

## Über die Fortschritte in der künstlichen Darstellung des Indigos seit dem Beginn des 20. Jahrhunderts.

VON ARNOLD REISSERT.

(Eingeg. d. 25./1. 1904.)

Die am 20. Oktober 1900 veranstaltete Festsitzung der Chemischen Gesellschaft zur Einweihung des neuerbauten Hofmannhauses gestaltete sich durch die bedeutsamen Reden von A. von Baeyer über die Geschichte der Indigosynthesen und von H. Brunck über die Entwicklungsgeschichte der Indigofabrikation gleichzeitig zu einer Jubelfeier für einen der wissenschaftlich und technisch interessantesten und wichtigsten Zweige der organischen Synthese. Namentlich die spannende Schilderung, welche Herr Brunck von den mit so vielerlei Mühen und Gefahren verknüpften Lebensschicksalen der fabrikatorischen Indigodarstellung entwarf, und welche mit der Beschreibung des Sieges des Helden über seine Widersacher endete, hat wohl in der Mehrzahl der Hörer die Empfindung geweckt, daß in dieser Schilderung tatsächlich ein abgeschlossenes Lebensbild vorläge, und daß die weiteren Entwicklungsstadien dieses Fabrikationszweiges wenigstens für die nächste Zeit in einem ruhigen und stetigen Aufwärtssteigen und frei von weiteren Erschütterungen verlaufen würden.

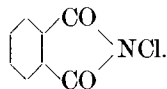
Wenn wir aber heute nach Ablauf von etwas mehr als drei Jahren auf jenen Tag zurückblicken und uns vergegenwärtigen, was seitdem auf dem Gebiet der Indigosynthese weiter geleistet worden ist, so sehen wir, daß von einem erfolgten Abschluß der Arbeit wenig zu bemerken ist. Ja, die in den letzten Jahren neu aufgefundenen Methoden haben sich nicht einmal auf Verbesserungen der zuerst zur technischen Ausbeutung gelangten Heumannschen Synthese beschränkt, sondern es sind auch tief eingreifende Fortschritte nach anderer Richtung hin erreicht worden, so daß man daran denken konnte, auch solche synthetische Methoden, welche, wie die ältere Heumannsche Indigosynthese aus Phenylglykokoll, wegen ihrer mangelnden Rentabilität als technisch unbrauchbar betrachtet wurden, wieder aufzunehmen. Und endlich hat uns der in der letzten Zeit besonders lebhaft geführte Konkurrenzkampf sogar mit einer vollkommen neuen, auf ganz originellem Wege durchgeführten Synthese des Indigos bekannt gemacht.

Ich will im folgenden einen kurzen Überblick über die in den letzten Jahren erreichten Fortschritte in der Indigodarstellung geben und beginne mit der Beschreibung der weiteren Ausbildung und Vervollkomm-

nung, welche der von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik ausgeübte Heumannsche Prozeß erfahren hat. Diese Synthese geht bekanntlich vom Naphthalin aus und durchläuft die folgenden Stufen:

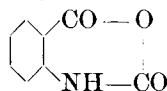
Naphthalin → Phtalsäure → Anthranilsäure → Phenylglycin-o-carbonsäure → Indoxylsäure → Indoxyl → Indigo.

Für die erste dieser Phasen — die Gewinnung der Phtalsäure aus Naphthalin — benutzt man nach wie vor die Oxydationsmethode mittels hochkonzentrierter Schwefelsäure in Gegenwart von reaktionserleichternden Körpern wie Quecksilber, ein Verfahren, dessen Rentabilität da, wo Gelegenheit zur Regenerierung der anhydridhaltigen Schwefelsäure aus der entstandenen schwefeligen Säure mittels des Kontaktverfahrens gegeben ist, einstweilen über jede Konkurrenz erhaben ist. Auch die zweite Reaktionsstufe — Darstellung von Anthranilsäure aus Phtalsäure — hat eine Änderung nicht erfahren. Sie beruht auf der von Hofmann aufgefundenen Bildung von Amininen aus Säureamiden durch Einwirkung von Brom und Alkali, ein Verfahren, welches später von Hoogewerff und van Dorp auf Säureimide übertragen wurde. Man arbeitet in der Technik nach den Angaben des Patentes 55988, indem man das Brom durch Chlor ersetzt. Das aus der Phtalsäure gewonnene Phtalimid wird in überschüssiger Natronlauge aufgelöst und mit Natriumhypochloritlösung erwärmt. Einige neuere Patente, welche diese Reaktion zum Gegenstand haben, betreffen im wesentlichen deren Zerlegung in mehrere Phasen und haben wohl nur ein theoretisches Interesse. Durch Einwirkung von Chlor auf Phtalimidnatrium (Pat. 102068; Bredt u. Hof, Berl. Berichte 33, 24) oder auf Phtalimid selbst (Pat. 139553) entsteht zunächst das Phtalchlorimid:



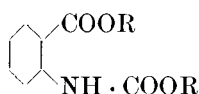
Verdünnte Natronlauge führt dieses in Anthranilsäure über. (Pat. 133950.)

Eine andere Zwischenstufe zwischen dem Phtalimid und der Anthranilsäure bildet das Isatosäureanhydrid:



Es entsteht (Pat. 127138; vergl. auch Bredt u. Hof, Berl. Berichte 33, 27), wenn man Phtalimid oder dessen Salze unter Vermeidung überschüssigen Alkalis mit unterchlorigsauren Salzen behandelt.

Zu dieser Gruppe von Verbindungen gehören ferner die sekundären Ester der Anthranilcarbonsäure:



welche bei der Einwirkung von Natriumalkoholaten auf Phtalchlorimid gebildet werden (Pat. 119661; Bredt u. Hof, Berl. Berichte 33, 24), und endlich die Hydroxylaminderivate der Phtalsäure (Pat. 130680, 130681, 135836):

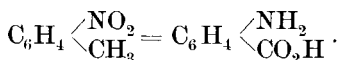


Phtalylhydroxylamin

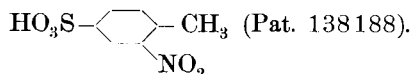
Phtalylhydroxylaminsäure,

welche durch Einwirkung von Hydroxylamin auf Phtalsäureanhydrid unter verschiedenen Bedingungen entstehen. Die beiden letztgenannten Körper liefern, mit Alkalien behandelt, Anthranilsäure (Pat. 130301, 130302, 136788).

Neben der soeben besprochenen Darstellung der Anthranilsäure aus Phtalsäure sind neuerdings noch einige andere Methoden zur Gewinnung dieses wichtigen Indigovorprodukts bekannt geworden. Zu diesen gehört die theoretisch äußerst interessante Umlagerung, welche das o-Nitrotoluol beim Erhitzen mit wässriger oder alkoholischer Natronlauge erleidet, und welche zur direkten Entstehung von Anthranilsäure führt (Pat. 114839; vgl. auch Löb, Z. f. Elektrochem. 8, 775):



Besonders glatt verläuft diese Atomumlagerung bei der Nitrotoluolsulfosäure der Konstitution:

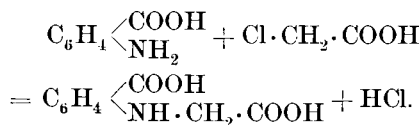


Sie liefert die entsprechende sulfierte Anthranilsäure, für die sich verschiedene Verwendungsarten ergeben. Man kann entweder die Sulfoanthranilsäure an Stelle der nicht-sulfierten Verbindung der Heumannschen Synthese unterwerfen und gelangt so zu einer Disulfosäure des Indigos, welche durch starken Grüntich ihrer Nuance ausgezeichnet ist, oder zum Indigo selbst (Pat. 143141), oder man führt zunächst die Sulfosäure durch Abspaltung der Sulfogruppe in die Anthranilsäure über, ein Vorgang, der durch Behandeln mit Natriumamalgam hervorgerufen wird (Pat. 129165), der sich aber besonders leicht unter der kathodischen Einwirkung des elektrischen Stromes vollzieht (Pat. 146716).

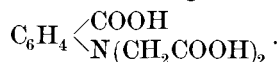
Das letzterwähnte Verfahren führt in bequemen ausführbaren Reaktionen und mit guten Ausbeuten zur Anthranilsäure, da es aber vom Toluol seinen Ausgang nimmt, so ist es wegen der relativ schwierigen Beschaffung großer Mengen dieses Materials zur Gewinnung der erforderlichen ungeheuren Quantitäten Anthranilsäure nicht geeignet, und könnte immer nur zur Herstellung eines Teiles des für den Weltbedarf erforderlichen Indigos dienen, ein Punkt, auf den ich später noch zurückkomme.

Endlich sei noch erwähnt, daß man auch von der o-Chlorbenzoesäure aus zur Anthranilsäure, bezw. deren Alkyl- und Arylsubstitutionsprodukten gelangen kann, indem man Ammoniak oder Amine auf die Chlorbenzoesäure bei Gegenwart von Kupferpulver zur Einwirkung bringt (Pat. 145189, 145604). Für die Indigosynthese ist dieses Verfahren wohl einstweilen bedeutungslos.

Die nun folgende Staffel der Heumannschen Indigosynthese besteht in der Überführung der Anthranilsäure in die Phenylglycin-o-carbonsäure. Für diese Reaktion wurde bis vor kurzem lediglich die Kondensation der Anthranilsäure mit Chloressigsäure benutzt:



Die älteren Verfahren zur Realisierung dieses Vorganges ergaben keine ganz befriedigenden Ausbeuten teils infolge partieller Kohlensäureabspaltung aus dem Reaktionsprodukt, teils wegen der gleichzeitigen Bildung von Anthranilodiessigsäure:



Diese Übelstände haben sich dadurch beseitigen lassen, daß man, (nach Pat. 127178) nicht wie früher die freien Säuren, sondern die Alkalisalze der Anthranilsäure und der Chloressigsäure in wässriger Lösung in Reaktion bringt. Die Umsetzung erfolgt alsdann schon bei 40° glatt und vollständig; das entstandene saure Salz der Phenylglycin-o-carbonsäure ist in warmem Wasser nur sehr wenig löslich, es scheidet sich daher während der Reaktion aus und wird dadurch der weiteren Einwirkung der Reagenzien entzogen.

Die so verbesserte Darstellung der Phenylglycin-o-carbonsäure läßt bezüglich der Leichtigkeit der Ausführung und der erzielten Ausbeute kaum etwas zu wünschen übrig, und man hätte daher erwarten sollen, daß sie auf absehbare Zeit hinaus durch

keine neue Methode werde zu ersetzen sein. Aber gerade an diesem Punkte hat eine neue Erfindung eingesetzt, welche zu den interessantesten gehört, die in letzter Zeit auf dem Gebiete der Indigovorprodukte gemacht worden sind. Die von Bender aufgefundene Methode besteht darin, daß man aus Anthranilsäure, Formaldehyd und Blausäure zunächst das Nitril der Phenylglycino-carbonsäure, die  $\omega$ -Cyanmethylantranilsäure:

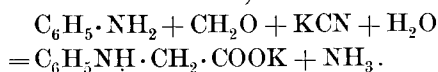


aufbaut und diese zu der Säure verseift.

Das Grundprinzip dieser Reaktion war bereits vor einer Reihe von Jahren von Miller u. Plöchl aufgefunden worden (Berl. Berichte 25, 2020), welche zeigten, daß die aus aromatischen Aminen und Aldehyden entstehenden sogenannten Schiffischen Basen mit konzentrierter Blausäure behandelt diese additionell aufnehmen und so substituierte Acetonitrile bilden, und daß dieselben Verbindungen auch erhalten werden, wenn man die Lösung der aromatischen Base zunächst mit konzentrierter Blausäure und dann mit Aldehyd versetzt. Für die Technik konnte das Verfahren wegen der Verwendung fast absoluter Blausäure in dieser Gestalt nicht in Betracht kommen, es war daher eine wichtige Erfindung, als man erkannte, daß zur Überführung der Anthranilsäure in Cyanmethylantranilsäure die Verwendung starker Blausäure nicht erforderlich ist, sondern daß die Reaktion sich auch in wässriger Lösung ausführen läßt. Zweckmäßig macht man die Blausäure erst während der Reaktion aus einem ihrer Salze frei, wobei jedoch jeder Überschuß an Mineralsäure zu vermeiden ist. Dies erreicht man am einfachsten bei folgendem Arbeitsverfahren (Pat. 117924): Anthranilsäurechlorhydrat wird in Wasser gelöst, mit einer wässrigen Lösung von Cyankalium und darauf mit Formaldehydlösung versetzt und die Mischung gerührt: das Nitril scheidet sich alsdann kristallinisch ab. Seine weitere Überführung in das Amid der Phenylglycincarbonensäure, bezw. in die freie Säure oder deren saure und neutrale Ester bereitet keinerlei Schwierigkeiten (vgl. Pat. 120105, 120138, 129375, 129562, 136779; vgl. auch Kohner, J. prakt.\* Chem. 63, 395).

Auch das Anilin selbst kann durch Einwirkung von Formaldehyd und Blausäure in die entsprechende Cyanmethylverbindung übergeführt werden, doch ist es zweckmäßiger, hier an Stelle der Blausäure oder statt Cyanalkali und Säure nur Cyanalkali zu verwenden und die Reaktion in der Wärme vorzunehmen. Dann wird das zuerst entstandene Nitril so-

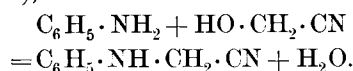
fort zum Phenylglykokoll verseift (Pat. 135332; vgl. auch Pat. 145376):



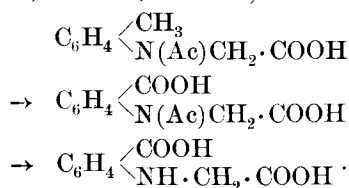
Mit Vorteil kann man auch so verfahren, daß man zunächst aus Anilin und Formaldehyd das Anhydroformaldehydanilin



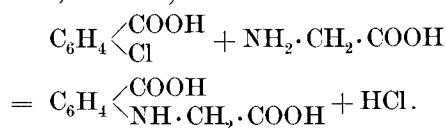
herstellt, dieses in seine Natriumbisulfitverbindung überführt und letztere bei gelinder Wärme mit Cyankaliumlösung behandelt (Pat. 132621; vgl. auch Bucherer, Z. Farb.-u. Textilchem. 1, 70). Endlich entsteht das  $\omega$ -Cyanmethylanilin auch, wenn man zunächst aus Formaldehyd und Blausäure das Nitril der Glykolsäure aufbaut (vgl. Henry, Bull. [3] 4, 402) und dieses in wässriger oder wässrig-alkoholischer Lösung bei Wasserbadtemperatur mit Anilin digeriert (Pat. 138098);



Von sonstigen Verfahren zur Darstellung der Phenylglycino-carbonsäure ist noch zu erwähnen die Oxydation von o-Tolylglycin mit Permanganat, welche jedoch nur nach vorheriger Einführung eines Säureradikals in die Imidgruppe des Glycins gelingt (Pat. 102893, 121287, 127577):



Die bereits angeführte Methode der Darstellung von Anthranilsäure aus Chlorbenzoesäure und Ammoniak läßt sich auch zur direkten Gewinnung der Phenylglycino-carbonsäure benutzen, wenn man das Ammoniak durch Glykokoll ersetzt (Pat. 125456, 142506, 142507, 143902):



Man wendet die beiden Säuren in Form ihrer Alkalisalze an.

Der technische Wert dieses Verfahrens im Vergleich zu der Synthese aus Anthranilsäure und Chloressigsäure erscheint noch zweifelhaft. Das Glykokoll läßt sich aus Chloressigsäure, die ja auch bei der letzterwähnten Methode gebraucht wird, durch Ammoniak in guter Ausbeute herstellen (vgl. auch Pat. 141976), es wird also darauf ankommen, ob die o-Chlorbenzoesäure zu einem

billigeren Ausgangsmaterial gestaltet werden kann als die Anthranilsäure. Hierüber läßt sich ein abschließendes Urteil bis jetzt nicht abgeben.

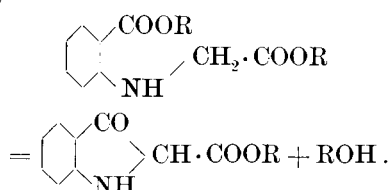
Endlich ist hier noch einer merkwürdigen Reaktion zu gedenken, welche von der Anthranilsäure zur Phenylglycin-o-carbonsäure führt und darin besteht, daß man die Anthranilsäure mit Polyhydroxylverbindungen der Fettreihe (Glycerin, Mannit, Stärke, Zellulose) und Ätzalkali bis zum Eintritt einer Gasentwicklung erhitzt (Pat. 111067). Bei weiterem Erhitzen findet die Heumannsche Reaktion statt, und man erhält direkt Indigoleukokörper (Pat. 105569).

Von der Phenylglycin-o-carbonsäure aus gelangt man durch Anwendung der Alkalischemelze zunächst zur Indoxylsäure, die dann weiter in Indoxyl und schließlich in Indigo übergeht. Diese von Heumann aufgefundenene Reaktion bildet die Grundlage der nun schon seit mehreren Jahren von der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik ausgeführten künstlichen Indigodarstellung. Sie liefert sehr befriedigende Ausbeuten, führt zu reinen Produkten und gibt daher keinen Anlaß, nach Ersatzmethoden zu suchen. Wenn dennoch in den letzten Jahren gerade auf diesem Gebiet zahlreiche Versuche gemacht worden sind, den bisherigen Weg zu verlassen, so rührt dies nicht sowohl von einem technischen Bedürfnis, als vielmehr davon her, daß die Besitzerin des die Heumannsche Reaktion schützenden Patents sich auch etwaige Parallelwege sichern zu müssen glaubte. Auch hat die konkurrierende Industrie es nicht an Versuchen fehlen lassen, hier eigene Rechte zu erwerben. Diese Versuche haben zu einer sehr eingehenden Bearbeitung namentlich der Ester der Phenylglycin-o-carbonsäure und ihrer Acidylderivate geführt, da sich gezeigt hat, daß in diesen Verbindungen die Tendenz zur Schließung des Indolrings gegenüber der nicht substituierten Säure vielfach erhöht ist. Während nämlich bei der gewöhnlichen Alkalischemelze der Phenylglycin-carbonsäure eine Temperatur von 240—280° erforderlich ist, um sie in Indoxylsäure überzuführen, findet bei den Diestern von der Form:

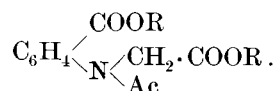


der Ringschluß durch Vermittlung von Natrium oder Natriumalkoholat bereits bei niedriger Temperatur statt (Pat. 105495). Die Reaktion führt aber hier zu den Estern der Indoxylsäure, welche nicht spontan Indigo liefern, sondern zunächst bei hoher Temperatur durch Alkali zur Indoxylsäure ver-

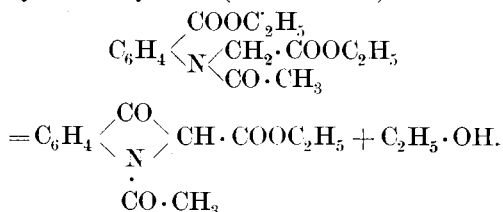
seift werden müssen (vgl. Berl. Berichte 14, 1743):



Eine noch größere Tendenz zur Indolring-schließung zeigt sich bei denjenigen Phenylglycincarbonsäureestern, welche an der Imidgruppe ein Säureradikal tragen, also den Körpern vom Typus:

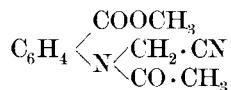


Man kann hierbei sowohl anorganische Säureradikale, wie die Nitrosogruppe, als auch organische, wie die Acetylgruppe verwenden. So entsteht z. B. schon beim Stehenlassen des Acetylphenylglycincarbonsäurediäthylesters mit alkoholischer Natriumäthylatlösung bei gewöhnlicher Temperatur der Acetylindoxylsäureäthylester (Pat. 126962):



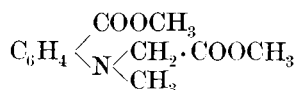
Auch wässrige Alkalilaugen vermögen hier schon die Bildung von Indoxylderivaten hervorzurufen (Vorländer u. Weißbrenner, Berl. Berichte 33, 556).

Ähnlich wie bei den acidylierten Diestern der Phenylglycin-o-carbonsäure zeigt sich eine erhöhte Reaktionsfähigkeit auch bei den entsprechend substituierten Derivaten der ω-Cyanmethylantranilsäure, z. B. bei dem Nitril der Formel:

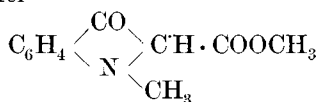


(Pat. 123695; H. Erdmann, J. prakt. Chem. 63, 390).

Die reaktionserleichternde Wirkung, welche eine Substitution in der Imidgruppe der Phenylglycincarbonsäurederivate ausübt, ist aber nicht auf Säureradikale beschränkt, sie zeigt sich vielmehr auch bei denjenigen Verbindungen, in denen das Stickstoffatom alkyliert ist. So wird die Verbindung

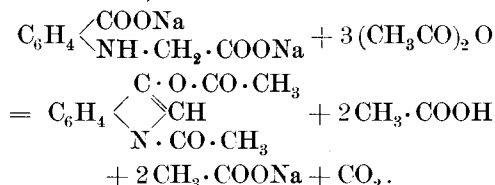


schon beim Schütteln mit verdünnter Kalilauge zum Teil in den N-Methyloxyindoxylsäuremethylester

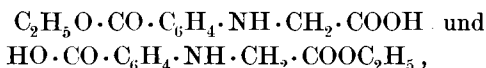


verwandelt (Vorländer u. Mumme, Berl. Berichte 35, 1700).

Während bei allen bisher erwähnten Reaktionen Alkalien als Kondensationsmittel zur Verwendung kommen, hat sich andererseits gezeigt, daß auch Essigsäureanhydrid und Natriumacetat in gleichem Sinne zu wirken vermögen, und zwar tritt hier die Kondensation auch bei der Phenylglycin-o-carbonsäure selbst mit bemerkenswerter Leichtigkeit ein. Wenn man die Alkalisalze dieser Säure mit Essigsäureanhydrid oder die freie Säure mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat kocht, so entsteht das Diacetylindoxyl (Pat. 113240):



Erwärmt man das Diacetylindoxyl mit Alkalien, so werden die Acetylgruppen abgespalten. Wie die Phenylglycincarbonsäure selbst, reagieren auch deren Monoester, und zwar beide isomeren Reihen:



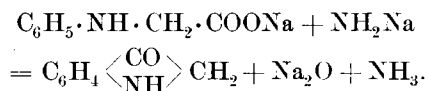
dagegen sind die Diester der Reaktion nicht zugänglich (Pat. 120321).

Die geschilderten Kondensationserscheinungen haben eine sehr eingehende Bearbeitung der Phenylglycincarbonsäurederivate, vor allem der Ester dieser Säure und ihrer am Stickstoff acidylierten Abkömmlinge, sowie der entsprechend substituierten Indoxylverbindungen herbeigeführt. Auf diese Untersuchungen kann hier nur kurz hingedeutet werden (vergl. z. B. Pat. 117059, 120138, 121198, 122473, 122687, 127648, 132422, 134986, 136779, 137846, 138207, 141698; Vorländer u. Schilling, Berl. Berichte 33, 553, 34, 1646, 1649; Vorländer u. Weißbrenner, ebenda 33, 555, 556; Vorländer u. Mumme, ebenda 33, 3182; Vorländer u. Meusel, ebenda 33, 3183; Vorländer u. Mouilpied, ebenda 34, 1648; Vorländer u. Drescher, ebenda 34, 1854).

Eine Zusammenziehung der beiden Reaktionsphasen: Darstellung von Phenylglycincarbonsäure aus Anthranilsäure und von Indoxylsäure oder Indoxyl aus Phenylglycin-

carbonsäure erreicht man durch Abänderung oder Weiterführung einiger Reaktionen, welche in erster Phase zur Phenylglycin-o-carbonsäure führen und in dieser Form bereits oben beschrieben sind. Hierher gehört die Alkalischmelze eines Gemenges von Anthranilsäure mit Polyhydroxylverbindungen der Fettreihe (Pat. 105569) und die Alkalischmelze eines Gemenges von o-Chlorbenzoesäure und Glykokoll (Pat. 120900).

Während die bisher beschriebenen Methoden, soweit sie die Überführung der Phenylglycin-o-carbonsäure in Indigoleukokörper betreffen, einen wesentlichen technischen Fortschritt nicht in sich schließen, repräsentiert die nun zu beschreibende Synthese eine der wichtigsten Erfindungen, welche in den letzten Jahren auf dem Gebiete der Indigosynthese zu verzeichnen sind. Diese Methode, welche von der deutschen Gold- und Silberscheideanstalt zu Frankfurt a./M. zum Patent angemeldet wurde, besteht darin, daß man als Kondensationsmittel zur Erzielung des Indolringschlusses bei Phenylglycinverbindungen das Natriumamid verwendet. Der hohe Wert dieser Methode beruht darauf, daß sie es erlaubt, an die Stelle der Phenylglycin-o-carbonsäure als Ausgangsmaterial das Phenylglycin selbst zu setzen. Während bisher bei der Alkalischmelze des Phenylglycins infolge der bei der erforderlichen hohen Temperatur (300—350°) eintretenden Spaltung des Glycins die Ausbeute an Indigo 12—13% nicht übertraf, gestattet die Verwendung des Natriumamids die Einhaltung einer wesentlich niedrigeren Temperatur (180—240°) und liefert infolgedessen eine beträchtlich bessere Ausbeute an Farbstoff. Das Natriumamid wird in der Weise hergestellt (Pat. 117623), daß man Ammoniak durch flüssiges Natrium leitet. Bei der Verwendung dieses Kondensationsmittels wird wegen der äußerst energisch verlaufenden Reaktion zweckmäßig ein Verdünnungsmittel — Ätzalkalien oder Alkalicyanide — benutzt (Pat. 137955). Ein Vorteil der Methode besteht ferner darin, daß bei der Reaktion Ammoniak entwickelt wird:



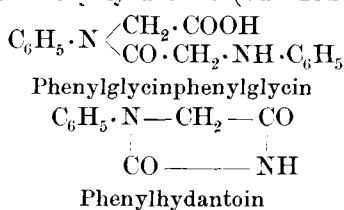
Dadurch wird eine sauerstofffreie Atmosphäre von selbst erzeugt, während bei der Kondensation mit Alkalien besonders für den Abschluß der Luft gesorgt werden muß.

Durch die Natriumamidmethode ist man also in den Stand gesetzt, das Phenylglycin oder in letzter Instanz das Anilin zum Ausgangspunkt für die Indigodarstellung zu

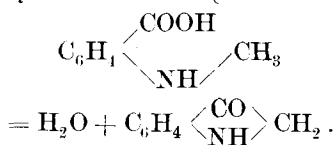
wählen. An Stelle des weiten Weges, der vom Naphtalin über die Phtalsäure und das Phtalimid zur Anthranilsäure führt, tritt die Darstellung des Anilins aus Benzol. Das Benzol selbst steht ebenso wie das Naphtalin in fast unbegrenzter Menge und zu billigem Preise zur Verfügung. Andererseits muß freilich in Betracht gezogen werden, daß das Natriumamid selbstverständlich ein kostspieligeres Kondensationsmittel darstellt, als das bei dem Heumannschen Prozeß zur Verwendung kommende Alkali. Die beiden Methoden scheinen sich technisch etwa die Wage zu halten.

Das Natriumamidverfahren ist von den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning erworben worden und wird dort in großem Maßstabe ausgeführt, während die Badische Anilin- und Sodafabrik nach dem Heumannschen Verfahren — wie verlautet unter teilweiser Benutzung des Benderschen Formaldehyd-Blausäureprozesses — arbeitet.

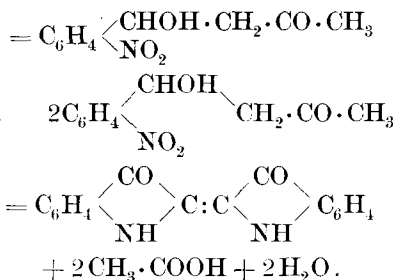
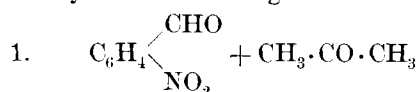
Die Anwendung des neuen Kondensationsmittels gestattet nun auch die vorteilhafte Benutzung gewisser Phenylglycinderivate, wie des Phenylglycinphenylglycins (Pat. 141749) und des Phenylhydantoin (Pat. 132477).



Endlich ist durch die Verwendung des Natriumamids ein seit lange bekanntes, aber als unrentabel nicht zur Ausführung gekommenes Verfahren vielleicht der technischen Benutzbarkeit näher gerückt (Pat. 137208), nämlich die Darstellung der Indoxyls aus der Methylantranilsäure (Pat. 79409):



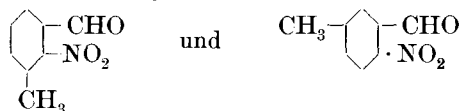
Die eleganteste, am einfachsten und glattesten verlaufende Synthese des Indigos, welche wir kennen, ist die im Jahre 1882 von Baeyer u. Drewsen aufgefundene Bildung des Farbstoffs durch Erwärmen von o-Nitrobenzaldehyd mit Aceton und Alkalilauge, welche über das o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon zum Indigo führt:



Der erste Teil dieser Reaktion wird seit lange in der Technik ausgeführt, da die Bisulfitverbindung des o-Nitrophenylmilchsäureketons zur Erzeugung von Indigo im Zeugdruck eine ausgedehnte Anwendung findet. Die Herstellung von Indigo selbst dagegen hat sich bis vor wenigen Jahren auf diesem Wege nicht technisch ausführen lassen, weil der o-Nitrobenzaldehyd so hoch einstand, daß an eine Konkurrenz des Nitrobenzaldehydverfahrens mit dem Heumannschen Indigoprozeß nicht zu denken war. Hierin ist insofern ein Umschwung eingetreten, als es gelungen ist, die Oxydation des o-Nitrotoluols zum o-Nitrobenzaldehyd wesentlich zu verbessern (vergl. z. B. Pat. 101221, 107722, 121788). Die besten Ausbeuten erhält man bei Verwendung von Braunstein und einer mäßig verdünnten Schwefelsäure. Immerhin gelingt es auch nach diesem Verfahren nicht, eine zufriedenstellende Ausbeute an Aldehyd zu erzielen, da stets ein beträchtlicher Teil des Materials weiter bis zur Nitrobenzoesäure oxydiert wird.

Wie verlautet, wird in den Farbwerken vorm. Meister, Lucius & Brüning Indigo aus o-Nitrobenzaldehyd hergestellt.

Leichter als der o-Nitrobenzaldehyd selbst sind zwei Methylabkömmlinge desselben



herstellbar (Pat. 113604), welche man durch Nitrierung des m-Toluylaldehyds gewinnen kann.

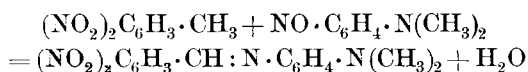
Die aus diesen Homologen des o-Nitrobenzaldehyds mit Aceton und Alkali erhältlichen methylierten Indigos werden als Indigo R und G von der Société chimique des Usines du Rhône in den Handel gebracht. Sie unterscheiden sich in ihren Nuancen vom Indigo selbst (vergl. Friedländer, Teerfarbenfabrikation VI, 522).

Wenn also in diesem Fall, wo es sich um die Herstellung von kleinerem Maßstabe verwendeten Spezialitäten handelt, das elegante Nitrobenzaldehydverfahren zur technischen Verwendung gelangt, so ist doch die Prognose für die Gewinnung des Indigos

selbst auf diesem Wege keine günstige, denn selbst wenn es gelingen sollte, den o-Nitrobenzaldehyd zu einem leicht zugänglichen und billigen Ausgangsmaterial zu machen, so würde das Verfahren doch niemals zur Herstellung des Weltbedarfs an Indigo genügen, da das Toluol im Gegensatz zum Benzol und Naphtalin nur in beschränkten Mengen zur Verfügung steht und bei der Nitrierung dieses Kohlenwasserstoffs neben dem o- auch große Mengen p-Nitrotoluol gewonnen werden, für die eine nutzbare Weiterverarbeitung gefunden werden müßte (vgl. hierzu Brunck, Berl. Berichte 33, Sonderheft, S. 77).

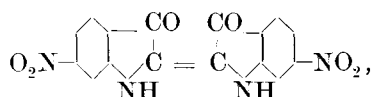
Auch andere substituierte o-Nitrobenzaldehyde lassen sich durch Aceton und Alkali in Indigofarbstoffe überführen. So entsteht ein violetter Farbstoff der Indigoreihe aus dem p-Chlor-o-nitrobenzaldehyd (Pat. 128727). Eine wesentliche technische Bedeutung scheint jedoch diesem Dichlorindigo nicht zuzukommen.

Von Interesse ist ferner die Entdeckung des o-p-Dinitrobenzaldehyds, welcher von Sachs, Kempf u. Everding, sowie von Friedländer u. Cohn auf verschiedenen Wegen erhalten wurde (vgl. Berl. Berichte 35, 1224, 1236, 1265, 2704; Wiener Monatshefte 23, 543, 1003). Diese Verbindung läßt sich sowohl aus dem Dinitrobenzylchlorid nach den für die Darstellung des Nitrobenzaldehyds bekannten Verfahren, als auch durch Kondensation des o-p-Dinitrotoluols mit Nitrosodimethylanilin:



und Spaltung der entstandenen Dinitrobenzylidenverbindung gewinnen.

Die Kondensation des Aldehyds mit Aceton und Alkali führt zum Dinitroindigo:



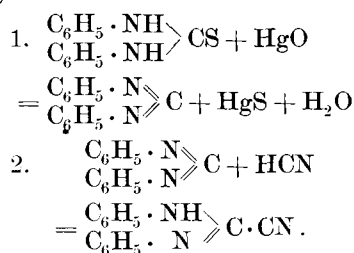
welcher durch eine grünstichige und sehr reine Nuance ausgezeichnet ist.

Wie schon erwähnt, findet die Darstellung des o-Nitrophenylmilchsäuremethylketons technische Anwendung, da seine Bisulfitverbindung zum Indigodruck verwendet wird. Die Benutzung dieses unter dem Namen „Indigosalz“ von der Firma Kalle & Co. fabrizierten Produkts hat in den letzten Jahren stetig zugenommen. Einige Versuche, die Bisulfitverbindung durch andere Verbindungen des o-Nitrophenylmilchsäuremethylketons zu ersetzen, haben einen tech-

nischen Erfolg nicht gehabt und können daher hier übergangen werden.

Während die bisher beschriebenen Darstellungsweisen von Indigofarbstoffen sich prinzipiell auf einige seit längerer Zeit bekannte Reaktionen stützen, ist es neuerdings Sandmeyer gelungen, den Indigo auf zwei durchaus neuen Wegen synthetisch darzustellen (Z. Farb.- u. Textilchem. 2, 129).

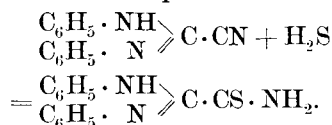
Der eine dieser Wege geht von dem bekannten Hydrocyanarbodiphenylimid aus. Diese Verbindung kann in der Weise dargestellt werden, daß man Thiocarbanilid in Benzollösung mittels Quecksilberoxyd in Carbodiphenylimid überführt und an letztere Verbindung Blausäure addiert (Weith, Berl. Berichte 7, 10, Laubenheimer, ebenda 13, 2155):



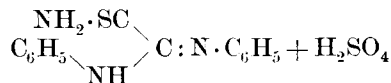
In einer Operation läßt sich das Thiocarbanilid durch Kochen seiner alkoholischen Lösung mit Quecksilbercyanid in das Hydrocyanarbodiphenylimid überführen.

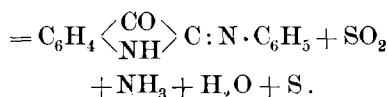
In technisch günstigerer Weise gelangte Sandmeyer zu dieser Verbindung durch Erwärmen eines Gemisches von Cyankalium, Bleiweiß und Thiocarbanilid in wässrig-alkoholischer Flüssigkeit auf 50—60°.

Läßt man bei einer Temperatur von 25 bis 35° ein bis zwei Tage lang eine Lösung von gelbem Schwefelammonium auf das Hydrocyanarbodiphenylimid einwirken, so entsteht das dem Nitril entsprechende Thioamid:

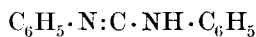
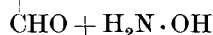


Dieses Thioamid wird in konzentrierte Schwefelsäure, welche vorher auf 90° erwärmt war, eingetragen und so lange auf einer 95° nicht übersteigenden Temperatur erhalten, bis die anfangs dunkelbraunviolette Lösung intensiv gelbrot geworden ist. Zum Schlusse erhitzt man auf 105—110°, bis die Entwicklung von schwefliger Säure aufhört. Hierbei bildet sich aus dem Thioamid das  $\alpha$ -Isatinanilid:

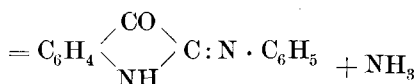
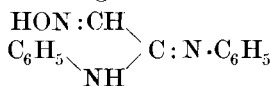




Das  $\alpha$ -Isatinanilid läßt sich auch noch nach einem anderen, technisch jedoch kaum ausführbaren Verfahren herstellen. Läßt man gleichzeitig salzsaures Hydroxylamin und Chloralhydrat auf Anilin einwirken, so bildet sich Isonitrosoäthyldiphenylamidin:

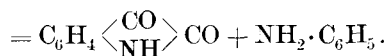
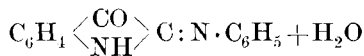


Diese Verbindung wird ganz in derselben Weise wie das oben erwähnte Thioamid durch warme konzentrierte Schwefelsäure in  $\alpha$ -Isatinanilid übergeführt:

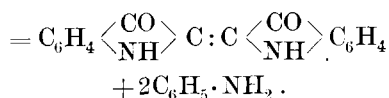
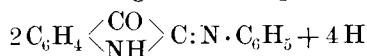


Wir sehen also diese Ringschließungen zum  $\alpha$ -Isatinanilid mit großer Leichtigkeit eintreten, viel leichter als bei den bisher benutzten Anilinderivaten, wie z. B. bei der Anilidoessigsäure. Worauf diese Bereitwilligkeit zum Indolingschluß beruht, läßt sich nicht ohne weiteres sagen, sie erklärt sich vielleicht durch die sterische Konfiguration der Ausgangskörper, vielleicht auch — und das ist wohl das wahrscheinlichste — ist es die den Amidinen eigene Wanderungsfähigkeit des Iminwasserstoffes, welche die günstigen Bedingungen herstellt.

Das  $\alpha$ -Isatinanilid ist nun ein theoretisch wie praktisch außerordentlich interessanter Körper. Beim Erhitzen mit verdünnten Mineralsäuren spaltet es sich in Anilin und Isatin:

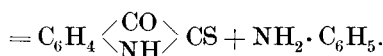
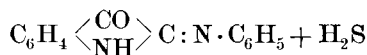


Durch Schwefelammonium wird es bei gelinder Wärme glatt in Indigo übergeführt:

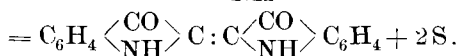
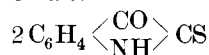


Am bequemsten läßt sich die Gewinnung des Indigos aus dem  $\alpha$ -Isatinanilid in der Weise ausführen, daß man dieses zunächst

durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff in  $\alpha$ -Thioisatin überführt. Dieses Verfahren bietet den Vorteil, daß man das  $\alpha$ -Isatinanilid nicht aus der konzentrierten Schwefelsäurelösung, in der man es bei seiner Darstellung zunächst erhält, abzuscheiden braucht. Man kann vielmehr in der Weise verfahren, daß man gleichzeitig eine verdünnte Lösung von Natriumhydrosulfid und die Lösung des  $\alpha$ -Isatinanilids in konz. Schwefelsäure in Wasser einfließen läßt, wobei das  $\alpha$ -Thioisatin direkt ausfällt:



Alkalien oder deren Carbonate führen das  $\alpha$ -Thioisatin mit der größten Leichtigkeit in Indigo über, den man allerdings im Gemenge mit Schwefel erhält:



Die beschriebenen Reaktionen sind der Firma J. R. Geigy & Co. durch eine Reihe von Patenten geschützt (Pat. 113848, 113978, 113979, 113980, 113981, 115169, 115464, 115465, 116563, 119280, 119831, 123887, 125916, 131934.)

Für die Technik könnte von den erwähnten interessanten Bildungsweisen des  $\alpha$ -Isatinanilids nur die aus dem Thioamid in Frage kommen. Die scheinbare Kompliziertheit des Verfahrens wird durch den glatten Verlauf seiner sämtlichen Phasen, sowie durch die Billigkeit der Ausgangsmaterialien ausgeglichen, und es könnte daher sehr wohl mit der Heumannschen Synthese in Konkurrenz treten.

Im Verlauf des vorstehenden Berichts ist wiederholt auf die Darstellung einiger Substitutionsprodukte und Homologen des Indigo hingewiesen worden. An diese Verbindungen (vgl. auch Pat. 128955), welche aus entsprechend substituierten Ausgangsmaterialien unter Benutzung der für den Indigo selbst bekannten Darstellungsmethoden erhalten werden, reihen sich nun noch einige Körper an, welche durch Substitutionsreaktionen aus dem Indigo selbst entstehen. Den breitesten Raum nehmen unter diesen in der Literatur die Bromindigos ein, welche nach den verschiedensten Methoden erhalten worden sind.

Bei der Einwirkung von Brom auf Indigo erhält man bei Gegenwart von Wasser größtenteils nur substituierte Oxydations-



produkte des Farbstoffs, d. h. Bromisatine. Die Oxydation läßt sich jedoch vermeiden (vgl. Pat. 128575), wenn man unter Ausschluß von Wasser die Bromierung ohne Verdünnungsmittel, bezw. in Eisessigsuspension vornimmt. Man erhält dabei je nach der angewandten Brommenge einen Mono- oder einen Dibromindigo. Diese bromierten Farbstoffe zeichnen sich durch ihre hohe Farbstärke und ihre schöne Nuance aus und dürften wohl geeignet sein, den Indigo selbst in manchen Fällen zu ersetzen. Auch durch Einführung von Halogen in Indoxylverbindungen und Verkettung zweier halogenierter oder eines halogenierten und eines nicht halogenierten Indoxylmoleküls erhält man verschieden hoch substituierte Halogenindigos (Pat. 131401, 132266).

Das Bestreben, das Indigweiß in haltbare, zur Versendung und Aufbewahrung geeignete Verbindungen überzuführen, und so dem Färber die Herstellung der Küpe zu ersparen, ist die Veranlassung zu Versuchen gewesen, das Indigweiß mit Formaldehyd, Chlorkohlensäureester, Phosgen zu kondensieren (Pat. 120318, 121866), sowie ein Diacetylintdigweiß nach einem technisch brauchbaren Verfahren herzustellen (Pat. 126799; Vorländer u. Drescher, Berl. Berichte 34, 1858), doch scheinen diese Produkte bisher nicht in größerem Maßstabe Eingang in die Praxis gefunden zu haben.

Endlich sei noch darauf hingewiesen, daß man auch die Versuche zur direkten Oxydation des Indols zu Indigo wieder aufgenommen hat. Als Oxydationsmittel wurden verwendet aktivierter Sauerstoff und Sulfo-monopersäure (Pat. 130629, 132405).

Von theoretischem Interesse ist die durch neuere Versuche ermittelte Tatsache (Mailard, Compt. r. d. Acad. d. sciences 134, 470; Vaubel, Z. Farb.- u. Textilchem. I, 39), daß dem Indigo nicht die bisher allgemein angenommene Bruttoformel  $C_{16}H_{10}N_2O_2$ , sondern die dimolekulare Formel  $C_{32}H_{20}N_4O_4$  zukommt.

Die fieberhafte Tätigkeit, welche die chemische Industrie in den letzten Jahren auf dem Gebiete der Indigosynthese entfaltet hat, ist nicht ohne Einfluß auf die Preisgestaltung des künstlichen, sowie des natürlichen Farbstoffs geblieben. Der Preis des Naturindigos ist in den ersten Jahren nach Einführung der technischen Indigosynthese — seit 1897 — auf etwa die Hälfte des früheren Preises gesunken und hat dann diesen Preisstand beibehalten. Der synthetische Indigo hat jedoch noch viel mehr von seinem ursprünglichen Preise eingebüßt. Der scharfe Konkurrenzkampf der letzten Jahre hat dazu

geführt, daß heute trotz der Verbilligung des Naturindigos der künstliche Farbstoff zu einem ganz wesentlich niedrigeren Preise als jener in den Handel kommt.

Sehr interessant sind die Schwankungen, welche die Produktion an Naturindigo unter dem Einfluß der Konkurrenz des synthetischen Produkts erlitten hat. In Bengalen betrug die Anbaufläche für Indigo 1902: 102 667 ha gegen 126 036 ha im Jahre 1901. Gegen den Durchschnitt der vorhergehenden fünf Jahre betrug der Rückgang in 1902 nicht weniger als 48 %.

Im Jahre 1903 hat sich die Anbaufläche in ganz Indien von 212 000 ha auf 218 000 ha gehoben. Diese Steigerung fand namentlich in Madras statt und war eine Folge der geringen Preise, die für andere Bodenfrüchte erzielt wurden. Das Quantum des produzierten Naturindigos auf 100 %ige Ware umgerechnet kann für das Jahr 1901 auf rund  $3\frac{1}{2}$  Millionen kg, für 1902 auf ca. 3 Millionen kg geschätzt werden. Diesen Werten steht eine wesentlich höhere Produktion an synthetischem Indigo während der letzten Jahre gegenüber. Wenngleich die Höhe dieser Produktion nicht direkt festgestellt werden kann, so läßt sie sich doch aus der zollamtlichen Statistik des deutschen Zollgebietes bis zu einem gewissen Grade erschließen. Von dem nach Deutschland eingeführten Naturindigo gelangt nur ein minimales Quantum zum Export, und da andererseits Deutschland das einzige Land ist, welches als Produzent künstlichen Indigos in Betracht kommt, so kann die Exportziffer an Indigo für Deutschland als derjenige Wert angesehen werden, welcher die Weltproduktion an künstlichem Farbstoff abzüglich des in Deutschland selbst verwendeten Quantumsdarstellt. Die diesbezüglichen Zahlen sind:

1901 2 672 500 kg

1902 5 284 300 „

1903 (die ersten neun Monate) 5 021 100 kg.

Diese Werte übertreffen den Ausfall an Pflanzenindigo, welcher in den letzten Jahren stattgefunden hat, sehr erheblich. Wir sehen also, daß das vermehrte Angebot an Gesamtindigo verbunden mit dem scharfen Preisrückgang zu einer beträchtlichen Steigerung des Konsums geführt hat, und auf diese Erhöhung des Verbrauchs ist es wohl auch zurückzuführen, daß bisher eine vollständige Verdrängung des Naturprodukts vom Weltmarkt nicht stattgefunden hat. Daß diese Verdrängung über kurz oder lang dennoch eintreten wird, erscheint jedoch im höchsten Grade wahrscheinlich, es sei denn, daß es gelingt, durch eine rationell vervollkommnete

Bodenkultur und durch Verbesserung der Herstellungs- und Reinigungsverfahren des Naturfarbstoffs dessen Preis bei gleichzeitiger Erhöhung des Reinheitsgrades ganz wesentlich zu erniedrigen, wozu allerdings von der Regierung in Indien die größten Anstrengungen gemacht werden.

## Färbereichemisches aus dem Jahre 1902.

Von A. BINZ.

(Eingeg. d. 29./1. 1904.)

Bei einem Rückblick auf die färbereichemischen Bestrebungen der letzten Jahre zeigen sich zunächst drei größere, eifrig bebaute Arbeitsfelder: Mercerisation, Schwefelfarbstoffe und künstlicher Indigo.

Es wurde bereits früher<sup>1)</sup> hervorgehoben, daß mit der Mercerisation eine neue textilchemische Epoche begonnen hat, insofern man nicht mehr wie früher die erfinderische Tätigkeit auf Darstellung und Anwendung der Farbstoffe beschränkt und die Faser — von der Bleichung abgesehen — so läßt, wie die Pflanze und der Spinnprozeß sie liefern, sondern vielmehr im Studium auch ihrer chemischen und physikalischen Eigenschaften den Fortschritt sucht.

Einige theoretische Arbeiten auf diesem Gebiete, aus dem Jahre 1902, gelten der dynamometrischen Bestimmung der Zugkraft, die Baumwoll-Stückware während der Mercerisation auf den spannenden Rahmen ausüben kann. Großheintz berechnet sie aus Versuchen, die er mit 5 cm breiten Streifen und Lauge von 38° Bé. anstellte, zu annähernd 106 kg für jedes die Maschine passierende Meter<sup>2)</sup>. Ähnliche Versuche hat G. R. Smith<sup>3)</sup> angestellt. Zugleich erweitert er das Thema durch Messung der Stärke und Elastizität von gewöhnlichen unmercercierten Baumwollgarnen. Dabei findet er große Differenzen bei Waren, die im Handel als gleich gelten, weist darauf hin, daß der Konsument nach empirischen Merkmalen sich nicht hinreichend über ihre Güte orientieren könne<sup>4)</sup>, und daß durch Anwendung exakterer Methoden deutsche Spinner die britischen in der Darstellung gewisser Waren überflügelt haben.

Ein Beispiel für den Wert derartiger wissenschaftlicher Methoden bietet das Ver-

fahren<sup>5)</sup> von A. Römer und E. Hölken, das in der Praxis guten Eingang gefunden hat. Es gründet sich auf den Nachweis, daß die gewaltsame Streckung der Garne während oder nach der Behandlung mit Lauge, behufs Erzielung von Seidenglanz, ihre Elastizität verringert, daß letztere aber fast ganz erhalten bleibt, wenn man das Mercerisieren den dabei stattfindenden dynamischen Vorgängen zweckmäßig anpaßt. Die beim ersten Teil des Prozesses (Behandlung mit Lauge) durch das Schrumpfen bewirkte Kraftäußerung, wird durch sinnreiche Anordnung der Apparate aufgespeichert; sie unterstützt dann beim zweiten Teil (Auswaschen der Lauge) die nun den Fäden wiedergegebene Fähigkeit, sich zu längen, in natürlicher Weise. Es findet so kein zwangmäßiges Gestreckthalten oder Ausrecken statt, und Zeren und Zerreißen der Fäden wird vermieden.

Das Verfahren hat berechtigtes Interesse erregt<sup>6)</sup>, und da nähere Angaben darüber bisher nicht gemacht worden sind, so mögen sie hier Platz finden. Ich verdanke sie der Freundlichkeit des Erfinders, Herrn A. Römer, der die Verantwortung für sie übernimmt. Herr Römer teilt mir folgendes mit:

Durch im ganzen 840 Elastizitätsversuche, die mit dem Serimeter von Ulmann & Co. (Zürich) angestellt wurden, hat sich der Wert des Patentes belegen lassen. Es ergab sich beim Mercerisieren und Spannen zweier Garnsorten<sup>7)</sup> (I. Nr. 40, zweifach soft,

artikels durch Aufdrucken von Ätznatron gezeigt. Der Schreiber dieses beobachtete dabei oftmals eine auffallende Unwirksamkeit des Alkalis, die plötzlich eintritt, sobald der Saum eines neuen Stückes unter die Druckwalze gelangt. Nach Durchgang eines solchen kaum zu mercerisierenden Stückes setzt die Reaktion zwischen Faser und Alkali wieder ein.

Ähnlichen Schwierigkeiten scheint J. Schneider begegnet zu sein. Er will als ihren Grund zum Teil den Fettgehalt der Garne und Gewebe erkannt haben und schlägt deshalb vor (D. R. P. 134449, ausgeg. am 2./9. 1902), die Faser vor der Mercerisation mit einem Fettlösungsmittel, z. B. Alkohol, zu durchtränken — eine vielleicht wirksame aber immerhin kostspielige Maßregel.

<sup>5)</sup> D. R. P. 127161, ausgegeben am 27./1. 1902. Die zugehörigen Maschinen liefern C. G. Haubold jr., Chemnitz und Kruse u. Linder, Barmen. S. die Zirkulare dieser Firmen und die Beschreibung der Maschinen durch Glafey, Färber-Ztg. 1902, 124.

<sup>6)</sup> Vergl. das Referat in Buntrocks Z. Farb.- u. Textilchem. I, 136.

<sup>7)</sup> Zur Anstellung sachgemäßer Versuche erschien es notwendig, erstklassige Garne zu verwenden, weil bei diesen durch Ungleichmäßigkeiten des Fadens das Resultat wenig beeinflusst wird. Die Versuche wurden mit zwei Garnsorten vorgenommen, um nachzuweisen, daß die Schlußresultate sich auch bei verschiedenem Material gleich bleiben.

<sup>1)</sup> A. Binz, Die Mercerisation der Baumwollwolle, diese Z. 1898, 594.

<sup>2)</sup> Bull. soc. industr. de Mulhouse 1902, 30.

<sup>3)</sup> Journ. soc. Dyers & Colourists 1902, 55.

<sup>4)</sup> Wie verschieden Baumwollware sein kann, die aus ein und derselben Quelle bezogen und in ein und demselben Bäuchkessel gebleicht wurde, hat sich bei der Fabrikation des Krepp-