

Von dieser Aeußerung hat Hr. Marckwald bei der Erwähnung der »sogenannten Baumann'schen Reaction« keine Notiz genommen; noch viel weniger scheint er es aber für der Mühe werth gehalten zu haben, meine in jener Erklärung citirte Abhandlung nachzuschlagen, er hätte sonst aus dem Eingang derselben ersehen können, dass ich schon in den Jahren 1882 und 1883 Urethane aus wasserlöslichen Basen durch die Einwirkung von Chlorkohlensäureester bei Gegenwart von wässriger Alkalilauge dargestellt habe (diese Berichte XV, 1947; XVI, 647). Baum, welcher die in Rede stehende Reaction gelegentlich unserer gemeinsamen Arbeit über die Oxydation des Benzoylconiins (diese Berichte XVII, 2548) kennen gelernt hatte, zeigte die allgemeinere Anwendbarkeit der Reaction in seiner Mittheilung:

»Eine einfache Methode zur künstlichen Darstellung von Hippursäure und ähnlich zusammengesetzten Verbindungen (Zeitschr. physiol. Chem. IX, 465 und diese Berichte XIX, Ref. 387).«

Die Reaction ist dann weiter von mir (vergl. diese Berichte XXI, 2538 ff.) mehrfach angewendet worden und hat sich in der Folge in den Händen zahlreicher Fachgenossen als eine sehr brauchbare erwiesen. Wenn sie fälschlich vielfach als die Baumann'sche bezeichnet worden ist, so hat doch jetzt Baumann diese irriige Bezeichnung in jener oben citirten Abhandlung Hinsberg's zu berichtigen gesucht.

566. Karl Heumann: Neue Synthesen des Indigos und verwandter Farbstoffe.

(Eingegangen am 24. November.)

2. Darstellung von Indigblau mittelst Anthranilsäure.

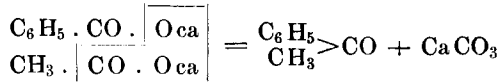
Die früher von mir beschriebene Bildungsweise des Indigos ¹⁾ durch Erhitzen von Phenylglycocol mit Alkalien fusste auf der als Zwischenreaction vorauszusetzenden Entstehung von Pseudoindoxyl (resp. Indoxyl). Bei der Ringschliessung, welche beim Uebergang des Phenylglycins in Pseudoindoxyl stattfinden muss, ist es denkbar, dass das aus dem Benzolrest austretende Wasserstoffatom nicht der Orthostelle zum Stickstoff entstammt, sondern der Meta- oder Parastelle, oder mit anderen Worten, dass die Ringschliessung nicht resp.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 3043. Chem.-Ztg. 1890, S. 1367.

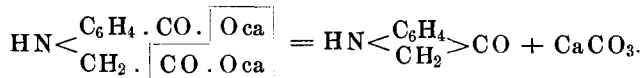
nicht ausschliesslich an der Orthostelle geschieht, wie es die von Baeyer'sche Constitutionsformel des Pseudoindoxyls und Indigos verlangt, sondern dass auch gleichzeitig isomere Pseudoindoxyle, welche zur Indigobildung unfähig sind, gebildet werden.

In der Hoffnung, diese Entstehung unerwünschter Nebenproducte unmöglich zu machen und den Schluss des Ringes an der Orthostelle zu erzwingen, ging ich von der Orthoamidobenzoëssäure, Anthranilsäure, $C_6H_4 \begin{cases} COOH \\ NH_2 \end{cases}$, aus. Um die in letzterer enthaltene CO-Gruppe in die beim Pseudoindoxyl und Indigo anzunehmende Ketonstellung zwischen Phenylrest und Methylrest zu bringen, schien die gewöhnliche Methode zur Darstellung gemischter Ketone anwendbar zu sein.

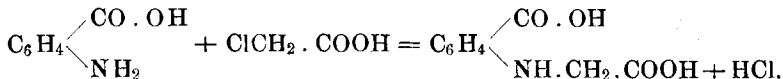
Ebenso wie bei der Destillation eines Gemenges aus benzoësaurem und essigsäurem Calcium Acetophenon entsteht:



so konnte das Kalksalz einer Dicarbonsäure, bei welcher die Phenyl- und Methylgruppe durch eine in Orthostelle befindliche NH-Gruppe verbunden ist, Pseudoindoxyl liefern:



Voraussichtlich ging das hypothetische Pseudoindoxyl alsbald in Indoxyl über, und letzteres konnte bei Berührung mit Luft und Kalk direct Indigo liefern. Eine solche Säure ist die Phenylglycin-*o*-carbonsäure, welche durch Erhitzen von Anthranilsäure mit Chloressigsäure in wässriger Lösung entsteht, nach der Gleichung¹⁾:



Ich erhitze 68 Theile Anthranilsäure mit 47 Theilen Chloressigsäure und 500 Theilen Wasser während 2 Stunden am Rückflusskühler zum Sieden und liess dann in einer Schale erkalten und längere Zeit stehen. Hierbei schied sich ein körnig krystallinischer, grauweisser oder bräunlichweisser Niederschlag aus, welcher abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Die Mutterlauge ergab beim Eindampfen und Abkühlen noch eine weitere Krystallisation.

Nach dem Umkrystallisiren aus heissem Wasser bildete das Condensationsproduct eine gelbliche, körnige Masse, welche etwa bei 200° unter Zersetzung schmolz. In kaltem Wasser ist der Körper nur schwer löslich, die alkoholische Lösung fluorescirt blau. — Bei weiteren

¹⁾ Vergl. Mauthner und Suida, Monatsh. für Chem. IX, 727.

Darstellungen erwies es sich zweckmässig, zur Abstumpfung der sich bildenden Salzsäure etwas Soda zuzusetzen (loc. cit.).

Dampft man ein wenig Phenylglycin-*o*-carbonsäure mit etwas überschüssiger Kalkmilch in einem Reagenrohr zur Trockne und erhitzt dann gleich weiter über der Flamme, so färbt sich die Masse gelblich oder röthlich, und bald erscheint die obere Innenwand des Glases mit einem blauen aus Indigo bestehenden Anflug überzogen, so dass es fast das Ansehen hat, als sublimire Indigo aus der erhitzten Masse. Bei genauerer Beobachtung zeigt sich aber, dass mit den letzten Wasserdämpfen Tröpfchen eines bräunlichen Oeles destilliren, welche in Berührung mit der von Spuren Kalkhydrat benetzten Glaswand die Bildung jenes blauen Farbstoffes zu verursachen scheinen.

Führt man den Versuch in einer von Wasserstoffgas durchströmten Retorte aus, so ist keine Indigobildung zu beobachten; als Destillat wird trübes, grünlichgelb gefärbtes Wasser und ein darüber schwimmendes braunes Oel erhalten. Beim Stehen an der Luft wird dieses Destillat von der Oberfläche herab schwach grünlichblau, fügt man aber einige Tropfen Natronlauge zu, so tritt alsbald an der Luft die Ausscheidung blauer Flocken ein, und die Flüssigkeit überzieht sich mit einer kupferglänzenden Haut. Hierbei findet jedoch keineswegs eine glatte Indigobildung statt, sondern ein grosser Theil des Oeles verharzt.

Die Vermuthung liegt nahe, dass das Destillationsproduct, welches übrigens noch nicht näher untersucht wurde, Indoxyl und wohl noch andere Körper enthält.

Indoxyl ist nach v. Baeyer mit Wasserdämpfen nicht flüchtig, desshalb schien es mir nöthig, die gewaltsame Destillation, deren Product nur geringfügige Farbstoffmengen liefert, zu vermeiden. Da offenbar der Kalk nicht stark genug war, das vermuthete Indoxyl zu binden und zurückzuhalten, so ersetzte ich ihn durch Baryt.

Wird die erwähnte Dicarbonsäure mit etwas überschüssigem Barytwasser zur Trockne verdampft und der weisse Rückstand dann unter Umrühren vorsichtig weiter erhitzt, so färbt sich die Masse ohne zu schmelzen oder Destillationsproducte zu entwickeln, tiefgelb.

Das Erhitzen ist zu unterbrechen, wenn die Intensität der Farbe nicht mehr zunimmt.

Rührt man das pulvrige Product nach dem Erkalten mit Wasser an, so beginnt alsbald an der Oberfläche die Bildung blauen Farbstoffes. Rascher geschieht dies, wenn man einen Luftstrom durchleitet. Die Oxydation ist vollendet, wenn die blaue Farbe nicht mehr dunkler wird.

Der Niederschlag wird abfiltrirt und mit verdünnter Salzsäure von seinem Barytgehalt befreit, worauf ein dunkelblaues Pulver zurück-

bleibt, welches durch Auswaschen mit Wasser und Alkohol gereinigt wird.

Da bei Anwendung des mit Barythydrat gemischten Baryumsalzes der Dicarbonsäure die Masse nicht zum Schmelzen kommt, so ist es schwer, an allen Punkten der letzteren gleichmässig die Reaction herbeizuführen. Um daher womöglich eine Schmelzung der Reactionsmasse zu veranlassen, lag es um so näher, statt des Baryumsalzes der Dicarbonsäure deren Kalium- oder Natriumsalz bei Gegenwart überschüssigen Alkalis anzuwenden, als das Auftreten der gelben Färbung bei Benutzung von Kalk oder Baryt sofort an die aus Phenylglycocoll und Alkali entstehende orangegelbe Schmelze erinnern musste.

In der That gelang der Versuch mit Kali oder Natron ebenfalls und zwar besser wie mit den Erdalkalien.

1 Theil Phenylglycin-*o*-carbonsäure wird mit 3 Theilen Aetzkali und 1 Theil Wasser unter Umrühren geschmolzen. Bei 180—200° beginnt sich die Masse gelb, dann feurig gelbroth zu färben. Man erhitzt weiter bis die Tiefe der Farbe nicht mehr zunimmt; trägt hierauf die erkaltete Schmelze in etwa 200 Theile Wasser ein und leitet in die entstandene Lösung so lange einen Luftstrom, bis eine herausgenommene Probe beim Umherfliessen in einer Porzellanschale keine Neubildung blauer kupferglänzender Haut mehr zeigt. Nach beendigter Oxydation wird der ausgeschiedene Indigo abfiltrirt, mit reinem, dann mit salzsäurehaltigem Wasser und zuletzt mit Alkohol gewaschen und getrocknet.

Statt die Oxydation durch Luft zu bewirken, kann man auch die Lösung der Schmelze mit Salzsäure und Eisenchlorid versetzen, wobei sich Indigo abscheidet, welcher zu seiner Reinigung ausgewaschen und mit siedendem Alkohol behandelt wird.

Der Verlauf der Reactionen ist also bei Anwendung der Dicarbonsäure ganz ähnlich wie bei Benutzung von Phenylglycocoll und es drängt sich daher die Frage auf, ob die oben erwähnten theoretischen Betrachtungen, welche mich zur Anwendung der Dicarbonsäure veranlassten, auch wirklich dem Verlauf des Processes entsprechen, denn es liegt sehr nahe anzunehmen, dass bei der Schmelzoperation die Phenylglycin-*o*-carbonsäure zunächst in Phenylglycin und Kohlensäure zerfalle und hierauf ersteres die Indigo liefernde Leukoverbindung erzeuge. Später zu erörternde Gründe lassen diese Annahme nicht als sehr wahrscheinlich gelten, dagegen wäre denkbar, dass als Zwischen-

product Indoxylsäure, $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C(OH)} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{C} \cdot \text{COOH} \\ \text{NH} \end{array}$ gebildet werde, welche

dann weiter in Indoxyl und Kohlensäure zerfällt.

Vor dem Indigodarstellungsverfahren mit Phenylglycocoll zeichnet sich das Verfahren mit der aus Anthranilsäure gewonnenen Phenylglycin-*o*-carbonsäure dadurch aus, dass die Reaction leichter verläuft und z. B. bei Anwendung von Kali die Reactionstemperatur um 60 bis 80° tiefer liegt als bei der erstgenannten Methode.

Das Verfahren ist ebenfalls von der Badischen Anilin- und Soda-fabrik in Ludwigshafen a/Rh. übernommen und in verschiedenen Ländern zu Patent angemeldet worden. Die stattfindenden Reactionen beabsichtige ich noch eingehender zu untersuchen und danke Hrn. Assistent Ernst Schmid bestens für seine Unterstützung bei vorstehender Arbeit.

Zürich, technisch-chem. Laboratorium des Polytechnikum.

567. M. Schöpff: Ueber Brombenzonitrile.

[Mittheilung aus dem technologischen Institut der Universität.]

(Eingegangen am 26. November.)

Von bromirten Benzonitrilen ist bisher nur das *m*-Brombenzonitril näher beschrieben worden; Engler¹⁾ erhielt es aus dem entsprechenden Amid durch Wasserabspaltung und Sandmeyer²⁾ nach seiner bekannten Methode aus *m*-Bromdiazobenzolchlorid. Das *p*-Brombenzonitril ist zwar von Weith & Landolt³⁾ zur Darstellung von *p*-Brombenzoësäure aus *p*-Bromphenylsenföhl mit Kupferpulver bereitet, aber nicht in reinem Zustand dargestellt worden. Da ich für die in der folgenden Abhandlung beschriebenen Versuche die Mononitroproducte des *o*- und *p*-Brombenzonitrils gebrauchte, war ich genöthigt, zunächst diese Lücke auszufüllen. Anfangs stellte ich diese Körper aus den entsprechenden Säuren her, indem ich sie in bekannter Weise zunächst in die Chloride beziehungsweise Amide überführte und diese mit Phosphorsäureanhydrid destillirte. Es zeigte sich aber bald, dass diese Methode sich ohne wesentliche Einbusse an Ausbeute bedeutend abkürzen liess durch Anwendung des von E. A. Letts⁴⁾ angegebenen

1) Diese Berichte IV, 708.

2) Diese Berichte XVIII, 1495.

3) Diese Berichte VIII, 717.

4) Diese Berichte V, 669.