

# Über indigoide und indolignoide Farbstoffe der Naphthalinreihe und deren Spaltungsprodukte (Oxynaphthaldehyde).

(IV. Mitteilung: Über indigoide Farbstoffe)

von

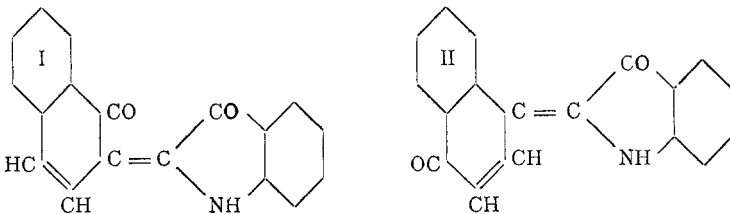
A. Bezdik und P. Friedlaender.

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Februar 1909.)

In einer früheren Mitteilung<sup>1</sup> haben wir eine Anzahl von Farbstoffen beschrieben, die durch Einwirkung von Isatinchlorid, respektive  $\alpha$ -Isatinanilid auf  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthol und deren *o*- und *p*-Substitutionsprodukte entstehen.

Für einige derselben konnte eine Konstitution wahrscheinlich gemacht werden, welche mit der des Indigoblaus Analogien aufweist und für diese Farbstoffe und andere von ähnlicher Struktur wurde deshalb die Bezeichnung »indigoide Farbstoffe« vorgeschlagen, die, wie aus verschiedenen neueren Publikationen hervorgeht, als brauchbar akzeptiert worden ist.

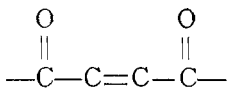
Neben dem indigoiden Farbstoff aus  $\alpha$ -Naphthol und Isatinchlorid, dem 2-Naphthalin-2-Indolindigo I, entsteht gleichzeitig, wie bereits mitgeteilt, ein isomerer II:



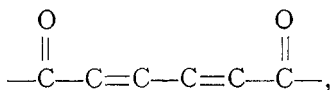
<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 29, 359.

(Ein 2-Chlorderivat desselben bildet sich als ausschließliches Reaktionsprodukt bei der Umsetzung von Isatinchlorid mit *o*-Chlor- $\alpha$ -Naphthol).

Beide Farbstoffe zeigen nicht nur in ihrem physikalischen Verhalten (abgesehen von der Nuancendifferenz), sondern auch in ihrem chemischen große Analogien. Sie werden beispielsweise von Natronlauge in demselben Sinne gespalten und zerfallen dabei in Anthranilsäure und 1,2-, respektive 1,4-Oxynaphthaldehyd. In der Tat unterscheiden sie sich konstitutiv um die Kette konjugierter Doppelbindungen



und

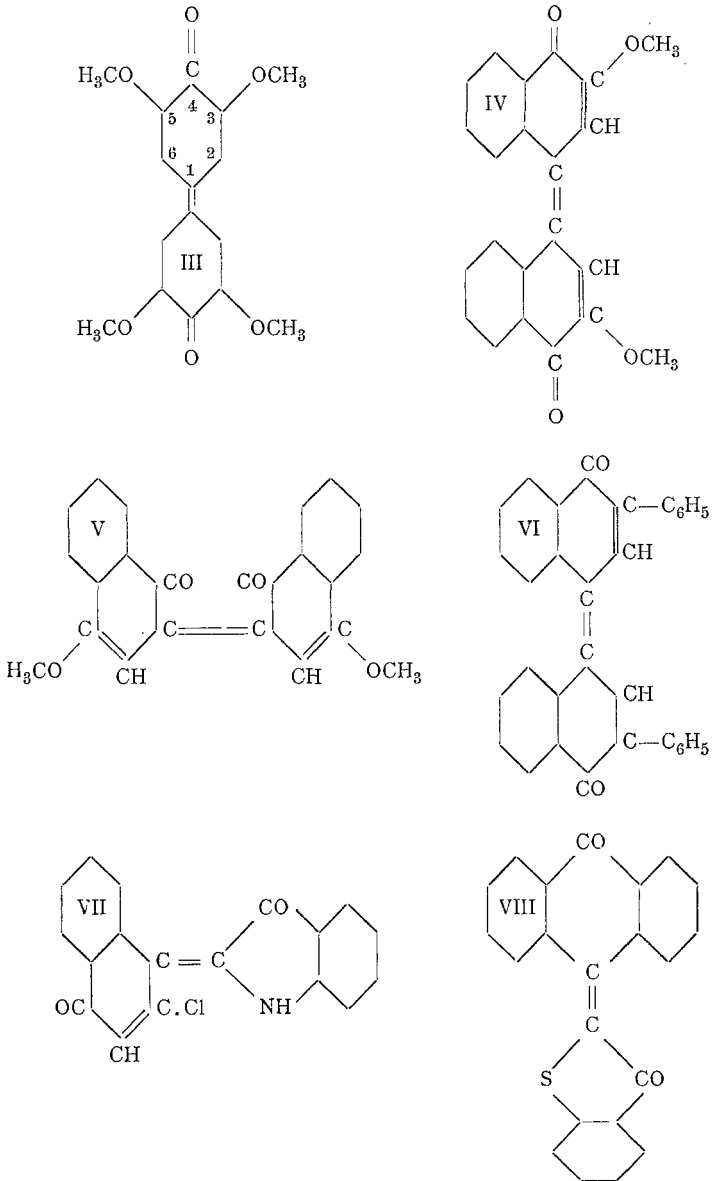


auf die ihre charakteristischen Eigenschaften zurückzuführen sind. Sie enthalten ferner zwei Ketogruppen in zwei verschiedenen Ringsystemen und der Vorschlag von H. Decker,<sup>1</sup> derartige Verbindungen als »zweikernchinoiden Farbstoffe« zu bezeichnen, ist durchaus korrekt.

Er entbehrt jedoch des internationalen Charakters und bietet erhebliche Unbequemlichkeiten, wenn man durch einen Namen auch die Konstitution der betreffenden Farbstoffe ausdrücken will. Letzteres ist aber ebenso wie bei den indigoiden Farbstoffen wünschenswert, da es uns gelungen ist, eine größere Zahl derartiger Verbindungen aus sehr verschiedenartigen Gruppen darzustellen.

Wir schlagen für dieselben eine andere Nomenklatur vor und gehen dabei vom Coerulignon (III) aus, als dem bekanntesten Vertreter einer Gruppe von binuclearen *p*-Chinonen, von denen schon verschiedene Vertreter bekannt sind. Faßt man dieselben unter dem Gattungsnamen *Lignone* zusammen, so wäre das Coerulignon selbst als *Bis*-3,5-Dimethoxybenzolignon zu bezeichnen:

<sup>1</sup> Liebig's Ann., 362, 320.



Der von H. Decker aus  $\beta$ -Phenyl- $\alpha$ -Naphthol erhaltene Farbstoff VI wäre *Bis*-3-Phenyl-naphthalinlignon, das karminrote Oxydationsprodukt IV des 2-Methoxy- $\alpha$ -Naphthols (siehe unten) *Bis*-3-Methoxynaphthalinlignon zu benennen, zum

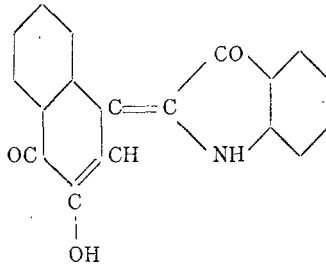
Unterschied von dem isomeren blauen Farbstoff V aus 4-Methoxy- $\alpha$ -Naphthol, der als *Bis-4-Methoxy-2-Naphthalinindigo* zu bezeichnen wäre.

Farbstoffe von der Konstitution II liegen nun gewissermaßen zwischen den lignoiden und indigoiden, deren Strukturmerkmale sie vereinigen. Man könnte sie deshalb als *Indolignone* bezeichnen.

Unter Beibehaltung der vorstehenden Nomenklatur käme dann dem Farbstoff II die Bezeichnung 2-Indol-1-Naphthalinindolignon, dem Chorderivat VII die Bezeichnung 2-Indol-1-Chlor-1-Naphthalinindolignon zu; VIII wäre als 2-Thionaphthen-9-Anthracenindolignon aufzufassen usf.

Wir beschreiben nachstehend eine Anzahl derartiger indigoider und indolignoider Farbstoffe der Naphthalinreihe und ihre Spaltung mit Alkalien, wodurch eine Anzahl neuer Oxynaphthaldehyde bequem zugänglich geworden sind.

### 2-Indol-3-Oxy-1-Naphthalinindolignon



Der Farbstoff scheidet sich beim Vermischen warmer Lösungen von äquimolekularen Mengen von 1, 2-Dioxy-naphthalin und Isatinchlorid (in Benzol) in etwas harziger Form ab, wird nach dem Filtrieren mit Wasser ausgekocht, mit wenig warmem Alkohol digeriert und der Rückstand aus viel siedendem Alkohol umkrystallisiert. Metallglänzende braune Nadelchen.

0·1401 g Substanz lieferten  $6 \cdot 2 \text{ cm}^3$  N bei  $19^\circ \text{ C.}$  und  $750 \text{ mm.}$

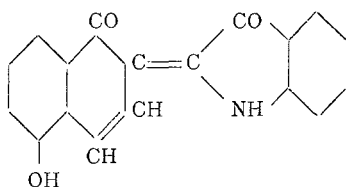
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{NO}_3$
N .....	5·02	4·84

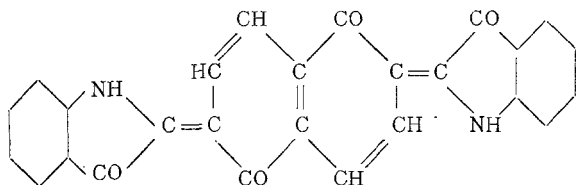
Er löst sich in heißem Alkohol und Eisessig ziemlich leicht mit violetter Nuance. Von verdünnter Sodalösung und Ammoniak wird er mit dunkelgrüner, von verdünnter Natronlauge mit olivgelber Farbe aufgenommen und durch längeres Kochen damit aufgespalten; der vermutlich gebildete 1, 2-Dioxy-4-Naphthaldehyd ist sehr oxydabel in alkalischer Lösung, die sich an der Luft braun färbt.

Wie zu erwarten, zieht der Farbstoff auf Beizen und färbt Chrom-, Eisen- und Tonerde gebeizten Kattun grünblau. Besonders intensiv wird er in derselben Nuance von Cer-Beizen fixiert.

### 5-Oxy-2-Naphthalin-2-Indolindigo



Erwärmt man 1, 5-Dioxynaphthalin mit  $\alpha$ -Isatinanilid und der vier- bis fünffachen Menge Essigsäureanhydrid, so färbt sich die zunächst braune Lösung nach kurzer Zeit intensiv blau und erstarrt dann zu einem Brei kupferglänzender Nadelchen, die abgesaugt und mit Eisessig, Alkohol und Äther ausgewaschen werden. Die Reaktion wurde durchgeführt, um festzustellen, ob das binucleare Dioxynaphthalin etwa als doppeltes  $\alpha$ -Naphthol reagiert und zur Bildung eines indigoideen Farbstoffes führt von der Zusammensetzung  $C_{26}H_{14}N_2O_4$ :



indessen ist das Resultat das gleiche, wenn man 1 oder 2 Moleküle Isatinanilid auf Dioxynaphthalin zur Einwirkung bringt und die Analyse gab auch auf die obige einfache Formel stimmende Zahlen:

0·2130 g Substanz lieferten 8·8  $cm^3$  N bei 19° C. und 760 mm.

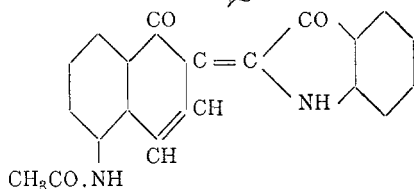
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für	
		$C_{18}H_{11}NO_3$	$C_{26}H_{14}N_2O_4$
C .....	—	74·74	74·64
H .....	—	3·80	3·35
N .....	4·75	4·84	6·70

Der Farbstoff löst sich in siedender Solventnaphtha ziemlich leicht und krystallisiert daraus in feinen, stark kupferrot glänzenden Nadelchen, die sich bei trockenem Erhitzen fast unzersetzt in einen intensiv karminroten Dampf verwandeln. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist er ziemlich schwer löslich. Von Natronlauge wird er zunächst ohne Veränderung mit gelber Farbe aufgenommen, bei kurzem Kochen leicht und glatt in den weiter unten beschriebenen 1, 5-Dioxy-2-Naphthaldehyd und Anthranilsäure gespalten.

Konzentrierte Schwefelsäure löst mit blauer Farbe, beim Erwärmen tritt Sulfurierung ein unter Bildung einer Sulfosäure, die sich beim Eingießen in Wasser in violetten, in Chloroform unlöslichen Flocken abscheidet. Beim Eintragen in kalte, rauchende Schwefelsäure entsteht eine dunkelkirschrote Lösung. Die hierbei gebildete Polysulfosäure löst sich in Wasser mit rein blauer Farbe.

### 2-Indol-5-Acetamino-1-Naphthalinindigo



Lösungen gleicher Teile 1, 5-Aminonaphthol und  $\alpha$ -Isatinanilid in je 3 Teilen Essigsäureanhydrid werden so lange erhitzt, bis die ursprünglich braune Färbung in eine rein violette umgeschlagen ist.

Beim Erkalten scheidet sich der gebildete Farbstoff in dunkelvioletten Nadeln ab, die zur völligen Reinigung aus Eisessig umkrystallisiert wurden.

0·1297 g Substanz lieferten 9·7 cm<sup>3</sup> N bei 17° C. und 743 mm.

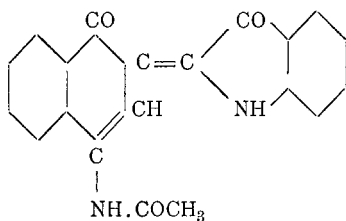
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
N .....	8·72	8·48

Der Farbstoff bildet kupferglänzende Nadelchen, die sich in siedendem Eisessig und Solventnaphtha ziemlich leicht mit rein blauer Farbe lösen.

Sehr ähnlich ist der isomere

#### 4-Acetamino-2-Naphthalin-2-Indolindigo



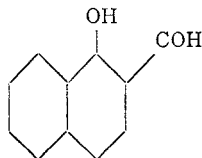
der in genau der gleichen Weise aus 1,4-Acetaminonaphthol und Isatinanilid erhalten wurde.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>20</sub> H <sub>14</sub> O <sub>2</sub> N <sub>2</sub>
C .....	73·52	72·72
H .....	4·41	4·33

Beide Farbstoffe werden von Natronlauge aufgespalten.

#### 1-Oxy-2-Naphthaldehyd



Auf die Bildung dieser Verbindung beim Kochen von 2-Naphthalin-2-Indolindigo mit Natronlauge wurde bereits hingewiesen. Die Spaltung des Farbstoffes in Anthranilsäure und Oxynaphthaldehyd erfolgt in derselben Weise wie bei dem

isomeren 1-Naphthalin-2-Indolindigo, doch gelingt die Isolierung des Aldehyds nicht ganz mit derselben Ausbeute, weil sich das Natronsalz desselben wegen seiner größeren Löslichkeit nicht vollständig abscheiden läßt, beim Ansäuern der alkalischen Reaktionsflüssigkeit aber eine Verbindung mit Anthranilsäure entsteht, die sich nur schwierig wieder spalten läßt. Wir verfahren in folgender Weise.

50 g 2-Naphthalin-2-Indolindigo wurden mit 600  $cm^3$  zehnpromzentiger Natronlauge gekocht, bis eine Probe beim Ansäuern mit Salzsäure keinen unveränderten Farbstoff mehr abscheidet. Die gelbe, eventuell filtrierte Lösung wird heiß mit Kochsalz gesättigt und erstarrt beim Abkühlen zu einem Brei grünlichgelber, dünner, blättriger Krystalle des Natronsalzes, das abgesaugt und mit Kochsalzlösung gewaschen, beim Zersetzen mit Säure sofort reinen Oxynaphthaldehyd liefert (16 bis 17 g). Der Rest fällt aus der alkalischen Mutterlauge beim Ansäuern in Form einer roten Anthranilsäureverbindung, aus der durch Destillation mit Wasserdampf bei Gegenwart von Säure noch einige Gramm Aldehyd isoliert werden können. Ungefähr dieselbe Ausbeute (21 bis 22 g) erhält man bei der Wasserdampfdestillation der direkt angesäuerten alkalischen Zersetzungsflüssigkeit.

Zur völligen Reinigung wird der Aldehyd aus verdünntem Alkohol oder Ligroin umkrystallisiert. Lange, grünlichgelbliche Nadeln vom Schmelzpunkt  $59^\circ$ , leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwer in heißem, kaum in kaltem Wasser; die Analyse gab folgende Zahlen:

- I. 0·1540 g Substanz lieferten 0·4325 g  $CO_2$  und 0·0655 g  $H_2O$ .  
 II. 0·1625 g Substanz lieferten 0·4558 g  $CO_2$  und 0·0702 g  $H_2O$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{11}H_8O_2$
C .....	76·50	76·59	76·74
H .....	4·80	4·71	4·65

Die Verbindung, die mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig ist, besitzt einen sehr charakteristischen, angenehmen,



an Zimt erinnernden Geruch. Von Alkalien wird sie mit ausgesprochen gelber Farbe leicht gelöst. Sie reduziert ammoniakalische Silberlösung und wird von Eisenchlorid in wässriger oder alkoholischer Lösung intensiv grün gefärbt. Die Anwesenheit der Aldehydgruppe ergibt sich aus der leichten Bildung folgender Derivate.

1-Oxy-2-Naphthaldoxim  $C_{10}H_6(OH)CH=N.OH$  bildet sich glatt beim Erwärmen von 1.5 g Aldehyd in Sodalösung mit 0.7 g salzsaurem Hydroxylamin. Durch Umkrystallisieren des gelblichen Niederschlages aus Benzol erhält man schwach gefärbte Nadelchen vom Schmelzpunkt 145°.

0.145 g Substanz lieferten 9.1  $cm^3$  N bei 18° C. und 746 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_9NO_2$
N .....	7.15	7.49

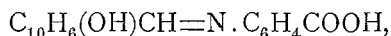
Hydrazon  $C_{10}H_6(OH)CH=N-NH.C_6H_5$ . 1.5 g Aldehyd wurden in Eisessig gelöst und mit 1.1 g Phenylhydrazin erwärmt. Die zunächst ölige Ausscheidung wird nach kurzem Stehen fest. Aus Benzol schwach gefärbte Blättchen vom Schmelzpunkt 115 bis 116°.

0.1222 g Substanz lieferten 11.5  $cm^3$  N bei 17° C. und 750 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{14}N_2O$
N .....	10.44	10.68

Mit Bisulfit vereinigt sich der Oxyaldehyd nur sehr träge; mit Anthranilsäure in alkoholischer Lösung erwärmt, entsteht eine schwer lösliche Verbindung, vermutlich



die sich in sehr charakteristischen, ziegelroten, quadratischen Täfelchen abscheidet, die sich oberhalb 200° zersetzen.

Die Anwesenheit einer Hydroxylgruppe im Oxynaphthaldehyd ergibt sich aus der Bildung eines Monomethyl-

derivates. Schüttelt man die gelbe alkalische Lösung in der Wärme mit Dimethylsulfat, so entfärbt sie sich und scheidet ein Öl ab, das mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist, in der Kälte erstarrt und aus Alkohol in weißen, kompakten Krystallen vom Schmelzpunkt  $47^{\circ}$  erhalten wird, die sich nicht in Alkalien, leicht in Bisulfit und den gebräuchlichen Lösungsmitteln lösen.

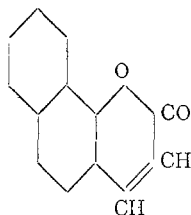
Die Analyse gab die für den erwarteten 1-Methoxy-2-Naphthaldehyd stimmenden Zahlen.

0·1551 g Substanz lieferten 0·3576 g  $\text{CO}_2$  und 0·0729 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet
C .....	77·27	77·41
H .....	5·23	5·38

### 1,2-Naphthocumarin



Eine Verbindung von dieser Zusammensetzung ist bereits bekannt, sie wurde von G. Kauffmann<sup>1</sup> und von H. v. Pechmann und W. Welsh<sup>2</sup> aus  $\beta$ -Naphthol-1-Aldehyd in üblicher Weise erhalten und wenn auch die Angaben über den Körper erheblich voneinander differieren, stimmen sie doch hinsichtlich seiner Geruchlosigkeit überein. Diese steht im Einklang mit dem äußerst schwachen Geruch des 2-Oxy-1-Naphthaldehyds und es war zu erwarten, daß der viel aromatischere Charakter des 1-Oxy-2-Naphthaldehyds auch in dem zugehörigen Cumarin zum Ausdruck kommen werden würde.

Die Verbindung entsteht neben anderen nicht näher untersuchten alkaliumlöslichen Produkten bei mehrstündigem Kochen des Oxyaldehyds mit der gleichen Menge wasserfreien Natrium-

<sup>1</sup> Ber. der Deutschen chem. Ges., 16, 686.

<sup>2</sup> Ibidem, 17, 1651.

acetats und der dreifachen Menge Essigsäureanhydrid. Nach dem Vertreiben des letzteren wurde mit Wasser extrahiert und der Rückstand wiederholt mit verdünnter Natronlauge ausgekocht. Säuren fällen aus der alkalischen Lösung einen voluminösen gelblichen Niederschlag, der aus Alkohol in schwach gefärbten Nadelchen vom Schmelzpunkt  $138^{\circ}$  kristallisiert erhalten wird und bei der Verbrennung die für Naphthocumarin stimmenden Zahlen lieferte.

0·1316 g Substanz lieferten 0·3865 g  $\text{CO}_2$  und 0·0513 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

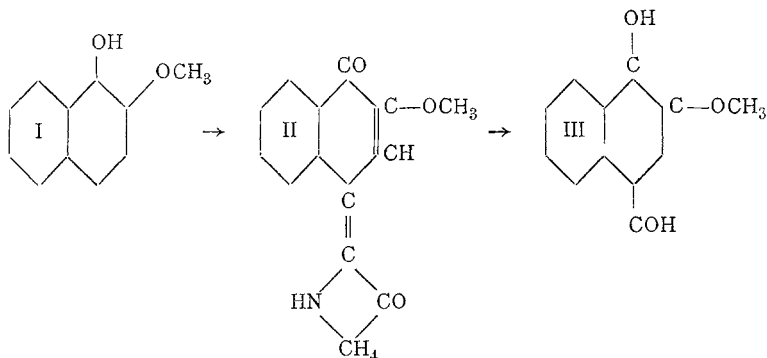
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_2$
C .....	80·09	79·60
H .....	4·33	4·08

Die Verbindung verhält sich in der Tat wie ein Cumarin. Sie ist unlöslich in Soda, wird aber von heißer, verdünnter Natronlauge zu einer schwach fluoreszierenden Lösung aufgenommen, offenbar als Naphthocumarinsäure, die beim Ansäuern wieder das Cumarin regeneriert. Sie ist mit Wasserdämpfen, wenn auch nur schwer, flüchtig und riecht beim Erwärmen oder in verdünnten alkoholischen, ausgesprochen cumarinartig, jedoch sehr viel schwächer als das Cumarin der Benzolreihe und ist deshalb für Parfumszwecke wertlos.

Immerhin verdient diese qualitative Übereinstimmung des Geruches Beachtung und es schien uns von Interesse, das noch unbekanntes Vanillin der Naphthalinreihe über den entsprechenden indolignoiden Farbstoff darzustellen, um es mit dem Vanillin zu vergleichen. Vorbedingung hierfür war die Beschaffung von  $\beta$ -Methoxy- $\alpha$ -Naphthol (I), dessen Überführbarkeit in das Indolignon (II) und den Aldehyd (III) mit Sicherheit zu erwarten war.

Leider scheiterten wir an der einfach scheinenden Aufgabe, das erforderliche Monomethyl-1, 2-Dioxynaphthalin darzustellen. Schon die nächstliegende Methode, Diazotieren und Verkochen des bequem zugänglichen  $\alpha$ -Amino- $\beta$ -Naphtholmethyläthers versagte.



Die recht beständige Diazolösung der Base kombiniert in normaler Weise mit  $\beta$ -Naphthol und liefert damit einen bordeauxroten Azofarbstoff.

Aber alle Versuche, sie mit Wasser oder verdünnter Schwefelsäure zu verkochen, ergaben nur unerquickliche, braune, amorphe Zersetzungsprodukte. Auch die Kunstgriffe, die bei der Darstellung von Guajakol aus der Diazoniumverbindung des analogen *o*-Anisidins zum Ziele führen (Zusatz von Kupfervitriol<sup>1</sup> etc.), versagten hier und nur bei der Zersetzung der Diazolösung bei Abwesenheit freier Mineralsäuren und Zusatz von Magnesia oder Zinkoxyd konnten krystallisierbare Verbindungen erhalten werden, in denen jedoch das gesuchte Naphthogujajakol nicht vorlag.

Wir versuchten hierauf die partielle Methylierung des 1,2-Dioxynaphthalins. Methylalkohol und Schwefelsäure, welche  $\beta$ -Naphthol sowie 1,4-Dioxynaphthalin glatt methylieren, wirken aber darauf auch bei höherer Temperatur im Rohre nicht ein. Man ist auf die Umsetzung mit Dimethylsulfat und Alkali angewiesen; die Bedingungen, unter denen F. Ullmann<sup>2</sup> 2,7-Dioxynaphthalin glatt monomethylieren konnte, erwiesen sich aber hier als wenig brauchbar wegen der großen Oxydations- und Kondensationsneigung des 1,2-Dioxynaphthalins bei Gegenwart von Ätznatron.

<sup>1</sup> Société chimique des usines du Rhône, D.R.P. 167211. Friedlaender, VIII, 128.

<sup>2</sup> Liebig's Ann. 327, 104.

Glatter verläuft die Methylierung, wenn man in sodaalkalischer Lösung unter Zusatz von Bicarbonat mit etwas mehr als 1 Mol Dimethylsulfat schüttelt; man säuert hierauf mit Essigsäure an und destilliert mit Wasserdampf, mit welchem unangegriffenes Dioxynaphthalin kaum flüchtig ist. Das milchig getrübte Destillat wird mit Ligroin ausgeschüttelt und die Phenole desselben durch Schütteln mit Natronlauge entzogen. In Ligroin bleibt stets gleichzeitig gebildetes 1,2-Dimethoxynaphthalin, das man beim Verdunsten des Ligroins zunächst als Öl erhält. Durch trockene Destillation, Siedepunkt 278 bis 280° unkor., kann es gereinigt werden und erstarrt dann zu farblosen, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leicht löslichen Krystallen, die bei 31° schmelzen.

0·1511 *g* Substanz lieferten 0·4255 *g* CO<sub>2</sub> und 0·0849 *g* H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>10</sub> H <sub>6</sub> (OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
C .....	76·80	76·59
H .....	6·24	6·38

Mit Pikrinsäure gibt der Dimethyläther in alkoholischer oder Benzollösung schöne rote Nadeln eines Pikrats vom Schmelzpunkt 97°.

Die alkalische Lösung enthält die beiden anscheinend in etwa gleicher Menge gebildeten Monomethyl-dioxynaphthaline, deren Trennung uns jedoch nur auf Kosten des gesuchten  $\beta$ -Methoxy- $\alpha$ -Naphthols gelang. Dasselbe ist nämlich im Gegensatz zum isomeren  $\alpha$ -Methoxy- $\beta$ -Naphthol in alkalischer Lösung außerordentlich oxydabel, so daß es schon beim Ausschütteln der Ligroinlösung mit Natronlauge in ein Produkt übergeht, das sich beim Ansäuern nicht mehr in Ligroin löst und so von dem unveränderten Isomeren getrennt werden kann. Die Reaktionen dieser schwerlöslichen, hochschmelzenden Verbindung lassen auf ein 2,2-Dimethoxy-4,4-Di- $\alpha$ -Naphthol schließen, womit auch die Bildung eines roten Coerulignons bei weitergehender Oxydation übereinstimmt.

$\alpha$ -Methoxy- $\beta$ -Naphthol wird dagegen von Natronlauge und Luft nicht weiter verändert und krystallisiert aus der Ligroin-

lösung in farblosen Blättchen oder bei langsamem Verdunsten in dicken, anscheinend monoklinen Tafeln vom Schmelzpunkt  $90\cdot5^\circ$ , die wenig in Wasser, leicht in Alkalien und den gebräuchlichen Lösungsmitteln löslich sind und einen starken Guajakolgeruch besitzen.

0·1506 g Substanz lieferten 0·4163 g  $\text{CO}_2$  und 0·0806 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

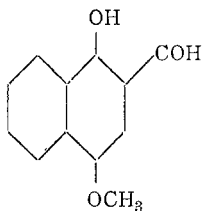
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_6(\text{OH})\text{OCH}_3$
C .....	75·40	75·86
H .....	5·95	5·75

Wie zu erwarten, kombiniert die Verbindung weder mit Diazoverbindungen, noch gibt sie mit Isatinchlorid einen Farbstoff. In der alkalischen Lösung erzeugt Ferricyankalium einen weißen Niederschlag.

Ist es uns somit bisher nicht gelungen, das Vanillin der Naphthalinreihe darzustellen, so ist ein Isomeres desselben, der

### 1-Oxy-4-Methoxy-2-Naphthaldehyd



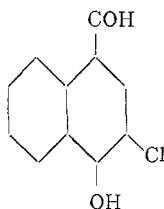
sehr leicht zu erhalten. Die Spaltung des bereits beschriebenen indigoiden Farbstoffes aus 4-Methoxy- $\alpha$ -Naphthol und Isatinanilid vollzieht sich mit Natronlauge genau in derselben Weise wie die des 2-Naphthalin-2-Indolindigo. Der entstandene Aldehyd wird aus der angesäuerten Reaktionslösung durch Übertreiben mit Wasserdampf, womit er etwas schwerer flüchtig ist als Oxynaphthaldehyd, isoliert. Durch einmaliges Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol oder Petroleumäther wird er rein erhalten.

0·1297 g Substanz lieferten 0·3140 g CO<sub>2</sub> und 0·0533 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für C <sub>12</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub>
C .....	71·81	71·28
H .....	4·57	4·95

Die Verbindung teilt mit ihrem Analogon in der Benzolreihe, dem Methylgentisinaldehyd, die intensiv zitronengelbe Farbe und die Eigenschaft, die Haut intensiv und echt gelb zu färben. Eisenchlorid erzeugt in verdünnter alkoholischer Lösung eine dunkelgrüne Färbung. Von Alkalien wird der Aldehyd mit orangegelber Farbe aufgenommen.

#### 4-Oxy-3-Chlor-1-Naphthaldehyd



Kocht man das bereits beschriebene 2-Indol-1-Naphthalin-indolignon mit 20prozentiger Natronlauge, bis auf Zusatz von Säure der ursprüngliche Farbstoff nicht mehr regeneriert wird und konzentriert die bräunlichgelbe Lösung durch Eindampfen, so scheidet sich das in konzentrierter Lauge schwer, in Wasser leicht lösliche Natronsalz des bereits bekannten 1,4-Oxy-naphthaldehyds ab, der durch seinen Schmelzpunkt etc. als solcher identifiziert werden konnte.

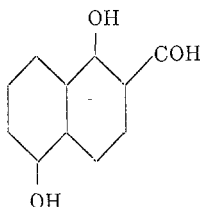
Bei analoger Behandlung des Indolignons aus 2-Chlor- $\alpha$ -Naphthol und Isatinchlorid entsteht neben Anthranilsäure der neue 4-Oxy-3-Chlor-1-Naphthaldehyd, der durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt wurde.

0·1993 g Substanz lieferten 0·4645 g CO<sub>2</sub> und 0·0637 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>7</sub> O <sub>2</sub> Cl
C .....	63·56	63·92
H .....	3·55	3·38

Farblose Nadelchen, leicht löslich in Alkohol und Eisessig, kaum in Wasser, die bei 245° unter Zersetzung schmelzen.

### 2, 5-Dioxy-2-Naphthaldehyd



Die Spaltung des oben beschriebenen indigoiden Farbstoffes aus 1, 5-Dioxynaphthalin und Isatinanilid durch kurzes Kochen mit 20prozentiger Natronlauge wird zweckmäßig unter Luftabschluß vorgenommen. Beim Eingießen der gelbbraunen Lösung in verdünnte Salzsäure scheidet sich der Aldehyd als voluminöser, schwach blau gefärbter Niederschlag ab und wird durch Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle, in glänzenden, schwach gelblich gefärbten Nadeln erhalten.

0·2168 g Substanz lieferten 0·5605 g CO<sub>2</sub> und 0·0881 g H<sub>2</sub>O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C <sub>11</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>
C .....	70·50	70·21
H .....	4·26	4·25

Er löst sich schwer in siedendem Wasser und scheidet sich daraus in feinen, voluminösen Nadeln ab, die bei 215° schmelzen. Leicht löslich in Alkohol und Eisessig; Eisenchlorid färbt die alkoholische Lösung dunkelolivgrün. Natronlauge löst mit gelber Farbe. Beim Schütteln der heißen alkalischen Lösung mit Dimethylsulfat entsteht zunächst 5-Methoxy-1-Oxy-2-Naphthaldehyd, der zum Unterschied von dem Dioxyaldehyd mit Wasserdämpfen, wenn auch schwierig, flüchtig ist. Zitronengelbe Nadeln aus verdünntem Alkohol vom Schmelzpunkt 128°. Bei weiterer Methylierung entsteht ziemlich schwierig der mit Wasserdampf etwas leichter flüchtige, farblose, alkaliunlösliche 1, 5-Dimethoxynaphthaldehyd.