

Angewandte Substanz	Procentgehalt der Lösung	Gefrierpunkt vor dem Versuch	Erniedrigung des Gefrierpunktes durch den Versuch	Differenz
---------------------	--------------------------	------------------------------	---	-----------

7. Glycocollmethylkupfer<sup>1)</sup>:  $(\text{CH}_2\text{NHCOOCH}_3)_2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O}$ .

$$M = 257.3; \frac{M}{2} = 128.6.$$

1)	0.0149	0.1002	4.63	4.615	0.015
2)	0.0526	0.3537	4.63	4.565	0.065
3)	0.0860	0.5783	4.63	4.525	0.105
4)	0.1027	0.69069	4.63	4.52	0.11
5)	0.1211	0.81444	4.63	4.50	0.13

Gefunden: 1)  $M = 126.73$ ; 2)  $103.36$ ; 3)  $104.633$ ; 4)  $119.32$ ; 5)  $119.035$ .

8. Glycinanhydrid<sup>1)</sup>:  $\text{CH}_2\text{NHCO}$ .  $M = 57$ ;  $M_2 = 114$ .

1)	0.0283	0.1895	2.81	2.77	0.04
2)	0.0552	0.3696	2.81	2.74	0.07
3)	0.0885	0.5926	2.81	2.71	0.10
4)	0.1152	0.7714	2.81	2.68	0.13

Gefunden: 1)  $M = 90.06$ ; 2)  $100.32$ ; 3)  $112.594$ ; 4)  $112.67$ .

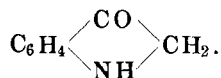
Erlangen, im Januar 1890.

#### 495. Karl Heumann: Neue Synthesen des Indigos und verwandter Farbstoffe.

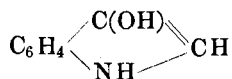
(Eingegangen am 13. October.)

##### 1. Ueberführung des Phenylglycocolls in Indigblau.

Wie A. von Baeyer fand, ist bei einigen Indigobildungen das Auftreten eines noch nicht isolirten, von ihm Pseudoindoxyl genannten Körpers als Zwischenproduct anzunehmen. Er gab demselben die Formel



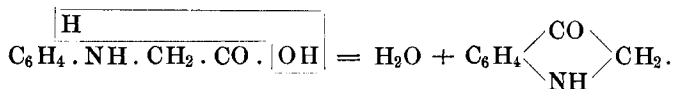
Versucht man diese Verbindung zu isoliren, so lagert sie sich sofort in Indoxyl



<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chemie [2] 37, 150.

um. Meine Absicht war, jenes Pseudoindoxyl durch Ringschliessung darzustellen, um so von ihm aus zum Indigo zu gelangen.

Als ein Material, welches die Atomgruppen in der erforderlichen Reihenfolge enthält, schien Phenylglycocoll anwendbar zu sein, indem es durch Abspaltung von Wasser in Pseudoindoxyl übergehen konnte:



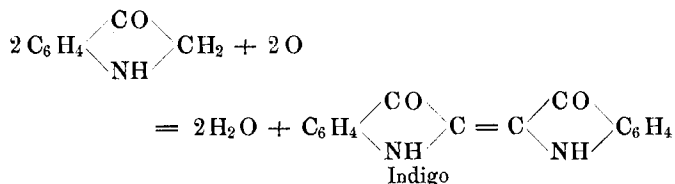
Dabei war es allerdings noch zweifelhaft, ob die Abtrennung des Wasserstoffatoms im Benzolrest auch, wie verlangt, an der Orthostelle erfolgte. Verschiedene Versuche Phenylglycocoll durch Wasser entziehende Mittel, wie Chlorzink, conc. Schwefelsäure u. s. w. in Pseudoindoxyl resp. Indoxyl umzuwandeln, ergaben negative Resultate, dagegen lieferte Erhitzen mit Aetzalkalien einen überraschenden Erfolg.

Wenn 1 Theil Phenylglycocoll mit etwa 2 Theilen Aetzkali in einer Retorte bei möglichstem Luftabschluss zusammengeschmolzen wird, so färbt sich bei etwa 260°, rascher bei noch höherer Temperatur, die stark aufschäumende Masse gelb und dann tief bräunlich orange. Bringt man nun mit einem Glasstab Proben der Schmelze in Wasser, so bildet sich augenblicklich an der Oberfläche der Flüssigkeit eine dunkelblaue, bald kupferroth schimmernde Haut, welche aus reinem Indigo besteht. War jener Punkt erreicht, so ist das Erhitzen rasch zu unterbrechen; andernfalls wird der Indigo liefernde Körper in der Schmelze bald zerstört.

Nach dem Erkalten löst man letztere in Wasser und leitet einen Luftstrom hindurch oder setzt die Flüssigkeit in flachen Gefässen der Luft aus. In kurzer Zeit ist eine sehr voluminöse Ausscheidung pulvrigen Indigos erfolgt.

Der Versuch gelingt so leicht, dass man ihn als Vorlesungsversuch im Reagensröhrchen in wenigen Minuten ausführen kann.

Nimmt man die Auflösung der Schmelze bei vollkommenem Luftabschluss vor, so wird eine gelbe Küpe erhalten, welche beim Aussetzen an die Luft augenblicklich Indigo abscheidet. Im Falle die Schmelze wirklich Pseudoindoxyl (resp. das Natriumsalz des Indoxyls) enthält, was noch nicht festgestellt ist, so lässt sich die Oxydation durch die Gleichung



erklären.

Versetzt man die Lösung der Schmelze mit Eisenchlorid und Salzsäure, so scheidet sich ebenfalls Indigo aus. Statt des Aetzkalis kann auch Aetznatron bei der Schmelze verwendet werden; die Reactions-temperatur ist im letzteren Falle etwas höher.

Es mag hier daran erinnert werden, dass Flimm<sup>1)</sup> eine dem Anschein nach ähnlich verlaufende, aber geringfügige Indigobildung beim Erhitzen von Bromacetanilid  $C_6H_5 \cdot NH \cdot CO \cdot CH_2Br$  mit Kali beobachtet hat. Ehe aus jenem Körper indess Pseudoindoxyl oder Indigo entstehen kann, müsste zuerst eine Umlagerung zwischen den Gruppen CO und  $CH_2$  erfolgen. Ob hierbei vielleicht als Zwischenproduct das Bromid des Phenylglycocolls und, da Kali vorhanden ist, hieraus Phenylglycocoll resp. dessen Kaliumsalz entsteht, muss vorerst dahingestellt bleiben.

Das beschriebene Verfahren der Indigogewinnung aus Phenylglycocoll ist in den ersten Tagen des Mai und im Juni 1890 in verschiedenen Ländern zum Patent angemeldet worden. Diese Patentanmeldungen<sup>2)</sup>, sowie einige andere, welche sich auf damit verwandte weitere Methoden der Darstellung des Indigos und ähnlicher Farbstoffe beziehen, hat die Badische Anilin- und Sodafabrik in Ludwigs-hafen a./Rh. übernommen.

Die wissenschaftliche Untersuchung des erschlossenen, ziemlich umfangreichen Gebietes möchte ich mir und meinen Schülern vorbehalten.

Zürich, Technisch-chemisches Laborat. des Polytechn.

#### 496. F. Krafft und E. Bourgeois: Ueber einige Sulfide des Naphtalins.

[III. Mittheilung über Naphtylsulfide.]

(Eingegangen am 14. October.)

Die vor einigen Wochen gemachte Beobachtung, dass  $\alpha$ - $\beta$ -Dinaphtylsulfid leicht durch Erwärmen von  $\alpha$ -Bromnaphtalin mit dem Bleisalz des  $\beta$ -Naphtylsulhydrats erhalten werden kann (diese Berichte XXIII, 2368), veranlasste die Darstellung einiger weiteren Sulfide auf demselben Wege.

Um die Methode zu controliren, haben wir zunächst  $\alpha$ - $\alpha$ -Dinaphtylsulfid (Schmp.  $110^\circ$ ) in entsprechender Weise bereitet.  $\alpha$ -Brom-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, Heft 1.

<sup>2)</sup> Die deutsche Patentanmeldung wurde am 11. Juli öffentlich ausgelegt.