

Art des betreffenden Indigos	a) Löslichkeit				
	H ₂ SO ₄	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 Heymannsche¹⁾ 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-

¹⁾ Diese Berichte **24**, 1476, 3066 [1891].

bezw. Lösungsfarbe					b) färberische Eigenschaften
Anilin		Nitrobenzol		Absorption des Lichtes der Lösungen in Pyridin	Ausfärbungen
kalt	heiß	kalt	heiß		
grün	grünblau	reinblau	violett (im durchfallenden Licht)	Gelb und Orange ausgelöscht	lebhaftes, stark grünstichiges Blau
grün	blaugrün	blau	grünblau	Trübung im Gelb und Rot	rotstichiges Blau
unlöslich	bordeauxrot bezw. grün	unlöslich	bordeauxrot bezw. grün	Trübung im Rot, im Gelb wenig	violett
unlöslich	reinblau	fast unlöslich	bordeauxrot, reinblau	schwaches Band im Rot und im Gelb	blau

spaltung von Halogen zu geben, ein Befund, der durch weitere Untersuchungen übrigens noch genauer aufgeklärt werden muß.

Die herstellbaren Halogenindigotin-sulfosäuren unterscheiden sich von den Indigotin-sulfosäuren durchweg durch ihre mehr oder weniger grünstichig-blaue oder grüne Nuancen, die sie beim Ausfärben der Wolle erteilen, dementsprechend sind auch spektroskopische Unterschiede vorhanden. Die Isolierung der Sulfosäuren läßt sich zum Teil nicht auf dem üblichen Wege durch Abscheidung in Salzform bewerkstelligen. Jedoch gelingt es, wie H. Jochheim fand, sie aus sauren Lösungen mit Amylalkohol auszuschütteln und die Amylalkohol-Lösung mit Petroläther oder Benzol zu fällen. Die Tetrachlor-indigotin-sulfosäure läßt sich in einfacherer Weise gewinnen, da sie in kaltem Wasser schwer löslich ist.

Experimentelles.

Je 7.5 g Halogenphenylglycin wurden mit dem gleichen bis doppelten Volumen Sand verrieben im Verlaufe von ca. 15 Minuten in 140 g Oleum von 60 % Schwefelsäureanhydrid unter beständigem Rühren und unter Kühlung eingetragen. Nach kurzem Stehen wurden die dann gebildeten Lösungen mit konzentrierter Schwefelsäure ver-

dünnt und auf Eis gegossen. Öfters wurde auch, allerdings ohne merkbaren Vorteil, vor der letzten Operation Luft durch die gelb gefärbten Lösungen geblasen. Die bei Durchführung dieser Kondensationen gemachten Erfahrungen stimmen völlig überein mit den in der Literatur über die Kondensation des Phenylglycins durch Oleum bekannten Tatsachen¹⁾. So tritt auch bei der Kondensation der Halogenphenylglycine, wenn nicht für Kühlung beim Eintragen des reagierenden Körpers gesorgt wird, leicht eine heftige Reaktion und Zerstörung der Substanz ein. Ferner mußte festgestellt werden, daß anfangs gebildeter Farbstoff schon durch einstündiges Stehen mit dem Oleum wieder zerstört werden kann. Die durch das Oleum gebildete Reaktionsmasse ist im normalen Falle gelb gefärbt und gibt beim Verdünnen Schwefligsäure ab, was wohl seine Ursache in der Zerlegung der analog der Indoxylschwefelsäure primär gebildeten Halogenindoxylschwefelsäure haben dürfte. Hierbei färben sich auch die mittels der Halogenphenylglycine erhaltenen Lösungen grün oder blau je nach der Art des angewandten Glycins.

Bei Verwendung von *o*-Chlorphenylglycin konnte trotz der verschiedensten Variation des Verfahrens, wie Änderungen der Temperatur, der Konzentration des Oleums und der Menge des Sandes keine Farbstoffbildung beobachtet werden.

Um die gebildeten Halogenindigo-sulfosäuren zu isolieren, haben wir zunächst die Methode der Aussalzung versucht; sie blieb jedoch erfolglos. Auch der Versuch, ein schwer lösliches Kaliumsalz zu gewinnen, scheiterte ebenso wie der, Bariumsalze darzustellen. Bei den Versuchen, Salze darzustellen, machte sich auch die große Menge von überschüssiger Schwefelsäure unangenehm bemerkbar, die beim Versetzen mit Kaliumcarbonat große Mengen von Kaliumsulfat und bei Zugabe von Bariumcarbonat solche von Bariumsulfat bildete, welche leicht die geringen vorhandenen Mengen eventuell gebildeter halogenindigosulfosaurer Salze einschließen konnten. Außerdem zeigte sich eine geringe Verunreinigung im Bariumcarbonat durch Bariumoxyd dadurch verhängnisvoll, daß infolge einer nach der Neutralisation noch auftretenden alkalischen Wirkung Zerstörung der Salze herbeigeführt wurde, wie sie auch bei der Indigosulfosäure beobachtet wurde²⁾.

Es wurde daher schließlich die verdünnte schwefelsaure Reaktionsflüssigkeit mit Amylalkohol ausgeschüttelt; aus den so erhältlichen Lösungen werden die gelösten Säuren mit Petroläther oder Benzol

¹⁾ Diese Berichte **24**, 1476, 3070 [1891]; D. R.-P. 68372, Kl. 22, Friedlaender, III, 281; D. R.-P. 63218, Kl. 22, Friedlaender, III, 283.

²⁾ Vergl. A. Binz und A. Walter, Chem. Zentralblatt **1903**, II, 122; **1904**, I, 101, 463.

gefällt. Beim Wiederauflösen der fest erhaltenen Sulfosäuren in Alkohol und Fällen der alkoholischen Lösung mit Äther ließ sich eine Reinigung erzielen.

Die aus *m*- und *p*-Monochlor-, ferner aus 2.4-Dichlorphenylglycin gewonnenen Sulfosäuren ergaben bei der Untersuchung auf ihren Chlorgehalt folgende Zahlen:

Farbstoff aus <i>m</i> -Chlorphenylglycin	10.57 % Cl.
0.1006 g Sbst.:	0.0430 g AgCl.
Farbstoff aus <i>p</i> -Chlorphenylglycin	8.2 % Cl.
0.0846 g Sbst.:	0.0280 g AgCl.
Farbstoff aus Dichlorphenylglycin	25.14 % Cl.
0.1146 g Sbst.:	0.1166 g AgCl.

Wirft man nun einen Blick auf die Tabelle der möglicherweise entstehenden Chlorindigosulfosäuren,

Indigodichlor-sulfosäuren. Indigotetrachlor-sulfosäuren.
Theoretischer Chlorgehalt.

2 Chlor 1 Sulfosäure	17.65 % Cl	4 Chlor 1 Sulfosäure	29.57 % Cl
2 » 2 »	14.45 » »	4 » 2 »	25.35 » »
2 » 3 »	12.43 » »	4 » 3 »	22.18 » »
2 » 4 »	10.90 » »	4 » 4 »	19.71 » »
2 » 5 »	9.71 » »		
2 » 6 »	8.75 » »		

so erkennt man, daß nur entstanden sein können:

1. *m*-Dichlortetrasulfosäure:
Ber. Cl 10.9. Gef. Cl 10.57.
2. *p*-Dichlorhexasulfosäure:
Ber. Cl 8.7. Gef. Cl 8.2.
3. Tetrachlordisulfosäure:
Ber. Cl 25.35. Gef. Cl 25.14.

Die aus *p*-Bromglycin gewonnene Menge an Farbstoff reichte für die Untersuchung nicht aus.

Bei der Vergleichung der Eigenschaften der drei gewonnenen Chlorindigo-sulfosäuren unter einander und mit Indigocarmin wurden folgende Beobachtungen gemacht: Die Dichlorerivate sind, wie auch das Indigocarmin, schon in kaltem Wasser leicht löslich, während die Tetrachlordisulfosäure sich beim Erkalten der heißen wäßrigen Lösung größtenteils wieder abscheidet. Die Färbungen der verschiedenen wäßrigen Lösungen weichen, wie die unten folgende Tabelle zeigt, sehr von einander ab.

Art der Indigosulfosäure	Lösungs-farbe in Wasser	Absorption des Lichtes in wäßriger Lösung	Ausfärbung
Indigocarmin	blau	Rot stark verschleiert, Orange und Gelb ausgelöscht	reinblau
<i>m</i> -Dichlortetra-sulfosäure	lunkelgrün	Rot verschleiert, im Gelb und Orange schwaches Band	grünstichiges Blau
<i>p</i> -Dichlorhexa-sulfosäure	grün	Verschleierung von Rot u. Gelb	grün
Tetrachlordisulfosäure	blaugrün	Gelb ausgelöscht, Rot stark verschleiert	bläustichiges Grün

Darmstadt, Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule.

**595. Franz Fischer und George Iliovici:
Über die Produkte der Lichtbogen- und Funken-Entladung
in flüssigem Argon.**

Erste Mitteilung: Versuche mit Cadmium.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 26. Oktober 1908.)

Schon mehrfach ist die Ansicht ausgesprochen worden, daß die Verbindungen des Argons, wenn sie sich überhaupt bilden, endothermischen Charakters sein dürften. Wir erinnern hier nur an die Erörterungen von Ramsay ¹⁾ und von Kohlschütter ²⁾.

Es ist denkbar, daß solche Verbindungen bei großer Energiezufuhr, z. B. also bei hoher Temperatur, sich bilden, aber während der Periode der Abkühlung wieder zerfallen, ganz ähnlich, wie dies von der Bildung von Ozon, Wasserstoffsuperoxyd und Stickoxyd bekannt ist.

Der Umstand, daß es dem einen von uns in Gemeinschaft mit Braehmer ³⁾ und Marx ⁴⁾ gelungen ist, das bei hoher Temperatur entstehende Ozon durch Einführen von glühenden Nernststiften in flüssigen Sauerstoff infolge der plötzlichen Abkühlung innerhalb des verflüssigten

¹⁾ Chem. News **72**, 51 [1895] und Ztschr. f. physikal. Chem. **55**, 538 [1906].

²⁾ Ztschr. f. Elektrochem. **12**, 365, 869 [1906].

³⁾ Diese Berichte **39**, 940 [1906]. ⁴⁾ Diese Berichte **40**, 1111 [1907].