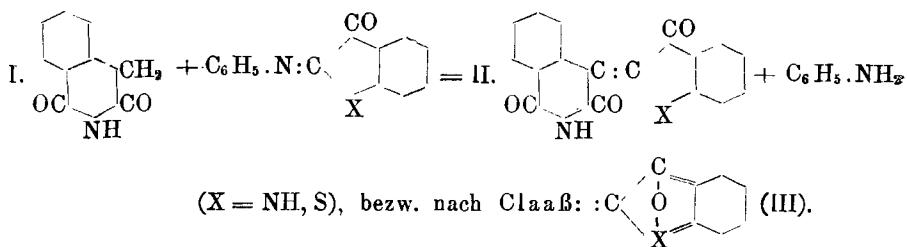


65. W. Herzog: Über Farbstoffderivate  
des 1,3-Dioxy-isochinolins (*o*-Homophthalimid).

(Eingegangen am 7. Februar 1920.)

Von indigoiden Farbstoff-Abkömmlingen aus der Reihe der Dioxy-isochinoline sind bisher nur die der 1,4-Verbindung (4-Oxy-isocarbostyryl) beschrieben worden. So war das 1,4-Dioxy-isochinolin<sup>1)</sup> seinerzeit von Gabriel durch Oxydation in salzsaurer Lösung mit Wasserstoffsuperoxyd in den *Carbindigo*<sup>2)</sup> (später als 1,1'-Dioxy-[bis-Isochinolin-3,3'-Indigo] bezeichnet) und durch Kupplung mit Isatin in das *Carbindirubin*<sup>2)</sup> (nach der neueren Nomenklatur 1-Oxy-3-isochinolin-3'-Indol-Indigo genannt) übergeführt worden. Diese Gruppe von Indigoiden wurde schließlich durch Friedländer und Felix<sup>3)</sup> ergänzt, welche durch Kondensation des 1,4-Dioxy-isochinolins mit  $\alpha$ -Isatin-anilid den 1-Oxy-3-isochinolin-2'-Indol-Indigo darstellten.

Dagegen erwies sich beim Studium der einschlägigen Literatur, daß das isomere 1,3-Dioxy-isochinolin (*o*-Homo-phthalimid, I.) bisher zur Synthesierung solcher Farbstoffe noch nicht herangezogen worden war, trotzdem Gabriel<sup>4)</sup> die besondere Reaktivität der Methylgruppen in Nachbarschaft des Carbonyls durch Synthese diverser Alkyl-Substitutions- und Aldehyd-Kondensationsprodukte des *o*-Homophthalimids längst erwiesen hatte. Es war daher mit einiger Sicherheit anzunehmen, daß das 1,3-Dioxy-isochinolin mit den Aniliden cyclischer *o*-Diketone unter Abspaltung von Anilin und Bildung indigoider Farbstoffe reagieren würde:



Tatsächlich konnten auf diesem Wege synthetisiert werden der 1-Oxy-4-isochinolin-2'-Indol-Indigo (Typus II bzw. III, X = NH) aus 1,3-Dioxy-isochinolin und  $\alpha$ -Isatin-anilid, der isomere

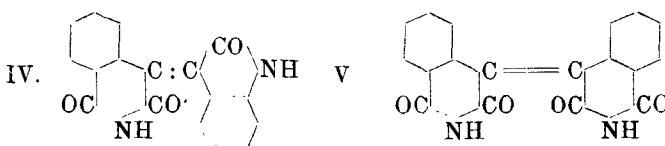
<sup>1)</sup> Gabriel und Colman, B. 33, 980, 995, 2632 [1900]; 35, 2421 [1902].

<sup>2)</sup> Gabriel und Colman, B. 35, 2426 [1902].

<sup>3)</sup> M. 1909, 742.

<sup>4)</sup> S. Gabriel, B. 20, 1198—1204 [1887].

1-Oxy-4-isochinolin-3'-Indol-Indigo (IV) aus *o*-Homo-phthal-



imid und  $\beta$ -Isatin-anilid (3-Phenylamino-2-keto-*ps*-indol<sup>1</sup>) und schließlich der 1-Oxy-4-isochinolin-2'-Thionaphthen-Indigo (Typus II bzw. III, X = S) aus 1,3-Dioxy-isochinolin und Thionaphthen-chinon-anilid<sup>2</sup>.

Dagegen gelang die Oxydation des 1,3-Dioxy-isochinolins zu einem dem Carbindigo isomeren Farbstoffe, dem 1,1'-Dioxy-(bis-Isochinolin-4,4'-Indigo) (V) leider auf keinem der eingeschlagenen Wege.

Das *o*-Homo-phthalimid (1,3-Dioxy isochinolin)<sup>3</sup>) wurde ausgehend vom Phthalimid, über das Phthalid<sup>4</sup>), die Benzylecyanid-*o*-carbonsäure<sup>5</sup>) und die *o*-Homo-phthalsäure<sup>6</sup>) dargestellt.

### Versuche.

1-Oxy-4-isochinolin-2'-Indol-Indigo (Typus II bzw. III, X = NH).

Äquimolekulare Mengen beider Komponenten (1.6 g *o*-Homo-phthalimid und 2.22 g  $\alpha$ -Isatin-anilid) in ca. 20 g Acetanhydrid wurden unter Rückfluß erhitzt. Bald nach erfolgter Lösung schlägt die Farbe über braunstichig-weinrot nach violett um, und nach wenigen Minuten erstarrt die Flüssigkeit breiig. Nach dem Erkalten wird der ausgeschiedene Farbstoff wiederholt mit heißem Alkohol gewaschen und zweimal aus Essigsäure-anhydrid umgelöst. Leider gelang es nicht, die Verbindung krystallisiert zu erhalten. Rotviolettes, amorphes Pulver, das gegen 270° schmilzt und dessen Dämpfe sublimieren. Der Farbstoff löst sich in konz. Schwefelsäure mit tiefgrüner Farbe, aus welcher Lösung derselbe wieder durch Wasser in violetten Flocken gefällt wird. Die Farbe der schwefelsauren Lösung geht beim Erwärmen unter Sulfurierung nach olivgrün. Rauchende Schwefelsäure löst mit grünstichig-blauer Farbe unter Bildung einer Sulfonsäure; beim Erhitzen der anhydrid-haltigen Lösung schlägt die Farbe nach rotbraun um. Verdünnte, kalte Sodalösung ist ohne Einwirkung; in der Wärme hingegen erfolgt Zersetzung. Der Farbstoff wird schon von kalter, verdünnter Alkalilauge unter völliger Zersetzung mit gelber

<sup>1)</sup> Engelhardt, J. 1855, 541; B. 43, 1376—1386 [1910].

<sup>2)</sup> P. Friedler, B. 41, 233 [1908]. <sup>3)</sup> Gabriel, B. 16, 1654 [1886].

<sup>4)</sup> Reißert, B. 46, 1489 [1913]. <sup>5)</sup> W. Wislicenus, A. 233, 102 [1886].

<sup>6)</sup> Wislicenus, A. 233, 106 [1886].

Farbe gelöst. Gelingt es so nicht, in alkalischer Lösung mit Hydro-sulfid den Farbstoff zu verküpen, so geht dieser dagegen in der tief-violetten Eisessiglösung beim Erwärmen mit Zinkstaub rasch als farblose Leukoverbindung in Lösung, aus welcher das Indigoïd leicht mit violetter Blume vergrünzt. Wolle wird in schönen dunkelvioletten Nuancen, Baumwolle hingegen nur wenig angefärbt. Wenig löslich in den niedriger, leichter in den höher siedenden organischen Solvenzien.

0.2753 g Sbst.: 0.7080 g CO<sub>2</sub>, 0.0887 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (290.12). Ber. C 70.32, H 3.48.

Gef. » 70.13, » 3.61.

#### 1-Oxy-4-isochinolin-3'-Indol-Indigo (IV).

Die Synthese dieses Farbstoffes gelang nicht aus Isatin und *o*-Homo-phthalimid. Dagegen reagierte dieses (1.6 g) leicht mit β-Isatin-anilid (2.22 g) in wenig Essigsäure-anhydrid (15 g) beim Erhitzen unter Rückfluß. Schon nach wenigen Minuten schlägt die Farbe der Lösung von gelb nach rotbraun um, und es erfolgt Stoßen unter Kry-stallausscheidung. Der Farbstoff wird nach dem Erkalten mit Alkohol gewaschen und aus wenig Nitro-benzol umkristallisiert. Braune Nadelchen vom Schmelzpunkt gegen 300°; die Dämpfe sublimieren. Die braunstichig-rot gefärbte, konzentriert-schwefelsaure Lösung, aus welcher der Farbstoff beim Verdünnen mit Wasser in bräunlichen Flocken wieder gefällt wird, verändert ihre Nuance beim Erwärmen nach gelbrot. Anhydrid-haltige Schwefelsäure löst schon in der Kälte mit kirschroter Farbe zu einer Sulfonsäure, deren Farbe beim Erhitzen nach gelbstichig-rot geht. Die Verbindung wird nur wenig von kalter, erheblich dagegen von heißer Sodalösung (allerdings unter Zersetzung) gelöst. Kalte, verdünnte Natronlauge löst zunächst ohne Veränderung (Wiederfällung durch verdünnte Säure). Aber bei längerem Stehen, schneller beim Erwärmen der alkalischen Lösung erfolgt völlige Zersetzung. Wohl geht in der frisch bereiteten alkalischen Lösung die Verbindung auf Zusatz von Hydrosulfit mit hellgelber Farbe in Lösung, doch scheint dieser der Charakter einer Küpe ebenso wenig zuzukommen, wie der durch Zinkstaub entfärbten Eisessiglösung, da ein Vergrünen nicht wahrgenommen werden konnte. Dieser gänzliche Mangel an Farbcharakter erscheint übrigens leicht verständlich, da wegen Indirubin-Stellung im Indol-Komplex eine chinoide Konstellation nach Claaß ausgeschlossen erscheint. Sehr wenig löslich in den niedriger, leichter in den höher siedenden organischen Lösungsmitteln.

0.3497 g Sbst.: 0.9003 g CO<sub>2</sub>, 0.1120 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>17</sub>H<sub>10</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub> (290.12). Ber. C 70.32, H 3.48.

Gef. » 70.21, » 3.59.

1-Oxy-4-isochinolin-2'-Thionaphthen-Indigo  
(Typus II bzw. III, X = S).

Es wurden wieder in analoger Weise äquimolare Mengen der Komponenten (1.6 g *o*-Homo-phthalimid und 2.4 g Thionaphthenchinon-anilid) in ca. 15 g Acetanhydrid unter Rückfluß erhitzt. Die vorerst orangerot gefärbte Lösung verändert ihre Nüance bald nach kirschrot und nach wenigen Minuten schon erstarrt der Kolbeninhalt zu einem Krystallbrei. Das Rohprodukt wird nach dem Erkalten mit Alkohol ausgekocht und dann aus siedendem Xylol umkrystallisiert. Gelbstichig-rote Nadeln, die gegen 250° unter Zersetzung schmelzen und deren Dämpfe sublimieren. Die Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure mit moosgrüner Farbe, welche beim Erwärmen unter Sulfurierung nach gelbbraun geht. Wasser fällt aus der kalten, schwefelsauren Lösung den Farbstoff wieder in fraisefarbigen Flocken. Rauchende Schwefelsäure löst in der Kälte ohne Veränderung mit dunkelolivgrüner Farbe. Beim Erwärmen erfolgt unter Sulfurierung Farbenänderung nach dunkelbraun. Kalte, verdünnte Sodalösung und ebensolche Alkalilauge sind ohne Einwirkung. Kochende Lauge löst mit rötlichgelber Farbe unter Zersetzung. Mit Alkali und Hydro-sulfit gibt der Farbstoff bei 40—50° eine orangegelbe Küpe, aus welcher er mit roter Blume vergrünzt. Ebenso kann die Verbindung in der himbeerfarbigen Eisessiglösung durch Zinkstaub leicht reduziert werden. Die Beziehung zur Faser ist nicht erheblich. Wolle wird in fraisefarbigen, Baumwolle in schwach rosa Nüancen angefärbt. Die Färbungen sind von geringer Echtheit. Auch hier steigt die Löslichkeit des Farbstoffes stark mit dem Siedepunkt des Lösungsmittels.

0.8586 g Sbst.: 0.8713 g CO<sub>2</sub>, 0.0988 g H<sub>2</sub>O. — 0.5107 g Sbst.: 0.3975 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>17</sub>H<sub>9</sub>O<sub>3</sub>NS (307.16). Ber. C 66.42, H 2.96, S 10.44.  
Gef. » 66.27, » 3.09, » 10.69.

Bei Ausführung der präparativen Arbeiten wurde ich von Hrn. Ludwig Cserny unterstützt. Die Arbeiten werden weitergeführt.

Wien, Februar 1920. Wissenschaftliches Laboratorium der Kunstharzfabrik D. Fritz Pollak G. m. b. H.