

Mitteilung aus dem Chemischen Institut der Universität Münster i. W.

Über eine einfache Synthese des antiken Purpurs

Von Walter Rottig

(Eingegangen am 27. Dezember 1934)

Synthesen des antiken Purpurs (6,6'-Dibrom-indigo) sind bereits mehrfach beschrieben worden¹⁾. Trotzdem wird vielleicht die folgende Darstellungsmethode des schönen und historisch interessanten Farbstoffs willkommen sein, da sie die bisherigen an Einfachheit und Billigkeit der Ausgangsmaterialien weit übertrifft.

Ausgangsmaterial war technisches p-Toluidin.

1. 4-Methyl-3-nitro-anilin

Nitrierung von p-Toluidin nach F. Ullmann und P. Dootson²⁾. Aus 50 g technischem p-Toluidin wurden 78 g, praktisch reines, Sulfat erhalten (92% d. Th.).

2. 4-Brom-3-nitro-toluol

Diazotierung nach T. Sandmeyer³⁾, angewandt auf 4-Methyl-3-nitro-anilin⁴⁾.

24,3 g krystallisiertes Kupfersulfat, 70 g Kaliumbromid, 21 g konz. Schwefelsäure und 39 g Kupferspäne in 155 ccm Wasser wurden bis zur Entfärbung mehrere Stunden am Rückflußkühler gekocht. Dazu kamen 39 g Methyl-nitro-anilin-sulfat.

¹⁾ R. Sachs u. E. Sichel, Ber. **37**, 1868 (1904); P. Friedländer, Ann. Chem. **388**, 35 (1912); R. Majima u. M. Kotake, Ber. **63**, 2237 (1930).

²⁾ Ber. **51**, 19 (1918).

³⁾ Ber. **17**, 2652 (1884).

⁴⁾ P. Friedländer, a. a. O.

Zu der heißen Lösung wurden tropfenweise 13,6 g Natriumnitrit, in 80 ccm Wasser gelöst, einfließen gelassen. Nach Beendigung der Reaktion gingen bei der Destillation mit Wasserdampf 15,7 g Brom-nitro-toluol über.

3. 4-Brom-2-nitro-benzaldehyd

Analog einer älteren Vorschrift für 2-Nitro-benzaldehyd¹⁾. Statt Amylnitrit wurde Äthylnitrit verwendet.

1,5 g Natrium in 25 ccm absolutem Alkohol gelöst, dazu 14,4 g Brom-nitro-toluol und 7,5 g Äthylnitrit. Umschütteln und 24 Stunden verschlossen stehen lassen. In 100 ccm Wasser gießen, 7 g unverändertes Brom-nitro-toluol sieden sich aus und wurden abfiltriert. Filtrat mit Essigsäure angesäuert.

Das ausgeschiedene Oxim wurde mit 20 ccm konz. Salzsäure $\frac{1}{2}$ Stunde auf dem Wasserbade erwärmt, die verflüssigte Masse der Wasserdampfdestillation unterworfen. 2 g reiner Aldehyd gingen über.

4. 6,6'-Dibrom-indigo

Kondensation des Brom-nitro-benzaldehyds mit Aceton und Natronlauge in der üblichen Weise²⁾. Aus 2 g Aldehyd erhielten wir 1,2 g Purpur. Insgesamt lassen sich aus 50 g p-Toluidin 5,4 g Purpur erhalten.

Der Farbstoff gibt eine besonders schöne Ausfärbung auf Viscoseseide.

Für seine Hilfe bei der Darstellung der Präparate habe ich Herrn cand. chem. G. Janning zu danken.

¹⁾ D.R.P. 107095. (Chem. Zentralbl. 1900, I, 886.)

²⁾ R. Sachs, Ber. 36, 3302 (1903); R. Sachs u. E. Sichel, a. a. O.