

425. Paresh Chandra Dutta: Untersuchungen über indigoide Farbstoffe, IX. Mitteil.: Eine Untersuchung über die Absorptions-Spektren isomerer thioindigoider Farbstoffe.

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

(Eingegangen am 13. Juli 1936.)

Auf Grund einer Untersuchung der aus den 1.2-, 2.1- und 2.3-Naphthoxythiophenen durch Kondensation mit *o*-Diketonen, wie Phenanthrenchinon, Acenaphthenchinon, Isatin und ihren Derivaten und ähnlichen anderen Verbindungen hervorgehenden thioindigoiden Farbstoffe, die in einer Reihe von Veröffentlichungen in den Berichten beschrieben worden sind, wurde in der VIII. Mitteil.¹⁾ darauf hingewiesen, daß ein 5- oder 6-gliedriger Ring durch die koordinative Bindung eines Elektronenpaares, die vom S- oder O-Atom zum H-Atom hinübergeht, entsteht, wie es bei den Verbindungen, die sich vom 1.2- und 2.1-Naphthoxythiophen ableiten, der Fall sein kann. Eine solche Ringbildung ist indessen bei den aus 2.3-Naphthoxythiophen erhaltenen Verbindungen nicht möglich. Zur Erklärung der dunklen Färbung der aus 2.3-Naphthoxythiophen erhaltenen Farbstoffe wurde angenommen, daß 1) die Ringbildung entweder mit dem in direkter Bindung mit der Gruppe $>C:C<$ stehenden Chromophor CO oder dem Auxochrom S nach der der Äthylenbindung abgewandten Seite hin bei diesen Verbindungen die chromophoren oder auxochromen Funktionen abschwächt, indem sie die Spannung der doppelten Bindung dieser Kohlenwasserstoffe, deren Bildung, Stabilität und Stärke wichtige Faktoren zur Bestimmung der Farbe bei den Indigoiden sind, etwas vermindert. Diese Farbstoffe sind deshalb heller in der Farbe. 2) Andererseits wird sich bei Verbindungen, bei denen keine Möglichkeit zu solcher Ringbildung von der Gruppe $>C:C<$ hinweg, die die Spannung der Doppelbindung des Äthylenkohlenwasserstoffs verringern würde, vorhanden ist, oder wenn die Spannung sogar noch erhöht wird, die Intensität der Farbe entsprechend vergrößern.

Da die untersuchten Verbindungen bezüglich der Farbe und Konstitution von Interesse sind, erschien es wünschenswert, die Absorptions-Spektren dieser Farbstoffe zu untersuchen, was in der vorliegenden Abhandlung gesehen ist. Die Absorptions-Spektren sind graphisch dargestellt worden.

Selektive Absorption wird durch den ungesättigten Zustand bewirkt; sie verschiebt sich nach immer längeren Wellenlängen, je mehr sich der ungesättigte Zustand verstärkt. Gewisse Gruppen, wie C:C, C:O, N:N, werden als Chromophore in dem Sinne betrachtet, daß sie selektive Absorption bewirken. Man nimmt an, daß ein Valenz-Elektron durch den Absorptions-Vorgang auf ein höheres Energie-Niveau gebracht wird. Wenn man die Absorptions-Spektren von Kohlenwasserstoffen betrachtet, zeigt sich, daß alle gesättigten Verbindungen meist hell sind, während sich bei ungesättigten Kohlenwasserstoffen die selektive Absorption entsprechend der Erhöhung des ungesättigten Zustandes nach längeren Wellenlängen hin verschiebt, in der Reihenfolge Benzol, Naphthalin, Anthracen usw.

Bei einer Untersuchung der Absorptionskurven der Verbindungen hat sich immer gezeigt, daß die 2.3-Isomeren viel breitere Absorptionsbanden haben, und daß ihre Absorptionstiefe viel größer ist als bei den 1.2- und 2.1-Isomeren. Der Hauptteil der Banden der 2.3-Isomeren liegt auch weit nach dem

¹⁾ B. 68, 1447 [1935].

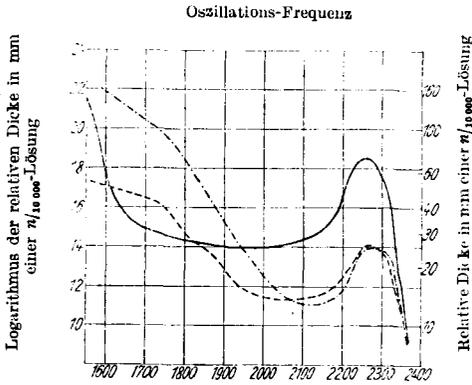


Fig. 1.

- 2.1-Naphthathiophen-phenanthren-indigo.
- - - 2.3-Naphthathiophen-phenanthren-indigo.
- . - 1.2-Naphthathiophen-phenanthren-indigo.

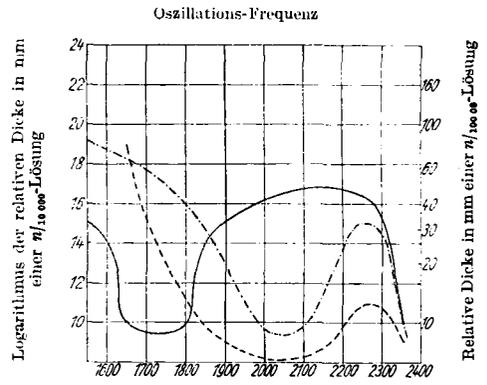


Fig. 2.

- 2.1-Naphthathiophen-9'-[4'-nitro-phenanthren]-indigo.
- - - 2.3-Naphthathiophen-9'-[4'-nitro-phenanthren]-indigo.
- . - 1.2-Naphthathiophen-9'-[4'-nitro-phenanthren]-indigo.

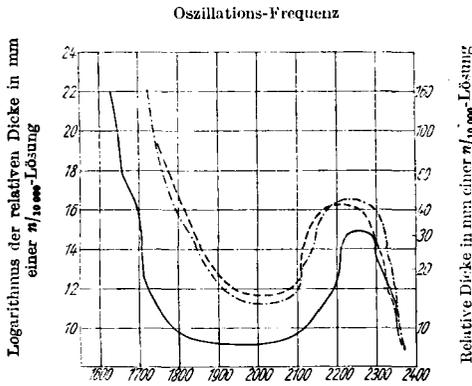


Fig. 3.

- 2.1-Naphthathiophen-indol-indigo.
- - - 2.3-Naphthathiophen-indol-indigo.
- . - 1.2-Naphthathiophen-indol-indigo.

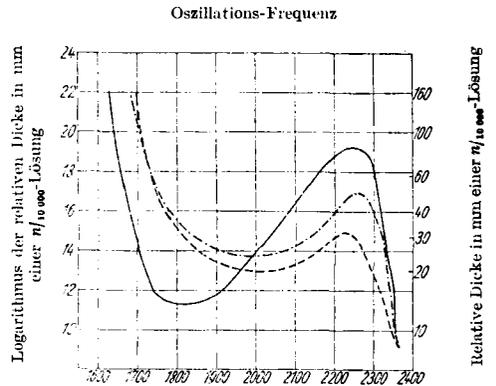


Fig. 4.

- 2.1-Naphthathiophen-3'-[5'-chlor-indol]-indigo.
- - - 2.3-Naphthathiophen-3'-[5'-chlor-indol]-indigo.
- . - 1.2-Naphthathiophen-3'-[5'-chlor-indol]-indigo.

roten Teil des Spektrums zu, woraus sich ergibt, daß diese Verbindungen tiefer in der Färbung sind, was schon qualitativ durch Vergleich der Färbungen dieser 3 Klassen von Farbstoffen auf Baumwolle festgestellt worden war. Die vorliegende Untersuchung zeigt, daß der ungesättigte Zustand an der aktiven Stelle der 2.3-Verbindungen wegen der größeren Absorption viel

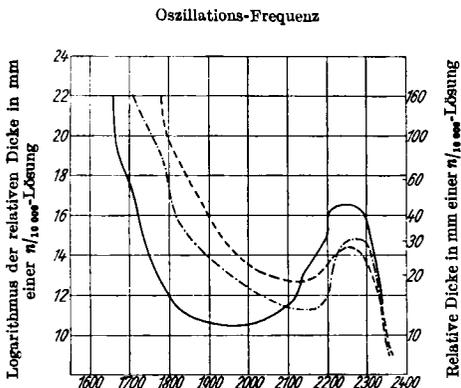


Fig. 5.

- - - - - 2.1-Naphthathiophen-acenaphthylen-indigo.
- — — — 2.3-Naphthathiophen-acenaphthylen-indigo.
- · - · - 1.2-Naphthathiophen-acenaphthylen-indigo.

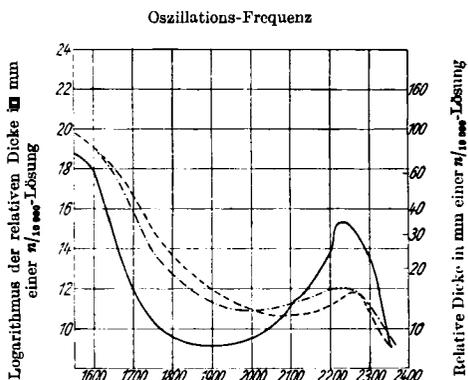


Fig. 6.

- - - - - 2.1-Naphthathiophen-2'-[5'-nitro-acenaphthylen]-indigo.
- — — — 2.3-Naphthathiophen-2'-[5'-nitro-acenaphthylen]-indigo.
- · - · - 1.2-Naphthathiophen-2'-[5'-nitro-acenaphthylen]-indigo.

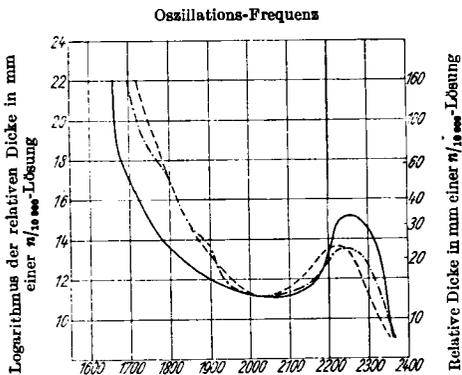


Fig. 7.

- - - - - 2.1-Naphthathiophen-aceanthrylen-indigo.
- — — — 2.3-Naphthathiophen-aceanthrylen-indigo.
- · - · - 1.2-Naphthathiophen-aceanthrylen-indigo.

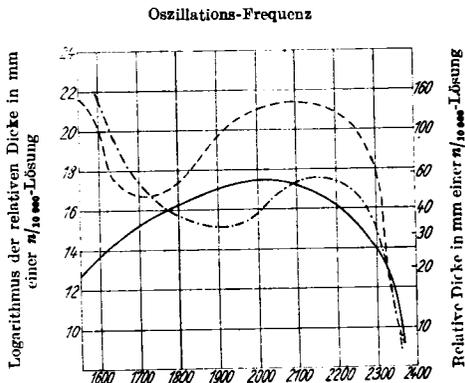


Fig. 8.

- - - - - 2-[2.1-Naphthathiophen]-2'-[4'-oxynaphthalin]-indigo.
- — — — 2-[2.3-Naphthathiophen]-2'-[4'-oxynaphthalin]-indigo.
- · - · - 2-[1.2-Naphthathiophen]-2'-[4'-oxynaphthalin]-indigo.

größer ist, und daß die in der VIII. Mitteil. gegebene Erklärung ganz einleuchtend ist. Wie schon in der VIII. Mitteil. gesagt, ist auch beobachtet worden, daß die 1.2- und 2.1-Verbindungen eine sehr ähnliche Konstitution haben, wie denn auch die Kurven im ganzen im Charakter nicht sehr differieren.

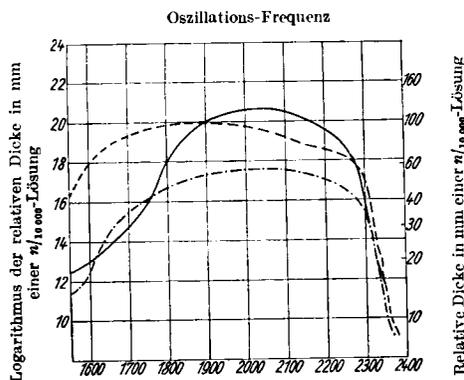


Fig. 9.

- 2-[2.1-Naphthathiophen]-2'-[4'-aminonaphthalin]-indigo.
- 2-[2.3-Naphthathiophen]-2'-[4'-aminonaphthalin]-indigo.
- · - · 2-[1.2-Naphthathiophen]-2'-[4'-aminonaphthalin]-indigo.

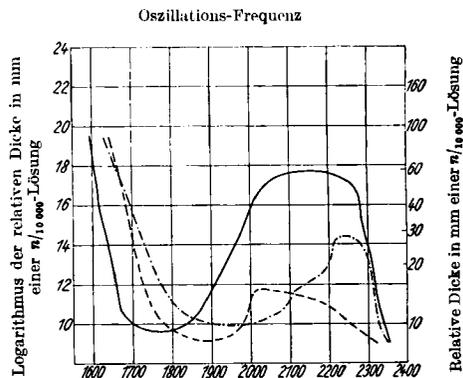


Fig. 10.

- 2.1-Naphthathiophen-äthylen-indigo.
- 2.3-Naphthathiophen-äthylen-indigo.
- · - · 1.2-Naphthathiophen-äthylen-indigo.

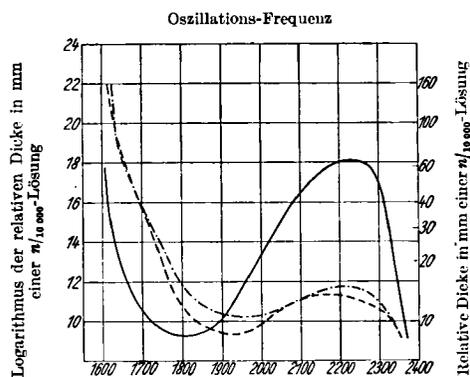


Fig. 11.

- 2-[2.1-Naphthathiophen]-1'-[3'-oxynaphthalin]-indolignon.
- 2-[2.3-Naphthathiophen]-1'-[3'-oxynaphthalin]-indolignon.
- · - · 2-[1.2-Naphthathiophen]-1'-[3'-oxynaphthalin]-indolignon.

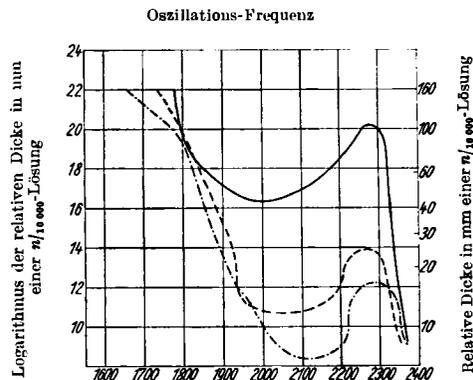


Fig. 12.

- 2-[2.1-Naphthathiophen]-9'-anthracenindolignon.
- 2-[2.3-Naphthathiophen]-9'-anthracenindolignon.
- · - · 2-[1.2-Naphthathiophen]-9'-anthracenindolignon.

Da die Verbindungen in den meisten organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind und nicht ganz in Lösung gebracht werden konnten, wurde als Lösungsmittel ausschließlich Nitrobenzol angewandt, obwohl es eine Absorptionsbande sehr nahe dem sichtbaren Teil des Spektrums hat. In der vorliegenden Abhandlung sind die Absorptions-Spektren von 36 Verbindungen nur im sichtbaren Teil des Spektrums untersucht worden.