

3. Paresh Chandra Dutta: Untersuchungen über indigoide Farbstoffe (V. Teil).

[Ans d. Laborat. d. G. G. B. College, Muzaffarpur, Bihar u. Orissa, Indien.]
(Eingegangen am 25. September 1933.)

Die vorliegende Abhandlung beschäftigt sich mit indigoiden Farbstoffen, die durch Kondensation von 2,1-Naphthoxy-thiophen mit Isatin und einigen seiner Derivate, Acenaphthenchinon, 5-Nitro-acenaphthenchinon, 5,6-Dinitro-acenaphthenchinon, Aceanthrachinon und Glyoxal erhalten wurden, und ist eine Fortsetzung der kürzlich in den Berichten¹⁾ im III. Teil über indigoide Farbstoffe veröffentlichten Arbeit. Wie zu erwarten, sind die Verbindungen in dieser Reihe alle prächtig gefärbte, glänzende Nadeln, die aus der Hydrosulfit-Küpe auf Baumwolle kräftige Schattierungen hervorbringen. Beim Vergleich der durch diese Farbstoffe auf Baumwolle hervorgerufenen Färbungen mit den im III. Teil beschriebenen der 1,2-Verbindungen hat sich ergeben, daß diese 2,1-Verbindungen im allgemeinen Färbungen nach rot hin bewirken und, obwohl kräftige Schattierungen entstehen, ist der färberische Effekt um ein geringeres heller, wie die folgende Tabelle zeigt (in der Phenanthren-Reihe wurde der entgegengesetzte Effekt beobachtet).

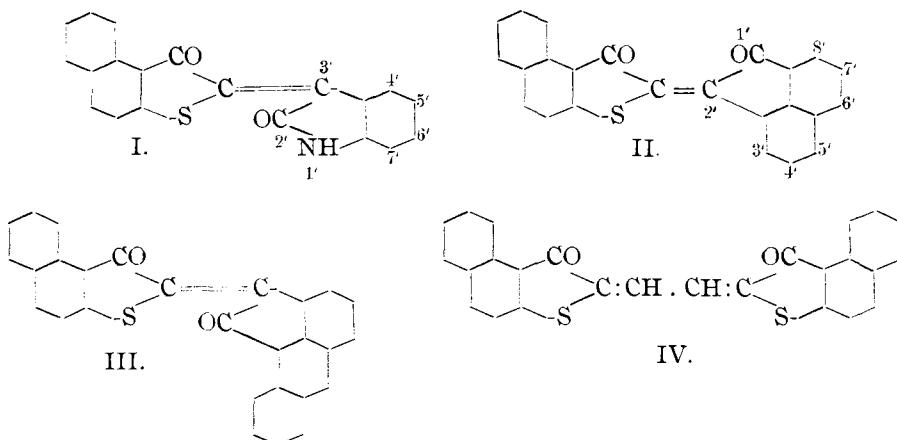
Name der Verbindung:	Ausfärbung auf Baumwolle:
1,2-Naphthathiophen-3'-indol-indigo	Hellrosarot.
2,1-Naphthathiophen-3'-indol-indigo	Scharlachrot.
1,2-Naphthathiophen-3'-[5'-chlor-indol]-indigo	Rötlichviolett.
2,1-Naphthathiophen-3'-[5'-chlor-indol]-indigo	Violettrot.
1,2-Naphthathiophen-3'-[5'-brom-indol]-indigo	Schokoladenrot.
2,1-Naphthathiophen-3'-[5'-brom-indol]-indigo	Bräunlichrot.
1,2-Naphthathiophen-2'-acenaphthylen-indigo	Dunkelrot.
2,1-Naphthathiophen-2'-acenaphthylen-indigo	Hellerrot.
1,2-Naphthathiophen-2'-[5'-nitro-acenaphthylen]-indigo	Dunkelgrün.
2,1-Naphthathiophen-2'-[5'-nitro-acenaphthylen]-indigo	Hellergrün.
1,2-Naphthathiophen-1'-aceanthrylen-indigo	Hellrötlichbraun.
2,1-Naphthathiophen-1'-aceanthrylen-indigo	Rötlichbraun.

Wasserfreies Natriumcarbonat in der alkohol. Lösung der Komponenten erwies sich als brauchbares Kondensations-Mittel zur Darstellung einiger dieser Verbindungen, bei welchen Eisessig und konz. Salzsäure ganz unwirksam waren; besonders, wenn diese Verbindungen in Alkohol leicht löslich sind, ist diese Methode viel besser, da die Ausbeuten in den meisten Fällen fast quantitativ sind. Die meisten dieser Verbindungen sind leicht löslich in der Hydrosulfit-Küpe mit gelber oder orange Farbe, durch Oxydation werden die Ausgangs-Farbstoffe wieder ausgefällt. In organischen Lösungsmitteln sind sie wenig löslich.

Die im III. Teil beschriebenen 1,2-Naphthathiophen-indol-indigos, die in essigsaurer Lösung durch konz. Salzsäure hergestellt wurden, können

¹⁾ B. 66, 1230 [1933].

ebenfalls sehr glatt mit wasser-freiem Natriumcarbonat in alkohol. Lösungen der Komponenten, wie unten beschrieben, gewonnen werden.



Beschreibung der Versuche.

2.1-Naphthathiophen-3'-indol-indigo (I).

1 g 2.1-Naphthathiophen wurde zu einer Lösung von 0.73 g Isatin in 50 ccm absol. Alkohol hinzugefügt und die entstandene Lösung $\frac{1}{2}$ Stde. mit 1 g fein gepulvertem, wasser-freiem Natriumcarbonat zum Sieden erhitzt. Die ausfallende, dunkelrote, krystalline Masse wurde noch heiß abfiltriert, mit Alkohol ausgewaschen und eine Zeitlang mit verd. Alkohol digeriert. Nach dem Filtrieren krystallisierte der Rückstand aus Nitro-benzol in dunkelrosa schimmernden Nadeln, die nicht unter 295° schmolzen. Die Ausbeute war fast quantitativ. Der Farbstoff ist unlöslich in Alkohol, wenig löslich in Essigsäure und Xylool. Er ist ziemlich leicht löslich in heißem Nitro-benzol, woraus er sich beim Erkalten abscheidet. In konz. Schwefelsäure löst sich der Farbstoff mit blauer Farbe; aus der gelben Hydrosulfit-Küpe färbt er Baumwolle in scharlachroten Tönen.

$C_{20}H_{11}O_2NS$. Ber. C 72.94, H 3.34, N 4.25. Gef. C 73.04, H 3.45, N 4.31.

2.1-Naphthathiophen-3'-[5'-chlor-indol]-indigo wurde, ebenso wie die vorige Verbindung, aus 5-Chlor-isatin und 2.1-Naphthoxy-thiophen in alkohol. Lösung mit Natriumcarbonat hergestellt. Aus Pyridin krystallisierte der Farbstoff in violettrot schimmernden Nadeln, die oberhalb 290° schmolzen. Aus der gelben Hydrosulfit-Küpe färbte er Baumwolle in schönen, violettroten Schattierungen an.

$C_{20}H_{10}O_2NCIS$. Ber. Cl 9.76. Gef. Cl 9.73.

2.1-Naphthathiophen-3'-[5'-brom-indol]-indigo wurde ähnlich aus 5-Brom-isatin und 2.1-Naphthoxy-thiophen dargestellt. Aus Pyridin krystallisierte die Verbindung in langen, kupferrot schimmernden Nadeln, die nicht unter 295° schmolzen. Die Verbindung löst sich in der Hydrosulfit-Küpe mit gelber Farbe und färbt Baumwolle in dunkel rotbraunen Tönen.

$C_{20}H_{10}O_2NBrS$. Ber. Br 19.60. Gef. Br 19.50.

2.1-Naphthathiophen-3'-[5'.7'-dibrom-indol]-indigo wurde nach der schon beschriebenen Methode aus 5.7-Dibrom-isatin und 2.1-Naphthoxy-thiophen gewonnen. Aus sehr viel Pyridin krystallisierte der Farbstoff in rötlichvioletten schimmernden Nadeln, die bei 285—287° schmolzen. Er löst sich in der Hydrosulfit-Küpe mit orange Farbe und färbt Baumwolle in rötlichbraunen Tönen.

$C_{20}H_9O_2NBr_2S$. Ber. Br 32.85. Gef. Br 32.75.

2.1-Naphthathiophen-3'-[5'-nitro-indol]-indigo, aus 5-Nitro-isatin und 2.1-Naphthoxy-thiophen hergestellt, krystallisierte aus Nitro-benzol in schokoladenroten Nadeln, die oberhalb 295° schmolzen, jedoch schon von 280° an etwas sublimierten. In konz. Schwefelsäure löst der Farbstoff sich mit violetter Farbe; aus seiner orangefarbenen Hydrosulfit-Küpe färbt er Baumwolle in dunkel schokoladenbraunen Tönen.

$C_{20}H_{10}O_4N_2S$. Ber. N 7.48. Gef. N 7.37.

2.1-Naphthathiophen-2'-acenaphthylen-indigo (II), wurde durch Erhitzen einer Lösung von 0.9 g Acenaphthenchinon in 50 ccm Essigsäure mit 1 g 2.1-Naphthoxy-thiophen in 20 ccm Essigsäure und Zusatz von 1 ccm konz. Salzsäure gewonnen, wobei die ursprünglich orangefarbene Lösung in ein dunkles Rot überging und gleichzeitig rote Nadeln ausfielen. Das Gemisch wurde 10 Min. zum Sieden erhitzt, noch heiß filtriert und der Rückstand mit etwas Essigsäure und Alkohol ausgewaschen. Aus Nitro-benzol krystallisierte der Farbstoff in langen, feinen, scharlachroten Nadeln, die nicht unterhalb 295° schmolzen. Er ist unlöslich in Alkohol, wenig löslich in Essigsäure; in heißem Nitro-benzol, Pyridin und Xylol löst er sich mit schöner roter, in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe. Er färbt Baumwolle aus der Hydrosulfit-Küpe, in der er wenig löslich ist, in roten Tönen.

$C_{24}H_{12}O_2S$. Ber. C 79.12, H 3.29. Gef. C 79.01, H 3.35.

2.1-Naphthathiophen-2'-[5'-nitro-acenaphthylen]-indigo, aus 5-Nitro-acenaphthenchinon und 2.1-Naphthoxy-thiophen in essigsaurer Lösung durch konz. Salzsäure gewonnen, wird aus Pyridin als dunkel schokoladenbraune, krystalline Masse erhalten, die bei 290—292° schmilzt unter Entwicklung von rotbraunen Dämpfen von 260° an. Der Farbstoff löst sich in konz. Schwefelsäure mit blauer Farbe und färbt Baumwolle aus dunkelbrauner Hydrosulfit-Küpe in grünen Tönen.

$C_{24}H_{11}O_4NS$. Ber. C 70.41, H 2.69. Gef. C 70.56, H 2.79.

2.1-Naphthathiophen-2'-[5'.6'-dinitro-acenaphthylen]-indigo wurde ähnlich aus 5.6-Dinitro-acenaphthenchinon und 2.1-Naphthoxy-thiophen hergestellt und krystallisierte aus Nitro-benzol in dünnen, kupferroten, glänzenden Nadeln, die oberhalb 295° schmolzen. Der Farbstoff löst sich in der Hydrosulfit-Küpe mit dunkelbrauner Farbe und färbt Baumwolle daraus in grünlichbraunen Tönen.

$C_{24}H_{10}O_6N_2S$. Ber. N 6.16. Gef. N 5.91.

2.1-Naphthathiophen-1-aceanthrylen-indigo (III) wurde durch etwa 20 Min. langes Erhitzen eines Gemisches von 0.58 g Aceanthrychinon und 0.5 g 2.1-Naphthoxy-thiophen in 100 ccm Essigsäure mit 5 ccm konz. Salzsäure dargestellt. Der rotviolette Niederschlag, der sich nach dem Auswaschen mit Essigsäure und Alkohol abschied, krystallisierte aus Nitro-benzol in bräunlichroten Nadeln, die oberhalb 295° schmolzen.

Der Farbstoff ist in der Hydrosulfit-Küpe mit gelber Farbe wenig löslich und färbt daraus Baumwolle in rötlichbraunen Tönen.

$C_{28}H_{14}O_2S$. Ber. C 81.16, H 3.38. Gef. C 81.21, H 3.43.

Bis-2,1-naphthathiophen-äthylen-indigo (IV): Zur Herstellung dieser Verbindung wird eine Lösung von 2 g Glyoxal-Natriumbisulfit in 10 ccm Wasser mit 2 g 2,1-Naphthoxy-thiophen in 40 ccm Alkohol vermischt, nach Zusatz von 10 ccm konz. Salzsäure wird dann $\frac{1}{2}$ Stde. gekocht, wobei sich der Farbstoff als bräunlichviolette Masse abscheidet. Er wurde heiß abfiltriert, mit Alkohol und heißem Wasser ausgewaschen und dann aus Nitro-benzol krystallisiert: rötlichviolette, glänzende Nadeln, die oberhalb 290° schmelzen. Er löst sich in konz. Schwefelsäure mit grüner Farbe und färbt Baumwolle aus der Hydrosulfit-Küpe, die intensiv orangerot gefärbt ist, in dunkelvioletten Tönen.

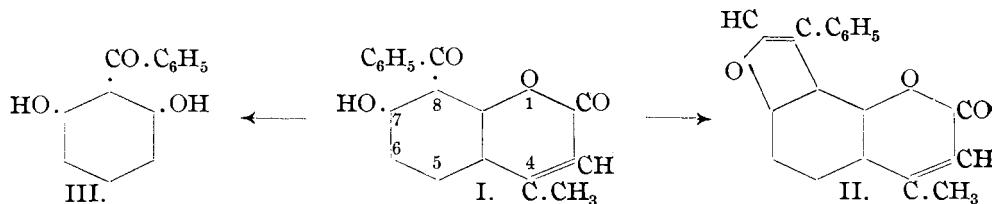
$C_{26}H_{14}O_2S_2$. Ber. C 73.93, H 3.31. Gef. C 74.05, H 3.41.

Zum Schluß möchte ich meinem Freunde Dr. S. C. De und dem Direktor J.S. Armour, sowie seinen Kollegen meinen herzlichsten Dank für das Interesse, das sie an diesen Untersuchungen gezeigt haben, aussprechen.

**4. Dattatraya Balkrishna Limaye:
Synthese von 2-Acyl-resorcinen mittels des Nidhon-Prozesses,
I. Teil: 2-Benzoyl-resorcin.**

[Aus d. „Rasayana Nidhi“-Kapilashram, Poona-2 (Indien).]
(Eingegangen am 2. Oktober 1933.)

Bei der Fortführung meiner Untersuchungen über Synthesen in der Furo-cumarin-Reihe¹⁾ habe ich jetzt ein Benzoat statt des Acetats des 4-Methyl-umbelliferons als Ausgangsmaterial benutzt, wobei eine Folge von entsprechenden Verbindungen erhalten wurde, die mit der Bildung von 3-Phenyl-4'-methyl-[7',8'-furo-cumarin] (II) ihren Abschluß fand. Hauptsächlich interessiert in der vorliegenden Mitteilung die Synthese des bisher unbekannten 2-Benzoyl-resorcins (III):



Das durch Behandeln des 4-Methyl-umbelliferon-benzoats mit Aluminiumchlorid erhaltene Benzoyl-4-methyl-umbelliferon (I) vom Schmp. 210° liefert nämlich beim Kochen mit Ätzalkali unter Öffnung des Pyron-Ringes und Abspaltung des Acetessigsäure-Restes teils als Aceton und Kohlendioxyd, teils als Essigsäure ein neues Dioxy-benzophenon vom Schmp. 135° . Daß tatsächlich 2-Benzoyl-resorcin (III) entstanden ist,

¹⁾ B. 65, 375 [1932].