

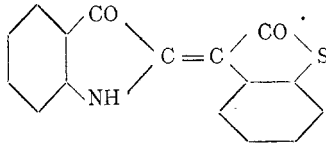
Über indigoide Farbstoffe

(II. Mitteilung)

von

A. Bezdik und P. Friedlaender.

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



3-Thionaphthen-2-indolindigo.

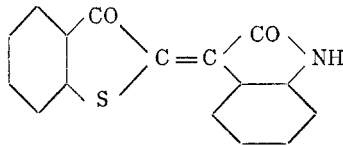
Die Bildung des Farbstoffes erfolgt leicht und quantitativ bei der Einwirkung von äquimolekularen Mengen von Thionaphthenchinon und Indoxyl. Da die Reindarstellung des letzteren umständlich und mit großen Verlusten verbunden ist, verwandten wir eine technische Indoxyl-Ätznatronschmelze (aus Phenylglycin NaOH und NaNH_2) und bestimmten in derselben den Indoxylgehalt durch Oxydation der verdünnten wässerigen Lösung mit Luft zu Indigblau. 13·3 g einer 20·5 prozentigen Indoxylschmelze wurden in 50 cm^3 50 prozentiger Essigsäure gelöst, filtriert und mit einer Lösung von 3·5 g Thionaphthenchinon in 50 cm^3 Eisessig und etwas Salzsäure versetzt; der sofort krystallinisch ausfallende Farbstoff wird abgesaugt, mit Alkohol und Äther gewaschen und aus Xylol umkrystallisiert. Man erhält ihn so in violettschwarzen, metallglänzenden, breiten Nadeln, die bei 247 bis 250° schmelzen und bei höherem Erhitzen fast unzersetzt sublimieren. Wenig löslich in Alkohol, Äther, Benzol, etwas leichter in heißem Xylol, Eisessig und Chloroform. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0·1200 g Substanz lieferten 0·3057 g CO₂ und 0·0349 H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₆ H ₉ NSO ₂
C	69·48	68·81
H	3·23	3·22

Konzentrierte Schwefelsäure löst mit schmutziggrüner Farbe ohne Veränderung, rauchende Schwefelsäure bildet unter Farbumschlag nach Rotviolett eine wasserlösliche Sulfosäure, deren wässrige Lösung schon von Soda entfärbt wird, beim Ansäuern kehrt die Farbe wieder. Auch der Farbstoff selbst wird von Alkalien leicht angegriffen; Natronlauge löst ihn zunächst ohne Zersetzung mit grüner Farbe, beim Erwärmen mit konzentrierter Lauge tritt dagegen unter Entfärbung Zersetzung ein und es scheidet sich ein weißer krystallinischer Niederschlag ab, in dem das Natronsalz des noch nicht näher untersuchten 2-Oxythionaphthaldehyds vorliegt.



2-Thionaphthen-3-indolindigo.

Der mit vorstehendem isomere Farbstoff wird in gleicher Weise durch Kondensation von Oxythionaphthen mit Isatin erhalten.

Die Vereinigung beider Komponenten erfolgt außerordentlich leicht sowohl bei Einwirkung verdünnter Alkalien wie verdünnter Säuren. Arbeitet man in Eisessiglösung und Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure, so scheidet sich beim Erwärmen der Farbstoff in roten Nadelchen aus, die zweckmäßig aus heißem Nitrobenzol umkrystallisiert und daraus in zentimeterlangen Nadeln erhalten werden können. Fast unlöslich in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln (auch in der Hitze), nur hochsiedende nehmen etwas mehr auf, jedoch ist der Farbstoff auch hierin sehr viel schwerer löslich als Bis-Thionaphthenindigo oder gar 2-Thionaphthen-2-indolindigo.

Die Farbe der Lösungen, welche keine Fluoreszenz zeigen, ist ein gelbstichiges Rosa; im Spektralapparat beobachtet man einen Streifen im Blaugrün. H_2SO_4 löst ohne Veränderung mit violettstichig-brauner Farbe, durch rauchende Schwefelsäure entsteht eine wasserlösliche rote Sulfosäure. Der Farbstoff schmilzt noch nicht bei 270° . Bei starkem Erhitzen verwandelt er sich fast ohne Zersetzung in einen orangegelben Dampf und sublimiert in langen glänzenden Nadeln.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

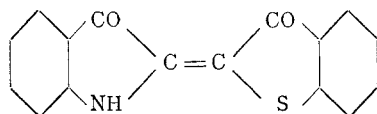
0·1084 g Substanz lieferten 0·2748 g CO_2 und 0·0326 g H_2O .

0·1125 g Substanz lieferten 0·0939 g BaSO_4 .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_9\text{NSO}_2$
C	69·09	68·81
H	3·32	3·22
S	11·37	11·46

Mit alkalischer Hydrosulfitlösung entsteht eine schwach gelblich gefärbte Küpe, aus der sich der Farbstoff an der Luft wieder regeneriert. Textilstoffe lassen sich daraus in sehr echten scharlachroten Nuancen anfärben. Der Farbstoff wird von der Firma Kalle & Co. als Thioindigoscharlach in den Handel gebracht.



2-Thionaphthen-2-indolindigo.

Die Bildung dieses Farbstoffes aus Indoxyl und Dibromoxythionaphthen wurde bereits beschrieben.* Bequemer erhält man ihn nach Versuchen von J. Klaber, wenn man Isatinchlorid, in Benzol gelöst, in eine Benzollösung der äquimolekularen Menge Oxythionaphthen einträgt. Es empfiehlt sich hierbei, eine Isatinchloridlösung zu benutzen, wie man sie durch direktes Erhitzen von Isatin, Phosphorpentachlorid und Benzol erhält; das in Benzol gelöst bleibende Phosphoroxychlorid befördert in diesem wie auch in anderen ähnlichen Fällen die Farbstoffbildung und wirkt als Kondensationsmittel.

* P. Friedlaender Ber. d. deutsch. chem. Ges., 41, 772.

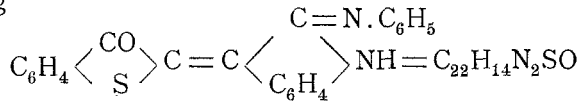
Denselben Farbstoff erhält man ferner auch aus Oxythionaphthen und α -Isatinanilid sowohl beim Erhitzen beider Komponenten in Petroleum auf höhere Temperatur, wie beim Kochen mit Essigsäureanhydrid. Ein Produkt dieser Provenienz wurde aus viel Eisessig umkrystallisiert, woraus es sich in feinen rotvioioletten Nadeln abscheidet, und der Analyse unterworfen (J. Klüber).

0·1050 g	Substanz	lieferten	0·2611 g	CO ₂	und	0·0339 g	H ₂ O.
0·1109 g	>	>	0·2798 g	CO ₂	und	0·0368 g	H ₂ O.
0·1356 g	>	>	0·3437 g	CO ₂	und	0·0455 g	H ₂ O.
0·1346 g	>	>	5·7 cm ³	N bei 9·5°	und	729 mm.	
0·2186 g	>	>	9·8 cm ³	N bei 12·5°	und	720 mm.	
0·2264 g	>	>	9·5 cm ³	N bei 10°	und	731 mm.	
0·2228 g	>	>	0·1900 g	BaSO ₄	(Carius).		
0·0580 g	>	>	0·0489 g	BaSO ₄ .			

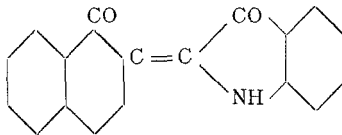
In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für C ₁₆ H ₉ NSO ₂
C	68·57	68·71	69·12	68·81
H	3·95	3·67	2·97	3·22
N	4·87	5·03	4·83	5·02
S	11·66	11·56	—	11·47

Im Mittel ergaben die Analysen also C 68·80, H 3·53, N 4·91, S 11·61% in Übereinstimmung mit obiger Formel, während das anfänglich erwartete Anilid von der Zusammensetzung



verlangen würde: C 74·57, H 3·95, N 7·90, S 9·04%.



2-Naphthalin-2-indolindigo.

Wie bereits mitgeteilt, entsteht dieser Farbstoff bei der Einwirkung von Isatinchlorid auf α -Naphthol in Benzollösung,

jedoch bildet sich hierbei gleichzeitig ein isomeres Produkt (siehe unten). Die Reaktion verläuft einheitlich, wenn man an Stelle von Isatinchlorid α -Isatinanilid einwirken läßt, und zwar bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid. Wir verfahren in folgender Weise.

14 g α -Naphthol und 22 g Isatinanilid wurden in 50 cm^3 Essigsäureanhydrid gelöst und die gelbbraune Lösung einige Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Sie färbt sich rasch intensiv blau und erstarrt schon in der Wärme zu einem Brei feiner kupferglänzender Nadelchen, die nach dem Absaugen und Auswaschen aus Xylol umkrystallisiert wurden. Ausbeute 14·5 g. Der Farbstoff ist identisch mit dem aus Isatinchlorid erhaltenen, die Bildung eines isomeren konnte hierbei nicht beobachtet werden.

0·1455 g Substanz lieferten 0·4136 g CO_2 und 0·0607 g H_2O .

0·2368 g Substanz lieferten 0·6895 g CO_2 und 0·0843 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{18}H_{11}NO_2$
C	78·90	79·40	79·12
H	4·63	3·98	4·03

Zur Isolierung des neben Naphthalinindolindigo bei der Einwirkung von Isatinchlorid auf α -Naphthol in ungefährr gleicher Menge entstehenden isomeren Farbstoffes (Formel XVIII, p. 124) läßt sich das quantitativ verschiedene Verhalten beider gegen heiße verdünnte Sodalösung benutzen. Bei kurzem Auskochen des feingepulverten Rohproduktes bleibt der indigoide Farbstoff fast vollständig zurück, während der isomere mit schwach grüner Farbe in Lösung geht und daraus durch Ansäuern des heißen Filtrats in feinen dunkelvioletten Nadeln ausgefällt wird. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man ihn in derben Prismen, die mit Kaliumpermanganat große Ähnlichkeit haben.

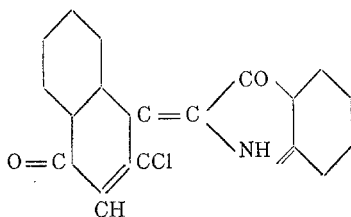
0·3635 g Substanz lieferten 1·0605 g CO_2 und 0·131 g H_2O .

0·2311 g > > 0·6695 g CO_2 und 0·0905 g H_2O .

0·4511 g > > 21·1 cm^3 N bei 15° und 750 mm.

In 100 Teilen:	Gefunden		Berechnet für
			$C_{18}H_{11}NO_2$
C	79·56	79·01	79·12
H	4·03	4·00	4·03
N	4·8	—	5·13

Der Farbstoff löst sich in indifferenten Lösungsmitteln (Benzolkohlenwasserstoffen, Chloroform, Äther) etwas schwerer als der indigoide mit karminroter Farbe, in Eisessig mit violetter. Die essigsäure oder alkoholische Lösung nimmt auf Zusatz von Salzsäure eine rein blaue Nuance an. Von Sodalösung wird er mit gelbstichig grüner Farbe aufgenommen und durch Säuren wieder unverändert ausgefällt. Beim Kochen mit Natronlauge tritt vollständige Zersetzung unter Gelbfärbung ein. Essigsäureanhydrid, das auf den indigoiden Farbstoff ohne Einwirkung ist, führt das *p*-Derivat beim Erwärmen, schnell namentlich nach Zusatz von etwas Natriumacetat, in eine braungelbe Acetylverbindung über, die aus Eisessig in kompakten glänzenden Nadeln krystallisiert und beim Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure unter Blaufärbung leicht zu dem ursprünglichen Farbstoff verseift wird.



Bei der Einwirkung von Isatinchlorid auf 2-Chlor- α -naphthol, das nach der eleganten Methode von Kalle & Co.¹ leicht erhältlich ist, sind die Erscheinungen die gleichen wie beim α -Naphthol, nur ist der entstehende Farbstoff einheitlicher Natur und wird durch einmaliges Umkrystallisieren aus Eisessig in millimeterdicken, messingglänzenden, dunklen Prismen erhalten, die die größte Ähnlichkeit mit der chlorfreien Verbindung besitzen. Aus 5 g Isatin, das durch viertelstündiges Erhitzen mit 7·2 g PCl_5 in 25 cm^3 Benzol in Isatinchlorid über-

¹ D. R. P. 167458 vom 18. August 1904. Friedlaender, VIII, 164.

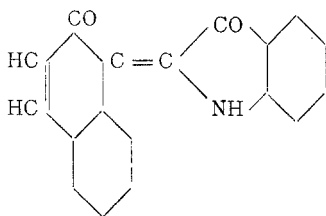
geführt wurde, und 7 g Chlornaphthol in 50 cm^3 Benzol erhielten wir nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig 8.5 g reinen Farbstoffes.

0.2066 g Substanz lieferten 0.5342 g CO_2 und 0.0619 g H_2O .

0.2133 g Substanz lieferten 0.0985 g AgCl.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{10}NO_2Cl$
C	70.54	70.24
H	3.33	3.25
Cl	11.43	11.54



1-Naphthalin-2-indolindigo.

Zur Darstellung verfährt man wie bei Überführung des α -Naphthols in den isomeren Farbstoff.¹ 5 g Isatin wurden durch Erwärmen mit 7.2 g Phosphorchlorid in 25 cm^3 Benzol in Isatinchlorid übergeführt und die Lösung desselben in eine kalte Lösung von 5 g β -Naphthol in 100 cm^3 Benzol unter Umrühren eingetragen. Nach wenigen Minuten hat sich der gebildete Farbstoff in krystallinischer Form abgeschieden; er wird sofort abgesaugt, ausgewaschen und aus heißem Xylol umkrystallisiert (Ausbeute 6.5 g). Man erhält so schwarzviolette, glänzende, kompakte Nadeln, die bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

0.182 g Substanz gaben 0.528 g CO_2 und 0.0632 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{11}NO_2$
C	79.12	79.12
H	3.86	4.03

¹ Vermeidet aber wegen der Säureempfindlichkeit höhere Temperatur und längere Digestion mit der HCl-haltigen Benzollösung.

Der Farbstoff ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln in der Hitze reichlich löslich mit trüb grünstichig-blauer Nuance. Das Spektrum zeigt einen nach Rot wie nach Grün ziemlich scharf begrenzten, breiten Absorptionsstreifen von Orange bis Gelbgrün. Gegen chemische Reagentien ist er weit empfindlicher als das isomere α -Naphtholderivat. Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Kälte zunächst unverändert mit intensiv grünstichig-blauer, nicht sehr reiner Nuance, die auf Zusatz von etwas rauchender Schwefelsäure nach Braunrot umschlägt. Der Farbstoff wird hierbei ohne Bildung eines Sulfoderivats vollständig zerstört. Aber auch verdünnte Mineralsäuren spalten ihn beim Erwärmen seiner Lösungen (in Eisessig) oder in feiner Verteilung schnell unter vollständiger Entfärbung; kaum weniger empfindlich ist er gegen Alkalien. Von Sodalösung wird er bei gelindem Erwärmen leicht mit gelbstichig-grüner Farbe aufgenommen und bei kurzer Einwirkung durch Säuren unverändert ausgefällt. Bei etwas längerem Erhitzen tritt die nachstehend beschriebene Zersetzung ein.

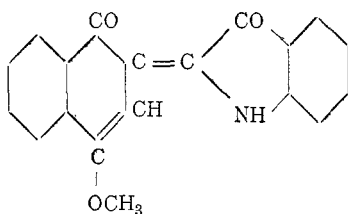
Spaltung des 1- und 2-Naphthalin-2-indolindigos.

Erwärmt man 1-Naphthalin-2-indolindigo mit zirka 10 bis 15 Teilen zehnpromzentiger Natronlauge, bis die zunächst grüne Lösung hellgelb geworden ist und beim Ansäuern keinen Farbstoff mehr abscheidet, so erstarrt sie beim Erkalten zu einem Brei silberglänzender, fast farbloser Blättchen, die abgesaugt und mit etwas zehnpromzentiger Natronlauge, in der sie fast unlöslich sind, ausgewaschen werden. (Im Filtrat befindet sich Anthranilsäure, die durch ihre charakteristischen Reaktionen als solche identifiziert wurde.) Von Wasser werden sie leicht aufgenommen; Säuren fällen aus der fast ungefärbten Lösung einen Niederschlag, der aus verdünnter Essigsäure in langen gelblichen Nadeln krystallisiert. Fast unlöslich in Wasser, leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln. Schmelzpunkt 82° . Das Verhalten gegen Phenylhydrazin und Eisenchlorid (Braunfärbung der alkoholischen Lösung) läßt die Verbindung als mit dem bereits bekannten β -Naphthol-1-aldehyd identisch erscheinen. Die Analyse gab folgende Zahlen:

0·1558 g Substanz lieferten 0·4354 g CO₂ und 0·0601 g H₂O.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für C ₁₁ H ₈ O ₂
C	76·21	76·74
H	4·20	4·64

Behandelt man den 2-Naphthalin-2-indolindigo in der gleichen Weise mit Natronlauge, so spaltet er sich unter denselben Erscheinungen wie der isomere Farbstoff in Anthranilsäure und α -Naphthol-2-aldehyd, dessen Natriumsalz aber wesentlich leichter löslich ist und sich nur bei größerer Konzentration und nicht vollständig in gelblichen Krystallen abscheidet. Zur Isolierung und zugleich zur völligen Reinigung des Aldehyds säuert man die gesamte Reaktionsflüssigkeit an und destilliert mit Wasserdampf, mit dem die Verbindung ziemlich schwer flüchtig ist. Aus verdünntem Alkohol kristallisiert sie in schwach grünlichgelblichen, langen, kompakten Nadeln vom Schmelzpunkt 59°, die, in Wasser unlöslich, von den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht aufgenommen werden. Die Anwesenheit einer Aldehydgruppe ergibt sich aus der Bildung einer schwer löslichen Phenylhydrazinverbindung (beim Erwärmen in essigsaurer Lösung), die einer Hydroxylgruppe aus der Löslichkeit in Alkalien und der Methylierbarkeit mit Dimethylsulfat, wobei ein bisulfidlöslicher Methoxynaphthaldehyd resultiert. Die Verbindung besitzt im Gegensatz zu dem isomeren 1,4-Oxynaphthaldehyd einen angenehmen, an Zimt erinnernden Geruch.



4-Methoxy-2-naphthalin-2-indolindigo.

Wie α -Naphthol reagiert mit α -Isatinanilid auch sein *p*-Methoxyderivat, Monomethyl-1,4-dioxynaphthalin, das

wir aus 1,4-Dioxynaphthalin nach der bequemen Methode der Badischen Anilin- und Sodafabrik¹ durch Stehenlassen der salzsäurehaltigen methylalkoholischen Lösung darstellten. Beim Erwärmen desselben mit Isatinanilid in der 2 $\frac{1}{2}$ -fachen Menge Essigsäureanhydrid erfolgt die Vereinigung sehr schnell und der Farbstoff scheidet sich in feinen Nadeln aus, die nach dem Absaugen und Auswaschen mit Alkohol und Äther aus Solventnaphtha umkrystallisiert werden.

0·1500 g Substanz lieferten 0·4112 g CO₂ und 0·0587 g H₂O.

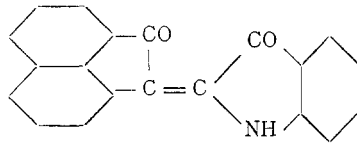
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₉ H ₁₃ NO ₃
C	74·77	75·24
H	4·35	4·29

Große, stark glänzende, blauschwarze, flache Nadeln, sehr schwer löslich in Ligroin, Alkohol und Äther, etwas leichter in heißem Eisessig, Chloroform und Benzolkohlenwasserstoffen. Die Nuance der Lösungen ist reiner blau und etwas grünstichiger als die des 2-Naphthalin-2-indolindigos. Konzentrierte Schwefelsäure löst ohne Veränderung mit dunkelgrüner Farbe; Sulfurierung tritt auch beim Erwärmen nicht ein. Gegen Alkalien ist der Farbstoff widerstandsfähiger als der nicht methoxylierte und wird erst von starker Natronlauge in der Hitze gelöst.

Die Anwesenheit einer Methoxylgruppe vermehrt hier (wie auch in anderen Fällen, z. B. beim Cörulignon) die Stabilität der chinoiden Konfiguration des Benzolkerns. Infolgedessen scheidet er sich, abweichend von 2-Naphthalin-2-indolindigo, auch aus seiner ätznatronhaltigen (schwach hellgelben) Küpe an der Luft wieder in fester Form als blaue Blume aus. Bei längerem Kochen mit Natronlauge läßt sich jedoch auch hier der gleiche Zerfall konstatieren wie beim 2-Naphthalin-2-indolindigo; es entsteht Anthranilsäure und der mit Wasserdampf flüchtige 1-Oxy-4-methoxy-2-naphthaldehyd.

¹ D. R. P. 173730 vom 9. September 1905. Friedlaender, VIII, 165.



Acenaphthenindolindigo.

Die Vereinigung von Indoxyl mit Acenaphthenchinon erfolgt leicht und glatt. Es genügt, die eisessigsuren Lösungen beider Komponenten in der Hitze zusammenzugießen. Der Farbstoff scheidet sich dabei in quantitativer Ausbeute krystallisiert aus und bedarf zur völligen Reinigung nur eines einmaligen Umkrystallisierens aus heißem Xylol oder Eisessig. Man erhält ihn daraus in feinen kupferglänzenden Nadeln.

0·1594 g Substanz lieferten 0·4726 g CO₂ und 0·0564 g H₂O.

In 100 Teilen:

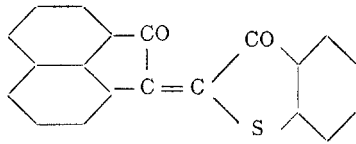
	Gefunden	Berechnet für C ₂₀ H ₁₁ NO ₂
C	80·85	80·47
H	3·93	3·70

Löslichkeit: Sehr schwer löslich in Äther, Ligroin, Alkohol, die nur eine schwache bläulichrosarote Färbung annehmen, etwas leichter in Chloroform und Eisessig in der Hitze, sowie namentlich in Benzolkohlenwasserstoffen.

Die Lösungen zeigen eine rotviolette Nuance. Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Kälte gelbstichig-grün, beim Erwärmen schlägt die Nuance nach Blau um, unter Bildung einer in verdünnter Schwefelsäure schwerlöslichen Sulfosäure, die sich in Wasser mit rotvioletter Farbe löst. Auf Zusatz überschüssiger Natronlauge wird dieselbe beim Erwärmen gelb, Säuren stellen die ursprüngliche Nuance wieder her. Auch der Farbstoff selbst gibt mit Natronlauge in Alkohol eine regenerierbare gelbe Natriumverbindung.

Alkalische Reduktionsmittel liefern eine schwach gefärbte Küpe, aus der Textilfasern rotviolett gefärbt werden.

Beim Erhitzen verwandelt sich der Farbstoff unter geringer Zersetzung und vorherigem Schmelzen in einen rötlich orange gefärbten Dampf.



Acenaphthen-thionaphthenindigo.

Äquimolekulare Mengen von Oxythionaphthen und Acenaphthenchinon wurden heiß in der zirka 20fachen Menge Eisessig gelöst und mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt. Der Farbstoff scheidet sich schon in der Hitze fast vollständig als gelbroter krystallinischer Niederschlag ab, der heiß abgesaugt und mit Alkohol und Äther ausgewaschen wird (Ausbeute: 6 g aus 3 g C_8H_6SO und 3·65 g $C_{12}H_8O_2$).

0·1141 g Substanz lieferten 0·322 g CO_2 und 0·0374 g H_2O .

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{12}SO_2$
C	76·95	76·43
H	3·63	3·18

Der Farbstoff ist in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform, Eisessig in der Kälte fast unlöslich, schwer löslich in heißem Xylol. Aus Nitrobenzol wird er in langen, glänzenden, ziegelroten Nadeln erhalten, die sich bei starkem Erhitzen fast ohne Zersetzung in einen gelbstichig orangeroten Dampf verwandeln. Konzentrierte Schwefelsäure löst ohne Veränderung mit dunkelgrüner Farbe. Alkalische Reduktionsmittel liefern eine gelblich gefärbte Küpe, aus der sich Textilfasern rot färben lassen.