

Zur Kenntnis des antiken Purpurs

—
VON DER
EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN
HOCHSCHULE IN ZÜRICH

ZUR ERLANGUNG
DER WÜRDE EINES DOKTORS DER
TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

GENEHMIGTE

PROMOTIONSARBEIT

VORGELEGT VON

CARL LOUIS ANGST
dipl. Ingenieur-Chemiker
aus Basel

Referent: Herr Prof. Dr. H. E. Fierz
Korreferent: Herr Prof. Dr. L. Blangey



ZÜRICH 1947

Dissertationsdruckerei AG. Gebr. Leemann & Co.
Stockerstr. 64

Leer - Vide - Empty

MEINEN ELTERN GEWIDMET

Leer - Vide - Empty

Meinem sehr verehrten Lehrer,

Herrn Prof. Dr. H. E. FIERZ-DAVID

möchte ich an dieser Stelle für sein wohlwollendes Interesse und die wertvollen Anregungen, mit welchen er die vorliegende Arbeit förderte, meinen herzlichen Dank aussprechen.

Leer - Vide - Empty

Inhaltsverzeichnis

	Seite
Einleitung	9
Theoretischer Teil	18
A. Synthesen von 6,6'-Dibromindigo über 2-Nitro-4-brombenzaldehyd	19
B. Synthesen von 6,6'-Dibromindigo über 4-Brom-anthraniolsäure	25
C. 6,6'-Dibromindigo über 6-Brom-isatin	31
D. 6,6'-Dibrom-7,7'-dimethylindigo	34
E. 6,6'-Dibromindigo über p-Brom-o-nitro-benzylbromid	35
F. Kondensation von p-Brom-o-nitro-toluol mit p-Nitrosodimethylanilin	38
G. 6,6'-Dibromindigo über 4-Brom-anthraniolsäure mit Abänderungen der Friedländerschen Synthese	42
Praktischer Teil	44
A. 6,6'-Dibromindigo über 6-Brom-isatin	44
B. 6,6'-Dibrom-7,7'-dimethylindigo	51
C. 6,6'-Dibromindigo über 2-Nitro-4-brom-benzaldehyd	56
Darstellung von 2-Nitro-4-brom-benzaldehyd über das 2-Nitro- 4-brom-benzylbromid	56
Von p-Brom-benzylbromid ausgehend	56
Von p-Brom-o-nitro-toluol ausgehend	60
Versuche zur Kondensation von p-Brom-o-nitro-toluol mit p-Ni- trosodimethylanilin	62
D. 6,6'-Dibromindigo über 4-Brom-anthraniolsäure	63
a) Nach Friedländer	63
b) Mit Abänderungen der Friedländerschen Synthese	65
Färberische Eigenschaften des antiken Purpurs	75
Zusammenfassung	77

Leer - Vide - Empty

Einleitung

Mythologie, Geschichtsforschung und archäologische Funde deuten gleichermaßen auf Phönizien als Ursprungsland der Purpurfärberei hin, deren Beginn von der Überlieferung auf das Jahr 1439 v. Chr. festgesetzt wird.

Eine antike Sage schildert die Entdeckung des Purpurfarbstoffes folgendermaßen:

Der Schäferhund des phönizischen Schutzgottes Melkarth, des „Herkules Tyrius“ der Römer, habe einmal in Gegenwart seines Herrn am Strand im Spiel eine Schnecke zerbissen und davon ein rotes Maul bekommen, worauf der Gott, auf die Eigenschaften der Farbe aufmerksam geworden, seiner Geliebten, der Nymph Tyros, ein Kleid damit gefärbt habe; so sei das erste Purpurgewand entstanden.

Es wäre verfehlt, auf Grund dieser Erzählung nach einer Schneckenart zu suchen, die einen von vornherein rotfärbenden Saft liefert. Das Wesentliche an der Legende besteht darin, daß sie zeigt, wie tief die Überzeugung von der Herkunft der Purpurfärberei aus Phönizien im Bewußtsein der alten Kulturwelt wurzelte.

Die Purpurschnecken gehören zur Klasse der Vorderkiemer und gliedern sich in zwei Sippen, die Purpurschnecken (Purpura) und die Leistenschnecken (Murex). Von der Art der Purpurschnecken ist die hauptsächlich an der Küste Afrikas vorkommende Purpura haemastoma die bekannteste. Außer geringen Mengen in Saïda (Sidon) hat man allerdings bis heute keine Gehäuse der Purpura haemastoma gefunden, was sich daraus erklärt, daß diese Schneckenart vornehmlich im Atlantischen Ozean auftritt. Die an den Standorten ehemaliger Purpurfärbereien aufgefundenen Muschelhaufen (z. B. wurde in der Nähe von Saïda durch den französischen Arzt Dr. Gaillardot im Jahre 1864 eine 120 m lange und

7—8 m hohe Bank aus Schalen von *Murex trunculus* entdeckt) stammen von Überresten zweier Arten der Leistenschnecken: der *Murex brandaris* und der *Murex trunculus*.

Der Purpursaft ist nichts anderes als der Schleim einer an der Wand der Atemhöhle liegenden Drüse. Solcher Schleim ist bei verschiedenen Schneckenarten vorhanden, doch nur bei den Purpurschnecken besitzt er die Fähigkeit des Färbens.

Die Farbqualität des Purpurs variiert mit der Schneckenart. Der photochemische Prozeß, der aus dem gelblichen, weißen oder gar farblosen Saft einen leuchtenden Farbstoff macht, zeigt eine reiche Skala von Übergängen, unter denen sogar ein grünes Stadium vorkommt. Die Endfarbe ist bei *Murex brandaris* blau-violett, bei *Murex trunculus* und bei der *Purpura haemastoma* rot bis rotviolett.

Die Purpurgewinnung und -färberei waren sehr kompliziert. Trotz der verhältnismäßig dürftigen Quellen kann man sich heute doch ein ziemlich genaues Bild des technischen Vorganges machen.

Plinius, ein wichtiger Gewährsmann der Quellenforschung, berichtet, daß die kleineren Schnecken (also *Murex trunculus* und *Purpura haemastoma*) mit ihren Gehäusen eingestampft worden seien, während die großen (*Murex brandaris*) geöffnet und ihres Saftes beraubt wurden. Allerdings läßt sich aus den Funden unbeschädigter Schalen bei Saida schließen, daß letzteres Verfahren auch für kleinere Schnecken angewandt wurde. Die Tiere wurden dann während drei Tagen in Salz gelegt, worauf man mit dem Einkochen der gebildeten braunen Brühe begann. In einem metallenen Kessel setzte man den Brei zehn Tage lang der Einwirkung heißer Dämpfe aus, die durch eine Leitung hineingetrieben wurden, bis er angeblich auf ein Sechszehtel (nach anderen Autoren auf ein Zehntel) seines ursprünglichen Volumens reduziert worden war. Der aus Eiweiß-Stoffen, Fleischfasern, Fett und dergl. bestehende Schaum wurde während des Einkochens jeweils abgeschöpft. Wenn das Produkt klar genug schien, tauchte man zur Probe entfettete Wolle ein und setzte sie dem Sonnenlicht aus. Je nach dem Ergebnis der Probefärbung wurde die Purpurflüssigkeit weiter eingeengt oder wieder verdünnt.

Es konnten nun auch durch Mischen der Farbstoffe verschiedener Schneckenarten mannigfaltige Nuancen hergestellt werden. So wurde beispielsweise das kräftige, aber nicht sehr echte Rot von *Purpura haemastoma* im allgemeinen zum Mischen mit *Murex-Purpur* benutzt. Die am höchsten bewerteten Farben waren Violett und Rot.

Der Violett-Purpur, dem man Namen wie *Purpura hyacintha* nach der Schwertlilie „*Hyacinthus*“, *Amethystina* nach dem Halbedelstein *Amethyst*, *Violacea* nach dem lateinischen „*Viola*“, Veilchen, u. a. gab, hieß im Handel kurz „*color principalis*“, die Hauptfarbe. Er wurde hergestellt, indem man die zu färbende Wolle — man färbte stets den Faden, nie das fertige Gewebe — in eine Mischung von schwarz-violettem *Murex brandaris-Purpur* und scharlachroter *Purpura haemastoma*-Brühe tauchte.

Der ebenfalls sehr gesuchte rote Purpur, griechisch *Blatta*, „Farbe des geronnenen Blutes“, oder kurz *Tyria* nach seinem Herstellungsort *Tyrus* genannt, wurde gewonnen, indem man die Wolle erst in die halbfertig gekochte Farbbrühe von *Murex brandaris* tauchte und dann mit *Purpura haemastoma* fertig färbte. Aus dem Vergleich mit koaguliertem Blut geht also deutlich hervor, daß dieser tyrische Purpur ein blaustichiges Rot gewesen sein muß.

Neben diesen beiden teuersten dunklen Purpursorten wurden aber durch Verdünnen mit Wasser, Urin und auch anderen Farbstoffextrakten hellere und bedeutend billigere Nuancen hergestellt, die allerdings neben der geringen Leuchtkraft noch die unangenehme Eigenschaft übeln Geruches aufwiesen. *Tyrus* wird auch des öfteren als die übelstduftende Stadt des Altertums bezeichnet. Doch die Feststellung, daß das aus die Geruchsorgane beleidigenden Betrieben gewonnene Geld „*non olet*“, galt schon vor den Zeiten *Vespasians*, und so scheint die Purpurindustrie äußerst einträgliche Gewinne abgeworfen zu haben. Da man eine ungeheure Masse von Schnecken zur Gewinnung geringster Mengen des Farbstoffes brauchte, und da nach Purpur eine gewaltige Nachfrage herrschte, konnten enorme Preise gefordert werden.

In einem uns erhaltenen Edikt des Kaisers *Diocletian* (301 n. Chr.) finden wir ein Verzeichnis der verschiedensten Purpursorten nebst ihren Preisen. Die Umrechnung in Franken ist selbst-

verständlich zwecklos, da uns der Kaufwert des diocletianischen Denars unbekannt ist. Dagegen kann man daraus erkennen, daß für doppelt gefärbte Purpurwolle (Wolle, die zunächst mit rotem Purpur vorgefärbt und dann mit dem echteren, violetten Purpur übersetzt war) etwa der 20-fache Betrag gegenüber der ungefärbten Wolle bezahlt wurde (heute rechnet man für gefärbte Wolle mit einem Aufschlag von höchstens 30 %).

Purpur bedeutete für die Menschen der klassischen und vorklassischen Epochen, ja noch des gesamten Mittelalters, die reinste Verkörperung der Macht und Herrschaft. Alle Großen der alten Kulturwelt begehrten die seltene Farbe.

Zunächst waren es die Könige der orientalischen Großreiche, die sich in Purpur kleideten und in großem Stil als Abnehmer von Purpurstoffen auftraten. Darius zog Alexander in weiß durchwebtem Purpurgewande entgegen, und dieser fand bei der Eroberung der persischen Hauptstadt Susa im Jahre 331 v. Chr. in der Schatzkammer große Mengen wertvoller hermionischer Purpurgewänder, die dort seit 190 Jahren lagen und trotzdem in ursprünglicher Frische strahlten. Wie so vieles andere Persische übernahm Alexander auf seinen Feldzügen auch den Purpurluxus, und sowohl er als auch seine Offiziere kleideten sich in Purpurmäntel.

Nach Ägypten scheint der Purpurluxus erst in griechisch-römischer Zeit gekommen zu sein, wo er aber dann bis zu solchen Exzentrizitäten wie dem Purpursegel des Admiralschiffes der Cleopatra, auf dem Marc Anton aus der Schlacht bei Actium floh, gesteigert wurde.

Die Juden kannten als Nachbarn der Phönizier den Purpur schon frühzeitig. Bei der theokratischen Weltanschauung des jüdischen Volkes, also der Vorstellung von Gott als oberstem Herrn und Herrscher, lag es nahe, den Purpur für die Vertreter Gottes auf Erden, die Priester, und für das Haus Gottes als sinnbildlichen Schmuck zu verwenden. Später trugen die jüdischen Könige den Purpur, und allmählich diente der einst heilige Farbstoff, wie anderwärts, auch für profane Zwecke.

Den Griechen der klassischen und nachklassischen Zeit galt der Purpur als edelste Farbe schlechthin, würdig, die vornehmsten

und die schönsten Menschen zu zieren. So trugen in Griechenland Staatsmänner, große Schauspieler und sogar Hetären Purpurgewänder.

Bei den Römern war der Purpur zunächst Amtskleid der Könige wie im Osten. In der Republik dehnte sich die Sitte, Purpur zu tragen, allmählich auf die hohe Beamtenchaft aus, die durch purpurne Streifen an ihrer Tracht gewissermaßen ihre Teilhaberschaft an der einst durch den König repräsentierten Staatsmacht andeutete. Mit zunehmendem Luxus wurde der Purpur als äußerstes Kennzeichen des Reichtums von einem immer weiteren Kreis getragen. Als Caesar jedoch die Diktatur aufrichtete, kam die altorientalische Vorstellung von Purpur als Machtssymbol wieder zum Durchbruch. Caesar beschränkte das Recht zum Purpurtragen auf sich und die höchsten Beamten, die „vestes clavatae“ (Gewänder mit Purpurstreifen) tragen durften. Auch die nachfolgenden Kaiser sicherten sich dieses Vorrecht mit allen Mitteln, doch ihre Maßnahmen waren im wesentlichen vergebens, und selbst Nero, der für das Tragen oder auch nur den Verkauf des kaiserlichen Purpurs die Todesstrafe verbunden mit Vermögenskonfiskation einführte, hatte nur vorübergehenden Erfolg.

Im Mittelalter fand dann der Purpur in der christlichen Buchmalerei ein neues Aufgabenfeld. Die Bibel in ihrer Sonderstellung wurde des „heiligen Purpurs“ für würdig gehalten. So stellten Mönche Pergamentbücher her, deren Blätter mit Purpur grundiert, und teilweise mit Gold- und Silberschrift, teilweise mit Illustrationen versehen waren. Allmählich wurde aber auch hier der Purpur nicht mehr ausschließlich für religiöse Zwecke verwendet, indem man im 10. Jahrhundert damit begann, Staatsakte von besonderer Bedeutung auf purpurgefärbte Pergamente zu schreiben.

Mit dem Beginn der Völkerwanderung hatte sich der Schwerpunkt der Mittelmeerkultur nach Byzanz verlagert, wo der Purpur als Symbol der geheiligten Macht während vieler Jahrhunderte eine staatspolitische Rolle spielte. Die Aufrichtung des lateinischen Kaisertums durch die Kreuzfahrer im 12. Jahrhundert versetzte der dortigen Purpurerzeugung den ersten großen Stoß. Der vertriebenen Industrie jedoch bot sich im sizilianischen

Reich der Sarazenen eine neue Heimat, und der Purpur von Palermo erreichte bald ähnlichen Ruhm wie der byzantinische.

Nach der Wiederaufrichtung des byzantinischen Kaisertums durch die Dynastie der Paleologen im Jahre 1261 kam es in Byzanz zu einem letzten Aufschwung der Purpurfärberei. Aber angesichts der immer stärker werdenden Bedrohung des Reiches durch den Islam war eine wirkliche Blüte dieser Industrie nicht mehr möglich. Als im Jahre 1453 Sultan Muhammet II. als Sieger in Konstantinopel einzog und die Stadt von seinen türkischen Soldaten plündern ließ, ging die Purpurfärberei endgültig zugrunde.

Es wäre noch zu betonen, daß der heute übliche Ausdruck „Kardinalspurpur“ mit dem antiken Purpur nichts gemein hat. Papst Paul II. führte 1464 den sogenannten Purpur für Kardinalsgewänder ein, für die aber reine Kermesfärbung, also Scharlach, vorgeschrieben war. Der eigentliche Schöpfer dieser Kardinalsfarbe ist aber nicht Papst Paul II., sondern Papst Innocens IV. (1243—54), der den Kardinälen rote Hüte verlieh.

Als Abschluß dieser historischen Übersicht sei noch kurz erwähnt, daß vor rund einem halben Jahrhundert in Mexiko ein merkwürdiges Überbleibsel des Gebrauches der Purpurmuschel zum Färben entdeckt wurde. Noch heute kann man indianische Frauen von Tehuantepec Purpurgewänder tragen sehen, welche so gefärbt werden, daß der Baumwollfaden direkt mit lebenden Schnecken betupft wird, die durch Daraufblasen zum Absondern ihres Farbstoffes veranlaßt werden.

Während noch der deutsche Zoologe Prof. Ernst von Martens jeden Zusammenhang zwischen der Purpurindustrie der alten und der neuen Welt in Abrede stellte und diese letztere als selbständige Schöpfung der Indianer ansah, faßte sie die amerikanische Ethnologin Zelia Nuttall zu Beginn des 20. Jahrhunderts als Nachleben antik-europäischer Tradition auf, unbeschadet der Tatsache, daß der Verbindungs weg zwischen beiden räumlich und zeitlich ungeheuer entfernten Kultursphären noch nicht bekannt ist.

Chemische Arbeiten zur Aufklärung der in den Drüsen der Purpurschnecken vorhandenen Farbstoffe liegen in großer Zahl vor. Der französische Zoologe Henri *de Lacaze-Duthiers* stellte

einwandfrei fest, daß die Farbstoffbildung eine photochemische Reaktion ist. Erst unter dem Einfluß des Sonnenlichtes bildet sich also aus der gelblichen Drüsensubstanz der Purpurfarbstoff. *Bizio*¹⁾, *Negri*²⁾, *Letellier*³⁾ und *Schunck*⁴⁾ beschäftigten sich lange mit Konstitutionsaufklärungen. Die beiden erstgenannten Chemiker, die sich mit der *Murex trunculus* und der *Murex brandaris* befaßten, konnten keine einwandfreien Ergebnisse erzielen; die beiden letzteren hatten ihre Untersuchungen am untauglichen Objekt, an der für Färbezwecke im Altertum nie verwendeten *Purpura lapillus* vorgenommen. Aber alle kamen zu der Erkenntnis, daß der von den Schnecken erzeugte Farbstoff indigoiden Charakter habe.

Erst durch die Arbeiten von *Friedländer*⁵⁾ erhielten wir genaue Angaben über die Konstitution des Farbstoffes. Er verwendete die von der zoologischen Station zu Triest erhaltene *Murex brandaris*, also die violette Purpurschnecke, für seine Arbeiten. Er isolierte aus 12 000 Schnecken 1,4 g eines Farbstoffes, der als 6,6'-Dibromindigo identifiziert wurde. Bei der Verarbeitung der Schnecken wurde nach Zertrümmerung der Schale die Purpurdrüse herausgenommen und ihr Inhalt, auf Filtrierpapier gestrichen, der Sonne exponiert. Der entwickelte Farbstoff wurde hierauf nach dem Behandeln des Papiers mit verdünnter heißer Schwefelsäure von leichter löslichen Verunreinigungen befreit und mittels hochsiedender Lösungsmittel, wie Chinolin oder Benzoesäureester, extrahiert.

Nach den Veröffentlichungen von *Friedländer* schien das Gebiet abgeschlossen. Doch die Purpurfrage kann noch nicht als vollständig gelöst betrachtet werden, denn wir kennen wohl die Konstitution des violetten Purpurfarbstoffes, nicht aber die des roten. Auf Grund einiger Überlegungen (gleiche Färbeweise des roten und des blauen Purpurfarbstoffes; indigoider Charakter

¹⁾ B. 6, 142 (1873).

²⁾ B. 9, 84 (1876).

³⁾ C. r. 109, 82; 111, 307.

⁴⁾ B. 12, 1358 (1879); 13, 2087 (1880).

⁵⁾ A. 351, 390 (1907); B. 39, 1060 (1906); B. 42, 765 (1909); Z. Ang. 1909, 2321; Oesterr. Ch. Ztg. 1909, 86.

nach *Bizio* und *Negri*; Unechtheit des roten Purpurfarbstoffes nach *Plinius* usw.) kam man zu dem Schlusse, daß hier mit großer Wahrscheinlichkeit ein 2,3'-Bisindolindigo (Indigrubin) oder eines seiner Derivate vorliegen muß. Das Indigrubin färbt auf Wolle und Baumwolle ein blaustichiges, aber klares Rot, besitzt aber eine ziemlich geringe Licht- und Waschechtheit. Dieses Produkt stimmt also in allen Punkten mit den Angaben von *Plinius* in bezug auf die Eigenschaften des roten Farbstoffes überein.

Schon *Witt*⁶⁾ nahm an, daß der Purpur der Alten nichts anderes gewesen sei, als ein durch rote Farbstoffe nuanciertes Küpenblau, wobei der rote, unechte Farbstoff im Laufe der Jahre verblich. Die Beobachtungen, daß alle uns erhaltenen antiken Purpurstoffe nach Violett, bzw. nach Blau verschossen sind, bestätigen diese Annahmen.

Der Begriff Purpur hat im Laufe der Jahrhunderte eine umfassende Wandlung erfahren. Während man sich heute allgemein unter diesem Namen ein leuchtendes, starkes Rot vorstellt, bezeichneten die Alten damit nicht etwa eine bestimmte Nuance, sondern eine ganze Reihe von Farben, welche alle Schattierungen vom zartesten Blau bis zum tiefsten Violett umfaßte. Schon in der Bibel⁷⁾ trifft man an verschiedenen Stellen die Begriffe roter und blauer Purpur an. Die gleichen Bezeichnungen fanden wir bei zahlreichen Schriftstellern⁸⁾ des Altertums wieder. *Vitruvius*⁹⁾ unterscheidet eindeutig violette und rote Purpurfärber.

Verschiedene Ansichten herrschen über die bei einigen alten Schriftstellern wie *Homer*, *Herodot* u. a. vorkommenden Bezeichnungen, von welchen „purpurnes Meer“, „purpurner Tod“, „purpurne Nacht“ genannt seien. Während beispielsweise *Schaeffer*¹⁰⁾ diese Bilder als rein poetisch und deshalb für unsere Zwecke belanglos betrachtet, glaubt *Friedländer*¹¹⁾, daß bei Purpur-

⁶⁾ Technologie der Gespinstfasern 1888.

⁷⁾ Moses, II, Kap. 26, V. 1, 31, 36; Kap. 28, V. 5—8, 15, 33; Kap. 39, V. 1—4.

⁸⁾ *Plinius*, V, 19; IX, 36; XIV, 12—XXVI, 10. — *Ovid*, *Tristia*, IV, 12. — *Cicero*, *ad. fam.* 2, 16, 7. — *Virgil*, *Aen.* IX, 612.

⁹⁾ *Vitruvius*, 7, 13.

¹⁰⁾ Ch. Ztg. 65, 273.

¹¹⁾ Z. Ang. 1909, 2321.

gewändern sehr dunkle Töne oft vorherrschend waren, so daß diese Ausdrücke durchaus verständlich seien. Und wirklich liefert ja die *Murex brandaris* ein fast schwarzes Violett.

Der Farbton des violetten Purpurfarbstoffes dürfte heute wohl eindeutig definiert sein und mit dem des 6,6'-Dibromindigos nach *Friedländer* übereinstimmen.

Höchst erstaunlich ist es aber, wenn dieser Forscher als Abschluß seiner Untersuchungen die Nuance des antiken Purpurs als ein ziemlich trübes, rotstichiges Violett beschreibt, „das unseren verwöhnten Augen keinen sonderlichen Eindruck macht“. Da man sich größtenteils vor diesem überzeugenden Beweis, den diese Arbeit liefert hatte, beugte, übernahm man in der Folge dieselben Ansichten in bezug auf die enttäuschende Qualität des Farbstoffes.

Quellenangabe

Born, Purpur, Ciba-Rundschau, 1936, 4.

Dedekind, Ein Beitrag zur Purpkunde, 3 Bände, 1898, 1906, 1908.

Faymonville, Die Purpurfärberei der verschiedenen Kulturvölker des klassischen Altertums.

Friedländer, Über antiken Purpur, Z. Ang. 1909, 2321.

Schaeffer, Neuere Ansichten über den antiken Purpur, Ch. Ztg. 65, 273.

Schmidt, Die Purpurfärberei und der Purpurhandel im Altertum.

Witt, Technologie der Gespinstfasern, 1888.

(Weitere Purpurliteratur siehe *Born*, Ciba-Rundschau.)

Theoretischer Teil

Obgleich *Friedländer* feststellte, daß wir nun um eine Illusion ärmer seien, so können wir uns damit doch nicht zufrieden geben. Denn es ist doch wohl kaum möglich, daß ein durch seine Echtheit und — gemäß Überlieferung — Schönheit der Nuance isoliert dastehender Farbstoff, der während mehr als zwei Jahrtausenden eine überragende Rolle spielte, und der sich größter Wertschätzung erfreute, nichts mehr als ein trübes und reichlich schmutziges Rotviolett gewesen ist.

Da *Friedländer* weder die Art der Ausfärbung beschrieb noch die Mengen angab, die ihm zu diesem Zwecke zur Verfügung gestanden hatten, ist es schwer zu erklären, warum er zu diesem negativen Urteil gelangte. Da er von dem mittels Benzoësäure-ester extrahierten und aus Chinolin umkristallisierten Farbstoff richtige Analysenwerte erhalten hatte, darf wohl angenommen werden, daß er für seine Ausfärbung reinen Purpur verwendete. Hingegen ist es wohl möglich, daß ihm für die sorgfältige Durchführung einiger Färbeproben nicht genügende Mengen an Farbstoff zur Verfügung standen, so daß man wohl die Vermutung aussprechen darf, daß ihm diese Arbeit nicht nach Wunsch gelang.

Die Lösung dieses Problems erweckte nun unser Interesse, welches dieser Farbstoff, wie aus dem einleitenden kulturhistorischen Überblick wohl deutlich hervorgeht, sicher in vollem Ausmaß beanspruchen darf.

Zur Abklärung der färberischen Eigenschaften stellte sich zunächst die Aufgabe, die für die Herstellung größerer Mengen günstigste Synthese zu finden.

In der Literatur finden sich die verschiedensten Darstellungsarten, die aber teilweise nur ungenau oder unvollständig beschrieben sind, oder deren praktische Durchführung sogar unmöglich ist. Auch werden meistens weder Ausbeuten noch Mengen an gewonnenem Purpur angegeben, so daß man sich über die Rentabili-

tät dieser Synthesen und deren Eignung zur Herstellung größerer Quantitäten kein Bild machen kann. Aus den Ergebnissen und dem völligen Fehlen einer genauen färberischen Untersuchung kann höchstens geschlossen werden, daß das gewünschte Produkt jeweils nur in sehr geringer Menge erhalten wurde.

Es zeigte sich daher die Notwendigkeit, die in der Literatur schon beschriebenen Synthesen auf ihre Eignung zu prüfen und eventuell neue und bessere Darstellungsmöglichkeiten zu finden.

Im folgenden sei nun eine Übersicht und kurze Beschreibung der schon bestehenden Synthesen gegeben, bei welchen der Dibromindigo entweder über o-Nitro-p-brom-benzaldehyd oder über p-Brom-anthraniilsäure gewonnen wird.

A. Darstellung von 6,6'-Dibromindigo über 2-Nitro-4-brom-benzaldehyd

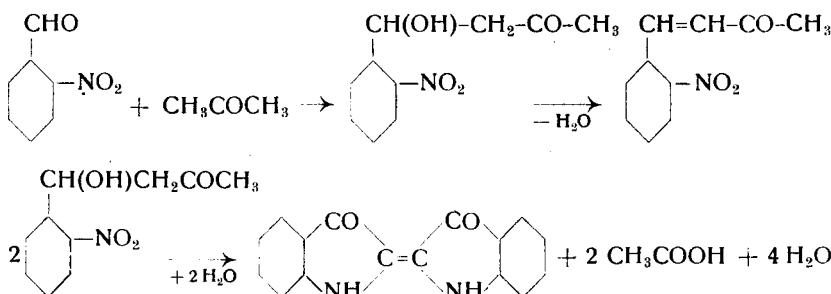
I. Umwandlung eines o-Nitro-benzaldehyds in den entsprechenden Indigo

Baeyer und *Drewsen*¹²⁾ beobachteten, daß sich beim Versetzen einer Lösung von o-Nitro-benzaldehyd in Aceton mit Wasser bis zur beginnenden Trübung und darauf mit verdünnter Natronlauge, Barytwasser oder Ammoniak diese Flüssigkeit erst gelb, dann grün färbt und nach kurzer Zeit eine reichliche Menge von Indigo abscheidet.

Eine genaue Untersuchung dieser Vorgänge zeigte, daß zuerst ein Additionsprodukt, das o-Nitro-phenylmilchsäure-methylketon, in quantitativer Ausbeute gebildet wird. Die beim nicht nitrierten Kondensationsprodukt sofort eintretende Wasserabspaltung wird in diesem Falle durch die Nitrogruppe offensichtlich verhindert. Der Beweis dieser größeren Beständigkeit ist dadurch erbracht, daß sich erst durch längeres Kochen mit Essigsäureanhydrid Wasser abspalten läßt, wodurch das Additionsprodukt in o-Nitrocinnamyl-methylketon übergeführt wird.

¹²⁾ Baeyers gesammelte Werke 1, 305; B. 15, 2856 (1882).

Durch Lösen des isolierten Additionsproduktes in Wasser und Zufügen von Lauge wird unter Abspaltung der Acetylgruppe in Form von Essigsäure der Indigo in ungefähr 80 %iger Ausbeute erhalten. Die Überführung in Indigo gelingt auch ohne Isolierung des Zwischenproduktes in einer einzigen Reaktion, wobei aber eine etwas schlechtere Ausbeute resultiert.



Baeyer und Wirth¹³⁾ stellten auf diesem Wege aus o-Nitro-m-chlor- und o-Nitro-m-brom-benzaldehyd die entsprechenden Di-halogenindigos dar, und ebenso untersuchten ungefähr gleichzeitig Eichengrün und Einhorn¹⁴⁾ diese und ähnliche Reaktionen. Friedländer¹⁵⁾ stellte aus p-Chlor-o-nitro-benzaldehyd den 6,6'-Dichlorindigo her, während Sachs, Kempf¹⁶⁾ und Sichel¹⁷⁾ außerdem noch das entsprechende Bromderivat, also den antiken Purpur, darstellten, ohne aber die Eigenschaften dieses Produktes genauer zu beschreiben. Ebenfalls beschritten Schwalbe und Jochheim¹⁸⁾ den von obigen Autoren vorgezeichneten Weg. Janson¹⁹⁾ führte auf analoge Weise 2,6-Nitro-chlor-benzaldehyd in den 4,4'-Dichlorindigo über, und die gleiche Synthese wurde später von Gindraux²⁰⁾ wiederholt und untersucht.

¹³⁾ Baeyers gesammelte Werke 1, 359; A. 284, 154 (1894).

¹⁴⁾ A. 262, 133 (1891).

¹⁵⁾ Frdl. 6, 571 (1902); D. R. P. 128 727.

¹⁶⁾ B. 36, 3299 (1903).

¹⁷⁾ B. 37, 1868 (1904).

¹⁸⁾ B. 41, 3796 (1908).

¹⁹⁾ Frdl. 5, 406 (1900); D. R. P. 112 400.

²⁰⁾ Helv. 12, 921 (1929).

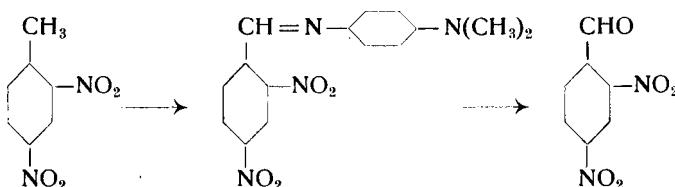
II. Darstellung von 2-Nitro-4-brom-benzaldehyd

Für die Darstellung dieses Aldehyds, aus welchem man in guter Ausbeute den gewünschten Indigo erhalten kann, bestehen die mannigfältigsten Möglichkeiten, von welchen vorerst die in der Literatur beschriebenen genannt seien. Wir können hier grosso modo zwei Arten von Synthesen unterscheiden, wovon eine über den 2,4-Dinitrobenzaldehyd, die andere über das p-Brom-o-nitrotoluol als Zwischenprodukte führt.

1. Über 2,4-Dinitro-benzaldehyd

a) Darstellung des 2,4-Dinitro-benzaldehyds

*Sachs und Kempf*²¹⁾ stellten aus 2,4-Dinitrotoluol durch Kondensation mit p-Nitroso-dimethylanilin das p-Dimethylamido-anil des 2,4-Dinitro-benzaldehyds her, aus welchem sie durch Aufspaltung mittels verdünnter Mineralsäuren den gewünschten Aldehyd erhielten.



Die Kondensation des 2,4-Dinitrotoluols mit dem Nitrosokörper gelingt mit ca. 80 %iger Ausbeute. Über die Beweglichkeit der Wasserstoffatome in gewissen negativ substituierten Toluolen liegen schon viele Beobachtungen vor. Die Wasserstoffatome des o- und in noch viel größerem Maßstabe des p-Nitrotoluols können eine große Reihe von Kondensationen unter dem Einfluß von alkoholischem Alkali oder anderen Kondensationsmitteln eingehen. Die Literatur darüber ist von *Reissert*²²⁾ zusammengestellt worden.

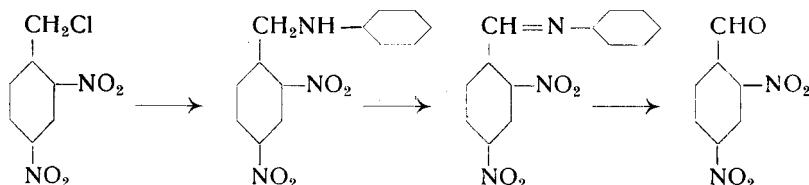
In neuerer Zeit wurden über die Reaktionsfähigkeit der Methylgruppe in Nitro- und Dinitrotoluolen von *Chardonnens* und *Heinrich*²³⁾ genaue Untersuchungen angestellt.

²¹⁾ B. 35, 1224 (1902).

²²⁾ B. 30, 1031 (1897).

²³⁾ Helv. 22, 1471 (1939); 23, 292 (1940).

Zum 2,4-Dinitro-benzaldehyd kann man auch gelangen, wenn man durch Nitrierung von p-Nitro-benzylchlorid das 2,4-Dinitrobenzylchlorid und daraus durch Kondensation mit Anilin das Dinitrobenzylanilin herstellt. Dieses wird mit Kaliumpermanganat zum Benzyliden-anilin oxydiert, woraus man schließlich durch Spaltung mit verdünnter Schwefelsäure den entsprechenden Dinitro-benzaldehyd erhält²⁴⁾.



Vom gleichen Ausgangsprodukt ausgehend wie oben, wählten Friedländer und Cohn²⁵⁾ eine weitere Möglichkeit, indem sie das o, p-Dinitrobenzylchlorid in das Acetat umwandelten, dieses durch Verseifen in den Alkohol überführten und daraus durch Oxydation den Aldehyd erhielten. Über den Verlauf dieser Reaktionen geben sie keine Angaben. Die Darstellung von o-Nitro-benzaldehyd auf diesem Wege war schon früher durch Patente geschützt worden²⁶⁾.

b) Überführung des 2,4-Dinitro-benzaldehyds in den 4-Brom-2-nitrobenzaldehyd

Auf die übliche Weise führen Sachs und Kempf¹⁶⁾²¹⁾ den Aldehyd in sein Oxim über, welches sie mit einer 40%igen Lösung von Ammonsulfid in der p-Stellung partiell reduzieren. Die Aminogruppe wird hierauf in verdünnter Bromwasserstoffsäure mit Natriumnitrit diazotiert und durch Zugeben von Kupferpaste nach Sandmeyer durch Brom ersetzt. Man kann für diese drei Operationen mit einer ca. 50%igen Ausbeute rechnen.

Sachs und Sichel¹⁷⁾ führten das 2-Nitro-4-amino-benzaldoxim mittels Ferrisulfat und konzentrierter Bromwasserstoffsäure direkt

²⁴⁾ Sachs, Kempf, B. 35, 1236 (1940). Cohn, Friedländer, M. 23, 543 (1902).

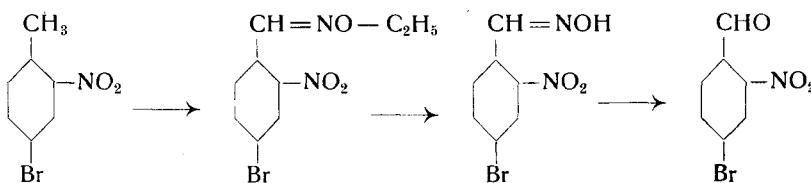
²⁵⁾ B. 35, 1266 (1902).

²⁶⁾ Frdl. 2, 98 (1889); D. R. P. 48 722; Frdl. 5, 126 (1899); D. R. P. 104 360.

in den 4-Brom-2-nitro-benzaldehyd über, erhalten aber auf diese Weise eine unbefriedigende Ausbeute.

2. Über 4-Brom-2-nitro-toluol

*Rottig*²⁷⁾ beschreibt eine einfache Synthese des antiken Purpurs. Als Ausgangsmaterial benützt man p-Toluidin, welches man nitriert²⁸⁾ und anschließend nach *Sandmeyer* in p-Brom-o-nitrotoluol überführt. Analog einer älteren Vorschrift für 2-Nitro-benzaldehyd²⁹⁾ wird durch Kondensation mit Äthynitrit und anschließendem Ansäuern das Oxim abgeschieden, aus welchem mittels konzentrierter Salzsäure der gewünschte Aldehyd erhalten wird.



Den Dibromindigo erhält *Rottig* in der üblichen Weise, wobei er erwähnt, daß der Farbstoff auf Viscoseseide eine besonders schöne Ausfärbung gibt. Diese Synthese hat den Vorteil, daß sie nur über wenige Zwischenstufen verläuft; hingegen ist die Ausbeute ungenügend.

Den kürzesten Weg, um zu dem gewünschten Brom-nitroaldehyd zu gelangen, erwähnt *Gluud*³⁰⁾, indem er p-Brom-o-nitrotoluol direkt mit Chromsäure in schwefelsaurer Lösung oxydiert. Die Ausbeute an Aldehyd ist allerdings so gering, daß diese Darstellungsweise von keinerlei praktischem Interesse ist. Das benötigte Bromnitrotoluol stellt *Gluud* durch Bromieren von o-Nitrotoluol mit Eisen als Katalysator her, wobei er angibt, daß in vorwiegender Menge das p-Bromprodukt entsteht. Die Isolierung

²⁷⁾ J. pr. 142 (2), 35 (1935).

²⁸⁾ *Nölting, Collin*, B. 17, 263 (1884). *Ullmann, Dootson*, B. 51, 19 (1918).

²⁹⁾ D. R. P. 107 095 (C. 1900, I, 886).

³⁰⁾ B. 48, 432 (1915).

der gewünschten Verbindung gelingt ihm aber nicht in befriedigendem Maße.

III. Darstellung von 2-Nitro-4-chlor-benzaldehyd

Es seien hier noch kurz die in der Literatur erwähnten Möglichkeiten einer Synthese des p-Chlor-o-nitrobenzaldehyds angegeben, soweit diese nicht schon weiter vorn bei der Besprechung des Bromderivates aufgeführt sind. Man darf annehmen, daß die folgenden Darstellungswege sich auch auf das uns interessierende Bromderivat anwenden lassen, eventuell unter Abänderung gewisser Versuchsbedingungen.

*Friedländer*¹⁵⁾ verfährt zur Darstellung des p-Chlor-o-nitrobenzaldehyds in der Weise, daß er entweder p-Chlortoluol durch Chlorieren in der Seitenkette oder Benzylchlorid durch Chlorieren im Kern in p-Chlor-benzylchlorid überführt³¹⁾, dieses in üblicher Weise nitriert und das Nitrochlorbenzyl-chlorid nach bekannten Methoden in p-Chlor-nitro-benzaldehyd umwandelt²⁶⁾. (Zu dieser Nitrierung erklären allerdings *Schwalbe* und *Jochheim*¹⁸⁾, daß sie weder mit Mischsäure noch mit Salpetersäure allein die gewünschte o-Nitro-Verbindung erhalten hätten. Die Aufarbeitung zum Aldehyd führte vielmehr zum m-Nitro-p-chlor-benzaldehyd.)

Als weitere Möglichkeit erwähnt *Friedländer*¹⁵⁾ die Überführung von p-Chlor-o-nitro-toluol, erhältlich durch Nitrieren von p-Chlortoluol³²⁾ oder aus o-Nitro-p-toluidin³³⁾, in p-Chlor-o-nitro-benzylchlorid und dessen weitere Umwandlung wie oben in den entsprechenden Aldehyd.

Und endlich gibt er das Verfahren an, p-Chlor-o-nitro-toluol durch Oxydation mit Braunstein und Schwefelsäure von 30—45° Bé bei Temperaturen von über 100° C unter Anwendung von Druck direkt in den p-Chlor-o-nitro-benzaldehyd überzuführen.

³¹⁾ *Beilstein, Kuhlberg*, A. **146**, 320 (1868).

³²⁾ *Engelbrecht*, B. **7**, 797 (1874). *Goldschmidt, Hönig*, B. **19**, 2440 (1886). *Gindraux, Helv.* **12**, 632 (1929).

³³⁾ *Beilstein, Kuhlberg*, A. **158**, 336 (1871).

Über die Lichtempfindlichkeit von o-Nitro-benzaldehyden finden wir in der Literatur verschiedene Angaben. So werden wir darüber von *Sachs* und *Sichel*¹⁷⁾ orientiert, welche p-Brom-o-nitro-benzaldehyd, gelöst in Benzol und Toluol, während 2½ Wochen winterlicher, diffuser Beleuchtung ausgesetzt, wobei sie beobachten konnten, daß er sich zu p-Brom-o-nitroso-benzoesäure umgelagert hatte.

o-Nitro-benzaldehyd selbst wandelt sich in verschiedenen Lösungsmitteln wie Benzol, Alkohol u. a. durch Lichteinwirkung schon in wenigen Stunden quantitativ in Nitrosobenzoesäure um, was von *Ciamician* und *Sieber*³⁴⁾ festgestellt wurde.

Beim Arbeiten mit diesen Substanzen sind also diese Eigenschaften entsprechend in Rechnung zu stellen.

B. Darstellung von 6,6'-Dibromindigo über 4-Brom-antranilsäure

I. Umwandlung einer Anthranilsäure in den entsprechenden Indigo

Mauthner und *Suida*³⁵⁾ lassen Anthranilsäure und Chlor-essigsäure unter Beifügung von Soda mehrere Stunden aufeinander einwirken, wobei sie die Phenylglycin-o-carbonsäure unter Berücksichtigung der wiedergewonnenen Anthranilsäure in einer Ausbeute von 70—80 % erhalten.

Nach diesen Angaben führen auch *Friedländer*³⁶⁾, *Bruckner* und *Deutsch*³⁷⁾ die p-Brom-antranilsäure in ihr Glycinderivat über, ohne eventuelle Abänderungen der Versuchsbedingungen zu erwähnen. Aus der Glycincarbonsäure stellen sie hierauf durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und wasserfreiem Natriumacetat das acetylierte Bromindoxyl her, aus welchem sie durch Verseifen mit Natronlauge und mittels Durchleiten von Luft den 6,6'-Dibromindigo erhalten.

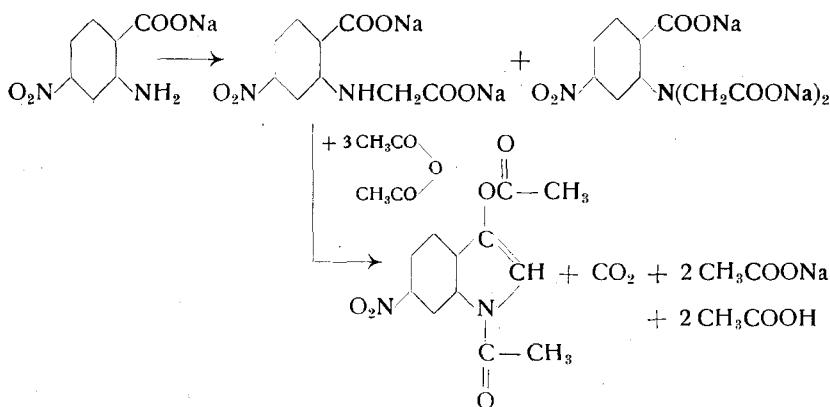
³⁴⁾ B. 34, 2040 (1901).

³⁵⁾ M. 9, 727 (1888).

³⁶⁾ B. 42, 765 (1909).

³⁷⁾ A. 388, 23 (1912).

Schwarz³⁸⁾ findet bei der Untersuchung der Kondensation von 4-Nitro-antranilsäure mit Monochloressigsäure, daß zur vollständigen Umsetzung der ersteren ein beträchtlicher Überschuß an Chloressigsäure nötig ist, wobei dann allerdings in kleinen Mengen auch die 5-Nitrophenylimino-diessigsäure-2-carbonsäure gebildet wird.



II. Darstellung der 4-Brom-antranilsäure

1. Über 4-Brom-2-nitro-toluol

Friedländer, Bruckner und Deutscher³⁷⁾ stellen nach Nöltning und Collin³⁸⁾ durch Nitrieren von p-Toluidin das p-Amino-o-nitrotoluol dar und daraus nach Sandmeyer das Bromnitrotoluol. Wroblewsky³⁹⁾ und Hollemann⁴⁰⁾ gewinnen das p-Brom-o-nitrotoluol durch Nitrieren von p-Brom-toluol, während der bereits erwähnte Gluud³⁰⁾ und später auch Frejka und Vymetal⁴¹⁾ daselbe Produkt mit allerdings nur 15 %iger Ausbeute durch Bromieren von o-Nitro-toluol erhalten. Die beiden letzteren folgen dann dem von Friedländer³⁷⁾ vorgezeichneten Weg, indem sie das durch Reduktion gewonnene p-Brom-o-toluidin acetylieren, das

³⁸⁾ M. 26, 1253 (1905).

³⁹⁾ A. 168, 176 (1873).

⁴⁰⁾ R. 34, 286 (1915).

⁴¹⁾ Collect. Trav. chim. Tchécosl. 7, 436 (1935).

entstandene Produkt oxydieren und schließlich durch Verseifen die 4-Brom-2-amino-benzoësäure erhalten.

Direkt zur p-Brom-o-nitro-benzoësäure durch Oxydation des entsprechenden Toluols mit Kaliumpermanganat versucht *Gluud*³⁰⁾ zu gelangen, wobei aber der größte Teil des Toluols unangegriffen bleibt. Ebenfalls untersuchten *Frejka* und *Vymetal*⁴¹⁾ die Oxydationsmöglichkeiten dieses Produktes, wobei sie beobachteten, daß diese Operation in schwefelsaurer oder auch acetonischer Lösung bei den verschiedensten Temperaturen kaum gelingt, während sie in alkalischem Milieu auch nur Ausbeuten von höchstens 5 % liefert. Die Oxydation mit Chromsäure und Bichromat verläuft überhaupt völlig erfolglos, hingegen erhält man mit Salpetersäure unter Druck eine Ausbeute von 48 %.

2. Über 4-Amino-2-nitro-benzoësäure

*Friedländer, Bruckner, Deutsch*³⁷⁾ und *Ettinger*⁴²⁾ stellen die 4-Brom-anthraniësäure aus 4-Amino-2-nitro-benzoësäure her, wobei sie das in Gegenwart überschüssiger Schwefelsäure diazotierte Produkt filtrieren, neutralisieren und in eine warme Lösung von Kupferbromür in Bromkalium einlaufen lassen. Die mit ca. 50 %iger Ausbeute erhaltene Säure wird in der üblichen Weise reduziert.

Die 2-Nitro-4-amino-benzoësäure erhält man entweder durch partielle Reduktion der 2,4-Dinitro-benzoësäure mittels Schwefel-natrium in Abwesenheit von Alkalien nach dem Patent der Farbwerke vorm. Meister, Lucius und Brüning⁴³⁾ oder nach *Curtius* und *Bollenbach*⁴⁴⁾ durch Behandeln der Dinitrobenzoësäure in absoluter alkoholischer Lösung mit Hydrazinhydrat. Diese letztere Methode ist allerdings fragwürdig, da für die gewonnene p-Amino-o-nitro-benzoësäure ein um 16—20° (andere Schmelzpunktsangaben differieren um ca. 4°) zu hoher Schmelzpunkt angegeben wird.

Einen völlig anderen Weg wählen *Bogert* und *Kropfe*⁴⁵⁾,

⁴²⁾ B. 45, 2079 (1912).

⁴³⁾ Frdl. 9, 172 (1908); D. R. P. 204 884.

⁴⁴⁾ J. pr. (2) 76, 288 (1907).

⁴⁵⁾ Am. Soc. 31, 847 (1909).

indem sie 2-Nitro-4-acettoluidin mit Kaliumpermanganat in Gegenwart von Magnesiumsulfat oxydieren und durch Verseifen mit Kalilauge die 4-Amino-2-nitro-benzoësäure erhalten.

3. Über p-Brom-o-nitranilin

*Claus und Scheulen*⁴⁶⁾ stellten als erste die p-Brom-o-nitrobenzoësäure her, indem sie p-Brom-acetanilid nitrierten und durch Verseifung des Reaktionsproduktes das p-Brom-o-nitranilin erhielten. Die folgende Diazotierung und Umsetzung mit Kupfercyanür soll gemäß ihren Angaben leicht gelingen. Ebenso geht die Verseifung des Nitrils sowohl mit Kalilauge als auch mit Schwefelsäure ohne Schwierigkeiten vor sich. Die anschließende Reduktion zu p-Brom-anthraniëlsäure führen sie mit Zinnchlorür in Eisessiglösung durch.

*Frejka und Vymetal*⁴¹⁾, welche diese Synthese wiederholen, führen die Bromierung des Acetanilids nach den Angaben von *Remmers*⁴⁷⁾ in Eisessiglösung durch, da die Methode von *Slosson*⁴⁸⁾, der mit Alkalihypobromit in wässriger Lösung bromiert, keine guten Resultate ergab. Das p-Brom-acetanilid nitrieren sie nach *Hübner*⁴⁹⁾, *Orton*⁵⁰⁾ und *Schöpf*⁵¹⁾, welche letztere Methode sich als am vorteilhaftesten erwies. Die nach *Claus und Scheulen*⁴⁶⁾ durchgeführte *Sandmeyersche* Reaktion gelingt nach dieser Angabe nur schwer, nämlich mit einer Ausbeute von 12—15 %, während die übrigen Operationen wieder wunschgemäß verlaufen.

Bei der Wiederholung dieser Synthese, die, da keine neuen Ergebnisse erhalten wurden, im praktischen Teil nicht aufgeführt ist, konnten wir auch feststellen, daß die Ersetzung der Amino-gruppe durch den Nitril-Rest nur mit sehr schlechter Ausbeute durchgeführt werden kann.

⁴⁶⁾ J. pr. (2) 43, 203 (1891).

⁴⁷⁾ B. 7, 346 (1874).

⁴⁸⁾ B. 28, 3266 (1895).

⁴⁹⁾ A. 209, 358 (1881).

⁵⁰⁾ B. 40, 370 (1907).

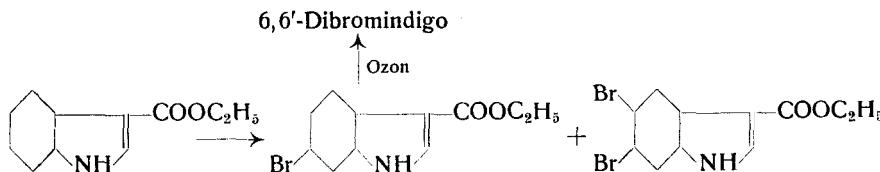
⁵¹⁾ B. 23, 3439 (1890).

Auf eine andere Weise erhält *Fuchs*⁵²⁾ das p-Brom-o-nitranilin in guter Ausbeute, indem er o-Nitranilin in Eisessiglösung monobromiert.

Vorgängig wurden die meisten üblichen Synthesen des antiken Purpurs erwähnt. Der Vollständigkeit halber seien noch wenige weitere Möglichkeiten aufgeführt, die aber aus Gründen der Unrentabilität in dieser Arbeit keine Beachtung fanden.

Nach einem Patent der badischen Anilin- und Soda-Fabrik⁵³⁾ gelingt es, 2,4-Dichlorbenzoësäure mittels Ammoniak unter Beifügung von Kupfer im Autoklaven beinahe quantitativ in die 4-Chlor-anthraniëlsäure überzuführen, indem nur das o-ständige Chloratom durch die Aminogruppe ersetzt wird. Die Anwendung dieser Umsetzung auf die entsprechende Dibrombenzoësäure wird sehr wahrscheinlich auch möglich sein, hingegen gelingt die Darstellung dieses Zwischenproduktes nicht befriedigend, so daß diese Synthese für unsere Zwecke ohne Interesse ist.

Majima und *Kotake*⁵⁴⁾ finden, von Indol ausgehend, eine interessante Darstellung des 6,6'-Dibromindigos. Aus Chlorameisen-säureester und in üblicher Weise aus Indol gewonnenem Indolyl-magnesiumjodid erhalten sie β -Indol-carbonsäureester, den sie durch Bromieren in den 6-Brom-indol-3-carbonsäureester überführen, wobei als Nebenprodukt in reichlicher Menge das 5,6-Dibrom-Derivat entsteht. Aus dem 6-Brom-Produkt läßt sich nach *Weissgerber*⁵⁵⁾ durch Oxydation mit Ozon sehr leicht, aber nur in mäßiger Ausbeute der gewünschte Dibromindigo synthetisieren.



⁵²⁾ M. 36, 139 (1915).

⁵³⁾ Frdl. 10, 171 (1912); D. R. P. 244 207.

⁵⁴⁾ B. 63, 2237 (1930).

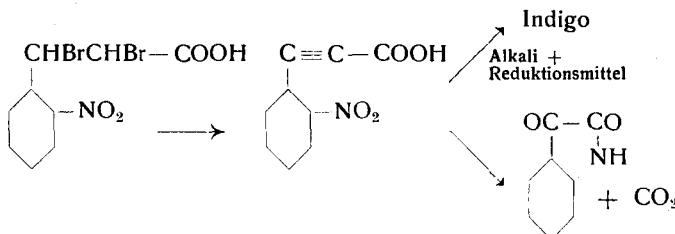
⁵⁵⁾ B. 46, 658 (1913).

⁵⁶⁾ B. 47, 2370 (1914).

dar, indem sie 6,6'-Dinitroindigo reduzieren, tetrazotieren und nach *Sandmeyer* in das gewünschte Produkt umwandeln. Ausbeuten werden leider keine angeführt.

Den 6,6'-Dinitroindigo gewinnen sie nach *Schwarz*³⁸⁾ aus p-Nitro-o-toluidin, welches nach Acetylierung mit Kaliumpermanganat oxydiert wird, worauf man nach Verseifung die 4-Nitro-2-amino-benzoësäure erhält, die auf dem üblichen Wege in den Dinitroindigo übergeführt wird. Das 4-Nitro-2-amino-toluol lässt sich entweder durch partielle Reduktion von 2,4-Dinitrotoluol mit Zinnchlorür und Salzsäure in alkoholischer Lösung nach *Anschütz* und *Heusler*⁵⁷⁾ oder durch Nitrieren von o-Toluidin oder von Acet-o-toluid in schwefelsaurer Lösung nach *Nöltning* und *Collin*²⁸⁾ herstellen.

Von vielen Darstellungsmöglichkeiten, die *Baeyer*⁵⁸⁾ in seiner umfangreichen Arbeit über Indigo und einige dessen Derivate beschrieb, sei nur diejenige erwähnt, wo er durch Dibromieren von o-Nitro-zimtsäure und anschließenden Entzug von 2 Mol Bromwasserstoff die o-Nitro-phenyl-propiolsäure erhält, welche er durch Alkali und ein Reduktionsmittel in den Indigo überführt. Durch Kochen mit Alkali allein gelingt die Darstellung von Isatin in guter Ausbeute.



Mit dieser letzten Synthese sei die Orientierung über Darstellungsarten von antikem Purpur abgeschlossen. Selbstverständlich ist dieses Gebiet damit noch nicht erschöpfend behandelt, da man beispielsweise auch noch bei der Herstellung der übrigen drei symmetrischen Dihalogenindigos für diese Arbeit wertvolle Hinweise finden könnte. Es würde aber den Rahmen dieser Disser-

⁵⁷⁾ B. 19, 2161 (1886).

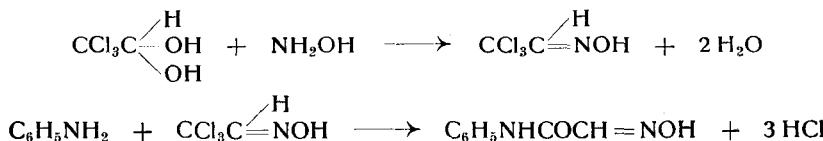
⁵⁸⁾ Baeyers gesammelte Werke I, 248.

tation sprengen und auch nicht gerade zu deren Übersichtlichkeit beitragen, wollte man noch auf die vielen bei anderen Indigoderivaten sich stellenden Probleme näher eintreten. Ebenso wurden die Indigo-Synthesen, bei welchen man mittels einer Alkalischmelze zum Ziele gelangt, nicht berücksichtigt, da wohl als sicher angenommen werden kann, daß eine Halogenverbindung diese energische Behandlung nicht erträgt.

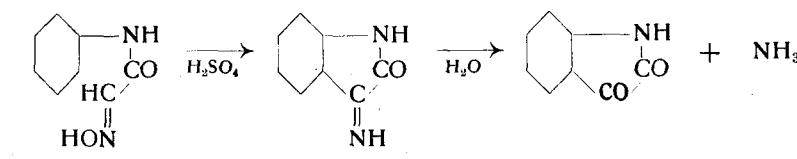
Im folgenden werden noch die im Laboratorium praktisch durchgeföhrten Arbeiten kurz erläutert.

C. Darstellung von 6,6'-Dibromindigo über das 6-Brom-isatin

Läßt man nach Sandmeyer⁵⁹⁾ Chloralhydrat auf Anilin in Gegenwart von Hydroxylamin, beziehungsweise dessen Sulfosäure, in verdünnter mineralsaurer Lösung einwirken, so vereinigt sich ein Molekül Chloralhydrat mit einem Molekül Hydroxylamin unter Wasseraustritt zu Chloraloxim, welches sich mit einem Molekül Anilin unter Austritt von Salzsäure verbindet, während die restierenden 2 Chlor gemäß folgenden Gleichungen durch Sauerstoff ersetzt werden:

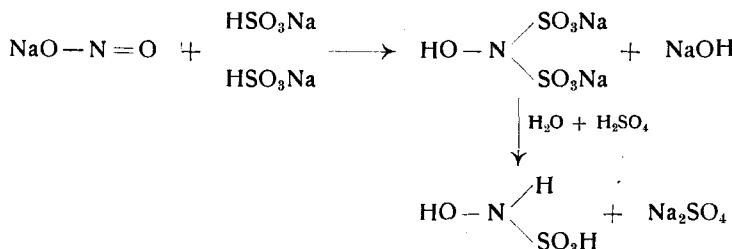


Das so erhaltene Isonitroso-acetanilid läßt sich durch Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure unter Ringschluß in ein Isatinderivat, in das β -Imin, überführen, das sich aber beim Verdünnen der dunkelroten schwefelsauren Lösung mit Wasser sofort in Isatin und Ammonsulfat spaltet.



⁵⁹⁾ *Helv.* 2, 234 (1919); *Frdl.* 13, 448 (1919); D. R. P. 313 725.

Das für diese Synthese benötigte Hydroxylamin stellt *Sandmeyer*⁵⁹⁾ so her, daß er die Lösungen von Natriumnitrit und Natriumbisulfit unter Zugabe von Schwefelsäure aufeinander einwirken läßt, wobei das anfänglich gebildete hydroxylamindisulfosäure Natrium nach einigem Stehen vollständig in Hydroxylaminmonosulfosäure und Natriumsulfat gespalten wird.



Die Menge der gebildeten Hydroxylaminmonosulfosäure wird durch Titration mit Natriumnitritlösung festgestellt:



Gleich dem Anilin lassen sich auch seine im Kern durch Halogene, Alkyl-, Alkoxyl- und Carboxylgruppen substituierten Derivate in analoge Isonitrosokörper überführen, die in der Mehrzahl, sofern sie noch eine zum Stickstoff unbesetzte ortho-Stelle besitzen, durch Erwärmen mit Schwefelsäure in die entsprechenden substituierten Isatine übergehen.

Diese Darstellung auf das m-Bromanilin zwecks Gewinnung von 6-Brom-isatin und dessen Überführung in den 6,6'-Dibrom-indigo zu übertragen, war also naheliegend. Allerdings ist ein Isomerengemisch von 4- und 6-Brom-isatin zu erwarten, da die beiden ortho-Stellen beim Ausgangsprodukt unbesetzt sind. Der Versuch dieser neuen Darstellungsart rechtfertigte sich aber dennoch, da man nicht wissen konnte, in welchem Verhältnis die beiden Isomeren entstehen würden. Optimistischerweise könnte man sogar dem 6-Brom-isatin den Vorzug geben, da für die Bildung des 4-Isomeren eine gewisse sterische Hinderung durch das Bromatom besteht. Daß dies dann leider, wie die praktische Ausführung zeigte, nicht der Fall war, konnte nicht vorausgesehen werden.

Eine Trennung der beiden Bromisatine finden wir schon bei Friedländer und Ettinger⁴²⁾), welche dieses Produkt aus m-Bromanilin über das Thioharnstoff-Derivat und Bromisatin-bromanilid darstellten. Leider ist aus den Angaben dieser Autoren nicht ersichtlich, zu welchem der beiden Isomeren die erwähnten Eigenschaften gehören. Im Beilstein⁶⁰⁾ wird dann diese unklare Beschreibung so interpretiert, daß das 6-Brom-isatin auf Grund seiner Schwererlöslichkeit in Alkohol isoliert werden kann. Bei der praktischen Durchführung der Trennung aber wurde im Gegensatz zu dieser Angabe festgestellt, daß durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol als schwerer lösliches Produkt das 4-Brom-isatin zuerst ausfällt.

Die direkte Umwandlung des Isatins in 6,6'-Dibromindigo durch Behandeln mit Phosphorpentachlorid zwecks Überführung in das Isatinchlorid und anschließende Reduktion mit Schwefelwasserstoff oder mit einer Auflösung von Jodwasserstoffsäure in Eisessig nach Baeyer⁶¹⁾ ist in diesem Fall der kürzeste Weg, um zum Purpur zu gelangen. Allerdings birgt diese Synthese den Nachteil in sich, daß je nach den Versuchsbedingungen beträchtliche Mengen an Indirubin erhalten werden. Zur Identifikation der gebildeten Isatinderivate ist aber diese Reaktion auf alle Fälle sehr wertvoll.

Eine weitere Möglichkeit besteht in der oxydativen Aufspaltung des 6-Brom-isatins zur 4-Brom-anthraniolsäure. Solche Oxydationen analoger Verbindungen wurden u. a. von Schmidt⁶²⁾, Mayer, Schulze⁶³⁾, Stark⁶⁴⁾, Schäfer und Rosenbach⁶⁵⁾ untersucht. Die anschließende Umwandlung der Brom-anthraniolsäure in den Dibromindigo ist bereits beschrieben worden.

Bei der praktischen Ausführung dieses Herstellungsweges zeigte es sich, daß die Brauchbarkeit dieser sonst schönen Synthese dadurch stark beeinträchtigt ist, daß das Isonitroso-acet-m-brom-

⁶⁰⁾ Beilstein, 21, E. I, 360.

⁶¹⁾ B. 11, 1296 (1878); 12, 1315 (1879).

⁶²⁾ Frdl. 14, 447 (1923); D. R. P. 375 616.

⁶³⁾ B. 58, 1465 (1925).

⁶⁴⁾ B. 64, 2003 (1931); Diss. 1930, Frankfurt am Main.

⁶⁵⁾ Arch. der Pharm. u. der deutsch. pharm. Ges. 267, 571.

anilid uns den Gefallen nicht tut, den Ringschluß hauptsächlich in der von uns gewünschten Richtung zu vollziehen. Wir haben aber die Möglichkeit, dies zu erzwingen, wenn wir die 2-Stellung im Isonitrosokörper durch einen Substituenten besetzen, da dann nur noch eine 6-Brom-isatin-Bildung möglich ist. Bei Einführung einer Methylgruppe erhalten wir dann allerdings nicht den antiken Purpur, sondern den noch unbekannten 6,6'-Dibrom-7,7'-dimethyl-indigo, dessen Nuance von der des Purpurs aber nicht sehr verschieden sein sollte.

D. 6,6'-Dibrom-7,7'-dimethyl-indigo

Zu dem für diese Synthese benötigten 2,6-Brom-nitro-toluol kann man auf zwei verschiedenen Wegen gelangen.

Durch die bereits früher erwähnte Bromierung von o-Nitrotoluol erhält man nach *Gluud*³⁰⁾ in vorwiegender Menge das 4-Brom-2-nitro-toluol, dem das 6-Isomere wahrscheinlich beige-mengt ist. Das 4-Brom-Derivat reichert man entweder zuerst durch Destillation an, oder man läßt es direkt durch mehrwöchiges Stehen auskristallisieren. Die Ausbeute bleibt aber auf alle Fälle unbefriedigend. Aber dennoch sollte die Differenz der Siedepunkte von 14°C bei 22 mm Hg eine Trennung durch fraktionierte Destillation ermöglichen, da nach den Angaben von *Gindraux*²⁰⁾ und eines Patentes der I. G. Farbenindustrie⁶⁶⁾ sogar eine Trennung der entsprechenden isomeren Chlorderivate, welche eine Siedepunktdifferenz von ca. 2°C aufweisen, durch fraktionierte Destillation teilweise gelang, indem aus den überdestillierten Fraktionen das angereicherte Produkt durch Auskristallisieren gewonnen werden konnte.

Eine andere Möglichkeit besteht darin, durch partielle Reduktion von 2,6-Dinitro-toluol mittels Schwefelwasserstoff in alkoholisch-ammoniakalischer Lösung nach *Cunnerth*⁶⁷⁾ und *Noelting*⁶⁸⁾, mittels Natriumhydrosulfid in Alkohol und Essig-

⁶⁶⁾ Frdl. 15, 272 (1926); D. R. P. 434 402.

⁶⁷⁾ A. 172, 223 (1875).

⁶⁸⁾ B. 37, 1018 (1904).

ester nach *Brand*⁶⁹⁾ oder mit Ammonsulfid in alkoholischer Lösung nach *Tatschalloff*⁷⁰⁾, *Brady* und *Taylor*⁷¹⁾ zum 2,6-Nitroamino-toluol zu gelangen, aus welchem man auf dem üblichen Wege nach *Noelting*⁶⁸⁾ oder nach *Gibson* und *Johnson*⁷²⁾ das gewünschte Bromnitrotoluol erhält.

Nach der Reduktion dieses Produktes nach *Noelting*⁶⁸⁾ und *Friedländer*³⁷⁾ mit Zinnchlorür und konzentrierter Salzsäure verlaufen die übrigen Reduktionen analog der weiter oben beschriebenen Synthese über das 6-Brom-isatin, so daß sich eine spezielle Erläuterung erübrigt.

E. Darstellung von 6,6'-Dibromindigo über p-Brom-o-nitro-benzylbromid

a) Von p-Brom-benzylbromid ausgehend

Es wurde versucht, durch Nitrieren von p-Brom-benzylbromid und Weiterverarbeitung des sich wahrscheinlich bildenden Gemisches von o- und m-Nitro-Produkt zum entsprechenden Aldehyd den gesuchten Dibromindigo auf diesem neuen Wege zu synthetisieren, ohne die beiden Isomeren zu trennen, da ja nur der Aldehyd mit der ortho-ständigen Nitrogruppe bei der Kondensation mit Aceton und Natronlauge zum Ringschluß befähigt ist.

*Friedländer*¹⁵⁾ hat diesen Weg für die entsprechenden Chlorverbindungen zwar auch schon erwähnt, ohne ihn aber praktisch untersucht zu haben, wie aus den Ergebnissen der durchgeföhrten Synthese deutlich hervorgeht.

Die Bromierung des p-Bromtoluols in der Seitenkette kann nach *Schramm*⁷³⁾ oder *Shoesmith* und *Slater*⁷⁴⁾ erfolgen.

Die Nitrierung des 4-Brom-benzylbromids scheint, da darüber keine Literaturangaben zu finden sind, noch nicht untersucht wor-

⁶⁹⁾ J. pr. (2) 74, 469 (1906).

⁷⁰⁾ J. pr. (2) 65, 239 (1902).

⁷¹⁾ Soc. 1920, 877.

⁷²⁾ Soc. 1929, 1245.

⁷³⁾ B. 17, 2922 (1884); 18, 350 (1885).

⁷⁴⁾ Soc. 1926, 219.

den zu sein. Durch theoretische Überlegungen dürfte es kaum gelingen, sich ein Bild über das Verhältnis, in welchem die beiden Isomeren gebildet werden, und von dem der Erfolg dieser Synthese abhängt, zu machen.

*Friedländer*¹⁵⁾ schreibt, daß bei der Nitrierung von p-Chlorbenzylchlorid in „üblicher Weise“ die o-Nitro-Verbindung gebildet werde, während *Schwalbe* und *Jochheim*¹⁶⁾ bei der Nitrierung dieses Produktes sowohl mit Mischsäure als auch mit Salpetersäure allein nur m-Nitro-Produkte erhalten.

An weiteren Nitrierungen von ähnlichen Produkten seien noch diejenigen von p-Brom-toluol und Benzylbromid aufgeführt. Bei ersterer erhalten *Wroblewsky*³⁹⁾ und *Hollemann*⁴⁰⁾ die beiden Isomeren nebeneinander, der letztere das o-Nitro-Produkt sogar in 60 %iger Ausbeute. Bei der Behandlung von Benzylbromid mit Mischsäure gewinnen *Mouren* und *Brown*⁷⁵⁾ 30 % reines p-Nitro-benzylbromid. *Flürschein* und *Holmes*⁷⁶⁾ finden, daß die Nitrierung mit rauchender Salpetersäure hauptsächlich in meta-Stellung substituierte Produkte ergibt. Als Grund nehmen sie die starke Hydrolyse der Benzylverbindung an, indem sie beobachteten, daß innerhalb einer Stunde bis 50 % des Materials hydrolysiert wird (unter 20°C).

Für uns handelt es sich also darum, die günstigsten Bedingungen zu finden, um zu einem Mononitroprodukt in möglichst großer Ausbeute zu gelangen, und wenn möglich die Nitrierung so zu leiten, daß das o-Nitro-Produkt in vorwiegender Menge entsteht.

Über die Verseifung von 2,6-Nitro-chlor-benzylbromid zum entsprechenden Alkohol orientieren uns *Gindraux*²⁰⁾ und *Jansson*⁷⁷⁾. Sehr gute Resultate erzielt man nach den Patenten von *Kalle & Co.*²⁶⁾ und von *Fischer*²⁶⁾, welche das o-Nitro-benzylchlorid mit Natriumacetat in alkoholischer Lösung in das entsprechende Acetat überführen und dieses mit wässriger Natriumcarbonatlösung zum Alkohol verseifen. Das Chlorid kann auch

⁷⁵⁾ Bl. (4) 29, 1006 (1921).

⁷⁶⁾ Soc. 1928, 1607.

⁷⁷⁾ Frdl. 5, 50, 406 (1899/1900); D. R. P. 107 501, 112 400.

direkt in wässrig-alkoholischer Lösung mit Natriumacetat und Soda verseift werden.

Zur Überführung in den Aldehyd verfährt *Gindraux*²⁰⁾ so, daß er den 2-Nitro-6-chlor-benzyl-alkohol in schwefelsaurer Lösung mit der theoretisch benötigten Menge Bichromat oxydiert. Nach *Kalle & Co.*²⁶⁾ und auch nach *Janson*⁷⁷⁾ gelangt man durch Oxydation mittels Salpetersäure ebenfalls zum Ziel.

Gegenstand einer Reihe von Patenten ist die Herstellung des Aldehyds aus der Benzyl-halogenid-Verbindung auf einem anderen Wege, wo nicht der Alkohol als Zwischenprodukt auftritt, sondern die Benzyl-anilin-Verbindung, welche zum Benzylidenderivat oxydiert wird, das durch Aufspaltung in saurer Lösung den Aldehyd ergibt. Ohne näher darauf einzugehen, werden die entsprechenden Literaturstellen angeführt⁷⁸⁾.

Die Überführung des Aldehyds in den entsprechenden Indigo geschieht nach den üblichen, bereits besprochenen Methoden.

b) Von p-Brom-o-nitro-toluol ausgehend

Um das zur Durchführung obiger Synthese benötigte p-Brom-o-nitro-benzylbromid auf eine andere Art zu erhalten, wurde die Bromierung des entsprechenden Toluols in der Seitenkette versucht. In der Literatur finden sich über diese Synthese keine Angaben, und nur *Friedländer*¹⁵⁾ erwähnt die Möglichkeit einer Darstellung von p-Chlor-o-nitro-benzylchlorid aus dem Chlor-nitrotoluol.

Bei der Durchführung dieser Reaktion konnte man sich auf die Erfahrungen von *Janson*⁷⁷⁾ stützen, welcher die Bromierung von 2-Chlor-6-nitro-toluol zum Benzylbromid bei einer Temperatur von 160—180°C durchführt und so über den entsprechenden Aldehyd 4,4'-Dichlorindigo darstellt. *Gindraux*²⁰⁾ führt dieselbe Bromierung unter Verwendung eines Lösungsmittels durch, wobei er sehr gute Ausbeuten an Bromierungsprodukt erhält. Die Chlorierung dieses Toluols gelingt hingegen nach den Angaben dieses Autors nur schlecht.

⁷⁸⁾ Frdl. 4, 128, 131, 132 (1897); D. R. P. 91 503, 92 084, 93 539; Frdl. 5, 120 (1900); D. R. P. 109 608. *Reich, Turkus, Bl. (4) 21, 107 (1917). Schwalbe, Jochheim, B. 41, 3796 (1908).*

Da man bei der praktischen Ausführung dieser Operation auf große Schwierigkeiten stieß, wurden die Versuche von *Janson*⁷⁷⁾ wiederholt, um die Halogenierungsbedingungen zu prüfen, und bei dieser Gelegenheit stellte man den 4,4'-Dichlorindigo auch noch her.

F. Kondensation von p-Brom-o-nitro-toluol mit p-Nitrosodimethylanilin

Im Verlaufe dieser Arbeiten erwies es sich als schwierig, den gewünschten Aldehyd in genügenden Mengen zu synthetisieren, und so dehnte man die diesbezüglichen Versuche noch auf die Kondensation von Halogen-nitrotoluolen mit p-Nitroso-dimethyl-anilin aus. Wie weiter vorn schon berichtet wurde, gelingt diese Reaktion beispielsweise mit 2,4-Dinitro-toluol in guter Ausbeute.

Solche und ähnliche Kondensationen mit p-Nitrosodimethyl-anilin, Benzaldehyd und p-Dimethylamino-benzaldehyd sind schon wiederholt genau untersucht worden, sodaß man sich über gewisse Gesetzmäßigkeiten ein gutes Bild machen kann. Bei verschiedenen Toluol-Derivaten erkennt man sofort die aktivierende Wirkung der Nitro-, aber auch der Chlor-, Brom- und Jodgruppen. Diese Wirkung hängt aber stark von der Stellung der einzelnen Substituenten ab. So wirkt beispielsweise eine Nitrogruppe in para-Stellung sehr stark aktivierend, eine in ortho- oder in meta-Stellung dagegen nur sehr schwach. Weniger stark als die Nitrogruppe wirken Chlor, Brom und Jod, jedoch in dieser Reihenfolge zunehmend.

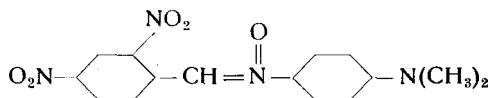
Als Beispiel sei 4-Nitro-toluol genannt, das sich mit p-Nitrosodimethylanilin — allerdings nur mit sehr geringer Ausbeute — kondensieren läßt, was mit 2,3-Dinitrotoluol nicht gelingt. Ebenso kann aus 2-Chlor-4-nitro-toluol ein entsprechendes Azomethin hergestellt werden, während die Kondensation von p-Nitrosodimethylanilin mit 2-Nitro-4-chlor-toluol bis jetzt nicht gelang⁷⁹⁾. Hingegen war diese letztere Reaktion noch nicht erschöpfend untersucht worden, so daß man immer noch hoffen

⁷⁹⁾ *Chardonnens, Heinrich, Helv.* 23, 292 (1940). *Sachs, Kempf*, B. 35, 1226 (1902); *Frdl.* 6, 1047 (1901); *D. R. P.* 121 745.

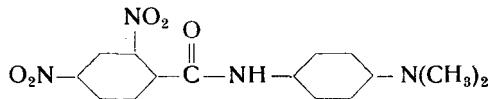
konnte, unter Abänderung gewisser Reaktionsbedingungen zu einem positiven Resultat zu gelangen.

Im Prinzip wird die Kondensation folgendermaßen vorgenommen, daß die beiden Komponenten in äthylalkoholischer Lösung mit einem Wasserabspaltungsmittel, beispielsweise Natriumhydroxyd oder wasserfreies Natriumcarbonat, längere Zeit erhitzt werden. Das entstandene Kondensationsprodukt ist in Alkohol schwer löslich und kann abgenutscht werden.

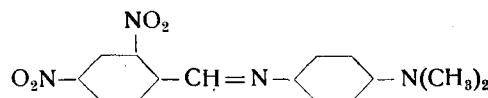
In neuerer Zeit trugen *Tanasescu* und *Nanu*⁸⁰⁾ durch ihre Versuche zur Abklärung dieser Kondensationsreaktionen bei. Sie stellten fest, daß es sich in den von *Sachs*⁷⁹⁾ und zahlreichen späteren Forschern erhaltenen Kondensationsprodukten nicht um Azomethine, sondern um Nitrone handelt. Sie erhalten beispielsweise bei der Kondensation von 2,4'-Dinitrotoluol mit p-Nitrosodimethylanilin in Pyridin bei Gegenwart von Jod nach *Secareanu*⁸¹⁾ das [2,4-Dinitro-phenyl]-N-[p-dimethylamino-phenyl]-nitron:



Bei der Synthese nach *Sachs*⁷⁹⁾ bildet sich zuerst das Nitron und daneben wahrscheinlich, durch längeres Erhitzen mit Natriumcarbonat, auch das Anilid:



und zwar durch Umlagerung aus dem Nitron unter dem Einfluß von Soda. Wir finden auch die Bemerkung, daß es nicht ausgeschlossen sei, daß unter der Einwirkung von Natriumcarbonat ein Teil des Nitronsauerstoffes unter Anilbildung entfernt wird:



⁸⁰⁾ B. 72, 1083 (1939).

⁸¹⁾ B. 64, 834, 837 (1931).

Nebst diesen verschiedenen Reaktionsprodukten können noch weitere Nebenprodukte auftreten.

Durch Autokondensation von p-Nitrosodimethylanilin kann man 4,4'-Bis-dimethylamino-azoxybenzol erhalten, was schon wiederholb beobachtet wurde⁸²⁾. Andererseits wird dieser Nitrosokörper durch Erhitzen mit Alkali in p-Nitrosophenol und Dimethylamin umgewandelt, während er beim Erhitzen mit Salzsäure in N,N-Dimethyl-p-phenylen-diamin, N,N-Dimethyl-2,5-dichlor-phenylen-diamin und 2,5-Dichlor-phenylen-diamin übergehen kann. Diese letzteren drei Produkte können bei der Verseifung der Kondensationsprodukte mit Salzsäure aus eventuell noch unverändertem p-Nitrosodimethyl-anilin entstehen. Und als letzte Quelle für Nebenprodukte seien noch die Nitrotoluole genannt, welche, vor allem bei der Verwendung von Alkali als Wasserabspaltungsmittel, zu Stilbenen oxydiert werden können. Chardonnens⁷⁹⁾ erhielt solche Nebenprodukte in relativ großer Menge, konnte sie auch isolieren und ihre Konstitution ermitteln.

Die bei diesen Kondensationsreaktionen mögliche Zahl an Nebenprodukten ist also ganz beträchtlich, und es scheint deshalb nicht einfach zu sein, die Reaktion durch geeignete Versuchsbedingungen in die gewünschte Richtung zu lenken.

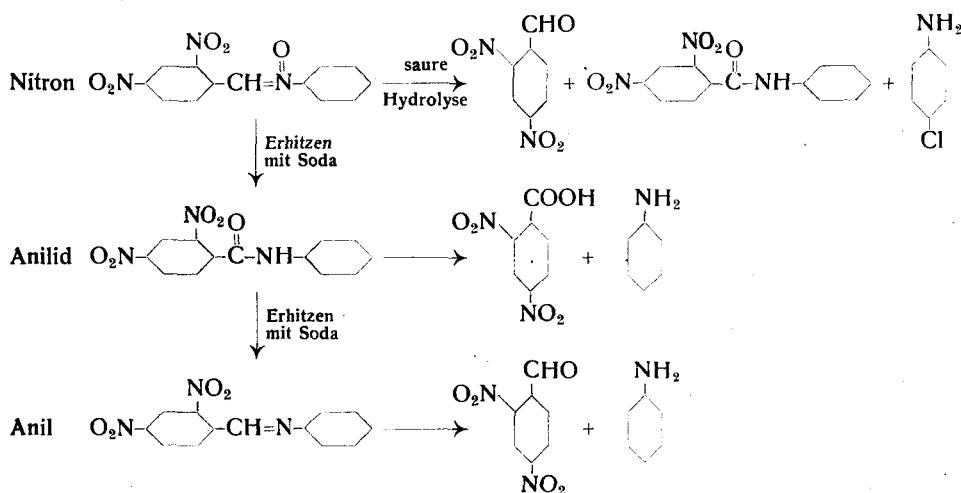
Obgleich wir, wie oben erwähnt, nach Tanasescu und Nanu eventuell mit der vorwiegenden Bildung von Nitronen rechnen müssen, so rechtfertigen sich diese Versuche dennoch, damit überhaupt die Kondensationsfähigkeit von p-Halogen-o-nitro-toluolen geprüft wird. Fällt das Resultat positiv aus, so ist es sicher möglich, durch geschickte Versuchsanordnung das Azomethin in vorherrschender Ausbeute zu gewinnen, welche Möglichkeit ja auch die beiden genannten Chemiker anerkennen.

Das bei der Kondensation erhaltene Reaktionsgemisch wird einer Verseifung mit verdünnter Säure unterworfen, wobei das Azomethin in den Aldehyd und das durch Umlagerung aus Nitron eventuell gebildete Anilid in die entsprechende Säure zerfällt. Bei der Hydrolyse von [2,4-Dinitro-phenyl]-N-phenyl-nitron mit Salz-

⁸²⁾ Sachs, Steinert, B. 37, 1745 (1904). Chardonnens, Heinrich, Helv. 22, 1471 (1939).

säure erhält man 2,4-Dinitro-benzaldehyd, p-Chloranilin und 2,4-Dinitro-benzanilid, was also beweist, daß die Nitrone bei saurer Hydrolyse die entsprechenden Aryl-aldehyde liefern, und daß auch unter diesen Bedingungen eine Umlagerung in Anilid erfolgt. Die Bildung von p-Chloranilin zeigt, daß die Nitrone sich analog den N-Oxyden verhalten, die unter Einwirkung von konzentrierter Salzsäure Sauerstoff abgeben und kernhalogenierte Derivate liefern. (Siehe Bildung von Nebenprodukten aus p-Nitrosodimethylanilin weiter oben.)

Zur besseren Veranschaulichung dieser Vorgänge sei ein einfaches Beispiel in Formelbildern dargestellt:



Abschließend muß noch erwähnt werden, daß *Tanasescu* und *Nanu* die Kondensation von p-Nitro-toluol mit p-Nitrosodimethylanilin nicht gelang, während *Chardonnens* und *Heinrich*⁸²⁾ ein Kondensationsprodukt — wenn auch in sehr schlechter Ausbeute — auf diesem Wege erhielten, das sie als das entsprechende Anil identifizierten.

G. Darstellung von 6,6'-Dibromindigo über die 4-Brom-antranilsäure

Wie aus dem praktischen Teil ersichtlich ist, führten die Ergebnisse der verschiedenen Synthese-Versuche schließlich zur klaren Erkenntnis, daß der ursprünglich von *Friedländer*³⁷⁾ vor-gezeichnete Weg die erfolgreichsten Möglichkeiten in sich birgt. Aus dessen unvollständigen Angaben ist zwar die Rentabilität dieser Darstellungsart nicht zu erkennen, aber andere, früher schon erwähnte Arbeiten haben einzelne Reaktionen näher beleuchtet, so daß man nach Ausarbeitung dieser Synthese auf einen Erfolg hoffen durfte.

Um nun die einzelnen Reaktionen kennen zu lernen, wurde die *Friedländersche* Synthese von aus p-Toluidin hergestelltem p-Brom-o-nitro-toluol ausgehend wiederholt.

Dabei drängte sich die Überlegung auf, ob die direkte Oxydation des Nitrobromtoluols nicht eine Verbesserung der Gesamtausbeute herbeiführen würde, weil damit eine Acetylierung und eine Verseifung umgangen werden können. Wie schon früher erwähnt, gelang es *Frejka* und *Vymetal*⁴¹⁾, dieses Produkt mittels Salpetersäure in kleinen Mengen im Bombenrohr mit 48 %iger Ausbeute zu oxydieren, während alle anderen Oxydationsmittel versagten.

In der Folge wurde ein Verfahren ausgearbeitet, bei welchem diese Operation durch längeres Erhitzen mit Salpetersäure bei gewöhnlichem Druck gelingt, wobei man dafür Sorge tragen muß, daß durch Abdestillieren des bei der Oxydation sich bildenden Wassers die Säurekonzentration konstant gehalten wird.

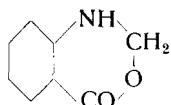
Im weiteren Verlauf dieser Synthese erwies es sich ferner, daß die in der Literatur nirgends erwähnten Ergebnisse der Kondensation von p-Brom-antranilsäure mit Chloressigsäure unbefriedigend sind.

Es wurde deshalb das in mehreren Patentschriften⁸³⁾ beschriebene Verfahren der Kondensation von Anthranilsäure mit Formaldehyd auf die 4-Brom-antranilsäure angewandt. Man gelangt dann allerdings auf einem Umweg zur entsprechenden

⁸³⁾ D. R. P. 155 628, 158 090, 158 346.

Brom-phenylglycin-o-carbonsäure und verlängert damit wieder diese Synthese, aber da die einzelnen Reaktionen sozusagen quantitativ verlaufen, lohnt sich diese Variation unbedingt.

Das aus Anthranilsäure und Formaldehyd in ätherischer oder auch in wässriger Lösung gebildete Kondensationsprodukt verhält sich in chemischer Beziehung, speziell gegenüber Blausäure oder deren Salzen und gegen Alkalisulfite, analog einer Schiff-schen Base, kann aber trotzdem nicht die Konstitution einer solchen besitzen, da es in Alkalien in der Kälte unlöslich ist. Es zeigte sich dann auch, daß dieses Produkt eine lactonartige Bindung besitzt, und daß man ihm die Formel



zuzuteilen hat.

Diese Formalide lösen sich beim Digerieren mit einer wässrigen Lösung von Cyankalium allmählich auf unter Bildung der Kaliumsalze von ω -Cyanmethyl-antranilsäure, die man durch Verseifen mit verdünnter Natronlauge in die Phenylglycin- ω -carbon-säure überführen kann.

Da die Anthranilsäure-formalide größtenteils eine gute Kri-
stallisierungsfähigkeit besitzen, und da sie durch Alkalien in der
Wärme mit großer Leichtigkeit wieder in ihre Komponente zerlegt
werden, bieten sie in manchen Fällen ein gutes Mittel zur Reini-
gung halogenierter Anthranilsäuren.

Ohne weiter darauf einzugehen, sei noch angedeutet, daß mit der Bildung des einfachen Formalids die Aufnahmefähigkeit der Anthranilsäure und ihrer Substitutionsprodukte für Formaldehyd noch nicht erschöpft ist. Mit der gleichen Leichtigkeit gewinnt man unter geeigneten Bedingungen Produkte, welche auf 1 Mol Anthranilsäure 2 Mol Formaldehyd enthalten.

Die Überführung der 4-Brom-2-phenyl-glycin-1-carbonsäure in den 6,6'-Dibromindigo über das 6-Brom-diacyl-indoxyl erfolgt nach den bereits besprochenen Methoden.

Praktischer Teil

A. Darstellung des 6,6'-Dibromindigos über das 6-Brom-isatin

Darstellung der Hydroxylaminmonosulfosäure

84 g Natriumnitrit löste man in 400 g Wasser und fügte dann, nach Zugabe von 400 g Eis, 627 g einer Natriumbisulfit-Lösung von 24,5 % SO₂-Gehalt unter gutem Rühren zu, wobei die Temperatur innerhalb 15 Minuten von —3° auf 20° anstieg. Nach 1½ Stunden ließ man in die leicht gelbliche Flüssigkeit eine gut gekühlte Mischung von 66 g Wasser und 66 g konzentrierter Schwefelsäure während 2 Stunden zutropfen, bis die Reaktion auf Kongo deutlich sauer war. Dann wurde das Produkt während 2 Tagen stehen gelassen, damit das anfänglich gebildete hydroxylamindisulfosaure Natrium sich vollständig in Hydroxylaminmonosulfosäure und Natriumsulfat aufspalten konnte. Zuletzt wurde von Verunreinigungen abfiltriert und durch Zusatz von Wasser das Gewicht auf 1800 g gestellt.

Man verdünnte 10 g der so erhaltenen Sulfosäure mit gleich viel Wasser und titrierte mit n-Natriumnitrit-Lösung, wobei unter Aufbrausen Stickoxydul entwich. Der Verbrauch an Nitritlösung betrug 6,1 ccm, was, berechnet auf die Gesamtmenge, 124 g Hydroxylaminmonosulfosäure entspricht. Ausbeute: 90 %.

Darstellung von Isonitrosoacet-m-brom-anilid

Das für diese Umsetzung benötigte m-Brom-anilin stellte man folgendermaßen her:

Völlig wasserfreies Nitrobenzol wurde in Gegenwart von durch Erhitzen in einem Salzsäuregasstrom getrocknetem Eisenchlorid bei 110—130° bromiert. Das durch Wasserdampfdestillation in 80 %iger Ausbeute gewonnene m-Brom-nitrobenzol reduzierte man hierauf nach *Béchamp*.

450 g der Hydroxylaminmonosulfosäurelösung wurden nun zur Überführung in schwefelsaures Hydroxylamin während 4 Stunden unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, worauf man 17,2 g ($1/10$ Mol) m-Bromanilin, 350 g Wasser und 16,5 g ($1/10$ Mol) Chloralhydrat hinzufügte und das Ganze noch eine weitere Stunde auf dem Siedepunkt hielt. Nach dem Abkühlen wurde der gelbliche Niederschlag des Isonitrosokörpers abfiltriert, mit Wasser gewaschen und bei 100° getrocknet. Der Schmelzpunkt des Rohproduktes lag bei $145-150^{\circ}$.

Das Isonitrosoacet-m-brom-anilid löst sich schwer in kaltem, leichter in heißem Wasser, ziemlich schwer in kaltem Benzol, leicht in Alkohol. Es ist leicht löslich in verdünnten Alkalien und kann durch Ansäubern unverändert zurückgewonnen werden. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist von dunkelroter Farbe.

Man versetzte das unreine Produkt, dessen Ausbeute quantitativ war, mit 1 n Natronlauge, filtrierte von einem geringen, braun gefärbten, unlöslichen Rückstand ab und fällte die Verbindung mit Salzsäure wieder aus. Nach dem Waschen und Trocknen ergab die Wägung 17,5 g, was einer Ausbeute von 72 % entspricht.

Das einmal aus Benzol und zweimal aus verdünntem Alkohol umkristallisierte reine Isonitrosoacet-m-brom-anilid schmolz unter rotbrauner Verfärbung bei $153-153,5^{\circ}$ (korrig.). Die Zersetzung des Produktes begann bei 155° .

20,22 mg Substanz ergaben 29,38 mg CO_2 und 5,31 mg H_2O

$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$	gef.	C 39,65 %	H 2,94 %
	ber.	C 39,53 %	H 2,90 %

18,78 mg Substanz ergaben 1,96 ccm N_2 (19° , 719 mm)

gef.	N 11,54 %
ber.	N 11,53 %

Darstellung von 4- und 6-Brom-isatin

12,15 g ($1/20$ Mol) Isonitrosoacet-m-brom-anilid wurden portionenweise in 60 g auf 95° erwärmte konzentrierte Schwefelsäure eingetragen, wobei darauf geachtet werden mußte, daß die nach jeder Zugabe auftretende Selbsterwärmung 100° nicht überschritt. Nachdem man alles zugegeben hatte und eine Lösung von dunkelroter Farbe entstanden war, wurde die Temperatur noch

für 15 Minuten auf 110° erhöht. Dann ließ man erkalten, verdünnte mit 250 ccm Wasser, filtrierte das sich als oranger Niederschlag abscheidende Isatin ab, wusch es mit Wasser und trocknete bei 100°. Ausbeute an Rohprodukt: 11,1 g (98,5%). Das Isomerengemisch schmolz unscharf bei 216—220°.

Eine Reinigung des rohen Isomerengemisches kann durch Lösen in verdünnter Lauge und Wiederausfällen mit Säure erzielt werden; hingegen zeigte es sich, daß sich diese Operation wegen der eintretenden Verluste nicht lohnt.

Um die besten Reaktionsbedingungen zu ermitteln, wurden die Temperaturen und die Mengen an konzentrierter Schwefelsäure variiert. Die günstigste Reaktionstemperatur wurde bei 100° gefunden, bei welcher das Rohprodukt in quantitativer Ausbeute mit einem Schmelzpunkt von 220—224° erhalten werden konnte. Bei tieferen Temperaturen wurde mit Ausbeuten von über 100% ein bräunlich verfärbtes Produkt von niedrigerem Schmelzpunkt erhalten, während bei höheren Reaktionstemperaturen der Schmelzpunkt sich nicht veränderte, aber die Ausbeuten schlechter wurden. Bei größeren Mengen an Schwefelsäure wurde die Ausbeute etwas geringer, und der Schmelzpunkt stieg.

Man beobachtete auch, daß die Ausbeute an 6-Brom-isatin bei höheren Temperaturen wahrscheinlich abnimmt, hingegen konnte eine Gesetzmäßigkeit nicht mit Sicherheit festgestellt werden.

Folgende Tabelle gibt über einige der ausgeführten Versuche Auskunft:

Temperatur während des Eintragens des Isonitrosokörpers	Während 15 Minuten erwärmen auf °C	Ausbeuten in %	Smp. des Rohproduktes
80—85	95	118	204—210
90—95	105	110	208—213
95—100	110	99	216—220
99—102	110	100	219—222
104—106	115	95	220—222
108—111	120	93,5	219—221
119—121	130	81	220—222

Trennung von 4- und 6-Brom-isatin

Mit Hilfe einer fraktionierten Sublimation gelang es, die Isomeren teilweise zu trennen.

In einem Sublimationsrohr mit Temperaturgefälle wurden im Hochvakuum 70 mg Isomerengemisch auf ca. 200° erhitzt, wobei man eine erste Zone von 38 mg oranger Nadeln und davon deutlich getrennt eine zweite Zone von 24 mg gelber, sternförmiger Kolonien erhielt. Allerdings waren die einzelnen Zonen noch mit kleinen Mengen der anderen Komponente durchsetzt, weshalb man die 38 mg oranger Kristalle nochmals derselben Fraktionierung unterwarf. Hierbei sublimierten beim Temperaturpunkt von 154° 28 mg reine orange und beim Temperaturpunkt von 109° 1,5 mg reine gelbe Kristalle. Nahe bei der orangen Zone befand sich noch eine weitere gleichfarbige, leicht mit gelben Kristallen durchsetzte Schicht, und ebenso setzte sich vor der gelben Zone noch eine zweite gelbe, mit orangen Kristallen durchsetzte Schicht ab. Die beiden Zwischenzonen wogen zusammen 2 mg.

Die orangen Kristalle wiesen einen scharfen Schmelzpunkt von $261-262^{\circ}$ auf, während die gelben Kristalle unscharf bei 220° schmolzen. Das orange Produkt, dessen Analyse einen um 0,6 % zu hohen Bromgehalt ergab, erwies sich in der Folge als ziemlich reines 4-Brom-isatin, während das gelbe Produkt, das genaue Analysenwerte zeigte, noch ein Gemisch der beiden Isomeren darstellte.

Auf Grund dieser Sublimation läßt sich schließen, daß das 4-Brom-isatin in größerer Menge entsteht als sein Isomeres.

Nach vielen Versuchen erwies sich die Trennung durch fraktionierte Kristallisation aus Methanol am vorteilhaftesten. Das schwerer lösliche 4-Brom-isatin konnte abgetrennt werden, aber in der Mutterlauge verblieb immer noch ein Gemisch der beiden Isomeren, aus welchem man schließlich auch das 6-Brom-isatin, wenn auch mit Verlusten, isolierte.

20 g des Isomerengemisches wurden in 950 ccm Methanol gelöst. Nach Abfiltrieren geringer Verunreinigungen engte man die Lösung auf 450 ccm ein, wobei beim Abkühlen 10,0 g glänzender, goldoranger Blättchen ausfielen, die einen Schmelzpunkt

von 257—260° aufwiesen. Bei längerem Stehenlassen fielen nochmals 2 Fraktionen von 1,4 und 0,6 g aus, mit einem Schmelzpunkt von 256—260°, resp. 254—260°. Diese total 12 g erwiesen sich in der Folge als noch durch 6-Isomeres verunreinigtes 4-Brom-isatin. Durch Wegwaschen des leichter löslichen 6-Brom-isatins und weiteres Umkristallisieren wurden schließlich 9,6 g analysenreines Produkt erhalten.

Beim Einengen der Mutterlauge auf 350 ccm fielen auch nach Impfen mit einem 4-Isomeren-Keim keine Kristalle mehr aus, so daß noch weiter auf 250 ccm eingeengt wurde, wobei nach dem Abkühlen 2,2 g eines Niederschlages mit Schmelzpunkt 223—225° filtriert werden konnten. Nach völligem Abdestillieren des Lösungsmittels erhielt man einen bräunlich-orangen Rückstand mit einem Schmelzpunkt von 217—221°. Aus diesen insgesamt ca. 8 g wiegenden Produkten konnten nach vielfältigem Auswaschen und Umkristallisieren — teilweise auch aus Äthanol — 3 g 6-Brom-isatin vom Schmelzpunkt 261° gewonnen werden, aus welchen durch weiteres Umkristallisieren 1,8 g analysenreines Produkt erhalten wurden.

Das schöne orange-rote 4-Brom-isatin kristallisiert aus verdünntem Alkohol sowohl in Blättchen als auch in Nadeln. Unter dem Mikroskop erwiesen sich die Blättchen als gut ausgebildete, viereckige und quadratische, teils orange, teils hellgelbe Prismen, deren Einheitlichkeit man mit Hilfe des Polarisationsmikroskopes bestätigt sah. Dasselbe konnte bei den orangefarbenen Nadeln festgestellt werden. Bei der Kristallisation in größeren Mengen scheint das Produkt vorwiegend in Blättchen auszufallen.

Der Schmelzpunkt der analysenreinen Verbindung betrug 262—263° (korr.). Bei dem von Friedländer und Ettinger⁴²⁾ isolierten 4-Brom-isatin, dessen Schmelzpunkt sie mit 258—259° angeben, scheint es sich also um ein durch etwas 6-Brom-isatin verunreinigtes Produkt gehandelt zu haben.

Das gelbe 6-Brom-isatin fiel in der Kälte aus verdünntem Alkohol in orangefarbenen Blättchen aus, während man beim Einengen in der Hitze feine, hellgelbe Nadeln erhielt. Die orange Farbe der Blättchen verwandelt sich beim Trocknen bei 100° ebenfalls in Gelb. Unter dem Mikroskop erwiesen sie sich als

außerordentlich schön ausgebildete rhombische Kristalle. Die chemische Identität der verschiedenen Kristallmodifikationen wurde festgestellt.

Der Schmelzpunkt des analysenreinen 6-Brom-isatins betrug 264—265° (korrig.).

4 - Brom - isatin:

19,93 mg Substanz ergaben 16,54 mg AgBr

$C_8H_4O_2NBr$ gef. Br 35,32%
 ber. Br 35,35%

19,52 mg Substanz ergaben 1,10 ccm N_2 (21°, 724 mm)

gef. N 6,23%
ber. N 6,20%

6 - Brom - isatin:

20,63 mg Substanz ergaben 17,11 mg AgBr

$C_8H_4O_2NBr$ gef. Br 35,30%
 ber. Br 35,35%

19,49 mg Substanz ergaben 1,11 ccm N_2 (20°, 719 mm)

gef. N 6,28%
ber. N 6,20%

Umwandlung von 4- und 6-Brom-isatin in ihr Chlorid und Reduktion zu den entsprechenden Dibrom-indigos

Zur Identifizierung der beiden Brom-isatine wurden diese direkt in ihr Chlorid und daraus mittels Schwefelwasserstoff in die entsprechenden Indigo-Derivate umgesetzt.

Man erhielt 500 mg 6-Brom-isatin in 30 ccm absolutem Benzol mit 500 mg Phosphorpentachlorid während 8 Stunden zum Sieden und leitete dann bei 50° während ca. 6 Stunden Schwefelwasserstoff ein. Nach dem Abkühlen wurde filtriert, gewaschen, umgeküpft und wieder ausgewaschen mit Alkohol und Äther.

Der gewonnene Farbstoff erwies sich identisch mit 6,6'-Dibromindigo, womit also im Isatin-Derivat die zur Carbonylgruppe para-ständige Lage des Broms eindeutig bestätigt wurde.

Analog wie oben führte man auch das 4-Brom-isatin in den 4,4'-Dibromindigo über.

Zur Unterscheidung der beiden Dibromindigos dienten ihre verschiedenen Löslichkeiten. 4,4'-Dibromindigo ist beispielsweise in kaltem Eisessig mit rein blauer Farbe relativ leicht löslich, während der 6,6'-Dibromindigo darin unlöslich ist. Ebenso löst sich der erstere leicht in kaltem Chinolin mit blauer Farbe, im Unterschied zum letzteren, der nur in geringen Mengen durch heißes Chinolin mit rotvioletter Farbe gelöst werden kann.

Aufspaltung der Bromisatine zu den entsprechenden Brom-anthranilsäuren

a) Oxydative Aufspaltung von 4-Brom-isatin

Diese Reaktion verlief weniger günstig, als nach den entsprechenden Literaturangaben für Isatin und einige seiner Derivate angenommen werden konnte. So wurde bei Anwendung der Bedingungen nach Schmidt⁶²⁾, der ausdrücklich eine Temperatur von unter 15° vorschreibt, die 6-Brom-anthranilsäure nur in geringer Menge erhalten, während ein beträchtlicher Teil des Ausgangsproduktes zurückgewonnen wurde. Bei Temperaturen von 50° bis Siedehitze erhielt man jedoch bessere Resultate.

Zu 4,52 g (1/50 Mol) 4-Brom-isatin, gelöst in 40 ccm Wasser und 9,5 g Natronlauge von 40° Bé, wurde bei 50° ein Überschuß von 10%igem Wasserstoffsuperoxyd zugetropft, wobei Temperaturanstieg und Farbaufhellung eintraten. Nachdem bei kleinen, dem Reaktionsgemisch entnommenen Proben durch Ansäuern kein Isatin mehr ausfiel, wurde mit 50%iger Essigsäure bis zur sauren Reaktion versetzt, wobei aber keine Brom-anthranilsäure abgeschieden wurde. Die Aufarbeitung geschah auf verschiedenen Wegen.

Eine Hälfte wurde ausgeäthert, während die andere auf 75° erwärmt und mit einer heißen Lösung von Kupferacetat versetzt wurde, worauf sofort die 6-Brom-anthranilsäure als grünes Kupfersalz ausfiel. Dieses wurde in heißem Wasser aufgeschlämmt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt. Nach Abfiltrieren des Sulfides dampfte man das Filtrat ein und erhielt durch Umkristallisieren aus Wasser die reine 6-Brom-2-amino-benzoësäure.

Es wurden total 1,85 g reines Produkt gewonnen, was einer Ausbeute von 43 % entspricht. Durch Arbeiten bei Siedehitze konnte die Ausbeute nur leicht verbessert werden. Der Schmelzpunkt betrug 140° (korr.).

21,73 mg Substanz ergaben 18,80 mg AgBr

$C_7H_6O_2NBr$	gef. Br 36,82%
	ber. Br 36,99%

20,00 mg Substanz ergaben 1,15 ccm N_2 (18°, 726 mm)

gef. N 6,44%
ber. N 6,48%

b) Oxydative Aufspaltung von 6-Brom-isatin

4,52 g ($1/50$ Mol) 6-Brom-isatin wurden wie oben behandelt.

Beim Ansäuern mit Essigsäure fiel die 4-Brom-anthransäure als voluminöser, weißer Niederschlag aus.

Nach dem Trocknen ergab die Wägung 4,1 g (Ausbeute 95 %). Schmelzpunkt nach zweimaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol: 226° (korr.).

Analyse der 4-Brom-anthransäure mit Weiterverarbeitung zum 6,6'-Dibromindigo siehe Seite 68 u. ff.

Die Ergebnisse zeigen deutlich, daß das 4-Brom-isatin der Aufspaltung einen bedeutend größeren Widerstand entgegensezтt als das 6-Brom-isatin.

B. Darstellung des 6,6'-Dibrom-7,7'-dimethyl-indigos

Bromierung von o-Nitro-toluol und Trennung der gebildeten Isomeren

137 g (1 Mol) o-Nitro-toluol wurden in Gegenwart von Eisen in üblicher Weise bromiert, wobei mit einer Ausbeute von 87 % 188 g eines Gemisches von 4- und 6-Brom-2-nitro-toluol erhalten wurden.

Das Produkt wurde nun während einiger Zeit bei 0° stehen gelassen, wobei aus dem Eutektikum 23,6 g einer Verbindung auskristallisierten, die nach zweimaligem Umkristallisieren aus

verdünntem Alkohol bei 45° schmolzen und sich nach Misch-Schmelzpunktsproben als 4-Brom-2-nitro-toluol erwiesen.

Man versuchte nun, das Eutektikum durch fraktionierte Destillation in einer 30 cm hohen, gut isolierten Kolonne mit De-phlegmator zu trennen, wobei dafür gesorgt wurde, daß pro Tropfen Destillationsgut mindestens 10 Tropfen wieder auf die Raschigringe zurückfielen. Bei sorgfältigster Destillation gelang es, bei einem Siedepunkt von 115—120° und 11 mm Druck aus den ersten 4 Fraktionen von je ca. 12 g insgesamt 21 g ausgefallenes 6-Brom-2-nitro-toluol abzufiltrieren. Die folgenden zwei Fraktionen ergaben keinen neuen Niederschlag. Nun stieg der Siedepunkt bei gleichem Druck auf 130—132°, und das 4-Brom-isomere fiel aus. Es wurde darauf verzichtet, aus den verbleibenden Eutektika noch mehr 6-Brom-2-nitro-toluol herauszuholen, da dies bei relativ kleinen Mengen und kurzer Kolonne eine langwierige und nicht sehr erfolgreiche Operation darstellt.

Die Gewinnung der Verbindung auf diesem Wege ist also sehr unvorteilhaft, und sie wurde deshalb nach folgender Methode hergestellt:

Partielle Reduktion von 2,6-Dinitrotoluol

Nachdem ein erster Versuch mit Ammonhydrosulfid eine schlechte Ausbeute ergeben hatte, wurden in einem weiteren Ansatz zu 45,5 g ($\frac{1}{4}$ Mol) 2,6-Dinitrotoluol, gelöst in 100 ccm heißem Alkohol, innerhalb einer halben Stunde 340 g einer 15 %igen Ammonsulfidlösung zugetropft, worauf man das Produkt noch während 20 Minuten zum Sieden erhitzte. Nach der üblichen Aufarbeitung und Reinigung erhielt man 33,4 g (Ausbeute 88 %) 2,6-Nitro-toluidin.

Überführung in 2,6-Nitro-brom-toluol

30,4 g ($\frac{1}{5}$ Mol) 2,6-Nitro-amino-toluol wurden in schwefelsaurer Lösung diazotiert und unter Rühren in eine heiße Kupferbromürlösung, hergestellt durch Einleiten von Schwefeldioxyd in eine Lösung von 40 g Kupfersulfat und 80 g Kaliumbromid in 160 ccm Wasser, langsam einlaufen gelassen. Man isolierte das Rohprodukt durch Wasserdampfdestillation und führte anschlies-

send eine Umkristallisation aus Alkohol durch, wobei 30,8 g (Ausbeute 71,5 %) reines Brom-nitro-toluol gewonnen wurden.

Reduktion von 2,6-Nitro-brom-toluol

21,6 g ($\frac{1}{10}$ Mol) 2,6-Brom-nitro-toluol wurden mit 70 g Zinnchlorür und 100 g konzentrierter Salzsäure reduziert. Das sich nach dem Erkalten abscheidende Zinndoppelsalz zersetzte man mit Lauge, destillierte mit Wasserdampf und unterwarf anschließend das mit 86 %iger Ausbeute erhaltene Rohprodukt einer Vakuumdestillation, wobei 14,9 g (Ausbeute 80 %) Bromtoluidin gewonnen wurden.

Bei der Durchführung dieser Reduktion nach *Béchamp* wurde das 2,6-Brom-toluidin in etwas geringerer Ausbeute erhalten.

Darstellung von Isonitrosoacet-3-brom-2-methyl-anilid

Man erhitzte 250 g Hydroxylaminmonosulfosäure, deren Darstellung bereits beschrieben wurde, zur Überführung in schwefelsaures Hydroxylamin während $3\frac{1}{2}$ Stunden unter Rückfluß zum Sieden, worauf 9,3 g ($\frac{1}{20}$ Mol) 2-Amino-6-brom-toluol, 8,3 g ($\frac{1}{20}$ Mol) Chloralhydrat und 200 ccm Wasser zugefügt wurden.

In verschiedenen Versuchen zeigte es sich nun, daß man beim Kochen dieses Produktes den gewünschten Isonitrosokörper mit nur ungefähr 40 %iger Ausbeute erhält, nebst einem nicht näher untersuchten, in Natronlauge unlöslichen, harzigen, braunen Nebenprodukt, das sich bei längerer Kochzeit noch anreicherte. Aus diesem Grunde wurde in einem weiteren Versuch bei einer Reaktionsdauer von 20 Stunden eine Temperatur von nur 60^0 gewählt, welche Bedingungen sich aber wieder als zu milde erwiesen, indem der größte Teil des Ausgangsproduktes zurückgewonnen wurde. Die besten Resultate erhielt man schließlich bei einer Reaktionstemperatur von $80-90^0$.

Das Ganze wurde während 8 Stunden auf $80-90^0$ erwärmt, und nach dem Abkühlen konnte man den gelblichen Niederschlag in reichlicher Menge abfiltrieren. Zur Reinigung wurde das Rohprodukt in verdünnter Natronlauge gelöst, filtriert und mit Salzsäure wieder ausgefällt. Nach dem Trocknen wog der weiße Isonitrosokörper 9,45 g, was einer Ausbeute von 73,5 % entspricht.

Das aus Benzol und verdünntem Alkohol umkristallisierte Produkt schmolz bei 139—140° (unkorr.).

20,39 mg Substanz ergaben 31,54 mg CO₂ und 6,47 mg H₂O

C ₉ H ₆ O ₂ N ₂ Br	gef. C 42,21%	H 3,55%
	ber. C 42,04%	H 3,53%

Ringschluß zum 6-Brom-7-methyl-isatin

In 65 g auf 80° erwärmte konzentrierte Schwefelsäure wurden in kleinen Portionen 12,85 g (1/20 Mol) Isonitrosoacet-m-brom-o-methyl-anilid so eingetragen, daß die nach jeder Zugabe eintretende Selbsterwärmung 85° nicht überschritt. Nachdem alles mit dunkelroter Farbe in Lösung gegangen war, wurde die Temperatur für 15 Minuten auf 90° erhöht, worauf man nach dem Erkalten rasch mit 200 ccm Wasser verdünnte. Das in feinen, gelbroten Kriställchen ausgeschiedene 6-Brom-7-methyl-isatin wurde abfiltriert, gewaschen und getrocknet. Ausbeute: 10,7 g (89%). Das drei Mal aus Äthanol umkristallisierte Produkt zeigte den Schmelzpunkt von 233° (korrig.).

21,28 mg Substanz ergaben 35,15 mg CO₂ und 5,08 mg H₂O

C ₉ H ₆ O ₂ NBr	gef. C 45,08%	H 2,67%
	ber. C 45,03%	H 2,52%

Aufspaltung zur 3-Methyl-4-brom-antranilsäure

12 g (1/20 Mol) 6-Brom-7-methyl-isatin wurden bei 80° in 35 g Natronlauge von 40° Bé und 110 ccm Wasser gelöst. Hierauf ließ man während einer halben Stunde 10%iges Wasserstoffsuperoxyd unter Rühren zutropfen, bis eine dem Reaktionsprodukt entnommene Probe mit Salzsäure keine Fällung von Isatin mehr gab. Nach Filtrieren der heißen Lösung wurde erkalten gelassen und mit Salzsäure knapp kongosauer gestellt. Man filtrierte die als hellgelber, voluminöser Niederschlag ausfallende 3-Methyl-4-brom-antranilsäure ab, wusch mit Wasser und trocknete bei 100°. Ausbeute: 9,1 g (79%). Das zweimal aus Alkohol/Wasser (1:1) umkristallisierte Produkt zeigte einen Schmelzpunkt von 215,5° (korrig.).

Darstellung von Phenylglycin-2-methyl-3-brom-6-carbonsäure

11,5 g ($\frac{1}{20}$ Mol) 3-Methyl-4-brom-antranilsäure, 23 g Monochloressigsäure und 31 g calcinierte Soda wurden in 400 ccm Wasser gelöst und 6 Stunden unter Rückfluß gekocht. Hierauf ließ man erkalten und stellte mit 2 n Salzsäure kongosauer. Der gelbliche, voluminöse Niederschlag wurde nach längerem Stehen abgesaugt und aus heißem Wasser umkristallisiert, wobei die Phenylglycincarbonsäure in gelblich-weißen Nadeln ausfiel. Durch Ausäthern der Mutterlauge konnten noch weitere Mengen an Reaktionsprodukt gewonnen werden, so daß man schließlich 10,2 g (Ausbeute 71 %) der rohen Verbindung erhielt. Das zweimal aus Wasser umkristallisierte Produkt schmolz bei 215^0 (unkorr.).

Überführung in den 6,6'-Dibrom-7,7'-dimethyl-indigo

3 g wasserfreies, gepulvertes Natriumacetat wurden in 15 g Essigsäureanhydrid unter Erwärmen gelöst. Hierauf trug man 3 g Phenylglycin-2-methyl-3-brom-6-carbonsäure ein, erwärmte das Gemisch und erhitzte nach Beendigung der Kohlensäureentwicklung noch während einer Stunde zum Sieden. Anschließend destillierte man das überschüssige Acetanhydrid im Vakuum ab, laugte das Natriumacetat mit Wasser aus und verseifte das 6-Brom-7-methyl-diacetylindoxyl mit ca. 50 ccm 2 n Natronlauge während 15 Minuten. Bei 40^0 wurde durch Einblasen von Luft der Farbstoff ausgefällt, filtriert und mit heißem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen. Die Ausbeute betrug 1,28 g (55 %).

Der 6,6'-Dibrom-7,7'-dimethylindigo ist in den tief siedenden Lösungsmitteln ebenfalls sehr schwer löslich, aber doch etwas leichter als der 6,6'-Dibromindigo. In heißem o-Dichlorbenzol löst er sich ziemlich gut mit rotvioletter Farbe, die aber deutlich weniger rotstichig ist als die des Purpurs.

Einige Probefärbungen ergaben die überraschende Feststellung, daß die Nuance unerwarteterweise rein blau ist, ohne die erhoffte Violett-Tönung aufzuweisen.

20,53 mg Substanz ergaben 36,30 mg CO_2 und 5,06 mg H_2O

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$	gef. C 48,25 %	H 2,76 %
	ber. C 48,24 %	H 2,70 %

C. Darstellung von 6,6'-Dibromindigo über den p-Brom-o-nitro-benzaldehyd

1. Darstellung von p-Brom-o-nitro-benzaldehyd über das p-Brom-o-nitro-benzylbromid

a) Ausgehend von p-Brom-benzylbromid

Das 4-Brom-benzylbromid wurde durch Bromierung von p-Brom-toluol auf die übliche Art in 76 %iger Ausbeute gewonnen.

Nitrierung von p-Brom-benzylbromid

Es wurden folgende Nitrierungsversuche durchgeführt:

1. Mit Mischsäure und indifferentem Lösungsmittel.
2. Mit oleumhaltiger Mischsäure und indifferentem Lösungsmittel.
3. Mit Mischsäure und Substanz in Schwefelsäure suspendiert.
4. Mit rauchender Salpetersäure.
5. Mit rauchender Salpetersäure und Acetanhydrid oder Eisessig als Lösungsmittel.

Von den anorganischen Lösungsmitteln wirkt einzig rauchende Salpetersäure unter Selbsterwärmung und leichter Verfärbung lösend, während bei der Suspension der Verbindung in konzentrierter Schwefelsäure Bildung von Bromwasserstoff bemerkt wurde, so daß auf eine Hydrolyse des Bromids geschlossen werden muß. Zur Vermeidung von Nebenreaktionen ist also Wasser unbedingt fernzuhalten. Ebenfalls zeigte es sich, daß eine befriedigende Nitrierung erst bei ziemlich energischen Bedingungen eintritt, daß aber anderseits bei etwas heftiger Reaktion die Substanz zersetzt werden kann.

Als Beispiel einer Nitrierung sei folgender Versuch unter Verwendung von Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel genannt:

Zu 10 g p-Brom-benzylbromid ($1/25$ Mol), gelöst in 75 ccm Tetrachlorkohlenstoff, wurden unter gutem Rühren 2,8 g Salpetersäure ($d = 1,52$; 10 % Überschuß), gemischt mit 10 g Schwefelsäuremonohydrat, bei $10-20^{\circ}$ zugetropft. Anschließend ließ man noch bei $25-32^{\circ}$ weiter reagieren, und nachdem mit dem Nitrometer das Ende der Reaktion festgestellt worden war, goß man

das Produkt nach total 4 Stunden auf Eis und extrahierte mittels Tetrachlorkohlenstoff. (Ein Isolieren des Produktes durch Vakuumdestillation erwies sich als unmöglich, da bei ca. 165° Zersetzung eintrat.)

Nach Umkristallisieren aus Alkohol wurden 5,1 g Mono-nitro-4-brom-benzylbromid gewonnen, was einer Ausbeute von 43 % entspricht. Der Schmelzpunkt der feinen hellgelben Nadeln betrug 62–63⁰ (korrig.).

21,52 mg Substanz ergaben 27,45 mg AgBr

$C_7H_5O_2NBr_2$ gef. Br 54,28%
 ber. Br 54,19%

19,21 mg Substanz ergaben 0,79 ccm N₂ (19°, 729 mm)

$C_7H_5O_2NBr_2$ gef. N 4,61%
 ber. N 4,75%

Folgende Tabelle gibt Aufschluß über einige der ausgeführten Nitrierungen:

Dauer in Std.	Lösungsmittel	Nitrierungsmittel	Tem- peratur	Ausbeute an Mononitroprodukt.
5	Suspension Monohydrat	HNO_3 (d = 1,52) (1 T.) Monohydrat (4 T.)	25–30°	15%
48	rauchende HNO_3	rauchende HNO_3	15°	20%
7	Dioxan	HNO_3 (d = 1,435) H_2SO_4 66° Bé	-5–15°	—
5	Dioxan	HNO_3 (d = 1,52) Monohydrat	0–30°	minime Mengen
4	Tetrachlor- kohlenstoff	HNO_3 (d = 1,52) Monohydrat	25–30°	30–43%
3½	Tetrachlor- kohlenstoff	oleumhaltige Mischsäure	25–35°	45%
1½	Acetanhydrid	HNO_3 (d = 1,52) Acetanhydrid	30–40°	46%

Noch zahlreiche weitere Versuche wurden durchgeführt, ohne daß mehr Mononitrierungsprodukt hätte isoliert werden können. Es zeigte sich aber, daß es vorteilhaft ist, die Konzentration der verwendeten Salpetersäure vorher zu bestimmen, da der Reaktionsverlauf stark davon abhängig ist. Beispielsweise erhielt man bei ungenügender Konzentration der Salpetersäure und unter Verwen-

dung von nicht frisch destilliertem Acetanhydrid das Ausgangsprodukt quantitativ zurück.

Verseifung des Mono-nitro-4-brom-benzylbromids

Die Verseifung wurde sowohl mit Soda allein nach *Gindraux*²⁰⁾ als auch mit Soda, Natriumacetat und Alkohol nach dem D. R. P. 104 360²⁶⁾ durchgeführt. Die erstere Methode ergab hingegen keine befriedigenden Resultate, so daß die Verseifung unter den im erwähnten Patent beschriebenen Bedingungen versucht wurde.

5,9 g ($1/_{50}$ Mol) Nitro-brom-benzylbromid, teilweise gelöst in 20 ccm Alkohol, wurden mit 1,7 g Natriumacetat und 2,6 g Natriumcarbonat in 10 ccm Wasser während 24 Stunden am Rückflußkühler zum Sieden erhitzt. Unter schwacher Verfärbung ging das Bromid allmählich vollständig in Lösung. Das Gemisch wurde heiß filtriert und mit soviel Wasser versetzt, daß in der Siedehitze eben eine Trübung feststellbar war. Nach dem Erkalten filtrierte man das Verseifungsprodukt und gewann schließlich durch Einengen der Mutterlauge in beinahe quantitativer Ausbeute den rohen Nitro-brom-benzylalkohol.

Nach dem Umkristallisieren aus Benzol/Ligroin erhielt man 3,76 g (Ausbeute 81 %) des Produktes in feinen, farblosen Nadelchen, die einen Schmelzpunkt von 67—68⁰ aufwiesen.

Oxydation des Mono-nitro-4-brom-benzylalkohols

2,32 g ($1/_{100}$ Mol) Mononitro-4-brom-benzylalkohol wurden in 170 ccm 20 %iger siedend heißer Schwefelsäure gelöst. Nachdem Abkühlen auf 60⁰ ließ man eine Lösung von 1,0 g Kaliumbichromat in 10 ccm Wasser während 20 Minuten zutropfen, wobei an der sofort auftretenden Grünfärbung der Beginn der Oxydation beobachtet werden konnte. Nach weiterem einstündigen Rühren wurde gekühlt und das in Flocken ausgefallene Reaktionsprodukt in Äther aufgenommen. Zur Neutralisation und Entfernung eventuell gebildeter Säure wusch man die ätherische Lösung mit verdünnter Sodalösung und anschließend mit Wasser.

Der Nitro-4-brom-benzaldehyd wurde durch Umkristallisieren aus heißem Wasser in farblosen Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 102⁰ erhalten. Ausbeute: 1,85 g (80 %).

Aus dem soda-alkalischen Waschwasser der ätherischen Aldehydlösung konnte die entsprechende Säure isoliert werden. Nach Umkristallisieren aus Wasser wurden farblose, schmale Blättchen mit einem Schmelzpunkt von 198° gewonnen. Ausbeute an Nitro-4-brom-benzoësäure: 10 %.

Schon diese wenigen physikalischen Daten der erhaltenen zwei Produkte zeigten, daß die Nitrogruppe in meta-Stellung zur Aldehydgruppe vorhanden war. Diese Feststellung wurde noch durch die Tatsache bewiesen, daß aus diesem Aldehyd durch Kondensation mit Aceton in alkalischer Lösung kein Indigo-Farbstoff gebildet wurde.

Zur weiteren Identifikation führte man den Aldehyd in sein Oxim-Derivat über, welches in gelben Blättchen mit einem Schmelzpunkt von 148° erhalten wurde.

Das bei diesen unter den verschiedensten Bedingungen durchgeführten Nitrierungen isolierte, kristallisierte, im besten Falle in ca. 50 %iger Ausbeute erhaltene Produkt war also reines 3-Nitro-4-brom-benzylbromid.

Es war aber immer noch möglich, daß in den öligen Nitrierungsprodukten, welche nicht zum Kristallisieren gebracht werden konnten, ein Gemisch der beiden isomeren Mononitroverbindungen vorlag. Zur Abklärung dieser Frage wurde deshalb versucht, das gesamte Nitrierungsgemisch ohne weitere Reinigung in den entsprechenden Indigo überzuführen, obgleich aus den bisherigen Untersuchungsergebnissen bereits deutlich hervorgegangen war, daß sich diese Darstellungsart für größere Mengen Farbstoff auch im besten Falle nicht eignen würde.

Die einzelnen Reaktionen wurden genau nach den bereits erwähnten Bedingungen durchgeführt, wobei bei jeder Zwischenstufe jeweils nur ein öliges, gelbliches Produkt gewonnen werden konnte.

7 g des so erhaltenen Oxydationsproduktes, welches mit Natriumbisulfit eine Additionsverbindung lieferte, wurden in 20 g mit 10 ccm Wasser verdünntem Aceton gelöst und allmählich mit einem Überschuß an 1 %iger Natronlauge unter Rühren versetzt, wobei sich Flocken von dunkelvioletter Farbe abschieden. Nach gründlichem Waschen und Reinigen durch Umküpfen blieben noch

0,7 g des Produktes übrig, was einer Ausbeute von ca. 11 %, bezogen auf den Aldehyd, entspricht. Die Identität dieses Farbstoffes mit 6,6'-Dibromindigo wurde durch Vergleich mit auf anderem Wege gewonnenem Purpur sichergestellt.

Abschließend kann festgestellt werden, daß bei der Nitrierung von p-Brom-benzylbromid in weitaus überwiegender Menge das 3-Nitro-Isomere entsteht. Durch geeignete Versuchsbedingungen könnte die Ausbeute an 2-Nitro-4-brom-benzylbromid sicher noch gesteigert werden, hingegen scheint dies, wie aus einigen weiteren qualitativen Versuchen hervorging, nicht in dem Maße der Fall zu sein, daß daraus eine günstige Synthese für den gewünschten Dibromindigo entstehen könnte.

b) Ausgehend von p-Brom-o-nitro-toluol

21,6 g ($\frac{1}{10}$ Mol) p-Brom-o-nitro-toluol, gelöst in 200 g o-Dichlorbenzol, wurden bei 165° unter Rühren tropfenweise mit einem 10 %igen Überschuß an Brom versetzt, wobei die anfänglich gelbe Lösung sich dunkel färbte. Nach beendeter Bromwasserstoffentwicklung ließ man erkalten und unterwarf das Reaktionsgemisch einer Vakuumdestillation. Nach Überdestillieren von ca. 30 % des angewandten Ausgangsmaterials begann eine Zersetzung des zurückbleibenden Bromierungsproduktes, sodaß man hierauf eine Isolierung durch Umkristallisation aus den verschiedensten Lösungsmitteln versuchte, ohne jedoch ein kristallisiertes Produkt gewinnen zu können.

Anschließend wurden weitere Versuche mit variierteren Temperaturen, mit und ohne Lösungsmittel und auch unter Verwendung von Katalysatoren durchgeführt, wobei man aber stets nur 10—30 % an Ausgangsprodukt und 90—70 % an pechartigen Bromierungsprodukten erhielt. Die Weiterverarbeitung des Reaktionsgemisches führte nur in den Fällen, wo Phosphorpentachlorid und Jod als Katalysatoren verwendet wurden, in Spuren zum Aldehyd und Dibromindigo, so daß also die praktische Durchführung der Bromierung von o-Nitro-p-Brom-toluol in der Seitenkette nicht möglich erscheint.

Unter ähnlichen Bedingungen wurde auch die Chlorierung dieses Produktes versucht.

20 g gut getrocknetes p-Brom-o-nitro-toluol löste man in 200 ccm frisch destilliertem o-Dichlor-benzol und behandelte es nach Zugabe von Phosphorpentachlorid bei ca. 160° unter starker Belichtung mit trockenem Chlor. Dabei konnte festgestellt werden, wie sich die anfänglich gelbe Lösung durch Bromabspaltung rot färbte. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde schließlich nebst 25 % des Ausgangsproduktes und einer ziemlich großen Menge harziger Masse durch mehrmaliges Umkristallisieren und nach Aufarbeiten der Mutterlaugen $\frac{1}{2}$ g eines rein weißen Produktes vom Schmelzpunkt 160° isoliert. Die Analyse ergab, daß diese Verbindung kein Brom mehr enthielt, und daß es sich wahrscheinlich um ein Gemisch verschiedener Chlorierungsprodukte handelte.

Dieses negative Ergebnis der Halogenierungsversuche war nicht vorauszusehen, da sowohl *Janson*⁷⁷⁾ als auch *Gindraux*²⁰⁾ die Bromierung und Chlorierung von 2,6-Nitro-chlor-toluol gelang. Um diese Reaktion genau zu studieren, wurden auch die Versuche von *Janson* noch durchgeführt.

34,3 g ($\frac{1}{5}$ Mol) 2-Nitro-6-chlor-toluol, welches man durch Chlorieren von o-Nitro-toluol mit anschließender Dephlegmation gewonnen hatte, wurden in 100 g o-Dichlorbenzol gelöst. Bei 170° ließ man innerhalb von 4 Stunden 35 g Brom eintropfen und hielt dann unter Rühren noch weitere 3 Stunden auf dieser Temperatur. Zur Isolierung des Bromierungsproduktes wurde im Vakuum destilliert. Der Siedepunkt des 2,6-Nitro-chlor-benzylbromids lag bei einem Druck von 15 mm Hg bei 162° .

Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Ligroin erhielt man 37 g gelbliche Kristalle mit einem Schmelzpunkt von $50-51^{\circ}$. Ausbeute: 74 %.

Durch Verseifen dieses Bromids zum Alkohol, Oxydation zum Aldehyd und anschließende Kondensation gelangte man zum 4,4'-Dichlorindigo, wobei man die Angaben von *Janson* bestätigt fand.

2. Versuche zur Darstellung von p-Brom-o-nitro-benzaldehyd durch Kondensation von p-Brom-o-nitro-toluol mit p-Nitroso-dimethylanilin

Man versuchte, p-Nitroso-dimethyl-anilin sowohl mit p-Brom-o-nitro-toluol als auch mit dem entsprechenden Chlorderivat zu kondensieren, wobei unter Variation der Reaktionstemperaturen verschiedene Wasserabspaltungsmittel zur Verwendung gelangten. 3,43 g ($1/50$ Mol) 2-Nitro-4-chlor-toluol und 3,0 g ($1/50$ Mol) p-Nitrosodimethylanilin wurden in 40 ccm absolutem Alkohol gelöst und mit $1/50$ Mol eines Wasserabspaltungsmittels zum Sieden erhitzt, bis die grüne Farbe des Nitrosokörpers allmählich in eine andere — meistens braune — überging. Nach beendeter Reaktion destillierte man den Alkohol ab, unterwarf das Reaktionsprodukt einer Verseifung und versuchte, den Aldehyd auf dem gewöhnlichen Wege zu isolieren.

Um die Reaktionstemperaturen variieren zu können, wurden als Lösungsmittel Äthyl-, Isobutyl-, Butyl-, Amyl-Alkohol und Cyclo-Hexanol verwendet, während als Wasserabspaltungsmittel Soda, Natronlauge oder Calciumoxyd zugefügt wurde. Es konnte in keinem Fall der entsprechende Aldehyd erhalten werden, hingegen gewann man jeweils 85—95 % des Ausgangsproduktes zurück. Bei milderen Versuchsbedingungen, wie das bei den tief siedenden Alkoholen der Fall war, enthielt das Reaktionsprodukt stets noch unverändertes p-Nitrosodimethylanilin, während bei den Versuchen mit Amyl-Alkohol und c-Hexanol Dimethylanilin festgestellt werden konnte. Der Nitrosokörper wird in diesem letzteren Falle also zersetzt, ohne daß er zur Kondensation gelangt.

Analoge Versuche führte man mit dem p-Brom-o-nitro-toluol durch, aber auch sie verliefen erfolglos, obgleich erfahrungsgemäß das Brom-Atom aktivierender wirkt als das Chlor.

Es zeigte sich eindeutig, wie ja auch schon festgestellt wurde, daß nur die Nitrogruppe in para-Stellung unter diesen Bedingungen genügend aktivierende Wirkung besitzt.

D. Darstellung des 6,6'-Dibromindigos über die 4-Brom-antranilsäure

Darstellung von p-Brom-o-nitro-toluol

50 g p-Toluidin wurden in der 20-fachen Menge konzentrierter Schwefelsäure nach der Vorschrift von *Noelting* und *Collin*²⁸⁾ unter guter Kühlung mononitriert, wobei das o-Nitro-p-toluidin-sulfat in beinahe quantitativer Ausbeute gewonnen werden konnte. Der Schmelzpunkt der freien Base betrug 77°.

Zur Überführung in das Bromderivat diazotierte man das Toluidinsulfat mit der berechneten Menge Nitrit und Schwefelsäure und ließ die klare, rotbraune Diazoniumlösung in eine heiße Kupferbromürlösung tropfen, wobei das gebildete Bromnitro-toluol durch Wasserdampf fortlaufend überdestilliert wurde. Das bei ca. 42° schmelzende Rohprodukt konnte im besten Falle in 83%iger Ausbeute gewonnen werden.

Gewinnung der 4-Brom-antranilsäure nach *Friedländer*³⁷⁾

Zu 50 g Eisenpulver in 200 ccm Wasser und 10 ccm 30%iger Salzsäure wurden bei Siedehitze unter gutem Rühren allmählich 54 g (1/4 Mol) 4-Brom-2-nitro-toluol gegeben. Nachdem nach 5-stündigem Erhitzen der Nitrogeruch nicht mehr wahrnehmbar war, versetzte man mit Soda und destillierte das freie Amin mit Wasserdampf. Die in der Vorlage erstarrte Masse zeigte nach dem Umkristallisieren einen Schmelzpunkt von 29°. Ausbeute an Reinkristall: 85%.

In Abänderung dieser Reduktion nach *Béchamp* wurde noch nach den Vorschriften von *Frejka* und *Vymetal*⁴¹⁾ verfahren:

Zu 5 g 4-Brom-2-nitro-toluol, die mit 50 ccm 10%iger Salzsäure unter Rühren erhitzt wurden, gab man in kleinen Portionen soviel Eisen, bis alles Öl in Lösung gegangen war. Hierauf filtrierte man in der Hitze und ließ erkalten, worauf das Bromtoluidin-chlorhydrat auskristallisierte. Durch Alkali wurde die Base in Freiheit gesetzt und durch Wasserdampfdestillation isoliert. Das Rohprodukt wurde in diesem Falle als ein an der Luft allmählich sich bräunendes Öl in 80%iger Ausbeute erhalten.

In einem weiteren Versuch gewann man die Aminoverbindung durch Reduktion mit Zinnchlorür und Salzsäure mit 85 % Ausbeute.

Die Acetylierung erfolgte durch 8-stündiges Erhitzen von einem Teil Brom-amino-toluol mit drei Teilen Acetanhydrid unter Zufügung von einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure. Durch Verdünnen mit Wasser schied sich das acetylierte Produkt aus dem Reaktionsgemisch ab und konnte durch Umkristallisieren in reinen, weißen, bei 165° schmelzenden Nadeln gewonnen werden. Ausbeute: 77 %. Durch intensives Schütteln des Aminokörpers mit der dreifachen Menge an Essigsäureanhydrid ließ sich die Ausbeute noch verbessern.

Bei der Oxydation in neutraler Lösung mit Kaliumpermanganat erhielt man bei Verwendung großer Mengen Wasser sehr gute Ausbeuten; hingegen kann auf diese Art im Laboratorium das Produkt nur in kleinen Quantitäten zur Reaktion gebracht werden. Bei der Verwendung von weniger Wasser sank dann die Ausbeute an Oxydationsprodukt beträchtlich.

2 g 4-Brom-2-acetamino-toluol wurden unter Zufügen von Magnesiumsulfat in 1000 ccm heißem Wasser gelöst, und zu dieser Lösung gab man in kleinen Portionen einen geringen Überschuß an Kaliumpermanganat. Nach 6-stündigem Erwärmen auf dem Wasserbade wurde der Überschuß an Permanganat durch Zugabe von wenig Alkohol zerstört. Nach Filtrieren und Einengen der Flüssigkeitsmenge säuerte man an, worauf die 4-Brom-2-acetamino-benzoesäure ausfiel. Durch Umkristallisieren aus Wasser und verdünntem Alkohol konnte sie in weißen Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 217° gewonnen werden. Ausbeute: 84 %.

Unter analogen Bedingungen wurden 25 g Brom-acetamino-toluol unter Beifügung von 30 g Magnesiumsulfat in 1500 ccm Wasser oxydiert, wobei nach beendeter Reaktion das Oxydationsprodukt nur in 56 %iger Ausbeute isoliert werden konnte.

Die Verseifung der Acetylverbindung wurde sowohl mit Schwefelsäure und Salzsäure als auch mit Natronlauge durchgeführt, und das gewünschte Produkt konnte in 71—85 %iger Ausbeute erhalten werden. Am angenehmsten erwies sich das Arbeiten mit Salzsäure, das auch die besten Ergebnisse zeitigte.

10 g Brom-acetamino-benzoësäure wurden in 300 ccm 2 n Salzsäure gekocht, bis das Produkt vollständig in Lösung gegangen war. Nach dem Filtrieren neutralisierte man genau unter Zusatz von Natriumacetat, worauf die Bromanthranilsäure in langen Nadeln auskristallisierte.

Oxydation von 4-Brom-2-nitro-toluol zur entsprechenden Säure

Wie im theoretischen Teil schon erläutert wurde, versuchte man durch direkte Oxydation des Brom-nitro-toluols zwei Zwischenstufen der obigen Synthese zu umgehen, um dadurch zu einem besseren Gesamtergebnis zu gelangen.

Das p-Brom-o-nitro-toluol wurde mit der zwei- bis dreifachen Menge 55—60 %iger Salpetersäure in einem Destillierkolben während 2—5 Tagen zum Sieden erhitzt, wobei man die überdestillierende, verdünnte Säure durch Zugeben frischer Säure so ersetzte, daß die Konzentration im Reaktionskolben konstant blieb. Als Verschluß wurde ein eingeschliffener Tropftrichter benutzt, durch welchen die neue Säure jeweils zugegeben werden konnte, hingegen genügt auch ein durch Salpetersäure abgedichteter umgekehrter kleiner Erlenmeyerkolben vollständig, um den Austritt der Stickoxyde zu verhindern.

Nach Abkühlung des Kolbeninhaltes saugte man das gelbliche Reaktionsprodukt, bestehend aus Bromnitrobenzoësäure und Bromnitrotoluol, ab und wusch mit kaltem Wasser. Mit Soda wurde hierauf die Säure gelöst, wobei es sich zeigte, daß es von Vorteil ist, wenn man das Produkt einige Zeit mit der verdünnten Sodalösung zum Sieden erhitzt, da beim Extrahieren in der Kälte ein Teil der vom Ausgangsprodukt eingeschlossenen Benzoësäure nicht in Lösung geht. Nach dem Erkalten kann vom ungelösten Bromnitrotoluol abfiltriert werden, und durch Ansäuern des Filtrates erhält man das gewünschte Produkt. Durch Umkristallisieren aus heißem Wasser oder verdünntem Alkohol können die letzten Reste des sich in der Hitze ölig abscheidenden Ausgangsproduktes entfernt werden.

Die 4-Brom-2-nitro-benzoësäure wurde in feinen, weißen Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 166—166,5° (korrig.) erhalten.

24,09 mg Substanz ergaben 30,24 mg CO₂ und 3,49 mg H₂O

C₇H₄O₄NBr gef. C 34,26% H 1,62%
 ber. C 34,17% H 1,64%

Die Oxydation geht zu Beginn ziemlich rasch vor sich, um dann aber schließlich immer langsamer zu verlaufen. Doch läßt sich die Ausbeute durch eine sehr lange Reaktionsdauer nicht etwa quantitativ gestalten, da ein Teil des Produktes stets noch weiter abgebaut wird. Ebenso kann man auch nicht die Konzentration der Salpetersäure beliebig steigern, da dadurch nicht nur eine raschere Oxydation, sondern auch ein rascherer unerwünschter Abbau der Verbindung erreicht wird. In verschiedenen Versuchen konnte festgestellt werden, daß nach einer bestimmten Oxydationsdauer nur noch die absolute Ausbeute leicht zunimmt, während die Ausbeute, auf das umgesetzte Ausgangsprodukt berechnet, abnimmt, da dieses allmählich zerstört wird.

Zwei derartige Versuche seien nachstehend aufgeführt:

p-Brom-o-nitro-toluol	100 g
Salpetersäure	280 g, 56%ig
Reaktionsdauer	4 Tage
Ausbeute	61,4 g = 54%
Unverändertes Ausgangsprodukt	18 g
Ausbeute auf umgesetztes Ausgangsprod. berechnet	66%
p-Brom-o-nitro-toluol	100 g
Salpetersäure	280 g, 56%ig
Reaktionsdauer	5 Tage
Ausbeute	67,3 g = 59%
Unverändertes Ausgangsprodukt	8,5 g
Ausbeute auf umgesetztes Ausgangsprod. berechnet	65%

Ein weiterer wichtiger Faktor ist die gute Durchmischung der beiden Reaktionskomponenten, was in unserem Falle durch das Sieden des Gemisches erreicht wurde. Es konnte beobachtet werden, daß bei nur leichtem Sieden die Oxydation bedeutend langsamer verlief. Es kann also angenommen werden, daß bei Verwendung einer Rührvorrichtung oder durch gutes Schütteln noch bessere Resultate erhalten werden können.

Folgende Daten orientieren über den Versuch, der die besten Ergebnisse lieferte:

p-Brom-o-nitro-toluol	200 g
Salpetersäure	550 g, 55 %ig
Reaktionsdauer	5 Tage
Ausbeute	136,5 g = 60 %
Unverändertes Ausgangsprodukt	37 g
Ausbeute auf umgesetztes Ausgangsprod. berechnet	73,5 %

Auf Grund dieses Ergebnisses, das, wie weiter oben gezeigt wurde, durch Verwendung einer geeigneten Apparatur noch verbessertsfähig ist, darf wohl behauptet werden, daß die Umgehung der Acetylierung und Verseifung der Friedländerschen Synthese sich lohnt.

An dieser Stelle sei noch kurz ein negativ verlaufener Versuch zur Gewinnung von 4-Brom-2-nitro-benzoësäure beschrieben:

Durch Erhitzen von Mononitro-p-dibrombenzol in alkoholischer Lösung mit Kaliumcyanid im Bombenrohr auf 140° hoffte man, das zur Nitrogruppe ortho-ständige Bromatom durch die CN-Gruppe ersetzen zu können, wobei man gleichzeitig eine Verseifung zur entsprechenden Säure erwarten durfte. Statt dessen erhielt man aber nebst einer kleinen Menge nicht näher untersuchten ölichen, neutral reagierenden Produktes die 2,5-Dibrombenzoësäure, welche schon von Richter⁸⁴⁾ auf diesem Wege hergestellt wurde.

Beim analogen Versuch mit Wasser als Lösungsmittel wurde das Ausgangsprodukt quantitativ zurückgewonnen.

Die aus Alkohol in weißen Nadeln auskristallisierte Dibrombenzoësäure zeigte einen Schmelzpunkt von 152° (korrig.).

17,22 mg Substanz ergaben	23,14 mg AgBr
C ₇ H ₄ O ₂ Br ₂	gef. Br 57,18%
	ber. Br 57,10%

Reduktion der p-Brom-o-nitro-benzoësäure

24,6 g (1/10 Mol) p-Brom-o-nitro-benzoësäure wurden allmählich unter gutem Rühren zu einer heißen Lösung von 70 g

⁸⁴⁾ B. 8, 1422 (1875).

Zinnchlorür in 75 ccm konzentrierter Salzsäure gegeben. Bei leichtem Sieden rührte man noch während einer Stunde und ließ hierauf erkalten, worauf nach einem Stehen das Zinndoppelsalz abgesaugt wurde. Nach Zersetzung mit verdünnter Natronlauge, Filtrieren und wieder Ansäuern mit Salzsäure erhitzte man das Produkt noch kurze Zeit zum Sieden, um alles Zinnsalz in Lösung zu bringen. Zur Vermeidung einer Bildung des Chlorhydrats der Brom-antranilsäure stumpfte man mit Natriumacetat ab und ließ schließlich erkalten, wobei die gesuchte Verbindung in langen, bräunlichen Nadeln ausfiel. Das bei ca. 220° schmelzende Rohprodukt wurde in quantitativer Ausbeute gewonnen.

Nach Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol erhielt man 17,7 g (82 %) feiner, weißer Nadeln. Der Schmelzpunkt der analysenreinen 4-Brom-antranilsäure betrug 227° (korrig.), also 5° höher als der in der Literatur angegebene. Die auf anderem Wege dargestellte gleiche Verbindung zeigte denselben Schmelzpunkt.

22,50 mg Substanz ergaben 32,13 mg CO_2 und 5,79 mg H_2O

$\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_2\text{NBr}$	gef.	C 38,97%	H 2,88%
	ber.	C 38,91%	H 2,80%

Versuchshalber wurde die Reduktion auch in Eisessiglösung durchgeführt, was aber schlechtere Resultate ergab, da bei der Fällung des Zinns als Sulfid und bei dessen Filtration leicht Verluste entstehen können.

Da sich obige Methode mit Zinnchlorür für große Mengen nicht sehr gut eignet und wohl auch zu teuer ist, wurde diese Reduktion noch mit Eisen vorgenommen.

Es wurden beispielsweise in einem Kupferkessel 80 g Eisen, 10 g 33 %ige Salzsäure und 125 g Wasser kurz aufgekocht und 50 g fein pulverisierte Bromnitrobenzoësäure portionenweise zugegeben. Während $\frac{3}{4}$ Stunden erhitzte man weiter unter heftigem Umrühren, wobei das verdampfende Wasser ersetzt wurde. Zur Aufarbeitung des Reaktionsproduktes gab man einen Überschuss an Soda zu, erwärmte einige Zeit, filtrierte nach dem Erkalten und säuerte an. Das ausgefallene Rohprodukt wurde aus Wasser/Alkohol (1:1) umkristallisiert. Ausbeute: 50 %.

Diese Reaktion gelang in keinem Fall befriedigend, da die fein pulverisierte Säure beim Zugeben sofort mit dem Eisen zusammenbackte und Klumpen bildete, die nur langsam reagieren konnten. Auch war die alkalische Lösung mit dem Eisenhydroxydniederschlag sehr schlecht filtrierbar. Zur Vermeidung dieser unangenehmen Eigenschaften wurde in der Folge die Bromnitrobenzoësäure mit Soda neutralisiert und die Lösung des Natriumsalzes aus dem Tropftrichter langsam in das Reaktionsgefäß gegeben, wobei zur Freisetzung der Benzoësäure die entsprechende Menge Salzsäure mehr vorgelegt wurde. Auf diese Weise ließ sich die Reduktion ohne Hindernisse ausführen, und auch die alkalische Lösung der Reaktionsprodukte war gut filtrierbar.

Bromnitrobenzoësäure	24,6 g ($1/10$ Mol)
Reduziereisen	40 g
Salzsäure 32%ig	10 g
Wasser	60 g
Kupfersulfat	5 g

Säure während $1\frac{1}{2}$ Stunden zugetropft, weitere Reaktionszeit 2 Stunden.

Ausbeute	16,3 g = 75,5 %
----------	-----------------

Schmelzpunkt des zweimal aus heißem Wasser umkristallisierten Produktes 227 $^{\circ}$ (korr.).

Kondensation der 4-Brom-anthraniësäure mit Monochloressigsäure

Nach dem D. R. P. 127178⁸⁵⁾ wurde die p-Brom-o-aminobenzoësäure mit Natronlauge genau neutralisiert und mit der äquivalenten Menge an chloressigsäurem Natrium während 70 Stunden bei 40 $^{\circ}$ reagieren gelassen. Dabei entstand das Mononatriumsalz der 4-Brom-2-phenylglycin-l-carbonsäure aber nur in schlechter Ausbeute, da der größte Teil der Anthraniliësäure unangegriffen blieb.

Auch bei Anwendung der Arbeitsbedingungen von *Mauthner* und *Suida*³⁵⁾, welche die Anthraniliësäure mit einem kleinen Über-

⁸⁵⁾ Frdl. 6, 538 (1901).

schuß an Chloressigsäure in sodaalkalischer Lösung während einigen Stunden erhitzten, konnten keine befriedigenden Resultate erhalten werden, da auch hier noch ein beträchtlicher Teil der Brom-anthranilsäure nicht in Reaktion getreten war.

Die besten, allerdings noch nicht ganz zufriedenstellenden Ergebnisse wurden bei Verwendung eines vierfachen Überschusses an Chloressigsäure erzielt, was auch *Schwarz*³⁸⁾ bei ähnlichen Versuchen feststellte.

4,23 g ($1/50$ Mol) 4-Brom-anthranilsäure, 7,5 g ($4/50$ Mol) Monochloressigsäure und 9,8 g (1,5-facher Überschuß) Soda löste man in 120 ccm Wasser und erhitzte während 8 Stunden zum Sieden. Nach dem Erkalten wurde filtriert, angesäuert, und durch Umkristallisieren des voluminösen bräunlichen Niederschlages von 4-Brom-2-phenylglycin-1-carbonsäure wurden 2,44 g weißer, filziger Nadelchen gewonnen, die einen Schmelzpunkt von 233^0 (corr.) aufwiesen. Ausbeute: 44,5 %.

22,95 mg Substanz ergaben 33,31 mg CO_2 und 6,25 mg H_2O

$\text{C}_9\text{H}_8\text{O}_4\text{NBr}$	gef. C 39,61 %	H 3,05 %
	ber. C 39,44 %	H 2,94 %

Um das Phenylglycin-Derivat in besserer Ausbeute zu erhalten, wurde der Weg über das Formalid der 4-Brom-anthranilsäure versucht.

4-Brom-anthranilsäure-formalid

Das Kondensationsprodukt von 1 Mol Brom-anthranilsäure und 1 Mol Formaldehyd konnte sowohl in ätherischer als auch in wässriger Lösung gewonnen werden.

21,6 g ($1/10$ Mol) 4-Brom-anthranilsäure wurden mit 75 ccm Wasser gut angeteigt. Hierauf gab man unter Rühren bei 50^0 8 g 40 %iges (7 % Überschuß) Formaldehyd zu, wobei sich die gelbliche Aufschämmung der Brom-anthranilsäure allmählich in den völlig weißen Niederschlag des Formalides umwandelt. Nachdem nach ca. 3 Stunden die letzten Reste des Ausgangsproduktes verschwunden waren, wurde noch zwei weitere Stunden gerührt und schließlich nach Erkalten des Reaktionsproduktes filtriert. Nach dem Trocknen bei 100^0 erhielt man 22,6 g (99 %

Ausbeute) weißes 4-Brom-antranilsäure-formalid mit einem Schmelzpunkt von ca. 170°.

Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Benzol und verdünntem Methanol schmolz das Produkt unter Zersetzung und Bräunlichfärbung bei 177° (korrig.). In kalter verdünnter Natronlauge und Soda ist es unlöslich.

***ω*-Cyanmethyl-4-brom-antranilsäure**

11,4 g ($\frac{1}{20}$ Mol) 4-Brom-antranilsäure-formalid wurden allmählich in der Kälte unter Rühren in eine Lösung von 2,7 g Natriumcyanid (10% Überschuß) in 15 ccm Wasser eingetragen. Der größte Teil löste sich dabei auf, und nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad entstand eine völlig klare, orange-rote Lösung. Durch Ansäuern konnte die *ω*-Cyanmethyl-4-brom-antranilsäure als voluminöser, weißer Niederschlag ausgefällt werden. Ausbeute: 12,3 g (96,5%).

Nach zweimaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol erhielt man feine, weiße Nadeln mit einem Schmelzpunkt von 215° (korrig.). Das Produkt ist in heißem Wasser schwer, in Benzol ziemlich schwer, in substituierten Benzolen leichter und in Alkohol sehr leicht löslich.

22,11 mg Substanz ergaben 34,39 mg CO_2 und 5,32 mg H_2O

$\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}$	gef.	C 42,45%	H 2,69%
	ber.	C 42,38%	H 2,77%

Verseifung zur 4-Brom-2-phenylglycin-1-carbonsäure

12,75 g ($\frac{1}{20}$ Mol) *ω*-Cyanmethyl-4-brom-antranilsäure wurden mit der doppelten der theoretisch benötigten Menge Natronlauge unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Aus kleinen, dem Reaktionsgemisch entnommenen Proben isolierte man durch Ansäuern das Verseifungsprodukt und stellte durch Schmelzpunktsbestimmung den Verlauf der Reaktion fest. Nach 10 Stunden wurde nochmals etwas Natronlauge zugesetzt, und nach Ablauf weiterer 10 Stunden hatte die Ammoniakentwicklung völlig aufgehört. Nach Ansäuern der alkalischen Lösung konnten 12,7 g Brom-phenylglycin-carbonsäure mit einem Schmelzpunkt von 225° isoliert werden. Ausbeute: 92,5%.

Nach Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol wurde das Produkt völlig rein mit einem Schmelzpunkt von 233° (korrig.) in 90 %iger Ausbeute gewonnen.

Dieser scharfe Schmelzpunkt blieb auch nach wiederholtem Umkristallisieren konstant. Er entspricht also nicht genau dem in der Literatur angegebenen unscharfen Schmelzpunkt von 236°.

20,10 mg Substanz ergaben 29,01 mg CO₂ und 5,25 mg H₂O

C ₉ H ₈ O ₄ NBr	gef.	C 39,39%	H 2,92%
	ber.	C 39,44%	H 2,94%

Man kann die Lösung des Natriumsalzes der ω -Cyanmethyl-4-brom-antranilsäure auch direkt verseifen, hingegen wird bei Isolierung dieses Zwischenproduktes eine reinere Phenylglycin-carbonsäure erhalten.

Ringschluß zum 6-Brom-diacetylindoxyl

13,7 g (1/20 Mol) 4-Brom-2-phenyl-glycin-1-carbonsäure wurden mit 35 g Natriumacetat und 150 g Acetanhydrid unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, bis eine entnommene Probe ergab, daß sich alles Ausgangsprodukt umgesetzt hatte, was nach 2 Stunden der Fall war. Anschließend destillierte man das Acetanhydrid im Vakuum ab, wusch das Natriumacetat mit Wasser aus und löste das rohe Reaktionsprodukt in heißem Alkohol, wobei eine aus Verunreinigungen herrührende grüne Fluoreszenz durch Kochen mit Tierkohle zum Verschwinden gebracht wurde. Nach Filtrieren wurde mit Wasser verdünnt und bis zur beginnenden Trübung eingeeengt. Ausbeute: 10,5 g (71 %) reines 6-Brom-diacetylindoxyl. Der Schmelzpunkt betrug 126,0° (korrig.), war also etwas höher als der in der Literatur angegebene von 118,5°.

21,19 mg Substanz ergaben 37,70 mg CO₂ und 6,65 mg H₂O

C ₁₂ H ₁₀ O ₃ NBr	gef.	C 48,55%	H 3,51%
	ber.	C 48,67%	H 3,40%

Verseifung und Oxydation zum 6,6'-Dibromindigo

Das 6-Brom-diacetylindoxyl wurde mit der vierfachen der theoretisch benötigten Menge an verdünnter Natronlauge unter Ausschluß von Sauerstoff während 15 Minuten kochend verseift,

worauf man das Produkt mittels Durchleiten von Luft unter 40° oxydierte. Der abgeschiedene Farbstoff konnte abfiltriert werden. Man wusch mit Wasser, Eisessig, Alkohol und Äther gut aus. Da der Purpur in den meisten Lösungsmitteln praktisch unlöslich ist, können alle verunreinigenden Beimengungen durch Extraktion leicht entfernt werden.

Eine Reinigung durch Umküpen ist selbstverständlich auch möglich, aber nicht nötig, da eine Analyse des mit Benzol ausgekochten Farbstoffes ergab, daß dieses Produkt bereits völlig rein ist:

20,96 mg Substanz ergaben 35,16 mg CO₂ und 3,66 mg H₂O

C ₁₆ H ₈ O ₂ N ₂ Br ₂	gef. C 45,78%	H 1,95%
	ber. C 45,74%	H 1,92%

Auf das acetylierte Bromindoxyl berechnet, wurde der Dibromindigo im besten Falle mit 80%iger Ausbeute gewonnen.

In heißem Nitrobenzol, Dichlorbenzol und Anisol löst sich der Purpur sehr wenig, in heißem Benzoësäureester etwas besser mit schöner rotvioletter Farbe. Ebenfalls etwas löslich ist er in heißem Anilin und Chinolin, während die Löslichkeit in heißem Tetrahydrofuran, Dioxan und Eisessig mit bläulicher Farbe nur äußerst minim ist. Völlig unlöslich ist er in Alkohol und Äther. In dünnen Schichten und in durchfallendem Licht erscheint er immer in bläulicher Nuance.

Seiner schlechten Löslichkeit wegen läßt sich dieser Dibromindigo auf gewöhnlichem Wege nicht gut umkristallisieren, hingegen konnte er mit Hilfe des Nollschen Heißextraktionsapparates in schöner kristallisierter Form erhalten werden.

Durch Extrahieren mit siedendem Benzoësäure-äthylester gewann man in 18 Stunden 220 mg kleine, kupferglänzende Kriställchen, während aus o-Dichlorbenzol durch 60-stündiges Extrahieren nur etwa 60 mg, aber dafür größere und schöner ausgebildete Kristalle abgeschieden wurden. Wie die mikroskopische Untersuchung zeigte, handelte es sich meistens um Blättchenaggregate.

Mit dem Polarisationsmikroskop ließ sich bestimmen, daß der mit o-Dichlorbenzol extrahierte antike Purpur monoklin kristalli-

siert. Es handelt sich um 2-axige Kristalle mit extremer Dispersion. Die optische Axenebene ist violett und fällt mit der Symmetrieebene zusammen. Senkrecht zur Blättchenebene befindet sich keine Bisektrix. n_{β} ist blau mit einem Wert von ca. 1,69. Die Kristalle zeigen einen sehr schönen Pleochroismus.

Die Analyse des aus Benzoesäureester kristallisierten Purpurs ergab folgende Werte:

21,75 mg Substanz ergaben 36,54 mg CO_2 und 3,57 mg H_2O

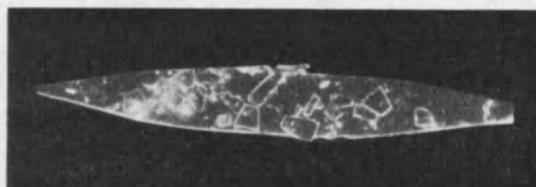
$\text{C}_{16}\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2\text{Br}_2$	gef. C 45,85%	H 1,84%
	ber. C 45,74%	H 1,92%

20,47 mg Substanz ergaben 18,34 mg AgBr

gef. Br 38,13%
ber. Br 38,05%

19,92 mg Substanz ergaben 1,22 ccm N_2 (24°, 726 mm)

• gef. N 6,72%
ber. N 6,67%



Purpurkristalle, aus o-Dichlorbenzol kristallisiert

Färberische Eigenschaften des antiken Purpurs

Schon die ersten Probefärbungen ergaben die erfreuliche Feststellung, daß das einleitend erwähnte Urteil *Friedländers*⁵⁾ sehr revisionsbedürftig ist, da es sich beim antiken Purpur um eine starke, leuchtende, rotviolette Farbe von wundervoller Nuance handelt, die dessen überragende Bedeutung durch Jahrtausende hindurch sofort verständlich macht.

Bei der genauen Untersuchung der färberischen Eigenschaften, welche von der Firma *J. R. Geigy* in Basel ausgeführt wurde, für die ihr auch an dieser Stelle bestens gedankt sei, wurde der 6,6'-Dibromindigo mit Tinonchlorviolett 6 R, Tinonblau 2 B und Indigo verglichen.

Geprüft wurde in 2%iger Färbung auf Baumwoll- und Wollstrang.

Verküpfung: Das beste Resultat in Bezug auf Nuance und Farbtiefe wird erreicht, wenn wie folgt verküpft wird:

1 Teil Farbstoff
2,5 Teile Natronlauge 36° Bé
2 Teile Hydrosulfit conc. 1
50 Teile Wasser
Verküpfungstemperatur 60—70°.

Färbeverfahren: im schwach vorgeschräfften Bade wird bei einer Temperatur von 20—25° die reinste und tiefste Nuance erhalten. Bei Temperaturen über 30° werden die Färbungen etwas trüber und schwächer.

Stärke: 100 Teile sind auf Baumwolle in der Nuance wesentlich röter als ca. 125 Teile Tinonchlorviolett 6R.

Auf Wolle sind 100 Teile etwas röter und reiner als 125 Teile Tinonchlorviolett 6R.

Bei künstlichem Licht verliert der antike Purpur seine Lebhaftigkeit und Reinheit und wird leer und stumpf.

Das Stärkeverhältnis von antikem Purpur zu Tinonblau 2B kann mit 100 T. ant. P. — 85—90 T. Tinonblau 2B bewertet werden, sofern bei dieser grundverschiedenen Nuance ein Vergleich überhaupt möglich ist.

Echtheiten auf Baumwolle

Waschprobe b und c: ant. P. ist gleich gut wie Tinonchlorviolett 6R und Tinonblau 2B.

Beuchechtheit (Sodakochechtheit): ähnlich wie die beiden Vergleichsprodukte.

Chlorechtheit: noch etwas schlechter als Tinonblau 2B. Tinonchlorviolett 6R ist gut.

Reibechtheit: etwas besser als Tinonchlorviolett 6R und eine Spur besser als Tinonblau 2B.

Echtheiten auf Wolle

Waschechtheit a: ändern, bluten: alle drei Produkte ungefähr gleich. Tinonblau 2B blutet die Wolle eine Kleinigkeit an, die beiden andern Farbstoffe lassen weiß.

Walkechtheit: ändern: ant. P. schlechter als die andern beiden. Bluten: ant. P. ungefähr gleich wie Tinonblau 2B; Tinonviolett 6R ist eine Spur besser.

Dekaturechtheit: schlechter als die beiden Vergl. Produkte.

Reibechtheit: etwas besser als die beiden Vergl. Produkte.

Vergleich mit Indigo (Tinonindigo): nur auf Wolle ausgeführt:

Waschechtheit a: beide Produkte ungefähr gleich.

Walkechtheit: ant. P. etwas weniger gut.

Dekaturechtheit: schlechter als Indigo.

Reibechtheit: etwas besser als Indigo.

Die Untersuchungen über die Lichtechntheit konnten noch nicht abgeschlossen werden, jedoch steht schon heute fest, daß der antike Purpur dem Cibablau 2B mindestens ebenbürtig ist.

Zusammenfassung

1. Man stellte 4- und 6-Brom-antranilsäure, welche in die entsprechenden Dibromindigos übergeführt wurden, durch Aufspaltung von 4- und 6-Brom-isatin her, die man auf einem für diese Derivate neuen, von *Sandmeyer* gefundenen Wege gewonnen hatte. Aus den Ergebnissen ging deutlich hervor, daß sich diese Möglichkeit einer Darstellung des antiken Purpurs nicht lohnt, da das 6-Brom-isatin neben seinem 4-Isomeren in ungenügender Menge entsteht.
2. Ausgehend von 2,6-Brom-amino-toluol gelangte man über Iso-nitrosoacet-3-brom-2-methyl-anilid, 6-Brom-7-methyl-isatin, 3-Methyl-4-brom-antranilsäure, Phenylglycin-2-methyl-3-brom-6-carbonsäure und 6-Brom-7-methyl-diacetylindoxyl als Zwischenprodukte erstmals zum 6,6'-Dibrom-7,7'-dimethyl-indigo. Einige Ausfärbungen ergaben die überraschende Feststellung, daß dieser Farbstoff rein blau ist, ohne auch nur eine Spur der erwarteten violetten Nuance aufzuweisen.
3. Durch Nitrierung von p-Brom-benzylbromid entstand in überwiegender Menge das 3-Nitro-4-brom-benzylbromid, welches über den entsprechenden Alkohol in den 4-Brom-3-nitro-benzaldehyd umgewandelt wurde. Aus dem in nur kleinen Quantitäten gebildeten 2-Nitro-4-brom-benzylbromid stellte man ohne Entfernung des beigemengten Isomeren über den 4-Brom-2-nitro-benzaldehyd den 6,6'-Dibromindigo her.
4. Es zeigte sich, daß weder die Bromierung noch die Chlorierung von 4-Brom-2-nitro-toluol in der Seitenkette zum entsprechenden Benzylhalogenid gelingt, während man bei der erfolgreichen Bromierung von 2,6-Nitro-chlor-toluol die Angaben von *Janson* bestätigt fand.
5. 4-Chlor- und 4-Brom-2-nitro-toluol ließen sich mit p-Nitroso-dimethylanilin nicht kondensieren, da die Methylgruppe zu wenig aktiviert ist.

6. Die *Friedländersche* Synthese des antiken Purpurs konnte mittels einiger Abänderungen, wie die mit Erfolg ausgeführte direkte Oxydation von p-Brom-o-nitro-toluol mit Salpetersäure und die ebenfalls mit guter Ausbeute verlaufene Darstellung der 4-Brom-2-phenylglycin-1-carbonsäure über das 4-Brom-anthranilsäure-formalid, verbessert werden.
7. Im Zusammenhange mit diesen neuen Darstellungsmöglichkeiten von Purpur und 6,6'-Dibrom-7,7'-dimethyl-indigo wurden einige neue Verbindungen hergestellt.
8. Zusammenfassend sei festgehalten, daß der antike Purpur zu den echtesten indigoiden Küpenfarbstoffen gehört. In der Nuance etwas röter als Tinonchlorviolett 6R, aber entschieden lebhafter, ist er eines der schönsten Küpenviolett und kann mit jedem ähnlichen Produkt konkurrieren. In dunklen Tönen (4 und 6%) zeigt sich der Purpur als tiefes Violett mit prachtvollem Überschein, während sich die Nuance bei schwächeren Ausfärbungen stark nach rot verschiebt.

Curriculum vitae

Ich wurde am 24. März 1921 als Sohn des Henri Angst und der Luise, geb. Schneider, in Zollikon (Kt. Zürich) geboren.

In Basel besuchte ich die Primarschule und anschließend das Realgymnasium, welches ich im Frühjahr 1939 mit dem Maturitätszeugnis verließ. Nach einem Semester an der dortigen Universität immatrikulierte ich mich an der Eidgenössischen Technischen Hochschule, wo ich im Mai 1944 das Diplom als Ingenieur-Chemiker bestand. Durch Aktivdienst und verschiedene Schulen zog sich das Studium in die Länge. Mit der vorliegenden Arbeit begann ich unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. E. Fierz-David anfangs 1945, und daneben war ich während drei Semestern als Assistent im organisch-technischen Laboratorium tätig.

Zürich, den 15. Oktober 1946.