

# Zeitschrift für angewandte Chemie

41. Jahrgang, S. 1133—1152

Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 11

13. Oktober 1928, Nr. 41

## Über den Einfluß verschiedener Substituenten auf Farbe und Absorptionspektrum des Indigo, Thioindigo und Indirubin.<sup>1)</sup>

Von Prof. Dr. J. FORMANEK, Prag.

(Eingeg. 1. Juni 1928.)

Der Zweck dieser Abhandlung ist, zu zeigen, welchen Einfluß auf die Farbe und das Absorptionspektrum die Substitution der Halogene, der Alkyl- und Aminogruppen im Indigo, Thioindigo und Indirubin ausübt.

Löst man Indigo in Xylool oder Tetralin, so erhält man die violettblaue Lösung, welche, durch Spektroskop beobachtet, im Spektrum einen breiteren Absorptionsstreifen mit einem gleichmäßigen nach dem violetten Felde des Spektrums sich ziehenden Schatten gibt, welcher bei stärkerer Verdünnung der Lösung verschwindet, wobei sich der Absorptionsstreifen bedeutend verengt.

Dieselbe Form des Absorptionsspektrums geben viele grüne und blaue Farbstoffe der Malachitreihe, z. B. das Malachitgrün und Patentblau. Der Unterschied zwischen den Spektren dieser Farbstoffe beruht nur darauf, daß die Farbstoffe der Malachitreihe einen symmetrischen Absorptionsstreifen geben, wogegen der Absorptionsstreifen des Indigo teilweise unsymmetrisch ist. Wenn man in den Indigo fortschreitend Chlor- oder Bromatome einführt, so erhält man Derivate, deren farbiger Ton von Violettblau über Blau in Grünblau übergeht, je mehr Wasserstoffatome im Benzolkern durch Chlor oder Brom ersetzt werden. Mit zunehmender Anzahl der Halogene im Indigo verschiebt sich das Absorptionsspektrum der neuen Derivate mehr und mehr in das rote Feld des Spektrums, wobei sich seine Lage nach der Stellung der Halogene am Benzolkern richtet.

In der beigefügten Tabelle I sind die wichtigsten Chlor-, Brom- und Alkylderivate des Indigos, Dinitroindigo, Dibenzoylindigo und Dibrom-bis-β-naphthindol-

<sup>1)</sup> Die vorliegende Arbeit bildet die Ergänzung zu meinem Buche: „Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege“, J. Springer, Berlin, 4. Lieferung, Kapitel: „Allgemeine chemische und spektroskopische Charakteristik der Küpenfarbstoffe in bezug auf ihre Konstitution.“ Zugleich werden somit die früheren Angaben über einige Küpenfarbstoffe auf Grund der weiteren spektroskopischen Untersuchungen richtiggestellt und auch deren richtigere Konstitutionsformeln angegeben.

Tabelle I.

| Wissen-schaftliche Bezeichnung                                  | Chemische Konstitution | Farbe der Lö-sung in Xylool und Tetralin | Absorp-tion in Xylool  | Absorp-tion in Tetralin |
|---|------------------------|--|------------------------|-------------------------|
| Indigo  |                        | violett-blau                             | 5990 6015              |                         |
| 4,4'-Dichlor-indigo   |                        | blau                                     | 6000 6025              |                         |
| 5,5'-Dichlor-indigo   |                        | blau                                     | 6035 6065              |                         |
| 6,6'-Dichlor-indigo   |                        | rot                                      | 5585 5610<br>5185 5210 |                         |
| 5,7,5',7'-Tetra-chlorindigo<br>BASF/B [B]                       |                        | violett-blau                             | 6105 6135              |                         |
| 4,5,7,4',5',7'-Hexachlor-indigo                                 |                        | blau                                     | 6125 6155              |                         |
| 5,5'-Dibromo-indigo   |                        | violett-blau                             | 6055 6090              |                         |
| 6,6'-Dibromo-indigo   |                        | rot                                      | 5905 5920<br>5490 5500 |                         |
| 5,5'-7-Tribromo-indigo  |                        | blau                                     | 6125 6155              |                         |
| 5,7,5',7'-Tetra-bromindigo<br>[Indigo MLB/4B] [M]               |                        | blau                                     | 6130 6160              |                         |
| 4,5,7,5',7'-Penta-bromindigo                                    |                        | grünlich-blau                            | 6150 6180              |                         |
| 4,5,7,4',5',7'-Hexabromo-indigo<br>Indigo MLB/6B [B], [By], [M] |                        | grünlich-blau                            | 6160 6190              |                         |

| Wissenschaftliche Bezeichnung                                    | Chemische Konstitution | Farbe der Lösung in Xylol und Tetrailin | Absorption in Xylol      | Absorption in Tetrailin |
|--|------------------------|---|--------------------------|-------------------------|
| Oktobromindigo   |                        | grünlichblau                            | 6115, 6135               |                         |
| 4,4'-Dichlor-5,5'-dibrom-indigo<br>Brillantindigo<br>BASF/4G [B] |                        | blau                                    | 6125, 6155               |                         |
| 5,5'-Dichlor-7,7'-dibrom-indigo<br>Brillantindigo<br>BASF/2B [B] |                        | blau                                    | 6115, 6145               |                         |
| 5,7,5',7'-Tetra-brom-6,6'-Diaminoindigo<br>Ciba Braun R [J]      |                        | rosarot                                 | 5590, 5625<br>5230, 5260 |                         |
| 6,6'-Dinitro-indigo  |                        | blau                                    | 6355, 6380               |                         |
| N-Monomethyl-indigo  |                        | grünlichblau                            | 6355, 6385               |                         |
| N-Dimethyl-indigo  |                        | grün                                    | 6420, 6450               |                         |
| N-Diethylindigo  |                        | grün                                    | 6500, 6530               |                         |
| 7,7'-Dimethyl-indigo<br>Indigo MLB/T [M]                         |                        | violett-blau                            | 6040, 6065               |                         |
| 6,6'-Dibrom-1,1'-Dimethyl-indigo                                 |                        | grün                                    | 6350, 6380               |                         |
| Dibenzoylindigo  |                        | violett-rot                             | 5780, 5800<br>5340, 5360 |                         |
| Dibrom-bis-3-naphthindol-indigo<br>Cibagrin G [J]                |                        | grün                                    | 6195, 6235               |                         |

indigo (Cibagrin G), deren chemische Konstitution, die Farbe der Lösung und ihre Absorptionsspektren zusammengestellt. Diesen Verbindungen sind auch ihre Handelsnamen beigegeben, soweit sie im Handel vorkommen. Aus dieser Tabelle kann man entnehmen, welchen Einfluß die Substitution der Halogene und Alkyle auf den Indigo ausübt und welche gegenseitige Beziehungen zwischen den Absorptionsspektren und der chemischen Konstitution einzelner Derivate bestehen.

Die Farbe der Xylollösung von 5,5'-Dibromindigo ist von der Farbe der Xylollösung des Indigos nur unwesentlich verschieden.

5,5',7-Tribromindigo löst sich in Xylol mit blauer Farbe, konzentriertere Xylollösungen von 5,5',7,7'-Tetrabromindigo, 4,5,7,5',7'-Pentabromindigo und 4,5,7,4',5,7'-Hexabromindigo erscheinen im auffallenden Lichte rötlich, im durchgehenden Lichte blau bis grünlichblau. Wenn man als Grundlage die Wellenlänge des Absorptionsspektrums von Indigo in Xylol nimmt, so beträgt der Unterschied zwischen dieser Wellenlänge und der Wellenlänge des Absorptionsstreifens von 5,5'-Dibromindigo 65 A. E., der Unterschied in den Wellenlängen des Indigos und des 5,5',7-Tribromindigos 135 A. E., also ungefähr den doppelten Zahlwert von 5,5'-Dibromindigo. Der Unterschied der Wellenlängen zwischen dem Indigospektrum in Xylol und dem Absorptionsspektrum von 5,7,5',7'-Tetrabromindigo (Indigo MLB/4B) beträgt 140 A. E. Der Unterschied bei 4,5,7,5',7'-Pentabromindigo 160 A. E., der Unterschied bei 4,5,7,4',5,7'-Hexabromindigo (Indigo MLB/6B) 170 A. E.

Die durch die Bromatome bewirkte Verschiebung des Absorptionsspektrums ist daher um so größer, je größere Anzahl der Wasserstoffatome durch Bromatome substituiert wird, aber mit zunehmender Zahl der Bromatome nimmt die Verschiebung des Absorptionsspektrums verhältnismäßig ab.

Chloratome, welche gleiche Stellung am Benzolkern haben wie Bromatome, bewirken eine geringere Verschiebung des Absorptionsspektrums als Bromatome.

So beträgt z. B. der Unterschied zwischen den Wellenlängen der Absorptionsstreifen von 5,5'-Dichlorindigo und Indigo 45 A. E., der Unterschied von 5,5'-Dibromindigo und Indigo 65 A. E., der Unterschied von 5,7,5',7'-Tetrachlorindigo (Brillantindigo BASF/B) und Indigo 115 A. E., der Unterschied bei 5,7,5',7'-Tetrabromindigo (Indigo MLB/4B) 140 A. E. Es ist daher die Verschiebung des Absorptionsspektrums der chlorierten Derivate um 20 bzw. 25 A. E. kleiner als bei dem gleich bromierten Indigo. Durch den Vergleich der Spektren von Hexachlor- und Hexabromindigo ergibt sich eine Differenz von 35 A. E.

Vergleicht man die Unterschiede in den Wellenlängen des Absorptionsstreifens des Indigos, des 5,7,5',7'-Tetrachlorindigos (Brillantindigo BASF/B) und 5,5'-Dichlor-5,5'-Dibromindigo (Brillantindigo BASF/4G), so findet man, daß durch den Umtausch der Chloratome um die Bromatome eine Verschiebung um 10 A. E. nach links stattfindet.

Vergleicht man die Unterschiede in den Wellenlängen des Absorptionsstreifens von 5,5'-Dichlor-7,7'-Dibromindigo (Brillantindigo BASF/2B) und 4,4'-Dichlor-5,5'-Dibromindigo (Brillantindigo BASF/4G) so findet man, daß die Verschiebung des Absorptionsstreifens auch 10 A. E. beträgt.

Denselben Unterschied von 10 A. E. findet man, wenn man die Lage des Absorptionsspektrums von 4,4'-Dichlorindigo und Indigo vergleicht.

Daß die Lage des Absorptionsspektrums von der Stellung der Halogene am Benzolkerne abhängig ist, er-

sieht man aus dem Vergleiche des 4,4'-Dichlor- und 5,5'-Dichlorindigos.

Es ist merkwürdig, daß beide Verbindungen, der synthetisch dargestellte 5,5'-Dichlorindigo und der bei niedriger Temperatur in Nitrobenzol bei Gegenwart von wenig Jod chlorierte Indigo, welcher mit synthetischem 5,5'-Dichlorindigo gleich ist, in Xylol und Tetralin nur sehr schwierig löslich sind und ihr Absorptionsspektrum erst in einer 50 mm dicken Schicht festgestellt werden konnte, wogegen der 4,4'-Dichlorindigo in Xylol und Tetralin gut löslich ist. Für diese Erscheinung finde ich vorläufig keine Erklärung.

Einen merkwürdigen Einfluß auf die Farbe und das Absorptionsspektrum des Indigos bewirkt die Substitution der Halogene am Benzolkern in der Parastellung zur Carbonylgruppe, das ist in der Stellung 6,6'. In dieser Stellung bewirken die Halogene eine vollständige Veränderung des Absorptionsspektrums des Indigos; es entstehen nämlich dadurch zwei Absorptionsstreifen im grünen Felde des Spektrums, wobei der eine Streifen stärker, der andere schwächer erscheint. Bei 6,6'-Dichlorindigo ist der linke Absorptionsstreifen schwächer als der rechte; bei 6,6'-Dibromindigo erscheint wieder der linke Absorptionsstreifen stärker als der rechte. Beide Derivate, 6,6'-Dichlor- und 6,6'-Dibromindigo, lösen sich zum Unterschiede von den übrigen Indigoderivaten in Xylol mit roter Farbe; ihre Absorptionsstreifen sind im Vergleiche mit dem Absorptionsstreifen des Indigos stark nach dem violetten Felde des Spektrums verschoben.

P. Friedländer hat gefunden, daß der sogenannte Purpur der Alten dem 6,6'-Dibromindigo entspricht.

Dieser eigentümliche Einfluß der 6,6'-Stellung äußert sich auch im Oktobromindigo, dessen Absorptionsstreifen im Vergleich mit dem Absorptionsstreifen des Indigos viel weniger zum roten Teile des Spektrums verschoben erscheint als der Absorptionsstreifen des 4,5,7,4',5',7'-Hexabromindigos. Die Bromatome in den Stellungen 4,5,7,4',5',7' bewirken, daß bei Oktobromindigo weder eine deutliche Veränderung des Farbtönes noch eine Änderung der Form des Absorptionsspektrums stattfindet.

Denselben Einfluß wie die Halogene in 6,6'-Stellung üben auf die Form und die Lage des Absorptionsspektrums die Aminogruppen in 6,6'-Stellung aus. Während die blaue Lösung des 5,7,5',7'-Tetrabromindigos in Xylol nur einen Absorptionsstreifen bei 6130 Å. E. gibt, liefert die rosarote Xylolösung des 5,7,5',7'-Tetrabrom-6,6'-Diaminoindigos (Cibabraun R) zwei Absorptionsstreifen, von denen der stärkere bei 5590 Å. E., der schwächere bei 5230 Å. E. liegt. Das Absorptionsspektrum dieses Derivates verschiebt sich daher durch den Einfluß der Aminogruppen im Vergleich mit dem Absorptionsspektrum des Indigos bedeutend nach dem violetten Felde des Spektrums und weist gleichzeitig eine andere Form auf.

Die Nitrogruppe in 6,6'-Stellung hat auf die Form des Absorptionsspektrums keinen Einfluß, sie bewirkt nur die Änderung der Farbe und eine stärkere Verschiebung des Absorptionsstreifens nach dem roten Felde des Spektrums.

Alkylgruppen, substituiert in den Benzolkern des Indigos, haben keinen besonderen Einfluß auf die Farbe, auch das Absorptionsspektrum solcher Alkylderivate erscheint nur wenig nach links verschoben.

Wenn aber die Alkylgruppen in die Iminogruppe des Indigos substituiert werden, so beobachtet man bei solchen Derivaten im Vergleiche mit Indigo eine starke Ände-

rung der Farbe, und es findet auch eine starke Verschiebung des Absorptionsspektrums in das rote Feld des Spektrums statt.

Der 1-Monomethylindigo löst sich in Xylol mit grünlichblauer Farbe, 1,1'-Dimethylindigo und 1,1'-Diäthylindigo mit grüner Farbe.

Vergleicht man die Unterschiede in den Lagen der Absorptionsstreifen von 7,7'-Dimethylindigo, von 1,1'-Dimethylindigo und des Absorptionsstreifens des Indigos in Xylol, so sieht man, daß im ersten Falle die Verschiebung des Absorptionsstreifens nur 50 Å. E., im zweiten Falle aber 430 Å. E. beträgt.

Äthylgruppen verschieben das Absorptionsspektrum, ähnlich wie bei den Triphenylmethanfarbstoffen, stärker nach dem roten Felde des Spektrums als die Methylgruppen.

Es ist auffallend, daß bei 6,6'-Dibromo-1,1'-Dimethylindigo im Vergleiche mit 1,1'-Dimethylindigo nur eine Verschiebung des Absorptionsstreifens nach dem violetten Teile des Spektrums ohne Änderung der Form des Absorptionsspektrums stattfindet, wie wir es bei dem 6,6'-Dibromindigo gesehen haben.

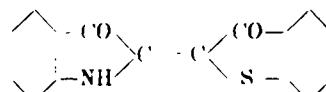
Dieses Präparat als auch die Angabe über seine Konstitution stammt vom verstorbenen Prof. Friedländer. Da aber der 6,6'-Dibromindigo im Spektrum zwei Absorptionsstreifen gibt und die Gruppe  $\text{CH}_3$  einen Einfluß nur auf die Lage des Absorptionsspektrums haben kann, so muß ich annehmen, daß die Angabe über die vermeintliche Konstitution dieses Präparates nicht richtig sei und die Bromatome eine andere Stellung am Benzolkerne haben müssen.

Ich konnte die richtige Stellung der Bromatome nicht feststellen, da ich von dem Präparate nur sehr geringe Mengen besitze, die zur chemischen Untersuchung nicht genügen.

Die Benzoylgruppe in der Iminogruppe des Indigos bewirkt, ähnlich wie Halogene, in 6,6'-Stellung die Änderung des Farbtönes sowie des Absorptionsspektrums; der Dibenzoylindigo gibt zwei Absorptionsstreifen, welche im Vergleiche mit dem Absorptionsstreifen des Indigos bedeutend nach dem violetten Felde des Spektrums verschoben sind.

Durch Substitution des Benzolkernes im Indigo mit dem Naphthalinkern erhält man den dem Benzolindigo entsprechenden Naphthindigo (Cibagrin G), welcher in Xylol mit grüner Farbe löslich ist; sein Absorptionsspektrum erscheint bedeutend in das rote Feld des Spektrums verschoben.

Ersetzt man eine Iminogruppe im Indigo durch ein Schwefelatom, so entsteht der 2-Indol-2'-thionaphthenindigo, kurz Monothioindigo (asymmetrischer Thioindigo),



dessen Lösung in Xylol rotviolett ist; der Farbstoff fluoresciert nicht und gibt ein wesentlich anderes Absorptionsspektrum als Indigo, nämlich im gelbgrünen Felde des Spektrums zwei Absorptionsstreifen, von denen der erste, links (Hauptstreifen), bedeutend stärker als der zweite, rechts (Nebenstreifen), ist.

Vergleicht man die Lage des Absorptionsstreifens des Indigos mit der Lage des Hauptstreifens des Monothioindigos, so findet man, daß durch den Einstieg des Schwefelatoms anstatt der Iminogruppe eine Verschiebung um 240 Å. E. nach dem violetten Teile des Spektrums bewirkt wird.

Substituiert man die Wasserstoffatome des Benzolkernes im Monothioindigo durch Bromatome, so ent-

stehen Derivate, deren Xylolösungen rotviolett bis violett erscheinen und im Spektrum sämtlich zwei Absorptionsstreifen wie der Monothioindigo geben.

In der Tabelle II sind die Absorptionsspektren von verschiedenen Bromderivaten des Monothioindigos unter Angabe der Farbe in Xylo- und Tetralinlösung zusammengestellt; durch Vergleich ihrer Konstitutionsformeln und Absorptionsspektren findet man folgende gegenseitige Beziehungen.

Tabelle II.

| Wissen-schaftliche Bezeichnung  | Chemische Konstitution | Farbe der Lösung in Xylo- und Tetralin | Absorp-tion            |             |
|---|------------------------|--|------------------------|-------------|
|   |                        |  | in Xylo-               | in Tetralin |
| 2-Indol-2'-thionaphthenindigo<br>Küpenblau [J]<br>Cibaviolett A [J]                             |                        | violett-rot                            | 5750 5775<br>5315 5335 |             |
| 2-(5-Bromindol)-2'-thionaphthenindigo<br>Cibagru G [J]  |                        | violett                                | 5825 5850<br>5385 5410 |             |
| 2-(5-Bromindol)-5'-Brom-2'-thionaphthenindigo<br>Cibaviolett 3B [J]<br>Thioindigo-violett K [K] |                        | violett                                | 5890 5915<br>5445 5470 |             |
| 2-(5,7-Dibromindol)-2'-thionaphthenindigo<br>Asymm. Dibromküpenblau                             |                        | violett                                | 5840 5865<br>5390 5415 |             |
| 2-(5,7-Dibromindol)-5'-Brom-2'-thionaphthenindigo<br>Cibaviolett B [J]                          |                        | rot-violett                            | 5900 5925<br>5450 5475 |             |
| 2-(4,5,7-Tribromindol)-2'-thionaphthenindigo<br>Asymm. Tribromküpenblau                         |                        | violett                                | 5855 5880<br>5395 5420 |             |

Wenn man als Grundlage die Lage des Hauptstreifens von Monothioindigo nimmt und denselben mit der Lage des Hauptstreifens von 2-(5-Bromindol)-2'-Thionaphthenindigo (Cibagru G) vergleicht, so findet man, daß durch den Eintritt eines Bromatoms in die Stellung 5 das Absorptionsspektrum um 75 Å. E., durch den Eintritt des zweiten Bromatoms in die Stellung 5' (Cibaviolett 3B) um 140 Å. E., also rund um den doppelten Wert verschoben wird<sup>2)</sup>.

<sup>2)</sup> Das im Handel befindliche Cibagru G und Cibagru B sind keine einheitlichen Produkte; ihre Lösungen in Xylo- und Tetralin geben ein Absorptionsspektrum, welches aus drei ungleich starken Absorptionsstreifen besteht, wogegen die reine Verbindung, 2-(5-Bromindol)-2'-Thionaphthenindigo, nur zwei Absorptionsstreifen wie der Monothioindigo gibt. Daß es sich um ein Gemisch handelt, ergibt sich auch aus der Erscheinung, daß bei dieser Handelsmarke die Intensität der Absorptionsstreifen bzw. ihre Lage je nach der Temperatur, bei welcher der Farbstoff in Xylo gelöst wurde, wechselt.

Nach den bisherigen Erfahrungen und der Gesetzmäßigkeit der Absorptionsspektren ist es ausgeschlossen, daß Monothioindigo zwei Absorptionsstreifen, sein Monobromderivat drei, und sein Dibromderivat wieder nur zwei Absorptionsstreifen gibt. Es ist bemerkenswert, daß die Lösung der Handelsmarke Cibagru G, welche durch Abziehen ihrer Aus-

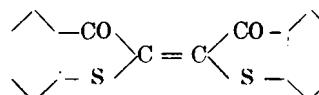
Vergleicht man die Verschiebung des Hauptabsorptionsstreifens des Cibavioletts 3B und des asymmetrischen Dibromküpenblaues, ferner von Cibaviolett B und asymmetrischem Tribromküpenblau, so findet man, daß diese Verschiebung in beiden Fällen gleich ist, und zwar verschiebt sich das Absorptionsspektrum des asymmetrischen Dibromküpenblaues und des asymmetrischen Tribromküpenblaues im Vergleich mit dem Absorptionsspektrum des Cibavioletts 3B und des Cibavioletts B um rund 50 Å. E. nach dem violetten Teile des Spektrums<sup>3)</sup>.

Vergleicht man die Absorptionsstreifen des Cibagraus G und des asymmetrischen Dibromküpenblaues, ferner des asymmetrischen Dibromküpenblaues und des asymmetrischen Tribromküpenblaues, so findet man, daß durch den Eintritt eines weiteren Bromatoms die Verschiebung nach dem roten Felde des Spektrums in beiden Fällen gleich ist und 15 Å. E. beträgt.

Vergleicht man die Verschiebung des Absorptionsspektrums des asymmetrischen Dibromküpenblaues, des asymmetrischen Tribromküpenblaues und des Cibavioletts B, so findet man, daß sich das Absorptionsspektrum durch den Eintritt des weiteren Bromatoms beim asymmetrischen Dibromküpenblau um einen doppelten Wert verschiebt wie das Absorptionsspektrum des asymmetrischen Tribromküpenblaues.

Wenn man als Grundlage das Absorptionsspektrum des Küpenblaues nimmt und es mit dem Absorptionsspektrum von Cibagru G, asymmetrischem Dibromküpenblau und asymmetrischem Tribromküpenblau vergleicht, so findet man, daß die Verschiebung des Absorptionsspektrums im ersten Falle 75 Å. E., im zweiten Falle 90 Å. E. und im dritten Falle 105 Å. E. beträgt, also durch den Eintritt jedes weiteren Bromatoms eine gleiche Verschiebung um 15 Å. E. nach dem roten Felde des Spektrums stattfindet.

Durch Substitution der zweiten Iminogruppe im Monothioindigo mit einem zweiten Schwefelatom entsteht 2,2'-bis-Thionaphthenindigo oder Thioindigo,



welcher sich in Xylo und Tetralin mit bläulichroter Farbe löst; die Lösung, zum Unterschiede von Monothioindigo, fluoresciert stark orangegelb, das zweite Schwefelatom erregt daher eine starke Fluorescenz.

Das Absorptionsspektrum des Thioindigos besteht auch aus zwei Streifen, von welchen der erste links (Hauptstreifen) stärker erscheint als der zweite Streifen (Nebenstreifen) rechts.

Wenn man die Wellenlängen der Absorptionsspektren von Monothioindigo und Thioindigo vergleicht, so findet man, daß die Absorptionsstreifen des Thioindigos noch mehr zum violetten Felde des Spektrums verschoben sind als die Absorptionsstreifen von Monothioindigo; der Hauptstreifen des Thioindigos liegt nämlich um 315 Å. E. mehr nach rechts verschoben als der des Monothioindigos.

Während bei dem Indigo durch Substitution der Halogene und Alkyne in den Benzolresten eine verhältnismäßig geringere Farbveränderung, ausgenommen die 6,6'-Stellung, hervorgerufen wird, entstehen durch die

färbung mit Xylo erhalten wird, ein Absorptionsspektrum gibt, welches mit dem Absorptionsspektrum des reinen Monobromderivates 2-(5-Bromindol)-2'-Thionaphthenindigo vollständig übereinstimmt.

<sup>3)</sup> Behufs einer leichteren Übersicht führe ich, wo es angeht, statt der wissenschaftlichen Bezeichnungen der Farbstoffe ihre Handelsnamen.

Substitution der Wasserstoffatome im Thioindigo mit Halogenen, Alkylen und Aminogruppen in beiden Benzolkernen Farbstoffe von mannigfältigsten Farbtönen von Orangegegelb über Rot bis in das Violettblau.

In der Tabelle III sind in übersichtlicher Weise verschiedene Halogen-, Alkyl- und Aminoderivate des Thioindigos, die Farbe ihrer Lösungen in Xylool und in Tetralin und ihre Absorptionsspektren zusammengestellt. Zu den wissenschaftlichen Bezeichnungen sind die Handelsnamen dieser Verbindungen beigefügt, soweit sie im Handel vorkommen. Identische Farbstoffe werden beisammen in einer Spalte angeführt.

Aus dieser Tabelle ersieht man, welchen Einfluß verschiedene Substituenten auf die Farbe der Thioindigoderivate und ihr Absorptionsspektrum ausüben.

Tabelle III.

| Wissenschaftliche Bezeichnung  | Chemische Konstitution | Farbe der Lösung in Xylool und Tetralin                       | Absorption in Xylool    | Absorption in Tetralin | Wissenschaftliche Bezeichnung  | Chemische Konstitution | Farbe der Lösung in Xylool und Tetralin | Absorption in Xylool                          | Absorption in Tetralin |
|--|------------------------|---|-------------------------|------------------------|--|------------------------|---|---|------------------------|
| 2,2'-bis-Thionaphthenindigo<br>Thioindigorot B [K]<br>Anthraraosa R [B]<br>Cibarosa B [J]  |                        | violett-rot<br>fluoresciert<br>orange-gelb                    | 5435 5460<br>5020 5040  |                        | 4,4'-Dimethyl-<br>6,6'-Dibrom-2,2'-<br>bis-Thionaphthenindigo<br>Algolrosa BG [M]<br>(Hellendorosa BN [M])   |                        |   | violett-rot,<br>fluoresciert<br>orange-gelb   | 5425 5450<br>5010 5030 |
| 4,4'-Dichlor-2,2'-<br>bis-Thionaphthenindigo   |                        | violett-rot,<br>fluoresciert<br>schwach<br>orange-gelb        | 5450 5475<br>5030 5050  |                        | 4,7,4',7'-Tetra-<br>methyl-2,2'-bis-<br>Thionaphthenindigo   |                        |   | rot,<br>fluoresciert<br>schwach<br>orange-rot | 5520 5550<br>5110 5130 |
| 5,5'-Dichlor-2,2'-<br>bis-Thionaphthenindigo<br>Hellendorot R [M]<br>Thioindigorot BG [K]  |                        | rot,<br>fluoresciert<br>orange-gelb                           | 5475 5505<br>5050 5075  |                        | 6,6'-Diethoxy-<br>2,2'-bis-Thionaphthenindigo<br>Hellendorange R [M]<br>Hydronorange R [C]<br>Thioindigo-orange R [K]<br>Thianthrene Orange R [NCW]  |                        |   | orange-<br>gelb                               | 5185 5205<br>4855 4875 |
| 6,6'-Dichlor-2,2'-<br>bis-Thionaphthenindigo<br>Cibarot B [J]<br>Cibarosa BG [J]   |                        | gelbrot,<br>fluoresciert<br>gelbrot                           | 5890 5410<br>4975 4995  |                        | 6,6'-Dihydroxy-<br>2,2'-bis-Thionaphthenindigo<br>Hellendorch-scharlach S [M]  |                        |   | orange-<br>gelb                               | 5845 5870<br>4945 4965 |
| 6,6'-Dichlor-2,2'-<br>bis-Thionaphthenindigo<br>Anthraraosa R [B]<br>Indanthrenbrillantrosa R [M]<br>(Hellendorosa R [M])<br>Hydronrosa FF [C]<br>Hydronrosa FB [C]<br>Thioindigorosa RN [K]                         |                        | rosarot,<br>fluoresciert<br>orange-gelb                       | 5880 5400<br>4970 4990  |                        | 5,5'-Dibrom-6,6'-<br>Dimethoxy-2,2'-<br>bis-Thionaphthenindigo<br>Hellendorviolett B [M]<br>Helendorviolett BB [M]<br>Helidorviolett R [M]<br>Thioindigoviolett BB [K]<br>Anthraviolett BB [B] |                        |   | violett,<br>fluoresciert<br>rot               | 5905 5985<br>5540 5565 |
| 5,5'-Dichlor-7,7'-<br>Dimethyl-2,2'-<br>bis-Thionaphthenindigo<br>Cibarot SB [J]<br>Hydrobordeaux B [C]<br>Indanthrenrotviolett RH [B] [By] [M]<br>Eridanrot SB [K]<br>Durindone Red 3B [BD]<br>Thioindigorot 3B [K] |                        | rot   | 5650 5675<br>5260, 5280 |                        | 5,5'-Dibrom-6,6'-<br>Diamino-2,2'-<br>bis-Thionaphthenindigo<br>Hellendorange D [M]  |                        |   | orange-<br>gelb                               | 5190 5210<br>4840 4855 |
| 5,5'-Dibrom-2,2'-<br>bis-Thionaphthenindigo<br>Cibabordeaux B [J]  |                        | violett-<br>rot,<br>fluoresciert<br>rot                       | 5555 5590<br>5125 5150  |                        |  |                        |   |   |                        |
| 6,6'-Dibrom-2,2'-<br>bis-Thionaphthenindigo  |                        | violett-<br>rot,<br>fluoresciert<br>schwach<br>orange-<br>rot | 5895 5415<br>4980 5000  |                        |  |                        |   |   |                        |

Wenn man als Grundlage den Hauptabsorptionsstreifen des Thioindigos in Xylool bei 5435 Å. E. nimmt und ihn mit dem Hauptabsorptionsstreifen des 4,4'-Dichlorthioindigos und des 5,5'-Dichlorthioindigos (Hellendorot B) vergleicht, so findet man, daß im ersten Falle sich der Absorptionsstreifen um 15 Å. E., im zweiten Falle um 40 Å. E. nach links verschiebt. Die Verschiebung der Absorptionsstreifen hängt daher von der Stellung des Halogenes am Benzolkerne ab.

Vergleicht man das Absorptionsspektrum des Thioindigos und des 5,5'-Dibromthioindigos (Cibabordeaux B) in Xylool, so findet man, daß sich der Hauptstreifen durch den Eintritt von zwei Bromatomen in die Stellung 5,5' um 120 Å. E. nach links zum roten Felde des Spektrums verschiebt, also um 80 Å. E. mehr als durch zwei Chloratome in derselben Stellung.

Wenn die Halogene in die Stellung 6,6' eingeführt werden, wie wir es bei 6,6'-Dichlor-2,2'-bis-Thionaphthenindigo sehen, dem die Handelsmarken Anthraraosa R, Cibarot B und Cibarosa BG\*, Hydronrosa FF und FB, Indanthrenbrillantrosa R und Thioindigorosa RN ent-

\* Cibarosa BG des Handels ist kein einheitliches Produkt.

sprechen, so findet in diesem Falle im Vergleiche mit dem Absorptionsstreifen des Thioindigos eine Verschiebung des Absorptionsspektrums zurück nach rechts zum violetten Teile des Spektrums um rund 45–55 Å. E. statt. Es ist dieselbe Erscheinung, welche wir bei den Halogenderivaten des Indigos beobachtet haben, wo sich die Halogene in der Stellung 6,6' befinden.

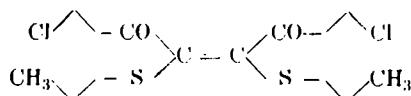
Aber auch Alkyle, Oxy- und Thioalkyle sowie die Aminogruppen in 6,6'-Stellung bewirken eine bedeutende Änderung der Farbe und Verschiebung des Absorptionsspektrums nach dem violetten Teile des Spektrums, welche bedeutend stärker ist als bei den Halogenederivaten des Thioindigos in derselben Stellung.

Wir nehmen es wahr, wenn wir z. B. die Lage des Absorptionsstreifens von Helindonorange D und Cibabordeaux B, Helindonorange R und Thioindigorot B, Helindonscharlach S und Thioindigorot B, Helindonechterscharlach R und Cibabordeaux B vergleichen.

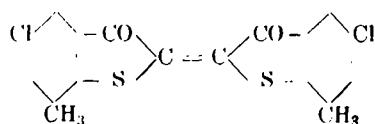
Wenn die Alkyle in dem Benzolkerne des Thioindigos in eine andere beliebige Stellung als in die 6,6'-Stellung treten, so findet eine starke Verschiebung der Absorptionsstreifen nach links zum roten Teile des Spektrums, wie wir es wahrnehmen können, wenn wir z. B. die Lage der Absorptionsstreifen von Thioindigo und 4,7,4',7'-Tetramethylthioindigo, von Helindonrot B und Cibarot 3B oder Helindonviolet B und Helindonrot B vergleichen. Namentlich im letzten Falle findet eine starke Verschiebung und Änderung des Farbtönes statt.

Der Einfluß der Bromatome von 6,6'-Stellung äußert sich auch bei Algolrosa BG (früher Helindonrosa BN), er ist aber gemäßigt durch die Alkyle in 4,4'-Stellung, welche für sich selbst das Absorptionsspektrum nach links zum roten Felde des Spektrums verschieben.

In der Literatur werden für Indanthrenrotviolet RH zwei Konstitutionsformeln angegeben, und zwar nach Colour Index Nr. 1212 die Formel



nach Trutwin und Bucherer die Formel<sup>6)</sup>



wobei im ersten Falle die Alkylgruppen in 6,6'-Stellung, im zweiten Falle in 7,7'-Stellung sein sollen. Wenn tatsächlich der erste Fall vorläge, so müßte das Absorptionsspektrum dieses Farbstoffes in bezug auf das Absorptionsspektrum des Thioindigos zurück nach rechts zum violetten Teil des Spektrums verschoben sein; da aber die Absorptionsstreifen dieses Farbstoffes stark nach links verschoben sind, so ist laut der Gesetzmäßigkeit der Absorptionsspektren nur die von Trutwin und Bucherer angegebene Formel richtig.

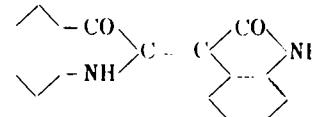
Dieselbe Zusammensetzung wie Indanthrenrotviolet RH haben Farbstoffe Cibarot 3B, Hydrobordeaux B, Eridanrot 3B (früher Thioindigorot 3B) und Durindone Red 3B.

In Schwefelsäure lösen sich die Thioindigoderivate mit grüner Farbe, diese Lösungen geben regelmäßig keine Absorptionsstreifen, nur in seltenen Fällen geben sie ganz schwache, undeutliche Streifen, wodurch sie sich von den Anthrachinonküpfenfarbstoffen, welche in Schwefelsäure ausgeprägte Absorptionsspektren mit scharfen Streifen geben, unterscheiden.

Die von 2,3'-bis-Indolindigo oder von Indirubin abgeleiteten Farbstoffe, welcher, wie bekannt, durch Kon-

densation von Indoxyl und Isatin entsteht, weichen von Indigo ab.

#### Der Grundfarbstoff Indirubin



lässt sich in Xylool und Tetralin mit roter Farbe, die Lösung fluoresciert nicht und gibt im grünen Felde des Spektrums zwei Absorptionsstreifen, von denen der erste links stärker ist als der zweite rechts. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Indirubin mit brauner Farbe, gibt Absorptionsstreifen bei 5405 Å. E. und 5010 Å. E. und einseitige Absorption in Violett; nach längerem Stehen wird die Lösung rot und gibt einen Absorptionsstreifen bei 5455 Å. E.

In der Tabelle IV sind einige im Handel vorkommende, von Indirubin abgeleitete Farbstoffe zusammengestellt. Bei diesen Farbstoffen nehmen wir auch wahr, daß sich das Absorptionsspektrum durch den Einfluß von Halogenen und Alkylen nach links zum roten Felde des Spektrums verschiebt, wie wir es z. B. bei 5-Brom-7-Methylindirubin (Helindonviolet D) und bei

Tabelle IV.

| Wissenschaftliche Bezeichnung  | Chemische Konstitution   | Farbe der Lösung in Xylool und Tetralin     | Absorption in Xylool in Å | Absorption in Tetralin in Å |
|--|--|---|---------------------------|-----------------------------|
| 2,3'-bis-Indolindigo<br>Indirubin<br>Indipurpurin  | $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{--CO} \quad \text{C} = \text{C} \quad \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{--NH} \quad \text{NH} \end{array}$   | rot   | 5810 5840<br>5220 5250    |                             |
| 5-Brom-7-Methyl-indirubin<br>Helindonviolet D [M]  | $\begin{array}{c} \text{Br} \diagup \quad \diagdown \\ \text{--CO} \quad \text{C} = \text{C} \quad \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{--NH} \quad \text{CH}_3 \end{array}$  | violettrot                                  | 5820 5850<br>5380 5410    |                             |
| 5,7,5',7'-Tetra-bromindirubin<br>Cibaheliotrop B [J]   | $\begin{array}{c} \text{Br} \diagup \quad \diagdown \\ \text{--CO} \quad \text{C} = \text{C} \quad \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Br} \quad \text{--NH} \end{array}$  | violettrot                                  | 5785 5810<br>5355 5380    |                             |
| 2-Thionaphthen-3-Indolindigo<br>Thioindigoscharlach R [K]<br>Durindone Scarlet R [BD]  | $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{--CO} \quad \text{C} = \text{C} \quad \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{--S} \quad \text{NH} \end{array}$   | rosarot                                     | 5445 5475<br>5075 5100    |                             |
| 3-(6,7-Dibrom-indol)-2-Thionaphthenindigo<br>Thioindigoscharlach G [K]<br>Durindone Red Y [BDC]  | $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{--CO} \quad \text{C} = \text{C} \quad \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Br} \quad \text{--S} \quad \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Br} \quad \text{Br} \end{array}$ | violett-rot,<br>fluoresciert<br>orange-gelb | 5485 5460<br>5020 5040    |                             |
| 2-Thionaphthen-2'-Acenaphthen-indigo<br>Cibascharlach G [J]<br>Anthrascharlach GG [B]<br>Helindonechterscharlach C [M]<br>Thioindigoscharlach 2G [K] | $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{--CO} \quad \text{C} = \text{C} \quad \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{--S} \quad \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Br} \quad \text{Br} \end{array}$                 | gelbrot                                     | 5165 5195<br>4790 4820    |                             |
| 5-Brom-2-Thionaphthen-2'-Acenaphthen-indigo<br>Cibarot R [J]   | $\begin{array}{c} \diagup \quad \diagdown \\ \text{--CO} \quad \text{C} = \text{C} \quad \text{CO} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{Br} \quad \text{--S} \quad \text{NH} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{Br} \quad \text{Br} \end{array}$ | gelbrot                                     | 5205 5285<br>4805 4835    |                             |

<sup>6)</sup> H. Bucherer, Lehrbuch d. Farbenchemie, Leipzig 1921.

5,7-5',7'-Tetrabromindirubin (Cibaheliotrop B) beobachten können.

Wird im Indirubin die Iminogruppe durch Schwefel substituiert, so entsteht 2-Thionaphthen-2'-Indolindigo oder Thioindirubin (Thioindigoscharlach R) und es findet wie bei dem Thioindigo eine rückwärtige Verschiebung des Hauptabsorptionsstreifens im Vergleiche mit den Absorptionsstreifen von Indirubin um 165 Å. E. nach rechts zum violetten Teile des Spektrums statt<sup>a)</sup>.

Der Thioindigoscharlach G, das Bromiderivat von Thioindigoscharlach R, gibt die Absorptionsstreifen noch mehr nach rechts verschoben als Thioindigoscharlach R.

Durch die Vergrößerung des Moleküls von Thioindirubin um einen weiteren Benzolkern verschiebt sich das Absorptionsspektrum noch mehr nach rechts zum violetten Felde des Spektrums, wie wir es bei 2-Thionaphthen-2'-Acenaphthenindigo (Cibascharlach G) und seinem bromierten Derivate Cibarot R wahrnehmen.

Nach dem „Colour Index“ und den „Schultzschen Farbstofftabellen“ soll das Cibarot G mit dem Thioindigoscharlach G identisch sein, aber die Absorptionsstreifen von beiden Farbstoffen weichen so stark ab, daß ihre Identität ausgeschlossen ist. Auch soll nach „Colour Index“ der Farbstoff Durindone Red Y dem Cibascharlach G entsprechen, dies ist aber nicht richtig, da das Absorptionsspektrum von Durindone Red Y mit dem Absorptionsspektrum von Thioindigoscharlach G identisch ist.

Die Farbstoffverbindungen verdanke ich teils dem verstorbenen Prof. P. Friedländer, teils der I.G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft, namentlich aber der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel, in deren wissenschaftlichem Laboratorium mir die gewünschten Derivate synthetisch, in manchen Fällen, trotz größter Schwierigkeiten, mit seltener Opferwilligkeit dargestellt wurden.

#### Zusammenfassung.

Wenn man die Wasserstoffatome des Benzolkernes im Indigo durch Chlor- oder Bromatome ersetzt, so geht die Farbe der gebildeten Indigoderivate von violett-blauem in den blauen bis grünblauen Ton über; gleichzeitig verschieben sich die Absorptionsstreifen dieser Derivate um so mehr in das rote Feld des Spektrums, je größere Anzahl der Wasserstoffatome durch Halogene ersetzt wird. Bromatome verschieben das Absorptionsspektrum verhältnismäßig mehr als Chloratome, wobei die Lage des Absorptionsspektrums von der Stellung der Halogene an dem Benzolkern abhängig ist.

Alkyle bewirken in verschiedener Weise die Änderung und die Verschiebung des Absorptionsspektrums.

<sup>a)</sup> Thioindigoscharlach R als Handelsprodukt ist nicht einheitlich.

Wenn sie am Benzolkern substituiert sind, so ist die Änderung der Farbe der Lösung und die Verschiebung des Absorptionsspektrums unwesentlich; wenn aber die Alkyle in die Iminogruppen eingeführt werden, so geht die Farbe des Indigos in das Grün über und die Verschiebung des Absorptionsspektrums ist stark.

In Schwefelsäure lösen sich die Indigoderivate mit grüner oder bläulichgrüner Farbe und die Lösung gibt keine Absorptionsstreifen.

Ein wesentlich anderer Einfluß auf die Farbe und das Absorptionsspektrum des Indigos wird durch die Substitution der Halogene in der Stellung 6,6' bewirkt; durch diese Substitution geht die Farbe des Indigos in das Rot über, das Absorptionsspektrum erscheint aus zwei Streifen zusammengesetzt und bedeutend nach rechts zum violetten Teile des Spektrums verschoben; denselben Einfluß auf die Farbe und die Lage des Absorptionsspektrums üben die Aminogruppen in der Stellung 6,6' aus.

Durch die Substitution von Schwefel anstatt der Iminogruppen im Indigo entsteht der Monothioindigo (unsymmetrischer Thioindigo) und Thioindigo, welche sich in Xylol mit violettroter bis roter Farbe lösen, ihre Lösungen, außer den Monothioindigoderivaten, fluorescieren und geben ein Absorptionsspektrum, welches aus zwei Streifen, und zwar aus einem stärkeren (Hauptstreifen) und einem schwächeren (Nebenstreifen), rechts, besteht.

Durch Substitution der Halogene oder Alkyle am Benzolkern des Thioindigos verschieben sich die Absorptionsstreifen der Thioindigoderivate analog den Indigoderivaten.

Halogene, Alkyle und Aminogruppen in 6,6'-Stellung bewirken im Thioindigo eine bedeutende Änderung der Farbe von Rot bis Orangegeiß, die Lösungen fluorescieren und ihre Absorptionsspektren erscheinen im Vergleiche mit dem Absorptionsspektrum von Thioindigo stark nach dem violetten Felde des Spektrums verschoben.

In Schwefelsäure lösen sich diese Farbstoffe mit grüner Farbe, die Lösungen geben keine, bzw. nur schwache, undeutliche Absorptionsstreifen und somit unterscheiden sie sich von den Anthrachinonküpenfarbstoffen, welche in Schwefelsäure ausgeprägte Absorptionsspektren mit scharfen Streifen geben.

Das Indirubin gibt rote Lösungen, welche nicht fluorescieren; sein Absorptionsspektrum gibt zwei Streifen, von denen der eine stärker erscheint als der andere. Seine Derivate verhalten sich ähnlich wie die Indigo- und Thioindigoderivate.

Zum Schlusse füge ich die neuesten in diesem Jahre von der I.G. Farbenindustrie A.-G. in den Handel gebrachten Küpenfarbstoffe, welche in meinem Werke nicht angeführt worden sind, bei:

| Handelsname                                | Löslichkeit,<br>Farbe<br>der Lösung   | Absorption<br>in Xylol                    | Absorption<br>in Tetralin                 | In Schwefelsäure<br>Farbe | In Schwefelsäure<br>Absorption                 | Anmerkung                  |
|--|---------------------------------------|---|---|---------------------------|--|----------------------------|
| Gruppe II                                  |                                       |   |   |                           |  |                            |
| Indanthrenbraun RRD                        | mit gelbroter Farbe<br>gering löslich | undeutlicher Streifen<br>ungefähr<br>5655 | undeutlicher Streifen<br>ungefähr<br>5685 | blau                      | einseitige<br>Absorption in Rot                |                            |
| Gruppe III                                 |                                       |   |   |                           |  |                            |
| Algolbrillantgrün<br>BK Teig . . . . .     | mit grüner Farbe<br>schwer löslich    | 6730<br>6110                              | 6755<br>6130                              | grün                      | einseitige<br>Absorption in Rot<br>und Violett | Indigoer<br>Küpenfarbstoff |
| Algolviolett BBN<br>Algolviolett BFN . . . | mit blauvioletter<br>Farbe löslich    | 5900<br>5480                              | 5930<br>5500                              | grün                      | einseitige<br>Absorption in Rot<br>und Violett | Thioindigo-<br>farbstoffe  |

| Handelsname                                | Löslichkeit,<br>Farbe<br>der Lösung  | Absorption  |   | In Schwefelsäure                            |  | Anmerkung                       |
|--|--|---|---|---|--|---------------------------------|
|  |  | in XyloL  | in Tetralin   | Farbe                                       | Absorption   |                                 |
| Gruppe III                                 |  |   |   |   |  |                                 |
| Indigosol HB . . .                         | grünes Pulver<br>nach Oxydation mit<br>blauer Farbe u. rot.<br>Fluorescenz löslich | 5890<br>5405  | 5915<br>5430  | grün  | einseitige<br>Absorption in Rot<br>und Violett   | Indigoider<br>Küpenfarbstoff    |
| Algolviolett RFN . . .                     | mit rotvioletter<br>Farbe löslich  | verwaschene Strei-<br>fen ungefähr<br>5860<br>5535                | verwaschene Strei-<br>fen ungefähr<br>5875<br>5550                | grün  | einseitige<br>Absorption in Rot<br>und Violett   | Thioindigo-<br>farbstoff        |
| Indanthrenscharlach<br>B Teig . . . . .    | mit orangegegelber<br>Farbe löslich  | schwache Streifen<br>5335<br>4905                                 | schwache Streifen<br>5360<br>4930                                 | grün  | einseitige<br>Absorption in Rot<br>5730<br>4880<br>4565<br>einseitige Ab-<br>sorption in Violett   | Anthrachinon-<br>küpenfarbstoff |
| Indanthrenbrillant-<br>orange GK Pulv. . . | mit gelber Farbe<br>auch in der Wärme<br>schwer löslich                            | 4880<br>4560<br>schwache ein-<br>seitige Absorption<br>in Violett | 4890<br>4570<br>schwache ein-<br>seitige Absorption<br>in Violett | grün  | schwache ein-<br>seitige Absorption<br>in Rot, starke ein-<br>seitige Absorption<br>in Violett, verdünnt<br>außerdem:<br>4590                      |                                 |
| Indanthrengoldgelb<br>GK . . . . .         | mit gelber Farbe<br>auch in der Wärme<br>schwer löslich                            | 4635<br>4360  | 4655<br>4375  | rot   | 4680<br>5265<br>4905<br>einseitige Ab-<br>sorption in Violett  | Anthrachinon-<br>küpenfarbstoff |
| Gruppe VI                                  |  |   |   |   |  |                                 |
| Indanthren-<br>marineblau G Teig           | mit blauvioletter<br>Farbe löslich   | 6055<br>5565<br>5200  | 6100<br>5605<br>5225  | rot   | undeutliche<br>Streifen im Grün  |                                 |
| Indanthrenscharlach<br>B Pulv. . . . .     | mit rosaroter<br>Farbe löslich   | 5270<br>4905<br>4600  | 5295<br>4925<br>4615  | konzentriert<br>rot,<br>verdünnt<br>violett | 6025<br>5560<br>5165<br>4830   | Anthrachinon-<br>küpenfarbstoff |
| Gruppe VII                                 |  |   |   |   |  |                                 |
| Indanthren-<br>marineblau R . . .          | mit blaugrüner<br>Farbe<br>schwer löslich  | 6480<br>5930<br>5190  | 6510<br>5960<br>5520  | violettrot                                  | verwaschene Strei-<br>fen in Orangegegelb<br>und Grün  |                                 |
| Indanthrenblau<br>GT Teig . . . . .        | mit violettblauer<br>Farbe löslich   | 6035<br>5615<br>5285  | 6050<br>5685<br>5305  | olivgrün                                    | einseitige<br>Absorption in Rot<br>5835<br>5465<br>starke einseitige<br>Absorption in Blau<br>und Violett, ver-<br>dünnt außerdem:<br>5120<br>4750 |                                 |
| Indanthrenrubin R .                        | mit orangegegelber<br>Farbe schwer löslich,<br>fluoresciert<br>orangegegelb        | verwaschene<br>Streifen ungefähr<br>5865<br>4935<br>4585          | verwaschene<br>Streifen ungefähr<br>5375<br>4945<br>4595          | orangegegelb                                | verwaschener<br>Streifen ungefähr<br>4805  |                                 |
| Gruppe VIII                                |  |   |   |   |  |                                 |
| Indanthrengelb<br>5 GK Doppelteig          | mit lichtgelber<br>Farbe<br>schwer löslich   | einseitige<br>Absorption in<br>Violett                            | einseitige<br>Absorption in<br>Violett                            | braungelb                                   | 5000<br>4675   |                                 |
| Gruppe IXa                                 |  |   |   |   |  |                                 |
| Indanthrenrotbraun<br>5 RF . . . . .       | fast unlöslich   | —   | —   | violett                                     | 5690   |                                 |

| Handelsname        | Löslichkeit,<br>Farbe<br>der Lösung     | Absorption |             | In Schwefelsäure |   | Anmerkung                       |
|--------------------|---|------------|-------------|------------------|---|---------------------------------|
|                    |   | in XyloL   | in Tetralin | Farbe            | Absorption  |                                 |
| Gruppe IXc         |   |            |             |                  |   |                                 |
| Indanthrengrün GT  | in XyloL<br>und Tetralin<br>unlöslich   | —          | —           | grün             | 6345<br>5785<br>5275<br>4705<br><br>einseitige Ab-<br>sorption in Violett | Anthraquinon-<br>küpenfarbstoff |
| Indanthrenoliv GN  | mit blauer Farbe<br>sehr gering löslich | —          | —           | rot              | 5925<br>5540<br>5180<br><br>einseitige Ab-<br>sorption in Violett         | Anthraquinon-<br>küpenfarbstoff |
| Indanthrenbraun BR | unlöslich                               | —          | —           | grün             | einseitige<br>Absorption in Rot<br>und Violett                            | [A. 123.]                       |

## Der molekulare Zustand von Salzen in Lösungen (Schluß)\*).

Von Privatdozent Dr. H. Ulich und Dr. E. J. Birr.

Chemisches Institut der Universität Rostock.

(Eingeg. 11. Mai 1928.)

(Fortsetzung von S. 1078.)

Faßt man die Frage, ob ein gegebenes Salz bei gegebener Konzentration vorwiegend undissozierte Moleküle oder freie (evtl. assoziierte) Ionen bildet, als Energieproblem auf, wie wir es oben taten, so wird bei Betrachtung von einem und demselben Salz in verschiedenen Lösungsmitteln allein die Solvatationsenergie ein verschiedenartiges Verhalten bewirken können, da ja die Deformationsenergie durch die Ionen des Salzes bestimmt und vom Lösungsmittel unabhängig ist. Nun lehrt die Erfahrung, daß ein und dasselbe Salz in verschiedenen Lösungsmitteln in sehr verschiedenem Maße dazu neigt, undissozierte Moleküle zu bilden, also „stark“ oder „schwach“ zu sein. Es gibt Lösungsmittel, in denen schwache Salze nur selten gefunden werden, und andere, in denen schwaches Verhalten durchaus als Regel erscheint. Man kann zweckmäßigerverweise Lösungsmittel, die die große Mehrzahl der Salze zu praktisch vollständiger Dissoziation bringen und ihnen so ein sehr gleichförmiges Verhalten aufzwingen, als die „nivellierenden“ bezeichnen, denen die „differenzierenden“ gegenüberstehen, in denen sich der individuelle Charakter der Salze deutlich ausprägt, so daß diese sich in die Gruppen der starken, mittelstarken und schwachen sondern. Zur erstenen Gruppe gehören vor allem Wasser, Formamid, in etwas geringerem Maße auch Methylalkohol, Äthylalkohol, Ammoniak usw., zu den letzteren Aceton, die chlorierten Kohlenwasserstoffe und viele andere. Im ganzen scheinen die nivellierenden Lösungsmittel mehr unter den Flüssigkeiten hoher Dk gefunden zu werden, die differenzierenden im Gebiet niedriger Dk, doch liegt ein ausgesprochener Parallelismus mit der Dk nicht vor, wie schon aus dem sehr verschiedenenartigen Verhalten von Äthylalkohol und Ammoniak einerseits, Aceton andererseits folgt, die fast gleiche Dk haben. Es ist zu erwarten, daß dipolfreie Lösungsmittel, wie Benzol, nur noch solche Salze zur weitgehenden Dissoziation zu bringen vermögen, die

auch im Schmelzfluß stark dissoziert sind, da in dipolfreien Lösungsmitteln die Solvatationsenergie nicht mehr große Beträge erreichen kann. Überhaupt muß auf die Solvatationsenergie das Dipolmoment (oder genauer: die spezifische Polarisation<sup>15)</sup>) der Flüssigkeitsmoleküle von ausschlaggebendem Einfluß sein; da die Dk aber eine komplizierte Funktion des Dipolmomentes ist (weil vielfach Assoziation der Flüssigkeitsmoleküle eintritt, die die Dk niedriger ausfallen läßt als dem Dipolmoment entspricht), so ist es verständlich, daß das hier betrachtete Verhalten nicht einfach mit der Dk zusammenhängt.

Im Gegensatz dazu fanden wir, daß die Abweichungen von den Grenzgesetzen, die wir auf „Assoziation“ zurückführen, eindeutig von der Dk abhängen scheinen, wie auch die Berechnung von H. Müller zeigt. Wir hatten es ja hier mit der Wechselwirkung solvatisierter Ionen zu tun. Übrigens ist es charakteristisch, daß die „differenzierenden“ Lösungsmittel gerade diejenigen sind, die in besonders geringem Maße zur Bildung fester Solvate fähig sind. Diese Feststellung bestätigt den wesentlichen Einfluß der Solvatationsenergie auf das Verhalten der gelösten Salze.

Es sei noch angemerkt, daß die Wichtigkeit der Dipoleigenschaften der Solvensmoleküle für das Entstehen undissoziierter Moleküle voraussehen läßt, daß geringe Zusätze von stark polaren Molekülen (z. B. Wasser) zu wenig polaren („differenzierenden“) Lösungsmitteln das Verhalten gelöster Salze stark beeinflussen. Die Ionen fangen die H<sub>2</sub>O-Moleküle gleichsam aus dem Lösungsmittel heraus und hydratisieren sich mit ihnen. Dadurch kann nicht nur die „Stärke“ eines Salzes erhöht, sondern auch, infolge Verringerung der Konzentration der undissozierten Moleküle, seine Löslichkeit heraufgesetzt werden, beides Erscheinungen, die schon vielfach beobachtet, aber unseres Wissens noch nicht zum Gegenstand einer systematischen Untersuchung gemacht wurden.

### D. Konzentrierte Lösungen.

Wir wenden uns nunmehr den konzentrierten Lösungen zu, womit wir, wie in der Einleitung bemerkt,

\* Der 1. Teil erschien in Heft 18 (S. 443) und in Heft 19 (S. 467) dieser Zeitschrift.

<sup>15)</sup> Siehe Ebert, Ztschr. physikal. Chem. 113, 1 [1924].