

## 332. Adolf Baeyer: Synthese des Indigblaus.

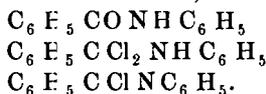
[Aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften in München.]  
(Eingegangen am 17. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der Kette von Operationen, welche nach meinen früheren Mittheilungen von der Phenylsigsäure zum Indigblau führen, liess nur das letzte Glied, die Ueberführung von Isatin in Indigblau, sowohl in Bezug auf die Klarheit des Vorganges als auch betreffs der Ausbeute nach viel zu wünschen übrig. Das Reagensgemisch, aus Dreifachchlorphosphor, Acetylchlorid und Phosphor bestehend, welches von Emmerling und mir zur Reduction des Isatins angewendet worden ist, kann nach verschiedenen Seiten hin wirken, und das erhaltene Produkt ist keineswegs reines Indigblau, sondern besteht zum grössten Theil aus Indigpurpurin.

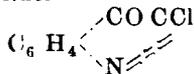
Wenn man sich die Aufgabe stellt, das Isatin



in Indigblau überzuführen, so ist zunächst zu beachten, dass alle gewöhnlichen Reduktionsmittel sich ausschliesslich auf die CO-Gruppe werfen, welche unmittelbar mit dem Benzol verbunden ist. Da nun die sehr zahlreichen Versuche, welche in dieser Richtung angestellt sind, niemals auch nur Andeutungen einer Bildung von Indigblau gegeben haben, so ist man zu dem Schlusse berechtigt, dass es zur Lösung dieser Aufgabe nöthig ist, die andere CO-Gruppe, welche mit dem NH in Verbindung steht, zu desoxydiren. Hierdurch ist in der That der Schlüssel des Räthsels gefunden. Die Einwirkung des Fünffachchlorphosphors auf Säureamide, zu denen ja auch das Isatin gehört, bietet nach Wallach's Untersuchungen ein sicheres Mittel dar, um den Sauerstoff einer am Stickstoff sitzenden CO-Gruppe durch Cl zu ersetzen. Das Isatin ist in Bezug auf die Situation dieses CO zu vergleichen mit dem Benzanilid, welches mit  $\text{PCl}_5$  behandelt erst das Amid- und dann das Imidchlorid liefert;



Erwärmt man Isatin mit  $\text{PCl}_5$  ganz gelinde, so tritt leicht eine lebhaft, mit HCl-Entwicklung verbundene Reaction ein, indem sich die Masse braunroth färbt. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich eine bräunlich gelbe Masse ab, die in kohlen-saurem Kali nicht löslich ist, dagegen mit Kali wieder Isatin giebt. Obgleich diese Substanz wegen der Schwierigkeit, sie in reiner Zustände darzustellen, noch nicht analysirt ist, dürfte es keinem Zweifel unterliegen, dass sie das Imidchlorid des Isatins ist und die Formel:



besitzt.

Dieses Isatinchlorid liefert nun durch Reduction Indigblau. Man kann hierbei verschieden verfahren. Wirft man auf das Reductionsprodukt von  $\text{P Cl}_5$  und Isatin ein Stückchen gelben Phosphors und erwärmt gelinde, so geht die rothe Farbe der Masse in Grün über. Auf Zusatz von Wasser scheidet sich nach kurzem Kochen Indigblau ab. Löst man das Chlorid in Alkohol und behandelt es mit wenig Zinkstaub und Essigsäure, so entsteht durch Aufkochen der mit Wasser versetzten Flüssigkeit dieser Farbstoff ebenfalls. Am glattesten verläuft die Bildung des Indigos bei Anwendung von Schwefelammonium. Die durch Einwirkung von  $\text{P Cl}_5$  auf Isatin erhaltene Masse wird zuerst mit Wasser, dann mit kohlensaurem Natron gewaschen und der Rückstand sofort in einer weingeistigen Lösung von gelbem Schwefelammonium gelöst. Beim Kochen färbt sich die Flüssigkeit grün und wird auf Wasserzusatz und wiederholtes Kochen bläulich, indem sich schwere Flocken von Indigblau aus der von ausgeschiedenem Schwefel milchig gewordenen Flüssigkeit absetzen. Die Ausbeute ist bei diesem Verfahren sehr beträchtlich, jedoch ist das Indigblau auch hierbei wie es scheint stets von kleineren oder grösseren Mengen von Indigpurpurin begleitet. Wenn es daher auch weiteren Versuchen vorbehalten bleiben muss, die günstigsten Bedingungen festzustellen, so ist doch das Problem einer leichten und sicheren Ueberführung des Isatins in Indigblau als gelöst zu betrachten.

Was die Formel des Indigblaus betrifft, so möchte ich die Discussion derselben verschieben, bis die bei der Bildung des Farbstoffes stattfindenden Vorgänge genau erforscht sind.

### 333. Adolf Baeyer und J. B. Burkhardt: Ueber das Diimidophtalein des Phenols.

[Aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.]  
(Eingegangen am 16. Juni; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wässriges Ammoniak wirkt bei höherer Temperatur leicht auf das Phtalein des Phenols ein und erzeugt einen stickstoffhaltigen Abkömmling desselben. In Bezug auf die Natur dieses Körpers lag die Ansicht am nächsten, dass in dem Phtalein zwei Hydroxyle durch die Amidogruppe ersetzt werden, ähnlich wie unter denselben Bedingungen aus dem Alizarin amidartige Körper entstehen. Die Untersuchung der Substanz hat indessen gezeigt, dass die Hydroxylgruppen intact bleiben und die Sauerstoffatome der beiden CO-Gruppen durch NH ersetzt werden. Es ist dieses wieder ein neues Beispiel dafür, dass bei der Bildung der Phtaleine die Festigkeitsverhältnisse der Hydroxyle nur wenig geändert werden.