

nimmt, als das Atomgewicht der Elemente der Hauptgruppe steigt. Dies steht im Einklange mit den Beobachtungen N. Beketow's<sup>1)</sup>, denen zufolge umgekehrt — angefangen vom Lithium bis hinauf zum Rubidium — die Oxydationswärme mit der Zunahme des Atomgewichtes eine Steigerung aufweist.

Dagegen zeigen die den Schwermetallen zugehörigen Elemente der Nebengruppe das entgegengesetzte Verhalten, d. h. die Reduction ihrer Oxyde nimmt einen um so heftigeren Verlauf, je höher das Atomgewicht dieser Elemente ist. Die Ausnahme, welche das Gold macht, kann nur als eine scheinbare angesehen werden, welche durch die geringe Beständigkeit der Goldoxyde in höherer Temperatur bedingt ist.

Freiberg (Sachsen), im Januar 1890.

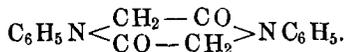
Laboratorium der Kgl. Bergakademie.

## 7. W. Flimm: Synthese von Indigo aus Monobromacetanilid.

(Eingegangen am 13. Januar.)

Gelegentlich einer im Universitätslaboratorium des Hrn. Prof. Naumann in Giessen ausgeführten Arbeit über bromirte aromatische Acetamidverbindungen habe ich eine Synthese von Indigblau gefunden, die ich im Folgenden kurz beschreiben will.

Die Einwirkung ätzender Alkalien auf Monobromacetanilid,  $\text{BrH}_2\text{C} \cdot \text{CO} \cdot \text{HNC}_6\text{H}_5$  (Schmp.  $131.5^\circ$ ), verläuft je nach Wahl der Bedingungen, unter denen dieselbe ausgeführt wird, in sehr verschiedener Weise. Wässrige Kali- oder Natronlauge veranlassen Zerfall des Moleküls unter Anilinabspaltung und theilweiser Bildung von Isocyanphenyl. Durch Einwirkung von alkoholischer Kalilauge auf Monobromacetanilid erhielt A ben i u s<sup>2)</sup> Diphenyldiketopiperazin,



Denselben Körper habe ich auch auf gleiche Weise dargestellt. Indem ich ferner zu einer Lösung von Monobromacetanilid in absolutem Alkohol die berechnete Menge Natrium, ebenfalls gelöst in absolutem Alkohol, zusetzte und die Mischung einen Tag in Zimmer-

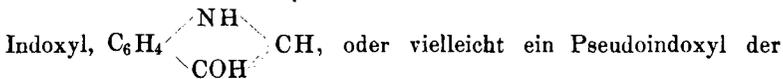
<sup>1)</sup> N. Beketow, Journ. d. russ. phys.-chem. Gesellschaft, Protokoll 1888, 363—365; diese Berichte XXI, 3, 424.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXI, 1665.

temperatur stehen liess, gelang es mir, Aethoxylessigsäureanilid,  $C_2H_5OCH_2 \cdot CO \cdot HNC_6H_5$ , in Form eines dicken, schwach gelblich gefärbten Oeles zu erhalten.

Wird dagegen Monobromacetanilid mit trockenem Aetzkali zusammengeschmolzen, so erhält man eine Schmelze, deren Lösung in Wasser bald blau wird und Indigo ausscheidet. Ausserdem entsteht Anilin und besonders auch Isocyanphenyl. Die Ausführung dieser Reaction war die folgende: Kleine Mengen Monobromacetanilid wurden mit gleich viel oder mehr trockenem Aetzkalis sorgfältig verrieben und diese Mischung in einer Retorte möglichst schnell und ziemlich stark erhitzt, bis eine gleichmässige, rothbraun gefärbte Schmelze entstanden war. Diese wurde in Wasser gelöst und mit etwas Ammoniak oder Chlorammoniumlösung versetzt. Die Lösung nahm sofort eine grüne, schnell in dunkelblau übergehende Farbe an, und nach kurzer Zeit setzte sich der blaue Farbstoff zu Boden. Man kann auch die erhaltene Schmelze in verdünnter Salzsäure lösen und wenig Eisenchloridlösung zusetzen, wodurch die Indigobildung sofort eintritt. Der aus verschiedenen Schmelzen so erhaltene Farbstoff wurde gesammelt und durch Auswaschen mit verdünnter Salzsäure und nachher mit Alkohol rein erhalten. Dass derselbe aus Indigo bestand, konnte durch alle für letzteren charakteristischen Reactionen, wie Löslichkeit in Anilin, Paraffin und Chloroform, Sublimation, Bildung von Sulfonsäure, die durch Salpetersäure unter Isatinbildung entfärbt wurde, ferner durch Reduction zu Indigweiss und darauf folgende Rückbildung von Indigblau, nachgewiesen werden. Ausserdem untersuchte ich das Absorptionsspectrum des von mir dargestellten Farbstoffs und fand dasselbe gleich dem von Krüss und Oekonomides <sup>1)</sup> beschriebenen Spectrum des gewöhnlichen Indigos. Die richtige Ausführung der Schmelze ist zum Gelingen der Reaction sehr wesentlich. So bleibt bei Anwendung kleiner Mengen von Aetzkali die Indigobildung ganz aus. Ferner ist schnelles Erhitzen auf ziemlich hohe Temperatur nothwendig; letztere jedoch mit Genauigkeit zu bestimmen, gelang mir nicht, da die Erhitzung in wenig Augenblicken ausgeführt werden muss. Die Farbstoffbildung ist eine sehr schöne, aber leider ist die Ausbeute noch unbefriedigend; ich konnte nicht über 4 pCt. vom angewandten Anilid erhalten.

Den chemischen Vorgang bei dieser Reaction möchte ich in der folgenden Weise erklären: Indigo wird nicht direct gebildet, sondern als erstes Condensationsproduct des Monobromacetanilids entsteht



<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2051.

Formel  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{NH} \\ \text{C O} \end{matrix} > CH_3$ . Dieses Zwischenglied geht durch Oxydation in Indigo über. Es ist mir nicht gelungen, dasselbe zu isoliren und rein darzustellen, da es äusserst unbeständig zu sein scheint. Besonders die Entstehung des Pseudoindoxyls hat die grösste Wahrscheinlichkeit für sich. Es tritt dann mit dem Brom ein Wasserstoffatom des Benzolkerns aus. Die Carbonylgruppe tritt an dessen Stelle, nämlich benachbart zum Stickstoff, und zwischen letzterem und der Methylengruppe findet einfache Bindung statt.

Die in Vorstehendem beschriebene Indigosynthese ist meines Wissens die erste aus einem Monosubstitutionsproduct des Benzols ausgeführte. Bekanntlich wurde Indigo auch aus dem in der Seitenkette bromirten *o*-Amidoacetophenon durch Behandeln mit Aetzkali dargestellt <sup>1)</sup>. Dies Acetophenon ist isomer mit Monobromacetanilid. Es ist nun aber nicht anzunehmen, dass vor der Farbstoffbildung eine Umlagerung des Anilids in dies Acetophenon stattfindet, da ja doch der Austritt von Bromwasserstoff jeder anderen Reaction sicher vorausgeht, und da ferner aus dem bromirten Acetophenon keine wesentlich grössere Ausbeute an Farbstoff erzielt wurde, wie ich aus dem Monobromacetanilid erhalten habe.

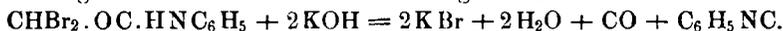
Nach der oben mitgetheilten Methode habe ich versucht, aus anderen Acetamidoverbindungen dem Indigo ähnliche Farbstoffe darzustellen und erhielt dabei folgende Resultate: Monobromacet- $\alpha$ -naphthalid (kleine, weisse Nadeln, Schmelzpunkt  $152^{\circ}$ ) und Monobromacet- $\beta$ -naphthalid (schwach gelblich gefärbte Blättchen mit schönem Perlmutterglanz, Schmelzpunkt  $133^{\circ}$ ) lieferten keinen Farbstoff. Ebenso waren die Versuche erfolglos bei Monobromacetyldiphenylamin (kleine weisse Kryställchen, Schmelzpunkt  $113-114^{\circ}$ ) und bei Monobromacetorthotoluid (glänzend weisse Nadeln, deren Schmelzpunkt ich bei  $112^{\circ}$  fand <sup>2)</sup>). Dagegen aus dem Monobromacetparatoluid (weisse Nadeln, Schmp.  $162^{\circ}$ ) erhielt ich Dimethylindigo in derselben Weise, wie ich Indigo aus dem Anilid darstellte. Der Farbstoff ist äusserlich nicht vom gewöhnlichen Indigo zu unterscheiden. Durch Destillation desselben mit überschüssigem Aetzkali, wobei als Destillat reines Paratoluidin erhalten wurde, konnte ich die beiden Methylgruppen nachweisen. Dass die Farbstoffbildung aus dem Orthotoluid nicht stattfindet, erklärt sich einfach daraus, dass die Orthostelle am Benzolkern durch Methyl besetzt ist. Der Eintritt der Carbonylgruppe an dieser Stelle ist deshalb nicht möglich. Ich ersehe darin

<sup>1)</sup> Bayer und Bloem, diese Berichte XVII, 968.

<sup>2)</sup> P. W. Abenius und O. Widman fanden denselben bei  $113^{\circ}$ , denjenigen des *p*-Toluids bei  $164^{\circ}$ . Diese Berichte XXI, 1662 und 1665.

einen neuen Beweis, dass die Gruppen NH und CO im Indigo wirklich an benachbarte Kohlenstoffatome gebunden sind.

Schliesslich möchte ich noch einen erfolglosen Versuch erwähnen, Indigo aus Dibromacetanilid darzustellen. Das letztere entsteht, wenn die Benzollösungen von Anilin und Dibromacetyl bromid unter Abkühlen vermischt werden. Es besteht aus kleinen, weissen Krystallen, die bei 138—139° schmelzen. Wird dasselbe mit Aetzkali zusammengeschmolzen oder mit wässriger oder alkoholischer Kalilauge erhitzt, so entsteht Isocyanphenyl in ganz bedeutender Menge. Die Bildung des letzteren wird durch die folgende Formel erklärt:



Indigo konnte ich nicht erhalten.

Darmstadt, den 10. Januar 1890.

### 8. E. Baumann: Ueber Thioaldehyde.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 14. Januar.)

#### Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Formaldehyd und Acetaldehyd.

Vor einigen Monaten wurde gezeigt, dass beim Zusammenbringen von Schwefelwasserstoff mit Acetaldehyd bei Gegenwart von Salzsäure die beiden von Klinger entdeckten  $\alpha$ - und  $\beta$ -Trithioaldehyde vom Schmelzpunkt 125—126° bezw. 101—102° gebildet werden, und dass das Mengenverhältniss dieser beiden Producte zu einander von der Concentration der Salzsäure beherrscht wird<sup>1)</sup>. Auch der Benzaldehyd liefert unter denselben Bedingungen 2 isomere Thiobenzaldehyde, den von Klinger zuerst dargestellten  $\beta$ -Thiobenzaldehyd (Schmp. 225°) und eine neue Modification, welche als  $\gamma$ -Thiobenzaldehyd (Schmelzpunkt 166—167°) bezeichnet worden ist<sup>2)</sup>.

Durch die Ermittlung bestimmter Bedingungen, von welchen die Bildung des einen oder des anderen der polymeren Thioaldehyde abhängig ist, noch mehr aber durch den Nachweis, dass diese Körper bei der Oxydation Sulfone liefern, welche 3 saure Wasserstoffatome

<sup>1)</sup> Baumann und Fromm, diese Berichte XXII, 2600 ff.

<sup>2)</sup> loc. cit.