

**259. Paresh Chandra Dutta:**  
**Untersuchungen über indigoide Farbstoffe (III. Teil).**

[Aus d. Laborat. d. G. B. B. College, Muzaffarpur, Bihar u. Orissa, Indien.]  
 (Eingegangen am 29. Mai 1933.)

Die aus Isatin und Acenaphthenchinon erhaltenen indigoiden Farbstoffe waren immer dafür bekannt, daß sie auf Baumwolle dauerhafte und glänzende Schattierungen hervorrufen; da sie dementsprechend im Handel eine außerordentliche Bedeutung erlangt haben, beabsichtigten wir, aus 1.2-Naphthoxythiophen ähnliche Farbstoffe herzustellen. Die vorliegende Mitteilung handelt von den indigoiden Farbstoffen, die durch Kondensation von 1.2-Naphthoxythiophen mit Isatin und einigen seiner Derivate, Acenaphthenchinon, 5-Nitro-acenaphthenchinon, Aceanthrachinon und Glyoxal erhältlich sind. In der Isatin-Reihe bilden alle so entstandenen Verbindungen glänzende Nadeln, die auf Baumwolle aus der Hydrosulfit-Küpe kräftige Töne ergeben. Die anderen Verbindungen bringen ebenfalls dunkle Töne auf Baumwolle hervor. Alle ergeben die charakteristische Farbenreaktion mit konz. Schwefelsäure und lösen sich in der Hydrosulfit-Küpe leicht mit gelber Farbe.

**Beschreibung der Versuche.**

1.2-Naphthathiophen-3'-indol-indigo (I): Wenn zu einer heißen Lösung von 0.73 g Isatin und 1 g 1.2-Naphthoxythiophen in 30 ccm Essigsäure 0.5 ccm konz. Salzsäure hinzugefügt werden, scheidet sich der Farbstoff sofort in Gestalt tiefroter Nadeln aus. Das Gemisch wurde 10 Min. lang erhitzt und noch etwas warm filtriert. Der Rückstand wurde mit Essigsäure und Alkohol ausgewaschen; er krystallisiert dann aus sehr viel Xylol in langen, rosarot schimmernden Nadeln, die über 295° schmelzen. Die Verbindung ist unlöslich in Alkohol, mäßig löslich in heißer Essigsäure, Pyridin und Xylol. Sie gibt mit konz. Schwefelsäure eine rosaviolette Lösung. In der Hydrosulfit-Küpe löst sie sich mit dunkelgelber Farbe und färbt Baumwolle daraus in rosaroten Tönen.

$C_{20}H_{11}O_2NS$ . Ber. C 72.94, H 3.34. Gef. C 72.83, H 3.41.

1.2-Naphthathiophen-3'-[5'-chlor-indol]-indigo wird in ähnlicher Weise wie die vorige Verbindung aus 5-Chlor-isatin und 1.2-Naphthoxythiophen hergestellt und wie oben beschrieben gereinigt. Aus Pyridin krystallisiert der Farbstoff in glänzenden, rötlichvioletten Nadeln, die über 295° schmelzen. Sie sind wenig löslich in Xylol, mäßig löslich in heißem Pyridin, aus dem sie sich beim Erkalten wieder abscheiden. In konz. Schwefelsäure lösen sie sich mit rötlichvioletter Farbe. Aus der gelben Hydrosulfit-Küpe wird Baumwolle in schönen, rötlichvioletten Tönen angefärbt.

$C_{20}H_{10}O_2NCIS$ . Ber. Cl 9.76. Gef. Cl 9.71.

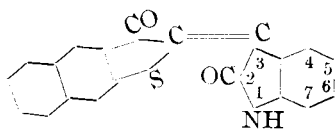
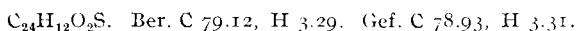
1.2-Naphthathiophen-3'-[5'-brom-indol]-indigo wird ähnlich aus 5-Brom-isatin und 1.2-Naphthoxythiophen hergestellt. Aus Nitrobenzol krystallisiert der Farbstoff in bräunlichvioletten Nadeln mit kupferigem Glanz, die oberhalb 295° schmelzen. Er löst sich in konz. Schwefelsäure mit rosavioletter Farbe und färbt Baumwolle aus seiner gelben Hydrosulfit-Küpe in schokoladenbraunen Tönen an.

$C_{20}H_{10}O_2NBrS$ . Ber. Br 19.60. Gef. Br 19.53.

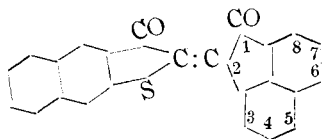
1.2-Naphthathiophen-3'-[5'.7'-dibrom-indol]-indigo, analog aus 5.7-Dibrom-isatin und 1.2-Naphthoxythiophen hergestellt, krystallisiert aus Nitro-benzol in hellvioletten, dünnen Nadeln mit kupferigem Glanz, die oberhalb 300° schmelzen. Sie lösen sich in konz. Schwefelsäure mit rosa-roter Farbe und färben Baumwolle aus der grünlichgelben Hydrosulfit-Küpe dunkelschokoladenbraun.



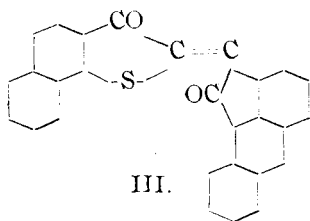
1.2-Naphthathiophen-2'-acenaphthylen-indigo (II) wurde durch Vermischen von 0.9 g Acenaphthenchinon in 50 ccm Essigsäure mit 1 g 1.2-Naphthoxythiophen unter Zusatz von 0.5 ccm konz. Salzsäure hergestellt, wobei die Lösung sich dunkelrot färbte und eine ebenfalls dunkelrote, krystalline Masse abschied. Das Gemisch wurde 10 Min. erhitzt und nach dem Erkalten filtriert. Der Rückstand auf dem Filter wurde mit Essigsäure, Wasser und Alkohol ausgewaschen; er krystallisierte aus Essigsäure in dunkelroten Nadeln, die bei 282° schmolzen. Die Verbindung ist mäßig löslich in Pyridin, Xylol und heißer Essigsäure, sehr leicht löslich in Nitro-benzol. Mit konz. Schwefelsäure gibt sie eine grüne Färbung; in der Hydrosulfit-Küpe, aus der sie Baumwolle mit dunkelroten Tönen anfärbt, löst sie sich mit brauner Farbe.



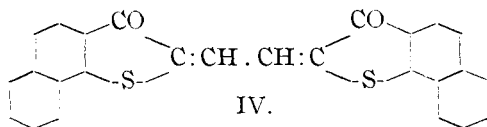
I.



II.



III.



IV.

1.2-Naphthathiophen-2'-[5'-nitro-acenaphthylen]-indigo wurde in ganz ähnlicher Weise aus 5-Nitro-acenaphthenchinon und 1.2-Naphthoxythiophen hergestellt und aus Nitro-benzol als amorphe, dunkelschokoladenbraune Masse, die oberhalb 295° schmilzt, erhalten. Die Verbindung löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe und färbt Baumwolle aus ihrer braunen Hydrosulfit-Küpe in dunkelgrünen Tönen an.



1.2-Naphthathiophen-1'-aceanthrylen-indigo (III) wurde aus 0.58 g Aceanthrachinon und 0.5 g 1.2-Naphthoxythiophen in 100 ccm Essigsäure durch 15 Min. langes Erhitzen mit 2 ccm konz. Salzsäure hergestellt. Die schokoladenroten Nadeln, die sich ausschieden, wurden heiß abfiltriert, mit Essigsäure, Wasser und Alkohol ausgewaschen und aus Pyridin

umgelöst; sie schmolzen dann oberhalb 295°. Die Verbindung löst sich in heißem Pyridin, Nitro-benzol und Xylol mit dunkelroter Farbe. Mit konz. Schwefelsäure liefert sie eine rötlichbraune Lösung; aus der grünlichgelben Hydrosulfit-Küpe färbt sie Baumwolle in rosabraunen Tönen an.

$C_{28}H_{14}O_2S$ . Ber. C 81.16, H 3.38. Gef. C 81.12, H 3.41.

Bis-1.2-naphthathiophen-äthylen-indigo (IV): Zur Herstellung dieser Substanz wurde 1 g 1.2-Naphthoxythiophen in 30 ccm Alkohol mit 1 g Glyoxal-Natriumbisulfit in 5 ccm Wasser behandelt. Das Gemisch wurde dann  $\frac{1}{2}$  Stde. mit 10 ccm konz. Salzsäure erhitzt, wobei sich allmählich ein dunkelschokoladenbrauner Niederschlag ausschied. Er wurde abfiltriert und wiederholt mit heißem Wasser und Alkohol ausgewaschen, worauf er aus Nitro-benzol in tiefschokoladenbraunen Nadeln krystallisierte, die oberhalb 295° schmolzen, aber schon von 280° an violette Dämpfe entwickelten. In Alkohol ist die Verbindung unlöslich, mäßig löslich in Nitro-benzol mit tieferer Farbe. Sie löst sich in konz. Schwefelsäure mit bläulich-violetter Farbe und in der Hydrosulfit-Küpe mit dunkelorangeter Farbe; Baumwolle färbt sie in bräunlichvioletten Tönen.

$C_{28}H_{14}O_2S_2$ . Ber. C 73.93, H 3.31. Gef. C 73.89, H 3.42.

Zum Schluß sei es dem Verfasser gestattet, seinem Freunde, Dr. S. C. De, sowie dem Direktor und den Kollegen des College seinen herzlichsten Dank auszusprechen für das an diesen Untersuchungen gezeigte Interesse.

## 260. E. Wertyporoch: Eisenchlorid und andere Metallchloride in der Friedel-Craftsschen Reaktion (Mitbearbeitet I. Kowalski und A. Roeske).

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule Danzig.]

(Eingegangen am 18. Juli 1933.)

Bei den organischen Kondensations-Reaktionen, die durch  $AlCl_3$  bzw.  $AlBr_3$  herbeigeführt werden, hauptsächlich bei der Friedel-Craftsschen Reaktion, wurde oft mit Erfolg Eisenchlorid<sup>1)</sup> und in manchen Fällen auch ein anderes wasser-freies Metallchlorid, z. B.  $ZnCl_2$ , verwendet, was sehr übersichtlich und systematisch von G. Kränzlein<sup>2)</sup> zusammengestellt ist. Es war deswegen von Interesse, die Wirkung der genannten Metallchloride und ihre Brauchbarkeit bei der Friedel-Craftsschen Reaktion zu untersuchen und den Reaktions-Mechanismus aufzuklären. Die Wirkung von Eisenchlorid bei der Keton<sup>3)</sup>-Synthese hat Nencki<sup>4)</sup> so erklärt, daß aus  $FeCl_3$  und Säure-chlorid zunächst eine Doppelverbindung entsteht, in der das Halogen des Säure-chlorids so weit gelockert wird, daß es mit dem Wasserstoff des Kohlenwasserstoffs als  $HCl$  austreten kann. Aus dem gebildeten Keton entsteht dann mit  $FeCl_3$  wiederum eine Doppelverbindung, die durch Wasser zerlegt wird.

<sup>1)</sup> Scholl, B. **61**, 974 [1928], und Böttger, B. **64**, 1878 [1931], haben Eisenchlorid in der Friedel-Craftsschen Reaktion zur Darstellung von  $\alpha$ -Aroyl-anthrachinonen mit gutem Resultat gebraucht.

<sup>2)</sup> Aluminiumchlorid in der organischen Chemie (1932, Verlag Chemie).

<sup>3)</sup> Nencki, B. **30**, 1766 [1897], mit Stocker, B. **30**, 1768 [1897], mit Bialobrzewski, B. **30**, 1773, 1776 [1897]; Gurewitsch, B. **32**, 2424 [1899]; Różycki, B. **32**, 2448 [1899]. Auch wurde Eisenchlorid bei der Kohlenwasserstoff-Synthese zur Darstellung von *m*-tert.-Butyl-toluol aus Toluol benutzt.

<sup>4)</sup> Nencki, B. **32**, 2414 [1899]; G. Perrier, B. **33**, 816 [1900].