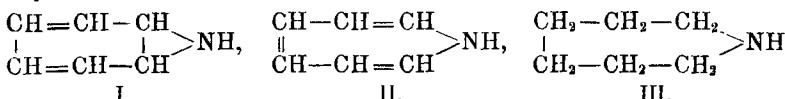


186. Friedrich Schmidt: Über Hexamethylen-imin und  
sein Verhalten bei der Oxydation.

[Mitteilung aus d. Chem. Institut d. Universität Heidelberg.]

(Eingegangen am 28. März 1922.)

Um dem in der vorangehenden Abhandlung von mir beschriebenen Pseudo-anilin (I.), welches durch Einwirkung von Sulfurylazid auf Benzol entstanden war, das isomere Hexamethin-imin (II.) gegenüberstellen zu können, sollte versucht werden, Hexamethylen-imin (III.) zu letzterem zu oxydieren.



J. v. Braun<sup>1)</sup> hat Salze und Abkömmlinge des Hexamethylen-imins durch Ringschluß des  $\zeta$ -Chlor-hexylamins dargestellt, allein die Ausbeuten dieser schwierigen Versuche waren so gering, daß zuerst eine geeignetere Darstellung für das Hexamethylen-imin gefunden werden mußte. Dies gelang durch Übertragung der von A. Ladenburg<sup>2)</sup> für die Synthese des Piperidins aus Pentamethylendiamin verwendeten Methode auf Hexamethylendiamin als Ausgangsmaterial. Durch Erhitzen des Hexamethylendiamin-Chlorhydrats ging dieses unter Abspaltung von NH<sub>4</sub>Cl in verhältnismäßig recht günstiger Ausbeute in Hexamethylen-imin über, welches zunächst selbst einer eingehenderen Untersuchung unterzogen werden konnte, als dies bisher wegen zu geringer Substanzmengen möglich gewesen war.

Die Darstellung des erforderlichen Hexamethylendiamins erfolgte im wesentlichen nach der von Th. Curtius und H. Clemm<sup>3)</sup> gegebenen Vorschrift, zu welcher der experimentelle Teil dieser Abhandlung noch einige Zusätze bringt.

Überraschend war der leichte Zusammenschluß der offenen Kette zu einem 7-gliedrigen Ring, zumal sich der Ringschluß von  $\alpha$ -Aminosäuren zu 7-gliedrigen Lactamen sehr wenig glatt vollzieht<sup>4)</sup>. Ferner entstehen beim Erhitzen der Chlorhydrate des Oktamethylendiamins und Dekamethylendiamins nicht die erwarteten 9- bzw. 11-gliedrigen Ringe, sondern Butyl- bzw. Hexyl-pyrrolidine<sup>5)</sup>. S. Gabriel<sup>6)</sup> hat

<sup>1)</sup> B. 38, 3091 [1905]; 43, 2853 [1910]; 46, 1788 [1913].

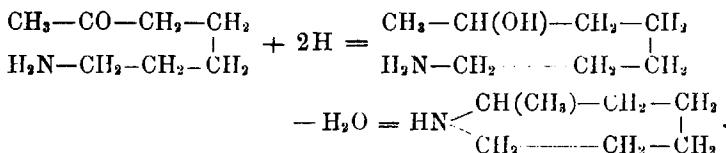
<sup>2)</sup> B. 18, 3101 [1885].

<sup>3)</sup> J. pr. [2] 62, 189 [1900]. Die dort S. 211 angeführten Versuche, »um durch Erhitzen von salzaurem Diamino-hexan zu einem Hexamethylen-imin zu gelangen«, sind nicht weitergeführt worden.

<sup>4)</sup> A. 312, 187.      <sup>5)</sup> B. 39, 2193, 4110 [1906]; C. 1906, II 527.

<sup>6)</sup> B. 42, 1249 [1909].

jedoch einen ähnlich leicht verlaufenden Übergang einer offenen Kette in einen Hexamethylen-imin-Abkömmling bei der Reduktion des  $\varepsilon$ -Aminoamyl-methyl-ketons aufgefunden, wobei ein 2-Methyl-hexamethylenimin entstand:



Nach 2-maligem Fraktionieren ging das von mir dargestellte Hexamethylen-imin vollständig zwischen 126° und 127° über und lieferte dann, ganz rein, auch ein krystallinisches Pikrat vom Schmp. 85°, welches früher nur ölig erhalten worden war.

Das in Alkohol und Wasser schwer lösliche Platinsalz charakterisiert v. Braun als »lange Nadeln vom Schmp. 148°«, die Analysen stimmen nur bei Annahme eines Moleküls Krystallwasser auf die Theorie. Ich habe immer dünne, kaum doppelbrechende Plättchen vom Schmp. 191° erhalten, deren Analysen die Zusammensetzung des Hexamethylen-imin-Platinchlorids ohne Krystallwasser ergaben. Bei sonstiger Übereinstimmung der Eigenschaften waren diese Abweichungen meiner Beobachtungen bezüglich des Platinsalzes von den früheren Angaben auffallend; ich habe die Base deshalb ebenso wie v. Braun der vollständigen Methylierung unterworfen und dann wieder in das Platinsalz übergeführt. Eigenschaften der methylierten Base, wie auch ihres Platinsalzes stimmten nun mit den Angaben der Literatur völlig überein; ich nehme deshalb an, daß das Bestehen eines wasserhaltigen, in Nadeln krystallisierenden und niedriger schmelzenden Hexamethylen-imin-Platinsalzes an bestimmte Verunreinigungen geknüpft ist. Die mir vorliegende Base, von welcher bei der günstigen Ausbeute wesentlich größere Mengen zur Verfügung standen, war nach mehrmaligem Fraktionieren zweifellos reiner.

Nachdem die Identität mit dem Hexamethylen-imin v. Brauns erwiesen war, erübrigte es sich, für diese Verbindung den Konstitutionsbeweis nochmals zu führen, den der genannte Forscher bereits durch Spaltung der Benzoylverbindung der Base mit  $\text{PCl}_5$  durchgeführt hat<sup>1)</sup>. Der Beweis erbringt die Tatsache, daß im Hexamethylen-imin ein analog dem Piperidin aufgebautes 7-gliedriges Ring-system vorliegt, und daß keine Ringverengerung durch Abdrängen irgendwelcher Gruppen in eine Seitenkette eingetreten ist.

Die Oxydation des Hexamethylen-imins bereitete viele Schwierigkeiten; nach zahlreichen vergeblichen Versuchen führte schließlich Erhitzen mit Silberacetat im Einschlußrohr zu einem faßbaren Produkt; die Methode ist von Tafel<sup>2)</sup> für die Oxydation ähnlicher hydrierter Basen angegeben.

<sup>1)</sup> B. 43, 2854 [1910].

<sup>2)</sup> B. 25, 1621 [1892].

Auch nach diesem Verfahren war die Ausbeute nur sehr gering, da das Hexamethylen-imin offenbar leicht weiter oxydiert wird, während sich dafür der größere Teil der Oxydation entzieht. Die angewandte berechnete Menge Silberacetat war stets völlig verbraucht.

Nach Abscheidung des unveränderten Hexamethylen-imins wurde die oxydierte Base als Pikrat gewonnen; sie zeigte Pyridin-Geruch und die erwartete Zusammensetzung  $C_6H_7N$ . Mit dem in der vorhergehenden Abhandlung von F. Schmidt beschriebenen Pseudo-anilin war sie nicht identisch.

Die Ähnlichkeit des Siedepunktes (124—125°) und der Schmelzpunkte ihres Pikrats und Platinsalzes mit den in der Literatur für  $\alpha$ -Picolin angegebenen Konstanten ließ die Vermutung aufkommen, daß bei der Oxydation des Hexamethylen-imins eine ähnliche Ringverengerung stattgefunden habe, wie sie Wallach<sup>1)</sup> bei der Reduktion des  $\varepsilon$ -Amino-caprolactams beobachtete. Der Vergleich mit  $\alpha$ -Picolin und dessen Salzen bestätigte diese Vermutung; bei der Oxydation des Hexamethylen-imins bleibt demnach der 7-Ring nicht erhalten, sie führt nicht zu dem gewünschten Hexamethin-imin (II.), sondern liefert  $\alpha$ -Picolin.

### Beschreibung der Versuche.

Als Ausgangsmaterial für die Gewinnung des erforderlichen Hexamethylendiamins diente die Korksäure<sup>2)</sup>. Wegen des hohen Preises der Säure empfiehlt es sich, bei der Überführung in den Ester die Vorschrift von Ganter d' Hell<sup>1)</sup> dahingabzuändern, daß man einen größeren Überschuß von Alkohol, also auf 3 Tl. Säure etwa 10 Tl., verwendet. Man erhält dann eine nahezu theoretische Ausbeute an Korksäure-ester.

Die Darstellung des Hexamethylendiamins aus dem Korksäure-ester erfolgte nach den Vorschriften von Th. Curtius und H. Clemm<sup>4)</sup>, die hier kurz ergänzt werden sollen:

1. Die Überführung des Esters in das Hydrazid kann in einer einzigen Operation erfolgen, wenn man unter Zusatz von etwas Alkohol mit überschüssigem Hydrazinhydrat (etwa 4 Mol.) am Rückflußküller kocht. Zur Verarbeitung auf Korksäure-diazid ist nur ganz reines, umkristallisiertes Hydrazid vom Schmp. 185—186° zu verwenden.

2. Das Korksäure-azid (Schmp. 25°!) muß mit kaltem Wasser gut ausgewaschen und dann auf einem kalten Tonteller abgepreßt werden. Dann wird es, in dünner Schicht ausgebreitet, in einem frisch beschickten Exsiccator bei gutem Vakuum getrocknet. Das umständliche Umkristallisieren des Azids

<sup>1)</sup> A. 843, 45.

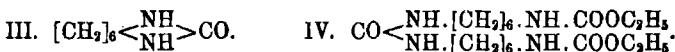
<sup>2)</sup> Von C. A. F. Kahlbaum bezogen und mir von der Heidelberger Akademie der Wissenschaften in dankenswerter Weise zur Verfügung gestellt.

<sup>3)</sup> B. 13, 1170 [1881].

<sup>4)</sup> J. pr. [2] 62, 189 [1900].

aus Äther kann bei der Verarbeitung auf Hexamethylen-diäthylurethan unterbleiben.

3. Das vollkommen trockne Azid wird nun in ganz absoluten Alkohol eingetragen (Kolben mit Rückflußkübler) und langsam bis zur beginnenden Stickstoff-Entwicklung erwärmt. Da die Reaktion bei Verarbeitung größerer Mengen leicht stürmisch werden kann, ist Kühlung vorzusehen. Bei Verwendung von nicht völlig trockenem Azid bilden sich nebenher immer etwas Hexamethylen-harnstoff (III.) und *symm.* Dihexamethylen-bis-äthyldiurethan-harnstoff (IV.), gelatinöse Produkte, die das Filtrieren beim Umkrystallisieren des Urethans sehr erschweren.



4. Ebenso gut, wie über das Hexamethylen-diäthylurethan kann der Weg zum Hexamethylendiamin auch über das bisher noch nicht bekannte

**Hexamethylen-diisocyanat**,  $\text{CO:N.}[\text{CH}_2]_6.\text{N:CO}$ , genommen werden: 10 g Korksäure-azid werden in trocknem Äther 8 Stdn. am Rückflußkübler gekocht, der Äther abdestilliert und der ölige Rückstand fraktioniert. Bei  $255^\circ$  geht das Isocyanat als wasserhelles Öl von erstickendem Geruch über. Ausbeute 5 g = 66 % der Theorie.

3.33 mg Sbst.: 0.481 ccm N ( $24^\circ$ , korrig., 754 mm).

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2$ . Ber. N 16.6. Gef. N 16.5.

Kaltes Wasser wirkt auf das Isocyanat nicht merklich ein; beim Kochen mit Wasser scheidet sich jedoch bald Hexamethylen-harnstoff (III.) ab, während  $\text{CO}_2$  entweicht. Ein Teil des Isocyanats ist aber auch dann noch unzersetzt mit Wasserdampf flüchtig. Beim Erwärmen mit Alkohol bildet sich nicht übermäßig rasch das Urethan. Mit starker Salzsäure gekocht, spaltet Hexamethylen-diisocyanat lebhaft  $\text{CO}_2$  ab; es entsteht rasch und glatt Hexamethylendiamin, ohne daß nebenher Harnstoff-Bildung eintrate.

5. Salzaures Hexamethylendiamin wurde gewöhnlich aus dem Urethan durch Kochen mit starker Salzsäure dargestellt, der eben beschriebene Weg über das Isocyanat ist jedoch nicht minder geeignet. Setzt man das Kochen des gebildeten Hexamethylendiamins mit Salzsäure längere Zeit fort, so bildet sich dabei schon unter Ringschluß etwas Hexamethylen-imin, dessen Chlorhydrat, dem Chlorhydrat des Diamins beigemischt, dieses hygroskopisch erscheinen läßt.

#### Hexamethylen-imin.

Reines, trocknes Hexamethylendiamin-Chlorhydrat wird in Portionen von 5—10 g in einem größeren Kolben über freier Flamme unter ständigem Umschwenken kurze Zeit so stark erhitzt, daß sich Sal-

miak abspaltet, der sich an den oberen, kälteren Teilen des Kolbens absetzt. Die zähe Schmelze bläht sich dabei heftig auf, und man hat darauf zu achten, daß sie sich nicht vollständig von dem heißen Boden des Kolbens abhebt und dadurch teilweise der Erhitzung entzieht. Wenn sich nach ca. 5 Min. an einzelnen Stellen beginnende Verkohlung bemerkbar macht, wird das Erhitzen eingestellt, der erkaltete Kolbeninhalt in Wasser gelöst, NaOH zugegeben und das Hexamethylen-imin mit Wasserdampf übergetrieben. Da das unveränderte Hexamethylendiamin mit Wasserdampf nicht flüchtig ist, bleibt es im Kolben zurück und kann am vorteilhaftesten als leicht spaltbare Benzoylverbindung wiedergewonnen werden.

Aus dem wäßrigen Destillat wird das Hexamethylen-imin ausgeäthert, nach 2-maliger Rektifikation geht es zwischen 126° und 127° vollständig über. Die Ausbeute beträgt ca. 50 % der Theorie.

Hexamethylen-imin ist eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit von heftigem, piperidin-ähnlichem Geruch. Sie raucht an der Luft und hat stark basische Eigenschaften.

Mit Wasser ist die Base nicht in allen Verhältnissen mischbar; eine bei 15° gesättigte Lösung zeigt beim Erwärmen Entmischung, wie das auch für Piperidin und Piperidin-Abkömmlinge charakteristisch ist; spez. Gew. bei 15° = 0.829.

Dampfdichte-Bestimmung im Barometerrohr nach A. W. Hofmann: Sbst. 0.0371 g, v = 54.2 ccm, T = 100°, b = 746 mm. H (reduz.) 583 mm, h (reduz. Druck der vergasten Flüssigkeit) = 163 mm.

$$D = \frac{0.0371 \times 760 \times 373}{0.001293 \times 273 \times 54.2 \times 163} = 3.372.$$

Mol.-Gew. Ber. 99. Gef. 97.4.

Beim Zusammengießen der ätherischen Lösung der Base mit kalt gesättigter ätherischer Pikrinsäure fällt das Pikrat zunächst ölig aus, erstarrt jedoch nach kurzer Zeit zu derben, hellgelben Krystallen vom Schmp. 85°, die in Alkohol sehr leicht löslich sind.

2.622 mg Sbst.: 0.394 ccm N (22°, korrig., 750 mm).

$C_{12}H_{16}N_4O_7$ . Ber. N 17.07. Gef. N 17.16.

Das Chlorhydrat des Hexamethylen-imins ist sehr hygroskopisch, erstarrt jedoch in dünner Schicht auf einem Objektträger im Vakuum-Exsiccator zu radialstrahligen Prismenbüscheln und auch salmiak-ähnlichen Formen, ist aber doppelbrechend, mit schräger Auslöschung zur Längsachse.

Die Lösung des Chlorhydrats gibt mit Platinchlorid Fällung eines hellgelben Platinsalzes, das aus Wasser oder Alkohol, worin es in der Kälte sehr schwer löslich ist, umkristallisiert werden kann. Der Schmelzpunkt beträgt dann 191° (Sintern von 185° ab unter Schwarzfärbung, Schmelzen bei 191° scharf unter Aufschäumen) und ändert sich auch nach mehrmaligem Umkristallisieren nicht mehr.

3.243 mg Sbst.: 2.808 mg CO<sub>2</sub>, 1.365 mg H<sub>2</sub>O. — 3.924 mg Sbst.: 0.152 ccm N (19°, korr., 755 mm).

C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>N<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. Ber. C 23.72, H 4.60, N 4.6.  
Gef. ▶ 23.62, ▶ 4.71, ▶ 4.5.

Bei monatelangem Aufbewahren zersetzt sich das Salz teilweise unter Graufärbung, zeigt aber nach einmaligem Umkristallisieren wieder den alten Schmelzpunkt.

#### Vollständige Methylierung des Hexamethylen-imins.

Um die sekundäre Natur der Base zu beweisen und gleichzeitig die Zweifel an der Identität derselben mit dem Hexamethylen-imin aus ζ-Chlor-hexylamin, welche durch die anscheinende Verschiedenheit der Platin-salze auftauchten, zu beheben, wurde die erschöpfende Methylierung nach den Angaben von Brauns durchgeführt.

3 g der Base wurden mit überschüssigem Jodmethyl und Alkali in methylalkoholischer Lösung nach einem Stehen kurze Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, die Flüssigkeit eingedampft und konz. Kalilauge zugegeben. Es schied sich ein bald erstarrendes Öl ab; nach dem Umkristallisieren schmolz das Produkt scharf bei 214°.

Durch Schütteln mit Chlorsilber wurde das entsprechende Chlorid dargestellt, welches mit Platinchlorid ein rotgelbes, in kaltem und heißem Wasser schwer lösliches Platin-salz gibt, welches nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 248° unter Aufschäumen schmilzt.

5.4640 mg Sbst.: 0.187 ccm N (20°, korr., 755 mm). — 3.548 mg Sbst.: 0.128 ccm N (17°, korr., 755 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>Pt. Ber. N 4.21. Gef. N 3.96, 4.3.

#### Acetyl-hexamethylenimin.

Eine trockne, ätherische Lösung des Hexamethylen-imins reagiert außerordentlich lebhaft mit Acetylchlorid; daneben scheidet sich salzaures Hexamethylen-imin krystallinisch ab. Zur Herstellung der Acetylverbindung wurde die Base mit Essigsäure-anhydrid in ätherischer Lösung gekocht und der nach dem Abdampfen des Äthers hinterbleibende ölige Rückstand zur Entfernung überschüssigen Anhydrids mit Alkohol erhitzt und dann fraktioniert. Zwischen 239° und 241° geht das Acetyl-hexamethylenimin als farblose Flüssigkeit über, die von Wasser leicht gelöst wird und sich daraus beim Zugeben starker Kalilauge wieder ölig abscheidet. Gegen Alkali ist es demnach ziemlich beständig, erst bei längerem Kochen mit Alkalilaugen tritt Verseifung ein; von Säuren wird es erheblich rascher namentlich beim Kochen verseift.

#### Oxydation des Hexamethylen-imins.

Nachdem mehrere Versuche, das Hexamethylen-imin entsprechend dem von Königs bei der Oxydation von Piperidin zu Pyridin ange-

wendeten Verfahren, durch Erhitzen mit konz. Schwefelsäure zu oxydieren, nur zu vollständiger Verkohlung geführt hatten, wenn dabei auf höhere Temperatur erhitzt wurde, während bei niedrigeren Temperaturen die Substanz unverändert blieb, und nachdem auch eine Anzahl anderer Oxydationsmittel, z. B. Silberoxyd, nicht zu dem gewünschten Ziel geführt hatten, wurden nach dem Verfahren von Tafel<sup>1)</sup> jeweils 2 g der Base in der berechneten Menge 10-proz. Essigsäure gelöst und mit 20 g Silberacetat im Einschlußrohr 2 Stdn. auf 180° erhitzt.

Beim Öffnen der Rohre hatten diese mäßigen Druck, das Silberacetat war stets völlig zersetzt und das Silber als graues Pulver ausgeschieden, welches durch Absaugen und Nachwaschen mit wenig Wasser von der Flüssigkeit getrennt werden konnte. Wurde nun Alkali zugegeben und mit Wasserdampf destilliert bzw. die Lösung am absteigenden Kühler teilweise abgekocht, so waren in dem Destillat weder Ölropfchen, noch Pyridin-Geruch zu erkennen; es war vielmehr eine klare Lösung entstanden, die ähnlich wie die Acetylverbindung des Hexamethylen-imins roch. Wurde jedoch dieses Destillat nun kurze Zeit mit verd. Schwefelsäure gekocht, wobei sich verd. Essigsäure abdestillieren ließ, und dann wieder alkalisch gemacht, so trat kräftiger Pyridin-Geruch auf. Die neu entstandene oxydierte Base mußte also wohl ebenso wie das dabei noch vorhandene unveränderte Hexamethylen-imin durch das Silberacetat in eine Acetylverbindung übergeführt sein, die von Alkali nur langsam, rascher von Säuren verseift wird. Zu dem gleichen Ziele führte die Oxydation auch, wenn von vornherein Acetyl-hexamethylenimin in analoger Weise der Dehydrierung unterworfen wurde.

Die Basen wurden nun ausgeäthert, der Äther getrocknet und die Lösung mit kalt gesättigter, ätherischer Pikrinsäure-Lösung fraktioniert gefällt, d. h. die Pikrinsäure-Lösung wurde nach und nach zugesetzt, das Absitzen der ölichen Ausscheidung (Hexamethylen-imin-Pikrat) jeweils abgewartet und dann die Fällung in einem neuen Gefäß fortgesetzt. Auf diese Weise gelang es, das Hexamethylen-imin-Pikrat, welches zuerst ausfällt, herauszuschaffen und zuletzt die krystallinische Ausscheidung eines Pikrats zu erzielen, welches zu der oxydierten Base von der Zusammensetzung C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>N gehörte.

Die Ausbeute war jeweils nur sehr gering und vor allen Dingen schwankend; nachdem Vorversuche ein brauchbares Ergebnis geliefert hatten, versagte die Oxydation bald überhaupt. Der Grund hierfür wurde darin erkannt, daß zu den späteren Versuchen vollkommen reines, umkrystallisiertes Silberacetat verwendet wurde, während die ersten Versuche mit einem durch

---

<sup>1)</sup> B. 25, 1621 [1892].

Fällen von Silbernitrat mit Natriumacetat hergestellten und nur durch Auswaschen gereinigten Produkt unternommen worden waren. In diesem konnte nur Natriumnitrat als Verunreinigung vorhanden sein, und als nun dem reinen Silberacetat eine Spur Salpeter zugesetzt wurde, trat die Oxydation wieder regelmäig ein. Mehr Salpeter drückte jedoch die Ausbeute wieder herunter.

Das in kaltem Alkohol sehr schwer lösliche Pikrat wurde aus letzterem umkristallisiert und schied sich dabei in derben, prismatischen Krystallen aus, die bei 160° schmelzen.

4.504 mg Sbst.: 7.363 mg CO<sub>2</sub>, 1.252 mg H<sub>2</sub>O. — 4.72 mg Sbst.: 0.7096 ccm N (19°, korrig., 749 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>N<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. Ber. C 44.70, H 3.10, N 17.28.

Gef. • 44.62, • 3.11, • 17.28.

Aus dem reinen Pikrat wurde mit Alkali die Base freigemacht, mit Äther aufgenommen und destilliert. Sie ist eine wasserhelle Flüssigkeit von heftigem Pyridin-Geruch, räucht nicht an der Luft und siedet bei 121—122°.

Das Chlorhydrat ist sehr hygrokopisch; Zugeben von Platinchlorid zu der Lösung desselben erzeugt keine Fällung. Erst bei langsamem Ein-dunsten scheidet sich das Platinsalz in schönen, derben Krystallen aus, die bei 198° schmelzen.

Durch Vergleich mit reinem  $\alpha$ -Picolin und dessen Salzen ergab sich die Identität der beiden Basen:

$\alpha$ -Picolin	Base durch Oxydation von Hexamethylen-imin
Sdp. 128°	Sdp. 124—125°

Pikrat, Schmp. 164°	Pikrat, Schmp. 160°
---------------------	---------------------

Misch-Schmelzpunkt der Pikrate 162°.

Pt-Salz, Schmp. 195°	Pt-Salz, Schmp. 193°
----------------------	----------------------

Misch-Schmelzpunkt der Pt-Salze 196°.

Auch unter dem Polarisationsmikroskop zeigten die beiden Basen dieselben Erscheinungen.

### 187. P. Friedländer, Walter Herzog und G. v. Voß: Über indigoide Farbstoffe der Phenanthren- und Inden-Reihe.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule zu Darmstadt.]

(Eingegangen am 4. April 1922.)

In einer Reihe früherer Arbeiten wurde eine Anzahl von unsymmetrischen indigoiden Farbstoffen beschrieben, welche einerseits den Thionaphthen- oder Indol-Rest, andererseits den Komplex aromatischer Kohlenwasserstoffe des Benzols, Naphthalins, Anthracens und Acenaphthens (oder deren Substitutionsprodukte) enthalten und die als Indol(Thionaphthen)-benzol (Oxy-, Dioxy-benzol)-, -naphtha-