

SO_2 -Absorption gefördert, und desto schwächer ist die Regenerierung und damit auch die Wiederabsorption des N_2O_4 . Die Konzentration der Stickoxyde im Gas steigt somit. Die Verhältniszahl ist ein Maßstab für die höchst erreichbare NO-Konzentration im Gas. Ähnlich der Oberfläche sind natürlich auch noch die Gasströmungsgeschwindigkeit usw. zu berücksichtigen.

Das Verhältnis von Oberfläche zu Hohlraum ist nicht nur für Füllkörper, sondern auch für alle anderen Apparaturen von Einfluß, sofern Oberflächenreaktionen und homogene Gasreaktionen parallel laufen. In dieser Hinsicht sei auf die Wasserdampfkondensation aus den NH_3 -Verbrennungsgasen von Salpetersäureanlagen verwiesen. Das überschüssige Wasser muß unter Vermeidung von HNO_3 -Kondensation durch Abschrecken aus den Gasen entfernt werden, was in Gaskühlern mit großer Geschwindigkeit erfolgreich durchgeführt wird. Auch bei diesen Kühlern ist die Verhältniszahl von Oberfläche zu Hohlraum groß. Die Wasserdampfkondensation entspricht hier der SO_2 -Absorption. Ihre Begünstigung durch die Beseitigung des Widerstandes im Gasfilm hat zur Folge, daß das Wasser niedergeschlagen wird, bevor sich das NO zu NO_2 oxydieren und damit HNO_3 bilden kann.

Die Fortschritte des NO-Verfahrens

Die Zeit, die die Gase zur Verarbeitung in den verschiedenen Systemen verbleiben, gibt ein ungefähres Bild. Sie konnte von einigen Stunden auf 3–5 min heruntergesetzt werden. Ein anderer Vergleichsmaßstab ist die pro m^3 nutzbaren Raumes erzielte Schwefelsäure-Menge. Läßt man die ersten Anlagen außer Betracht, so findet man eine Steigerung von 6 kg H_2SO_4 60° Bé pro m^3 in 24 Stunden beim klassischen Kammersystem um 1900 auf 100 kg beim modernen Turmsystem. Die Erfolge sind also recht beachtlich. Die erwähnten Maßnahmen haben aus der physikalischen Absorption von SO_2 in Wasser eine begierige Reaktion gemacht. Die auf das NO-Verfahren angewandte Mühe hat es so ermöglicht, dieses alte Verfahren immer wieder weiter zu entwickeln, so daß es sich dem Kontaktverfahren gegenüber behaupten konnte. Durch die neueren Erkenntnisse wird nun auch Licht auf die kinetische Seite der einzelnen Vorgänge geworfen, wodurch weitere Entwicklungsmöglichkeiten entstehen. Bei dem modernen NO-Verfahren

ist die NO-Konzentration im Gas und der Nitrose-Umlauf mit den übrigen die SO_2 -Absorption bestimmenden Faktoren, wie die Oberfläche usw. abgestimmt. Die Entwicklung des modernen NO-Verfahrens, mit stark intensivierter SO_2 -Absorption unter gleichzeitiger geregelter NO-Regenerierung, d. h. mit erhöhter Belastung unter Senkung des Salpetersäure-Verbrauches, wird in den kommenden Jahren dem Kontaktverfahren wieder eine schärfere Konkurrenz bereiten. Es kommt noch hinzu, daß durch die Beendigung des Krieges die Wirtschaftlichkeit wieder in weitaus größerem Maße eine Rolle spielen wird. Das Verhältnis der erzeugten Säure nach den beiden Verfahren wird sich somit nicht nur in Deutschland, sondern auch in der übrigen Welt zu Gunsten des NO-Verfahrens verschieben, zumal das Turmverfahren für die Verarbeitung von Gasen von 1,5–2,5 Vol.-% SO_2 und von in der SO_2 -Konzentration und Gasmenge stark schwankenden Gasen konkurrenzlos ist, und vielfach erst die Aufarbeitung von Abgasen möglich macht.

Zusammenfassung

1. Es wird ein kurzer Überblick über die Entwicklung des NO-Verfahrens gegeben und gezeigt, wie die aus der Praxis gefundenen reaktionskinetisch bestimmenden Faktoren auf die Ausgestaltung des Verfahrens Einfluß genommen haben.

2. Die bisherigen Theorien reichten für die Erklärung der aus der Praxis gefundenen Ergebnisse nicht aus. Unter Benutzung der „Zweifilmhypothese“ wird eine neue SO_2 -Absorptionstheorie entwickelt, nach der alle Diffusions- und Absorptionsvorgänge, die die H_2SO_4 -Oxydation in die Flüssigkeitsoberfläche hinein verschieben, reaktionsbeschleunigend auf die SO_2 -Absorption einwirken. Die große Zahl der bestimmenden Faktoren sind die Ursache für die mannigfachen Erscheinungsformen des NO-Verfahrens.

3. Es werden sämtliche Absorptionsverfahren besprochen. Man findet sie in den verschiedenen Verfahrensabwandlungen des NO-Verfahrens wieder. Die zweckdienlichste Anwendung der verschiedenen Absorptionsverfahren wird erörtert, und eine kurze Verwendung der Lehren für das NO-Verfahren gegeben.

4. Neben der SO_2 -Absorption spielt für die Wiedergewinnung der Stickoxyde ihre Regenerierung eine wesentliche Rolle. Die Zusammenhänge zwischen diesen beiden Vorgängen werden geklärt. Die SO_2 -Absorption ist in einem anderen Grade von der NO-Konzentration als die Regenerierung abhängig. Es können sich Mißverhältnisse zwischen den beiden Vorgängen ausbilden, die sich in einem erhöhten Salpetersäure-Verbrauch ausdrücken.

Eingeg. am 20. März 1947. [A 72]

Geschichte der technischen Indigosynthese in der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik

Von Dr. K. HOLZACH, Neckargemünd b. Heidelberg

Im Jahre 1897 waren die Arbeiten der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik zur technischen Indigosynthese soweit abgeschlossen und die Fabrikationen aufgebaut, daß zur Ausgabe des Indigo BASF geschritten werden konnte. Es sind also 50 Jahre seit diesem für die chemische Großindustrie so wichtigen Ereignis vergangen und es erscheint angezeigt, die Arbeiten, die in diesem Zeitraum geleistet worden sind, im Zusammenhang darzustellen und dabei der Männer dankbar zu gedenken, welche diese gewaltige Arbeit geleistet haben.

Zu Beginn der 80er Jahre des vorigen Jahrhunderts hatte Adolf Baeyer durch seine berühmten Forschungen die Konstitution des Indigos, des damals wichtigsten aller Textilfarbstoffe, festgestellt und eine Anzahl schöner Synthesen aufgefunden. Zwei dieser Aufbaumethoden sind längere Zeit in Ludwigshafen eingehend bearbeitet worden, um zu versuchen, sie für die Großfabrikation einzuführen¹⁾.

Das erste Verfahren geht vom Zimtsäureäthylester aus, welcher mit konz. Salpetersäure nitriert wird, wobei sich o- und p-Nitrozimtsäureester bilden, die mit Hilfe von Alkohol getrennt werden. Der o-Ester wird verseift und durch Bromierung in die Dibrom-Verbindung verwandelt, aus der durch Behandlung mit Natronlauge die o-Nitrophenylpropionsäure entsteht. Durch Einwirkung milder Reduktionsmittel in Gegenwart von Alkali geht diese in Indigo über. In Ludwigshafen wurde die Nitrophenylpropionsäure am Ende der 90er Jahre des letzten Jahrhunderts eine Zeitlang dargestellt und zur Verwendung im Zeugdruck empfohlen. Hierzu wurde sie mit xanthogensaurem Natrium und Borax oder mit Traubenzucker und Alkali gemischt, auf Baumwollstoff aufgedrückt und der Indigo durch Dämpfen entwickelt. Das Verfahren wurde nur kurze Zeit (von 1889–93) benutzt und zwar bei der elsässischen Zeugdruckerei von Kochlin Frères.

¹⁾ Ber. dtch. chem. Ges. 13, 2254 [1880].

Der aus der o-Nitrophenylpropionsäure erhältliche Indigo war zu teuer, um als Wettbewerber mit natürlichem Indigo auftreten zu können.

Die weitere Synthese von Indigo, bei der der Versuch, sie in die Technik einzuführen, gemacht worden ist, ist die von v. Baeyer und Drewsen; sie geht von o-Nitrobenzaldehyd aus, der mit Aceton zum o-Nitrophenylmischsäuremethylketon kondensiert wird, welches in Gegenwart von Alkali weiter in Indigo übergeht²⁾. Während die Ausbeuten bei dem Nitrophenylpropionsäure-Verfahren gering sind, kann man bei der eben genannten Methode hohe Ausbeuten erreichen, aber der o-Nitrobenzaldehyd ist ein zu teures Vorprodukt. In den verschiedensten Fabrikatorien, so auch in denen von Höchst und Ludwigshafen wurde lange und eifrig daran gearbeitet, für o-Nitrobenzaldehyd ein befriedigendes technisches Verfahren zu erhalten. Für die Herstellung von mit Natur-Indigo wettbewerbsfähigem synthetischen Indigo war sie also nicht geeignet, aber für Sonderzwecke wurde eine Zeitlang die Bisulfit-Verbindung des o-Nitro-phenylmischsäuremethylketons verwendet, welche auf Kattun aufgedrückt durch Dämpfen in Indigo übergeht³⁾.

1890 zeigte Karl Heumann, daß Indigo entsteht, wenn man Phenylglycin, welches leicht aus Chloressigsäure und Anilin erhältlich ist, mit Ätzalkali verschmilzt⁴⁾. Die entsprechenden Patente wurden auf die Badische Anilin- und Soda-Fabrik und die Höchster Farbwerke übertragen. Da die Ausbeute zunächst nur etwa 4% betrug und auch durch weitere intensive Bearbeitung mit den damaligen Mitteln nicht auf über 10% d. Th. gesteigert werden konnte, mußte ein anderer Weg zum Indigo gefunden werden, den die Werksleitung in der zweiten Heumannschen Synthese sah, die, von Phenylglycin-o-carbonsäure

²⁾ DRP. 19768, Friedländer, Fortschr. 1, 140; DRP. 48722, Friedländer, Fortschr. 2, 98; A. v. Baeyer u. V. Drewsen, Ber. dtch. chem. Ges. 15, 2856 [1882]; 16, 2205 [1883].

³⁾ Eugen Fischer u. Oppermann 1892, DRP. 73377, Friedländer, Fortschr. 3, 286.

⁴⁾ DRP. 54626, Friedländer, Fortschr. 2, 100.

ausgehend, zu wesentlich höheren Ausbeuten führte⁵⁾. Das Problem war also die technische Darstellung der Anthranilsäure, aus der Phenylglycin-o-carbonsäure durch Umsetzen mit Chloressigsäure entsteht. Zuhilfe kamen zwei Entdeckungen jener Tage:

Erstens die Feststellung von *Hoogewerff* und *van Dorp*⁶⁾, daß gemäß der *Hofmannschen Abbaureaktion* Phthalimid durch Behandlung mit Natriumhypochlorit in Anthranilsäure übergeht. Das entsprechende Patent wurde von der Ludwigshafener Fabrik erworben. Das zweite glückliche Ereignis war *E. Sappers* neue Darstellungsweise für Phthalsäure, die Oxydation von Naphtalin mit rauchender Schwefelsäure, wobei die Phthalsäure zu genügend niedrigem Preis erhältlich ist. *Sapper* hatte seine Versuche zusammen mit *Knietsch* schon 1889 begonnen. Ein „Zufall“ leitete ihn auf die richtige Spur; durch Versehen eines Laborarbeiters war ein Quecksilber-Thermometer gebrochen und gerade bei diesem Versuch wurde eine gesteigerte Phthalsäure-Ausbeute festgestellt. Es ist ein hohes Verdienst des Forschers, daß er zu einer Zeit, wo man von Kontaktwirkung noch sehr wenig wußte, erkannte, daß die Gegenwart von Quecksilber bzw. Quecksilbersulfat der Grund der Ausbeute-Vermehrung gewesen war⁷⁾. Das bei der Reaktion entstehende Schwefeldioxyd wurde in die Kontakt-Schwefelsäure-Fabrik geleitet, welche seit Beginn der 90er Jahre durch die ausgezeichneten Arbeiten von *Rudolf Knietsch* ins Leben gerufen worden war. Mit den Arbeiten von *R. Knietsch* und *E. Sapper* beginnt ein für die Ludwigshafener Chemie kennzeichnender Weg der Forschung: Die Beschäftigung mit den katalytischen Vorgängen, welche in dem *Haber-Bosch*-Verfahren, in den Forschungen der Schule von *Mittasch* und seinen Mitarbeitern, sowie in den Arbeiten von *Pier* und seinen Kollegen zu den bekannten großen Erfolgen geführt haben. Der Weg zur Anthranilsäure war nun frei und unter der hochgemuteten Leitung von *H. v. Brunk* und *R. Knietsch* wurden die Arbeiten der großtechnischen Indigosynthese begonnen, wobei außer *E. Sapper* ausgezeichnete Mitarbeiter wie *P. Seidel* und *M. Scharff* sich große Verdienste erworben haben.

Für die Herstellung der Chloressigsäure war billiges Chlor notwendig, wie es der *Deacon-Prozeß* nicht lieferte. Es wurde deshalb die von Griesheim-Elektron entwickelte Elektrolyse von Natriumchlorid durch *R. Knietsch* eingeführt, der gleichzeitig ein Verfahren zur Verflüssigung von Chlor und Apparaturen zum Transport desselben schuf. Die Darstellung der Phenylglycin-o-carbonsäure aus Anthranilsäure und Chloressigsäure machte geringe Mühe. Große Schwierigkeiten aber machte es, die eigentliche Indigoschmelze aus dem Phenylglycin-o-carbonsauren-Natriumsalz durchzuführen, ein Problem, welches zunächst von *P. Seidel* gelöst wurde, der feststellte, daß für die Kondensation von Phenylglycincarbonsäure zu Indoxylicarbonsäure am besten wasserfreies Natriumhydroxyd unter Abschluß von Luft verwendet wird⁸⁾, weshalb man von der Arbeit in Pfannen mit Rührwerk zu derjenigen in Schmelztaschen überging, welche sich in einem gasgeheizten Ölbad befanden (Sinterschmelze). Die fertige Schmelze – tief gelb gefärbt – wird nun in Wasser aufgelöst und durch (dosiertes) Lufteinblasen der Indigo erhalten. Im Jahre 1897 waren sämtliche Fabrikationen eingerichtet und in Betrieb. Damit war eine im ganzen 17 Jahre währende mühevolle, von den besten Kräften getragene Arbeit beendet. Der Vorstand berichtete dem Aufsichtsrat von dem großen Erfolg mit den folgenden nüchternen Worten:

„Nachdem die früheren und langjährigen Versuche, den Indigo auf künstlichem Wege herzustellen, nicht zu Resultaten geführt haben, welche sich fabrikationsmäßig hätten verwerten lassen, haben wir dieses Ziel nunmehr soweit erreicht, daß wir in der Lage sind, künstlichen Indigo billig genug darzustellen, um ihn in Konkurrenz gegen Pflanzen-Indigo auf den Markt zu bringen. Wir glauben die Erwartung hegen zu dürfen, daß die Zukunft uns für die schwierige Arbeit und den erheblichen Aufwand Ersatz bringen wird.“

Es waren für die Aufgabe, die sich die Werksleitung – also die Herren *H. v. Brunk* und *R. Knietsch* – gestellt hatten, im ganzen etwa 18 Millionen Mark verbraucht worden, eine Summe die dem

⁵⁾ DRP. 56273 Friedländer, Fortschr. 3, 281; Ber. dtsch. chem. Ges. 23, 3431 [1890].

⁶⁾ DRP. 55988 (Amsterdamsche Chininfabrik), Friedländer, Fortschr. 2, 545.

⁷⁾ DRP. 91202, Friedländer 4, 164.

⁸⁾ DRP. 85071, Friedländer 4, 1032.

Betrag des gesamten Aktienkapitals zur damaligen Zeit entsprach. Mit dem Indigo BASF kam ein nahezu chemisch reines Produkt in stets gleichbleibender Zusammensetzung zu den Verbrauchern.

Der natürliche Farbstoff stammte im wesentlichen von den Sundainseln (besonders Java) und aus Bengal, wo er aus *Indigofera*-Arten auf großen Pflanzungen gewonnen wurde. Der Pflanzenindigo kam in Gestalt von blauen Knollen und Stücken, mit einem Gehalt zwischen 20–80% an reinem Indigofarbstoff schwankend, auf den Markt und wurde hauptsächlich von London und Amsterdam aus gehandelt. Der Bengalindigo und ähnliche indische Marken enthielten durchschnittlich 35–55% reinen Indigofarbstoff und der Java-indigo, der höchstwertige, etwa bis 80% reinen Farbstoff. Der Rest bestand aus etwas Indigorot, Indigbraun, Leim und anorganischen Verunreinigungen.

Als der Indigo rein BASF im Handel erschien, war in den beteiligten Kreisen zunächst die Überraschung groß. Viele Fachleute wollten nicht glauben, daß es sich um ein wirklich synthetisch hergestelltes Erzeugnis handele, sondern glaubten der Badischen Anilin- und Soda-fabrik ein Täuschungsmanöver vorwerfen zu dürfen und behaupteten, es handele sich nur um gereinigten Naturindigo. Es war keineswegs einfach, die Vorurteile gegen das neue künstlich hergestellte Produkt zu überwinden und es bedurfte sogar u. a. eines ausführlichen Gutachtens und Untersuchungsbefundes des bedeutenden Chemikers *O. N. Witt* um den Zweiflern klar zu machen, daß es sich bei dem Indigo der BASF wirklich um den reinen, synthetisch im großen hergestellten Indigofarbstoff handele.

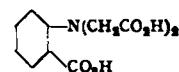
.... Ich kann die Ergebnisse meiner hier geschilderten Versuche dahin zusammenfassen, daß der Indigo rein B.A.S.F. mit dem wirksamen färbenden Bestandteil des überseeischen Pflanzenindigos in allen Stücken, in seiner chemischen Natur sowohl, wie in den Resultaten seiner technischen Anwendung vollkommen identisch ist, und daß in Folge dessen mit logischer Notwendigkeit der Schluß sich ergibt, daß Wollwaren, welche mit Indigo rein B.A.S.F. gefärbt sind, in ihren Eigenschaften und in ihrem Verhalten sich weder im Anfang, noch auf die Dauer irgendwie unterscheiden können von eben solchen Waren, welche unter sonst gleichen Umständen mit importiertem Pflanzenindigo gefärbt wurden. Beide werden in jeder Hinsicht dieselben charakteristischen Merkmale, dieselben Vorzüge und dieselben Nachteile zeigen.

Ich kann dieses Gutachten nicht schließen, ohne es auszusprechen, daß die erfolgreiche Herstellung und Einführung des künstlichen synthetischen Indigos wohl den größten Triumph bildet, den die an Erfolgen nicht arme deutsche Farbenindustrie seit ihrem Bestehen gefeiert hat

Die ertragreichen Pflanzungen im fernen Osten mußten im Laufe der Jahre sehr stark eingeschränkt werden, verschwanden zum Teil ganz und mußten auf Kulturen übergehen, die der menschlichen Ernährung dienten. Ein ähnliches Schicksal hatten auch die einst in Deutschland blühenden Waid-Kulturen von *Isatis tinctoria* gehabt, als der in Indien gewonnene Indigo auf den deutschen Markt kam.

Ein technisches Verfahren darf nicht sehr alt werden, und so setzten, kaum daß die neue Fabrikation erwartungsgemäß lief, schon die Bemühungen ein, Verbesserungen zu bringen. Nach dem ursprünglichen Verfahren von *P. Seidel* wurde das sorgfältig getrocknete Glycinsalz mit wasserfreiem Natriumhydroxyd vermahlen und dann in die erwähnten Schmelztaschen eingefüllt. Nach der Abänderung des ursprünglichen Verfahrens durch *E. Oberreit* wurde das Natriumsalz der Glycincarbonsäure mit der nötigen Menge Natronlauge versetzt, wobei ein dicker Brei entsteht, weil das Natriumsalz in Gegenwart von großem Natriumhydroxyd-Überschuß schwer löslich ist. Dieser Brei wurde in geeignete Röhren gepreßt, in Vakuumsschränken daraus zunächst das Wasser abdestilliert, und dann wurde die wasserfreie Masse mehrere Stunden auf 260–275° erhitzt. Aus den Röhren wurde anschließend in Wannen mit Wasser der Inhalt herausgelöst und in der üblichen Weise durch Luft-Einblasen das Natriumsalz der Indoxylicarbonsäure in Indigo verwandelt.

Die Derivate der Phenylglycin-o-carbonsäure, die am Stickstoff einen weiteren Substituenten tragen, lassen sich besonders leicht in die entsprechenden Ringe überführen, so Anthraniliido-



diessigsäure, die schon beim Erwärmen mit verdünntem Ätzalkali den Ring schließt und ebenso die N-Acetylphenylglycin-o-carbonsäure, die bereits mit wäßrigem Alkali in der Kälte den Indoxyiring bildet.

Nach einer Mitteilung von Direktor Dr. Paul Seidel, Gaisbach in Baden, bildet sich aus chemisch reiner Phenylglycin-o-carbonsäure bei richtig geführter Schmelze fast quantitativ Indoxylcarbonsäure, während bei Verwendung technischer Phenylglycin-o-carbonsäure eine Anzahl von Nebenprodukten auftritt – sei es bei der Schmelze, sei es bei der nachfolgenden Luftoxydation – von welchen er 22 isolieren und ihre Konstitution durch Abbau sowie durch Synthese feststellen konnte.

Die von Phenylglycin ausgehende *Heumannsche Synthese* war in Ludwigshafen infolge der niedrigen Ausbeuten zunächst verlassen worden. Im Jahre 1901 stellte J. Pfleger im Laboratorium der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt, Frankfurt a. M. fest, daß ein Zusatz von Natriumamid bei der ätzalkalischen Kondensation von Phenylglycin zu Indoxyl vorzüglich geeignet ist, um hohe Ausbeuten zu erzielen⁹⁾. Die Erfindung wurde den Höchster Farbwerken übertragen, die dann auch mit einem synthetischen Indigo, dem als Indigo MLB bekannten Erzeugnis, auf den Markt kamen. Dieses neue Verfahren brachte die Arbeiten über Phenylglycin in Ludwigshafen von neuem in Gang und es zeigte sich, daß der Zusatz von wasserbindenden Mitteln, wie von Oxyden der Alkalien- und Erdalkalimetalle bei der Indoxyl-Schmelze sehr günstig wirkte. So erhält man aus Phenylglycin mit Natriumhydroxyd und Calciumoxyd 75–80% und mit Bariumoxyd sogar 90–95% d. Th. Ausbeute¹⁰⁾, wobei es nötig ist, das Gemisch von Glycinsalz und Natriumhydroxyd und Erdalkalioxyd äußerst fein zu mahlen, bevor es zur Schmelze verwendet wird. Eine Zeitlang wurde auch ein Indigo-Verfahren betrieben, welches von Äthylphenylglycin, das aus Äthylanilin und Chloressigsäure hergestellt wird, ausgeht. Bei diesem Verfahren von C. Müller und H. Bull wurde ebenfalls ein Gemisch von wasserfreiem Natriumhydroxyd und Calciumoxyd verwendet und in eisernen Taschen, die in Backöfen auf 280° erhitzt wurden, die Ringbildung unter Abspaltung des Äthyls herbeigeführt.

Das Verfahren wurde von 1897 bis 1904 neben dem aus Phenylglycincarbonsäure, ausgeübt. Ein weiteres hierzu gehöriges Verfahren ist das von A. Behaghel und K. Schumann¹¹⁾ aufgefunden, ausgehend von Oxäthylanilin (welches leicht aus Äthylchlorhydrin und Anilin erhältlich ist) und ebenfalls Natriumhydroxyd und Calciumoxyd verwendet, wobei Intermediär die Oxydation des Oxäthylanilins zum Glycin angenommen wird. Es war von 1907 bis 1914 in Betrieb.

Diese nebeneinander laufenden Arbeitsweisen brachten eine Anzahl innerer Wettbewerbe, so daß die sämtlichen Verfahren bis zum äußersten ausgearbeitet wurden. Heute arbeitet man allgemein nur noch mit Natriumamidzusatz nach dem Verfahren von J. Pfleger.

Neben das ältere Verfahren zur Herstellung von Chloressigsäure durch Chlorieren von Eisessig, der in neuerer Zeit aus Acetylen gewonnen wird, ist das Verfahren der ACNA getreten. Chloressigsäure entsteht danach durch Einwirkung verdünnter Schwefelsäure auf Trichlorathylen, das ebenfalls aus Acetylen gewonnen wird.



Anstatt Phenylglycin aus Anilin und Chloressigsäure zu gewinnen, stellt man es heute vorteilhaft durch Verseifung des ω -Cyan-methylanilins her, welches nach dem Verfahren von W. v. Miller und J. Plöchl gewonnen werden kann¹²⁾; hierbei werden die Schiffsschen Basen der aromatischen Amine mit wasserfreiem Cyanwasserstoff behandelt. Später wurde festgestellt, daß man auch mit wäßrigen Lösungen von Cyanwasserstoff, wie sie durch Umsetzen von Alkalicyanidlauge mit Säuren entstehen, arbeiten kann¹³⁾.

Noch günstiger ist das Verfahren der Ciba in Basel¹⁴⁾, nach welchem Methylendianilin mit wäßrigem Cyanwasserstoff umgesetzt wird, wobei mit 90% der Theorie Ausbeute ω -Cyanmethylanilin neben einer Molekül Anilin entsteht. Man führt das Verfahren so aus, daß man zwei Moleküle Anilin und je eine von

⁹⁾ DRP. 137955, Friedländer 6, 587.

¹⁰⁾ DRP. 179933, Friedländer 6, 413; vgl. ferner DRP. 212845, Friedländer, 6, 513 und DRP. 215049, Friedländer 9, 514.

¹¹⁾ DRP. 163043 u. 171172, Friedländer 8, 391 u. 411.

¹²⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 2020 [1892].

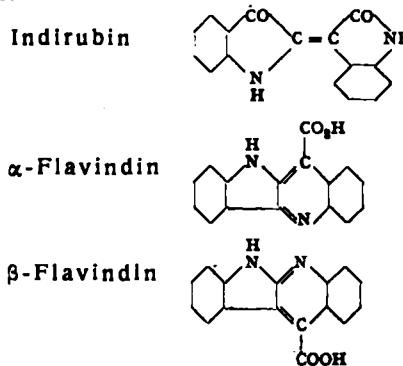
¹³⁾ DRP. 132621, Friedländer 6, 534 (Ludwigshafen), DRP. 135332, Friedländer 6, 536 (Höchst), DRP. 157617, Friedländer 8, 398 (Ludwigshafen; O. Graut).

¹⁴⁾ DRP. 145376, Friedländer 7, 253 (Ciba).

Formaldehyd und Cyannatrium in wäßriger Lösung mischt und Kohlensäure einleitet. Das Reaktionsschema ist das nachfolgende:



Als weitere Reaktionsstufen kommen die alkalische Verseifung des Cyanids zu Phenylglycin, der Ringschluß mit Natriumamid und die Oxydation zu Indigo dazu. Das abgespaltene Anilin wird durch Benzol extrahiert und durch Abdampfen desselben wieder gewonnen; das abgespaltene Ammoniak wird aufgefangen und in der üblichen Weise in trockenes Ammoniak übergeführt. Das auf dem Walzentrockner getrocknete Glycinsalz wird in einer Schmelze von wasserfreiem Natrium- und Kaliumhydroxyd mit Natriumamid versetzt und das Indoxyl bei 210° erhalten, wobei genaue Temperatur-Regelung notwendig ist, um Höchstausbeuten von etwa 90% d. Th. an Indoxyl zu erreichen. Von den bei der Ringschließung entstehenden Nebenprodukten nennen wir die wichtigsten:



Außerdem Anilin und Methylanilin. Die Überführung des erhaltenen Indoxyls in Indigo geschieht in der üblichen Weise durch Lösen in Wasser und genau dosiertes Einleiten von Luftsauerstoff. Als Nebenprodukt bildet sich stets eine kleine Menge, etwa 2%, Anthranilsäure, die isoliert wird. Die nach dem Abfiltrieren des Indigo zurückbleibende Natronkalilauge wird zur Trockne eingedampft und das Gemisch von absolut trockenem Natrium- und Kaliumhydroxyd geht in die Fabrikation zurück.

Während die fabrikatorische Herstellung des Indigo vor dem ersten Weltkriege im wesentlichen auf Deutschland beschränkt war, sind nachher in der Schweiz, Frankreich, England, in den Vereinigten Staaten und in Japan Indigofabriken entstanden, die – soweit uns bekannt ist – sämtlich nach dem Phenylglycin-Natriumamid-Verfahren arbeiten.

Indigeweiß

Das Indigeweiß, die lösliche Leuko-Verbindung des Indigos, welche zum Färben verwendet wird, wurde schon mehrere 1000 Jahre vor unserer Zeitrechnung in Indien durch Einwirkung von Gärungsmikroorganismen in Gegenwart von zucker- und stärkehaltigen Stoffen in Kalk- oder sodahaltiger Lösung erzeugt. Als zucker- und stärkehaltige Substanzen wurden und werden Reis, Kleie, Datteln, Rosinen, Johanniskraut oder Ananas verwendet. Nachrichten von der indischen Indigo-Färberei erhalten wir in Europa zum erstenmale durch Marco Polo (um 1300), aber sehr viel ältere Färbereivorschriften aus den ägyptischen Tempelwerkstätten, welche sie ihrerseits aus dem fernen Osten empfingen, sind bekannt und kommen in der beginnenden Renaissance nach Italien, wo sie in den ersten dort erscheinenden Färbereibüchern sich wiederfinden. Das Führen der Gärungsküpe ist eine Sache großer Erfahrung und verlangt die Kenntnis sehr zahlreicher Bedingungen, damit kein Indigo verloren geht.

In der Mitte des 18. Jahrhunderts wird die „Eisenvitriol-Küpe“, bei der mit Eisen(II)-sulfat in Gegenwart von Calciumhydroxyd gearbeitet wird, bekannt. Das Arbeiten mit der Zink-Kalk-Küpe, bei der mit Zinkstaub in Gegenwart von gelöschtem Kalk reduziert wird, beginnt im Jahre 1845. 1872 schlagen Schützenberger und de Lalande die Hydrosulfit-Küpe vor, welche dann in der Folge besonders in England ausgearbeitet wird. Letzterem Verfahren widmen die Chemiker der Badischen Anilin- und Soda-fabrik in Ludwigshafen ihre ganz besondere Aufmerksamkeit.

Die Darstellung des Natriumhydrosulfits, das heute korrekt als Natriumdithionit zu bezeichnen ist, wird genau durchforscht und es gelingt, das reine Dinatriumdithionit ($Na_2S_2O_4$) herzustellen¹⁵⁾ und die Fabrikation desselben einzuführen. Außerdem werden von Karl Reinking, Erich Dehnel und Hans

¹⁵⁾ A. Bernthsen u. M. Bazlen, Ber. dtsh. chem. Ges. 33, 126 [1900]; A. Bernthsen, ebenda 33, 1048 [1900]; M. Bazlen, ebenda 33, 1057 [1900]; K. Reinking, E. Dehnel, H. Labhardt, ebenda 33, 1069 [1900].

Labhardt sowie von *Max Bazlen*¹⁶⁾ die Aldehyd-Verbindungen einer neuen Sauerstoff-Verbindung des Schwefels, der Sulfoxylsäure



erforscht und ihre Konstitution festgestellt, von denen das Formaldehyd-Derivat¹⁸⁾, der Rongalit, für den Ätzdruck in der Zeugdruckerei sehr wichtig geworden ist. Damals wurde er als Sulfoxylsäureester (a) des Formaldehydhydrats formuliert, ist aber heute analog der Bisulfit-Verbindung wohl als Oxysulfinat (b) aufzufassen. Das feste Hydrosulfit gewinnt in der Folge nicht allein große Bedeutung für die Indigo-Färberei sondern auch für die Färberei des Indanthrenblaus und der verwandten Kupen-Farbstoffe.

Ab 1905 beginnen die Versuche, Indigweiß in Substanz herzustellen und statt des Indigos dem Verbraucher Indigweiß bzw. sein Mononatriumsalz zu liefern, um ihm die Arbeit zu erleichtern. *R. Wimmer* führte zunächst die Reduktion des Indigo mit Eisenpulver und Alkali durch¹⁷⁾. Um das Indigweiß haltbar zu machen, werden zahlreiche Versuche gemacht und Patente genommen, wobei das Wesentliche der Zusatz von mehr oder weniger großen Mengen Melasse zum Indigweiß bzw. seinem Mononatriumsalz ist¹⁸⁾.

Später trat an Stelle der Reduktion mit Eisen diejenige mit Wasserstoff in Gegenwart eines Nickel-Katalysators von *André Brochet*¹⁹⁾. Die Darstellung derartiger Indigweiß-Präparate wurde immer mehr vervollkommenet, so daß heute Handelsware mit 80% Indigweiß-Gehalt sog. Kuppe 80proz. geliefert werden kann. Diese Indigweiß-Marken hatten einen ungemeinen Erfolg. Sie werden heute von sämtlichen Indigofabriken hergestellt. Vor dem zweiten Weltkriege wurden in Ludwigshafen etwa 80% der gesamten Indigo-Verkäufe in Form von Indigweiß ausgeführt.

Halogenindigo

A. Rathjen zeigte 1900, daß man durch Bromieren von Indigo in Eisessig zu 5-Monobrom- und 5,5'-Dibromindigo gelangen kann, welche rotstichiger und etwas echter als Indigo sind²⁰⁾. Man kann auch in konzentrierter Schwefelsäure bromieren oder noch besser in Monomethylschwefelsäure. So werden die Marken Indigo rein BASF/R und RB und Indigo MLB/R hergestellt.

1907 zeigte *Gadient Engi* im Laboratorium der Ciba in Basel, daß man durch Bromieren von Indigo in kochendem Nitrobenzol zu 5,5'7,7'-Tetrabromindigo gelangen kann (Cibalblau BB). Dieser Farbstoff ist wesentlich leuchtender und rotstichiger und deutlich echter als Indigo selbst und wird heute von sehr vielen Farbstoff-Fabriken erzeugt.

Ein gutes Verfahren für dessen Herstellung ist das von *Eugen Münch*, bei welchem in Eisessig mit wasserfreiem Natriumacetat gearbeitet wird²¹⁾. Hierbei entsteht zunächst Tetrabromdiacetoxindigo, ein gelb gefärbter Körper, der ein Derivat von *L. Kalbs* Dehydroindigo ist und durch Hydrosulfit in Tetrabromindigweiß übergeführt wird, aus dem durch Luftoxydation Tetrabromindigo selbst entsteht. (Brillantindigo BASF/4 B Indigo MLB/4 B). Nach dem gleichen Verfahren entsteht 5,5'7,7'-Tetrachlorindigo (*E. Oberreit*, 1907), der als Brillantindigo BASF/B bezeichnet wird.

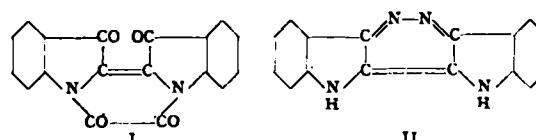
Durch Bromieren in überschüssigem Brom unter Druck wird der Hexabromindigo, der im wesentlichen 4,4'5,5'7,7'-Hexabromindigo entspricht, erhalten²²⁾, (*A. Schmitt, K. Thieß*). Es ist der Indigo MLB/6 B.

Von den zahlreichen Halogenabkömmlingen des Indigo die in Ludwigshafen hergestellt worden sind, sei noch der Brillant-

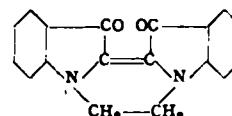
Indigo BASF/4 G genannt (4,4'Dichlor-5,5'-dibromindigo von *P. Julius, V. Villiger* und *P. Nawiasky* 1909²³⁾), der einen außerordentlich grünstichigen Farbton ergibt. Er wird erhalten durch Bromieren von 4,4'-Dichlorindigo²⁴⁾, dem sogenannten *Janson-Indigo*; dieser ist der einzige technisch hergestellte Indigo, der mit Hilfe des *Baeyerschen o-Nitrophenyl-milchsäureketon-Verfahrens* erhalten wird und zwar aus dem 2-Nitro-6-chlor-benzaldehyd.

Aus geschichtlichen Gründen erwähnenswert ist der Tyrische Purpur, der Purpur der Alten, der Farbstoff der Purpurschnecke (*Murex brandaris*), dessen Aufbau *P. Friedländer*²⁵⁾ aufgeklärt hat. Es ist der 6,6'Dibromindigo, der ein trübes Violett färbt.

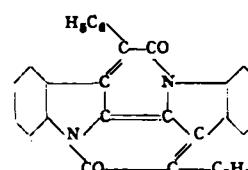
Zur Indigoformel von *A. v. Baeyer* ist zu sagen, daß die in ihr enthaltene Äthylen-Bindung eine cis- und eine trans-Form voraussehen läßt und in der Tat gibt es Reaktionen, die der einen und solche, die der andern Form entsprechen, aber der Indigo selbst ist nur in einer Form bekannt; er krystallisiert in blauen Krystallen, sein Dampf ist bekanntlich rot, die Lösungen in dipolhaltigen Lösungsmitteln (wie Phenol und Anilin) sind blau, in Chloroform rötlich-blau, in Paraffinöl und in Dekalin aber rot (*R. Kuhn*). Der Grund für die verschiedenen Lösungsfärbungen ist nach den spektroskopischen Untersuchungen von *G. Scheibe, H. Dörfling* und *J. Abmann*²⁶⁾ keine Umlagerung, sondern sehr wahrscheinlich eine Solvationserscheinung, die durch Verschiebung des Zwischenzustandes erklärt wird. Reaktionen, die der cis-Form zugehören, sind die Bildung des gelben N,N'-Oxalyl-indigos (I) von *P. Friedländer* und *L. Sander*²⁷⁾ und die des grünen Acetats des Indigoazins (II) von *W. Madelung* und



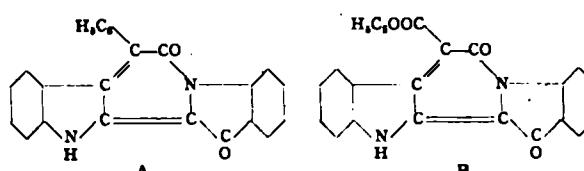
*O. Wilhelm*²⁸⁾, sowie der Äthylenindigo, Vinylenindigo und die zahlreichen N,N'-Styrolindigo, die *R. Pummerer*²⁹⁾ und Mitarbeiter hergestellt haben:



Der trans-Form entspricht das von *G. Engi* durch Einwirkung von Phenylessigsäurechlorid erhaltenes Cibalackrot³⁰⁾



Mit Phenylessigsäureester entsteht nach *Th. Posner* und *W. Kemper*³¹⁾ „Indigóphenylessigsäureester“ (A), der mit Phenylessigsäurechlorid in Cibalackrot übergeht. Mit Malonsäureester bildet Indigo „Indigomalonäthylester“³²⁾ (B).



Man kann diese Indigoreaktionen so deuten, daß man annimmt, daß eine Mesomerie zwischen verschiedenen Grenzformen besteht,

¹⁶⁾ DRP. 220839, Friedländer 10, 337; DRP. 226689, Friedländer 10, 351; DRP. 234961, Friedländer 10, 390.

¹⁷⁾ DRP. 112400, Friedländer, 5, 406.

¹⁸⁾ Ber. dtach. chem. Ges., 42, 768 [1909].

¹⁹⁾ G. Scheibe, H. Dörfling u. J. Assmann, Liebigs Ann. Chem. 511, 240 [1940].

²⁰⁾ P. Friedländer u. L. Sander, Ber. dtach. chem. Ges. 57, 648 [1924]; J. van Alphen, ebenda 72, 525 [1939].

²¹⁾ W. Madelung u. O. Wilhelm, ebenda 57, 234 [1924].

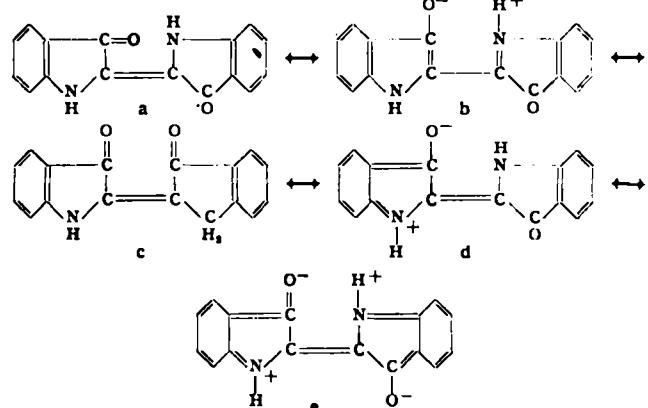
²²⁾ R. Pummerer u. E. Stiegliitz, ebenda 76, 1072 [1942]; R. Pummerer u. H. Friesemann, Liebigs Ann. Chem. 544, 206 [1940]; R. Pummerer u. Fritz Reuss, Chem. Ber. 80, 242 [1947].

²³⁾ G. Engi, diese Ztschr. 27, 144 [1914]; DRP. 260243, Friedländer 11, 293.

²⁴⁾ Th. Posner u. W. Kemper, Ber. dtach. chem. Ges. 57, 1313 [1924].

²⁵⁾ Th. Posner u. G. Pyl, ebenda 58, 31 [1923].

wie es nach dem Vorgang von *F. Arndt* und *B. Eistert*, neuerdings auch *J. van Alphen*²⁸⁾, *Pummerer*²⁹⁾ und *Scheibe*³⁰⁾ tun,



wobei die Grenzformel b mit der einfachen Bindung zwischen den mittleren C-Atomen die einfache Drehbarkeit ergibt, die die Iso-

²⁸⁾ *F. Arndt u. B. Eistert*, ebenda 72, 860 [1939]. *J. van Alphen*, Chem. Weekblad 35, 435 [1938]; Recueil Trav. chim. Pays-Bas 60, 138 [1941]; *B. Eistert*: „Tautomerie und Mesomerie“, S. 189 (*F. Enke Stuttgart* 1938); „Konsstitution und Farbe“ Heftschrift 1942, S. 53 (Akad. Verlagsges. Leipzig), ferner *R. Kuhn*, Naturwiss. 20, 618 [1932].

lierung isomerer cis- und trans-Formen verhindert, aber das Auftreten der cis-Reaktionsform vermittelt. Eine solche Auffassung wird ebenso den Gedanken von *Claass* wie denen von *R. Kuhn* über die Indigo-Formel gerecht.

Mit dem Vorstehenden ist zusammengedrängt ein Bild der Forschungen und Arbeiten auf dem Indigo-Gebiet, wie sie in Ludwigshafen vorgenommen worden sind, gegeben. Ausgezeichnete Chemiker und ebensolche Hilfskräfte wie die Meister, Laboranten und Arbeiter waren notwendig, um die Fülle der Arbeiten zu bewältigen und um die schönen Ergebnisse zu erzielen. Von dem inneren Wert des Geleisteten macht sich jedoch nur der die richtige Vorstellung, der den Geist, der in den Arbeitsstätten der deutschen Farbenindustrien herrscht, kennt und das Arbeitsethos das sie beseelt.

Der Indigo ist auch heute noch ein sehr wichtiger Farbstoff; allerdings ist seine Bedeutung gegenüber der, die er in der Zeit der Schaffung der Ludwigshafener Indigo-Fabrikation hatte, wesentlich zurückgegangen. Vor allem haben die deutschen Farbenfabriken selbst dem Indigo mächtige Wettbewerber entstehen lassen, so das Indanthrenblau von *René Bohn* in Ludwigshafen, das 1900 erfunden worden ist, das Hydronblau von *Haas* und *R. Herz* (1908) und in neuerer Zeit das Variaminblau.

Eingeg. am 1. Nov. 1947. [A 86]

Entstehung und Deutung wichtiger organischer Trivialnamen

III. Heterocyclische Verbindungen

Von Dr. phil. CHRISTIAN WIEGAND, Wuppertal-Elberfeld

Furan. Das Furan oder Furfuran hat seinen Namen von einem zuerst dargestellten Derivat, dem Furfurol, erhalten. Über diese Verbindung, die bereits 1831 *Döber*-*einer*¹⁾ dargestellt hatte und „künstliches Ameisenöl“ nannte, berichtet 1845 *Fownes*²⁾ folgendes:

„Vor einigen Monaten erhielt ich durch die Güte des Herrn *Morson* zu London zur Untersuchung eine Quantität dunkelgefärbten Öles, ungefähr 6 oder 7 Unzen betragend, welches nach der Angabe durch die Einwirkung von Schwefelsäure auf Kleie entstanden war Soweit sich meine eigenen Untersuchungen erstrecken, scheint das Öl am leichtesten und in größter Quantität aus der Kleie darstellbar. . . Unter diesen Umständen möchte vielleicht vorläufig der Name „Furfurol“ (von Furfur = Kleie und Oleum = Öl) anzunehmen seyn; und in der Tat war auch, wie ich weiß, derselbe Name von dem Manne vorgeschlagen, welcher vor mehreren Jahren eine bedeutende Quantität dieses Öles (wovon ich, wie schon erwähnt, eine Portion zu gegenwärtiger Untersuchung bekam) darstellte,“

Es war also *Morson*, der den Namen prägte!

Die Grundsubstanz des Furfurols, von *Limpicht*³⁾ 1870 aus Brennschleimsäure dargestellt und mit dem Namen „Tetraphenol“ belegt, erhielt 1877 von *A. v. Baeyer*⁴⁾ ihren heute gebräuchlichen Namen:

„Das allen Derivaten zu Grunde liegende Tetraphenol *Limpichts* schlage ich vor „Furfuran“ zu nennen, da einerseits der alte Name unrichtige Vorstellungen über das Verhalten der Substanz erweckt und andererseits die dem Benzol entsprechende Endung „ol“ schon von dem Aldehyd in Anspruch genommen wird, den man nicht wohl umtaufen kann.“

Dieser Name, sowie seine von *Hugo Schiff*⁵⁾ vorgeschlagene Abkürzung Furan, haben sich in der deutschen Literatur durchgesetzt.

Sylvan. Das α -Methylfuran erhielt seinen Namen von *Atterberg*⁶⁾:

„Da die Verbindung aus dem Theer des *Pinus sylvestris* sich herleitet und durch ihre Eigenschaften und Zusammensetzung sich als das nächste Homolog des Furfurans bezeugt, so will ich für dieselbe den Namen „Sylvan“ vorschlagen“. (silva = Wald).

Cumaron. Da der Name dieser Verbindung mit dem Cumarin verknüpft ist, so muß schon hier auf die Entstehung dieses Namens eingegangen werden. Das Cumaron wurde, wie *Berzelius*⁷⁾ berichtet, von *Boullay* und

Boutron-Charlard in den Tonkabohnen, den Früchten von *Dipterix odorata* entdeckt:

„Von den Entdeckern wurde sie Coumarine genannt, abgeleitet von dem barbarisch lateinischen Namen Coumarouna, wogegen *Aublet* den Gattungsnamen der Stammpflanze *Dipterix* vertauschen wollte“.

*Perkin*⁸⁾ gelang 1868 die Synthese dieses Stoffes und später seine Umwandlung in Cumarsäure. Aus dieser stellten dann *Fittig* und *Ebert*⁹⁾ durch Brenzreaktion das von ihnen im Anklang an sein Ausgangsmaterial benannte Cumaron dar.

Phthalan. Zur Begründung des Namens bemerkte *Ludwig*¹⁰⁾:

„Die Namen der Körper, die man als Furanderivate betrachten könnte, sind sehr lang. Beispiel: Dimethyl- α -Benz- β,β' -dihydro- α,α' -furan. Da dieser Name den verwandtschaftlichen Zusammenhang der Körper mit Phthalid, Phthalsäure etc. nicht erkennen lässt, schlage ich vor, man sollte sie als Derivate des Phthalans (α u. α') (= Xylylenoxyd) betrachten.“

Pyron. *Haitinger* und *Lieben*¹¹⁾, welche 1886 die Beziehungen dieses Ringsystems zur Komansäure, Chelidonsäure und Mekonsäure feststellten, berichten zur Namensgebung:

„Alle drei Säuren, sowie auch deren Derivate, lassen sich auf den eigentümlich konstituierten Typus $C_6H_4O_3$ zurückführen, der ohne Zweifel auch noch in vielen anderen Verbindungen (z. B. wohl der Dehydracetärsäure) in ähnlicher Weise zu Grund liegt, wie etwa Benzol, Pyridin, Furfuran ihren zahlreichen Derivaten. Demgemäß schlagen wir auch für den Körper $C_6H_4O_3$ statt des etwas schleppenden Namens Pyrokoman, der ausschließlich an die Beziehung zur Komansäure erinnert, die weniger spezielle und kürzere Bezeichnung Pyron vor“.

Chromon. Die Benennung dieses Ringsystems schlugen *Block* und *v. Kostanecki*¹²⁾ vor:

„Für das Pheno- γ -Pyron scheint uns die Einführung eines einfachen Namens angebracht. Wir schlagen vor, es mit dem Namen Chromon zu belegen, da sein Atomkomplex in gelben Pflanzenfarbstoffen (den Oxyflavonen und den Oxyxanthonen) vorhanden ist . . .“ (χρῶμα = Farbe).

Flavon. *Kostanecki*, dem die grundlegenden Arbeiten über dieses Ringsystem zu verdanken sind, schlug gemeinsam mit *Tambor*¹³⁾ obigen Namen vor:

„Da es sehr wohl möglich erscheint, daß auch andere gelbe Pflanzenstoffe (z. B. das Galangin, das Kämpferid u. a.) vom β -Phenyl-

¹⁾ Schweigg. Journ. 63, 368 [1831].

²⁾ Liebigs Ann. Chem. 45, 65 [1845].

³⁾ Ber. dtsc. Chem. Ges. 3, 90 [1870].

⁴⁾ Ebenda 10, 1361 [1877].

⁵⁾ Ebenda 19, 2153 [1886].

⁶⁾ Ebenda 13, 881 [1880].

⁷⁾ Lehrb. 5. Aufl. IV, 384.

⁸⁾ J. chem. Soc. [London] 6, 53 [1868].

⁹⁾ Liebigs Ann. Chem. 216, 168 [1883].

¹⁰⁾ Ber. dtsc. chem. Ges. 40, 3062 [1907].

¹¹⁾ Mh. Chem. 6, 282 [1886].

¹²⁾ Ber. dtsc. chem. Ges. 33, 472 [1900].

¹³⁾ Ebenda 28, 2302 [1895].