

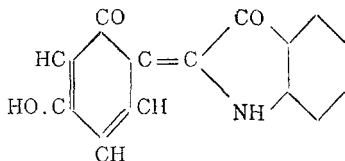
Über indigoide Farbstoffe

(III. Mitteilung)

von

P. Friedlaender und R. Schuloff.

(Vorgelegt in der Sitzung am 19. März 1908.)



4-Oxybenzol-2-indolindigo.

Trägt man eine aus 5 g Isatin und 7.2 g PCl_5 in 50 cm^3 Benzol bereitete Lösung von Isatinchlorid unter Umrühren in eine lauwarme Lösung von 5 bis 6 g Resorcin in zirka 300 cm^3 Benzol, so scheidet sich ein harziger, dunkler Niederschlag aus, der nach dem Abgießen des Benzols und wiederholtem Auskochen mit Wasser pulvrig zerfällt und nach dem Absaugen und Auswaschen mit wenig Alkohol ausgekocht wurde. Zur völligen Reinigung löst man in der ausreichenden Menge siedenden Alkohols und engt die Lösung auf zirka ein Fünftel des Volums schnell ein. Beim Stehenlassen erfolgt eine reichliche Krystallisation bronzeglänzender, dunkelvioletter Nadelchen des reinen Farbstoffs.

0.1665 g Substanz = 0.4273 g CO_2 und 0.0589 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_3$	Gefunden
C.....	70.29	69.99
H.....	3.76	3.94

0.1499 g Substanz lieferten $7.6 \text{ cm}^3 \text{ N}$ bei 746 mm und 19° C .

In 100 Teilen:

	Berechnet	Gefunden
N.....	5.71	5.88

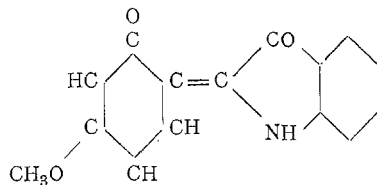
Oxybenzolindigo löst sich mit violetter Farbe ziemlich leicht in Alkohol, Eisessig, Essigäther und Äther, mit rotvioletter Farbe in Benzolkohlenwasserstoffen und krystallisiert daraus zweckmäßig nach dem Einengen, da die Löslichkeit in der Hitze nicht wesentlich größer ist als in der Kälte, in kompakten Nadeln wieder aus. In Wasser und Ligroin ist er fast unlöslich, leicht dagegen in heißem Nitrobenzol. Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Kälte violett, beim Erwärmen wird die Nuance rotstichiger unter Bildung einer wasserlöslichen Sulfosäure.

Charakteristisch ist das Verhalten gegen Alkalien. Soda (schwieriger Natriumacetat) löst mit blauvioletter Farbe, ebenso sehr wenig verdünnte Natronlauge.

Bei Zusatz von etwas mehr schlägt die Nuance nach Hellgrünlichgelb um, kehrt aber bei starkem Verdünnen mit Wasser, besser bei Zusatz von Bicarbonat wieder und Säuren fallen den unveränderten Farbstoff in rotvioletten krystallinischen Flocken wieder aus. Beim Erwärmen mit 10% Natronlauge tritt dagegen schnell unter Braunfärbung völlige Zersetzung ein.

Die blauviolette Sodalösung wird durch Hydrosulfit hellgelb gefärbt. An der Luft kehrt die Farbe wieder.

Bei trockenem Erhitzen zersetzt sich der Farbstoff fast vollständig und nur ein minimaler Teil scheint unzersetzt zu sublimieren.



4-Methoxybenzol-2-indolindigo.

Beim Eintragen einer aus 5 g Isatin in oben angegebener Weise bereiteten Benzollösung von Isatinchlorid in eine kalte

Lösung von 5 g Resorcinmonomethyläther in 100 cm^3 Benzol scheidet sich der entstehende Farbstoff anfangs harzig, später pulvrig krystallinisch ab und wird nach einigem Stehen abgesaugt, mit Wasser ausgekocht und aus Alkohol umkrystallisiert. Braunviolette, etwas metallglänzende feine Nadelchen, die bei 162° schmelzen und sich bei höherem Erhitzen fast unzersetzt in einen orangeroten Dampf verwandeln.

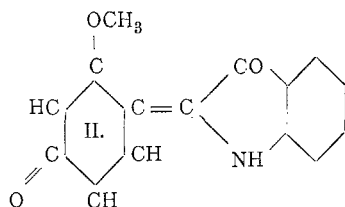
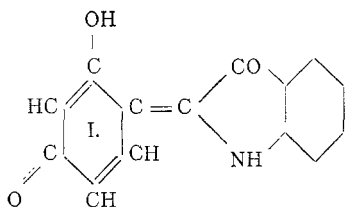
0·1436 g Substanz gaben 0·3763 g Kohlensäure und 0·0517 g Wasser.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{15}H_{11}NO_3$
C	71·47	71·14
H	4·00	3·95

Der Farbstoff ist in der Hitze mit rotvioletter Farbe ziemlich leicht löslich in Benzolkohlenwasserstoffen und Alkohol und krystallisiert daraus in Nadeln, die unter dem Mikroskop im durchfallenden Lichte gelbbraun erscheinen. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit violetter Nuance, die etwas bläulichiger ist als die des unmethylierten Farbstoffs und beim Erwärmen unter Bildung einer Sulfosäure nach Rot umschlägt. Zum Unterschied von Oxybenzolindolindigo ist sein Methyläther in Soda-lösung unlöslich, gibt aber damit auf Zusatz von Hydrosulfit eine gelb gefärbte Küpe, aus der er sich beim Schütteln mit Luft in braunen Kryställchen wieder abscheidet.

Die Berechtigung der für die Resorcinfarbstoffe gegebenen Konstitutionsformeln scheint zunächst zweifelhaft. Nach den Erfahrungen beim α -Naphthol war es nicht ausgeschlossen, daß sich auch hier *p*-chinoide Farbstoffe von folgender Struktur bilden würden:



und wir lassen es dahingestellt, ob solche isomere vielleicht in den Mutterlaugen neben den oben beschriebenen vorhanden sind. Letztere sind jedoch aus folgenden Gründen als indigoid aufzufassen: Bei der Einwirkung von verdünnter Natronlauge geht auch der Monomethylresorcinfarbstoff zunächst ohne Zersetzung mit hellgelber Farbe in Lösung, beim Erwärmen tritt allmählich Aufspaltung ein und nach dem Ansäuern läßt sich durch Destillation im Dampfstrom ein mit Wasserdampf sehr leicht flüchtiger Aldehyd isolieren, der sich aus warmem Wasser in zentimeterlangen flachen Nadeln abscheidet, in Alkalien mit gelblicher Farbe, in Bisulfit farblos löslich ist, von Eisenchlorid in wässriger Lösung braunviolett gefärbt wird und einen sehr charakteristischen angenehmen, an Vanillin und *p*-Methoxybenzaldehyd erinnernden Geruch besitzt. Der Schmelzpunkt wurde bei 41° gefunden.

Diese Eigenschaften stimmen bis auf den Schmelzpunkt, der von F. Tiemann und Parisius¹ zu 62 bis 63° angegeben wurde, mit denen des *p*-Methoxy-*o*-oxybenzaldehyds überein.

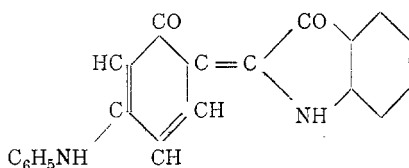
Wir überzeugten uns jedoch, daß diese Angabe auf einem Irrtum beruht. Ein durch geeignetes Methylieren von Resorcyaldehyd dargestelltes Produkt schmolz ebenfalls bei 41°, desgleichen Mischungen beider Präparate, die sich auch sonst völlig gleich verhielten.

Der isomere *p*-Oxy-*o*-methoxybenzaldehyd schmilzt bei 153°, ist mit Wasserdampf nicht flüchtig und besitzt keinen ausgeprägten Geruch. Letzterer hätte sich aber durch Aufspaltung eines chinoiden Farbstoffes der Formel II bilden müssen. Dem Farbstoff aus Resorcinmonomethyläther kommt daher eine indigoide Struktur zu.

Die gleiche ist für das Resorcinprodukt wegen der großen Ähnlichkeit der physikalischen Eigenschaften schon sehr wahrscheinlich. Wir fanden überdies, daß sich der Farbstoff in seiner Sodalösung, in welcher jedenfalls keine Strukturänderung eintritt, durch Schütteln mit Dimethylsulfat methylieren läßt und dann bei weiterer Behandlung mit Natronlauge etc. gleichfalls den charakteristisch riechenden, leicht flüchtigen Aldehyd liefert.

¹ Ber. der Deutschen chem. Ges., XIII, 2366.

Dieses Verhalten macht es sehr wahrscheinlich, daß auch die folgenden Farbstoffe, bei denen ein analoger Nachweis auf Schwierigkeiten stößt, als indigoide Farbstoffe aufzufassen sind.



4-Diphenylamin-2-indolindigo.

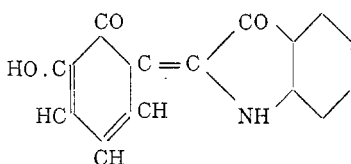
Die Darstellung des Farbstoffs erfolgt analog wie beim Resorcin und Resorcinmonomethyläther durch Zusammengeben der Benzollösungen von Isatinchlorid und *m*-Oxydiphenylamin. Der ausgeschiedene rohe Farbstoff wird zunächst durch Auskochen mit verdünnter Sodalösung von etwas Isatin befreit, mit wenig warmem Alkohol extrahiert und durch Umkrystallisieren daraus rein erhalten. Man erhält ihn so in feinen violetten Nadelchen, die bei der Analyse den erwarteten Stickstoffgehalt zeigten.

0·1182 g Substanz gaben 8·6 *cm*³ N bei 750 *mm* Druck und 16° Temperatur.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{20}H_{14}O_2N_2$	Gefunden
N	8·9	8·38

Der Farbstoff löst sich (in der Kälte schon) in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit blauvioletter Farbe. Die Anwesenheit eines Anilinrestes macht sich in dem Farbumschlag nach rein Blau bemerkbar (Salzbildung), den alkoholische Lösungen auf Zusatz von etwas Salzsäure oder Schwefelsäure zeigen. Von konzentrierter Schwefelsäure wird er mit kirschroter Nuance aufgenommen, die auf Zusatz von wenig Wasser nach Blau umschlägt. Bei weiterer Verdünnung fällt er in violetten Flocken aus. Gegen Alkalien ist er wesentlich beständiger als die Oxyderivate. Hydrosulfit liefert eine gelbliche Küpe. Beim Erhitzen sublimiert er unter geringer Zersetzung in violetten Rhomben (orangeroter Dampf).



3-Oxybenzol-2-indolindigo.

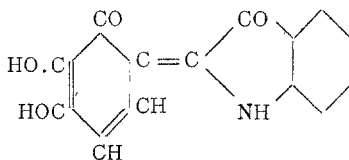
Für die Darstellung dieses Produkts aus Brenzkatechin und Isatinchlorid können die beim Resorcin gemachten Vorschriften beibehalten werden. Der Farbstoff wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt und gab bei der Verbrennung die erwarteten Zahlen.

0·1441 g Substanz lieferten 0·3737 g CO₂ und 0·0503 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₄ H ₉ NO ₃
C	70·72	70·29
H	3·88	3·80

Er ist in Ligroin und Benzolkohlenwasserstoffen in der Kälte fast unlöslich, schwer mit karminroter Farbe in siedendem Xylol, aus dem er sich in sehr feinen violettblauen Nadelchen abscheidet. Etwas leichter löslich mit violettblauer Farbe in siedendem Eisessig und Alkohol, aus dem er in violettschwarzen Nadeln vom Schmelzpunkt zirka 245° (unter Zersetzung) krystallisiert. Konzentrierte Schwefelsäure löst violett, von Soda-lösung wird er mit rein blauer Nuance aufgenommen, die auf Zusatz von Natronlauge nach grünlichgelb umschlägt. Eisen- und chromgebeizter Kattun wird kräftig grünblau angefärbt.



3,4-Dioxybenzol-2-indolindigo.

Die Darstellung des Farbstoffs aus Pyrogallol und Isatinchlorid erfolgt genau wie beim Resorcinderivat und liefert eine gute Ausbeute. Der Farbstoff wird durch Umkrystallisieren aus

Alkohol in feinen, schwarzvioletten Nadelchen erhalten, die bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

0·1250 g Substanz lieferten 6·2 cm^3 N bei 17° und 749 mm.

0·1771 g Substanz lieferten 0·4291 g CO_2 und 0·0565 g H_2O .

In 100 Teilen:	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_9\text{NO}_9$
C	66·08	65·88
H	3·54	3·54
N	5·70	5·49

Er löst sich in Alkohol und Eisessig (in der Wärme) leicht, in Benzolkohlenwasserstoffen und Chloroform schwer mit rotvioletter Nuance. Ebenso in verdünnter Sodalösung und wenig verdünnter Natronlauge in der Kälte. Zusatz von mehr Natronlauge bewirkt einen Farbumschlag nach Hellbräunlichgelb. Beim Kochen damit tritt völlige Zersetzung ein. Konzentrierte Schwefelsäure löst in der Kälte mit rotvioletter Farbe, die beim Erhitzen nach Kirschrot umschlägt unter Bildung einer wasserlöslichen Sulfosäure. Chrom- und eisengebeizte Baumwolle wird in blauvioletten Tönen waschecht gefärbt. Bei höherem Erhitzen sublimiert der Farbstoff in feinen Nadelchen unter Entwicklung eines orangeroten Dampfes.