

Über indigoide Farbstoffe

(VI. Mitteilung: Aliphatisch-aromatische Verbindungen)

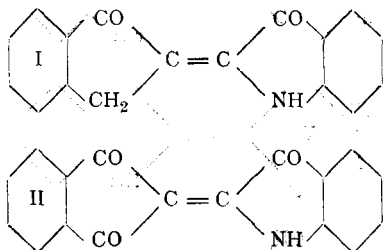
von

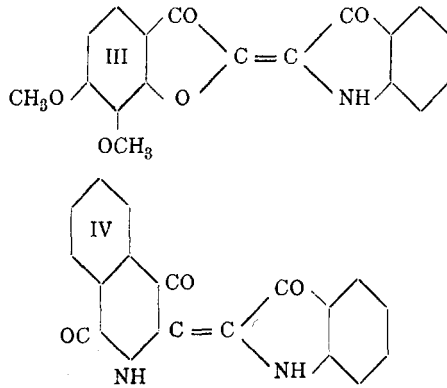
A. Felix und P. Friedlaender.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Dezember 1909.)

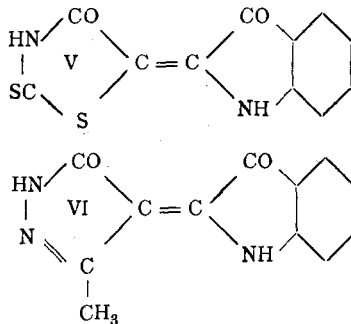
Die bisher beschriebenen Farbstoffe dieser Gruppe enthielten ausschließlich aromatische Kerne oder diesen sehr nahe stehende Komplexe, wie den Indol- und Thionaphthenring als integrierende Bestandteile. Es wurde jedoch schon angedeutet, daß die Zahl dieser Farbstoffe hiermit keineswegs erschöpft ist und daß sich analoge auch noch aus anderen heterozyklischen Systemen der aromatischen Reihe darstellen lassen. Wir beschreiben nachstehend indigoide Verbindungen, die den Inden-, Cumaran- und Isochinolinrest enthalten und durch Einwirkung von α -Isatinchlorid, respektive α -Isatinanilid auf Keto- und Diketohydrinden, auf verschiedene Cumaranone, respektive auf Dioxyisochinolin gewonnen wurden. Nach der früher vorgeschlagenen Nomenklatur sind sie zu bezeichnen als: 2-Indan-2-indolindigo I, 2-Indanon-2-indolindigo II, Dimethoxycumaran-2-indolindigo III, Oxyisochinolin-2-indolindigo IV.

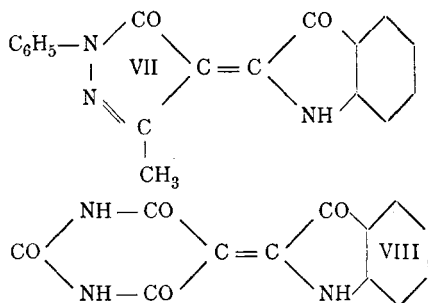




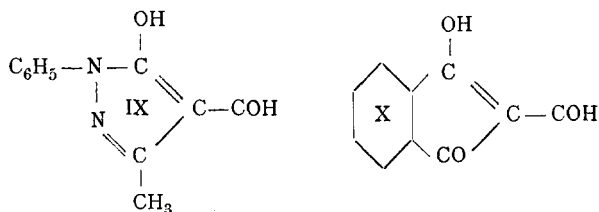
Diese Farbstoffe stehen dem Indigblau auch in physikalischer Hinsicht noch recht nahe; es sind durchgängig schwer lösliche, sublimierbare, schön krystallisierende Verbindungen, die durch alkalische Reduktionsmittel in leicht oxydable Hydroderivate übergeführt werden. Ihre Nuance ist wesentlich röter, in ihrem Verhalten gegen Alkalien sind sie empfindlicher als Indigblau (namentlich II und III).

Von größerem Interesse, weil sie den Übergang zu den rein aliphatischen indigoiden Farbstoffen bilden, von denen sich vielleicht im Pflanzen- und Tierkörper Repräsentanten finden, sind die Einwirkungsprodukte von Isatinchlorid (-anilid) auf Rhodaninsäure, Methylpyrazolon, Phenylmethylpyrazolon und Barbitursäure, die nach Zusammensetzung und Reaktionen als 5-Thiazolthiol-2-indolindigo V, Methylpyrazol-2-indolindigo VI, als Phenylmethylpyrazol-2-indolindigo VII, respektive als Dioxypyrimidin-2-indolindigo aufzufassen sind.





Die Empfindlichkeit gegen Säuren und namentlich gegen Alkalien hat hier mit Steigerung des aliphatischen Charakters erheblich zugenommen. Die Farbstoffe geben mit Alkalien zuerst wenig gefärbte Lösungen, aus denen sie noch beim Ansäuern regeneriert werden können und in denen wir einfache Additionsprodukte von NaOH etc. vermuten, beim Erwärmen tritt aber Aufspaltung ein und es konnte bei VII nachgewiesen werden, daß diese in derselben Weise verläuft wie beim 2-Naphthalin-2-indolindigo. Es bildet sich Anthranilsäure und eine Verbindung, die die Zusammensetzung und die Eigenschaften eines Phenylmethylpyrazolonaldehyds VIII besitzt. Auf analoge Weise gelang uns auch bei energischer Einwirkung von Natronlauge die Aufspaltung von II zu Anthranilsäure und Oxyketohydrindenaldehyd X, während sich der sauerstoffärmere Farbstoff I resistent erwies.



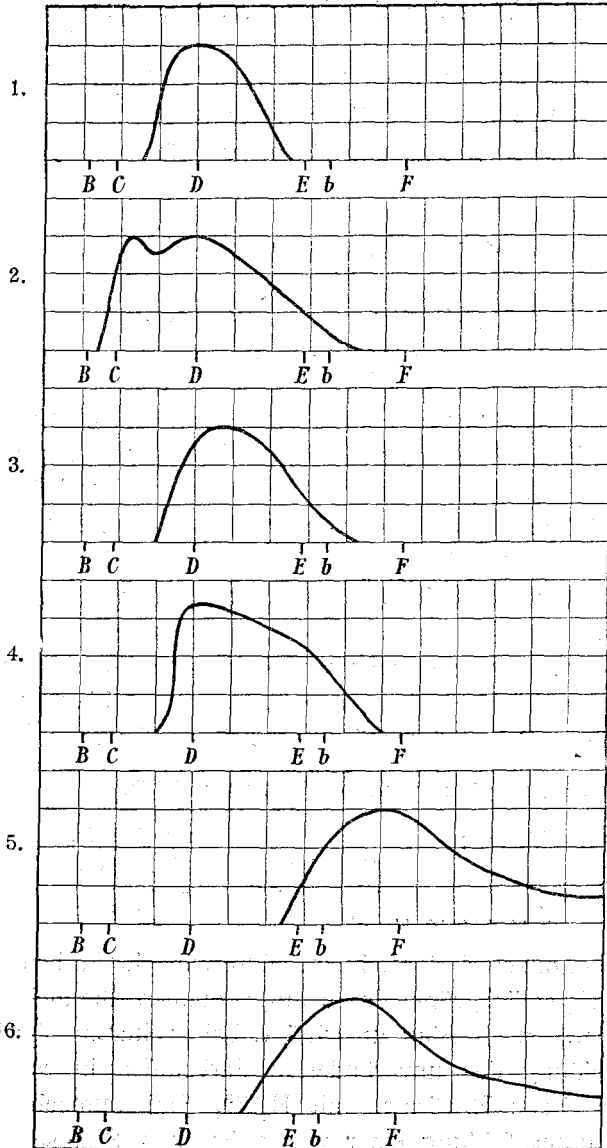
Beide Aldehyde, namentlich aber X, der schon mit Säuren spontan in einen schön krystallisierenden roten Farbstoff übergeht, zeichnen sich durch große Reaktionsfähigkeit aus und lassen ein näheres Studium wünschenswert erscheinen.

Von Interesse sind die Nuancen, respektive Absorptionsverhältnisse der verschiedenen indigoideen Farbstoffe, von denen sich namentlich diejenigen in dieser Hinsicht vergleichen lassen,

welche bei im übrigen völlig gleichbleibender Konstitution nur an einer Stelle des Moleküls Unterschiede aufweisen. Hierher gehören die Farbstoffe: Indigblau (Bis-2-indolindigo), 2-Thionaphthen-2-indolindigo, 2-Naphthalin-2-indolindigo, 2-Isochinolon-2-indolindigo (IV), 2-Indan-2-indolindigo (I), 2-Indanon-2-indolindigo (II). Dieselben unterscheiden sich nur dadurch voneinander, daß sie an Stelle einer Imidgruppe (NH) im Indigblau die Atome, respektive Atomgruppen: $-\text{S}-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{CO}-\text{NH}-$, respektive $-\text{C}(\text{OH})=\text{N}-$, $-\text{CH}_2-$ oder $-\text{CO}-$ enthalten. Von diesen ist in bezug auf koloristische Wirkung der NH-Gruppe am ähnlichsten $-\text{CH}=\text{CH}-$; die blaue Nuance des Indigo wird durch diese Substitution am wenigsten verändert; es folgt $-\text{CO}-\text{NH}-$ mit einer Nuancenverschiebung nach Blauviolett, S nach Karminrot, $-\text{CH}_2-$ und $-\text{CO}-$ nach Rotorange. Diese letzten beiden Indan-, respektive Indanonfarbstoffe unterscheiden sich voneinander in der Nuance nur wenig, in der Intensität dagegen nicht unerheblich; Indanonindolindigo besitzt fast die vierfache Farbstärke des Indanindolindigo.

Sieht man mit Stark die Ursache selektiver Lichtabsorption bei organischen Verbindungen in der Existenz mehr oder weniger disponibler Valenzelektronen an doppelten Bindungen oder ungesättigten Atomen, so liegen Spekulationen über die Äquivalenz derselben in Verbindungen analoger Zusammensetzung nahe, wofür jedoch eine Vermehrung des Beobachtungsmaterials abgewartet sei.

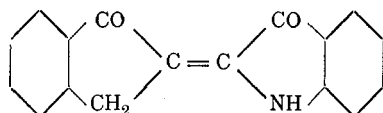
Die nachstehenden Absorptionsspektren obiger indigo-ider Farbstoffe konnten wir im Institut vom Hofrat J. M. Eder bestimmen, dem wir für sein Entgegenkommen auch hier bestens danken. Einigermaßen charakteristisch sind sie nur in der aromatischen Reihe, wo es gelingt, die Absorptionsmaxima ziemlich genau festzulegen. Gemeinsam ist ferner der Verlauf der Absorptionskurven, welche sämtlich gegen Rot hin steiler abfallen als gegen Grün, wo namentlich bei wechselnder Konzentration die Grenze schwer zu bestimmen ist. Hierdurch wird aber offenbar für das Auge der Totaleindruck der Nuance des Farbstoffs wesentlich beeinflusst, wodurch es sich erklärt, daß trotz nahe zusammenliegender Absorptionsmaxima der



1. Bis-2-indolindigo, Maximum der Absorption: $\lambda = 6120$ (Angström'sche Einheiten).
2. 2-Naphthalin-2-indolindigo: $\lambda = 6440$, $\lambda = 5910$.
3. 2-Isochinolon-2-indolindigo: $\lambda = 5840$.
4. 2-Thionaphthen-2-indolindigo: $\lambda = 5790$.
5. 2-Indan-2-indolindigo: $\lambda = 4920$.
6. 2-Indanon-2-indolindigo: $\lambda = 5080$.

koloristische Effekt der einzelnen Farbstoffe häufig bedeutend abweicht.

Die übrigen nachstehend beschriebenen (aliphatisch-aromatischen) indigoiden Farbstoffe zeigen im Spektroskop nur flache, verschwommene Absorptionsbänder im Grün oder Blau.



2-Indan-2-indolindigo.

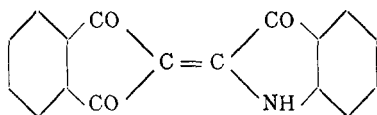
Zur Darstellung des Farbstoffes werden äquivalente Mengen Ketohydrinden (aus Hydrozimtsäurechlorid) und Isatinchlorid (respektive die aus gleichen Molekülen Isatin und Phosphorchlorid in Benzol resultierende POCl_3 -haltige Lösung) kurze Zeit in Benzol gekocht, wobei sich bereits der größte Teil krystallinisch abscheidet. Zur Reinigung wurde aus Xylol umkrystallisiert.

Rote Nadeln; die sich ziemlich leicht in heißem Xylol mit braunroter, in Chloroform und Eisessig mit blautichigroter Farbe lösen. Sehr schwer löslich in Alkohol, kaum in Äther.

0.1997 g Substanz gaben $9.8 \text{ cm}^3 \text{ N}$ bei 752 mm und 17° .

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{11}\text{NO}_2$
N	5.69	5.36

Von konzentrierter Schwefelsäure wird der Farbstoff in der Kälte mit gelblichgrüner Farbe aufgenommen, die auf Wasserzusatz erst nach Blau umschlägt; bei weiterem Verdünnen Ausscheidung des unveränderten Farbstoffes in rotbraunen Flocken; beim Erwärmen mit H_2SO_4 Farbumschlag nach Violett unter Bildung einer wasserlöslichen Sulfosäure. Von Natronlauge (selbst 40prozentiger) wird er auch bei längerem Kochen kaum angegriffen, gibt dagegen auf Zusatz von etwas Hydrosulfit eine gelbe Küpe mit roter Blume, aus der sich Baumwolle bläulichrot färben läßt. Bei trockenem Erhitzen sublimiert er (unter Zersetzung) in feinen Nadelchen.

**2-Indanon-2-indolindigo.**

Diketohydrinden (aus Phthalsäureester und Essigester¹⁾ vereinigt sich bereits beim Erhitzen mit der äquivalenten Menge α -Isatinanilid in einem indifferenten Lösungsmittel leicht und glatt. Beim Kochen gleicher Moleküle in Xylol scheidet sich der Farbstoff bereits in der Hitze zum größten Teil in Kryställchen ab, die nur noch einmal aus wenig siedendem Nitrobenzol umkrystallisiert zu werden brauchen, um chemisch rein zu sein. Braunviolette bronzeglänzende Nadelchen, sehr schwer löslich in allen niedriger siedenden Lösungsmitteln, etwas leichter in Eisessig; die Nuance der Lösung ist etwas blauschiger rot als die des vorstehenden Indanfarbstoffs.

0·2858 g Substanz gaben 13·6 cm^3 N bei 749 mm und 18°.

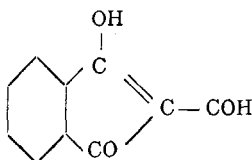
In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_9NO_3$
N	5·40	5·09

Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Kälte blauviolett, in der Hitze rotviolett. Beim Erhitzen verwandelt sich der Farbstoff unter geringer Zersetzung in einen gelben Dampf, der sich an den kälteren Stellen zu hübschen Nadelchen kondensiert.

Schon von fünfprozentiger Natronlauge wird er in der Kälte mit braungelber Farbe gelöst, fällt aber zunächst beim Ansäuern unverändert aus. Dagegen tritt schon nach kurzem Kochen unter Aufhellung der Farbe vollständige Zersetzung ein und auf Zusatz von Kochsalz oder starker Natronlauge scheidet sich das eine Spaltungsprodukt als gelbgefärbtes Natronsalz krystallinisch ab, während Anthranilsäure in der

¹ W. Wislicenus und Koetzle, Liebig's Ann., 252, 72; V. Kaufmann, Ber. der Deutschen chem. Ges., 30, 385.

Mutterlauge bleibt und durch die bekannten Reaktionen als solche nachgewiesen wurde.



1-Keto-3-oxyhydrinden-2-aldehyd.

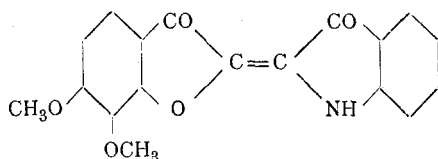
Zur Isolierung der Verbindung wird ihr Natronsalz nach dem Absaugen nochmals in Wasser gelöst, unter Zusatz von Kochsalz umkrystallisiert und nun in kalter konzentrierter Lösung mit verdünnter Salzsäure (bis zur Kongoreaktion) angesäuert, wobei sich der Aldehyd in feinen, schwach gelblich gefärbten Nadeln abscheidet. Zur Reinigung wurde er nach dem Absaugen und Neutralwaschen aus Ligroin, in dem er in der Kälte ziemlich schwer löslich ist, umkrystallisiert. Ganz schwach rötlich gefärbte Nadelchen vom Schmelzpunkt $139\cdot5^\circ$.

0·1988 g Substanz gaben 0·5047 g CO_2 und 0·0638 g H_2O .

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_3$
C	69·24	68·96
H	3·56	3·44

Leicht löslich in organischen Lösungsmitteln und in heißem Wasser, aus welchem es bei schnellem Operieren in weißen Nadeln umkrystallisiert. Bei Gegenwart selbst von Spuren von Mineralsäuren tritt leicht eine Kondensation ein und es bildet sich ein schwer löslicher, ziegelroter Körper, der aus Xylol in langen roten Nadeln krystallisiert und von Natronlauge ohne Veränderung aufgenommen wird.

Die Anwesenheit einer Aldehydgruppe ergibt sich aus dem Verhalten gegen Hydrazin und Phenylhydrazin. Als Oxyaldehyd färbt sich die Verbindung in wässriger Lösung mit Eisenchlorid kirschrot. Sie besitzt stark saure Eigenschaften und wird aus ihrer (gelben) alkalischen Lösung durch Essigsäure nicht gefällt.



Dimethoxycumaran-2-indolindigo.

Da die Beschaffung einigermaßen größerer Mengen von Cumaranon nach P. Friedlaender und Neudörfer¹ oder Störmer² eine sehr umständliche Arbeit ist, benutzten wir zur Kondensation mit Isatinchlorid etc. ein leichter zugängliches Substitutionsprodukt. Ein solches liegt in dem Nencki'schen Dioxycumaranon vor, das sich aus Pyrogallol und Chloressigsäure über das Trioxy- ω -chloracetophenon leicht in beliebiger Quantität gewinnen läßt. Es erwies sich als notwendig, bei den Farbstoffdarstellungen die beiden freien Hydroxylgruppen durch Methylieren zu schützen, was an dem fertigen Dioxycumaranon schlecht gelingt. Es läßt sich aber das gewünschte Dimethoxyderivat leicht erhalten, wenn man einen kleinen Umweg einschlägt und auf Trioxychloracetophenon gleichzeitig Soda, respektive Bicarbonat und Dimethylsulfat einwirken läßt. Man verfährt in folgender Weise:

Trioxychloracetophenon wird mit wenig Wasser unter Zugabe von fester Soda bis zur Lösung gelinde erwärmt und mit einem Überschuß von Dimethylsulfat ($2\frac{1}{2}$ cm^3 auf 1 g) bei stets alkalischer Reaktion kräftig in der Wärme geschüttelt. Salzsäureabspaltung und Methylierung erfolgen hierbei in einer Operation und das entstandene

Dimethoxycumaranon $(CH_3O)_2C_6H_2\langle\begin{smallmatrix} CO \\ O \end{smallmatrix}\rangle CH_2$, respektive $(CH_3O)_2C_6H_2\langle\begin{smallmatrix} COH \\ O \end{smallmatrix}\rangle CH$ scheidet sich schon in der

Wärme, fast vollständig beim Erkalten krystallinisch aus. Es wird durch Umkrystallisieren aus sehr verdünnter Essigsäure unter Zusatz von Tierkohle gereinigt und so in schwach gelblichen Nadeln vom Schmelzpunkt 122.5 bis 123° erhalten.

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., 30, 1077; 32, 1837.

² Ibid. 33, 3173. Das schöne neue Verfahren von K. Fries und G. Fink, Ber. 41, 4272, konnte bei Abfassung der Arbeit noch nicht benutzt werden.

0·1350 *g* Substanz lieferten 0·3045 *g* CO₂ und 0·0620 *g* H₂O.
 0·1139 *g* Substanz lieferten 0·2582 *g* CO₂ und 0·0548 *g* H₂O.
 0·1520 *g* Substanz lieferten 0·364 *g* AgJ (Methoxylbestimmung).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	C ₁₀ H ₁₀ O ₄
C	61·55	61·57	61·85
H	5·18	5·30	5·18
CH ₃ O	31·65	—	31·95

Leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, sehr schwer in kaltem Wasser. Kaum flüchtig mit Wasserdampf, sublimiert beim Erhitzen über den Schmelzpunkt in langen Nadeln und destilliert bei 17 *mm* fast unzersetzt bei zirka 235°.

Führt man die Methylierung bei schwacher alkalischer Reaktion und mit weniger Dimethylsulfat durch, so entsteht gleichzeitig eine zweite Verbindung, die sich durch ihre schwerere Löslichkeit vom Dimethylderivat trennen läßt. Als Lösungsmittel eignen sich namentlich Schwefelkohlenstoff und Dichloräthylen, welche Dimethoxycumaranon sehr leicht, das Nebenprodukt fast gar nicht aufnehmen. Die Verbindung krystallisiert aus viel heißem Wasser in Nadelchen vom Schmelzpunkt 197°. Da sie die Reaktionen eines Cumaranon besitzt, muß sie als Monomethyldioxycumaranon (CH)CH₃OC₆H₂ $\left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{O} \end{array} \right\rangle$ CH₂ aufgefaßt werden, was wegen fast gleicher C- und H-Zahlen nicht durch eine Verbrennung, dagegen durch eine Methoxylbestimmung sichergestellt werden konnte.

0·2260 *g* Substanz gaben 0·299 *g* AgJ.

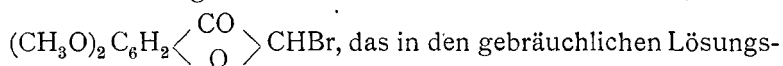
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		C ₉ H ₈ O ₄
CH ₃ O	17·48	17·22

Dimethoxycumaranon gibt mit Fehling'scher Lösung, aber auch mit verschiedenen anderen Oxydationsmitteln, wie ammoniakalischer Silberlösung, Persulfat etc., die rote Farbenreaktion, die von P. Friedlaender und Neudörfer am Cumaranon

beobachtet und durch die Annahme einer Bildung von Bis-cumaranindigo gedeutet wurde. Es gelang aber auch hier nicht, das Oxydationsprodukt in einer krystallisierten analysenreinen Form zu gewinnen. Beim Ansäuern der alkalischen roten Lösung fallen gelbrote amorphe Flocken aus, die in Alkohol, Eisessig etc. leicht löslich sind. Wenn auch die Alkalilöslichkeit eines indigoideen Farbstoffes gegenwärtig nicht mehr auffallen kann, sollte man doch von einem Bis-cumaranindigo schwere Löslichkeit in indifferenten Lösungsmitteln und gute Krystallisationsfähigkeit erwarten.

Auch andere in der Thionaphthenreihe gangbare Wege zur Darstellung dieses Indigos führten nicht zum Ziele, konform mit den Beobachtungen von K. Fries und G. Fink.¹ Bei Einwirkung von einem Molekül Brom auf Dimethoxycumaranon in Benzollösung bildet sich anscheinend ein Monobromderivat



das in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich ist (mit Ausnahme von Eisessig) und bei zirka 50° schmilzt. Es zersetzt sich aber außerordentlich leicht unter Entwicklung von Bromwasserstoff und Rotfärbung, ohne daß es gelang, charakterisierbare krystallisierte Zersetzungsprodukte zu isolieren.

Wesentlich beständiger ist das Einwirkungsprodukt von zwei Molekülen Brom, das aus Benzol+Ligroin in gut ausgebildeten orange-gelben Prismen erhalten wurde, die bei 106° schmelzen und leicht in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, schwer in Ligroin löslich sind. Es enthält Krystallbenzol und dürfte die Zusammensetzung $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2\left\langle \begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{O} \end{array} \right\rangle \text{CBr}_2$ besitzen.

0·1009 g Substanz gaben 0·0733 g AgBr.

0·1287 g Substanz gaben 0·0926 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II		$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{O}_4\text{Br}_2 + 2\text{C}_6\text{H}_6$
Br.....	30·95	30·63		31·50

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., 41, 4284.

Da die Verbindung mit Dimethoxycumaranon nicht in der gewünschten Weise reagiert, wurde sie nicht näher untersucht. Beim Erwärmen mit organischen Lösungsmitteln entstehen allmählich bläulichrote Lösungen, aus denen aber krystallisierende Farbstoffe nicht gewonnen werden konnten.

Ist somit das Problem der Darstellung des symmetrischen Sauerstoffisologen des Indigblaus noch nicht gelöst, so gelingt es leicht, durch Einwirkung von α -Isatinanilid auf Dimethoxycumaranon den halbseitigen indigoiden Farbstoff von obiger Formel zu erhalten. Beim Erwärmen äquimolekularer Mengen in Solventnaphtha geht die Nuance der Lösung schnell von Gelbrot in Blaurot über und beim Erkalten fällt der Farbstoff als krystallinisches kupferglänzendes Pulver aus. Durch Umkrystallisieren aus Xylol wird er in kleinen, kupferrot glänzenden Krystallen rein erhalten, die unter dem Mikroskop im durchfallenden Lichte blauviolett erscheinen.

0·1123 g Substanz lieferten 0·2727 g CO₂ und 0·0458 g H₂O.

0·1849 g Substanz lieferten 7·7 cm³ N bei 25° und 756 mm.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für C ₁₈ H ₁₃ NO ₅
C	66·43	66·90
H	4·43	4·02
N	4·60	4·33

Leicht löslich mit blautichig roter Farbe in Nitrobenzol und Eisessig, ziemlich leicht in Alkohol und Äther, schwer in Benzol; konzentrierte Schwefelsäure löst blaugrün. Die alkoholische Lösung schlägt auf Zusatz von Natronlauge nach Gelbgrün um, Säuren stellen die ursprüngliche rote Farbe wieder her; mit alkalischem Hydrosulfit entsteht eine hellgelbe Küpe. Bei trockenem Erhitzen verwandelt sich der Farbstoff fast ohne Zersetzung in einen rotvioletten Dampf, der sich zu haarfeinen Nadelchen von gleicher Farbe verdichtet.

Oxymethoxycumaranon liefert mit Isatinanilid unter gleichen Bedingungen ebenfalls, wenn auch lange nicht so glatt, einen ähnlichen indigoiden Farbstoff, der sehr viel leichter von Alkalien angegriffen wird und nach einer Stickstoffbestimmung die erwartete Zusammensetzung besitzen dürfte.

0·1963 g Substanz gaben 8·6 cm³ N bei 28° und 757 mm.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für C ₁₇ H ₁₁ NO ₅
N	4·80	4·53

Dunkelbraune Kryställchen (aus Xylol), deren Lösungen etwas rotstichiger erscheinen als die des Dimethoxyderivates.

Wie zu erwarten, reagiert (nach Beobachtungen von Herrn Dr. J. Prochazka) sowohl das Dimethoxy- wie das Oxy-methoxycumaranon leicht und glatt in bekannter Weise mit Aldehyden unter Bildung von Sauerstoffisologen der Indogenide, von denen hier einige kurz charakterisiert seien. Die Reaktion erfolgt sowohl durch Einwirkung von Soda wie von Salzsäure auf Lösungen beider Komponenten in Alkohol (oder Eisessig).

$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2\left\langle\begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{O} \end{array}\right\rangle\text{C}=\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$ aus Dimethoxycumaranon und Benzaldehyd; krystallisiert aus Eisessig in langen, vierkantigen, schwach gelben, glänzenden Prismen, die bei 148 bis 149° schmelzen und von konzentrierter Schwefelsäure mit leuchtend orangegelber Farbe aufgenommen werden.

0·1235 g Substanz lieferten 0·327 g CO₂ und 0·055 g H₂O.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für C ₁₇ H ₁₄ O ₄
C	72·23	72·36
H	5·01	4·95

$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2\left\langle\begin{array}{c} \text{CO} \\ \text{O} \end{array}\right\rangle\text{C}=\overset{1}{\text{C}}\text{H}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\overset{2}{\text{O}}\text{H}$ aus Dimethoxycumaranon und Salicylaldehyd; aus Eisessig hellorange-gelbe Nadeln, die erst oberhalb 240° schmelzen. Schwierig löslich in Soda, leicht in Natronlauge mit gelbstichig roter Farbe. H₂SO₄ löst mit derselben Nuance.

0·121 g Substanz lieferten 0·303 g CO₂ und 0·053 g H₂O.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für C ₁₇ H ₁₄ O ₅
C	68·26	68·45
H	4·85	4·70

$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2\langle\text{CO}\rangle\text{C}=\overset{1}{\text{CH}}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\overset{3}{\text{OH}}$ aus Dimethoxycumaranon und *m*-Oxybenzaldehyd. Gelbe Nadeln aus Alkohol vom Schmelzpunkt 202·5 bis 203°. Löslich in Natronlauge mit orangegelber, in Schwefelsäure mit orangeroter Farbe.

0·127 g Substanz lieferten 0·318 g CO₂ und 0·0566 g H₂O.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für C ₁₇ H ₁₄ O ₅
C	68·34	68·45
H	4·95	4·70

$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2\langle\text{CO}\rangle\text{C}=\overset{1}{\text{CH}}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\overset{4}{\text{OH}}$ aus Dimethoxycumaranon und *p*-Oxybenzaldehyd; zitronengelb, in Natronlauge orangerot löslich.

In Übereinstimmung mit den Erfahrungen in der Thionaphthenreihe¹ sind auch hier die *o*-Oxyderivate am intensivsten, die *m*-Oxyderivate am schwächsten gefärbt.

$(\text{CH}_3\text{O})_2\text{C}_6\text{H}_2\langle\text{CO}\rangle\text{C}=\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_2(\text{OH})_2$ aus Dimethoxycumaranon und Protocatechualdehyd; orangegelbe Nadeln aus Eisessig vom Schmelzpunkt 217°.

0·2150 g Substanz lieferten 0·510 g CO₂ und 0·091 g H₂O.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für C ₁₇ H ₁₄ O ₆
C	64·80	64·96
H	4·70	4·46

Kaum löslich in heißem Wasser, leicht in Eisessig; wird von Sodalösung mit orangeroter Farbe aufgenommen, die durch Natronlauge nach Blauviolett umschlägt. H₂SO₄ löst orangerot. Tonerdebeizen (auf Baumwolle) werden orangerot, Eisen- und Chrombeizen olivbraun angefärbt.

Der Methylenäther dieses Dioxyderivates aus Piperonal und Dimethoxycumaranon krystallisiert aus Eisessig in gelben

¹ P. Friedlaender, Monatshefte für Chemie, 1909, p. 123.

Nadeln, die bei 194 bis 194·5° schmelzen, leicht in heißem Alkohol, Xylol und Eisessig löslich sind und von konzentrierter Schwefelsäure eosinrot aufgenommen werden.

0·116 g Substanz lieferten 0·281 g CO₂ und 0·047 g H₂O.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für C ₁₈ H ₁₄ O ₆
C	66·20	66·25
H	4·50	4·29

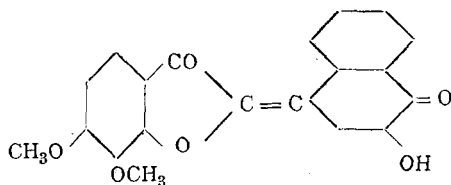
Kondensiert man in gleicher Weise das oben beschriebene Oxymethoxycumaranon mit Piperonal, so resultiert eine analoge Verbindung, die aus Alkohol in feinen gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 190 bis 190·5° kristallisiert.

0·110 g Substanz gaben 0·262 g CO₂ und 0·040 g H₂O.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für C ₁₇ H ₁₂ O ₆
C	65·00	65·38
H	4·04	3·84

Beide Verbindungen sind in Natronlauge unlöslich.

Wie mit Aldehyden reagiert das Dimethoxycumaranon auch leicht und geht mit β-Naphthochinon-4-sulfosäure, doch findet die Kondensation hiermit in ganz anderer Richtung statt. Der entstehende Farbstoff ist als



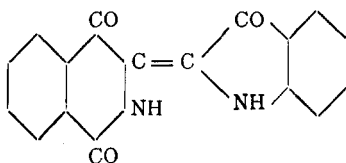
2-Oxynaphthalin-2-Dimethoxycumaranindolignon

aufzufassen. Das Natronsalz des Farbstoffes scheidet sich in dunkelblauen Nadelchen aus, wenn die verdünnte alkoholische Lösung äquimolekularer Mengen beider Komponenten in der Wärme tropfenweise mit Sodalösung versetzt wird. Der mit Säuren daraus in Freiheit gesetzte Farbstoff ist in den

gebräuchlichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich und krystallisiert aus viel Eisessig in orangebraunen Nadeln, die sich als schwefelfrei erwiesen.

0·142 g Substanz gaben 0·356 g CO₂ und 0·063 g H₂O.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für C ₂₀ H ₁₆ O ₆
C	68·30	68·18
H	4·92	4·54



1-Oxy-3-isochinolin-2-indolindigo.

Nachdem S. Gabriel und Colman¹ am Dioxyisochinolin die Fähigkeit festgestellt hatten, durch Oxydationsmittel in einen roten indigoähnlichen Farbstoff, den sogenannten Carb-indigo überzugehen und sich mit Isatin unter Wasseraustritt zu einer Verbindung zu vereinigen, die man als 1-Oxy-3-isochinolin-3-indolindigo bezeichnen kann, war es sehr wahrscheinlich, daß α -Isatinchlorid oder Isatin- α -anilid einen dem obigen isomeren Farbstoff liefern würde. Die Reaktion erfolgt in der Tat sehr leicht und der entstehende Farbstoff krystallisiert aus Solventnaphtha in schön ausgebildeten, dunkelblauen Nadeln, die beim Erhitzen unter Entwicklung eines rotviolettten Dampfes unter partieller Zersetzung sublimieren.

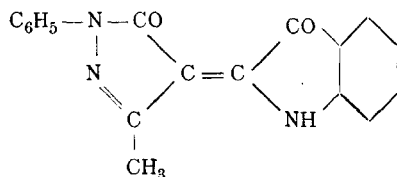
0·1232 g Substanz lieferten 0·3162 g CO₂ und 0·0409 g H₂O.

0·1808 g Substanz lieferten 15·8 cm³ N bei 27° und 750 mm.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für C ₁₇ H ₁₀ N ₂ O ₃
C	70·02	70·35
H	3·70	3·45
N	9·45	9·65

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., 35, 2421.

Etwas löslich mit blauvioletter Nuance in Chloroform und Benzolkohlenwasserstoffen, schwer in Alkohol, Äther und Eisessig, unlöslich in Ligroin und Wasser. Konzentrierte Schwefelsäure löst ohne Veränderung blauviolett. Alkalische Hydrosulfitlösung gibt eine orangerot gefärbte Küpe, aus der sich der Farbstoff an der Luft wieder abscheidet.



1, 3-Phenylmethyl-4-pyrazol-2-indolindigo.¹

10 g Phenylmethylpyrazolon wurden in der Hitze in 30 cm^3 Xylol gelöst, 12·8 g Isatin- α -anilid in 15 cm^3 Xylol zugegeben und einige Minuten zum Sieden erhitzt, bis die schnell blaurot werdende Lösung an Intensität nicht mehr zunimmt. Sie erstarrt beim Erkalten zu einem Brei großer, stark glänzender, tafelförmiger Krystalle, die abgesaugt, mit Ligroin gewaschen und aus Benzol umkrystallisiert werden. Ausbeute 17 g = 97% der Theorie.

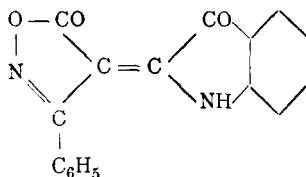
0·1103 g Substanz lieferten 0·2870 g CO_2 und 0·0439 g H_2O .

0·1537 g Substanz lieferten 19·5 cm^3 N bei 25° und 752 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{13}N_3O_2$
C	70·97	71·28
H	4·43	4·29
N	13·93	13·86

¹ Der diesem Farbstoff analog konstituierte, aus Phenylisoxazon und Isatinchlorid von der Formel



wurde vor kurzem von A. Wahl beschrieben (Compt. rend., 148, 352). Er zeigt eine sehr viel rotstichigere Nuance bei ganz ähnlichem chemischen Verhalten.

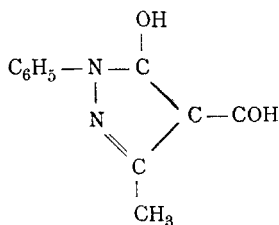
Der Farbstoff ist leicht löslich in warmem Nitrobenzol, Xylol und Eisessig und scheidet sich daraus in kompakten, glänzenden, fast schwarzen Tafeln ab; schwerer löslich in Alkohol und Benzol, kaum in Äther und Ligroin, die nur eine schwache bläulichrote Färbung annehmen; unwesentlich in Wasser, etwas löslich dagegen als schwache Base in konzentrierter Salzsäure.

Konzentrierte Schwefelsäure nimmt ihn ohne Veränderung mit rotbrauner Farbe auf, die beim Verdünnen nach Blaurot umschlägt. Rauchende Schwefelsäure wirkt sulfurierend.

Bei trockenem Erhitzen verwandelt er sich unter partieller Zersetzung in einen orangeroten Dampf.

Beim Erwärmen mit Hydrosulfit und Soda entsteht eine hellgelbe Küpe. Gegen Alkalien ist die Verbindung sehr empfindlich. Schon beim Digerieren mit zehnpromzentiger Natronlauge in der Kälte, schneller beim Erwärmen tritt Lösung (mit blauer Farbe) ein, aus der sich jedoch der Farbstoff beim Ansäuern noch unverändert wieder abscheiden läßt. Bei längerem Stehen, schneller beim Kochen wird sie gelb und enthält dann die Spaltungsprodukte, die sich durch ihre verschiedene Löslichkeit in starker Natronlauge leicht voneinander trennen lassen. Wir verfahren zu diesem Zwecke wie folgt.

16 g Phenylmethylpyrazolindolindigo wurden mit 20 cm^3 zehnpromzentiger Natronlauge so lange gekocht, bis in einer Tüpfelprobe beim Ansäuern kein Farbstoff mehr regeneriert wurde. Beim Erkalten scheiden sich dann aus der schwach gelben Lösung schön ausgebildete weiße, nadelförmige Kristalle ab, die von dem in Lösung bleibenden anthranilsauren Natron abgesaugt und auf Ton getrocknet werden. Vollständig befreit von diesem werden sie durch nochmaliges Auskristallisierenlassen aus möglichst wenig zehnpromzentiger Natronlauge oder Kochsalzlösung, worin sie in der Kälte nur wenig, in der Hitze leicht löslich sind. Ausbeute 7 g (60% der Theorie). Sie bestehen aus dem in Wasser sehr leicht löslichen Natriumsalz des



1, 3-Phenylmethyl-5-pyrazolon-4-aldehyds,

den man aus der wässrigen Lösung des Natriumsalzes durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure bis zur Reaktion auf Kongo-papier abscheidet. Die Flüssigkeit erstarrt dabei zu einem Brei rein weißer Nadelchen, die aus verdünntem Alkohol oder Benzol umkrystallisiert werden können und in reinem Zustand bei 173 bis 174° schmelzen.

0·1218 g Substanz lieferten 0·2903 CO₂ und 0·0565 H₂O.

0·1247 g Substanz lieferten 16·0 cm³ N bei 28° und 757 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₁ H ₁₀ N ₂ O ₂
C	65·03	65·35
H	5·16	4·95
N	14·02	13·86

Die Verbindung ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Eisessig, schwerer in Benzol und Ligroin, ziemlich leicht in heißem Wasser ohne Färbung. Die Lösungen in organischen Lösungsmitteln sind hellgelb, die mit Wasser mischbaren werden auf Zusatz vom Wasser entfärbt. Nicht flüchtig mit Wasserdampf. Die wässrige Lösung wird von Eisenchlorid braun gefärbt, die Farbe verschwindet auf Zusatz von Soda und kehrt beim Ansäuern mit Salzsäure wieder.

Der Aldehyd besitzt sowohl basische wie saure Eigenschaften; letztere überwiegen. Er löst sich in Soda wie in Ammoniak und gibt in letzterer Lösung mit AgNO₃ ein ziemlich beständiges, schwerlösliches, weißes Silbersalz. Beim Versetzen der heißen essigsäuren Lösung mit Phenylhydrazin entsteht ein strohgelber körnigkrystallinischer Niederschlag des

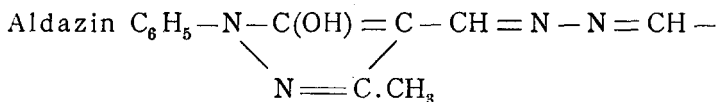
Phenylhydrazons, das aus verdünntem Alkohol in zarten hellgelben Nadelchen krystallisiert, die bei 159° schmelzen

und leicht in Alkohol, Eisessig, Äther und Benzol löslich sind, nicht in Wasser und Ligroin.

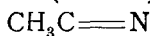
0·1232 g Substanz lieferten 22·1 cm^3 N bei 27° und 743 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{16}N_4O$
N	19·42	19·18



$C=C(OH)-N-C_6H_5$. 1·25 g des Aldehyds werden in Alkohol



mit einer wässrigen Lösung von 0·4 g Hydrazinsulfat erwärmt und das in orangefarbenen kleinen Nadelchen ausfallende Aldazin abgesaugt und mit Alkohol und Wasser gewaschen. Ausbeute 1 g. Schmelzpunkt 290°.

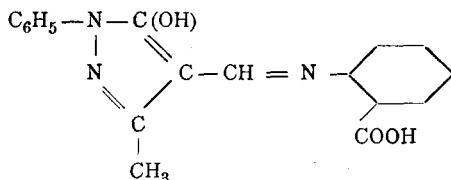
0·1290 g Substanz lieferten 24·7 cm^3 N bei 27° und 749 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{22}H_{22}N_6O_2$
N	20·83	21·00

Leicht löslich in Eisessig und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol, Äther und Ligroin. Aus der Lösung in verdünnter Natronlauge fällt die Verbindung mit Salzsäure erst gelb aus und geht bei weiterem Zusatz wieder farblos in Lösung.

Phenylmethylpyrazolonaldehyd vereinigt sich bei Gegenwart von verdünnten Säuren mit Anthranilsäure quantitativ schon in der Kälte unter Wasseraustritt zu einem gut charakterisierten Azomethin, dem die Formel



zukunft. Man erhält dasselbe durch Vereinigung der beiden getrennten Komponenten oder einfacher, wenn man die alkali-

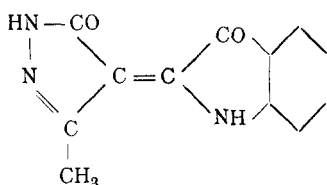
sche Zersetzungslösung des Indigos mit Salzsäure ansäuert. Sie erstarrt dann zu einem zitronengelben Brei feiner Nadeln, die nach dem Auswaschen aus verdünntem Alkohol umkristallisiert werden. Hellgelbe nadelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 240°.

0·1954 g Substanz lieferten 24 cm³ N bei 28° und 757 mm.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für C ₁₈ H ₁₅ N ₃ O ₃
N	13·42	13·10

Leicht löslich in Eisessig, weniger in Alkohol, schwer in Äther, Benzol und heißem Wasser. Sowohl der basische wie der saure Charakter sind nur ganz schwach ausgeprägt.

Die Verbindung ist in konzentrierter Salzsäure beim Erwärmen löslich, ebenso in verdünnter Natronlauge oder Ammoniak erst in der Hitze. Aus ammoniakalischer Lösung scheidet sich auf Zusatz von Chlorbarium ein schwer lösliches, gelbes, krystallinisches Bariumsalz aus.



3-Methyl-4-pyrazol-2-indolindigo.

Das zur Herstellung dieses Farbstoffes erforderliche 3-Methylpyrazolon wurde nach den Angaben von L. Knorr¹ aus Acetessigester und Hydrazinsulfat in guter Ausbeute erhalten. Infolge seiner schweren Löslichkeit in Xylol wird die Kondensation mit Isatinanilid zweckmäßig in Nitrobenzollösung vorgenommen. Beim Erwärmen äquivalenter Mengen geht die Farbstoffbildung bei zirka 150° schnell und quantitativ vor sich, indem die ursprünglich orangerote Lösung in Karminrot umschlägt. Längeres oder höheres Erhitzen führt unter Braun-

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., 29, 253.

färbung zu Zersetzungen. Beim Erkalten der Nitrobenzollösung scheiden sich kleine dunkelviolette Krystalle aus, die nach dem Absaugen und Auswaschen mit Ligroin aus viel Alkohol oder aus verdünnter Essigsäure umkrystallisiert werden und daraus in feinen, langen, dunkelvioletten, metallglänzenden Nadeln erhalten werden. Ausbeute 4 g aus 2 g Methylpyrazolon und 4·5 g Isatinanilid = 86% der Theorie.

0·1422 g Substanz gaben 0·3299 g CO₂ und 0·0549 g H₂O.

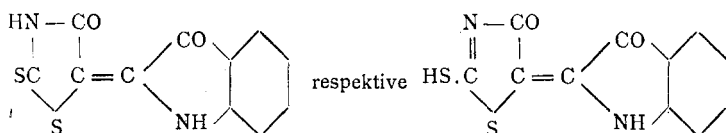
0·1364 g Substanz gaben 23·2 cm³ N bei 24° und 750 mm.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für
		C ₁₂ H ₉ N ₃ O ₂
C	63·28	63·62
H	4·29	3·97
N	18·81	18·50

Der Farbstoff löst sich mit karminroter Farbe leicht in Alkohol, Äther, Chloroform, Eisessig, Nitrobenzol, schwer in Xylol. Er ist im Gegensatz zu dem entsprechenden Phenylmethylpyrazolonderivat auch in heißem Wasser etwas löslich und erteilt demselben eine kräftige karminrote Färbung. Beim Erhitzen verwandelt er sich in einen orange gefärbten Dampf, der sich zu nadelförmigen dunkelvioletten Krystallen kondensiert.

Die basischen Eigenschaften sind ziemlich ausgeprägt. Konzentrierte Salzsäure löst mit karminroter, konzentrierte Schwefelsäure mit rotbrauner Farbe, die beim Verdünnen nach Karminrot umschlägt. Sulfurierung scheint beim Erhitzen nicht zu erfolgen. Gegen Alkalien ist der Farbstoff sehr empfindlich; schon Soda, Ammoniak, ferner Natronlauge und Barytwasser entfärben die alkoholische Lösung vollständig in der Kälte (unter vorübergehendem Auftreten einer blauen Färbung), zunächst ohne Spaltung des Moleküls, die aber beim Erwärmen mit Natronlauge sehr schnell erfolgt. Die Abspaltung von Anthranilsäure kann hierbei leicht nachgewiesen werden; die Isolierung des vermutlich gleichzeitig entstandenen Methylpyrazolonaldehyds gelang aber nicht, da die Löslichkeit seines Natriumsalzes von der des anthranilsauren Natrons nicht

erheblich verschieden und auch in konzentrierter Natronlauge sehr groß ist.



5-Thiazolthiol-2-indolindigo.

Die Kondensation von Rhodaninsäure mit α -Isatinanilid gelingt nicht beim Erhitzen in Xylollösung, leicht dagegen mittels Essigsäureanhydrid. Die orangerote Lösung äquivalenter Mengen in möglichst wenig Essigsäureanhydrid färbt sich beim Kochen schnell bläulichrot und scheidet den Farbstoff beim Erkalten krystallinisch ab. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig erhält man ihn in fast schwarzen feinen Nadeln.

0·1064 g Substanz lieferten 0·1869 g BaSO₄.

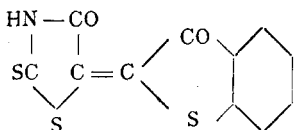
0·1451 g Substanz lieferten 14·4 cm³ N bei 28° und 757 mm.

0·0957 g Substanz lieferten 9·5 cm³ N bei 20° und 750 mm.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für C ₁₁ H ₆ N ₂ S ₂ O ₂
	I	II	
S	24·11	—	24·43
N	10·91	10·80	10·69

Leicht löslich mit bläustichig roter Nuance in Nitrobenzol und Eisessig, schwer in Alkohol, Äther, Chloroform, Benzolkohlenwasserstoffen, unlöslich in Ligroin. Beim Erhitzen geht der Farbstoff in einen braunen Dampf über und sublimiert zu violett-schwarzen Stäbchen. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit schmutzigbrauner Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in Bläulichrot umschlägt. Sodalösung nimmt mit roter Farbe auf, die durch überschüssige zehnpromzentige Natronlauge hellgelb wird, durch Zusatz von Säuren den Farbstoff wieder abscheidet. Sodaalkalisches Hydrosulfit gibt eine hellgelbe Küpe.



5-Thiazolthiol-2-thionaphthenindigo.

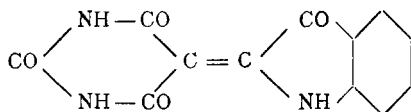
Äquimolekulare Mengen Thioisatinanilid¹ und Rhodanin-säure werden in Essigsäureanhydrid kurze Zeit miteinander gekocht. Der als rotbraune krystallinische Masse abgeschiedene Farbstoff wird abfiltriert, mit Alkohol und Äther gewaschen und aus siedender Solventnaphtha umkrystallisiert. Rotbraune glänzende Nadelchen, schwer löslich in allen niedriger siedenden Lösungsmitteln, ziemlich leicht in heißem Nitrobenzol mit rotvioletter Farbe.

0·0886 g Substanz lieferten 0·2084 g BaSO₄.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₁ H ₅ S ₃ O ₂
S	34·16	34·40

Konzentrierte Schwefelsäure löst ohne Veränderung in der Kälte mit olivbrauner Farbe. Alkalische Hydrosulfittlösung gibt eine hellgelbe Küpe, aus der sich der Farbstoff an der Luft wieder abscheidet.



Dioxypyrimidin-2-indolindigo.

Wegen der Schwerlöslichkeit der Barbitursäure in Xylol, Nitrobenzol und anderen indifferenten Lösungsmitteln wurde die Kondensation mit α -Isatinanilid in Essigsäureanhydrid vorgenommen, doch verläuft sie hierin nicht einheitlich. Beim Stehenlassen der Lösung äquimolekularer Mengen beider Komponenten scheiden sich allmählich kleine, karminrote, metallglänzende Kryställchen aus, die sich unter dem Mikroskop

¹ A. Bezdik, P. Friedlaender und P. Koeniger, Ber. der Deutschen chem. Ges., 41, 234.

als orangerot durchscheinende Nadeln erwiesen. Wegen ihrer Unlöslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mußte auf ein Umkrystallisieren verzichtet werden. Zur Analyse wurden sie mehrfach mit Eisessig, Wasser und Alkohol ausgekocht und bei 120° getrocknet (Ausbeute 50% der Theorie).

0·1415 g Substanz gaben 21·9 cm^3 N bei 27° und 743 mm.

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $C_{12}H_7N_3O_4$
N.....	16·71	16·39

(Aus der vom Farbstoff abfiltrierten Essigsäureanhydridmutterlage scheidet sich bei längerem Stehen in etwas größerer Menge, namentlich bei höherer Temperatur eine zweite nicht näher untersuchte Verbindung in hellrosa gefärbten schillernden Kryställchen aus, die in den gebräuchlichen Lösungsmitteln leichter löslich ist und aus Alkohol in feinen Büscheln krystallisiert.)

Dioxyypyrimidinindolindigo wird nur von Nitrobenzol, Benzoessäureäthylester und Chinolin in der Hitze spurenweise mit orangeroter Farbe gelöst. Konzentrierte Schwefelsäure nimmt mit blauvioletter Farbe auf, die beim Erhitzen schließlich unter völliger Zersetzung nach Hellgelb umschlägt. In konzentrierter Salzsäure ist der Farbstoff in der Wärme etwas mit karminroter Farbe löslich.

In Berührung mit zehnprozentiger Natronlauge färben sich die Krystalle vorübergehend grünlich schwarz und gehen rasch in eine hellgelbe Lösung über, aus der zunächst der Farbstoff beim Ansäuern anscheinend unverändert wieder abgeschieden wird. Bei längerem Kochen tritt vollständige Zersetzung ein, doch konnte als Reaktionsprodukt nur Anthranilsäure nachgewiesen werden.