

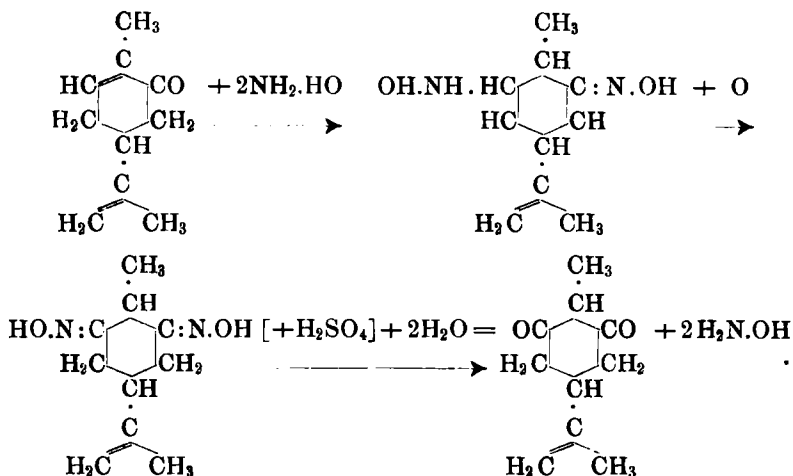
Analyse des bei 105° getrockneten Körpers:

0.2276 g Subst. gaben 0.1752 g H₂O und 0.5996 g CO₂.

C₁₀H₁₄O₂. Ber. C 72.29, H 8.43.

Gef. » 71.84, » 8.55.

Ich erkläre den Vorgang der Oxydation in folgender Weise:



Das neue Product würde ein Derivat des Merling'schen Dihydroresorcins sein und als solches saure Eigenschaften besitzen. Ich habe die von mir ausgeführten Versuche in Vorliegendem kurz skizzirt, um mir ein ungestörtes Weiterarbeiten auf diesem Gebiet zu sichern.

Es ist nicht ausgeschlossen, dass unter veränderten Bedingungen, andere Producte der Oxydation entstehen.

303. Rubin Blank: Eine neue, allgemeine Synthese von Indigofarbstoffen¹⁾.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 30. Juni.)

Die klassischen Indigosynthesen Adolf v. Baeyer's gehen bekanntlich sämmtlich vom Orthonitrobenzaldehyd oder demselben nahestehenden Verbindungen aus. Die Schliessung des Indoxylringes findet bei ihnen stets an der aliphatischen Seitenkette statt.

¹⁾ Der thatsächliche Inhalt dieser Mittheilung wurde im Jahre 1896 (August-September) in den wichtigsten Staaten zur Patentirung angemeldet; einige Patente sind inzwischen ertheilt worden. — Mit dem wissenschaftlichen Berichte zögerte ich so lange, weil ich die Absicht hatte, denselben in

Einen andern Weg betritt Paul Meyer im Jahre 1883, indem er als Ausgangsmaterial die leicht zugänglichen aromatischen Amine und Dichloressigsäure verwendet und die Indoxylringschliessung am aromatischen Kerne sich vollziehen lässt¹⁾.

Diese interessanten Arbeiten blieben zunächst ohne Folgen.

Als aber die mit grosser Energie betriebenen Bemühungen, die Baeyer'schen Synthesen in die Technik einzuführen, erfolglos blieben, betrat Carl Heumann im Jahre 1890 mit seiner Synthese des Indigos aus Anilin und Chloressigsäure entschieden und zielbewusst einen parallel laufenden Pfad²⁾. Der Erfolg ist noch in frischer Erinnerung. Die gesunkenen Hoffnungen auf einen Sieg des künstlichen Indigos über den natürlichen erhielten einen mächtigen Aufschwung, jedoch nur, um alsbald noch tiefer, als vorher zu sinken.

Die Synthese scheiterte an der Gewaltsamkeit des Verfahrens. Die Kalischmelze bei ca. 300° können sowohl das Ausgangsmaterial, wie das Reactionsproduct schwer vertragen³⁾.

Ein milderes Verfahren — niedrigere Schmelztemperatur — kommt bei der Heumann'schen Indigosynthese aus Phenylglycino-carbonsäure zur Anwendung. Dem entsprechend sind auch die Resultate günstigere. Bei dieser Synthese aber, bei der statt Anilin die schwieriger zugängliche Anthranilsäure verwendet wird, findet der Ringschluss wieder an der aliphatischen Seitenkette statt⁴⁾.

Lassen wir jedoch die wichtigsten Synthesen ringförmiger Verbindungen Revue passiren, so finden wir zahlreiche Fälle, in denen der Ringschluss auch am aromatischen Kerne mit spielender Leichtigkeit vor sich geht.

Die Gründe, weshalb ein Ringschluss in einem Falle grosse Schwierigkeiten macht, in einem anderen Falle aber beinahe spontan vor sich geht, sind meistens nicht leicht zu ersehen. — Offenbar spielen hier die »Imponderabilien« der chemischen Synthese eine ausschlaggebende Rolle — nicht zum geringsten wohl die räumlichen Verhältnisse.

vollständiger Form vorzubereiten. Meine Zeit ist jedoch durch die Aufgabe der Ueberführung der Synthese in die Technik vollständig in Anspruch genommen; deshalb muss ich mich doch zunächst zu der kurzen, vorläufigen Mittheilung entschliessen.

¹⁾ Diese Berichte 16, 926, 2261. D. R.-P. 25136, 27979. Vgl. Duisberg, diese Berichte 18, 190.

²⁾ Diese Berichte 23, 3045. D. R.-P. 54626.

³⁾ Heinrich Caro, diese Berichte 25c, 1071; Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenfabrication, Bd. II, S. 100; Hentschell, Journ. f. prakt. Chem. 57, 198.

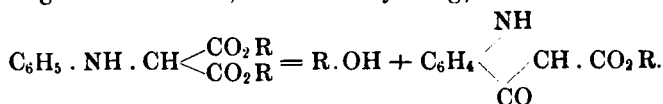
⁴⁾ Diese Berichte 23, 3434. D. R.-P. 56273, 85071.

Diese Erwägungen im Vereine mit einigen experimentellen Beobachtungen, über die bei anderer Gelegenheit berichtet werden soll, führten mich zu der Vermuthung, dass für die Herstellung des Indoxylringes die Anilidomalonsäure, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH(CO_2H)_2$, besonders geeignet sein könnte.

Diese Säure ist jedoch, ebenso wie die einfache Malonsäure, im freien Zustande zu unbeständig; die Salze dagegen sind schwer schmelzbar. Deshalb griff ich zunächst zu dem Ester der Anilidomalonsäure, der zugleich auch leichter zugänglich ist, als die freie Säure und die Salze.

Meine Vermuthung hat sich bestätigt.

Ohne jegliches Condensationsmittel, bei einfachem Erhitzen, schliesst der Anilidomalonsäureester, unter Abspaltung von Alkohol, den Indoxylring, nach dem Schema:



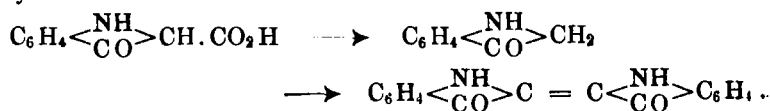
Schon gegen 200° beginnt diese Reaction, bessere Ausbeuten erzielt man jedoch bei höherer Temperatur.

Aehnlich dem Anilidomalonsäureester verhalten sich, wie zu erwarten war, die entsprechenden Derivate der substituirten Aniline, wie der aromatischen Amine überhaupt. Es liegt somit eine ganz allgemeine Synthese von Indoxylsäureestern vor, von denen bis jetzt nur der einfachste Repräsentant zugänglich war¹⁾.

Die Ausbeuten sind gut, in einzelnen Fällen der Theorie nahe kommend.

Nun lässt sich der Indoxylsäureester mit grosser Leichtigkeit in Indigo überführen. Die, durch Verseifung des Esters erhaltene, Indoxylsäure geht bei Einwirkung von Luft auf die alkalische Lösung, sowie durch andere Oxydationsmittel, glatt in Indigo über¹⁾.

Offenbar wird dabei aus der Indoxylsäure durch Abspaltung von Kohlensäure zunächst Indoxyl gebildet, welches dann zu Indigo oxydirt wird.



Ganz analog verhalten sich die anderen von mir dargestellten Indoxylsäureester: sie lassen sich alle leicht in Indigofarbstoffe überführen.

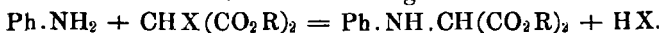
Die Synthese ermöglicht somit die Herstellung von Indigofarbstoffen verschiedenster Art.

¹⁾ A. Baeyer, diese Berichte 14, 1742.

Die Leichtigkeit, mit der die Indoxylsäuren in die entsprechenden Indigofarbstoffe übergeführt werden können, erlaubt die Küpe event. zu umgehen und die Farbstoffe direct auf der Faser aus den Indoxylsäuren zu entwickeln¹⁾.

Experimenteller Theil.

Die alphylierten Amidomalonsäureester entstehen in glatter Weise bei Einwirkung der aromatischen Amine auf Chlor- oder Brom-Malonsäureester nach der Gleichung:



Zur Neutralisation des Halogenwasserstoffs wird ein überschüssiges Molekül Amin zugesetzt.

Die Reaction geht schon bei gewöhnlicher Temperatur vor sich, durch Erhitzen wird sie beschleunigt.

Bei Verwendung flüssiger Amine kann man ohne Lösungsmittel arbeiten, die festen werden zuerst in Lösung gebracht.

Der Brommalonsäureester reagirt beträchtlich schneller, als der Chlorest. Aus diesem Grunde, sowie wegen anderer Vortheile bei Versuchen im Laboratorium, ist im Folgenden die Arbeitsweise mit dem Bromester beschrieben, welche sich jedoch nur in der Dauer der Einwirkung von der Arbeitsmethode mit dem Chlorest. unterscheidet.

Anilidomalonsäureester.

239 g Brommalonsäureäthylester (1 Mol.) werden mit 184 g Anilin (2 Mol.) vermischt. Die Mischung trübt sich sogleich und bald darauf beginnt eine Ausscheidung von Krystallen (bromwasserstoffsäures Anilin). Man lässt 1--2 Tage stehen, bis beinahe die ganze Flüssigkeit erstarrt ist. Dann giebt man Wasser und etwas Salzsäure hinzu und schüttelt tüchtig durch. Das Anilinsalz geht in Lösung, während Anilidomalonsäureester als Oel zu Boden fällt. Man giesst das Wasser ab, wäscht das Oel mit salzsäurehaltigem Wasser und stellt es an einen kühlen Ort, wo es nach einiger Zeit erstarrt. Die Krystalle werden mit Wasser gewaschen und abgepresst. Durch Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol erhält man den Ester alsbald rein in schwach braunen oder farblosen Krystallen, die bei 45° schmelzen und in allen gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich sind.

$\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{NO}_4$. Ber. N 5.57. Gef. N 5.53.

Para-Toluidomalonsäureäthylester.

Zu seiner Darstellung löst man 2 Mol. *p*-Toluidin in Alkohol auf, giebt zur Lösung 1 Mol. Brommalonsäureäthylester und verfährt im Uebrigen wie oben.

¹⁾ Vergl. D. R.-P. No. 85071. (Bad. Anilin und Soda-Fabrik.)

Der *p*-Toluidomalonsäureäthylester schmilzt bei 55° und ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

$C_{14}H_{19}NO_4$. Ber. N 5.28. Gef. N 5.19.

β-Naphtylamidomalonsäureäthylester.

Man löst 2 Mol. *β*-Naphtylamin in heissem Alkohol auf, giebt zur Lösung 1 Mol. Brommalonsäureester und erhitzt ca. 2 Stunden auf dem Wasserbade. Beim Erkalten scheidet sich der gewünschte Ester in Krystallnadeln aus. Man filtrirt, wäscht zuerst mit Alkohol, dann mit Wasser aus und krystallisirt aus Alkohol um. Schmp. 88°. Leicht löslich in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln.

$C_{17}H_{19}NO_4$. Ber. N 4.65. Gef. N 4.64.

Zur Darstellung von

Indoxylsäureäthylester

aus Anilidomalonsäureester wird letzterer in einen Rundkolben oder eine Retorte geschüttet und das Gefäß in ein Paraffinbad von der Temperatur 260—265° gebracht. Die Krystalle schmelzen, und bald steigen aus der geschmolzenen Masse in stürmischer Weise Blasen auf. Man erhitzt unter Rühren etwa 10 Minuten, bis die Blasenentwicklung schwach geworden ist, nimmt das Gefäß aus dem Bade, kühlt bis auf ca. 100° ab und kocht mit dem doppelten Volum absoluten Alkohols aus.

Nach dem Abkühlen lässt man noch ca. 1/2 Stunde stehen, wobei sich ein hochschmelzendes Nebenproduct in gelben Krystallen ausscheidet. Man filtrirt dann und scheidet aus dem Filtrat durch vorsichtigen Zusatz von Wasser den Indoxylsäureester aus. Durch wiederholtes Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol wird er gereinigt. Die Eigenschaften des so gewonnenen Indoxylsäureesters entsprechen in allen Stücken den von A. v. Baeyer beschriebenen, nur schmilzt mein Product 4—5° niedriger, nämlich bei 116—117°.

p-Tolylindoxylsäureäthylester.

p-Toluidomalonsäureester wird in ähnlicher Weise geschmolzen und weiter verarbeitet wie Anilidomalonsäureester. Hier scheint jedoch eine um etwa 10° niedrigere Temperatur günstiger zu sein.

p-Tolylindoxylsäureäthylester krystallisirt in farblosen Krystallen vom Schmp. 155—156°. Er ist in Wasser und Ligroin unlöslich, leicht dagegen in Alkohol und Benzol löslich. Er löst sich, ebenso wie der Indoxylsäureester, in Alkalien und wird aus der alkalischen Lösung durch Kohlensäure wieder ausgefällt.

$C_{12}H_{13}NO_3$. Ber. C 65.75, H 5.94, N 6.39.

Gef. » 65.75, » 6.76, » 7.06.

Beim Kochen mit Alkalien oder alkalischen Erden wird der Tolylindoxylsäureester verseift, unter Bildung von Salzen der *p*-Tolylindoxylsäure. Beim Durchleiten von Luft durch die Salzlösungen fällt

p-Tolylindigo

aus. Er sieht dem gewöhnlichen Indigo sehr ähnlich aus, nur ist er etwas leichter löslich, als dieser.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich *p*-Tolylindoxylsäureester mit schwach gelber Farbe auf, die beim Erhitzen unter Bildung von *p*-Tolylindigosulfosäure in ein grünliches Blau übergeht.

 β -Naphtylindoxylsäureäthylester.

Zu seiner Darstellung wird β -Naphtylamidomalonsäureester bei etwa 230° geschmolzen. Die Alkoholabspaltung geht ruhig vor sich und ist nach $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden beendet.

Nach einigem Abkühlen erstarrt die Schmelze zu einem grünlich gefärbten Krystallkuchen von beinahe reinem β -Naphtylindoxylsäureäthylester. Zur vollständigen Reinigung genügt einmaliges Umkrystallisiren aus Alkohol.

Schmp. 158°.

$C_{15}H_{13}NO_3$. Ber. C 70.59, H 5.1, N 5.49.

Gef. » 70.43, » 5.5, » 5.49.

Der β -Naphtylindoxylsäureester ist in seinen Eigenschaften den anderen Indoxylsäureestern ähnlich.

Durch Verseifung und nachherige Oxydation wird er in β -Naphtylindigo übergeführt.

Diesen Indigo hat schon im Jahre 1892 H. Wichelhaus aus β -Naphtylamin und Chloressigsäure dargestellt¹⁾.

Besonders merkwürdig ist das Verhalten der Lösungen des β -Naphtylindigos, die im auffallenden und im durchfallenden Lichte verschiedene Färbungen zeigen. So ist z. B. die alkoholische Lösung, sowie die Anilinlösung im auffallenden Lichte blau, im durchfallenden dagegen grün. Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure hat eine prächtige grünlich-blaue Farbe.

Vorstehende Arbeit wurde in dem Organisch-chemischen und dem Technologisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule zu Charlottenburg 1895—1896 ausgeführt.

Die technische Verwerthung der Synthese hat die Anilinfarbenfabrik Leopold Cassella & Co. in Frankfurt a. M. übernommen.

Charlottenburg 1898.

¹⁾ Diese Berichte 26, 2547; D. R.-P. 69 639.