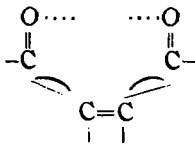
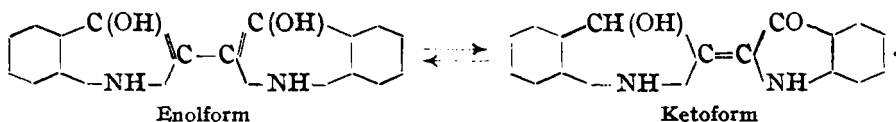


324. M. M. Tschilikin: Untersuchungen auf dem Gebiete der indigoiden Farbstoffe: Äther des leuko-Thioindigos.

(Eingegangen am 12. Juli 1932.)

Die Äther und Ester der Leukoderivate indigoider Farbstoffe haben in letzter Zeit großes technisches Interesse erlangt. Die ersteren erhält man durch Küpen-Ätzung der entsprechenden Ausfärbungen mit Leukotrop; sie bilden, wenn die Benzylgruppe einen Schwefelsäurerest enthält, in Wasser leicht lösliche Produkte. Andererseits liefern die Schwefelsäure-ester der Leukoderivate eine neue Gruppe von Farbstoffen, die „Indigosole“, die sich auf dem Gewebe leicht verseifen lassen und hierbei Leukoderivate geben, die sich dann zu indigoiden Farbstoffen oxydieren.

Es war von Interesse, den Chemismus dieser Prozesse wenigstens in seinen Hauptzügen aufzuklären. Die indigoiden Küpenfarbstoffe enthalten, wie auch der Indigo selbst, die nebenstehend skizzierte, sog. indophore Atomgruppierung. Diese bedingt die Fähigkeit dieser Farbstoffe, Leukoderivate zu liefern, indem zwei  Wasserstoffatome angelagert werden, jedoch nicht an die Doppelbindung, sondern an die Carbonyl-Sauerstoffe unter Wanderung der Doppelbindung. Diese Fähigkeit ist bei dieser Gruppierung ganz allgemein vorhanden, z. B. auch im Anthrachinonkern. Das Anthrachinon gibt bei der Reduktion sowohl ein Keto-, als auch ein Enol-Produkt¹⁾. Diese Fähigkeit behält die indophore Gruppe auch im Indigo und den indigoiden Farbstoffen²⁾, deren Leukoderivate als zwei miteinander im Gleichgewicht befindliche Strukturformen gedacht werden können:



Beim Anthrachinon reagiert bei Ätherifizierungen nach Liebermann³⁾ die Ketoform, so daß C-Äther gebildet werden, d. h. das Alkyl ersetzt nicht den Hydroxyl-Wasserstoff, sondern ein am Kohlenstoff sich befindendes H-Atom. Wird zum Ätherifizieren Benzylchlorid verwendet, so entsteht unter Wasser-Austritt aus dem Hydroxyl- und dem Benzyl-Wasserstoff eine neue Verbindung, die kein Hydroxyl mehr, wohl aber eine Doppelbindung enthält⁴⁾. K. H. Meyer zeigte, daß bei den Reduktionsprodukten des Anthrachinons auch eine Ätherifizierung der Enolform möglich ist. Von M. Tschilikin wurde nachgewiesen⁵⁾, daß das Ätherifizieren der Leukoderivate des Indigos und anderer indigoider Farbstoffe analog wie beim Anthrachinon in der Ketoform stattfindet, d. h. also unter Bildung von C-Äthern, wobei aber das Hydroxyl gleichfalls ätherifiziert wird, wenn das Alkyl im Überschuß vorhanden ist. Diese Reaktion ist für solche Verbindungen trotz des

¹⁾ Kurt H. Meyer, A. **379**, 38 [1911].

²⁾ M. Tschilikin, B. **47**, 1055 [1914]; Untersuchungen auf dem Gebiete des Indigos 1914.

³⁾ A. **212**, 66 [1882].

⁴⁾ Levi, B. **18**, 2152 [1885]; Bach, B. **23**, 1567 [1890]; M. Tschilikin, B. **47**, 1055 [1914].

⁵⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **45**, 1834 [1913].

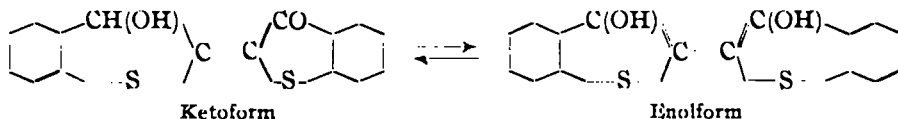
tertiären Charakters des Hydroxyls von Haller und Guyot⁶⁾ bewiesen worden.

Aus dem Äther der Ketoform kann durch Hydrolyse die Leukoverbindung nicht zurückgewonnen werden, während die Äther der Enolform sich leicht verseifen lassen und die Leukoverbindungen liefern.

Die Indigosole, d. h. die Schwefelsäure-ester der Leuko-indigoide, sind enolförmig konstituiert und leicht, unter Bildung von Leukoderivaten, verseifbar. Die mit ihnen isomeren Bisulfit-Derivate des Dehydroindigos von Kalb sind anders konstituiert⁷⁾, da die am Stickstoff erfolgende Dehydrierung des Indigos die Doppelbindungen der indophoren Gruppe an den Stickstoff verlegt und den Carbonylgruppen, da nunmehr eine indophore konjugierte Gruppierung fehlt, die Fähigkeit verleiht, mit Bisulfit analog den gewöhnlichen Ketonen zu reagieren. Madelung⁸⁾ hält die von Grandmougin und Seydel den Äthern der Leukoderivate erteilte Formulierung als wirkliche O-Äther, also als Derivate der Enolform, wie dies zuerst von Reinking und Holt⁹⁾ vorgeschlagen wurde, für falsch. Er ist geneigt anzunehmen, daß eine Anlagerung an die Doppelbindung der Enolform der Leukoverbindung erfolgt, wobei das Alkyl sich mit dem mittelständigen Kohlenstoffatom verbindet und durch Wasser-Austritt eine Carbonylgruppe entsteht. Weitere Umgruppierung muß nach der Meinung Madelungs zu der von M. Tschilikin für diese Verbindungen aufgestellten Formel führen. Die gleiche Struktur muß für das zuerst von Sachs und Kantorowicz¹⁰⁾ erhaltene Produkt der Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf Indigo angenommen werden.

Die Ätherifizierungs-Reaktion führt nach Madelung in ihrem weiteren Verlauf zum Zerfall des Indigo-Moleküls in zwei Hälften, wobei das Benzaldehyd-indogenid entsteht, d. h. die Benzylgruppe springt zum mittelständigen Kohlenstoffatom über. Diese Reaktion kann man sich aber einfacher vorstellen, wenn man von den von mir vorgeschlagenen Strukturformeln ausgeht.

In der vorliegenden Arbeit, die wir im chemischen Fabrik-Laboratorium der Trjochgornaja Manufaktura ausführten, wurden die gute Ausbeuten ergebende Darstellung der *leuko*-Thioindigo-benzylchinole, ihre Reinigung und ihre Umwandlung bei der Hydrolyse mit Schwefelsäure erforscht. Das *leuko*-Thioindigo-Derivat ist in gelöstem Zustande gleichfalls in zwei Formen vorhanden, die sich das Gleichgewicht halten:



Beim Benzylieren wird das Benzylchlorid in der doppeltmolekularen Menge zur Reaktion verwendet und diese 5–6 Stdn. bei der Temperatur des siedenden Wasser-Bades durchgeführt. Die Nebenprodukte werden mit Wasserdampf abgetrieben. Das Hauptprodukt hat den Schmp. 213–214°;

⁶⁾ Bull. Soc. chim. France [3] **31**, 798 [1904].

⁷⁾ M. Tschilikin, Untersuchungen auf dem Gebiete des Indigos 1914; Journ. Russ. phys.-chem. Ges. **44**, 509 [1912]; Kalb, B. **42**, 3642 [1909].

⁸⁾ B. **57**, 241 [1924].

⁹⁾ Färber-Ztg. **1910**, 244.

¹⁰⁾ B. **42**, 1565 [1909].

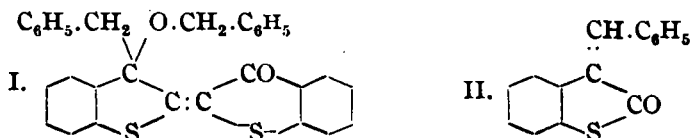
es bildet schwach grünlichgelbe Krystalle, die in Benzol und Eisessig leicht, in Äthyl- und Methylalkohol schwer löslich, in Aceton, Ligroin, Äther unlöslich sind. In Schwefelsäure ($d = 1.84$) sind sie in der Kälte leicht mit gelber Farbe löslich; diese Farbe geht rasch in ein schönes Rot, dann in Purpurrot über.

0.2684 g Sbst.: 0.7336 g CO_2 , 0.1116 g H_2O (Verbrennung mit Bleichromat). — 0.1644 g Sbst.: 0.1568 g BaSO_4 (nach Carius). — 0.0604 g Sbst. in 17.58 g Benzol: $\Delta = 0.035^\circ$. — 0.0708 g Sbst. in 26.37 g Benzol: $\Delta = 0.030^\circ$. — 0.2300 g Sbst. in 26.37 g Benzol: $\Delta = 0.1^\circ$.

$\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}_4\text{S}_2$. Ber. C 75.31, H 4.61, S 13.38, Mol.-Gew. 478.

Gef. „ 74.55, „ 4.62, „ 13.36, „ 493, 493, 436.

Die erhaltene Verbindung hat die Formel I; sie wird nicht verändert beim Durchleiten von salpetriger Säure nach Madelung, sowie bei der Ein-



wirkung von metallischem Magnesium in saurer Lösung und liefert auch kein Hydrazon. Bei 1-stdg. Erwärmen mit Schwefelsäure ($d = 1.84$) im Verhältnis 1:10 auf siedendem Wasserbade geht sie in Lösung, wobei Entwicklung von Schwefeldioxyd beobachtet wurde, während sich die Lösung dunkel kirschrot färbt. Beim Eingießen der Lösung in kaltes Wasser entsteht ein flockiger, gelber Niederschlag. Letzterer wurde abfiltriert, durch sorgfältiges Auswaschen von der Schwefelsäure befreit und dann getrocknet. Er schmolz nun bei 120° ; nach dem Umkrystallisieren aus Benzol oder Alkohol bildete er äußerst leichte, nadelförmige, gelbe Krystalle vom Schmp. $129-130^\circ$. In Schwefelsäure lösen sie sich in der Kälte leicht mit roter Farbe, die allmählich in kirschrot übergeht. Die Lösung wird durch Kaliumpermanganat entfärbt. Ein Hydrazon ist aus der Eisessig-Lösung nicht abzuscheiden.

0.2024 g Sbst.: 0.5664 g CO_2 , 0.0760 g H_2O . — 0.1612 g Sbst.: 0.1581 g BaSO_4 (nach Carius). — 0.0864 g Sbst. in 21.9750 g Benzol: $\Delta = 0.085^\circ$. — 0.2222 g Sbst. in 21.9750 g Benzol: $\Delta = 0.21^\circ$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{10}\text{OS}$. Ber. C 75.46, H 4.20, S 13.56, Mol.-Gew. 236.

Gef. „ 75.00, „ 4.37, „ 13.46, „ 232, 241.

Die Verbindung hat demnach Formel II, und es ist anzunehmen, daß bei dieser Reaktion Benzylalkohol unter Bildung einer Doppelbindung abgespalten wird, ähnlich wie dies bei Anthrachinon-Derivaten beobachtet wurde (Levi, Bach, Tschilikin), und daß zugleich das Thioindigo-Molekül in zwei Hälften zerfällt. Es liegt keine Veranlassung zu der Annahme vor, daß die Benzylgruppe in eine neue Stellung in größerer Nähe zum Schwefel rückt. Eine Sulfurierung des Benzolkerns des Thioindigos oder der Benzylgruppe findet gleichfalls nicht statt. Die früher ausgesprochenen Annahmen über die Struktur der Benzyläther der Leukoderivate indigoider Farbstoffe finden also ihre Bestätigung.