt er Baumwolle in hellblauen Tönen an, die beim Ansäuern bläulichviolett werden.

Gef. C 73.91, H 3.4.



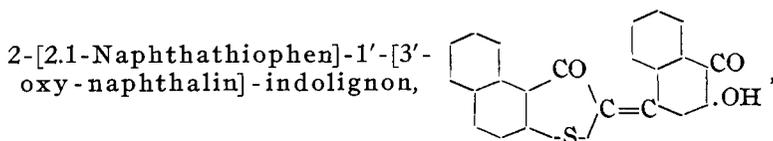
2 g 2.3-Naphthoxythiophen in 50 ccm Alkohol wurden einer Lösung von 2.5 g α -Naphthochinon in 25 ccm Alkohol hinzugefügt, wobei das Gemisch grün wurde. Beim Erwärmen schied sich sofort ein dunkelblauer Niederschlag aus. Das Gemisch wurde weitere 10 Min. erhitzt und noch heiß filtriert. Der Rückstand wurde mit Alkohol und Wasser ausgewaschen und aus Nitrobenzol in feinen, blauen Nadeln erhalten, die bei 269° schmolzen. In verd. Sodalösung oder Ätznatron löst sich die Verbindung beim Erwärmen leicht zu einer grünen Flüssigkeit, aus der beim Erkalten das Natriumsalz als grüne Masse ausfällt. Der Farbstoff löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe und färbt Baumwolle aus brauner Hydrosulfit-Küpe in grünen Nuancen an, die beim Ansäuern blau werden.

Gef. C 74.05, H 3.43.



Zur Darstellung dieser Substanz wurden 2 g 1.2-Naphthoxythiophen in 30 ccm Alkohol zu einer filtrierten Lösung von 2 g β -Naphthochinon in 100 ccm Alkohol hinzugefügt, wobei sich sofort ein dunkelroter Niederschlag ausschied. Das Gemisch wurde dann mit etwas verd. Sodalösung behandelt und $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht, wobei der Niederschlag dunkelgrün wurde. Hierauf wurde eine Zeitlang ein Luftstrom durch das Gemisch hindurchgeleitet und der dunkel gefärbte Niederschlag nach dem Filtrieren mit verd. Essigsäure erwärmt, wobei er schokoladenfarbig wurde. Zur Reinigung wurde er durch Erwärmen in wenig Pyridin gelöst und die blutrote Lösung filtriert. Beim Erkalten schied sich die Substanz als feine, rotviolette Nadeln aus. Nach Wiederholung des Prozesses war die Verbindung ganz rein. Sie schmilzt bei 251—252°, gibt mit konz. Schwefelsäure eine blaue Färbung, löst sich in alkalischer Hydrosulfit-Küpe mit gelber Farbe und färbt Baumwolle daraus in blauen Tönen an, die beim Ansäuern hell schokoladenfarben werden.

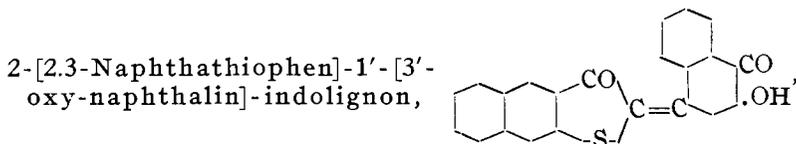
Gef. C 73.98, H 3.4.



wurde wie oben beschrieben aus 2.1-Naphthoxythiophen und β -Naphthochinon dargestellt: Schokoladenbraune, dünne Nadeln aus Nitrobenzol,

Schmp. 261⁰. Löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe und färbt Baumwolle aus der orangeroten Hydrosulfit-Küpe in bläulich-braunen Tönen, die beim Ansäuern kupferrot werden.

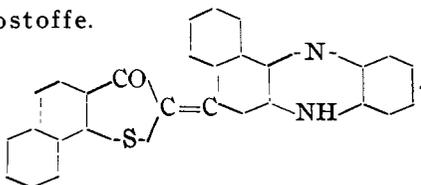
Gef. C 73.89, H 3.43.



wird in ähnlicher Weise aus 2.3-Naphthoxythiophen und β -Naphthochinon in alkohol. Lösung bei Gegenwart von Natriumcarbonat dargestellt. Das dunkelblaue Natriumsalz wurde beim Ansäuern violett. Der Farbstoff wurde 2-mal aus Nitro-benzol umkrystallisiert und so in feinen, dünnen, violetten Nadeln erhalten, die bei 287⁰ schmolzen, aber schon von 256⁰ an violette Dämpfe entwickelten. Wenn die Verbindung in einem Mörser zerrieben wird, zeigt sie kupfernen Glanz. In konz. Schwefelsäure ist sie mit grüner Farbe löslich, Baumwolle färbt sie aus ihrer gelben Hydrosulfit-Küpe in dunkelblauen Tönen an, die beim Ansäuern dunkelviolet werden.

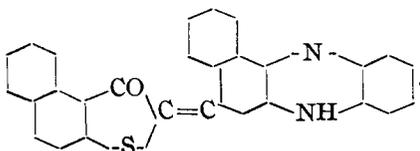
Gef. C 73.86, H 3.41.

Azin-Farbstoffe.



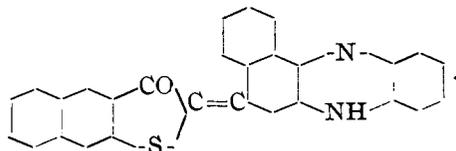
Obige Verbindung wurde aus 0.5 g 2-[1.2-Naphthathiophen]-1'-[3'-oxy-naphthalin]-indolignon in 350 ccm Essigsäure und 0.15 g *o*-Phenylendiamin dargestellt. Bei $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen des Gemisches wurde die dunkel schokoladenfarbige Lösung gelblichbraun und schied beim Erkalten braune Krystalle ab. Das Filtrat lieferte beim Einengen eine weitere Menge der Substanz. Aus Pyridin wurde sie als bräunlichgelbe, krystalline Masse erhalten, die bei 268⁰ schmolz. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit schokoladenroter Farbe.

$C_{28}H_{16}ON_2S$. Ber. N 6.54. Gef. N 6.51.



Wurde wie oben beschrieben aus 2-[2.1-Naphthathiophen]-1'-[3'-oxy-naphthalin]-indolignon und *o*-Phenylendiamin dargestellt und aus Pyridin als braune, krystalline Masse erhalten; Schmp. 264⁰; Lösung in konz. Schwefelsäure schokoladenbraun.

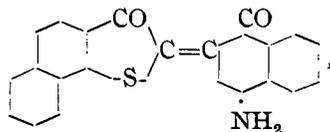
Gef. N 6.48.



Wurde in ähnlicher Weise aus 2-[2.3-Naphthathiophen]-1'-[3'-oxy-naphthalin]-indolignon und *o*-Phenylendiamin erhalten und mit Pyridin gereinigt. Die Verbindung krystallisiert aus sehr viel Essigsäure in langen, roten Nadeln. Sie sintert bei 244° und schmilzt bei 253°; sehr leicht löslich in Pyridin und Nitro-benzol, in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe löslich.

Gef. N 6.56.

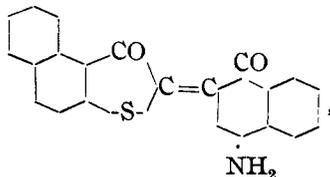
2-[1.2-Naphthathiophen]-2'-[4'-amino-naphthalin]-indigo,



wurde aus 1.2-Naphthoxythiophen (2 g) in 40 ccm Alkohol und Sulfanilsäure-azo- α -naphthol (2 g) in 20 ccm siedendem Wasser durch Mischen der beiden Lösungen und $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen mit etwas Natriumcarbonat dargestellt. Der blaue Niederschlag, der sich ausschied, wurde gesammelt und durch Auswaschen mit heißem Wasser von Azo-Farbstoff befreit. Der Rückstand wurde dann durch Erwärmen mit wenig Pyridin, in dem er sich leicht mit blauer Farbe löste, von der Bis-indigo-Verbindung befreit, die als unlösliches rotes Pulver zurückblieb. Aus der Pyridin-Lösung wurde die Substanz durch heißes Wasser als blaue krystalline Masse gefällt; durch Wiederholung des Prozesses wurde sie ganz rein erhalten. Schmp. 261—262°. Der Farbstoff löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe und färbt Baumwolle aus gelber Hydrosulfit-Küpe in dunkelblauen Tönen.

$C_{22}H_{13}O_2NS$. Ber. C 74.36, H 3.66. Gef. C 73.93, H 3.41.

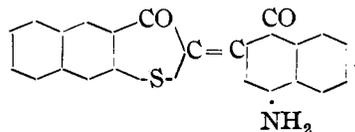
2-[2.1-Naphthathiophen]-2'-[4'-amino-naphthalin]-indigo,



wurde analog wie die vorige Verbindung aus 2.1-Naphthoxythiophen und Sulfanilsäure-azo- α -naphthol dargestellt und auch auf ähnliche Weise gereinigt. Der Farbstoff ist eine bläulich-schwarze Substanz, die bei 235—237° schmilzt und sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe löst. Aus der gelben Hydrosulfit-Küpe färbt er Baumwolle in schmutzigenblauen Tönen an.

$C_{22}H_{13}O_2NS$. Ber. N 3.94. Gef. N 3.71.

2-[2.3-Naphthathiophen]-2'-[4'-amino-naphthalin]-indigo,

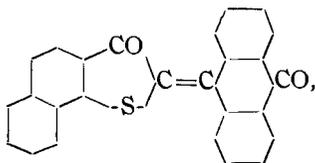


wurde nach den schon beschriebenen Methoden aus 2.3-Naphthoxythiophen und Sulfanilsäure-azo- α -naphthol erhalten. Die bläulichgrüne

Substanz sintert bei 265° und schmilzt oberhalb 295°. Sie löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe und färbt Baumwolle aus der gelben Hydrosulfit-Küpe mit ebenfalls grüner Farbe an.

Gef. N 3.73.

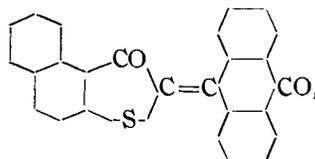
2-[1.2-Naphthathiophen]-9'-anthracen-indolignon,



wurde durch $\frac{1}{2}$ -stdg. Kochen eines Gemisches von 0.5g 1.2-Naphthoxythiophen und 1g Anthrachinon-anil in 15ccm Essigsäure-anhydrid dargestellt. Die schokoladenfarbene, krystalline Substanz, die sich ausschied, wurde nach dem Erkalten abfiltriert, der Rückstand mit Alkohol ausgewaschen und aus Pyridin als schokoladenfarbene, kleine Nadeln vom Schmp. 241°, erhalten. Der Farbstoff löst sich in konz. Schwefelsäure mit rosa Farbe und färbt Baumwolle aus einer braunen Hydrosulfit-Küpe in rosabraunen Tönen an.

$C_{26}H_{14}O_2S$. Ber. C 80, H 3.59. Gef. C 79.81, H 3.62.

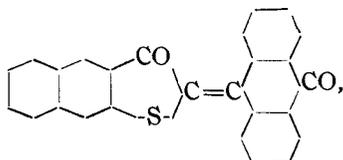
2-[2.1-Naphthathiophen]-9'-anthracen-indolignon,



wurde aus 2.1-Naphthoxythiophen und Anthrachinon-anil dargestellt und aus Pyridin als ziegelrote, krystalline Masse vom Schmp. 225° erhalten; löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe und färbt Baumwolle aus der orangegelben Hydrosulfit-Küpe in rötlich-braunen Tönen an.

Gef. C 79.63, H 3.65.

2-[2.3-Naphthathiophen]-9'-anthracen-indolignon,



wie oben beschrieben aus 2.3-Naphthoxythiophen und Anthrachinon-anil dargestellt, krystallisiert aus Pyridin in langen, rosa Nadeln, die bei 244° sintern und bei 248° schmelzen; löst sich in konz. Schwefelsäure mit orangeroter Farbe und färbt Baumwolle aus der orangeroten Hydrosulfit-Küpe in dunkelrosa Tönen an.

Gef. C 79.85, H 3.61.

Den HHrn. Professoren J. C. Ghosh und S. N. Bose, sowie meinem Freunde Dr. S. C. De von der Dacca-Universität und seinen Kollegen an diesem College spreche ich meinen Dank aus für das Interesse, das sie an diesen Untersuchungen genommen haben.