

Wir haben das Auftreten der sulfiten Diazoamidoverbindung selbst bei Gegenwart sehr erheblicher Mengen Mineralsäure constatirt. Als wir beispielsweise 1 g salzaures Methyltoluidin bei Anwesenheit von 1 g concentrirter Schwefelsäure mit 1.3 g diazotirter Sulfanilsäure und 80 g Wasser in Reaction brachten, fanden sich auf drei Theile der Farbsäure zwei Theile der isomeren Diazoverbindung vor. Näheres über derartige Versuche, welche mit wechselnden Mengen Schwefelsäure ausgeführt wurden, findet man an anderer Stelle<sup>1)</sup>.

---

### 330. Rudolf Knietsch: Zur Geschichte und Chemie der Synthese von Indigosulfosäuren (Indigocarmine).

(Eingegangen am 6. Juni.)

Im neunten Hefte dieser Berichte, Seite 1476 ff., veröffentlichte B. Heymann eine Mittheilung aus dem Laboratorium der Farbenfabriken vorm. Friedr. Bayer & Co. in Elberfeld über eine Synthese von Indigocarmine, welche auf der Einwirkung von rauchender Schwefelsäure auf Phenylglycocol beruht.

Zur Geschichte dieser Synthese möchte ich mir erlauben die Thatsache festzustellen, dass ich dieselbe Reaction mit rauchender Schwefelsäure schon am dritten Tage ausgeführt habe, nachdem ich durch eine Privat-Mittheilung Karl Heumann's an die Badische Anilin- und Soda-fabrik von dessen Alkalischmelze Kenntniss bekommen hatte.

In Folge dessen war die Badische Anilin- und Soda-fabrik schon am 24. Juli 1890 in der Lage mein Verfahren notariell deponiren zu können, während nach B. Heymann's Angaben in diesen Berichten sein Verfahren erst im December 1890 zum Patent angemeldet worden ist.

Was mich aber hauptsächlich zu einem Eingehen auf diesen Gegenstand veranlasst, ist die eigenthümliche, meiner Ansicht nach irrite Auffassung B. Heymann's über den Verlauf der in Frage stehenden Reaction, welche am deutlichsten in folgendem Satze auf Seite 1477 zum Ausdruck kommt:

»Am zweckmässigsten verwendet man eine rauchende Schwefelsäure von hohem Anhydridgehalt, weil sich in diesem Falle der immer-

---

<sup>1)</sup> s. die Inaug.-Dissertat. von P. Wulz, München, 1891.

hin ziemlich complicirte Vorgang, der sich aus den Processen der Sulfurirung des Phenylglycocolls, der Wasserabspaltung unter Bildung des Indolringes und der Oxydation des gebildeten Indolderivates unter Verknüpfung zweier Moleküle zusammensetzt, mit ausnehmender Leichtigkeit vollzieht».

In Wirklichkeit verläuft die Bildung von Indigocarmine genau so, wie bei der von Karl Heumann entdeckten Synthese in zwei getrennten Phasen. In der ersten Phase der Reaction werden dem Phenylglycocol durch die rauchende Säure — gerade so wie nach Heumann durch das Alkali — die Elemente des Wassers entzogen, und es entsteht eine Leukoverbindung, deren Eigenschaften zeigen, dass sie der durch Alkali entstehenden Leukoverbindung völlig entspricht; gleichzeitig tritt Sulfurirung ein. In der zweiten Phase der Reaction wird dann diese Leukoverbindung durch den Sauerstoff der Luft in die Indigosulfosäure übergeführt; diese Oxydation erfolgt unter gewissen sogleich zu bezeichnenden Bedingungen sehr leicht, unter anderen hingegen nicht oder nur sehr unvollständig.

Die entstandene Leukoverbindung ist im Gegensatz zur Indigosulfosäure durch eine grosse Zersetzung in saurer Lösung charakterisiert. Lässt man ihre Lösung in rauchender Schwefelsäure einige Stunden bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so ist der farbstoffbildende Körper verschwunden; beim Erwärmen beginnt die Zersetzung sofort. Dagegen sind analoge Lösungen von Indigo viel beständiger; man stellt ja sogar den gewöhnlichen Indigocarmine durch Erwärmen von Indigo mit schwach rauchender Schwefelsäure bei 70—80° C. dar.

Auch verdünnte schwefelsaure Lösungen des Leukokörpers zersetzen sich schnell, während entsprechende Lösungen von Indigosulfosäure weit beständiger sind. Der durch die rauchende Schwefelsäure entstandene Leukokörper erweist sich also auch in dieser Beziehung als völlig analog dem in der Kalischmelze entstehenden Leukokörper, welcher ebenfalls in saurer Lösung sehr unbeständig ist.

Im ersten Stadium der Reaction erfolgt somit die Bildung eines Indigoleukokörpers. Die Oxydation desselben zu Indigocarmine vollzieht sich im zweiten Stadium der Reaction durch den gelösten Sauerstoff und den Sauerstoff der Luft, aber erst dann, wenn das in der Reactionsmischung noch vorhandene freie Schwefelsäureanhydrid entfernt wird, so dass eine concentrirt-schwefelsaure Lösung des Leukokörpers resultiert. Bei stärkerer Verdünnung mit Wasser hingegen verliert letzterer wieder seine Fähigkeit, sich an der Luft zu oxydiren und fällt der Zersetzung anheim.

Es muss auffallen, dass Herr B. Heymann diese einfachen und von vornherein durch die Beobachtungen K. Heumann's bei seiner

Alkalischmelze nahegelegten Verhältnisse nicht erkannt hat, sondern sich in complicirteren und sogar einander widersprechenden Betrachtungen über den Verlauf der Reaction ergeht. Dieselben nehmen insbesondere Bezug auf das beobachtete Auftreten von schwefliger Säure bei der Reaction, welches er auf eine oxydirende Wirkung der Schwefelsäure zurückführt.

Es ist richtig, dass bei der Reaction schweflige Säure auftritt, aber in Anbetracht des Umstandes, dass rauchende Schwefelsäure an sich schon meistens nach schwefliger Säure riecht und ferner, dass die Reaction durchaus keine ganz glatte genannt werden kann, da (nach Heymann's Angabe) im günstigsten Falle nur 38.8 pCt. (gleich 60 pCt. Disulfossaures Natrium vom Glycocol) in Indigo übergeführt, die übrigen 61.2 pCt. der Substanz aber anderweitig zersetzt werden, so ist das Auftreten von schwefliger Säure durchaus erklärlich, ohne dass man berechtigt wäre, hieraus einen Schluss auf eine bestimmte Oxydationswirkung zu ziehen.

Zur Erklärung der Thatsache, dass die Lösung von Phenylglycocol in rauchender Schwefelsäure nicht violett, wie eine Lösung von Indigo, sondern gelb gefärbt erscheint, stellt B. Heymann die Hypothese der Bildung eines Indoxylschwefelsäureäthers auf, verfällt dabei aber in Widerspruch mit der vorher von ihm behaupteten oxydirenden Wirkung der rauchenden Schwefelsäure, bei welcher schweflige Säure entweichen müsste. Er sagt auf Seite 1476 unten:

»Wenn man z. B. im Reagensrohr Phenylglycocol mit der 10—20fachen Menge rauchender Schwefelsäure von 20—25 pCt. Anhydridgehalt übergiesst, so geht es unter gelinder Erwärmung des Gemisches mit gelber Farbe in Lösung, indem zugleich schweflige Säure zu entweichen beginnt.«

Nun ist aber der Process der Bildung eines Indoxylschwefelsäureäthers nur in einer Anlagerung von  $\text{SO}_3$  unter einer Verschiebung eines Wasserstoffatoms denkbar und schliesst somit eine Entwicklung von schwefliger Säure aus; eine solche dürfte erst bei der erfolgenden Zersetzung des Schwefelsäureäthers nach dem Entfernen des freien Schwefelsäureanhydrids auftreten.

In der That ist die Entwicklung von schwefliger Säure auch beim Zusatz von concentrirter Schwefelsäure nicht grösser, als man sonst bei derartigen mit Nebenreactionen verbundenen Prozessen beobachten kann.

Die einfachste Erklärung, dass die Reactionsmasse ebenso wie bei der Kalischmelze deshalb nicht indigoähnlich gefärbt ist, weil sie eine Leukoverbindung enthält, übersieht der Verfasser vollständig. Auch die auffallende Eigenthümlichkeit der Reactionsmasse, in einem offenen Gefässе mit der Luft in Berührung stehend, sich mit einer

intensiv blauen Umsäumung der Ränder zu umziehen, scheint den Verfasser nicht auf den so nahe liegenden oxydirenden Einfluss der Luft aufmerksam gemacht zu haben.

Wäre, wie man nach B. Heymann's Ausführungen annehmen muss, Insigosulfosäure fertig in der Reactionsmasse enthalten, so müsste man gleich grosse Farbstoffmengen erhalten, gleichgültig ob man die Reactionsmasse direct in Eiswasser, oder erst in Schwefelsäure und dann in Eiswasser einträgt, denn in beiden Fällen müsste die Indigosulfosäure, weil sie in diesen Lösungsmitteln beständig ist, unverändert in Lösung übergeben.

Der quantitative Versuch lehrt nun aber, dass im ersteren Falle nur etwa ein Drittel bis ein Viertel derjenigen Farbstoffmenge gebildet worden ist, als im zweiten Falle, und dass in diesem die Farbstoffmenge noch weiter wächst, wenn man die concentrirt schwefelsaure Lösung zur Vollendung der Oxydation noch absichtlich mit Luft behandelt.

Dass man überhaupt auch ohne absichtliche Oxydation Farbstoff erhält, ist nur auf den Gehalt der Reagentien an gelöstem Sauerstoff, sowie auf die grosse Begier der Leukoverbindung, sich an der Luft zu oxydiren, zurückzuführen.

Mit diesen Ausführungen glaube ich nachgewiesen zu haben, dass der Vorgang bei der Indigosynthese mittelst rauchender Schwefelsäure nichts weiter ist, als ein Analogon der Karl Heumann'schen Synthese, und dass in der Hauptsache nur das eine Wasser entziehende Mittel durch ein anderes ersetzt erscheint. In beiden Fällen entstehen Leukoverbindungen, welche einander ähnlich sind, deren Constitution man aber nicht sicher kennt, weil sie überhaupt bis jetzt noch nicht in reinem Zustande isolirt werden konnten. Diese Leukoverbindungen enthalten noch nicht den zur Farbstoffbildung nothwendigen Sauerstoff, sondern werden erst theils durch den in den Reagentien physikalisch gelösten, theils durch den von aussen hinzutretenden Luftsauerstoff in Indigo-farbstoffe übergeführt.

Ludwigshafen a. Rhein, den 3. Juni 1891.

Laboratorium der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik.