

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 CO₂, 1.252 mg H₂O. — 4.72 mg Sbst.: 0.7096 ccm N (19°, korrig., 749 mm).

C₁₃H₁₀N₄O₇. 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 α -Picolin und dessen Salzen ergab sich die Identität der beiden Basen:

α -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.

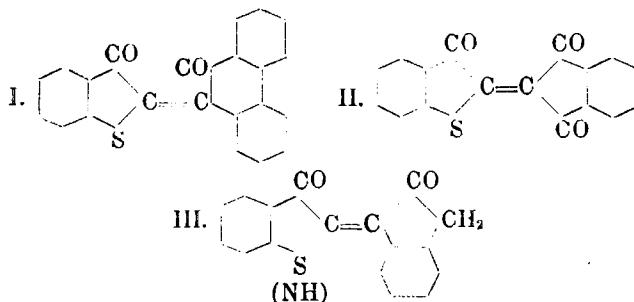
[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule zu Darmstadt.]

(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-

lin (Oxy-, Amino-naphthalin)-, -anthracen (anthrol)-, acenaphthen-indigo bezeichnet wurden. Verschiedene derselben finden praktische Verwendung als Küpenfarbstoffe wegen ihrer schönen Nuance und ihrer Beständigkeit.

Wir haben diese Gruppe vervollständigt durch Darstellung des Thionaphthen-phenanthren-indigos, sowie verschiedener Derivate des Indol- und Thionaphthen-indon-indigos. Für die Synthese derselben kamen die bereits bekannten Reaktionen zur Verwendung; 2-Thionaphthen-9'-phenanthren-indigo (I.) konnte analog der Bildung des Thionaphthen-acenaphthen-indigos, durch Kondensation von Phenanthrenchinon mit 3-Oxy-thionaphthen erhalten werden.



2-Thionaphthen-2'-indon-indigo (II.) entsteht aus 3-Oxy-thionaphthen-2-anilid und α,γ -Indandion, 2-Thionaphthen- resp. 2-Indol-1'-indon-indigo aus 3-Oxy-thionaphthen-2-anilid resp. α -Isatin-anilid beim Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid. Es wurde gefunden, daß sich letzteres hier wie in manchen anderen analogen Fällen durch Pyridin ersetzen läßt.

Die chemischen Eigenschaften der Farbstoffe sind die typischen dieser Gruppe: Küpenbildung und Aufspaltbarkeit durch Erhitzen mit starken Alkalien in zwei unsymmetrische Teile.

2-Thionaphthen-9'-phenanthren-indigo (I.)

Der Farbstoff scheidet sich schnell und in fast quantitativer Ausbeute in dunkelvioletten, fast schwarzen Krystallen aus, wenn man eine siedende Lösung von 3-Oxy-thionaphthen (3 g) und Phenanthrenchinon (4 g) in Eisessig (50 g) mit einigen Tropfen konz. Salzsäure versetzt. Man saugt heiß ab, wäscht mit Alkohol und Äther und krystallisiert aus heißem Nitro-benzol um, worin er sich reichlich mit tiefvioletter Farbe löst.

0.2040 g Sbst.: 0.5770 g CO₂, 0.0672 g H₂O. — 0.1798 g Sbst.: 0.1274 g BaSO₄.

C₂₂H₁₂O₂S. Ber. C 77.6, H 3.52, S 9.4.
Gef. > 77.2, > 3.68, > 9.7.

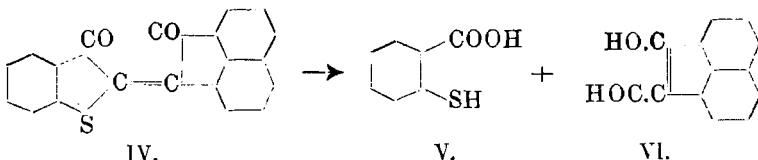
Fast unlöslich in niedriger siedenden Lösungsmitteln mit Ausnahme von Pyridin. H_2SO_4 löst unverändert mit violetter Farbe. Alkalische Reduktionsmittel geben eine gelbe Kuppe, aus der Textilfasern trübe-violett gefärbt werden. Die sehr oxydable, nicht kry stallisiert erhaltene Leukoverbindung gibt beim Erwärmen mit Essigsäure-anhydrid ein Diacetyl derivat, das aus Xylol in schwach grünlichen Krystallen erhalten wurde.

0.1682 g Sbst.: 0.4510 g CO₂, 0.0538 g H₂O.

$C_{26}H_{18}O_4S$. Ber. C 73.24, H 4.22.

Gef. « 73.12, » 4.51.

Der Farbstoff ist außerordentlich widerstandsfähig gegen Alkalien und wird davon erst bei Temperaturen verändert, bei welchen der vermutlich intermediär gebildete 9-Oxy-phenanthren-10-aldehyd weitere Zersetzung erleidet. Zum Vergleich wurde das Verhalten des ähnlich gebauten Thionaphthen-acenaphthen-indigos (Thio-indigo-Scharlach 2 G) (IV.) untersucht, der sehr viel leichter im Sinne nachstehender Formeln zu Thio-salicylsäure (V.) und (*enol*)-2-Acenaphthenon-1-aldehyd (VI.) aufgespalten wird. Man erhitzt am besten mit der 10-fachen Menge konz. alkoholischer Kalilauge



(im Ölbad) auf 90—100°, wobei der Farbstoff zunächst mit dunkelgrüner Farbe in Lösung geht, aus der sich allmählich an den Gefäßwänden orangefarbene Nadeln eines wasserlöslichen Kaliumsalzes abscheiden, die über Asbest abfiltriert und mit alkoholischer Kalilauge ausgewaschen werden. Säuren scheiden aus der wäßrigen Lösung den freien Aldehyd in fast farblosen Flocken aus, die bei 163° schmelzen, leicht in Alkohol und Essigsäure, schwer in Benzol, Ligroin und Äther, fast unlöslich in kaltem Wasser sind und aus sehr viel heißem Wasser in krystallinischen, schwach grünlich gelben Flocken erhalten werden können.

0.1500 g Sbst.: 0.4362 g CO₂, 0.0640 g H₂O.

$\text{C}_{13}\text{H}_8\text{O}_2$. Ber. C 79.6, H 4.0.

Gef. » 79.4, » 4.6.

Die ziemlich zersetzbare Verbindung wird schon von Soda gelöst. Eisenchlorid färbt die verd. alkoholische Lösung rot. Auf Zusatz von Phenylhydrazin zu der mit etwas Essigsäure angesäuerten Lösung in Alkohol scheiden sich schöne, gelbe Nadeln eines Phenyl-hydrazons ab, die, aus verd. Alkohol umkrystallisiert, bei 170° unter Zersetzung schmelzen.

0.1532 g Sbst.: 14.8 ccm N (17°, 747 mm).

$C_{19}H_{14}ON_2$. Ber. N 9.9. Gef. N 10.3.

Beim Schütteln der soda-alkalischen Lösung des Aldehyds mit Dimethylsulfat scheidet sich ein Methyläther ab, der aus verd. Alkohol in schönen, farblosen Nadeln krystallisiert,

0.1532 g Sbst.: 0.4508 g CO_2 , 0.0732 g H_2O .

$C_{14}H_{10}O_2$. Ber. C 80.0, H 4.8.

Gef. ▶ 80.4, ▪ 5.3.

und wie der Oxyaldehyd mit Phenyl-hydrazin ein in schönen, gelben Nadeln krystallisierendes Phenyl-hydrazon (aus verd. Alkohol) vom Schmp. 172° liefert.

0.2000 g Sbst.: 16.6 ccm N (15°, 764 mm).

$C_{20}H_{16}N_2O$. Ber. N 9.3. Gef. N 9.7.

2-Indol-1'-indan-indigo (III.)

Als Ausgangsprodukt für die nachstehenden Synthesen diente das 2-Indanon (β -Keto-hydrinden), daß wir uns auf dem von A. Spieker¹⁾ angegebenem Wege darstellten.

Das erforderliche Inden stand uns in größerer Menge in 80-proz. Reinheit seitens der Gesellschaft für Teerverwertung, Duisburg-Meiderich, zur Verfügung, der wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank aussprechen möchten.

Wir fanden, daß sich die Verbindung mit reaktionsfähigen Aldehyden nicht zu gleichen Molekülen, sondern im Verhältnis 1 : 2 kondensiert. Versetzt man eine warme Lösung von β -Indanon und *p*-Nitro-benzaldehyd in Eisessig mit einigen Tropfen konz. Salzsäure, so scheidet sich eine schwer lösliche, gelbe Verbindung von hohem Schmelzpunkt ab, die aus wenig Nitro-benzol in kleinen, gelben Nadeln erhalten wurde.

0.1352 g Sbst.: 0.3454 g CO_2 , 0.0429 g H_2O . — 0.2269 g Sbst.: 14.1 ccm N (22°, 758 mm).

$C_{16}H_{11}O_2N$. Ber. C 72.45, H 4.15, N 5.27.

$C_{22}H_{14}O_5N_2$. ▶ ▶ 69.31, ▶ 3.52, ▪ 7.05.

Gef. ▪ 69.65, ▶ 3.55, ▪ 6.99.

In derselben Weise wurde aus β -Indanon und *p*-Oxy-benzaldehyd ein Kondensationsprodukt erhalten, das aus Eisessig in gelben, glänzenden Nadeln vom Schmp. ca. 265° unter Zersetzung krystallisiert. Löslich in Natronlauge mit orangeroter, in konz. Schwefelsäure in der Kälte ohne Veränderung mit blauvioletter Farbe, schwer löslich in Alkohol, Äther und Benzol.

¹⁾ B. 26, 1541 [1893]; vergl. F. Heusler und H. Schieffer, B. 32, 29 [1899].

0.1305 g Sbst.: 0.3872 g CO₂, 0.0565 g H₂O.
 $C_{23}H_{16}O_3$. Ber. C 81.15, H 4.74.
 Gef. • 80.92, » 4.84.

Hier nach schien es nicht ausgeschlossen, daß sich β -Indanon auch mit 2 Mol. α -Isatinchlorid usw. zu einem di-indigoiden Farbstoff würde vereinigen lassen. Dies ist aber nicht der Fall, es entstehen nur Farbstoffe vom Typus III, selbst bei Anwendung von überschüssigem Isatinchlorid usw. 2-Indol-1'-indigo wird erhalten sowohl aus β -Indanon + α -Isatinchlorid in Benzol, wie aus β -Indanon + α -Isatin-anilid in der 4-fachen Menge Essigsäure-anhydrid und scheidet sich aus diesen Lösungen schon bei gelindem Erwärmen in blauvioletten, rosettenförmig angeordneten Krystallen aus, die mit Alkohol und Äther gewaschen und aus siedendem Xylol umkristallisiert wurden.

0.2182 g Sbst.: 0.6235 g CO₂, 0.0812 g H₂O. — 0.2037 g Sbst.: 9.8 ccm N (19°, 755 mm).

$C_{17}H_{11}O_2N$. Ber. C 78.12, H 4.24, N 5.38.
 Gef. • 77.92, • 4.16, » 5.47.

Der Farbstoff ist in niedriger siedenden Lösungsmitteln kaum löslich, ziemlich leicht in Nitro-benzol und siedendem Xylol mit blau-roter Farbe. Trocken erhitzt, sublimiert er (unter partieller Zersetzung) in rotvioletten Dämpfen, konz. Schwefelsäure löst ohne Veränderung mit olivgrünen, rauchende unter Sulfurierung mit blaugrüner Farbe. Unlöslich in Alkohol wie in wäßriger Natronlauge wird es von alkoholischer Natronlauge beim Erwärmen mit intensiv violetter Nuance als Farbstoff-alz¹⁾ aufgenommen und aus der Lösung durch Säuren wieder unverändert abgeschieden. Eine Aufspaltung durch Alkalien erfolgt auch bei höherer Temperatur nur sehr schwierig. Alkalisches Hydrosulfit gibt eine hellgelbe Küpe mit rotvioletter Blume, aus der namentlich Wolle sehr intensiv dunkelbordeaux gefärbt wird²⁾.

Die Zusammensetzung des Farbstoffs wurde bestätigt durch die Analyse seines Dibromderivats aus Dibrom-isatin chlorid und Indanon, das in Lösungsmitteln etwas löslicher ist, in Nuance und Verhalten im übrigen die größte Ähnlichkeit zeigt.

0.1538 g Sbst.: 0.2728 g CO₂, 0.03095 g H₂O. — 0.1202 g Sbst.: 0.1083 g AgBr.
 $C_{17}H_9O_2NBr_2$. Ber. C 48.68, H 2.16, Br 38.17.
 Gef. • 48.36, • 2.24, • 38.36.

¹⁾ vergl. P. Friedländer, B. 41, 1035 [1908].

²⁾ D. R. P. 227862, 231542 (Frdl. 10, 538, 540).

2-Thionaphthen-1'-indan-indigo (III.).

Eine Lösung von Thionaphthenchinon-2-anil (3.4 g) und β -Indanon (2 g) in wenig Essigsäure-anhydrid oder Pyridin erstarrt nach kurzem Erhitzen zu einem dicken Brei rotvioletter Krystalle, die nach dem Absaugen mit Alkohol und Äther gewaschen und aus Nitro-beuzol umkristallisiert werden.

0.1655 g Sbst.: 0.4433 g CO₂, 0.0499 g H₂O. — 0.2171 g Sbst.: 0.1868 g BaSO₄.

C₁₇H₁₀O₂S. Ber. C 73.35, H 3.62, S 11.53.
Gef. » 73.05, » 3.37, » 11.82.

Fast unlöslich in den gebräuchlichen niedriger siedenden Lösungsmitteln, leicht in heißem Nitro-benzol mit roter, in H₂SO₄ (unverändert) mit trüb grüner Farbe; färbt aus der gelben Hydrosulfitküpe Textilfasern wesentlich rotstichiger als der entsprechende Indol-Farbstoff.

Nach demselben Verfahren wurde aus molekularen Mengen von Thionaphthenchinon-2-anil und α, γ -Indandion

2-Thionaphthen-2'-indon-indigo (II.).

erhalten, dessen Indol-Analogon bereits früher beschrieben wurde¹⁾. Die Vereinigung erfolgt beim Erwärmen beider Komponenten in Essigsäure-anhydrid oder Pyridin leicht und fast quantitativ. Der Farbstoff scheidet sich in feinen, rotvioletten Nadeln aus, die in Chloroform und Eisessig ziemlich leicht, in den gebräuchlichen niedriger siedenden Lösungsmitteln schwer löslich sind. Ein aus Xylo umkristallisiertes Produkt ergab:

0.1326 g Sbst.: 0.3398 g CO₂, 0.0316 g H₂O. — 0.1225 g Sbst.: 0.0936 g BaSO₄.

C₁₇H₈O₃S. Ber. C 69.83, H 2.76, S 10.97.
Gef. » 69.79, » 2.67, » 10.51.

Konz. Schwefelsäure löst intensiv smaragdgrün, 10-proz. Natronlauge beim Erwärmen gelb, zunächst ohne Aufspaltung in Thiosalicylsäure und Indandion aldehyd¹⁾, die erst bei energischer Einwirkung eintritt. Die Reduktion mit Soda und Hydrosulfit verläuft in zwei Phasen; es entsteht zuerst eine braunstichig violette Lösung, aus der sich dunkelviolette Kryställchen eines Farbstoffsalzes abscheiden, deren Farbstoffsäure, durch Essigsäure in Freiheit gesetzt, sich in Essigäther violett löst und durch alkalisches Blutlaugen-salz zu dem ursprünglichen Farbstoff regeneriert wird. Bei weiterer Reduktion wird die Küpe sehr viel heller und braun. Vermutlich ist bei der Reduktion auch die zweite CO-Gruppe des Indandions beteiligt. Bei trocknem Erhitzen sublimiert der Farbstoff in orangegelben Dämpfen.

¹⁾ P. Friedländer und H. Felix, M. 31, 55.