

Selbstverständlich kann die den Schwefelsäuregehalt repräsentirende Chromsäure auch auf andere Weise bestimmt werden; wo es sich aber nur um ein ungefähres Abschätzen grösserer Mengen Schwefelsäure, wie bei verschiedenen technischen Prozessen handelt, kann man die Fällungen mit Baryt und Chromsäure schnell hintereinander vornehmen und nach geschehener Filtration den Chromsäuregehalt durch directe Vergleichung der noch neutralen (oder auch basischen) Lösung mit einer ähnlichen Normallösung annähernd ermitteln.

#### 248. A. Emmerling und C. Engler: Die Synthese des Indigblau's.

(Vorgetragen von Hrn. A. Baeyer.)

Seit der Anwendung der modernen Lehre von der Constitution der aromatischen Verbindungen auf die interessante Familie des Indigo's, wie sie zuerst in der schönen Arbeit von Baeyer und Knop\*) über die Reductionsprodukte des Isatins gemacht wurde, hat die Geschichte dieser Gruppe wesentliche Fortschritte gemacht. Nachdem es Baeyer\*\*) gelungen war, durch Anwendung eines neuen Reductionsmittels das erste sauerstofffreie Indigoderivat, das Indol, zu erhalten, welches er als die Muttersubstanz des Indigo's bezeichnete, wurde auch zum ersten Male der synthetische Weg auf diesem Gebiete mit Erfolg betreten, indem die künstliche Darstellung des kaum entdeckten Indols gelang.\*\*\*) War hierdurch schon die Aussicht auf eine einstmalige Synthese des Indigblau's selbst näher gerückt, so wurde diese Hoffnung noch durch die bald darauf gemachte Entdeckung der Reduction des Isatins zu Indigblau†) verstärkt, welche den ersten Fall einer Darstellung des blauen Farbstoffes aus einem ferner stehenden Derivate repräsentirte.

Was die Constitution betrifft, so schien die Synthese des Indols die früheren Formeln zu bestätigen, doch lieferten die bekannten Thatsachen noch keine hinreichenden Anhaltspunkte für die Beurtheilung der Stellung der Sauerstoffatome im Indigblau und seinen Derivaten, weshalb sich hierüber auch verschiedene widersprechende Ansichten geltend zu machen suchten.

Wir freuen uns daher, heute eine neue Thatsache berichten zu können, welche namentlich auf die erwähnte Sauerstoffstellung einiges Licht zu werfen vermag. Es ist uns nämlich im Verlaufe einer gemeinschaftlichen Untersuchung „über aromatische Ketone“ gelungen, durch einen eigenthümlichen Reductionsprozess von einem Nitroderivate des Acetophenons in ähnlicher Weise zum Indigblau überzugehen, wie

\*) Baeyer u. Knop, Annalen d. Chem. u. Pharm. CXL. S. 1.

\*\*) Baeyer ibid. CXL 295.

\*\*\*) Baeyer u. Emmerling, diese Berichte II, S. 679.

†) Dieselben, diese Berichte III, S. 514.

man früher das Nitrostyrol (resp. die Nitrozimmtsäure) in Indol umgewandelt hatte.

Wir theilen dieses erste Resultat unserer Untersuchung nun in Folgendem mit:

#### Ueber die Nitroderivate des Acetophenons.

Das von uns angewandte Acetophenon  $C_8H_8O$  (Methylketon der Benzoësäure), dargestellt durch trockene Destillation gleicher Moleküle von benzoësaurem und essigsäurem Kalk, siedete bei  $198^0$  und war vollkommen rein, wie die Analyse zeigte. Bei der Nitrirung desselben erhält man je nach Umständen verschiedene Körper:

a) Krystallinisches Mono-Nitro-Acetophenon wird erhalten, wenn man Acetophenon in kalte, rothe rauchende Salpetersäure einträgt und die von selbst eintretende Erhitzung durch fortwährendes Abkühlen vermindert. Nach etwa 8—10 Minuten giesst man die Masse in kaltes Wasser, wobei sich ein dickes Oel abscheidet, das nach kurzer Zeit zu einer krystallinischen Masse erstarrt. Die nadelförmigen Krystalle wurden zwischen Fliesspapier ausgepresst, gewaschen und getrocknet und ergaben dann bei der Analyse Zahlen, welche zeigten, dass sie die Mononitroverbindung  $C_8H_7O \cdot NO_2$  sind. — Unsere Versuche lehrten, dass dieser Körper einer Ueberführung in Indigblau unfähig ist. Wir beobachteten nun noch ein zweites Nitroproduct:

b) Syrupförmiges Nitro-Acetophenon wird erhalten, wenn man in der Wärme nitrirt. Will man ein zur Umwandlung in Indigblau taugliches Product erhalten, so hat man genau alle Versuchsbedingungen einzuhalten, die wir durch sehr zahlreiche Versuche ermittelt haben und im Folgenden angeben:

70—80 Gr. rothe rauchende Salpetersäure werden in einem Kölbchen auf  $45-50^0$  erhitzt und 5—7 Gr. Acetophenon dann rasch eingetragen. Die Temperatur steigt schnell bis zu einem Punkte, wo aus der Mündung des Kölbchens dicke rothe Dämpfe austreten. Nun muss man, bevor die Reaction heftig wird, den Inhalt des Kölbchens in kaltes Wasser giessen.

Es scheidet sich eine rothgelb gefärbte syrupartige Masse ab, die selbst nach längerem Stehen nicht erstarrt. Die Zusammensetzung ist, wie durch die Analyse constatirt wurde, ebenfalls die des Mono-Nitro-Acetophenons.

Nimmt man die Anfangstemperatur niedriger, so bildet sich zu viel von der krystallinischen Modification, ist sie zu hoch, so bilden sich höher nitrirte, in fester Form durch Wasser abscheidbare Producte, die auch stets in reichlicher Menge sich bilden, wenn man die Reaction nicht frühzeitig genug unterbricht. In beiden Fällen erleidet man Verlust an dem zur Umwandlung in Indigblau geeigneten Material.

Auf folgendem Wege lässt sich nun eine theilweise, allerdings noch sehr unvollkommene Umwandlung in Indigblau ausführen:

### Umwandlung des syrupförmigen Mono-Nitro-Acetophenons in Indigblau.

Wie die empirische Formel schon anzeigt, muss bei einer Umwandlung des Nitroderivats:  $C_8H_7NO_3$  resp. von 2 Moleculen:  $C_{16}H_{14}N_2O_6$  in Indigblau:  $C_{16}H_{10}N_2O_2$  ein Austritt von 4 Atomen O und 4 Atomen H stattfinden, oder von 2 Mol.  $H_2O$  und 2 Atomen O.

Der ganze Prozess muss demnach aus folgenden 2 Reactionen zusammengesetzt sein:

- 1) Entziehung von Wasser,
- 2) Reduction ohne Wasserstoffaufnahme.

Wir fanden, dass beide Reactionen sich gleichzeitig vollziehen, wenn man durch ein trockenes Reductionsmittel bei hoher Temperatur reducirt. Als Reductionsmittel fanden wir eine Mischung von Zinkstaub und Natronkalk allein brauchbar, wasserentziehend wirkte die hohe Temperatur.

Später fanden wir, dass es zweckmässiger ist, den ganzen Prozess in 2 Phasen sich vollziehen zu lassen:

- 1) Wasserentziehung.

Dieselbe wird am Besten dadurch bewirkt, dass man das Nitroderivat in kleinen Portionen im Porzellanschälchen bis zu beginnender Zersetzung vorsichtig erhitzt. Es tritt leicht tiefergehende Zersetzung unter starkem Aufbrausen ein, was zu verhüten ist. Da man bei Anwendung grösserer Mengen die Temperatur nicht hinreichend reguliren kann, darf man nur 5—10 Gr. auf einmal erhitzen und zwar so weit, dass die Masse nach dem Erkalten zu einer zähen harten Masse erstarrt.

Nimmt man die Erhitzung unter genannten Umständen in einem kleinen Retörtchen vor, so kann man an den im Halse sich verdichtenden Wassertröpfchen deutlich die Wasserabspaltung beobachten.

- 2) Reduction.

Für das von uns angewandte Reductionsmittel hat sich folgendes Mischungsverhältniss am besten erwiesen:

- 1 Th. fein gepulverter Natronkalk,
- 9 Th. Zinkstaub.

Um eine möglichst feine Zertheilung des nach Vorschrift erhitzten Nitroderivats in dem reducirenden Agens zu bewirken, wird 1 Theil des ersteren in Chloroform gelöst, die Lösung mit ca. 40—50 Theilen der Reductionsmischung zu einem dünnen Brei zusammengerieben und bei gelinder Temperatur das Chloroform wieder verjagt. Häufig

nimmt man jetzt schon, namentlich beim Reiben der trockenen Masse mit dem Pistill, den für Indigo charakteristischen Geruch wahr.

Ein weiteres Gelingen der Operation erfordert nun, die Erhitzung in der Weise vorzunehmen, dass der sublimirende Indigo möglichst rasch der heissen zersetzenden Reductionssphäre entrissen und abgekühlt wird.

Es haben uns nämlich Versuche gezeigt, dass, wenn man reinen Indigo aus unserer Reductionsmischung unter gleichen Bedingungen zu sublimiren sucht, stets das meiste zersetzt wird und nur schwer ein Sublimat zu erhalten ist. Dieser Umstand macht es erklärlich, dass wir nur eine geringe Ausbeute erhielten und es ist uns leider bis jetzt noch nicht gelungen, durch Abänderungen der Methode eine bessere zu erzielen.

Am meisten erhält man, wenn man immer nur eine kleine Quantität auf einmal rasch erhitzt. Das schlechteste Resultat erfolgt, wenn man im Grossen, etwa aus einer Retorte oder im Verbrennungsrohr zu sublimiren versucht, selbst wenn man einen raschen Kohlensäurestrom zu Hülfe nimmt.

Am Besten verfährt man auf die Weise, dass man kleine Mengen in engen Reagenzröhrchen über einer guten Bunsen'schen Lampe erhitzt. An dem kalten Theil des Röhrchens setzt sich dann ein dunkles Sublimat an, während zahlreiche Zersetzungsproducte entweichen, und den für Indigo charakteristischen Geruch verbreiten. — Der dunkle Anflug lässt sich von einer Stelle zur andern sublimiren, und man beobachtet beim Erhitzen deutlich die jodähnlichen violetten Dämpfe, die den Indigo mit keinem andern bekannten organischen Körper verwechseln lassen.

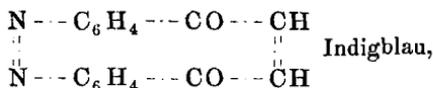
Indessen mussten wir uns doch noch weitere Beweise für die Identität unseres Sublimats mit dem blauen Farbstoffe verschaffen. Die zur analytischen Untersuchung erforderliche Quantität konnten wir nach dieser Methode noch nicht erhalten, und wir versuchten daher, einen weiteren Beweis durch Darstellung der Indigküpe aufzubringen.

Zu diesem Zweck wurde die erwähnte Reduction in Reagenzröhrchen etwa 300 mal wiederholt, der Theil von jedem Röhrchen, an welchem der dunkle Anflug sich befand, abgesprengt, die zertrümmerten Glasstückchen getrocknet, mit Alkohol und Aether gewaschen, und nun mit einem Gemisch von Eisenvitriol und Kalk (in den von Erdmann empfohlenen Verhältnissen) unter gelindem Erwärmen im verschlossenen Kölbchen einige Tage stehen gelassen. Die klare Lösung abgegossen und der Luft ausgesetzt, schied an ihrer Oberfläche bald die für das Indigblau so charakteristische purpurfarbige Haut ab.

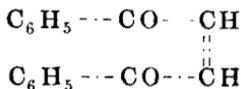
Hoffentlich wird es gelingen, die Methode noch zu verbessern, und zur Darstellung grösserer Mengen geeignet zu machen.

### Ueber die Constitution des Indigblau's und seiner Derivate.

Die beschriebene Synthese des Indigblau's führte uns sogleich auf eine bestimmte Vorstellung über die Constitution dieses Farbstoffs, welche durch folgende Strukturformel ausgedrückt wird:



d. h. Indigblau ist das Azoderivat eines eigenthümlichen Ketons von der Formel:



dessen Darstellung noch zu erwarten ist. Unsere Formel stützt sich auf die beiden Voraussetzungen:

- 1) Der Sauerstoff ist Ketonsauerstoff, und zwar in der dem Acetophenon entsprechenden Stellung.
- 2) Der Stickstoff ist in der Form der Azogruppe vorhanden.

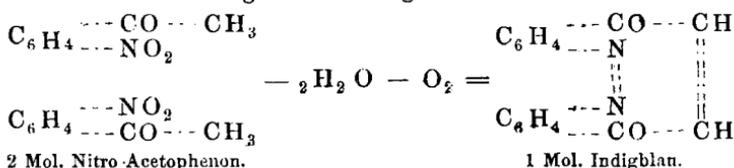
Da bei der Bildung des Indigblau's von den drei Sauerstoffatomen des Nitroacetophenons zwei austreten, so bestimmt die Stellung des dritten, nicht austretenden O-Atoms zugleich die Sauerstoffstellung im Indigblau. Es kann aber in Anbetracht der leichten Beweglichkeit der Sauerstoffatome der Nitrogruppe, im Vergleich zu dem der Kohlenoxydgruppe keinem Zweifel unterliegen, dass der letztere der beständigeere ist, und folglich in dem Indigblau die Stellung des Sauerstoffs dieselbe ist, wie im Acetophenon.

Schon durch den Umstand, dass die Oxydation des Methylwasserstoffs auf Kosten des Sauerstoffs der Nitrogruppen stattfindet, ist die Bildung der Azogruppe ermöglicht, ausserdem sind auch die Versuchsbedingungen bei der Reduction derart, wie sie für die Entstehung jener Gruppe am günstigsten sind, indem wir die Reduction in alkalischer Atmosphäre vornahmen. Dass die beiden, ausser dem Benzolwasserstoff noch vorhandenen Wasserstoffatome Reste des Methylwasserstoffs des Acetophenons sind, geht aus der Synthese hervor und bedarf keines weiteren Beweises.

Die Bildung des Indigblau's aus Nitroacetophenon verläuft also in der Weise, dass beim Erhitzen zunächst eine Condensation je zweier Molecüle vor sich geht, indem ein Theil des Methylwasserstoffs auf Kosten des Sauerstoffs irgend welcher der vorhandenen Nitrogruppen verbrennt.

Dem so erhaltenen Molecül wird bei der darauf folgenden Reduction bei Gegenwart von Alkali der Nitrosauerstoff unter Bildung der Azogruppe entzogen.

Wir haben also folgendes Bildungsschema:

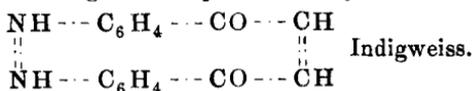


Hierbei ist selbstverständlich immer die der Salicylsäure entsprechende Stellung der Seitenketten vorausgesetzt (Metareihe).

Das von uns dargestellte krystallinische Nitroderivat gehört wahrscheinlich der Parareihe an, indem wir bei jedem Versuche, es in Indigblau zu verwandeln, negative Resultate, hell gefärbte Zersetzungsprodukte erhielten. Das syrpförmige Derivat gehört jedenfalls theilweise der Metareihe an. Wir sind damit beschäftigt, uns durch Darstellung der entsprechenden Benzoësäuren über die Natur der beiden Modificationen Aufschluss zu verschaffen.

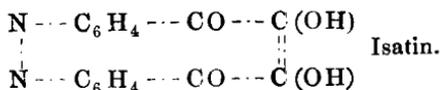
Aus der von uns aufgestellten und bewiesenen Constitutionsformel des Indigblau's lassen sich nun auch noch Schlüsse ziehen auf die Constitution der übrigen Indigoderivate.

In Anbetracht der grossen Leichtigkeit mit der sich Azoverbindungen zu Hydrazoverbindungen reduciren lassen, und der Thatsache, dass letztere schon an der Luft sich wieder zu ersteren oxydiren, — ein Verhältniss, wie wir es genau zwischen Indigblau und Indigweiss wiederfinden, — kann es kaum einem Zweifel unterliegen, dass das Indigweiss die dem Indigblau entsprechende Hydrazoverbindung ist:



Bei der Oxydation des Indigblau's bietet sich als erster Angriffspunkt der Wasserstoff der Seitenkette dar, der dabei in Hydroxyl übergeht.

Die Constitution des Isatins ist also offenbar die folgende:



Bei der Reduction in alkalischer Lösung findet die Anlagerung von 4 Wasserstoffatomen statt, von denen 2 zur Ueberführung der Azogruppe in die Hydrazogruppe, 2 zur Verwandlung des Keton-Sauerstoffs in Hydroxyl dienen; bei der Reduction des Dioxindols zu



zogruppe übergeht. Wir können also die Glieder der Indigogruppe in zwei Klassen theilen, in Azoverbindungen, welche Farbstoffe sind und in ungefärbte Hydrazoverbindungen.

Azoverbindungen	Hydrazoverbindungen
(Farbstoffe)	(farblos)
Indigblau	Indigweiss
Isatin.	Dioxindol
	Oxindol
	Indol.

Unsere Synthese ist endlich für die Aufklärung der chemischen Prozesse des Thier- und Pflanzenlebens gewiss nicht ohne Bedeutung. Das Indigblau, bisher nur als ein Product der Stoffmetamorphose gewisser Pflanzen, und auch zuweilen als Zersetzungsproduct thierischer, jedenfalls eiweissartiger Stoffe beobachtet, kann durch directe Synthese aus den drei Säuren, Benzoësäure, Essigsäure, Salpetersäure mit Hülfe von Wasserentziehenden und reducirenden Kräften künstlich dargestellt werden, welche Kräfte der Pflanze ja auch, wenn auch unter ganz anderen Formen und Bedingungen, zu Gebote stehen.

Für die Azogruppe ist ein natürliches Vorkommen gefunden: sollte dieselbe unter den mannichfaltigen stickstoffhaltigen Derivaten des Pflanzen- und Thierkörpers vielleicht eine grössere Verbreitung haben, als man in Anbetracht der bisherigen Beobachtung von nur künstlichen Bildungsweisen dieses Atomcomplexes vermuthen möchte?

#### 249. L. Henry: Ueber Chlorjod.

(Eingegangen am 5. Nov.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Unter der Einwirkung von Chlorjod lassen sich die Oxysäuren des Chlors und ihre Salze unter Entbindung freien Chlors leicht zersetzen und Umbildungen unterwerfen, während Sauerstoffverbindungen des Jods, insbesondere Jodsäure und deren Salze entstehen. Mit unterchloriger Säure und ihren Salzen ist die Reaction bei gewöhnlicher Temperatur eine lebhaftere, mit Chlorsäure vollzieht sie sich langsam in der Kälte, dagegen energisch unter Anwendung von Wärme, wobei eine reichliche Entwicklung von Chlor stattfindet.

Ich habe Chlorjod und die zusammengesetzten Sauerstoffverbindungen des Chlors in wässriger Lösung oder bei Gegenwart von Wasser angewendet. Das Dreifach-Chlorjod übrigens verhält sich hierbei wie das Einfach-Chlorjod. Es scheint mir, dass diese Reaction eine leichte und wünschenswerthe Art der Herstellung von jodsaurem Kali begründe.

\*) Um nicht über die Wahrheit der angestellten Versuche hinauszugehen, muss ich gestehen, dass ich das Verhalten der Ueberchlorsäure nicht untersucht habe.