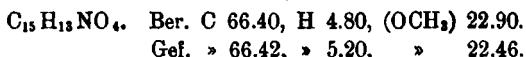


folgt ist. Die Krystalle des Salzes scheiden sich dann langsam über Schwefelsäure ab in Form von Büscheln farbloser Nadeln, die sich im Capillarrohr bei 279° unter Kohlensäureentwicklung zersetzen.



a Phenyl-pyridin- β' , γ -carbonsäure-dimethylester wurde durch 6-stündiges Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung der Dicarbonsäure, Abdunsten im Vakuum, Aufnehmen des Rückstandes in Chloroform, Schütteln der Chloroformlösung mit Natriumcarbonat und danach mit calciniertem Glaubersalz nach dem Abdunsten des Chloroforms in Form farbloser Plättchen erhalten. Schmelzpunkt nach 5-maligem Umkristallisieren: 74°.



191. W. Herzog und Ad. Jolles: Über aromatisch-kettenförmig-aliphatische indigoide Farbstoffe.

[Aus dem Chem. Laboratorium von Dr. M. und Prof. Ad. Jolles in Wien.]
(Eingegangen am 16. August 1915.)

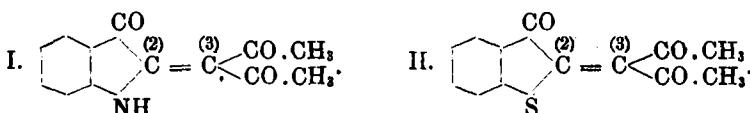
In seinen grundlegenden Arbeiten ¹⁾Über indigoide Farbstoffe wurde von P. Friedländer auf die besondere Reaktionsfähigkeit der Gruppe .CO.CH₂. bzw. .C(OH):CH. hingewiesen, deren Wasserstoffatome in hervorragender Weise befähigt sind, mit o-Diketonen (bezw. deren Aniliden oder α -Halogenketoverbindungen) unter Bildung indigoider Farbstoffe zu reagieren. So wurde eine große Zahl biaromatischer, aromatisch-cyclisch-aliphatischer und bicyclisch-aliphatischer indigoide Farbstoffe synthetisiert. Dagegen finden wir in diesen Abhandlungen keine Angaben über die Darstellung indigoider Farbstoffe aromatisch-kettenförmig-aliphatischer bzw. kettenförmig-aliphatischer Natur, die allerdings in ihrem Verhalten recht erheblich von den rein aromatischen Indigoiden abweichen müssten, aber gerade deshalb ein erhöhtes wissenschaftliches Interesse beanspruchen durften.

Für die Synthese solcher Farbstoffe kommen auf Grund unserer Untersuchungen nur die Anilide von o-Diketonen (bezw. deren Homologe) in Betracht, da die o-Diketone selbst oder die α -Halogenketoverbindungen bisher auch unter mannigfach varierten Versuchsbedin-

¹⁾ M. 29, 359, 375, 387; 30, 271; 31, 59. B. 29, 359 [1896] u. a. a. O.

gungen nicht zur Reaktion zu bringen waren. In Anlehnung an die Synthesen auf aromatischem Gebiete versuchten wir zunächst kettenförmig-aliphatische Verbindungen mit der Atomgruppe $\text{CO} \cdot \text{CH}_2$, für die Darstellung der genannten Farbstoffe heranzuziehen. So wurde beispielsweise die Kupplung des α -Isatin-anilides mit dem Methyl-äthylketon versucht; aber dieser Weg war nicht gangbar, da der Atomkomplex $\text{CO} \cdot \text{CH}_2$, im Gefüge einer kettenförmig-aliphatischen Verbindung die bekannte Aktivität, die ihm als Bestandteil aromatischer Cyclen meist zukommt, durchaus vermissen lässt. Dagegen erwiesen sich für die Darstellung der genannten Farbstoffe als besonders geeignet die kettenförmig-aliphatischen Verbindungen mit der Atomgruppierung $\text{CO} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}$, also vom Charakter der β -Diketone, deren saure, zwischen den Carbonylgruppen befindliche Wasserstoffatome besonders befähigt erschienen, mit den schwach basischen Ketoaniliden bzw. deren Homologen sowohl aromatischer als kettenförmig-aliphatischer Natur in geeigneten Kondensationsmitteln unter Austritt von Anilin, bzw. dessen Homologen und Bildung indigoider Farbstoffe zu reagieren.

So wurden zunächst aus der aromatisch-kettenförmig-aliphatischen Reihe durch Kondensation von α -Isatin-anilid bzw. Thionaphthen-eburon-anilid mit Acetylaceton, also dem einfachsten β -Diketon, die Farbstoffe I und II synthetisiert.



Die genannten Farbstoffe enthalten die chromophore Gruppe

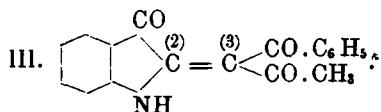


und stellen somit typische Küpenfarbstoffe dar, die sich zwar leicht verküpen lassen, aber eine wesentlich geringere Beziehung sowohl zur vegetabilischen wie zur animalischen Faser besitzen, was wohl dem Einflusse des aliphatischen Paarlings zuzuschreiben sein dürfte.

Die Löslichkeit dieser gleichfalls durch hervorragendes Krystallisationsvermögen ausgezeichneten Farbstoffe in allen organischen Lösungsmitteln ist wesentlich größer als die der aromatischen Indigotine, und die Schmelzpunkte sind meist erheblich herabgedrückt.

In gleicher Weise konnten natürlich auch solche β -Diketone herangezogen werden, die einen Phenyl- oder Naphthylrest usw. enthielten. Auch diese stehen, von einer geringen Vertiefung der Farbe abgesehen, den vorhin genannten Farbstoffen noch recht nahe. Ein Ver-

treter dieser Spezies ist der durch Kupplung von α -Isatin-anilid und Benzoylaceton erhaltene Farbstoff (III.):



Die Bezeichnung dieser Farbstoffe lehnte sich an die von Jacobson und Friedländer¹⁾ eingeführte Nomenklatur indigoider Farbstoffe an.

Experimenteller Teil.

2-Thionaphthen-3-pentanon-indigo (Formel II).

Der Farbstoff wurde erhalten, indem äquimolekulare Mengen von Thionaphthenchinonanilid (2.39 g) und Acetylacetone (1 g) in wenig Essigsäureanhydrid (ca. 10 g) einige Zeit am Rückflußkühler erhitzt wurden. Alsdann war die Farbe von Gelbrot ins Dunkelbraune umgeschlagen und beim Abkühlen erstarrte die ganze Flüssigkeit zu einem Krystallbrei. Ausbeute 1½ g, also gegen 61% der Theorie.

Der mit wenig kaltem Holzgeist gewaschene Farbstoff wird aus Ligroin (event. Methylalkohol) umkrystallisiert, er bildet rotstichig gelbe, lange, seidenglänzende, verfilzte Nadeln vom Schmp. 142—143°.

Löst sich in konzentrierter und rauchender Schwefelsäure in der Kälte mit blauvioletter Farbe, aus welchen Lösungen der Farbstoff beim Verdünnen mit Wasser flockig ausfällt. In heißer rauchender Schwefelsäure löst er sich mit schmutziggrüner Farbe zu einer in Wasser leicht löslichen Sulfousäure.

In der Kälte ist der Farbstoff in Soda und verdünnter Ätznatron-Lösung wenig löslich, geht aber auf Zusatz von Hydrosulfit und bei gelindem Erwärmen unter Bildung der hellgelben Leukoverbindung in Lösung; diese Küpe vergrünt dann unter Bildung einer fraise-farbigen Blume.

Er ist ziemlich leicht löslich in den verschiedenen organischen Lösungsmitteln, schwerer in Ligroin und Holzgeist.

0.03413 g Sbst. (Mikroanalyse): 0.079 g CO₂, 0.012 g H₂O. — 0.3222 g Farbstoff: 0.3100 g BaSO₄.

In 100 Teilen:

C₁₈H₁₀O₃S. Ber. C 63.37, H 4.10, S 13.03.
Gef. • 63.14, • 3.94, • 13.21.

2-Indol-3-pentanon-indigo (Formel I).

Die Synthese dieses Farbstoffs erfolgte gleichfalls durch längeres Kochen äquimolekularer Mengen der Komponenten (4.44 g α -Isatin-

¹⁾ P. Friedländer, B. 41, 234 [1908].

anilid und 2 g Acetylaceton) in wenig Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler. Aus der erkalteten Lösung krystallisiert der Farbstoff aus und kann nach dem Waschen mit Holzgeist aus Amylalkohol oder Amylacetat umkrystallisiert werden. Ausbeute an Erstprodukt ca. 2.80 g, also gegen 62 % der Theorie. Bildet prächtige, zinnoberrote Nadeln, die erst gegen 200° unter Zersetzung schmelzen. Sublimiert gleichfalls unter teilweiser Zersetzung unter Bildung eines gelbroten Dampfes. Schwerer löslich in den niedriger siedenden Alkoholen (Methyl-, Äthylalkohol), sowie in Ligroin. Löst sich in konzentrierter rauchender Schwefelsäure mit tief weinroter Farbe. Beim Erwärmen dieser Lösungen erfolgt Farbenumschlag ins Schmutzigrüne. Wenig löslich in kalten verdünnten Alkalien und in Sodalösung, wird der Farbstoff beim Erwärmen namentlich von etwas konzentrierteren alkalischen Lösungen zersetzt, wahrscheinlich unter Aufspaltung des Moleküls. Der Farbstoff ist leicht verküpfbar, gibt eine orangegelbe Hydrosulfitküpe, welche auf der Faser zu Violett vergrünt. Beim Spülen der Baumwollfärbung wird der Farbstoff fast vollständig wieder heruntergezogen. Auch auf Wolle erhält man nur sehr schwache bräunliche Färbungen.

0.08321 g Sbst. (Mikroanalyse): 0.0826 ; CO₂, 0.0141 g H₂O. — 0.8198 g Sbst.: 43.5 com N (20°, 762 mm).

In 100 Teilen:

C₁₃H₁₁O₃N. Ber. C 68.08, H 4.85, N 6.13.
Gef. » 67.83, » 4.67, » 6.04.

Die konstitutive Eigenart dieser beiden Farbstoffe hinsichtlich ihres rein aliphatischen Anteiles veranlaßte uns, das spektroskopische Verhalten derselben untersuchen zu lassen.

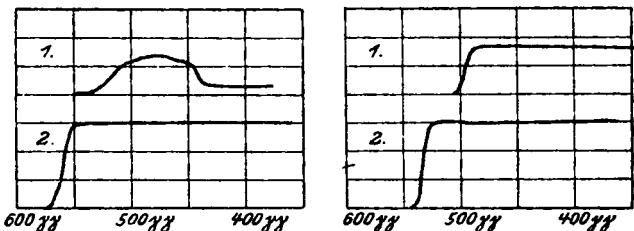
Hr. Prof. Dr. Haschek hatte die Freundlichkeit, die Untersuchung vorzunehmen, wofür wir ihm zu besonderem Danke verpflichtet sind. Hr. Prof. Haschek teilte uns Folgendes mit:

»Eine starke verdünnte Lösung des 2-Indol-3-pentanon-indigos ergab Beginn der Absorption bei 541.9 μμ mit einem Maximum bei 478 μμ und schwächerer Absorption bis etwa 442 μμ. Bei einer stärkeren Konzentration rückt der Beginn der Absorption weiter gegen das rote Ende des Spektrums, das Gebiet der stärksten Schwächung des Lichtes breitet sich dabei gegen das Blau bedeutend aus, wobei sich die Farbe der Lösung immer mehr von Gelb gegen Rot verändert. Eine 0.2-prozentige Lösung in Chloroform ist bereits tiefrot, die Absorption setzt schon bei 588 μμ ein und ist von 571.5 μμ an vollständig.

Eine stark verdünnte Lösung des 2-Thionaphthen-3-pentanon-indigos in Chloroform zeigt Beginn der Absorption bei 507 μμ, die bis 485 μμ ansteigt und von da an konstant gegen das Violett zu verläuft.

Eine 0.2-prozentige Lösung ergibt Beginn der Absorption von 540 μμ an, von 528 μμ an wird alles Licht absorbiert.

Ein Maximum der Absorption ist im sichtbaren Teil des Spektrum bei einer verdünnten Lösung nicht zu konstatieren.«



2-Indol-3-pentanon-indigo:

1. starkverdünnte Lösung
2. 0.2-proz. Lösung.

2-Thionaphthen-3-pentanon-indigo:

1. starkverdünnte Lösung
2. 0.2-proz. Lösung.

2-Indol-3-benzoylpropan-indigo (Formel III).

Wieder wurden äquimolekulare Mengen beider Komponenten, nämlich 4.44 g α -Isatinanilid und 3.24 g Benzoylaceton in ca. 15 g Essigsäureanhydrid längere Zeit (ca. 3 Stunden) im Ölbad am Rückflußkühler erhitzt. Nach mehrtätigigem Stehen fiel eine granatrote Krystallmasse aus, die nach dem Waschen mit Holzgeist aus Äthylalkohol umkristallisiert wurde. Feurig rote Nadeln vom Schmp. 180–181°. Der Farbstoff löst sich in konzentrierter und rauchender Schwefelsäure mit schmutzigvioletter Farbe, die schon in der Kälte, jedenfalls infolge eintretender Sulfurierung, ins Blaugrüne übergeht. Diese Sulfosäure fällt beim Verdünnen mit Wasser als braunes Pulver aus. Beim Erwärmen der schwefelsauren Lösungen erfolgt Farbenumschlag ins Violette.

Der Farbstoff ist wenig löslich in Alkali, geht aber auf Zusatz von Hydrosulfit bei gelinder Wärme allmählich unter Bildung einer gelbbraunen Kuppe in Lösung, welche leicht mit himbeerfarbiger Blume vergrünt.

0.03814 g Sbst. (Mikroanalyse): 0.1042 g CO₂, 0.0156 g H₂O.

In 100 Teilen:

C₁₈H₁₂O₃N. Ber. C 74.18, H 4.51.

Gef. » 74.51, » 4.58.

Wir sind mit der Fortführung der Synthese dieser Farbstoffe weiter beschäftigt und bitten, uns dieses Gebiet noch einige Zeit zu überlassen.