

Mangold, Dr. Carl, Assistent a. d. K. K. techn. Hochschule, Wien (durch C. Liebermann u. A. Bistrzycki);
Vogel, Dr. Otto, techn. Hochschule, Charlottenburg (durch
A. Bistrzycki und H. Finkenbeiner).

Für die Bibliothek sind eingegangen:

703. Beilstein, F. Handbuch der organischen Chemie. Lfrg. 43. Hamburg und Leipzig 1895.
753. Roscoe-Schorlemmer's Handbuch der anorganischen Chemie von H. E. Roscoe und Alexander Classen. 3. Aufl. I. Bd. 1. Abthlg. Braunschweig 1895.

Der Vorsitzende:
E. Fischer.

Der Schriftführer:
A. Pinner.

Mittheilungen.

66. C. Engler: Zur Synthese des Indigblaus.

(Eingeg. am 11. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Liebermann.)

Vor nun bald 25 Jahren haben A. Emmerling und ich eine Synthese des Indigos aufgefunden und veröffentlicht¹⁾, welche darin besteht, dass man das durch Nitriren des Acetophenons unter besonderen Bedingungen erhaltene syrupartige Nitroproduct einem Reductionsprocess durch Erhitzen mit Zinkstaub und Natronkalk unterwirft. Die Ausbeute an Indigblau war dabei jedoch so gering, dass die Fortsetzung der Untersuchung die grössten Schwierigkeiten darbot. Im Jahr 1876 wiederholte H. Wichelhaus²⁾ unsere Versuche, fand aber kein Indigblau. Wohl bemerkte er auch bei seinen Versuchen einzelne Sublimate mit bläulichem Schein, er wies aber nach, dass dieselben im Wesentlichen aus Zink bestanden und erklärte unsere Synthese damit für widerlegt.

In der That ist es uns damals wegen der geringen und unsicheren Ausbeuten auch nicht möglich gewesen³⁾, den von Wichelhaus verlangten stringenten Beweis der Bildung von Indigblau durch Analyse des Productes unserer Reaction zu erbringen; die Ueberzeugung, dass sich dabei Indigblau bilde, haben wir aber trotzdem nie aufgegeben und ein durch Küpen des Productes der Destillation von syrupartigem

¹⁾ Diese Berichte 3, 885.

²⁾ Diese Berichte 9, 1106.

³⁾ Diese Berichte 9, 1422.

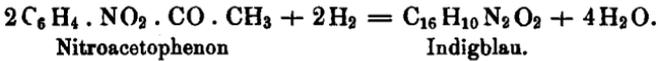
Nitroacetophenon mit Zinkstaub und Natronkalk erhaltenes Präparat des blauen Farbstoffes aus damaliger Zeit befindet sich noch in meinen Händen.

Nachdem ich nun aber schon vor längerer Zeit den Nachweis geführt hatte, dass das bei directem Nitriren des Acetophenons mit rother rauchender Salpetersäure in der Wärme neben festem *m*-Nitroacetophenon entstehende syrupartige Product in der Hauptsache *o*-Nitroacetophenon enthält, habe ich die früheren Versuche mit ganz reinem, nach der Gevekoth'schen Methode dargestellten *o*-Nitroacetophenon wieder aufgegriffen und dabei ist es mir gelungen, die Bedingungen, unter denen Indigosublimata entstehen, so präcis festzustellen, dass auch der weniger Geübte unter Einhaltung derselben den Nachweis der Indigobildung mit Sicherheit führen kann. — 1 g *o*-Nitroacetophenon wird in etwa dem 10fachen Volumen Chloroform gelöst, diese Lösung in einer Reibschale auf 30 g eines frisch bereiteten feinen Gemisches, welches 24 g Zinkstaub, 4 g Natronkalk und 2 g frisch gebrannten Marmor enthält, gegossen und so lange damit zerrieben, bis das Ganze steifteigig geworden ist, schliesslich 1—2 Tage bei Zimmertemperatur offen stehen gelassen. Je etwa 1 g der trocken gewordenen Masse bringt man in lange, ca. 13 cm weite Reagensgläschen, breitet sie unten auf etwa 3 cm aus und hält nun das Gemisch 7 Secunden bei horizontaler Lage des Gläschens — gerade nur so lange, bis sich starke Dämpfe und Nebel entwickeln, die an den Wandungen sich zu condensiren beginnen — in eine Gebläseflamme oder etwas länger in eine Bunsenflamme. Beim Herausnehmen geht die Reaction von selbst noch einige Zeit weiter; sollte dies noch nicht der Fall sein, so muss man nochmals etwas nacherhitzen. Jedenfalls condensiren sich bei richtiger Ausführung des Versuches an den Wandungen des Reagenscylinders grünliche bis deutlich-blaue Tröpfchen und weiter unten gegen die Mischung treten dunkelblaue Sublimata mit charakteristischem Metallschimmer auf. Nach der Farbe dieser Sublimata, ihrer Unlöslichkeit in Salzsäure und ihrer Löslichkeit in Chloroform mit blauer Farbe ist eine Verwechslung mit sublimirtem Zink absolut ausgeschlossen. Auch das Absorptionsspectrum der blauen Chloroformlösung stimmt mit demjenigen des natürlichen Indigos vollständig überein. Man wäscht für die colorimetrische Probe das Sublimat vor der Lösung in Chloroform mit etwas Alkohol und Aether ab. Schön violettrote Dämpfe erhält man, wenn man das Sublimat vorsichtig so erhitzt, dass zuerst die beigemischten flüssigen Verunreinigungen fortgehen und dann rasch weiter sublimirt. Die ganzen Reagirgläschen sind dann oft mit violetten Dämpfen angefüllt.

Das Gelingen des Versuches ist allerdings wesentlich davon abhängig, dass das Erhitzen im richtigen Moment unterbrochen wird;

leicht passirt es insbesondere, dass der gebildete Indigo durch zu starkes oder zu langes Erhitzen verbrennt, sodass man zwar dessen gefärbte Dämpfe und Geruch, nicht aber die blauen Sublimate wahrnehmen kann; auch wird in diesem Falle die Farbe der condensirten Flüssigkeit durch braune Zersetzungsproducte verdeckt. Sicherer gelingt der Versuch, wenn man die Reagirgläschen vor dem Erwärmen mit Wasserstoffgas anfüllt und bei geeignetem Verschluss, der ein Entweichen der Gase unter Wasser gestattet, erhitzt. Dabei können, weil zu starke Oxydation ausgeschlossen ist, nur geringere Verluste an Indigo eintreten.

Ohne Zweifel bildet sich hierbei das Indigblau nach dem schon früher von uns angenommenen Reducionsprocess:



Inwieweit dabei noch Zwischenreactionen verlaufen, wird durch besondere Versuche festgestellt werden.

Gehört zu dem deutlichen Nachweis des Indigos nach vorstehendem Verfahren immerhin Geschick und einige Übung, so gelingt dagegen die Bildung starker und für Jeden leicht erkennbarer Indigosublimate ohne Weiteres, wenn man dem *o*-Nitroacetophenon noch sein gleiches Gewicht Acetophenon zufügt, im Uebrigen aber genau so verfährt, wie oben beschrieben. Dabei ist es, wohl weil das Acetophenon durch seine Dämpfe das Verbrennen des Indigos verhindert, überflüssig, in Wasserstoffatmosphäre zu destilliren. Ich halte es für möglich und sogar für wahrscheinlich, dass bei den von Emmerling und mir erhaltenen ersten so deutlichen Indigosublimaten, dem durch rasches und kurzes Nitriren des Acetophenons dargestellten Nitroacetophenon noch Acetophenon beigemischt war und dass die späteren schlechteren Resultate nur dadurch bedingt gewesen sind, dass wir besondere Sorgfalt auf die Reindarstellung des Nitroacetophenons verwendeten. Ausdrücklich muss aber betont werden, dass die Indigobildung nach meinen neuesten Versuchen sowohl mit reinem Acetophenon-freiem *o*-Nitroacetophenon, aus *o*-Nitrobenzoesäure nach der Gevekoth'schen Methode dargestellt, als auch mit dem durch directes Nitriren aus Acetophenon erhaltenen syrupartigen Nitroproduct vor sich geht. Desgleichen auch mit Zinkstaub und Natronkalk allein, also ohne besonderen Zusatz von gebranntem Kalk. Nur verläuft der Process unter den näher beschriebenen Bedingungen ungleich schöner und überhaupt so deutlich, dass man diese Indigobildung sehr wohl als Vorlesungsversuch verwerthen kann.

Dass Wichelhaus unter Anwendung von 150 Probirröhrchen s. Z. keinen Indigo nachzuweisen im Staude war, kann nach dem Vorstehenden verschiedene Gründe gehabt haben. Vielleicht hat das syrupartige Nitroacetophenon zu viel der Metaverbindung enthalten.

Nach meinen Versuchen¹⁾ ist diese letztere immer vorhanden und oft zeigen sich bedeutende Mengen derselben erst nach wochenlangem Stehen dadurch, dass der anfängliche Syrup theilweise oder fast ganz fest wird. Enthält aber das *o*-Nitroacetophenon zu viel Metaverbindung, so wird durch die Zersetzungsproducte des letzteren die geringe Menge Indigblau verdeckt, vielleicht auch zerstört. Directe Versuche mit reinem *o*- und *m*-Nitroacetophenon haben ergeben, dass, wenn mehr als etwa die Hälfte des letzteren beigemischt ist, die deutlichen Indigo-Sublimate verschwinden. Es kann aber auch zu lange und zu stark erhitzt und dabei der Indigo verbrannt worden sein. Dafür sprechen wenigstens die nachgewiesenen Zinksublimate. Möglich auch, dass ganz geringe Mengen Indigo durch das mit-sublimirte Zink in der Kùpe zu weit reducirt und zersetzt worden sind, oder endlich, dass der Zinkstaub nicht die richtige Beschaffenheit hatte.

In Anbetracht der Zweifel, welche über die Richtigkeit unserer Indigo-Synthese obwalteten, habe ich die vorstehenden Versuche etwas detaillirter als üblich beschrieben, glaube aber damit auch den Beweis erbracht zu haben, dass Emmerling und ich im Jahr 1870 thatsächlich schon Indigblau synthetisch dargestellt haben, wenn auch nur in kleinen Mengen. Dass es Baeyer war, welcher später auf Grund seiner klassischen Synthesen und der Erkenntniss des Imidcharakters unsere jetzige Indigoformel aufgestellt hat, ist allgemein bekannt.

Ich beabsichtige, die beschriebene Indigo-Synthese in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Diamand, welcher mich schon bei der Durchführung der vorstehend beschriebenen Versuche aufs Werthvollste unterstützt hat, nach einigen Richtungen noch etwas weiter zu verfolgen.

Chem. Laboratorium der Technischen Hochschule Karlsruhe.

67. Gustav Heller: Ueber die Constitution des Fluoresceins und Eosins.

(Eingegangen am 7. Februar.)

C. Graebe²⁾ theilt im vorletzten Heft dieser Berichte mit, dass es ihm nicht gelungen sei, die Dioxybenzoylbenzoësäure (Monoresorcincphtaleïn) noch auch deren Ester zu Anthrachinonderivaten zu condensiren und kommt infolgedessen zur Vermuthung, dass das zweite Hydroxyl dieser Säure und demnach auch die Hydroxyle des Fluoresceins nicht in Parastellung zur Ketongruppe resp. zum Methankohlen-

¹⁾ Diese Berichte 18, 2238.

²⁾ Diese Berichte 28, 28.