

496. Bernhard Heymann: Ueber die Synthese von Indigodisulfosäure.

[II. Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Farbenfabriken, vormals Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld.]

(Eingegangen am 11. August.)

Vor Kurzem¹⁾ theilte ich mit, dass es mit Hilfe rauchender Schwefelsäure gelingt, Phenylglycocoll in Indigocarmin überzuführen. Als besonders vortheilhaft für den Verlauf des Processes erwies sich die Anwendung eines grossen Ueberschusses (c. 20 Theile) einer sehr starken rauchenden Schwefelsäure, z. B. einer solchen mit 80 pCt. Anhydridgehalt. Die alsdann bei Ausführung der Reaction mit besonderer Eleganz sichtbar in Erscheinung tretenden Vorgänge sind die, dass sich das Phenylglycocoll zunächst mit gelber Farbe in der rauchenden Säure löst, und diese Farbe momentan in die blaue der Indigolösung umschlägt, wenn man das überschüssige Schwefelsäureanhydrid durch Hinzufügen von concentrirter Schwefelsäure entfernt, wobei reichliche Mengen schwefliger Säure entweichen.

Am Schlusse meiner Mittheilung wies ich darauf hin, dass die Lösung des Phenylglycocolls in rauchender Schwefelsäure, da sie gelb gefärbt ist, noch keinen fertigen Farbstoff enthalte, sondern vielleicht erst die Sulfosäure des Indoxylschwefelsäureäthers, welche letztere alsdann bei Entfernung des überschüssigen Anhydrids unter dem Einfluss der concentrirten Schwefelsäure in Wasser, schweflige Säure und Indigodisulfosäure zerfallen würde.

Im 12. Hefte dieser Berichte (S. 2086) wendet sich Rudolf Knietsch gegen diese von mir geäusserte Ansicht über den Verlauf der Reaction und kommt zu dem Schlusse, dass die rauchende Säure einen Leukokörper enthalte, welcher dem bei der Heumann'schen Indigosynthese entstehenden analog sei, (also die Sulfosäure des Indoxyls oder die Disulfosäure des Indigoweiss), und dass dieser Leukokörper erst durch die Einwirkung des Luftsauerstoffes in Farbstoff übergeführt werde.

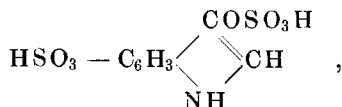
Dem gegenüber möge es mir gestattet sein, im Folgenden meine Ansicht aus den bei Ausführung der Reaction auftretenden Erscheinungen etwas eingehender zu entwickeln und mit Hilfe weiterer von mir beobachteter Thatsachen zu begründen.

Die Bildung eines Indigoderivates aus Phenylglycocoll setzt voraus, dass die rauchende Schwefelsäure, wenn wir von dem Process der Sulfurirung absehen, zunächst durch Entziehung der Bestandtheile eines Moleküls Wasser ringbildend auf die Base einwirkt. In erster

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1476.

Phase muss sich demnach Indoxyl oder Pseudindoxyl gebildet haben. Ein Leukokörper in dieser Form kann aber unmöglich in der rauchenden Schwefelsäure, zumal in sehr starker, enthalten sein. Die rauchende Schwefelsäure ist bekanntlich ein sehr starkes Oxydationsmittel. Nach den Untersuchungen von Robert E. Schmidt¹⁾ führt sie ja bereits in der Kälte Alizarin fast quantitativ in Tetraoxyanthrachinon (Alizarinbordeaux) über. Indoxyl aber ist ein gegen die schwächsten Oxydationsmittel äusserst empfindlicher Körper. Rauchende Schwefelsäure wirkt daher leicht ein. Wenn man eine Lösung von Indoxyl in Schwefelsäuremonohydrat vorsichtig mit einer geringen Menge rauchender Schwefelsäure von 25 pCt. Anhydridgehalt versetzt, so wird der Leukokörper bereits nach wenigen Augenblicken unter Blaufärbung der Lösung oxydirt. Der aus Phenylglycocoll entstandene Leukokörper zeigt hingegen eine ausserordentliche Beständigkeit gegen starke rauchende Schwefelsäure. Ich habe z. B. die Lösung des Glycocolls in 20 Theilen rauchender Säure von 80 pCt. Anhydridgehalt 17 Stunden in einer luftdicht verschlossenen Flasche bei einer Temperatur von c. 25° sich selbst überlassen. Die Farbe der Reaktionsmasse war unverändert gelb geblieben, und letztere lieferte beim Verarbeiten vollständig reinen Farbstoff, allerdings in verminderter Ausbeute.

Wenn daher die rauchende Säure das Phenylglycocoll zunächst in Indoxylsulfosäure überführt, was nicht zu bezweifeln ist, so muss selbige unbedingt in einer Form auftreten, in der sie von der rauchenden Säure nicht zu Indigocarmin oxydirt werden kann. Eine solche Beständigkeit des Leukokörpers aber lässt sich nur erklären, wenn man annimmt, dass er in Form des Schwefelsäureäthers,



auftritt.

Dass ein solcher Aether in der rauchenden Schwefelsäure sich bilden soll, hat nichts Befremdliches. Bei der oben erwähnten Ueberführung des Alizarins in Tetraoxyanthrachinon mit rauchender Schwefelsäure sind ja in der That ähnliche Aether als Zwischenproducte isolirt worden, was in unserem Falle leider nicht möglich ist. Die Bildung des Aethers findet ferner ein Analogon in der von E. Baumann²⁾ beobachteten Bildung des phenylschwefelsauren Kaliums aus Kaliumpyrosulfat und Phenolkalium. In unserem Falle steht an Stelle des Phenols Indoxyl, an Stelle des Kaliumpyrosulfates freie Pyro-

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. 43, 237.

²⁾ Diese Berichte XI, 1908.

schwefelsäure. Durch die Aetherifizierung ist die Hydroxylgruppe des Indoxyls, welche bei Ueberführung des letzteren in Indigo den Angriffspunkt für äussere Einflüsse bildet, geschützt, in ähnlicher Weise, wie die Phenole durch die Aetherifizierung ihren eigenthümlichen Charakter verlieren und den von Kohlenwasserstoffen annehmen. Derartige saure Schwefelsäureäther lassen sich aber bekanntlich nur in Form ihrer Alkalisalze isoliren und sind in saurer Lösung sehr unbeständig. Dass nun im vorliegenden Falle der freie Aether existiren kann, ist leicht begreiflich, denn er befindet sich ja stets in dem Mittel, das seine Bildung veranlasst, nämlich Pyroschwefelsäure.

Wenn diese Annahme den Thatsachen entspricht, so müsste sich Indoxyl in rauchender Schwefelsäure lösen lassen, ohne dass Oxydation zu Indigocarmin eintritt. In der That gelingt dies auch mit Leichtigkeit, wenn man einen grossen Ueberschuss von rauchender Säure zur Anwendung bringt. Es wurde eine Lösung von Indoxyl in Schwefelsäuremonohydrat, die durch gelindes Erwärmen von Indoxylsäure in diesem Lösungsmittel hergestellt war, in drei Theile getheilt, der erste sich selbst überlassen, der zweite mit einer geringen Menge und der dritte mit einem grossen Ueberschuss rauchender Schwefelsäure von 25 pCt. Anhydridgehalt versetzt. Die zweite Portion war in Kurzem durch Oxydation des Indoxyls zu Farbstoff intensiv blau gefärbt, die erste und dritte behielten ihre gelbe Farbe. Während aber die erste Lösung unverändertes Indoxyl enthielt und daher beim Versetzen mit concentrirter Schwefelsäure keinen Farbumschlag zeigte, wurde die Lösung 3 auf Zusatz von concentrirter Schwefelsäure sofort blau, zeigte also die Eigenschaften der Lösung von Phenylglycocoll in rauchender Säure. Während somit eine kleine Menge Anhydrid Indoxyl schnell in Indigosulfosäure überführt, tritt diese Umwandlung nicht ein, wenn eine grosse Menge des Oxydationsmittels vorhanden ist. Es ist daher anzunehmen, dass die Hydroxylgruppe des Indoxyls durch Aetherifizierung geschützt ist, bevor die rauchende Säure ihre oxydirende Wirkung auf diese Hydroxylgruppe ausüben kann. Bei einer geringen Menge Anhydrid kann diese Aetherifizierung natürlich nicht erfolgen, daher die Oxydation zu Indigosulfosäure.

Dass also die Sulfosäure des Indoxylschwefelsäureäthers intermediär in der Reactionsmasse auftritt, ist einleuchtend.

Während nun die Hydroxylgruppe des Indoxyls gegen den oxydirenden Einfluss der rauchenden Säure geschützt ist, kann sich dieser Einfluss immerhin noch in anderer Weise geltend machen, indem die Sulfosäure des Indoxylschwefelsäureäthers zur Disulfosäure des Indigoweisschwefelsäureäthers oxydirt wird. Auf jeden Fall enthält die rauchende Schwefelsäure den Schwefelsäureäther eines Indigocarminleukokörpers.

Dieser Aether ist, wie bereits bemerkt, nur so lange beständig, als er sich in der Pyroschwefelsäure befindet. Wird letztere durch Verdünnen mit concentrirter Schwefelsäure in Schwefelsäuremonohydrat übergeführt, so tritt momentan Zerfall ein. Während aber die Aether des Indoxyls und Indigweiss beim Behandeln mit verdünnten Mineralsäuren in Leukokörper und Schwefelsäure gespalten werden, wird in unserem Falle der in der rauchenden Säure befindliche Aether durch das Verdünnen mit concentrirter Schwefelsäure momentan in Indigocarmin übergeführt. Die Spaltung des Aethers ist also gleichzeitig mit einer Oxydation des Leukokörpers verbunden. Als Oxydationsmittel kann hier nur die Schwefelsäure in irgend einer Form in Betracht kommen, der in der rauchenden Säure und in der zur Verdünnung benutzten Schwefelsäure möglicherweise gelöste Luftsauerstoff kommt nicht in Frage.

Der Luftsauerstoff ist kein so energisch wirkendes Oxydationsmittel, dass er Indoxyl oder Indigweiss in saurer Lösung momentan zu Indigo oxydiren könnte. Beim Verdünnen der Lösung von Phenylglycocoll in starker rauchender Schwefelsäure tritt aber momentan Blaufärbung durch die ganze Masse hindurch auf und die Ausbeute an Farbstoff wird nicht vermehrt, wenn man einen Luftstrom durch die Lösung leitet; eine nachträgliche Vervollständigung der Oxydation tritt also nicht ein. Dass der Luftsauerstoff bei der Oxydation keine Rolle spielt, geht ferner aus folgendem Versuch hervor:

2 g Phenylglycocoll,, verdünnt mit der 20 fachen Menge Sand, wurden auf einmal in die 20 fache Menge 30° warme rauchende Schwefelsäure (80 procentig) eingetragen. Unter explosionsartigem Sieden des Anhydrids ging die Base sofort in Lösung, während die Temperatur des Gemisches auf c. 50° stieg. Der Versuch wurde deshalb in dieser Form angestellt, um durch die aus der stürmisch siedenden Flüssigkeit in grossen Mengen entweichenden Anhydriddämpfe etwa in Lösung befindlichen Sauerstoff auszutreiben. Bei kleinen Mengen kann ein derartiger Versuch ohne Nachtheil für das Endresultat angestellt werden. Alsdann wurde noch eine halbe Stunde lang ein Strom sauerstofffreier Kohlensäure durch die Masse geleitet und letztere mit vorher ausgekochter chemisch reiner concentrirter Schwefelsäure verdünnt. Auch hier trat, wie beim Arbeiten unter gewöhnlichen Bedingungen, momentan Blaufärbung durch die ganze Masse hindurch auf. Die Ausbeute an Farbstoff und die Eigenschaften desselben waren ebenfalls die gleichen.

Der Luftsauerstoff kommt demnach als Oxydationsmittel nicht in Frage und es bleibt nur die Annahme, dass die Schwefelsäure in irgend einer Form oxydirend wirkt. Da nun concentrirte Schwefel-

säure an sich Indoxyl oder Indigweiss bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu Farbstoff oxydirt, so sind nur noch zwei Möglichkeiten. Der Schwefelsäureäther, der sich beim Behandeln mit verdünnten Säuren in Leukokörper und Schwefelsäure spaltet, kann unter dem Einfluss der concentrirten Schwefelsäure in Wasser, schweflige Säure und Indigocarmin zerfallen, wobei der im Aether befindliche Schwefelsäurerest den Sauerstoff hergeben würde. Andererseits aber ist es auch denkbar, dass beim Verdünnen des Reaktionsgemisches die Spaltung des Aethers im gewöhnlichen Sinne erfolgt, und der frei gewordene Leukokörper alsdann durch noch unverändertes Schwefelsäureanhydrid oxydirt wird, in derselben Weise wie Indoxyl oder Indigweiss in schwefelsaurer Lösung durch Hinzufügen geringer Mengen Anhydrid Oxydation erfahren. Der letztere Fall ist der wahrscheinlichere, da indoxylschwefelsaures Kalium, von dem die Farbenfabriken der Güte des Hrn. Prof. Baumann eine Probe verdanken, durch Behandeln mit concentrirter Schwefelsäure nicht in Farbstoff übergeführt wird. Doch muss die Frage vorläufig unentschieden bleiben, da ich das indigweisschwefelsaure Kalium, welches seiner Zersetzlichkeit wegen nicht zu isoliren ist, auf sein Verhalten gegen concentrirte Schwefelsäure nicht prüfen konnte.

Soviel aber scheint mir erwiesen zu sein, dass die Bildung von Indigocarmin aus Phenylglycocoll in der Weise vor sich geht, dass zunächst durch die rauchende Schwefelsäure der Schwefelsäureäther eines Indigocarminleukokörpers entsteht, der beim Verdünnen der Reaktionsmasse mit concentrirter Schwefelsäure entweder unter gleichzeitig erfolgender intramolecularer Oxydation gespalten wird, oder nach erfolgter Spaltung in Leukokörper und Schwefelsäure durch noch unangegriffenes Schwefelsäureanhydrid in den Farbstoff übergeführt wird.

Zum Schlusse möchte ich noch bemerken, dass bei Anwendung von schwacher rauchender Schwefelsäure die Ausbeute an Farbstoff nur sehr gering ist. Ich habe deshalb in meiner vorigen Mittheilung die Darstellung von Indigocarmin mit 25 procent. rauchender Schwefelsäure auch nur als Reagenzrohrversuch mitgetheilt. Die Reaction ist in diesem Falle durch in anderem Sinne verlaufende Prozesse beeinflusst, die sich durch fortwährende Entwicklung von schwefliger Säure aus der Lösung des Glycocolls in der rauchenden Säure zu erkennen geben. Lässt man eine solche Lösung einige Stunden stehen, so erhält man überhaupt keinen reinen Farbstoff mehr.

Auf den Inhalt der oben citirten Abhandlung von R. Knietsch näher einzugehen, halte ich nicht für erforderlich. Es fehlt ja jede Angabe darüber, bei welcher Temperatur und mit welchen relativen Mengen gearbeitet wurde, sowie welches der Anhydridgehalt der zur Verwendung gelangten rauchenden Schwefelsäure gewesen ist. Wenn

R. Knietsch z. B. als Beweisgrund anführt, dass der Leukokörper gegen rauchende Säure sehr unbeständig sei, so wäre die Angabe, dass der betr. Versuch mit schwacher rauchender Säure angestellt wurde, durchaus nicht überflüssig gewesen. Gegen starke rauchende Säure, die doch vornehmlich in Betracht kommt, ist der Leukokörper, wie oben erwähnt wurde, sehr beständig. Weshalb ferner R. Knietsch immer wieder darauf zurückkommt, ich hätte die intermediäre Bildung eines Leukokörpers übersehen, ist mir nicht recht verständlich. In meiner vorigen Mittheilung (S. 1477 unten) habe ich ja ausdrücklich darauf hingewiesen, dass die rauchende Schwefelsäure noch keinen fertig gebildeten Farbstoff, sondern den Schwefelsäureäther eines Indigearminleukokörpers enthält.

497. J. Traube: Ueber das kryoskopische Verhalten verdünnter Lösungen.

(Eingegangen am 10. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die HHrn. Eykman¹⁾ und Arrhenius²⁾ nahmen vor Kurzem Veranlassung, die Richtigkeit der von mir³⁾ veröffentlichten kryoskopischen Messungen, insbesondere an wässerigen Rohrzuckerlösungen in Frage zu stellen; neue Messungen beider Autoren, desgl. auch Versuche Tamman's⁴⁾ führen zu durchaus entgegengesetzten Ergebnissen. Die Angaben von Hrn. Raoult und mir würden nach Ansicht der HHrn. Ostwald⁵⁾ und Arrhenius »um mehr als 76 bez. 80 pCt.« fehlerhaft sein.

Der Grund für den Widerspruch in den beiderseitigen Ergebnissen ist leicht zu finden.

Bisher waren fast sämtliche Beobachter auf kryoskopischem Gebiete, einschliesslich des Hrn. Arrhenius⁶⁾ bestrebt, die Lösungen

¹⁾ Eykman, diese Berichte XXIV, 1783.

²⁾ Arrhenius, diese Berichte XXIV, 2255.

³⁾ J. Traube, diese Berichte XXIV, 1321, 1853, 1859.

⁴⁾ Da Hr. Arrhenius über die von Tamman befolgte Methode keine Mittheilungen macht, kann ich auf die Ergebnisse Tamman's nicht näher eingehen.

⁵⁾ Ostwald, Zeitschr. physik. Chem. 8, 235. Ein neuer Beitrag zur Charakteristik des Hrn. Ostwald; vgl. *ibid.* S. 234 Ostwald contra Pickering!

⁶⁾ Arrhenius, Zeitschr. physik. Chem. 2, 492.