

# 146. Eugen Grandmougin: Zur Kenntnis der bromierten Indigotine.

[IV. Mitteilung über Indigo]

(Eingegangen am 24. März 1910.)

Vor einiger Zeit hatte ich beim Studium des 5.7.5'.7'-Tetrabrom-indigos die folgende Substitutionsregel für Bromierung des Indigos aufgestellt<sup>1)</sup>: »Zunächst tritt das Halogen in 5 resp. 5', dann in 7 resp. 7' ein; bei weiterer Substitution dürfte dann die 4- resp. 4'-Stellung besetzt werden.«

Zu diesem Schlusse war ich hauptsächlich durch das färberische Verhalten des Penta- und Hexabrom-indigos geführt worden.

Jedoch war es aus verschiedenen Gründen von Interesse, diese Voraussetzung zu prüfen, was durch Oxydationsabbau der betreffenden Bromindigotine zu erreichen war.

Das Material hierzu wurde mir in freundlicher Weise von der Gesellschaft für Chemische Industrie in Basel zur Verfügung gestellt, und die Untersuchung bestätigte die von mir gemachte Voraussetzung.

Bei der Bromierung des Indigos sind die bevorzugten Stellen demnach sukzessive 5, 7 und 4, gleichviel ob die Bromierung in einem neutralen Lösungsmittel in der Wärme (Nitrobenzol z. B.) oder in saurer Lösung (Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure usw.) in der Kälte vor sich geht<sup>2)</sup>.

Wie mir die genannte Firma mitteilt, war sie bei Untersuchung dieser Frage zu denselben Resultaten gelangt.

## 5.7.5'.7'-Tetrabrom-indigo.

Dieser Tetrabromindigo ist bereits in unserer früheren Mitteilung eingehend behandelt worden.

Er ist seitdem auch von Danaila<sup>3)</sup> durch Reduktion des 5.7-Dibromisatinchlorids mit Jodwasserstoffsäure erhalten worden und stimmt mit dem von uns durch Bromierung von Indigo in Nitrobenzol hergestellten Präparate vollkommen überein.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **42**, 4410 [1909].

<sup>2)</sup> Sehr wahrscheinlich ist bei der Sulfonierung des Indigos dieselbe Substitutionsregel gültig. Wenigstens dürfte dies aus der Untersuchung von D. Vorländer und Schubert (diese Berichte **34**, 1861 [1901]) zu folgern sein, welche zeigten, daß Indigocarmin die 5.5'-Disulfosäure des Indigos darstellt. Es würde dies auch die Tatsache erklären, daß polybromierte Indigotine sich nur schwer sulfieren lassen.

<sup>3)</sup> Compt. rend. **149**, 1383 [1909].

Zur Prüfung des Halogenbestimmungsverfahrens von Pringsheim<sup>1)</sup> erschien es uns von Interesse, einige Bestimmungen nach dieser Methode auszuführen.

Wir waren allerdings genötigt, die allzu lebhafte, explosionsartige Verbrennung dadurch zu mildern, daß wir das Natriumsuperoxyd mit seinem halben Gewicht trockner Soda verdünnten<sup>2)</sup>.

Unter diesen Bedingungen war eine ziemlich glatte Oxydation zu erzielen, obgleich hin und wieder einzelne Bestimmungen fehl schlugen.

Die Entzündung erfolgt zweckmäßigerweise mittels eines glühenden Platindraktes.

Nach dem Abbrennen wird die Schmelze in Wasser gelöst, mit etwas Natriumsulfit versetzt und mit Salpetersäure vorsichtig angesäuert. Man erwärmt hierauf auf 60—80°, um die schwellige Säure zu zersetzen, und fällt das Silberbromid in der üblichen Weise aus.

Ein technisches Präparat, das aus Nitrobenzol umkrystallisiert war, ergab die folgenden Werte:

0.276 g Sbst.: 0.356 g AgBr. — 0.3215 g Sbst.: 0.417 g AgBr.

$C_{16}H_5Br_5N_2O_2$ . Ber. Br 55.36. Gef. Br. 54.9, 55.2.

#### 4.5.7.5'.7'-Pentabrom-indigo.

Das mir zur Verfügung gestellte Präparat war durch Bromieren von Indigo mit überschüssigem Brom in Gegenwart von konzentrierter Schwefelsäure nach F. P. 394200 erhalten worden.

Pentabromindigo ist erheblich leichter löslich als das Tetrabromprodukt und kann entweder aus siedendem Xylol, Pyridin oder Nitrobenzol umkrystallisiert werden.

Man erhält ihn dann als feine, mikroskopische Nadeln, die beim Zerreiben ein dunkelblaues Pulver ergeben.

0.2535 g Sbst.: 0.357 g AgBr<sup>3)</sup>.

$C_{16}H_3Br_5N_2O_2$ . Ber. Br 60.9. Gef. Br. 60.3.

Pentabrom-indigo ist in Alkohol und Äther unlöslich; er löst sich aber etwas in Chloroform, leichter noch in siedendem Toluol oder Xylol tiefblau mit rotem Dichroismus.

Mit Hilfe der letztgenannten Lösungsmittel kann er von dem viel schwerer löslichen Tetrabromindigo getrennt werden.

In siedendem Nitrobenzol ist Pentabromindigo ganz erheblich löslich. Die Bestimmung des Absorptionsspektrums erfolgte nach der Methode von Formánek. Der in konzentrierter Lösung erhaltene

<sup>1)</sup> Diese Berichte **36**, 4244 [1903]; **37**, 324 [1904].

<sup>2)</sup> Außerdem ist des geringen Kohlenstoff-Gehaltes wegen Zugabe von Naphthalin nötig.

<sup>3)</sup> Die Brombestimmung erfolgte nach der modifizierten Methode von Pringsheim.

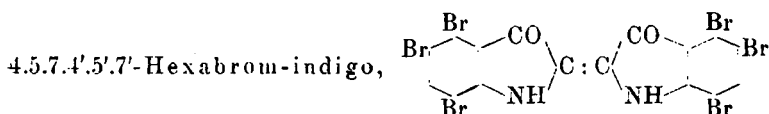
symmetrische Doppelstreifen mit einem Schatten rechts ergibt bei passender Verdünnung einen scharfen Absorptionsstreifen, der in Xylol bei  $\lambda = 615.0$ , in Chloroform bei  $\lambda = 621.3$  liegt. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist blaugrün; sie wird beim Verdünnen mit Wasser gefällt.

Durch Oxydation mit Chromsäure in Eisessig wird ein schwer trennbares Gemisch von Di- und Tribrom-isatin erhalten.

Dasselbe wurde der Kali-Destillation unterworfen und die erhaltenen Bromaniline mit Essigsäureanhydrid acetyliert. Durch Alkohol lassen sich die Acetylprodukte in das schwer lösliche 2,4,5-Acetyltribrom-anilin, Schmp.  $188^{\circ}$ <sup>1)</sup> und das leichter lösliche 2,4-Acetyldibrom-anilin, Schmp.  $146^{\circ}$ <sup>2)</sup>, zerlegen, woraus sich auch die Konstitution des Pentabromindigos ergibt.

Durch Reduktion mit Natriumhydrosulfit in alkalischer Lösung erhält man eine gelbe Küpe, aus der Baumwolle in goldgelben Tönen angefärbt wird. Beim Vergrünen wird ein leuchtendes, grünstichiges Blau erhalten, das durch Seifen in Siedehitze zur vollen Lebhaftigkeit entwickelt wird.

Die Nuance erscheint noch bedeutend grüner bei künstlichem Lichte (Gaslicht z. B.).



Das von uns untersuchte technische Produkt, durch Bromieren von Indigo in Chlorsulfonsäure erhalten, besaß einen Bromgehalt von 62–63 %.

Zur Reinigung wurden 20 g in 1 kg Nitrobenzol siedend gelöst, die Lösung filtriert und die abgeschiedenen Krystalle mit Alkohol ausgekocht, filtriert, dann mit Alkohol und Äther gewaschen.

Nach dem Trocknen erhält man dann den Hexabromindigo in Form kupf-riger dunkelblauer Nadeln, die zu blauem Pulver verreibbar sind.

Dieselben sind in Alkohol und Äther unlöslich, etwas löslicher in Chloroform, ziemlich löslich in siedendem Xylol und sehr erheblich in kochendem Nitrobenzol.

Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist grün und wird durch Wasserzusatz gefällt.

0.219 g Sbst.: 0.333 g AgBr<sup>3)</sup>.

$C_{16}H_4Br_6N_2O_2$ . Ber. Br 65.21. Gef. Br 64.70.

<sup>1)</sup> Amer. Chem. Journ. 18, 249.

<sup>2)</sup> Remmers, diese Berichte 7, 348 [1874].

<sup>3)</sup> Die Bestimmung erfolgte nach der Kalk-Methode.

Das Absorptionsspektrum des 4.5.7.4'.5'.7-Hexabromindigos wurde nach der Methode von Formánek bestimmt und in Xylol bei  $\lambda = 616.2$ , in Chloroform bei  $\lambda = 623.6$  gefunden<sup>1)</sup>.

Gefärbt wird Hexabromindigo aus der Hydrosulfatküpe; die goldgelb gefärbte Faser vergrint zu einem sehr grünstichigen, lebhaften Blau.

Die Leukoverbindung ist wie diejenige der hochbromierten Indigotine ziemlich schwer löslich.

#### 4.5.7-Tribrom-isatin.

Zur Ermittlung der Konstitution des Hexabromindigos wurde derselbe der Oxydation unterworfen.

Man suspendiert 5 Teile Hexabromindigo in 50 Teilen Eisessig und gibt unter Kühlung 20 Teile rauchender Salpetersäure hinzu.

Nach mehrstündigem Stehen in der Kälte ist der Indigo oxydiert, und man filtriert nun das Tribromisatin ab.

Zur Reinigung wird dasselbe in verdünnter, siedender Natronlauge gelöst, die gelbe Lösung von einigen Unreinigkeiten abfiltriert und das Tribromisatin durch Säurezusatz wieder gefällt.

Es scheidet sich krystallinisch ab, wird abfiltriert und getrocknet.

Das Tribromisatin bildet lebhaft orange gefärbte Krystalle, die sich in siedendem Alkohol, Aceton usw. lösen. Zweckmäßig wird es aus Nitrobenzol unkrySTALLISIERT und schmilzt in reinem Zustande bei 257—258°.

(5.7-Dibromisatin, Schmp. 249—250°; 5-Bromisatin, Schmp. 255°.)

0.209 g Sbst.: 0.303 g AgBr.

$C_8H_2Br_3NO_2$ . Ber. Br 62.5. Gef. Br 62.02.

Die gelbe, alkoholische Lösung färbt sich mit Kalilauge intensiv violett unter Bildung des entsprechenden Kaliumsalzes.

Ähnlich verhält sich das Produkt in wäßrigem Medium.

Wird zu einer Suspension von Tribromisatin in Wasser Natron- oder Kalilauge zugegeben, so färbt es sich intensiv violett, beim Erhitzen geht es allmählich in Lösung unter Bildung des isatinsauren Salzes, das aus der hellgelben Lösung beim Erkalten in Form gelber, glänzender Schüppchen erhalten wird.

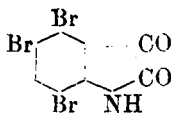
Es kann demnach die Reinigung auch über das isatinsaure Natriumsalz erfolgen.

Die Stellung der Bromatome wurde durch die Kali-Destillation ermittelt. Man erhält ein krystallinisches Tribromanilin, dessen Acetylprodukt in Alkohol schwer löslich ist und bei 188° schmilzt.

<sup>1)</sup> J. Formánek und E. Grandmougin: Spektral-analytischer Nachweis künstlicher organischer Farbstoffe. II. Aufl. Berlin 1908. (Springer.)

Durch Verseifen des Acetylproduktes mit alkoholischer Kalilauge wird das Tribromanilin in glänzenden, weißen Schuppen erhalten, die bei 85–86° schmelzen.

Es liegt demnach das 2.4.5-Tribrom-anilin vor; dem Tribrom-isatin kommt demnach die Formel



zu, womit auch die Konstitution der durch direktes Bromieren erhältlichen Penta- und Hexabromindigotine aufgeklärt ist.

Zum Schluß ist es mir eine angenehme Pflicht, der Gesellschaft für chemische Industrie in Basel für die mir zur Verfügung gestellten Präparate und die Mitteilung ihrer Versuchsergebnisse meinen besten Dank auszusprechen.

Paris, Laboratorium der Ecole de Chimie et Physique.

#### 147. Joseph Zeltner und B. Tarassoff:

##### Ein Beitrag zur Darstellung von Äthern.

(Eingegangen am 22. März 1910.)

Metallorganische Verbindungen sind zuerst von Lieben<sup>1)</sup> zur Darstellung einfacher Äther verwandt worden. Aus dem Dichloräther,  $C_2H_5Cl_2$ ,  $OC_2H_5$ , und Zinkdiäthyl synthetisierte er einen Monochloräther und den Äther  $C_2H_5(C_2H_5)_2.O.C_2H_5$ .

Henry<sup>2)</sup> verwandte zu dieser Reaktion den Monochlordimethyläther,  $CH_3O.CH_2Cl$ , Kessel<sup>3)</sup> den Dichlordiäthyläther.

Hamonet<sup>4)</sup> ersetzte in der Reaktion von Henry die zinkorganischen Verbindungen durch das Grignardsche Reagens. Aus Monochlordimethyläther und magnesiumorganischen Verbindungen entstehen Äther der allgemeinen Formel  $R.O.CH_2.R'$ .

Houben und Führer<sup>5)</sup> verfahren analog wie Lieben und gelangten zu den Haloidhydrinen.

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **141**, 136 [1867]; auch Lieben und Bauer, Ann. d. Chem. **123**, 130 [1862].

<sup>2)</sup> Compt. rend. **113**, 368 [1891]. <sup>3)</sup> Ann. d. Chem. **175**, 44 [1875].

<sup>4)</sup> Compt. rend. **138**, 813 [1904]; Bull. soc. chim. [4] **3**, 254 [1904]; vergl. Reychler, Bull. soc. chim. [4] **1**, 1198; Chem. Zentralbl. **1908**, **1**, 2015.

<sup>5)</sup> Diese Berichte **40**, 4991 [1907].