

240. Bernhard Heymann: Ueber eine Synthese von Indigodisulfosäure (Indigocarmin).

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.]

(Eingegangen am 2. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Vor einiger Zeit hat W. Flimm¹⁾ über die Bildung von Indigo beim Verschmelzen von Monobromacetanilid mit Aetzkali berichtet, die besonders dadurch bemerkenswerth erscheint, dass hier zum ersten Male die directe Synthese des Farbstoffes aus einem Monosubstitutionsproducte des Benzols beobachtet wurde.

In naher Beziehung zu diesem Prozesse²⁾ scheint die später von Karl Heumann³⁾ und fast gleichzeitig von A. Biedermann und R. Lepetit⁴⁾, sowie von L. Lederer⁵⁾ aufgefundene Synthese des Indigos zu stehen, die darin besteht, dass Phenylglycocoll,



bei etwa 260° mit Aetzkali verschmolzen und der zunächst gebildete Leukokörper (Indoxyl oder Indigoweiss) zum Farbstoff oxydirt wird.

Andere, gebräuchliche Condensationsmittel, wie Chlorzink, concentrirte Schwefelsäure u. s. w., wirken nach Heumann⁶⁾ nicht in ähnlicher Weise auf Phenylglycocoll ein, eine Angabe, die ich nur bestätigen kann. Concentrirte Schwefelsäure z. B. und selbst Schwefelsäuremonohydrat liefern keine Spur Indoxyl oder sonstiger leicht in Indigo überführbarer Körper.

Ganz anders aber verhält sich die Sache bei Anwendung von rauchender Schwefelsäure. Letztere führt das Phenylglycocoll mit der grössten Leichtigkeit in die Sulfosäure des Indoxyls resp. in deren Oxydationsproduct, die Indigodisulfosäure, über. Wenn man z. B. im Reagenrohr Phenylglycocoll mit der 10—20-fachen Menge rauchender Schwefelsäure von 20—25 pCt. Anhydridgehalt übergiesst, so geht es unter gelinder Erwärmung des Gemisches mit gelber Farbe in Lösung, indem zugleich schweflige Säure:zu entweichen beginnt. Giesst man die Lösung alsdann auf Eis, so nimmt sie sofort die grünblaue Färbung der Indigocarminlösung an.

¹⁾ Diese Berichte XXIII, 57.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 3045.

³⁾ Diese Berichte XXIII, 3043.

⁴⁾ Diese Berichte XXIII, 3289.

⁵⁾ Journ. für prakt. Chem. 42, 383.

⁶⁾ Diese Berichte XXIII, 3044.

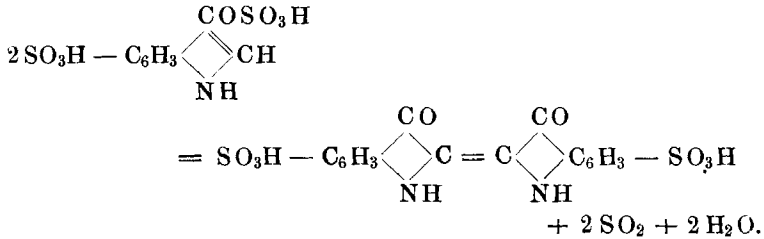
Am zweckmässigsten verwendet man eine rauchende Schwefelsäure von hohem Anhydridgehalt, weil sich in diesem Falle der immerhin ziemlich complicirte Vorgang, der sich aus den Processen der Sulfurirung des Phenylglycocolls, der Wasserabspaltung unter Bildung des Indolringes und der Oxydation des gebildeten Indolderivates unter Verknüpfung zweier Moleküle zusammensetzt, mit ausnehmender Leichtigkeit vollzieht. Bei Benutzung einer rauchenden Schwefelsäure von 70 pCt. Anhydridgehalt, welche die angenehme Eigenschaft besitzt, weit unter 0° abgekühlt, noch einige Zeit flüssig zu bleiben, kann man die Beobachtung machen, dass selbst bei einer Temperatur von —5 bis —10° die Indigobildung noch stattfindet.

Die besten Resultate wurden bis jetzt nach folgendem Verfahren erzielt: 1 Theil Phenylglycocoll wird mit der 10—20fachen Menge Sand fein verrieben (letzterer hat den Zweck, die locale Ueberhitzung des Reaktionsgemisches beim Eintragen des Glycocolls in die Schwefelsäure zu verhindern) und hierauf in die 20fache Menge 20—25° warmer rauchender Schwefelsäure von 80 pCt. Anhydridgehalt eingetragen, derart, dass die Temperatur des Gemisches während der Dauer des Processes 30° nicht wesentlich überschreitet. Das Glycocoll geht leicht mit gelber Farbe in Lösung, die momentan unter Entweichen von schwefliger Säure in die tiefblaue Farbe der Indigolösung umschlägt, wenn man zur Entfernung des überschüssigen Schwefelsäureanhydrids die Reaktionsmasse mit concentrirter Schwefelsäure von 66° B. verdünnt. Durch weiteres Verdünnen mit Eis und Zusatz von Kochsalz lässt sich der gebildete Farbstoff leicht isoliren. Das so gewonnene Product stellt vollständig reinen Indigocarmin dar. Die mit ihm erzielten Färbungen übertreffen daher an Schönheit und Klarheit des Tones die selbst mit den besseren Sorten des Handels erzeugten, die ja mehr oder minder durch die Verunreinigungen des natürlichen Indigos beeinflusst sind.

Die Identität des nach obigem Verfahren erhaltenen Farbstoffes mit der Indigodisulfosäure liess sich durch die charakteristischen chemischen Reactionen (Verhalten gegen Reductions- und Oxydationsmittel), durch Vergleichsausfärbungen, sowie durch die spectroskopische Untersuchung mit Leichtigkeit constatiren.

Ueber die eigenthümlichen Vorgänge innerhalb des Reaktionsgemisches kann ich bis jetzt nur Vermuthungen aussprechen. Da Indigo selbst sich in rauchender Schwefelsäure mit hohem Anhydridgehalt mit violetter Farbe auflöst, während die Lösung des Phenylglycocolls in diesem Mittel nur gelblich gefärbt ist und erst nach Entfernung des Anhydrids blan wird, so ist anzunehmen, dass die rauchende Schwefelsäure noch keinen fertig gebildeten Farbstoff enthält, sondern vielleicht erst die Sulfosäure des Indoxylschwefelsäureäthers, die nach Entfernung des überschüssigen Schwefelsäureanhydrids durch concen-

trirte Schwefelsäure in Indigodisulfosäure, schweflige Säure und Wasser zerfallen würde im Sinne folgender Gleichung:



Die quantitativen Ergebnisse des Verfahrens sind ziemlich gute. Es ist bereits gelungen, die Ausbeute an Indigocarmin auf 60 pCt. vom angewandten Phenylglycocoll zu erhöhen. Da der Process der Farbstoffbildung bei so niedriger Temperatur und mit solcher Leichtigkeit sich abspielt, so darf ich hoffen, dass es beim weiteren Verfolgen des Gegenstandes gelingen wird, den Process zu einem noch glatteren auszugestalten.

Das vorliegende Verfahren zur Darstellung von Indigocarmin ist von den Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld im December vorigen Jahres in allen Ländern zu Patent angemeldet worden.

241. Felix B. Ahrens: Ueber γ -Dipyridyl und das zugehörige Dipiperidyl.

[Aus dem chemischen Institut der Universität zu Breslau.]

(Eingegangen am 9. Mai; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. H. Jahn.)

Vor längerer Zeit (diese Berichte XXI, 2930) berichtete ich über das vollständig hydrirte γ -Dipyridyl $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{N}_2$. Eine gelegentliche Wiederholung dieser Arbeit hat nun gezeigt, dass die damals erhaltene Base nicht rein war, sondern ein Gemenge darstellte, dessen Trennung zu jener Zeit nicht glückte. Im Verlaufe der neuen Untersuchung wurde gefunden, dass das Dipiperidyl eine krystallisirte Nitrosoverbindung bildet, durch welche eine Trennung von einer anderen Base, deren Nitrosoverbindung ein helles Oel darstellte, zu bewerkstelligen war.

Die Darstellung des γ -Dipyridyls wurde dahin abgeändert, dass die Einwirkung des Natriums auf das Pyridin bei gewöhnlicher Temperatur vor sich ging. Man lässt das Reaktionsgemisch, das ab und zu umgeschüttelt wird, in verschlossenen Gefäßen so lange stehen,