

fangs als zwei Isomere betrachteten. Die Substanz A enthält aber keinen Schwefel.

Die Analyse ergab:

I. 0.0947 g Sbst.: 0.0450 g Pt. — II. 0.1870 g Sbst.: 0.1854 g CO₂, 0.0482 g H₂O. — III. 0.1565 g Sbst.: 9.0 cem N (15°, 759 mm).

Pt ClNH₂NC₃H₅. Ber. Pt 53.86, N 7.75, C 16.57, H 2.22.

Pt Cl₂(NC₃H₅)₂. » » 46.00, » 6.62, » 28.30, » 2.37.

Gef. » 47.52, » 6.67, » 27.04, » 2.88.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

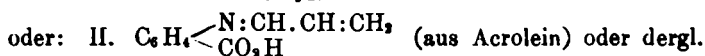
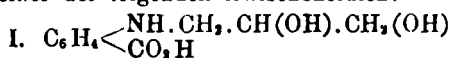
Moskau, 1910.

448. Iwan Ostromisslensky und Alexander Pamfilow: Über den Mechanismus der Indigo-Bildung aus Anthranilsäure und mehrwertigen Alkoholen. Eine neue Indigo-Synthese.

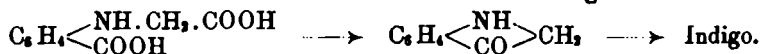
[Aus dem Chem. Laboratorium der Kaiserl. Techn. Hochschule zu Moskau.]

(Eingegangen am 10. Oktober 1910.)

Beim Zusammenbringen von Anthranilsäure und Glycerin (bezw. Acrolein, Epichlorhydrin, Cellulose und vielen anderen mehrwertigen Alkoholen) mit Ätzkali verläuft die Synthese des Indigos offenbar unter Bildung einer der folgenden Zwischenstufen:



Diese unter den gegebenen Bedingungen nicht existenzfähigen Stoffe werden nun durch Kalischmelze bei ca. 300° zu der beständigen Phenylglycin-*o*-carbonsäure, die bekanntlich aus der Schmelze leicht zu isolieren ist, oxydiert. Die letztere Säure liefert nun bei weiterem Erhitzen mit Kali in bekannter Weise Indigo:

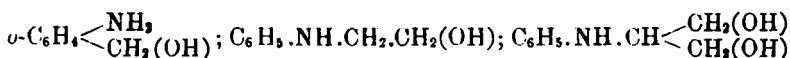


Es geht hier also die Oxydation der Alkoholgruppe .CH(OH) .CH₂(OH) und dergl. zu Carboxyl glatt vor sich, ohne daß dabei eine weitergehende Zersetzung der reagierenden Komponente eintritt¹⁾ ²⁾.

¹⁾ Die oxydierende Wirkung der Ätzalkalien bei hoher Temperatur ist bis jetzt sehr wenig studiert worden; sie ist vielleicht auf Dissoziation der stets anwesenden Wassermoleküle zurückzuführen. (Vergl. weiter unten Fußnote 2.)

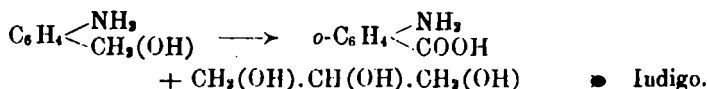
²⁾ Bei Oxydation der Verbindung II (siehe oben) erfolgt wahrscheinlich gleichzeitig auch die Reduktion der Gruppe .N:CH. zu .NH₂.CH₂.; so geht

Hieraus geht hervor, daß, wenn irgend eine Carbonsäure beim Schmelzen mit Ätzalkalien Indigo liefert, auch der entsprechende Alkohol beim Behandeln mit Ätzalkalien zur Indigobildung befähigt sein wird. Auf diese Weise sind wir zu dem Schlusse gekommen, daß Verbindungen, wie



und manche andere als Ausgangsmaterial für Indigosynthesen unter geeigneten Bedingungen benutzt werden können, weil die entsprechenden Carbonsäuren, wie $o\text{-C}_6\text{H}_4(\text{NH}_2)(\text{COOH})$; $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{COOH}$ usw. in der Alkalischmelze leicht Indigo liefern.

Das Experiment bestätigte diese Schlußfolgerung, und zwar gelang es uns, aus o -Amido-benzylalkohol und Glycerin beim Zusammenschmelzen mit Alkali Indigoblau glatt darzustellen:



Experimenteller Teil.

Der o -Amidobenzylalkohol wurde nach Gabriel-Posner¹⁾ aus o -Nitrobenzylalkohol durch Reduktion mit Zink und Salzsäure hergestellt. Nach mehrmaliger Krystallisation aus heißem Benzol (unter Benutzung von Tierkohle) schmolz die Substanz bei 33°.

Das Ätzkali wurde durch Glühen in einem Eisentiegel möglichst entwässert und pulverisiert.

Ein Gemisch von 1 g fein gepulvertem o -Amidobenzylalkohol, 4 g entwässertem Kali und 3 g Glycerin vom spez. Gewicht 1.26 (Kahlbaumches Präparat) wurde in einem langhalsigen Kolben — nach Vorjagen der Luft mit einem Stickstoffstrom — bei ununterbrochenem Durchleiten von Stickstoff in ein Bad von 280—300° (Rosesches Metall) eingetaucht. Die Masse schäumt sofort und bläht sich auf. In 4 Minuten ist die Reaktion beendet. Die erhaltene orange-bräunlich gefärbte Masse behandelt man nach dem Abkühlen im Stickstoffstrom mit Wasser. Es scheiden sich sofort die blauen, an der Oberfläche der Lösung kupferbronzeglänzenden Flocken des Indigos in reichlicher Menge aus. Diese Ausscheidung wird durch einen Luftstrom beschleunigt.

Die Identität der erhaltenen und gereinigten Substanz mit dem blauen Indigo wurde wie üblich auf optischem Wege bewiesen.

z. B. die Oxydation des Glykols zu Oxalsäure, beim Zusammenschmelzen mit Ätznatron, unter gleichzeitiger Entwicklung von freiem Wasserstoff vor sich. (Ann. d. Chem. 835, 310 [1904]; vergl. auch Fußnote 1.)

¹⁾ Diese Berichte 27, 3509 [1894].

Bei mehrmals wiederholtem Versuche ergab sich, daß Indigo sich aus *o*-Aminobenzylalkohol und Glycerin unter den gegebenen Bedingungen schon in 2 Minuten reichlich bildet; die Reaktion darf somit zu einem Vorlesungsversuche empfohlen werden.

Werden die Dämpfe, die sich bei der Reaktion in unbedeutender Menge entwickeln, durch einen Kühler verdichtet und gesammelt, so erhält man ein durchsichtiges, wasserhaltiges Destillat von eigentümlichem, ammoniakalischem Geruch, aus welchem sich bei längerem Stehen eine krystallinische Substanz ausscheidet. Dieselbe schmolz, auf einem Tonteller direkt ohne Umkrystallisation gepreßt und in vacuo getrocknet, bei 79–80°; sie erwies sich als identisch mit dem ursprünglichen Amidobenzylalkohol.

Im Kühlrohr wurden auch ein Paar Tropfen eines gelblich gefärbten, leicht beweglichen Öles von eigenartigem Geruch gefunden, das sich mit Wasser nicht mischte.

o-Amidobenzylalkohol siedet bei 270–280°. Es ist also zu erwarten, daß beim Erhitzen dieser Substanz mit Glycerin und Kali bis 300° die Ausbeute an blauem Indigo bedeutend erhöht wird, wenn der Prozeß mit einem Rückflußkühler, oder besser in einem Autoklaven unter Umrühren ausgeführt wird.

Die von uns unter denselben Bedingungen aus Anthranilsäure und Glycerin parallel ausgeführte Darstellung von Indigo ergab, daß hier zur Reaktionsvollendung wenigstens eine halbe Stunde notwendig ist; merkwürdigerweise ist auch die Ausbeute in diesem letzteren Falle weniger günstig.

Moskau, 1910.

444. Otto Hauser: Über das basische Thoriumsulfat.

(Eingegangen am 5. Oktober 1910.)

In den Compt. rend. 1910, 24 findet sich eine Abhandlung von Barre, welche die basischen Salze des Thoriumsulfats betrifft und sich gegen die Darstellung wendet, die Demarçay¹⁾ von diesem Gegenstand gegeben hat. Barre findet, daß das von Demarçay angegebene Salz $3\text{Th}(\text{SO}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O} \cdot \text{ThO}(\text{SO}_4), 2\text{H}_2\text{O}$ unter den von diesem Autor festgesetzten Bedingungen nicht als chemisches Individuum existiert, daß es vielmehr als ein Gemisch der Salze $\text{Th}(\text{SO}_4)_2, 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{ThO}(\text{SO}_4), 2\text{H}_2\text{O}$ angesehen werden muß. Nun habe auch ich schon vor längerer Zeit²⁾ — und das scheint Hrn. Barre unbekannt geblieben zu sein — in Gemeinschaft mit F. Wirth durch eine ausführliche Versuchsreihe einwandfrei nachgewiesen, daß man nach der Arbeitsweise Demarçays zu keinem einheitlichen Produkt gelangen

¹⁾ Compt. rend. 96, 728 [1860].

²⁾ Ztschr. f. anorgan. Chem. 60, 242.