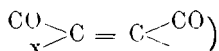


159. P. Friedländer:

Zur Kenntnis und Nomenklatur der Zwei-Kern-Chinone.

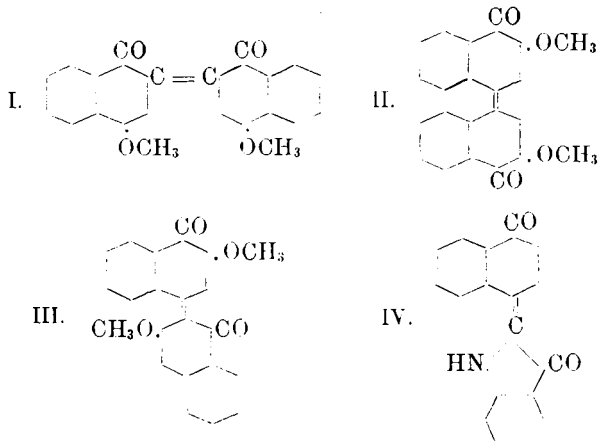
(Eingegangen am 8. März 1909).

Vor einiger Zeit habe ich eine Anzahl von Farbstoffen beschrieben, welche den für Indigblau charakteristischen Atomkomplex,



in zwei Ringsystemen enthalten. Ich schlug für sie die Bezeichnung »indigoide Farbstoffe« vor und sehe aus neueren Publikationen, daß diese Bezeichnung und die sich daran knüpfende Nomenklatur adoptiert zu werden scheint.

In diesen indigoiden Farbstoffen können x und y Stickstoff (resp. NH), Schwefel, Sauerstoff, aber auch Kohlenstoff resp. — CH = CH — bedeuten, und zu diesen letzteren Verbindungen gehört beispielsweise der schöne blaue Küpenfarbstoff (I), der von Russig durch Oxydation von 4-Methoxy- α -naphthol erhalten wurde. Ersetzt man dieses durch das noch nicht beschriebene 2-Methoxy- α -naphthol, so entsteht unter genau den gleichen Bedingungen ein carminroter cörlignonartiger Küpenfarbstoff von der Formel II:

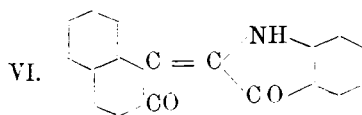
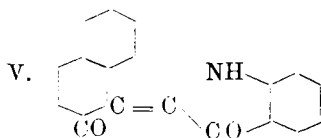


Analog zusammengesetzte Farbstoffe, die durch Oxydation von 2-Phenyl- resp. Dimethoxy-2-phenyl- α -naphthol erhalten werden können, sind kürzlich von H. Decker beschrieben worden.

Ein Farbstoff von der Konstitution III, der gewissermaßen zwischen I und II steht, ist noch nicht dargestellt, aber vermutlich existenzfähig, denn ein analoges Produkt IV konnte von mir aus α -Naphthol und Isatinchlorid erhalten werden.

Bei einem Vergleich ist die Ähnlichkeit der Farbstoffe I und II in ihrem chemischen Verhalten trotz abweichender Struktur in der Tat eine sehr große, beide zeigen beispielsweise die gleiche auffallende Zersetzlichkeit beim Kochen mit Essigsäure, die bei I als bei einem Analogen des Indigblaus auffallen muß. H. Decker¹⁾ will deshalb die Bezeichnung »indigoid« für derartige Verbindungen aufgeben und Farbstoffe vom Typus I, II und III unter der Bezeichnung »Zwei-Kern-Chinone« zusammenfassen, die durchaus korrekt gewählt ist.

Ich möchte dazu bemerken, daß diese Bezeichnung nicht gut die Zusammensetzung der einzelnen Verbindungen auszudrücken gestattet, und daß sie nicht internationaler Natur ist; ferner daß ich mit »indigoid« nicht so sehr die substantiellen als die konstitutionellen Eigenschaften hervorheben wollte. Es ist ja von vornherein zu erwarten, daß die einzelnen Farbstoffe der indigoiden Gruppe je nach ihrer Zusammensetzung sehr erhebliche Differenzen aufweisen werden, nicht nur hinsichtlich der Nuance, sondern auch in Bezug auf Zersetzlichkeit durch Säuren, Alkalien usw. Ihre Beständigkeit muß abhängen von der Stabilität der ringförmigen Komplexe, welche die Gruppe $\text{CO}-\text{C}=\text{C}-\text{CO}$ enthalten, die nicht nur bei den später zu beschreibenden halb- oder ganz aliphatischen Repräsentanten sehr stark variiert, sondern auch bei aromatischen und bei diesen überdies durch Substitution außerordentlich beeinflusst wird. Auch isomere Verbindungen derselben Konfiguration zeigen bisweilen eine ganz verschiedenartige Festigkeit. So ist 2-Indol-2-naphthalinindigo (V.) gegen Säuren ganz beständig, 2-Indol-1-naphthalinindigo (VI.) dagegen nicht.



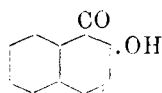
Ich möchte deshalb die Bezeichnung »indigoide Farbstoffe« beibehalten und zugleich vorschlagen, eine analoge Nomenklatur auch für die Farbstoffe vom Typus II und III, deren Zahl sich neuerdings ebenfalls sehr vermehrt hat, zu adoptieren, welche ihre Zusammensetzung bequem und kurz auszudrücken gestattet. Das bekannteste *p,p*-ständige Zwei-Kern-Chinon ist das Cörolignon, nach welchem man die ganze Gruppe Lignone nennen könnte. Wie bei den indigoiden Farbstoffen, wird dann die Verkettungsstelle der beiden Kerne mit einer Zahl bezeichnet, von der aus etwa vorhandene sub-

¹⁾ Ann. d. Chem. 362, 320.

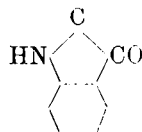
stituierende Gruppen nach ihrer Stellung gezählt werden. Der Farbstoff II wäre danach als Bis-3-methoxy-naphthalin-lignon zu bezeichnen, das Cörlignon selbst als Bis-3.5-dimethoxybenzol-lignon.

Für die Farbstoffe vom Typus III und IV, die zwischen den Lignonen und den Indigoiden stehen, ergibt sich dann die Bezeichnung Indolignone mit demselben Nomenklaturprinzip, also für IV 2-Indol-1-naphthalin-indolignon usw.

Nachstehend seien einige neue Indolignone der Naphthalin- und Anthracenreihe beschrieben, deren Darstellung und Eigenschaften sich durchaus denen der isomeren indigoiden Farbstoffe anschließen. Soweit sie den Indolrest enthalten, zeigen sie auch die charakteristische Aufspaltbarkeit in Anthranilsäure und den entsprechenden Oxyaldehyd, der aber hier der *p*-Reihe angehört. Ihre Nuance ist durchgängig etwas röter als die der Indigoide.



2-Indol-3-oxy-1-naphthalin-indolignon¹⁾,



Der Farbstoff entsteht beim Eingießen einer Lösung von Isatinchlorid in eine kalte Lösung einer äquivalenten Menge 1.2-Dioxynaphthalin. Der ausgeschiedene Farbstoff wird abfiltriert, mit heißem Wasser gewaschen und aus siedender Solventnaphtha umkrystallisiert, woraus er in glänzenden, metallisch scheinenden, dunkelgrünen Nadeln erhalten wird. Aus Eisessig, in dem er leichter löslich ist, scheidet er sich in kleinen bronzeglänzenden Nadelchen ab.

0.1401 g Subst.: 6.2 ccm N (19°, 750 mm).

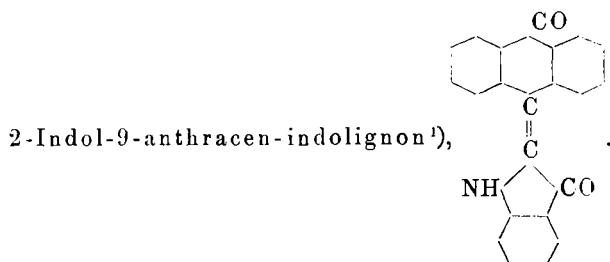
$C_{18}H_{11}NO_3$. Ber. N 4.84. Gef. N 5.02.

Schwer löslich in Äther, Ligroin, Benzol, etwas leichter mit violett-roter Farbe in heißem Alkohol und Eisessig. Konzentrierte Schwefelsäure löst blau. Von verdünnter Sodalösung und Ammoniak wird er mit dunkelgrüner, von verdünnter Natronlauge mit olivgelber Farbe

¹⁾ Analoge Beizenfarbstoffe sind von Fr. Sachs, Er. Berthold und B. Zaar (Ztschr. f. Farbenind. 6, 62) aus 1.2-Naphthochinon-4-sulfosäure mit reaktionsfähigen Methylenverbindungen (wie beispielsweise auch Rhodaninsäure) erhalten worden. Die schöne Reaktion läßt sich auch auf Oxythionaphthen- und Cumaranonverbindungen anwenden und führt zu Thionaphthen- resp. Cumaran-3-oxynaphthalin-indolignonen.

gelöst und durch längeres Kochen damit aufgespalten; der hierbei vermutlich entstehende 1.2-Dioxy-4-naphthaldehyd ist sehr oxydabel in alkalischer Lösung, die sich an der Luft schnell braun färbt.

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



Eine wie üblich dargestellte Benzollösung von Isatinchlorid aus 7 g Isatin wurde in eine Lösung von 10.5 g Anthranol in 200 ccm Benzol eingegossen und auf 65° erwärmt, bei welcher Temperatur die Farbstoffbildung schnell vor sich geht. Zur Beseitigung der Mineralsäuren wird sofort einige Mal mit Wasser geschüttelt, worauf sich beim Erkalten ein Teil des Farbstoffs krystallisiert abscheidet, während der Rest aus der Mutterlauge durch Konzentrieren gewonnen werden kann. Zur völligen Reinigung wird mit heißem Wasser gewaschen und schließlich aus Solventnaphtha umkrystallisiert. Dunkel bräunlichrote Kryställchen, die unter dem Mikroskop rubinrot durchsichtig erscheinen.

0.2066 g Sbst.: 0.6211 g CO₂, 0.0670 g H₂O.

C₂₂H₁₃NO₂. Ber. C 81.73; H 4.02.

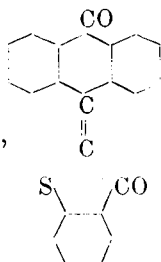
Gef. » 81.98, » 3.60.

Ziemlich leicht löslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln in der Hitze und zwar in Alkohol und Eisessig mit bläulichroter Nuance, in Benzol und Chloroform mit orangeroter. Schwer löslich in Äther und Ligroin. Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Kälte gelbstichig olive ohne Veränderung, beim Erhitzen tritt unter Braunfärbung vollständige Zersetzung ein. Ebenso ist der Farbstoff auch in heißer eisessigsaurer Lösung gegen Salzsäure empfindlich. Auch gegen Alkalien ist er ziemlich unbeständig und geht beim Kochen mit 10-prozentiger Natronlauge leicht unter allmählicher Zersetzung mit brauner Farbe in Lösung.

¹⁾ D. R. P. 193 272, Kalle & Co.

Beim Behandeln mit alkalischem Hydrosulfit entsteht eine orange-gelb gefärbte Küpe, die sich an der Luft mit einer roten Blume bedeckt.

2-Thionaphthen-9-anthracen-indolignon,



3 g Dibromoxythionaphthen und 2 g Anthranol werden in möglichst wenig Acetylentetrachlorid gelöst und auf etwas über 100° erhitzt. Unter lebhafter Bromwasserstoffentwicklung färbt sich die Lösung orangerot und erstarrt nach kurzer Zeit zu einem Brei braunroter Nadeln, die mit Alkohol und Äther gewaschen und aus heißem Benzol (ca. 70 ccm) umkristallisiert werden. Glänzende, bräunlich rote Nadeln, die bei 219° schmelzen und bei höherem Erhitzen sich zum größten Teil zersetzen.

0.1485 g Subst.: 0.1085 g BaSO₄.

C₂₂H₁₂SO₂. Ber. S 9.41. Gef. S. 10.01.

Der gleiche Farbstoff entsteht, wenn man Dibromanthranol mit Oxythionaphthen in einem indifferenten Lösungsmittel erhitzt.

Er ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln ziemlich leicht mit ziegelroter Farbe löslich. Von Schwefelsäure wird er in der Kälte unverändert mit olivgelber Farbe aufgenommen. Alkalische Hydrosulfitlösung gibt eine orange-gelbe Küpe, die sich an der Luft mit einer ziegelroten Blume bedeckt.

Hrn. A. Bezdzik danke ich für seine Mithilfe bestens.

160. Carl W. Haarmann: Über Caryophyllen.

(Eingegangen am 12. März 1909.)

Durch die Veröffentlichung von Deussen¹⁾ sehe ich mich veranlaßt, einige Versuche mit Caryophyllen, die ich bereits 1905 anstellte, infolge anderer Arbeiten aber liegen lassen mußte, mitzuteilen.

Die Oxydation mit verdünnter, wäßriger Permanganatlösung ergab zu 35—40 % das neutrale Produkt vom Schmp. 120°, wie es

¹⁾ Diese Berichte **42**, 376, 680 [1909].