

KAISERLICHES



PATENTAMT.

PATENTSCHRIFT

— № 21592 —

KLASSE 22: FARBSTOFFE, FIRNISSE, LACKE.

AUSGEBEN DEN 12. MÄRZ 1883.

BADISCHE ANILIN- UND SODAFABRIK IN LUDWIGSHAFEN A. RH.

Verfahren zur Darstellung von künstlichem Indigo aus den Orthoamidoderivaten des Acetophenons und des Phenylacetyls.

Patentirt im Deutschen Reiche vom 12. August 1882 ab.

Zur Darstellung des künstlichen Indigos haben sich bisher ausschließlich Nitroverbindungen (die Derivate der Orthonitrozimmtsäure und des Orthonitrobenzaldehyds) als geeignete Ausgangsmaterialien erwiesen. Im Gegensatz zu den bisherigen Methoden beruht unser nachstehend beschriebenes Verfahren im wesentlichen auf der Umwandlung geeigneter Amidverbindungen, des Orthoamidoacetophenons und des Orthoamidophenylacetyls, in den künstlichen Indigo. Genannte Amidverbindungen bezw. deren Acetyl-derivate lassen sich durch gleichzeitige oder successive Behandlung mit Brom und Schwefelsäure in Zwischenproducte überführen, welche durch Einwirkung von Alkalien und darauf folgende Oxydation sich in Indigoblau umwandeln. Da das Wesen dieser Synthese nicht durch anderweitige Substitution im Benzolkern genannter Amidverbindungen berührt wird, so können auf diesem Wege Substitutionsproducte und Homologe des Indigoblau aus den entsprechenden Derivaten des Amidoacetophenons und des Amidophenylacetyls dargestellt werden.

Specielles Verfahren.

Zu einer concentrirten Lösung von Acetylorthoamidoacetophenon oder von Acetylorthoamidophenylacetylen in Schwefelkohlenstoff wird eine gleiche Gewichtsmenge trockenen Broms langsam und unter Vermeidung von Erwärmung hinzugefügt. Während der Operation scheidet sich eine krystallinische Bromverbindung ab,

deren Menge beim Stehen zunimmt. Dieselbe wird vom Lösungsmittel getrennt und in die 10 bis 20 fache Gewichtsmenge concentrirter Schwefelsäure unter Abkühlung und beständigem Umrühren eingetragen. Wenn die nach kurzer Zeit eintretende lebhaft entwickelte Bromwasserstoff nachgelassen hat, wird die Lösung mit kaltem Wasser verdünnt und das sich in farblosen Flocken abscheidende Umwandlungsproduct von der sauren Flüssigkeit getrennt.

Zur Ueberführung dieses Zwischenproductes in Indigoblau wird dasselbe mit einem geringen und bleibenden Ueberschuss verdünnter Natronlauge bei ungefähr 50 bis 60° so lange digerirt, bis eine klare, tiefgelbe Lösung entstanden ist, aus welcher sodann bei Berührung mit Luft sich reichlich Indigo abscheidet.

Vorstehend beschriebenes Verfahren läßt sich in mehrfacher Weise abändern. Die Bromirung der acetylrten Amidverbindungen ist z. B. auch ohne Anwendung von Schwefelkohlenstoff oder ähnlicher indifferenten Lösungsmitteln in der Weise ausführbar, daß man das fein gepulverte, trockene Acetyl-derivat so lange in der Kälte einer Bromatmosphäre aussetzt, bis sich dasselbe unter Aufnahme einer ungefähr gleichen Gewichtsmenge Brom in ein tief rothgelbes Pulver umgewandelt hat.

Ferner wirkt auch Salzsäure in einer ähnlichen, aber unvollkommeneren Weise als Schwefelsäure auf die Bromverbindung ein.

Die getrennte Einwirkung des Broms und der Schwefelsäure kann auch zweckmäßig zu einer Operation vereinigt werden, indem man die Amidoverbindungen oder deren Acetyl-derivate in Schwefelsäure löst, dann das Brom langsam zusetzt und im übrigen verfährt, wie vorstehend angegeben.

Hinsichtlich der Behandlung des durch Brom und Schwefelsäure bezw. Salzsäure gebildeten Zwischenproductes mit Alkalien sei schliesslich bemerkt, dass sich die Einwirkung der ätzen- den Alkalien bereits in der Kälte bei längerem Stehen vollzieht, und dass auch alkalische Erden und kohlensaure Alkalien in der Wärme die Indigobildung bewirken.

PATENT-ANSPRÜCHE:

1. Darstellung eines Bromderivates des Ortho- amidoacetophenons bezw. des Orthoamido- phenylacetyls durch Behandlung genannter Amidoverbindungen bezw. deren Acetyl- derivate mit trockenem Brom.
2. Umwandlung der unter 1. genannten Brom- derivate in ein farbloses Zwischenproduct mittelst concentrirter Schwefelsäure bezw. Salzsäure.
3. Ueberführung des unter 2. genannten Zwi- schenproductes in künstlichen Indigo durch Behandlung mit ätzenden oder kohlensauren Alkalien oder alkalischen Erden und darauf folgende Oxydation.