

# SISIR KUMAR GUHA, JNANENDRA NATH CHATTERJEA und AMIYA KUMAR MITRA

Indigoide Küpenfarbstoffe der Isatinreihe, X<sup>1)</sup>

## [Indol-(3')]-[5-methoxy-thionaphthen-(2)]-indigofarbstoffe

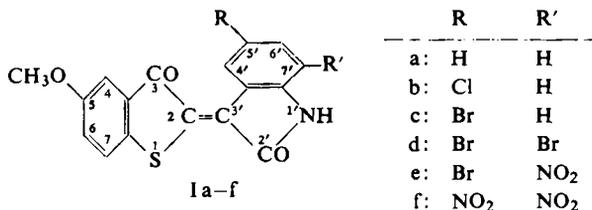
Aus dem Chemical Laboratory, Science College, Patna (Indien)

(Eingegangen am 16. April 1960)

[Indol-(3')]-[5-methoxy-thionaphthen-(2)]-indigofarbstoffe, dargestellt aus 3-Hydroxy-5-methoxy-thionaphthen und verschiedenen Isatinen, erwiesen sich als tiefer farbig als die entsprechenden, bereits untersuchten 5-Methyl-, 5-Chlor-, 5-Brom- und 5-Jod-Derivate.

Wie wir kürzlich mitteilten<sup>2)</sup>, ist der Einfluß einer Methoxygruppe in 5-Stellung auf die Farbtiefe von [Acenaphthen-(1')]-[thionaphthen-(2)]-indigofarbstoffen viel stärker als der Einfluß der bisher untersuchten Substituenten CH<sub>3</sub>, Cl, Br und J in der gleichen Stellung. Wir stellten nunmehr [Indol-(3')]-[5-methoxy-thionaphthen-(2)]-indigofarbstoffe dar und studierten ihre Farben und ihre färberischen Eigenschaften im Vergleich mit denjenigen der entsprechenden 5-Methyl-, 5-Chlor-, 5-Brom- und 5-Jod-Verbindungen<sup>3)</sup> und ebenso mit ihrer Stammverbindung, mit der wir uns schon früher<sup>4)</sup> beschäftigt hatten.

Die Kondensation von 3-Hydroxy-5-methoxy-thionaphthen<sup>2b)</sup> mit Isatin, 5-Chlor-, 5-Brom-, 5,7-Dibrom-, 5-Brom-7-nitro- und 5,7-Dinitro-isatin ergibt prachtvoll kristallisierte violette Farbstoffe in 85–89-proz. Ausbeute (I, a–f).



Die ersten vier Farbstoffe (I, a–d) ergaben bei der Reduktion mit Alkalidithionit bei 60° hellgelbe und die beiden anderen (I, e–f) gelbe Küpen, deren echte Ausfärbungen auf Baumwolle durch Oxydation an der Luft entwickelt wurden. Die Absorptionsmaxima einiger der dargestellten fünf Methoxyderivate wurden in Xylol-Lösung mit dem Beckman-Quarz-Spektrophotometer bestimmt und mit denjenigen der entsprechenden 5-methyl- und 5-halogen-substituierten Farbstoffe verglichen. Die Prüfung der Farben, der Farbtöne auf Baumwolle

<sup>1)</sup> IX. Mittel.: S. K. GUHA, J. N. CHATTERJEA und A. K. SINHA, J. Indian chem. Soc. **32**, 777 [1955]; C. A. **51**, 17 170 [1957].

<sup>2)</sup> a) S. K. GUHA und J. N. CHATTERJEA, Chem. Ber. **92**, 2768 [1959]; b) S. K. GUHA, J. N. CHATTERJEA und A. K. MITRA, ebenda **92**, 2771 [1959].

<sup>3)</sup> S. K. GUHA und H. P. BASU-MALLICK, J. Indian chem. Soc. **11**, 395 [1934], C. A. **28**, 6315 [1934]; ebenda **23**, 214 [1946], C. A. **41**, 1843 [1947]; S. K. GUHA und K. D. BANERJI, ebenda **30**, 820 [1953], C. A. **48**, 7305 [1954]; A. K. SINHA, ebenda **31**, 463 [1954], C. A. **49**, 13218 [1955].

<sup>4)</sup> A. BEZDIK und P. FRIEDLÄNDER, Mh. Chem. **29**, 376 [1908].

und der Absorptionsmaxima einiger Vertreter der fünf diskutierten Verbindungsreihen und ebenso ihrer Stammverbindung ergab eine Abnahme der Farbtiefe in dieser Reihenfolge: 5-Methoxy- > 5-Jod- > 5-Brom- > 5-Chlor- > 5-Methyl-Derivat > Stammverbindung.

Absorptionsmaxima von [Indol-(3')]-[5-methoxy-thionaphthen-(2)]-indigofarbstoffen

[Indol-(3')]-[5-methoxy-thionaphthen-(2)]-indigo	538 m $\mu$
[Indol-(3')]-[5-jod-thionaphthen-(2)]-indigo	517
[Indol-(3')]-[5-brom-thionaphthen-(2)]-indigo	516
[Indol-(3')]-[5-chlor-thionaphthen-(2)]-indigo	515
[Indol-(3')]-[5-methyl-thionaphthen-(2)]-indigo	498.6
[Indol-(3')]-[thionaphthen-(2)]-indigo	489.2
[5'.7'-Dibrom-indol-(3')]-[5-methoxy-thionaphthen-(2)]-indigo	546
[5'.7'-Dibrom-indol-(3')]-[5-jod-thionaphthen-(2)]-indigo	523
[5'.7'-Dibrom-indol-(3')]-[5-brom-thionaphthen-(2)]-indigo	522
[5'.7'-Dibrom-indol-(3')]-[5-chlor-thionaphthen-(2)]-indigo	520
[5'.7'-Dibrom-indol-(3')]-[5-methyl-thionaphthen-(2)]-indigo	499.8
[5'.7'-Dibrom-indol-(3')]-[thionaphthen-(2)]-indigo	491.5
[5'.7'-Dinitro-indol-(3')]-[5-methoxy-thionaphthen-(2)]-indigo	558
[5'.7'-Dinitro-indol-(3')]-[5-jod-thionaphthen-(2)]-indigo	529
[5'.7'-Dinitro-indol-(3')]-[5-brom-thionaphthen-(2)]-indigo	528
[5'.7'-Dinitro-indol-(3')]-[5-chlor-thionaphthen-(2)]-indigo	525
[5'.7'-Dinitro-indol-(3')]-[5-methyl-thionaphthen-(2)]-indigo	507
[5'.7'-Dinitro-indol-(3')]-[thionaphthen-(2)]-indigo	495

Ähnlich wie in der Acenaphthenchinonreihe<sup>2)</sup> zeigte sich, daß die Gegenwart einer Methoxygruppe in 5-Stellung des Thionaphthenrings eines [Indol-(3')]-[thionaphthen-(2)]-indigos einen charakteristischen bathochromen Einfluß ausübt und tieferfarbige Verbindungen ergibt, als wenn die gleiche Stellung durch Methyl oder Halogen substituiert ist.

Weitere Untersuchungen über isomere [Indol]-[methoxy-thionaphthen]-indigofarbstoffe sind im Gang.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die hier beschriebenen Farbstoffe I, a–f, wurden auf gleiche Weise dargestellt wie die entsprechenden Methyl-, Chlor- und Brom-Derivate<sup>3)</sup>; es wurde in einem Minimum von Eisessig, der wenige Tropfen konz. Salzsäure enthielt, kurze Zeit gekocht. Die Farbstoffe wurden aus Nitrobenzol umkristallisiert, mit Äthanol gewaschen und i. Vak. getrocknet.

[Indol-(3')]-[5-methoxy-thionaphthen-(2)]-indigo (Ia): 0.5 g *Isatin* und 0.6 g 3-Hydroxy-5-methoxy-thionaphthen ergaben 0.85 g (85% d. Th.) zu Büscheln vereinigter, rötlich violetter feiner Nadeln vom Schmp. 304°. Der Farbstoff gibt mit starker Schwefelsäure in der Kälte eine dunkelgrüne Lösung, die beim Erwärmen rasch hellgrün wird. Baumwolle wird rötlich violett gefärbt.

C<sub>17</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub>S (309.3) Ber. C 66.01 H 3.58 Gef. C 66.32 H 3.71

[5'-Chlor-indol-(3')]-[5-methoxy-thionaphthen-(2)]-indigo (Ib): 0.6 g 5-Chlor-*isatin* und 0.6 g 3-Hydroxy-5-methoxy-thionaphthen ergaben 1 g (88% d. Th.) violetter Nadeln, die oberhalb von 325° schmelzen. Mit kalter starker Schwefelsäure erhält man eine hellgrüne Lösung. Baumwolle wird violett gefärbt.

C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>ClNO<sub>3</sub>S (343.7) Ber. C 59.40 H 2.93 Gef. C 59.21 H 3.22

[5'-Brom-indol-(3')]-[5-methoxy-thionaphthen-(2)]-indigo (*Ic*): Aus 0.84 g 5-Brom-isatin und 0.7 g 3-Hydroxy-5-methoxy-thionaphthen. Ausb. 1.32 g (89% d. Th.) violetter, haarfeiner, langer Nadeln, die oberhalb von 325° schmelzen. Kalte starke Schwefelsäure löst mit schmutzig grüner Farbe. Baumwolle wird etwas tiefer violett gefärbt als durch *Ib*.

$C_{17}H_{10}BrNO_3S$  (388.2) Ber. C 52.59 H 2.59 Gef. C 52.32 H 2.81

[5'.7'-Dibrom-indol-(3')]-[5-methoxy-thionaphthen-(2)]-indigo (*Id*): Aus 0.45 g 5.7-Dibrom-isatin und 0.27 g 3-Hydroxy-5-methoxy-thionaphthen. Ausb. 0.6 g (86% d. Th.) violetter Nadeln, die oberhalb von 325° schmelzen. Die Lösung in kalter starker Schwefelsäure ist grünlich schwarz. Baumwolle wird violett gefärbt.

$C_{17}H_9Br_2NO_3S$  (467.1) Ber. C 43.69 H 1.98 Gef. C 43.21 H 2.32

[5'-Brom-7'-nitro-indol-(3')]-[5-methoxy-thionaphthen-(2)]-indigo (*Ie*): Aus 1 g 5-Brom-7-nitro-isatin und 0.7 g 3-Hydroxy-5-methoxy-thionaphthen. Ausb. 1.45 g (89% d. Th.) tiefvioletter Büschel langer Nadeln vom Schmp. 309 – 310°. Starke kalte Schwefelsäure löst mit grüner Farbe. Baumwolle wird tiefviolett gefärbt.

$C_{17}H_9BrN_2O_5S$  (433.2) Ber. N 6.48 Gef. N 6.71

[5'.7'-Dinitro-indol-(3')]-[5-methoxy-thionaphthen-(2)]-indigo (*If*): Aus 0.8 g 5.7-Dinitro-isatin und 0.6 g 3-Hydroxy-5-methoxy-thionaphthen. Ausb. 1.34 g (86% d. Th.) derber dunkelvioletter Nadeln, die oberhalb von 325° schmelzen. Kalte starke Schwefelsäure löst bläulich grün. Baumwolle wird violett gefärbt.

$C_{17}H_9N_3O_7S$  (399.3) Ber. N 10.52 Gef. N 10.84