

Über indigoide Farbstoffe

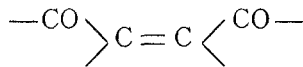
(I. Mitteilung)

von

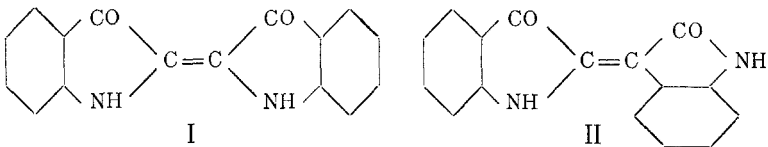
.P. Friedlaender.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. März 1908.)

Die Bezeichnung »indigoide Farbstoffe« habe ich in einer vorläufigen Mitteilung¹ für eine Gruppe von Verbindungen vorgeschlagen, welche den farbgebenden, für Indigblau (I) und Indirubin (II) charakteristischen Atomkomplex



als Bestandteil zweier zyklischer Atomgruppierungen enthalten, wobei die in diesen beiden Farbstoffen vorhandenen Pyrrol-,

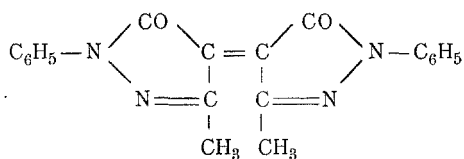


respektive Indolringe ganz oder partiell durch andere ringförmige Komplexe aliphatischer oder aromatischer Natur ersetzt sein können.

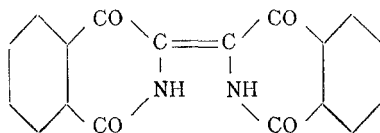
Lange Zeit blieb die Kenntnis des Verhaltens des bicyklischen Komplexes $\text{—CO—C}=\text{C—CO—}$ auf das Indigbla
 $\begin{array}{c} | \quad | \\ \text{C} = \text{C} \\ | \quad | \end{array}$
 beschränkt und dieses nahm in der Farbstoffchemie eine völlig isolierte Stellung ein; erst vor wenigen Jahren wurden noch einige andere vereinzelt Verbindungen aufgefunden, die in

¹ P. Friedlaender, Ber. der Deutschen chem. Ges. 41, 772.

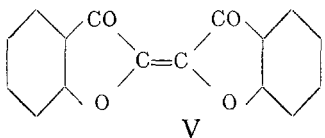
ihrem Aufbau eine gewisse Analogie besitzen; hieher gehören das Pyrazolblau (III) von L. Knorr,¹ der sogenannte Carbindigo (IV) von S. Gabriel und J. Colman² ein rotes Oxydationsprodukt des Ketocumarans³ (V), ein orangerotes Oxydationsprodukt des Phenylcrotonlactons⁴ (VI), ferner das orangerote Bi-Acenaphthylidenchinon (VII) von C. Graebe und Gfeller⁵ und einige von C. Werner⁶ beschriebene Diphenanthrylverbindungen



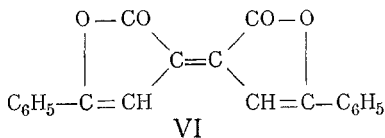
III



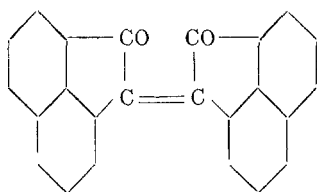
IV



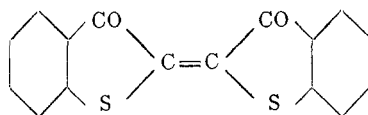
V



VI



VII



VIII

¹ Liebig's Annalen, 233, 171.

² Ber. der Deutschen chem. Ges., 31, 1272.

³ P. Friedlaender und J. Neudörfer, *ibid.*, 30, 1077; 32, 1837.

⁴ J. Thiele und Sulzberger, Liebig's Annalen, 319, 198.

⁵ *Ibid.*, 276, 18.

⁶ *Ibid.*, 322, 171.

sowie vermutlich die gefärbten Oxydationsprodukte des *p*-Methoxy- α -naphthols und des Monomethyltoluhydrochinons, die von E. Russig¹ und R. Nietzki² beschrieben wurden.

Zu diesen Verbindungen kommt dann noch das kürzlich von mir³ dargestellte Thioindigorot (VIII), das an Stelle der beiden NH-Gruppen des Indigblaus zwei Schwefelatome enthält. Es ist die einzige dieser durchgängig gefärbten Substanzen, die sich wie das Indigblau als Küpenfarbstoff in der Färberei und Druckerei verwenden läßt.

Es gelang mir nun, die Zahl derartiger Körper durch die Darstellung analog zusammengesetzter Farbstoffe, die zum Teil in ihrem physikalischen und chemischen Verhalten dem Indigblau sehr nahe stehen, sehr wesentlich zu vermehren. Dasselbe verliert dadurch seine isolierte Stellung noch mehr und erscheint als Spezialfall in einer Gruppe von Farbstoffen, deren Umfang dem verschiedener anderer Farbstoffgruppen kaum nachsteht und die deshalb zweckmäßig eine eigene Bezeichnung erhalten dürfte.

Die bisher dargestellten indigoideen Farbstoffe sind durchgängig symmetrisch gebaut, da sie durch Oxydation einer um zwei Wasserstoff reicherer Verbindung (Phenylmethylpyrazolon, Oxyisocarbostyryl, Oxythionaphthen, Ketocumaran etc., die man unter diesem Gesichtspunkt mit dem Indoxyl in Parallele stellen kann) zu dimolekularem Farbstoff erhalten wurden. Eine Ausnahme macht hievon das Indirubin (II), welches A. v. Baeyer bekanntlich durch Kondensation von Indoxyl mit Isatin synthetisch darstellen konnte.

Verfolgt man die von mir (l. c.) wiederholt hervorgehobene Analogie des Indoxyls mit Oxythionaphthen weiter, so ließ sich mit großer Wahrscheinlichkeit erwarten, daß sich Analoga des Indirubins, in denen NH ganz oder zur Hälfte durch Schwefel ersetzt ist, darstellen lassen würden durch Kondensation von Oxythionaphthen mit Thionaphthenchinon (IX), ferner von Indoxyl mit Thionaphthenchinon (X) und von Oxythionaphthen

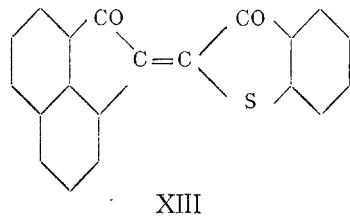
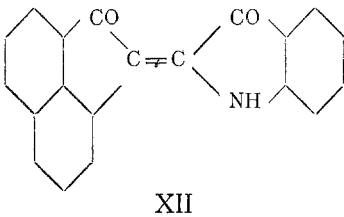
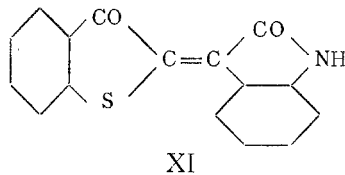
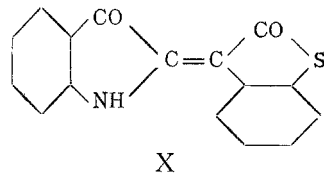
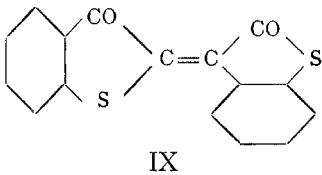
¹ Journal für prakt. Chemie (2), 62, 53.

² Liebig's Annalen, 215, 161.

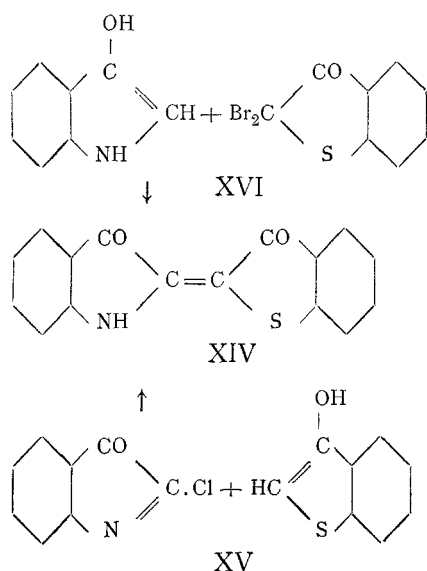
³ Ber. der Deutschen chem. Ges., 39, 1060; Liebig's Annalen, 351, 390.

mit Isatin (XI). Diese in der Tat leicht erhältlichen Farbstoffe, die durch ein hervorragendes Krystallisationsvermögen ausgezeichnet sind, übertreffen zum Teil das Indirubin an Beständigkeit und technischer Verwertbarkeit erheblich.

In ganz analoger Weise vereinigen sich dann sowohl Indoxyl wie Oxythionaphthen mit anderen Diketonen, worauf schon früher hingewiesen werden konnte, und ich beschreibe nachstehend die indigoiden Farbstoffe aus Acenaphthenchinon und Indoxyl, respektive Oxythionaphthen (XII, XIII).



Da bei obigen Kondensationen sowohl Isatin wie Thionaphthenchinon mit der CO-Gruppe 3 unter Wasserabspaltung reagiert, durfte man erwarten, durch Vereinigung von Oxythionaphthen mit 2-Anilidoisatin (α -Isatinanilid von Sandmeyer, $\text{C}_6\text{H}_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{N} \end{smallmatrix} \gg \text{C}-\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_6$) ein Anilid des Farbstoffes XI zu erhalten. Die Reaktion verläuft jedoch unerwarteterweise ganz anders; es spaltet sich Anilin ab und der entstehende blauviolette Farbstoff besitzt die Zusammensetzung eines Indigblaus, in dem nur eine NH-Gruppe durch Schwefel ersetzt ist (XIV).



Es sind hiemit sämtliche Kombinationsmöglichkeiten erschöpft und die Farbstoffe vom Typus des Indigblaus und Indirubins, die an Stelle einer oder beider Imidgruppen Schwefel enthalten (VIII, IX, X, XI, XIV), liegen vollzählig vor.

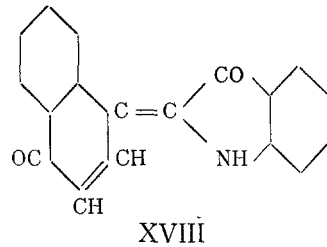
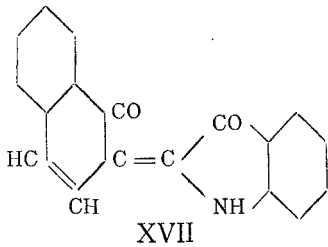
Derselbe Farbstoff (XIV) konnte noch nach einigen anderen Methoden erhalten werden: einmal durch Ersatz des α -Isatinanilids durch Isatinchlorid (XV), α -Isatinäther oder das sogenannte α -Thioisatin $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{N} \end{array} \right\rangle \text{C}-\text{SH}$, sodann aber auch

durch Einwirkung von Dibromoxythionaphthen auf Indoxyl (XVI). Beide Reaktionen sind erweiterungsfähig und auf andere Verbindungen anwendbar. So resultiert Indigblau durch Kondensation von Isatinchlorid (-anilid etc.) auf Indoxyl und diese Synthese aus zwei Komponenten gestattet die Darstellung der bisher synthetisch unzugänglichen unsymmetrisch substituierten Indigotine.

In der Zusammensetzung stärker vom Indigo abweichende Farbstoffe resultieren beim Ersatz des Oxythionaphthens durch aromatische Oxy- und Polyoxyderivate.

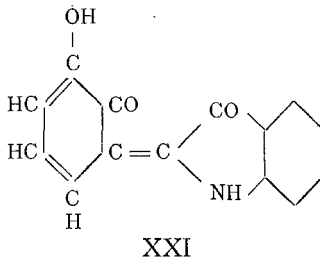
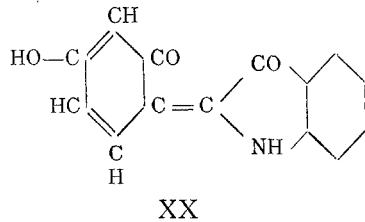
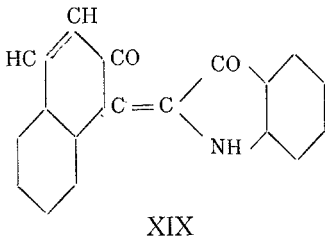
Im Hinblick auf die Analogie des Oxythionaphthens mit dem α -Naphthol untersuchte ich zunächst die Kondensation

desselben mit Isatinchlorid und α -Isatinanilid; hierbei entsteht ein dem Indigblau sehr ähnlicher, rein blauer Farbstoff von der Formel XVII neben einem isomeren XVIII, für den eine *p*-chinoide Konstitution nachgewiesen werden konnte.



Farbstoffe von diesem cörulignonartigen Typus wurden ausschließlich erhalten aus *o*-substituierten α -Naphtholen (2-Chlor-1-naphthol), während *p*-substituierte (4- und auch 5-) Derivate, wie 4-Methoxy- α -naphthol, 4-Acetamido- α -naphthol, ebenso ausschließlich indigoide Farbstoffe lieferten.

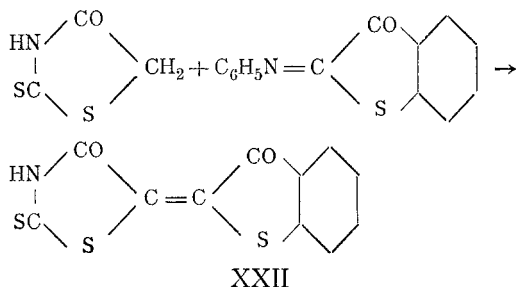
Die Reaktion ist aber keineswegs auf das α -Naphthol und dessen Derivate beschränkt; auch das β -Naphthol gibt in analoger Weise einen isomeren indigoiden Farbstoff von der Formel XIX.



Noch größer sind die Variationsmöglichkeiten, wenn man an Stelle der Naphthole, Dioxynaphthaline etc. Phenole der

Benzolreihe mit Isatinchlorid etc. reagieren läßt. So entsteht aus Resorcin ein rotviolettes Produkt der Konstitution XX, aus Brenzkatechin ein isomeres, blauviolettes, beizenfärbendes (XXI) u. s. w.

Die Bildung indigoider Farbstoffe ist jedoch nicht an die Verarbeitung aromatischer Phenole gebunden; auch aliphatische zyklische Komplexe, welche die Gruppe $-\text{CO}-\text{CH}_2-$, respektive $-\text{C}(\text{OH})=\text{CH}-$ mit reaktionsfähigem Wasserstoff enthalten, reagieren in analoger Weise. So entsteht beispielsweise aus der sogenannten Rhodaninsäure und 2-Anilidothiophenochinon ein beständiger rotvioletter Farbstoff (XXII),

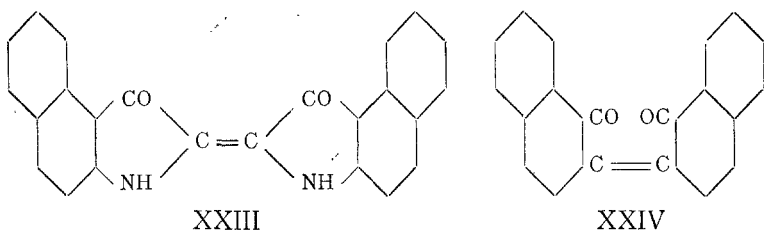


in dem eine aliphatisch-aromatisch indigoide Verbindung vorliegt, und in analoger Weise reagieren verschiedene andere Substanzen, Pyrazolon-, Pentenon- und Pyrimidinderivate, Isochinolinderivate etc., über welche in einer späteren Abhandlung berichtet werden soll.

Berücksichtigt man endlich, daß sich indigoide Farbstoffe der aromatischen Reihe auch mittels α -Diketonen erhalten lassen, so ist es verständlich, daß man durch Umsetzung von aliphatischen zyklischen Diketonen (respektive deren Aniliden) oder von aliphatischen α -Halogenketoverbindungen auf die vorstehend genannten zu rein aliphatischen indigoiden Farbstoffen gelangen kann, die ein besonderes Interesse beanspruchen.

Mit Rücksicht auf die schon recht erhebliche Zahl der bereits dargestellten indigoiden Farbstoffe schien es zweckmäßig, eine Nomenklatur aufzustellen, welche gestattet, die einzelnen zum Teil recht komplizierten Verbindungen in durchsichtiger und eindeutiger Weise zu bezeichnen. Ich folge hierin

dem bereits mitgeteilten Vorschlage von P. Jacobson, nach welchem die sauerstofffreien (respektive um ein Sauerstoff ärmeren) Komponenten der Bezeichnung zu Grunde gelegt werden; die Bindungsstelle der beiden Hälften eines indigoiden Farbstoffes wird dabei in der üblichen Weise durch Zahlen angegeben. Danach wäre das »Thioindigorot« VIII als 2,2-Bis-Thionaphthenindigo, der isomere indirubinartige Farbstoff IX als 2,3-Bis-Thionaphthenindigo, XIV als 2-Indol-2-thionaphthenindigo zu bezeichnen, XVII als 2-Naphthalin-2-indolindigo, XIX als 1-Naphthalin-2-indolindigo, XX als 4-Oxybenzol-2-indolindigo etc. Eine Neubenennung ist nur erforderlich bei dem von Wichelhaus dargestellten sogenannten Naphthalinindigo XXIII, der nach obiger Nomen-



klatur die Bezeichnung Bis-Naphthindolindigo erhalten würde. Der Name Bis-Naphthalinindigo bleibt für den bereits dargestellten, aber noch nicht beschriebenen indigoiden Farbstoff XXIV reserviert.

Nachstehend gebe ich die Resultate der Untersuchung einer Anzahl indigoider Farbstoffe, die der Thionaphthen-, Thionaphthenindol-, Acenaphthenindol-, Acenaphthenthionaphthen-, Naphthalinindol- und Benzolindolreihe angehören, also sämtlich aromatischer Natur sind. Wie zu erwarten, stehen dieselben in ihren Eigenschaften dem Indigoblau sehr viel näher als die später zu beschreibenden halb oder ganz aliphatischen.

Sie sind durchgängig schwer löslich in den gebräuchlichen niedriger siedenden Lösungsmitteln, lassen sich aus hochsiedenden, wie Nitrobenzol, Solventnaphtha etc. in schönen, meist metallglänzenden Krystallen erhalten und bei höherem Erhitzen (selbst bei gewöhnlichem Druck nur unter geringer Zersetzung) sublimieren. Die Farbe des Dampfes ist (wie

auch beim Indigo) stets rot-, respektive gelbstichiger als die der Lösung, so bei Thioindigo: Lösung blaurot — Dampf orangerot, 2-Naphthalin-2-indolindigo: Lösung rein blau — Dampf rotviolett, Acenaphthen-2-thionaphthenindigo: Lösung ponceaurot — Dampf orange gelb etc. Die Lösungen zeigen ein dem Indigblau verwandtes Absorptionsspektrum. Mit alkalischen Reduktionsmitteln, wie Natriumhydrosulfit und Soda, respektive Natronlauge u. a., geben sie alkalilösliche Leukokörper, welche in Berührung mit Luft wieder die ursprünglichen Farbstoffe regenerieren und Textilfasern in der Küpe färben.

Die Nuancen dieser Küpenfärbungen, die sich bei vielen dieser Farbstoffe durch eine außerordentliche Echtheit auszeichnen, variieren sehr stark und es liegt (mit Zuziehung einiger Substitutionsprodukte) bereits eine ganze Farbenskala vor, von Orange gelb und Braun durch Scharlachrot, Blaurot, Violett, Blau, Grünstichigblau bis Grünschwärz.

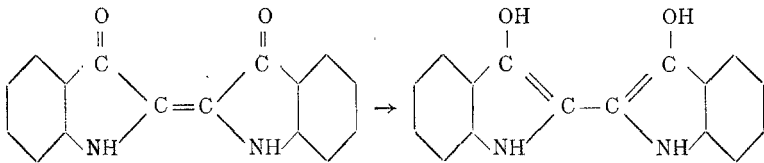
Ein zunächst in die Augen fallender Unterschied vom Indigblau liegt in dem Verhalten gegen wässrige Alkalien, von denen einige dieser indigoide Farbstoffe (nicht alle) schon in der Kälte, zunächst ohne Veränderung gelöst (Säuren scheiden sie unverändert wieder ab), beim Erwärmen dagegen mehr oder weniger leicht unter Entfärbung vollständig zersetzt werden.

Dieser Unterschied ist jedoch nur ein gradueller. Auch Indigblau gibt bekanntlich in feiner Verteilung mit alkoholischer oder sehr konzentrierter wässriger Natronlauge eine grün gefärbte, additionelle Natronverbindung,¹ anscheinend von der Zusammensetzung $C_{16}H_{10}N_2O_2 + NaOH$, welche aber schon durch Wasser dissoziiert wird. Die hier nur geringe Neigung zur Salzbildung kann aber durch geeignete Substitution der Benzolreste sehr vermehrt werden. Indigblaudisulfosäure wird schon in wässriger Lösung durch stärkere Natronlauge oder Kochen mit Soda erst grün, dann hellgelb gefärbt unter Bildung eines Salzes, das durch Alkohol als grüner Niederschlag abgeschieden werden kann. Beim Erhitzen mit starker

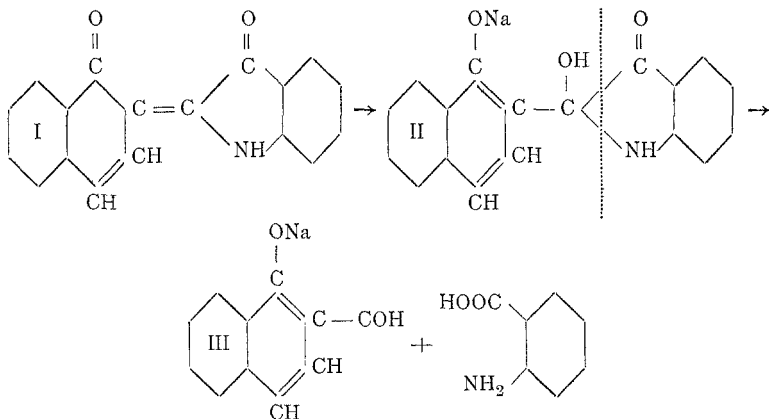
¹ Badische Anilin- und Sodafabrik, D. R. P. 158625. Friedlaender, VIII, p. 442. A. Binz, l. c.

Natronlauge wird auch Indigblau zersetzt und liefert in guter Ausbeute Anthranilsäure, respektive Anilin, die bekanntlich auf diesem Wege zum ersten Male erhalten wurden.

Welche Vorgänge sind nun bei dieser Salzbildung und Zersetzung anzunehmen? A. Binz¹ hält eine Addition von NaOH an die CO-Gruppen des Indigblaus für wahrscheinlich. Ich bin geneigt, den Vorgang etwas anders zu formulieren. Der Farbkomplex des Indigos und der indigoiden Farbstoffe enthält drei konjugierte Doppelbindungen, die sich bei der Addition von H₂ unter Indigweißbildung zu zwei Doppelbindungen verschieben, weil hier die größere Affinität des Wasserstoffes zu den beiden Sauerstoffatomen orientierend wirkt:



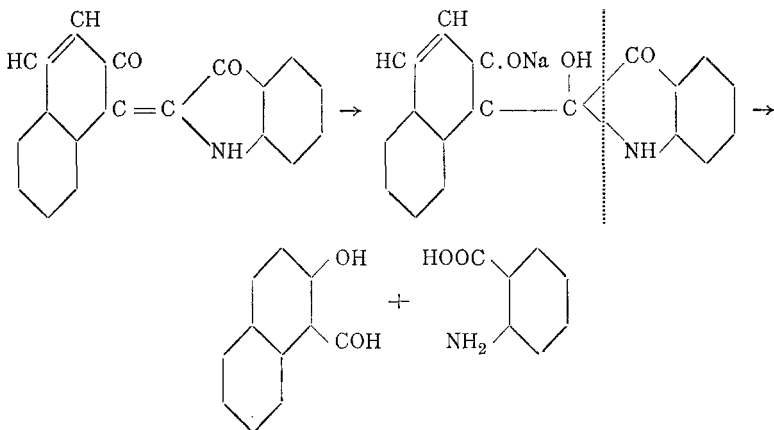
Bei der Addition von Alkalien wird aber umgekehrt die größere Affinität des Kohlenstoffes zu —OH maßgebend sein und sich beispielsweise aus 2-Naphthalin-2-indolindigo im Einklange mit den meisten von J. Thiele beobachteten Additionsvorgängen an konjugierten Doppelbindungen zunächst eine (noch gefärbte) Verbindung der Formel II bilden:



¹ A. Binz und A. Walter, Chem. Ind., 26, 248.

Der Komplex $—CO—CH=CH—CO—$ würde sich daher hier ganz analog verhalten wie bei den Chinonen, die bei der Addition von Wasserstoff in Hydrochinone $—C.OH=CH—CH=C.OH—$ übergehen, bei der Einwirkung von Phenolen¹ oder Essigsäure² jedoch (unter Aufrichtung einer CO-Gruppe) Trioxyderivate $—C.OH=CH—C(O.COCH_3)=C.OH—$, respektive $—C.OH=CH—C(OC_6H_5)=C.OH—$ liefern.

Eine weitere Stütze für diese Formulierung der Natronsalze indigoider Farbstoffe sehe ich in der Beobachtung, daß bei energischerer Einwirkung von Natronlauge 2-Naphthalin-2-indolindigo (sehr viel leichter als Indigblau) unter Entfärbung gespalten wird und dabei glatt in den noch nicht bekannten 1-Naphthol-2-aldehyd (III) und Anthranilsäure zerfällt. In ganz analoger Weise erhält man aus 1-Naphthalin-2-indolindigo über ein grünes Additionsprodukt 2-Naphthol-1-aldehyd und Anthranilsäure:



Die Farbstoffe aus substituierten Naphtholen liefern die entsprechend substituierten Oxynaphthaldehyde, von denen verschiedene neue nachstehend beschrieben werden, und auch die verschiedenen Benzolindolindigos erleiden dieselbe typische Spaltung; so entsteht aus 4-Methoxybenzol-2-indolindigo

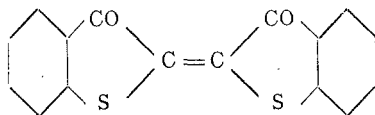
¹ P. Friedlaender und Blumenfeld, diese Berichte, 30, 1464, 2563.

² J. Thiele, Liebig's Annalen, 311, 341.

p-Methoxysalicylaldehyd, der bereits früher durch Methylieren von Resorcinaldehyd erhalten war.

Die Widerstandsfähigkeit der indigoiden Farbstoffe gegen Alkalien differiert ziemlich stark. Während die verschiedenen Oxy- und Dioxybenzolindolindigos, ferner 1-Naphthalin-2-indolindigo außerordentlich leicht schon von ganz verdünnter Lauge in der Kälte unter Farbumschlag gelöst und beim Erwärmen gespalten werden, erfordert die Zersetzung des 2-Naphthalin-2-indolindigos längeres Kochen mit zehnpromzentiger Lauge. Noch widerstandsfähiger ist dessen 4-Methoxyderivat. Aus Thioindigo und 2-Thionaphthen-2-indolindigo konnte kein Natronsalz erhalten werden. Indigblau selbst steht in dieser Hinsicht etwa in der Mitte zwischen Thioindigo und 2-Naphthalin-2-indolindigo.

Die Isolierung der gebildeten *o*-Oxybenzaldehyde, respektive Oxynaphthaldehyde gelingt leicht, wenn dieselben mit Wasserdampf flüchtig sind. Sie geben mit der gleichzeitig entstehenden Anthranilsäure auffallend leicht Kondensationsprodukte von der Formel $(OH)_X-CH=N-C_6H_4-COOH$, die in einigen Fällen auch von starken Säuren nur unvollkommen wieder gespalten werden.¹ Beim Ansäuern der alkalischen Reaktionsflüssigkeit entstehen dann diese und nicht die freien Aldehyde.

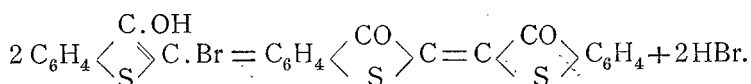


2, 2-Bis-Thionaphthenindigo (Thioindigo).

Seit meiner letzten Publikation über diesen Farbstoff, den ich zuerst durch Einwirkung von Ferricyankalium auf eine alkalische Lösung von Oxythionaphthen erhielt, haben sich noch einige andere Bildungsreaktionen ergeben, die hier kurz angeführt seien.

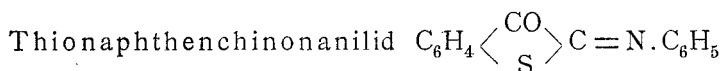
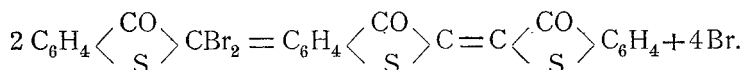
¹ Vergl. O. Dimroth und R. Zoeppritz, *Ber. der Deutschen chem. Ges.*, 35, 986.

Monobromoxythionaphthen¹ wird in verdünntem Alkohol gelöst und mit einer konzentrierten Lösung von einem Molekül Natriumacetat versetzt. Schon in der Kälte, momentan beim Erwärmen scheidet sich Thioindigo in feinen roten Nadelchen aus. Ebenso wie Acetat wirken verschiedene andere basische Salze oder bromwasserstoffbindende Substanzen, wie Pyridin etc. Die Reaktion verläuft quantitativ nach der Gleichung



Sie ist auch deshalb von Interesse, weil sie sich auf die Naphthalinreihe ausdehnen läßt. Die farblose alkoholische Lösung von 2,4-Dibrom- α -naphthol färbt sich beim Erwärmen mit Acetat intensiv blau und scheidet einen ebenso gefärbten Niederschlag ab, in dem ein Bis-4-Brom-2-naphthalinindigo vorliegt.

2-Dibrom-3-ketodihydrothionaphthen¹ wird trocken oder in einem Lösungsmittel wie Nitrobenzol etc. auf 140 bis 150° erhitzt. Unter Entwicklung von freiem Brom bildet sich quantitativ Thioindigo nach der Gleichung

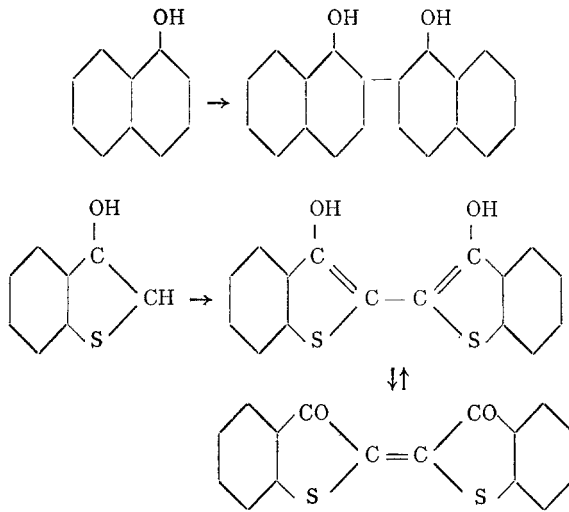


wird in Eisessig gelöst und durch die Lösung Schwefelwasserstoff geleitet. Thioindigo scheidet sich zusammen mit Schwefel aus. Anilin bleibt in essigsaurer Lösung.

Bei der Einwirkung von Ferricyankalium auf eine alkalische Oxythionaphthenlösung findet anscheinend eine direkte Farbstoffbildung statt. In der Tat verläuft die Oxydation aber in zwei Phasen, die sich bei Anwendung verschiedener anderer

¹ A. Bezdzik, P. Friedlaender und P. Koeniger, Ber. der Deutschen chem. Ges., 41, 227.

Oxydationsmittel sehr gut auseinanderhalten lassen. Von vornherein war zu erwarten, daß sich auch hiebei das Oxythionaphthen dem α -Naphthol analog verhalten würde, welches bekanntlich durch Oxydation in ein Dinaphthol übergeführt werden kann. (Die Konstitution desselben konnte durch Überführung in β, β -Dinaphthyl mittels Zinkstaubdestillation festgestellt werden.)



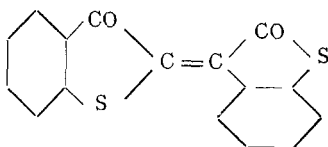
Man erhält das entsprechende dimolekulare Derivat des Oxythionaphthens, wenn man eine wässrige Lösung in der Kälte mit Eisenchloridlösung versetzt, bis der zunächst weiß ausfallende Niederschlag anfängt, sich rötlich zu färben. Denselben Körper erhält man aber auch, wenn man Thioindigo mit alkalischem Hydrosulfit reduziert und die schwach gelb gefärbte Küpe ansäuert. Die Verbindung kann daher kurz als Thioindigoweiß bezeichnet werden. Dasselbe ist in Wasser fast unlöslich, ziemlich leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, leicht in verdünnter Natronlauge. Die Lösung bedeckt sich an der Luft mit einer roten Blume. Konzentrierte Natronlauge fällt aus ihr ein im Überschuß ziemlich schwer lösliches Natronsalz. Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid entsteht eine Diacetylverbindung, die sich auch in folgender Weise erhalten läßt. Fein verteilter Thionaphthenindigo wird in der

15- bis 20fachen Menge eines Gemisches von Essigsäureanhydrid und Eisessig verteilt und unter Zusatz kleiner Mengen Zinkstaub so lange gekocht, bis vollständige Entfärbung eingetreten ist. Schon während des Kochens scheidet sich die Hauptmenge des gebildeten Diacetylthioindigweiß in farblosen Nadeln ab, die nach dem Absaugen und Auswaschen durch Umlösen aus siedendem Xylol von etwas Zinkstaub getrennt werden. Die Verbindung krystallisiert beim Erkalten fast vollständig in langen, farblosen, diamantglänzenden Nadeln aus, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schwer löslich sind. Schmelzpunkt 240°. Die Analyse gab folgende Zahlen:

0·2020 g Substanz gaben 0·4646 g CO₂ und 0·0674 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₆ H ₈ S ₂ O ₂ (COCH ₃) ₂
C	62·72	62·83
H	3·71	3·66



2, 3-Bis-Thionaphthenindigo (Thioindirubin).

Die Bildung dieses dem Indirubin entsprechenden Farbstoffes erfolgt quantitativ bei der Kondensation gleicher Teile Oxythionaphthen und Thionaphthenchinon in Eisessig unter Zusatz von etwas Salzsäure. Beim Erwärmen erstarrt die Lösung zu einem gallertartigen Brei sehr feiner Nadeln, die nach dem Absaugen und Auswaschen mit Alkohol und Äther aus der zirka 30fachen Menge heißen Xylols umkrystallisiert werden. Feine rote Nadeln, die bei 205 bis 207° schmelzen, bei höherem Erhitzen in orangeroten Dämpfen sublimieren und von konzentrierter Schwefelsäure gelblich ohne Veränderung aufgenommen werden. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·2137 g Substanz gaben 0·5110 g CO₂ und 0·0542 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₄ H ₈ S ₂ O ₂
C	65·21	64·93
H	2·77	2·70
