

an Farbstoff zum mindesten fraglich macht. In diesem Rohr wurden je 6 g *o*-Chlorphenyl-glycinnatrium mit 24 g Natriumamid und 18 g Cyankalium 10—15 Minuten lang im Vakuum auf 230—250° erhitzt. Die normalerweise orange gefärbte Schmelze wird in Wasser gelöst, die Flüssigkeit filtriert, das Filtrat durch Einblasen von Luft oxydiert und nach dem Ansäuern — zwecks grobflockiger Abscheidung des Farbstoffs — dieser abfiltriert.

Auf diese Weise wurden verschmolzen *o*-Chlorphenylglycinnatrium, *o*-Chlorphenylacetyl-glycinnatrium, *o*-Chlorphenylglycinäthylester, *o*-Chloracetylphenyl-glycinäthylester, ferner *m*-Chlorphenylglycinnatrium, *p*-Chlorphenylglycinnatrium, 2,4-Dichlorphenylglycinnatrium, *o*-Bromphenylglycinnatrium und *p*-Bromphenylglycinnatrium. Die eben genannten Natriumsalze waren aus den entsprechenden Glycinen durch Anteigen derselben mit Wasser, Neutralisation mit Natriumcarbonat und Eindampfen der entstandenen Lösung erhalten worden. Vor ihrer Verwendung wurden sie scharf getrocknet.

Die Derivate des *o*-Chlorphenylglycins ließen trotz der verschiedensten Variationen keinen Farbstoff entstehen; auch beim Verschmelzen des Dichlorphenylglycinnatriums, ferner der Bromphenylglycinnatriumsalze konnte keine Indigobildung nachgewiesen werden, während die Monochlorglycine Farbstoff bildeten.

Der aus dem *o*-Chlorphenylglycin erhaltene Farbstoff löste sich in Pyridin mit olivgrüner, in konzentrierter Schwefelsäure mit grüner, in Nitrobenzol mit roter (bei durchfallendem Licht) oder grüner (bei auffallendem Licht) Farbe. Der aus diesen Lösungsmitteln wieder erhältliche Indigo zeigt zwar noch, wenn auch abgeschwächt, die abnormen Lösungsfarben, ist aber chlorfrei. Schon durch Auskochen mit Alkali läßt sich übrigens das rohe Produkt chlorfrei erhalten.

### 593. Carl G. Schwalbe und Hermann Jochheim: Zur Kenntnis der Halogen-indigotine.

(Eingegangen am 24. Oktober 1908.)

Halogenindigotine sind bisher aus den Halogen-*o*-nitrobenzaldehyden, sowie durch Halogenierung des Indigos oder seiner Derivate (Indoxyl z. B.) erhalten worden. Wie in der vorhergehenden Mitteilung gezeigt wurde, ist eine Darstellung durch Verschmelzung mit Halogenphenylglycinen nicht möglich. Während die durch Einwirkung von Halogen auf Indigo erhältlichen Produkte in Bezug auf Stellung der Halogenatome noch wenig untersucht sind, ist bei den aus den halogenierten Aldehyden dargestellten Halogenindigotinen zwar die Stellung der Halogenatome ohne weiteres gegeben, die Stoffe sind aber

in Bezug auf ihre Eigenschaften nur unvollkommen bekannt. Über einige beobachtete Unterschiede der Lösungsfarben und Spektren der drei Dichlor-indigotine soll im Nachfolgenden kurz berichtet werden<sup>1)</sup>.

Bei der Gewinnung der drei erforderlichen Chlornitrobenzaldehyde konnten eine Reihe von Angaben der Literatur vervollständigt bzw. berichtigt werden. Von den Monochlor-*o*-nitrobenzaldehyden sind drei bekannt; das vierte Isomere behauptet Müller<sup>2)</sup> als Nebenprodukt bei der Darstellung des 1.2.5-Chlornitrobenzaldehyds erhalten zu haben. Bei der Nacharbeitung wurde zwar auch das von Müller beschriebene Nebenprodukt erhalten. Dieses ließ sich aber durch Wasserdampfdestillation in *m*-Chlor-*o*-nitrobenzaldehyd und unveränderten Benzaldehyd spalten. Die von Müller als Beweis für die Struktur des vermeintlichen vierten Chlornitrobenzaldehyds angesehene Indigo-Reaktion mit Aceton und Natronlauge erklärt sich somit durch den Gehalt an *m*-Chlor-*o*-nitrobenzaldehyd.

Das Verfahren v. Jansons zur Darstellung von *o*-Chlor-*o*-nitrobenzaldehyd ließ sich dadurch wesentlich verbessern, daß man das *o*-Chlor-*o*-nitrobenzylbromid in die Benzylsulfanilsäureverbindung verwandelte, diese oxydierte und die Benzylidenverbindung spaltete.

Die Nitrierung des *p*-Chlorbenzylchlorids<sup>3)</sup> ergab sowohl mit Mischsäure (38 % Salpetersäure) als mit Salpetersäure allein (spez. Gewicht 1.54) nicht die gesuchte *o*-Nitroverbindung. Die Aufarbeitung zum Aldehyd führte vielmehr zum *m*-Nitro-*p*-chlorbenzaldehyd. Der *p*-Chlor-*o*-nitrobenzaldehyd ließ sich auch nicht aus *p*-Chlor-*o*-nitrotoluol erhalten, doch führte endlich die Darstellung nach dem Verfahren von Sachs, Kempf und Sichel<sup>4)</sup> zum Ziel.

Die Löslichkeit, Lösungsfarbe sowie die spektroskopischen und färberischen Eigenschaften finden sich in folgender Tabelle zusammengestellt<sup>5)</sup>:

<sup>1)</sup> Ausführlicher in der Dissertation von H. Jochheim, Darmstadt 1908.

<sup>2)</sup> D. R.-P. 33064, Kl. 22. Friedlaender, I, 146.

<sup>3)</sup> Sein Schmelzpunkt wurde bei 24°, sein Siedepunkt bei 222° gefunden; Beilstein und Kuhlberg geben 213—214° an

<sup>4)</sup> Diese Berichte **35**, 1826 [1902].

<sup>5)</sup> Die zitierte Dissertation von Jochheim enthält auch Literatur und Eigenschaften der Bromindigotine und der Chlorbromindigotine in tabellarischer Zusammenstellung.

Art des betreffenden Indigos	a) Löslichkeit				
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Alkohol Amylalkohol Äther	Chloroform	Eisessig heiß	Pyridin
<i>o</i> -Dichlor-indigo	reinblau	heiß ziemlich löslich	heiß violette Fluorescenz, kalt reinblau	reinblau	reinblau
<i>m</i> -Dichlor-indigo	grün	unlöslich	kalt dunkler als Ortho	dunkelblau	dunkelblau
<i>p</i> -Dichlor-indigo	dunkelblau	unlöslich	fast unlöslich	grün	dunkler blau als Meta
Indigo . . . . .	grüngelb	wenig löslich, blau	blau, etwas löslich	reinblau	blauviolett

**594. Carl G. Schwalbe und Hermann Jochheim:  
Über einige Halogen-indigotin-sulfosäuren.**

(Eingegangen am 24. Oktober 1908.)

Halogenindigotin-sulfosäuren sind gelegentlich bei der Auflösung der Halogenindigotine in starker bzw. rauchender Schwefelsäure erhalten worden. Isoliert hat man jedoch anscheinend derartige Verbindungen nicht. Abgesehen von der direkten Sulfierung der Halogenindigotine konnte vielleicht die Heymannsche<sup>1)</sup> Methode zur Darstellung von Indigotindisulfosäure durch Kondensation von Phenylglycin mit rauchender Schwefelsäure auf die Halogenindigotine übertragen, zur Bildung von Halogenindigotin-sulfosäuren führen. In der Tat erwies sich die Kondensation bei einer Reihe von analogen Glycinen, so beim *p*- und *m*-Chlorphenylglycin, beim *p*-Bromphenylglycin und 2,4-Dichlorphenylglycin durchführbar. Merkwürdigerweise versagte die Reaktion aber völlig beim *o*-Chlorphenylglycin. Beim *o*-Bromphenylglycin entstand zwar Farbstoff, dieser erwies sich aber als halogenfrei. Die *o*-Halogenphenylglycine scheinen also die Heymannsche Reaktion nicht oder nur unter noch nicht ermittelten Bedingungen unter eventueller Ab-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **24**, 1476, 3066 [1891].