zersetzt diesen mit verdünnter Schwefelsäure in der Wärme (W. WISLICENUS, *A.* **246**, 349 [1888]; KAUFMANN, *B.* **30**, 385 [1897]). Azofarbstoffe aus der Verbindung stellt die *BASF* (*D. R. P.* 241 630 [1911]; 241 723 [1910]) dar. Die mit diazotierten Aminoarylsulfonsäuren(carbonsäuren) gewonnenen Azofarbstoffe eignen sich zum Färben von Celluloseestern (*I. G.*, *F. P.* 640 746 [1927]).

Methyl- und Dimethylindene finden sich in der Fraktion vom *Kp* 200–230° des Steinkohlenteers (J. BOES, *Ber. Dtsch. pharmaz. Ges.* **12**, 84 [1902]; *B.* **35**, 1762 [1902]), 4-Methylinden, Dimethylindene, 4-Methylhydrinden, 4,6-Dimethylhydrinden im Urteer (R. WEISSGERBER, *Brennstoff-Chem.* **5**, 388 [1924]; O. KRUBER, *B.* **57**, 1008 [1924]).

Literatur: M. COURTOT, Die Chemie des Indens, *Rev. gén. Sciences pures appl.* **34**, 607 [1923].

G. Cohn.

Indicatoren sind Farbstoffe, deren Farbe Wasserstoffionen oder Hydroxylionen schon in sehr geringer Konzentration stark beeinflussen. Diejenige Konzentration der Wasserstoffionen, bei welcher die Farbe umschlägt, ist ein Maß für die Empfindlichkeit des Indicators.

Für einige der wichtigsten Indicatoren gibt die folgende Zusammenstellung auf Grund der Messungen von SALESSKY (*Ztschr. Elektrochem.* **10**, 204 [1904]) und von FELS (*Ztschr. Elektrochem.* **10**, 208 [1904]) an, bei welcher $H^{\cdot}$-Konzentration die daneben genannte Färbung eben zu beobachten ist.

Methylorange, rot . . . $1 \cdot 10^{-3}$	p-Nitrophenol, gelb . . $2 \cdot 10^{-7}$	Lackmus, rot . . . . . $1 \cdot 10^{-5}$
„ gelb . . $1 \cdot 10^{-5}$	Phenolphthalein, farblos $1 \cdot 10^{-7}$	„ violett . . . $2 \cdot 10^{-7}$
p-Nitrophenol, farblos . $7 \cdot 10^{-7}$	„ rot . . $1 \cdot 10^{-8}$	„ blau . . . . $1 \cdot 10^{-8}$

Mit diesem Unterschied in ihrer Empfindlichkeit hängt die Verwendbarkeit der verschiedenen Indicatoren zusammen. Phenolphthalein eignet sich nicht zum Titrieren von schwachen Basen, z. B. Ammoniak, weil das bei der Neutralisation entstehende Salz hydrolytisch gespalten ist und die nach der „Absättigung" der Base in der Lösung vorhandenen wenigen $H^{\cdot}$-Ionen einen scharfen Farbenumschlag dieses zu empfindlichen Indicators verhindern. In solchen Fällen muß man bekanntlich das viel weniger empfindliche Methylorange anwenden. Umgekehrt ermöglicht der große Unterschied in der Empfindlichkeit, in Mischungen von Carbonat und Bicarbonat zunächst mit Phenolphthalein das Carbonat und darnach in derselben Lösung mit Methylorange das Bicarbonat zu bestimmen.

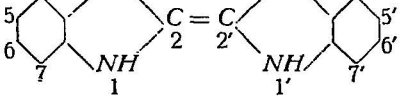
In gewandter Weise erklärte W. OSTWALD 1894 das Verhalten der Indicatoren auf Grund der Ionentheorie folgendermaßen: „Ein alkalimetrischer Indicator ist eine schwache Säure oder Base, deren Ion eine andere Färbung hat als die nicht dissoziierte Verbindung." Nach den Untersuchungen von BERNTHSEN, FRIEDLÄNDER und von HANTZSCH läßt sich aber jene Erklärung nicht aufrechterhalten und muß durch die bessere ersetzt werden: „Ein alkalimetrischer Indicator ist eine schwache Säure oder Base, welche infolge einer intramolekularen Umlagerung ihre Farbe ändert, sobald in der Lösung die Konzentration der Wasserstoffionen eine für jeden Indicator kennzeichnende Grenze überschreitet." Z. B. wandelt sich bei Dimethylaminoazobenzol die Azoform in einen chinonartigen Aufbau um, sobald die $H^{\cdot}$-Konzentration auf $1 \cdot 10^{-3}$ angestiegen ist, wobei die Färbung von Goldgelb in Fleischfarbe umschlägt.

Literatur: A. THIEL, Der Stand der Indicatorenfrage. Stuttgart 1911. – Bd. I, S. 164/5, „Acidität". – J. M. KOLTHOFF, Der Gebrauch von Farbindicatoren. 3. Aufl. Berlin 1926. *K. Arndt.*

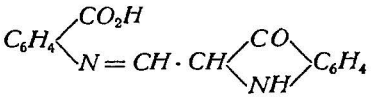
Indigenfarbstoffe (*Ciba*) sind substantive Baumwollfarbstoffe. Sie lassen sich diazotieren und entwickeln. Hierher gehören Indigenblau B, BB, R, BBW und RW, -echtschwarz B sowie -schwarz B, NB, NG und NS. Vgl. Diazofarbstoffe (*Ciba*).

Ristenpart.

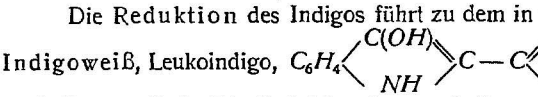
Indigo, künstlicher, Bis-indol-2,2′-indigo, ist reines Indigotin nebenstehender Konstitution. Es ist ein dunkelblaues Pulver, so gut wie unlöslich in Alkohol, Äther und Benzol, das beim Reiben Kupferglanz annimmt. Es krystallisiert aus Chloroform, Nitrobenzol, Anilin und Phenol und sublimiert beim Erhitzen. *Schmelzp.* 390–392°. Der Dampf ist feurig rot mit violettem Stich. Absorptionsspektrum: M. EDER, *Monatsh. Chem.* **24**, 15 [1905]; C. W. SCHWALBE und H. JOCHHEIM, *B.* **41**, 3798 [1908]; E. GRANDMOUGIN, *B.* **42**, 4218 [1909]. Mit Hilfe von Lysalbin- oder Protalbinsäure kann Indigotin in kolloidale Form gebracht werden (R. MÖHLAU und M. R. ZIMMERMANN, *Chem. Ztrlblt.* **1903**, I, 640; A. BINZ und K. SCHÄDEL, *B.* **45**, 594 [1915]; *BASF*, *D. R. P.* 265 536, 274 970). Es bildet Salze mit 1 *Mol. HCl* sowie mit 1 und 2 *Mol.* H_2SO_4. Das Disulfat ist ein



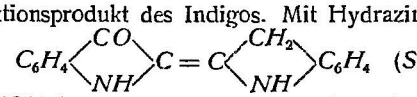
krystallinisches, grünlich-braunschwarzes Pulver (*BASF, D. R. P.* 121 450). Über das Monosulfat s. A. BINZ und A. KUFFERATH, *A.* **325**, 200 [1902]; s. auch *M. L. B., D. R. P.* 272 223, 275 290. Beide Salze dissoziieren mit Wasser. Dasselbe gilt von dem mittels alkoholischer Natronlauge aus Indigotin gewonnenen Natriumsalz (*BASF, D. R. P.* 158 625; A. BINZ, *Ztschr. angew. Chem.* **19**, 1415 [1906]; P. FRIEDLÄNDER *B.* **41**, 1036 [1908]; A. BINZ und K. SCHÄDEL, *B.* **45**, 787, 791 [1912]). Salze und Doppelsalze mit Schwermetallen beschreiben K. KUNZ, *B.* **55**, 3688 [1922]; K. KUNZ und O. GÜNTHER, *B.* **56**, 2027 [1923]; H. KUHN und H. MASCHEMER, *B.* **61**, 118 [1928]. Kochen mit starker Alkalilauge spaltet Indigotin in Anthranilsäure und Indoxylaldehyd, die sich gegebenenfalls zu Chrysanilsäure

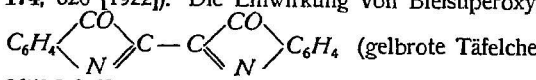
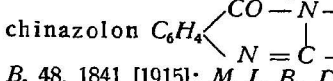


kondensieren können (P. FRIEDLÄNDER und E. SCHWENK, *B.* **43**, 1971 (1910]).

Die Reduktion des Indigos führt zu dem in weißen Nadeln krystallisierenden, alkalilöslichen Indigoweiß, Leukoindigo,  , der sich schon an der Luft wieder zu Indigo oxydiert. Die Reduktion kann auf die verschiedenste Weise durchgeführt werden. Meist arbeitet man in Gegenwart von Alkalien, so mit Wasserstoff und Natronlauge mit Nickel als Katalysator (A. BROCHET, *D. R. P.* 325 562 [1913]), mit Eisen und Alkalilauge (*BASF, D. R. P.* 165 429, 171 785, 233 272), mit Eisenvitriol und Kalk oder Natronlauge, mit Eisenoxydul und Alkalilauge (*BASF, D. R. P.* 230 306), mit Zinkstaub und Ammoniak (W HOLTSCHMIDT, *D. R. P.* 231 325; s. auch *D. R. P.* 239 834, 254 983), mit Silicium und Alkalilauge (*M. L. B., D. R. P.* 262 833), mit Zinnchlorür oder Arsentrioxyd und Alkalilauge, mit Natriumhydrosulfit (E. GRANDMOUGIN, *Journ. prakt. Chem.* [2] **76**, 142 [1907]; *BASF, D. R. P.* 204 568; vgl. R. WEDEKIND & Co., Ürdingen, *D. R. P.* 275 121), ev. erst mit Eisen, dann mit Hydrosulfit (*Du Pont, A. P.* 1 657 869 [1924]), mit Glucose und Natronlauge, mit Eisenpentacarbonyl (*I. G., D. R. P.* 441 179 [1925]), mit trockenem Natriumäthylat (*Heyden, D. R. P.* 245 623), elektrolytisch (H. CHAUMAT, *D. R. P.* 223 143) in Gegenwart von Sulfiten (*M. L. B., D. R. P.* 139 567). In neutralem oder saurem Medium reduziert man mit Zinkstaub und Calciumchlorid, mit Zinkstaub und schwefeliger Säure (Hydrosulfit) (*BASF, D. R. D.* 204 568; F. A. EUSTIS, *A. P.* 1 535 152 [1922]), mit Titantrichlorid (E. KNECHT, *B.* **36**, 168 [1903]).

Die Theorie der Indigoreduktion (Indigoküpe) ist von A. BINZ und Mitarbeitern in zahlreichen Arbeiten untersucht worden (s. z. B. A. BINZ und K. SCHÄDEL, *B.* **45**, 586 [1912]). Über die Alkylierung des Indigoweiß s. E. GRANDMOUGIN und P. SEYDER, *Compt. rend. Acad. Sciences* **174**, 758 [1922]; W. MADELUNG, *B.* **57**, 241 [1924] u. a. m., über die Acylierung (Acetylierung, Benzoylierung): C. LIEBERMANN, *B.* **21**, 442 [1888]; derselbe und F. DICKHUT, *B.* **24**, 4131 [1891]; D. VORLÄNDER und B. DRESCHER, *B.* **34**, 1858 [1901]; *D. R. P.* 126 799; K. G. FALK und J. M. NELSON, *Journ. Amer. chem Soc.* **29**, 1739, 1744 [1907]; E. GRANDMOUGIN, *Compt. rend Acad. Sciences* **174**, 758 [1922]; W. MADELUNG, *Ztschr. angew. Chem.* **34**, 486 [1921]; *B.* **57**, 246 [1924]; H. POSNER und Mitarbeiter, *B.* **59**, 1799 [1926].

Indigoweiß ist nicht das einzige Reduktionsprodukt des Indigos. Mit Hydrazin und Natronlauge kann man den gelben Desoxyindigo,  (*Schmelzp.* 317°) erhalten (W. BORSCHE und R. MEYER, *B.* **54**, 2854 [1921]), mit Eisen und alkoholischer Salzsäure die Verbindung $C_{16}H_6ON_2$, d. i. $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ oder $H_2N \cdot C_6H_4 \cdot C(OH):CH \cdot CH:CH \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ (W. MADELUNG und P. SIEGERT, *B.* **57**, 222 [1924]), mit alkalischer Hydrosulfitlösung bei 175–180° eine dunkelrote Substanz $C_{32}H_{22}O_4N_4$, die beim Kochen mit Alkalien in Chindolincarbonsäure $C_{16}H_{10}O_2N_2$ übergeht (E. GRANDMOUGIN und DESSOULAVY, *B.* **42**, 3637, Anm. [1909]; **43**, 3490, 3513 [1910]).

Die Oxydation des Indigotins mit Salpetersäure und Chromsäure führt zum Isatin (F. R. DIETZ & Co., *D. R. P.* 229 815), mit Chlor- oder Bromwasser zu dessen Halogenderivaten (O. L. ERDMANN, *Journ. prakt. Chem.* **19**, 330 [1840]; E. GRANDMOUGIN, *Compt. rend. Acad. Sciences* **174**, 620 [1922]). Die Einwirkung von Bleisuperoxyd in siedendem Benzol liefert Dehydroindigo  (gelbrote Täfelchen; *Schmelzp.* 200–215°) (L. KALB, *B.* **42**, 3642, 3653 [1909]; **44**, 1455 [1911]; **45**, 2136 [1912]; *D. R. P.* 216 889, 217 477, 220 173; derselbe und J. BAYER, *B.* **45**, 2155 [1912]). Die Oxydation von Indigotin mit Kaliumpermanganat gibt etwas o-Benzoylenchinazolon  (*Schmelzp.* 261°) (P. FRIEDLÄNDER und N. ROSCHDESTWENSKY, *B.* **48**, 1841 [1915]; *M. L. B., D. R. P.* 281 050; *BASF, D. R. P.* 287 373, 288 055). Oxydation mit Permanganat in Eisessig s. L. MARCHLEWSKI und L. G. RADCLIFFE, *Journ. prakt. Chem.* [2] 58, 102 [1898]. Darstellung von Küpenfarben aus Indigo durch Oxydation in *konz.* Schwefelsäure s. *Ciba,*

D. R. P. 280 649. Die Einwirkung nitroser Gase auf Indigotin liefert interessante, noch das ganze Kohlenstoffskelett des Indigos enthaltende Verbindungen (TH. POSNER und G. ASCHERMANN, *B.* 53, 1925 [1920]).

Die Einwirkung der Halogene auf Indigo, zuerst von A. RAHTJEN untersucht, führt je nach den Versuchsbedingungen zu mono- bis hexasubstituierten Produkten. Am wichtigsten sind die Bromderivate. Zwar gelingt die Bromierung unter Umständen auch bei Gegenwart von Wasser (*M. L. B.*, *D. R. P.* 149 941, 149 989, 161 463); doch ist es im allgemeinen erforderlich, dieses nach Möglichkeit auszuschließen. In Eisessig gelangt man zu 5-Brom- und 5,5'-Dibromindigo (A. RAHTJEN, *D. R. P.* 128 575; *M. L. B.*, *D. R. P.* 144 249, 145 910, 149 940, 149 941, 149 989, 154 511). Arbeitet man in Nitrobenzol und bei höherer Temperatur, so ist der Verlauf wesentlich glatter, und man kommt zum Penta- und Hexabromindigo. Als Lösungsmittel werden auch *konz.* Schwefelsäure, Chlorsulfonsäure u. s. w. vorteilhaft verwendet. Die Bromierung gelingt aber auch ohne jedes Lösungsmittel (*BASF*, *D. R. P.* 224 204; THE DOW CHEMICAL COMP., Midland, *A. P.* 1 431 606 [1920], 1 473 887 [1918]). Der Eintritt des Halogens erfolgt zunächst in die Stellung 5, dann 7, dann 4. Darstellung von 5, 7, 5', 7'-Tetrabromindigo s. G. ENGI, *Chem.-Ztg.* **32**, 1178 [1908]; E. GRANDMOUGIN, *B.* **42**, 4408 [1909]; DANAILA, *Compt. rend. Acad. Sciences* **149**, 1383 [1909]; *Bayer*, *D. R. P.* 205 699, 228 137; *Ciba* 193 438, 208 471, 209 078; *M. L. B.* 224 810, 225 227, 230 596, 242 030; *BASF*, *D. R. P.* 229 304; *Monnet*, *D. R. P.* 365 447 [1918]. Darstellung von 4, 5, 7, 4', 5', 7'-Hexabromindigo: A. SCHMIDT und K. THRIESS; *M. L. B.*, *D. R. P.* 225 227, 228 960, 229 351, 229 352, 231 407, 236 902, 236 903; E. GRANDMOUGIN, *B.* **43**, 937, 994 [1910]. Auf analogem Wege gelangt man zum 5, 7, 5', 7'-Tetrachlorindigo (*BASF*, *D. R. P.* 226 319, 237 262; OBEREIT, *Compt. rend. Acad. Sciences* **150**, 282 [1910]; DANAILA, ebenda **149**, 1383 [1909]; E. GRANDMOUGIN und P. SEYDER, *B.* **47**, 2365 [1914]) und zum 5, 7, 5', 7'-Dichlordibromindigo (*Bayer*, *D. R. P.* 226 611; *BASF*, *D. R. P.* 237 262) sowie zum 4, 5, 4', 5'-Dichlordibromindigo (*BASF*, *D. R. P.* 234 961; E. GRANDMOUGIN und P. SEYDER, a. a. O.). Halogenderivate des Dehydroindigos s. *BASF*, *D. R. P.* 237 262, 239 314. Die niedriger substituierten Halogenindigos sind der Muttersubstanz sehr ähnlich; nur der 6, 6'-Dibromindigo ist rotviolett gefärbt. Er hat sich mit dem antiken Purpur als identisch erwiesen (P. FRIEDLÄNDER, *B.* **42**, 765 [1909]; ETTINGER und P. FRIEDLÄNDER, *B.* **45**, 2074 [1912]). Tetrabromindigo ist erheblich grünstichiger und sehr viel chlorechter als Indigo selbst. Über Perbromide von Halogenindigo s. *M. L. B.*, *D. R. P.* 224 809, 228 093; über Alkaliverbindungen von Halogenindigos s. *BASF*, *D. R. P.* 219 732.

Die Sulfurierung des Indigos führt bei Verwendung von Monohydrat oder schwach rauchender Schwefelsäure zur 5,5'-Disulfosäure, deren Natriumsalz man durch Ausfällen der Lösung mit Kochsalz und Neutralisieren mit Soda gewinnt (CRUM, BERZELIUS Jahresb. **4**, 189 [1825]; *Kalle*, *D.R.P.* 143 141; *BASF*, *D.R.P.* 168 302; D. VORLÄNDER und PH. SCHUBARTH, *B.* **34**, 1860 [1901]). Erhitzt man 100 Tl. Indigo mit 150–200 Tl. starker Handelsschwefelsäure auf 120–130°, so erhält man die Disulfosäure als feste Masse (B. W. GERLAND, *D. R. P.* 180 097). Sulfuriert man mit 50%igem Oleum bei 70–80°, so gelangt man zur Indigo-5, 7, 5' 7'-tetrasulfosäure, von TH. REISSIG zuerst erhalten (cf. P. JUILLARD, *Bull. Soc. chim. France* [3] **7**, 619 [1892]; E. GRANDMOUGIN, *Compt. rend. Acad. Sciences* **173**, 586 [1921]). Beide Präparate, früher sehr geschätzt, sind jetzt nur noch von geringer Bedeutung und von anderen Farbstoffen in den Hintergrund gedrängt worden.

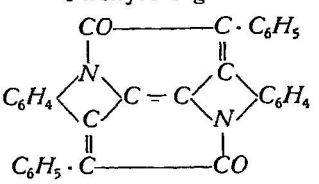
Nitro- und Aminoderivate des Indigos sind ohne nennenswerte technische Bedeutung: *Ciba*, *D. R. P.* 221 531; *BASF*, *D. R. P.* 242 149; A. BAEYER, *B.* **12**, 1316, 1317 [1879]; P. FRIEDLÄNDER und P. COHN, *Monatsh. Chem.* **23**, 1006 [1902]; J. M. EDER, *Monatsh. Chem.* **24**, 13 [1903]; J. SCHWARZ *Monatsh. Chem.* **26**, 1253 [1905]; M. FREUND und A. WIRSING, *B.* **40**, 204 [1907]; E. GRANDMOUGIN und P. SEYDER, *B.* **47**, 2365 [1914]. Doch ist der 5, 7, 5', 7'-Tetrabrom-6, 6'-diaminoindigo im Handel (Cibabraun B).

Beim Kochen von Indigo mit Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid entsteht der rotgefärbte N,N'-Diacetylindigo (C. LIEBERMANN und F. DICKHUTH, *B.* **24**, 4131 [1891]). Kochen von Indigo mit Essigsäureanhydrid und etwas *konz.* Schwefelsäure liefert Tetraacetylindigweiß (TH. POSNER, *B.* **59**, 1799 [1926]), das man auch aus dem N,N'-Diacetylindigo durch Kochen mit Zinkstaub und Essigsäureanhydrid gewinnen kann. Diacetylindigo verbindet sich mit Disulfiten (*I. G.*, *D. R. P.* 445 566 [1925]).

Wichtige Verbindungen erhält man aus Indigo bei der Einwirkung von Benzoylchlorid. Beim Kochen von Indigo mit Benzoylchlorid in Pyridinlösung entsteht zuerst N,N'-Dibenzoylindigo (violette Blättchen; *Schmelzp.* 257°), bei langdauernder Einwirkung Tetrabenzoylindigweiß (weiße

Prismen; *Schmelzp.* 242–243°) (TH. POSNER, *B.* 59, 1799 [1926]; vgl. G. HELLER, *B.* 36, 2764 [1903]). Erhitzt man Indigo direkt mit Benzoylchlorid auf 220–230°, so entsteht ein farbloses, chlorhaltiges Produkt der Formel $C_{30}H_{17}O_3N_2Cl$, der sog. DESSOULAVY-Körper (*Schmelzp.* 242°) (E. DESSOULAVY, Dissertation Neuchâtel 1909; *M. L. B.*, *D. R. P.* 254 734; TH. POSNER, *B.* 59, 1818 [1926]; TH. POSNER und W. ZIMMERMANN, *B.* 62, 2150 [1929]). Er gibt beim Erhitzen sowie bei längerer Einwirkung von kalter *konz.* Schwefelsäure einen gelben Küpenfarbstoff (Indigogelb; *Schmelzp.* 350°; rotviolette Küpe), beim Erwärmen mit *konz.* Schwefelsäure ein zweites Indigogelb (*Schmelzp.* 284°; orangegelbe Küpe). Eine gelbe, nicht verküpbare Verbindung bildet sich beim Erhitzen von Indigo mit Benzoylchlorid oder Benzoesäureanhydrid und Zinkchlorid. Diese Substanzen sind Gegenstand der *D. R. P.* von *M. L. B*: 244 226, 247 154, 247 155, 250 744, 254 567, 254 734, 279 196, 312 601. Ihre Konstitution ist von TH. POSNER und Mitarbeitern aufgeklärt worden (s. o.). Größere praktische Bedeutung kommt aber einem Farbstoff zu, der beim Erhitzen von Indigo mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von Naturkupfer C in Nitrobenzol entsteht (*Ciba*, *D. R. P.* 259 145; *F. P.* 434 828; *E. P.* 29368 [1910]; *A. P.* 994 988, 1 026 574). Seine Formel ist Bd. III, 436, bei Cibagelb G angegeben (TH. POSNER und R. HOFMEISTER, *B.* 59, 1802, 1827 [1926]; s. auch G. ENGI, *Ztschr. angew. Chem.* 27, I, 144, B. WUTH, *Chem.-Ztg.* 35, 667 [1911]). Letzteres ist ein Bromderivat, das echteste und schönste Küpengelb für Wolle (*Ciba*, *D. R. P.* 246 837; *E. P.* 8900 [1911]; *A. P.* 997 766). Cibagelb 5 R ist ein Reduktionsprodukt des Cibagelb G (*Ciba*, *D. R. P.* 257 973; *E. P.* 9940 [1912]; *A. P.* 1 074 850).

Phenylessigsäurechlorid kondensiert sich mit Indigo zu einer in roten Blättchen krystallisierenden Substanz, die kein Küpenfarbstoff ist (s. nebenstehende Formel) (*Ciba*, *D. R. P.* 260 243; *F. P.* 442 948; *E. P.* 8421 [1912]; *A. P.* 1 043 682), aber auf Substraten niedergeschlagen werden kann (Lackrot B; *Ciba*, *D. R. P.* 254 684). Halogenderivate s. *Ciba*, *D. R. P.* 254 622. Kondensationsprodukte von Indigo mit Phenylessigester und Malonester s. TH. POSNER, *D. R. P.* 281 998; derselbe und G. PYL, *B.* 56, 31 [1923]; derselbe und W. KEMPER, *B.* 57, 1311 [1924]).

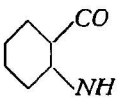


Indigodianil s. E. GRANDMOUGIN und E. DESSOULAVY, *B.* 40, 36 [1907]; 42, 3636, 4401 [1909]; *Compt. rend. Acad. Sciences* 174, 1175 [1922].

Kondensationsprodukte aus Indigo und Aldehyden oder Ketonen unbekannter Konstitution s. *BASF*, *D. R. P.* 120 318; *Consortium*, *D. R. P.* 310 197 [1917]; *I. G.*, *D. R. P.* 438 841 [1924].

Einwirkung magnesiumorganischer Verbindungen auf Indigo s. F. SACHS und H. KANTOROWICZ, *B.* 42, 1565 [1909].

Geschichtliches. Die prozentische Zusammensetzung des Indigos wurde von W. CRUM (Phil. Ann. 5, 81) festgestellt, seine Molekulargröße $C_{16}H_{10}O_2N_2$ 1879 von E. v. SOMMARUGA (*A.* 195, 312) durch Bestimmung der Dampfdichte (vgl. W. VAUBEL, *Chem. Ztschr.* 25, 725 [1901]; *Ztschr. Farbenind.* 1, 39 [1902]; L. MAILLARD, *Compt. rend. Acad. Sciences* 134, 470 [1902]). Die richtige Konstitutionsformel verdankt man A. BAEYERS genialen Untersuchungen (*B.* 16, 2204 [1883]), nachdem in den Jahren 1868–1882 zahlreiche Indigoformeln aufgestellt und immer wieder verworfen worden waren. Vor BAEYER waren von Tatsachen, die für die Aufklärung des Baues des Indigomoleküls von erheblicher Wichtigkeit waren, bekannt, daß der Farbstoff bei der Destillation Anilin liefert (O. UNVERDORBEN, *Poggendorf Ann.* 8, 397 [1826]), daß er beim Kochen mit Kalilauge neben Anilin Anthranilsäure (J. FRITSCHE, *A.* 36, 84 [1840]; 39, 83 [1841]), bei der Oxydation Isatin $C_6H_5O_2N$ liefert (O. E. ERDMANN, *Journ. prakt. Chem.* 24, 1 [1841]; LAURENT, *Journ. prakt. Chem.* 25, 434 [1842]) und mit *konz.* Salpetersäure Nitrosalicylsäure und Pikrinsäure. Aus all diesen Beobachtungen ergibt sich mit Sicherheit, daß dem Indigo die nebenstehende Atomgruppierung eigen sein muß. Es gelang BAEYER und A. EMMERLING 1870 (*B.* 3, 514), das aus Indigo erhaltene Isatin in den Farbstoff zurückzuführen, indem sie es mit Phosphorpentachlorid in das Chlorid verwandelten und dieses reduzierten. Vollständig wurde diese Synthese aber erst 1878, als es glückte, das Isatin aus Phenylessigsäure aufzubauen. Siehe auch die Synthese des Isatins aus o-Nitrobenzoesäure von L. CLAISEN und J. SHADWELL, *B.* 12, 350 [1879]. Das Indol ist die Muttersubstanz des Isatins und Indigos, wie BAEYER erkannte. Es erhielt seinen Namen von dieser Beziehung (BAEYER und C. A. KNOP, *A.* 140, 4 [1866]). 1868 stellte es BAEYER durch Zinkstaubdestillation von reduziertem Indigo dar (*B.* 1, 17 [1868]; *A.* 140, 296 [1866]), während es umgekehrt durch Oxydation mit Ozon in den Farbstoff zurückgeführt werden kann (M. NENCKI, *B.* 8, 725 [1875]). Daß nun im Indigo 2 *Mol.* Indol bzw. Isatin miteinander verkettet sind, ergibt sich aus der außerordentlichen Leichtigkeit, mit der Indoxyl – schon durch Einwirkung des Luftsauerstoffs – in Indigo übergeht. Auch Indoxyl war von BAEYER – aus o-Nitrozimtsäure über o-Nitrophenylpropiolsäureester, Isatogensäureester und Indoxylsäure – künstlich gewonnen worden (*B.* 14, 1744 [1881]; 15, 56 [1882]; 16, 2189 [1883]). In der Tat gelingt es, aus einem Komplex, der das gesamte Kohlenstoffskelett des Farbstoffs enthält, nämlich aus dem o-Dinitro-diphenylacetylen, den Indigo aufzubauen (A. BAEYER, *B.* 15, 50 [1882], *BASF*, *D. R. P.* 19266).



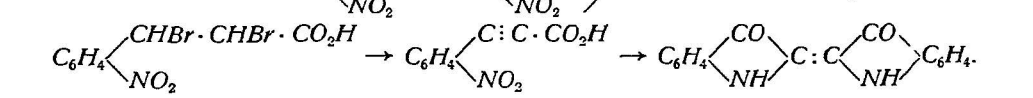
Die erste Indigosynthese (1870) stammt von A. EMMERLING und C. ENGLER (*B.* 3, 885; vgl. *B.* 9, 1106, 1422 [1876]). Sie erhielten den Farbstoff in Spuren aus o-Nitroacetophenon bei der Destillation mit Zinkstaub und Natronkalk. Dann gewann ihn durch Oxydation von Indol NENCKI 1875 (*B.* 8, 727). Diese Darstellung ist, seitdem Indol aus Steinkohlenteer in größerer Menge isoliert worden ist (*D. R. P.* 223 304), sehr wesentlich verbessert worden (*BASF*, *D. R. P.* 130 629, 132 405; H. PAULY und K. GUNDERMANN, *B.* 41, 4002 [1908]; CH. PORCHER, *Bull. Soc. Chim. France* [4] 5, 526 [1908]; GESELLSCHAFT FÜR TEERVERWERTUNG G. M. B. H., *D. R. P.* 230 542; R. WEISSGERBER, *B.* 46, 658 [1913]). Dann folgte die BAEYERsche Synthese aus Isatin (s. o.). BAEYER verdankt man auch die ersten in der Technik ausgeführten Synthesen, die zur Erzeugung des Farbstoffs eine Zeitlang dienten, nämlich die Darstellung aus o-Nitrophenylpropiolsäure (1880; *D. R. P.* 11857, 12601)

und aus o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon (1882; *BASF*, *D. R. P.* 19768; s. u.). K. HEUMANN gelang es 1890, im Phenylglycin (*B.* 23, 3043, 3431; K. HEUMANN und F. BACHOFEN, *B.* 26, 225 [1893]; *Journ. prakt. Chem.* 43, 111 [1891]; A. BIEDERMANN und R. LEPETIT, *B.* 23, 3289 [1890]; L. LEDERER, *Journ. prakt. Chem.* 42, 383 [1890]) und der *BASF* 1897 in der gleichfalls zuerst von HEUMANN vorgeschlagenen (*B.* 23, 3431) Phenylglycin-o-carbonsäure ein geeignetes, ergiebiges Ausgangsmaterial für die technische Fabrikation zu finden. Bei beiden Verfahren stellt man Indoxyl bzw. Indoxylsäure als intermediäres Produkt aus den Glycinderivaten durch Alkalischmelze dar. Es ist ein eigenartiger Zufall, daß die wichtigste technische Indigosynthese vom Anilin ausgeht, dem Stoff, der zuerst aus Indigo (1826) erhalten worden war. Brauchbar wurde das HEUMANNsche Verfahren aber erst, als man im Natriumamid ein geeignetes Kondensationsmittel gefunden hatte (J. PFLEGER, *Scheideanstalt*, *D. R. P.* 137 955). Der Erwerb des betreffenden Patents setzte die *M. L. B.* in die Lage, die Fabrikation des künstlichen Indigos aufzunehmen. Das wesentlich kompliziertere Verfahren der *BASF*, welches von der Anthranilsäure ausgeht, ist unter H. BRUNCKs Leitung in 20jähriger mühevollster Arbeit ausgebaut worden. Es erforderte zur Gewinnung der notwendigen Zwischenprodukte die Gründung ganzer Industrien (Darstellung von Chlor, Darstellung von Chloressigsäure, Oxydation von Naphthalin mit SO_3 nach SAPPERS Verfahren unter Mitwirkung von Quecksilber als Kontaktsubstanz, Regenerierung der hierbei abfallenden SO_2 zu SO_3 nach dem Kontaktverfahren; s. H. BRUNCK, *B.* 33, Sonderheft LXXI [1900]). Seit 1897 brachte die *BASF*, seit 1901 *M. L. B.* den künstlichen Indigo in den Handel. Wie seinerzeit zwischen Waid und Indigo, so entspann sich jetzt zwischen dem Natur- und dem Kunstprodukt ein Konkurrenzkampf, der mit dem unbestrittenen Siege des letzteren endete, weil die Vorteile in seiner Anwendung und der geringere Preis langsam, aber sicher augenfällig wurden. In seinem Verlauf erinnert dieser Wettstreit an die Verdrängung des Krapps durch das Alizarin. Bei Einführung des künstlichen Indigos hatte man nicht nur die indischen Pflanzer zu bekämpfen, welche mit allen erdenklichen Mitteln (Verbesserung der Kultur und Darstellungsverfahren) das Naturprodukt konkurrenzfähig zu machen versuchten, und die holländischen und englischen Händler, sondern auch die Abneigung der Färber und zum Teil auch der Behörden – manche Militärbehörden untersagten die Verwendung des künstlichen Farbstoffs.

Ein weiteres technisches, sehr ingeniöses Indigoverfahren rührt von T. SANDMEYER (*Geigy*) her (s. u.), erwies sich aber dem der *BASF* und der *M. L. B.* nicht als ebenbürtig.

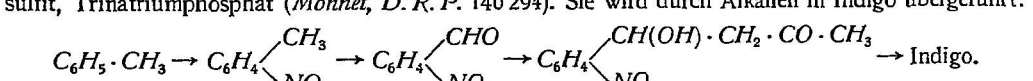
Darstellung. Es sind zahlreiche Synthesen des Indigos bekannt, herrührend von A. BAEYER und vielen anderen Forschern. Hier müssen wir uns auf die Beschreibung derjenigen Verfahren beschränken, die für die technische Fabrikation von Wichtigkeit waren oder sind. Zur Zeit wird Indigo in allen Staaten ausschließlich aus Phenylglycin gewonnen.

1. Synthese aus o-Nitro-phenylpropiolsäure (A. BAEYER, *B.* 13, 3254 [1880]; *D. R. P.* 11857, 11858, 12601, 14997). Ausgangsmaterial ist o-Nitrozimtsäure, die entweder durch Nitrierung von Zimtsäure oder aus o-Nitrobenzaldehyd nach der PERKINschen Reaktion gewonnen wird. Ihr Dibromid liefert mit alkoholischem Kali o-Nitrophenylpropiolsäure. Diese kurz Propiolsäure genannte Verbindung geht bei Behandlung mit Reduktionsmitteln (Traubenzucker, xanthogensaures Natrium) bei Gegenwart alkalischer Agenzien (am besten Borax) in Indigo über:



Die Propiolsäure wurde von der *BASF* in den Handel gebracht und besonders zur Erzeugung des Farbstoffs auf der Faser benutzt (Propiolsäuredruck, *D. R. P.* 14997, 15516). Das so erzeugte Blau konnte aber seines hohen Preises wegen den natürlichen Farbstoff nicht verdrängen. Die Synthese hat 2 erhebliche Mängel. Erstens liefert die Nitrierung der Zimtsäure höchstens 70%, meist weniger o-Nitrozimtsäure, während die anfallende p-Nitrozimtsäure dem eigentlichen Zweck verlorengeht (sie kann zur Darstellung von p-Nitrobenzaldehyd dienen). Auch der o-Nitrobenzaldehyd stellt sich zu teuer. Zweitens verläuft die Überführung der Propiolsäure in den Farbstoff nicht quantitativ, da ein Teil der Säure in Isatin übergeht. Noch heute aber benutzt man Propiolsäure zu einem äußerst scharfen Nachweis von Traubenzucker im Urin. Sie wird zu diesem Zweck von *Merck* in Tablettenform in den Handel gebracht.

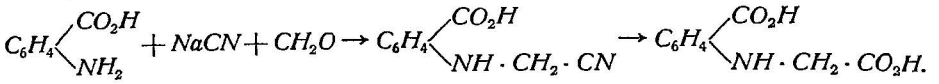
2. Synthese aus o-Nitrophenylmilchsäuremethylketon. Diese Verbindung erhält man durch Kondensation von o-Nitrobenzaldehyd mit Aceton mittels etwas Alkalilauge (A. BAEYER und U. DREWSEN, *B.* 15, 2856 [1882]; *BASF*, *D. R. P.* 19768) oder alkalisch reagierender Salze (Natriumsulfit, Trinatriumphosphat (*Monnet*, *D. R. P.* 146 294). Sie wird durch Alkalien in Indigo übergeführt:



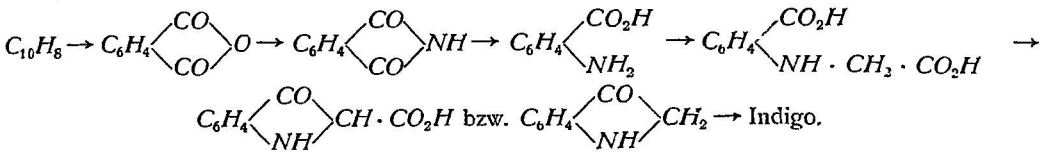
Auch dieses von *Monnet* eine Zeitlang ausgeführte Verfahren stellt sich zu teuer. Die Verbindung des Ketons mit Natriumbisulfit wurde von *Kalle* unter dem Namen Indigosalz in Pastenform in den Handel gebracht (*D. R. P.* 73377), um wie die Propiolsäure im Zeugdruck Verwendung zu finden (*Kalle*, *D. R. P.* 105 630, 108 722, 109 800). Der Farbstoff wurde auf der Faser mit heißer

Natronlauge entwickelt, wobei eine unerwünschte Mercerisierung nicht vermieden werden konnte. Der nach dem Verfahren gewonnene Indigo war zu teuer, die Ausbeute an Farbstoff ungenügend. Auch war das Keton lichtempfindlich (s. E. FISCHER, *Chem.-Ztg.* **17**, 1069 [1893]; W. SMITH, *Journ. Soc. chem. Ind.* **12**, 988 [1895]).

3. Synthese aus Phenylglycin-o-carbonsäure. Ausgangsmaterial ist das aus Naphthalin billigst erhältliche Phthalsäureanhydrid, das in bekannter Weise in Phthalimid verwandelt wird. Aus ihm gewinnt man durch Einwirkung von Hypochloriten Anthranilsäure (Bd. **II**, 233). Letztere wird nach 2 ungefähr gleichwertigen Verfahren in Phenylglycin-o-carbonsäure übergeführt, nämlich entweder durch Kondensation mit Chloressigsäure (*BASF, D. R. P.* 85071) oder durch Behandlung mit Formaldehyd und Natriumcyanid und Verseifung der entstandenen Phenylglycinnitril-o-carbonsäure (F. BENDER; *Leonhardt, D. R. P.* 117 924; *BASF, D. R. P.* 158 346):



Aus der Phenylglycin-o-carbonsäure erhält man durch Alkalischmelze fast quantitative Ausbeuten an Indoxylcarbonsäure (Indoxylsäure) (KNIETSCH, SEIDEL; *BASF, D. R. P.* 56273, 85071), u. zw. zweckmäßig mit Natron bei 235–265°, oder Indoxyl, dieses am besten mit Kali bei 280–290° (*D. R. P.* 85071). Beide Substanzen kann man ev. mit Säuren in freier Form abscheiden (*BASF, D. R. P.* 85494). Sie geben bei der Oxydation mit Luft den Farbstoff:



Phthalsäureanhydrid s. Phthalsäure.

Phthalimid (F. WINTELER, *Chem.-Ztg.* 32, 602 [1902]). Man leitet in geschmolzenes Phthalsäureanhydrid Ammoniak ein, die Temperatur von anfänglich 170° allmählich auf 240° steigernd. Absolute Trockenheit ist nicht notwendig. Ein Ansatz von 650 *kg* Anhydrid ist in 18 h fertig. Ausbeute ist quantitativ. *Schmelzp.* des Phthalimids 238°.

Anthranilsäure (*BASF, D. R. P.* 55988). Darstellung s. Bd. **II**, 233.

Phenylglycin-o-carbonsäure. *a)* Chloressigsäureverfahren (*BASF, D. R. P.* 127 178; 56273). Man bringt 137 *kg* Anthranilsäure mit 30 *l* Wasser und 120 *kg* Natronlauge (40° *Bé*) in Lösung, läßt bei niedriger Temperatur eine Lösung von 116 *kg* chloressigsaurem Natrium in 200 *l* Wasser zufließen und erwärmt mehrere Tage auf etwa 40°. Es scheidet sich das saure Natriumsalz der Anthranilsäure, fast unlöslich in kaltem Wasser, aus.

b) Formaldehydverfahren (*Leonhardt, D. R. P.* 120 105). Man löst 13,7 *kg* Anthranilsäure als Chlorhydrat in etwa 100 *kg* Wasser, gibt eine Lösung von 6,7 *kg* 100%igem Cyankalium hinzu und 7,5 *kg* 40%ige Formaldehydlösung. Das abgeschiedene Nitril wird durch Kochen mit etwa 30 *l* Natronlauge (30%ig) verseift. Ausbeute über 96% der Theorie. Nach einer Modifikation dieses Verfahrens (H. BUCHERER, *D. R. P.* 157 909; *Z. Farben* **1**, 70 [1902]) stellt man erst aus Formaldehyd und Natriumbisulfit das sog. oxymethylensulfosaure Natrium, $OH \cdot CH_2 \cdot SO_3Na$, her und aus diesem mit Anthranilsäure das methyl-anthranil-ω-sulfosaure Natrium: $C_6H_4\langle^{NH \cdot CH_2 \cdot SO_3Na}_{CO_2Na}$ das man dann mit Cyankalium umsetzt u. s. w., alles Reaktionen, die nahezu quantitativ verlaufen und keine Isolierung der Zwischenprodukte erfordern.

Ob das Chloressigsäureverfahren oder das Formaldehydverfahren anzuwenden ist, hängt lediglich vom Preise der zu benutzenden Chemikalien ab (vgl. A. REISSERT, *Ztschr. angew. Chem.* **17**, 487 [1904]). *Schmelzp.* der Phenylglycin-o-carbonsäure 207° (Zers.).

Indoxylschmelze. Nach dem *D. R. P.* 152 548 der *BASF* werden 195 *kg* Phenylglycin-o-carbonsäure mit 400 *kg* Wasser angeteigt. Dazu gibt man ein Gemisch von 1300 *kg* Kalilauge und 850 *kg* Natronlauge, beide 30° *Bé* stark, dampft im Vakuum ein und erhitzt die Masse auf 250°, bis die Indoxylbildung vollendet ist. Die Masse muß völlig homogen und gleichmäßig gelb gefärbt, frei von weißen Punkten sein (vgl. *BASF, D. R. P.* 85071). Zweifellos wurde später die Schmelze mit Natriumamid ausgeführt, wie es weiter unten beim Phenylglycinverfahren beschrieben wird. Schließlich wird die Schmelze in Wasser gelöst und der Farbstoff mit Luft ausgeblasen.

Das klug ersonnene und vorzüglich ausgearbeitete Verfahren wurde lange von der *BASF* ausgeführt. Es war völlig auf die Bedürfnisse dieser Fabrik zugeschnitten und wurde zu einer Zeit ausgearbeitet, als man eine technische Verwertung des Phenylglycinverfahrens noch nicht für möglich hielt. Die Ausbeuten sind bei den einzelnen, allerdings zahlreichen Verfahren recht gut.

Die Indoxylsäure kam eine Zeitlang als „Indophor" in den Verkehr, um im Zeugdruck gebraucht zu werden (*BASF, D. R. P.* 85071, 85494). Aus der Indoxylschmelze kann man durch Oxydation Isatin gewinnen.

4. Synthese aus β-Anilino-äthylalkohol. Ausgangsstoffe sind Anilin (Bd. **I**, 464) und Äthylenchlorhydrin (Bd. **I**, 756), aus denen man durch Erhitzen bei Gegenwart von Wasser β-Anilino-äthylalkohol gewinnt (*BASF, D. R. P.* 163 043). Dieser gibt in der Alkalischmelze Indoxyl (*BASF, D. R. P.* 171 172), wobei als Zwischenprodukt jedenfalls Phenylglycin entsteht:

$$C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 \cdot NO_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot NH_2 \left.\begin{matrix} \\ \end{matrix}\right\rangle \rightarrow C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot OH \rightarrow$$
$$CH_2 : CH_2 \rightarrow CH_2Cl \cdot CH_2 \cdot OH$$

$$C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H \rightarrow C_6H_4\begin{matrix} CO \\ NH \end{matrix}\!\!>CH \rightarrow \text{Indigo.}$$

β-Phenyläthylalkohol. Man kocht 186 Tl. Anilin und 80 Tl. Äthylenchlorhydrin mit 200 Tl. Wasser 2 h lang, macht alkalisch und treibt unverändertes Anilin mit Wasserdampf ab. Öl. *Kp* 286° (*korr*); Kp_{17} 167°; D^0 1,110.

Indoxylschmelze. Man verschmilzt in einem Kessel 800 *kg* Ätzkali und 1600 *kg* Ätznatron bei etwa 350°, so daß alles Wasser entweicht, gibt 450 *kg* fein gepulverten Kalk hinzu, erniedrigt die Temperatur auf 232–236°, füllt den Kessel mit Wasserstoff und pumpt etwa 300 *l* Anilinoäthylalkohol ein. Dann wird 2 h bei 240–245° gerührt. Es entweicht Wasserstoff (etwa 100 m^3), der komprimiert wird. Dann läßt man die Schmelze in 30 m^3 kaltes Wasser einlaufen, dessen Temperatur infolgedessen auf etwa 56° steigt, und bläst den Farbstoff mit Luft aus. Ausbeute 160 *kg*, d. s. 63% der Theorie. Das verwendete Ätzkali darf höchstens 5‰ Pottasche enthalten. Die alkalische Lauge wird in einem Mehrfachverdampfer konzentriert. Etwa vorhandenes Carbonat scheidet sich dabei vollständig ab. Die Alkaliverluste betragen bei jeder Operation nur 2–3%.

Diese Fabrikation wurde von der *BASF* längere Zeit als Geheimverfahren ausgeführt. Sie hat schon 1912 etwa 3000 *kg* Indigo pro Tag auf diese Weise hergestellt, eine Tatsache, die erst während des Weltkrieges an die Öffentlichkeit gelangte.

5. Synthese aus Phenylglycin (Anilinoessigsäure) (K. HEUMANN, *B.* **23**, 3043 [1890]; *D. R. P.* 54626; H. BRUNCK, *B.* **33**, Sonderheft, LXXI [1900]). Dieses Verfahren ist z. Z. das einzige, das zur Fabrikation des Farbstoffes dient. Ausgangsmaterial ist Anilin, das in Phenylglycin übergeführt wird. Es gibt in der Alkalischmelze durch intramolekulare Kondensation Indoxyl, das wie oben zu Indigo oxydiert wird:

$$C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 \cdot NO_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot NH_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO_2H \rightarrow C_6H_4\begin{matrix} CO \\ NH \end{matrix}\!\!>CH_2 \rightarrow \text{Indigo.}$$

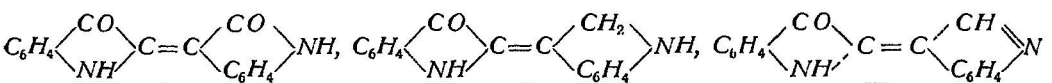
Man sieht, daß hier nur wenig Zwischenstufen zur Erzeugung des Farbstoffes nötig sind und daß auch die Alkalischmelze einfacher als beim Verfahren 4 verläuft, weil keine Oxydation, sondern nur Wasserentziehung nötig ist, um Indoxyl zu bilden, ähnlich wie beim Verfahren mit Phenylglycin-o-carbonsäure.

Zur Darstellung von Phenylglycin kondensiert man Anilin mit Chloressigsäure in Gegenwart von Soda in wässeriger Lösung (F. SCHWEBEL, *B.* **10**, 2046 [1877]; A. HAUSDÖRFER, *B.* **22**, 1777 [1889]; C. A. BISCHOFF und A. HAUSDÖRFER, *B.* **23**, 1987 [1890]). Als Nebenprodukte können etwas Anilinodiessigsäure, $C_6H_5 \cdot N(CH_2 \cdot CO_2H)_2$, und Anilinoessigsäureanilid, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CO \cdot NH \cdot C_6H_5$, entstehen. Ein zweites Verfahren (vgl. unter Nr. 3) beruht auf der Einwirkung von Formaldehyd und Kaliumcyanid auf Anilin, wobei Phenylglycinnitril Zwischenprodukt ist:

$$C_6H_5 \cdot NH_2 + CH_2O + KCN = C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot CN$$

(F. BENDER; *M. L. B.*, *D. R. P.* 135332; vgl. H. BUCHERER und A. GROLÉE, *B.* **39**, 987 [1906]). Unerwünschte Nebenprodukte treten bei diesem Verfahren nicht auf. Man mischt unter guter Kühlung 75 Tl. 40%iger Formaldehydlösung mit einer wässerigen Lösung von 50 Tl. 98%igem Kaliumcyanid und gibt 93 Tl. Anilin und so viel Alkohol hinzu — er kann bei sehr energischem Rühren auch weggelassen werden —, daß eine homogene Lösung entsteht. Nach Beendigung der Reaktion destilliert man den Alkohol ab, dampft die Lösung des Phenylglycinkaliums ein und zerlegt das Salz durch Säure. Auch hier wird empfohlen (vgl. S. 238), erst aus Anilin, Formaldehyd und Natriumbisulfit anilinomethansulfosaures Natrium, $C_6H_5 \cdot NH \cdot CH_2 \cdot SO_3Na$, herzustellen und dieses in wässeriger Lösung mit Alkalicyanid umzusetzen (vgl. J. MARTINET, *Chim. et Ind.* **13**, 531 [1924]; R. LEPETIT ebenda **14**, 852 [1925]). Ob das Chloressigsäure- oder das Formaldehydverfahren vorzuziehen ist, hängt vom Preise der Rohstoffe ab. Die Verfahren sind einander ebenbürtig. In den Vereinigten Staaten scheint das Formaldehydverfahren allmählich das ältere Chloressigsäureverfahren zu verdrängen. Man kann schließlich auch aus Acetylentetrachlorid oder Trichloräthylen mit Anilin und Kalkmilch Phenylglycin herstellen (BRITISH DYESTUFFS CORP. LTD., London, *D. R. P.* 436620 [1920]; vgl. Bd. **I**, 161). Doch ist diese Darstellung des erheblichen Chlorverbrauches wegen nicht konkurrenzfähig.

Die Alkalischmelze des Phenylglycins nach dem ursprünglichen Verfahren von HEUMANN gab keine genügenden Ausbeuten, besonders weil bei der hohen Temperatur der Schmelze ein erheblicher Teil des Indoxyls zerstört wurde (vgl. W. HENTSCHEL, *Journ. prakt. Chem.* [2] **57**, 198 [1898]). Zum großen Teil konnte man seine Mängel beseitigen (*BASF*, *D. R. P.* 179933), indem man ein Gemisch von Ätzkali und Ätznatron, das niedriger als die Komponenten schmilzt, und völlig wasserfreie Materialien unter Zusatz von Kalk verwandte. Auch dann ist aber die Reaktionstemperatur noch etwa 300° hoch. Später führte man die Schmelze bei Gegenwart von Natriumamid nach dem Verfahren der *Scheideanstalt* (J. PFLEGER, *D. R. P.* 137955) durch. Diese Verbesserung war entscheidend für den Sieg des Phenylglycinverfahrens über alle anderen Indigosynthesen. Bei Gegenwart von Natriumamid erfolgt die Indoxylbildung schon bei 180—210°. Das Amid bindet ferner unter Zerfall in Ammoniak und Natron das bei der Kondensation entstehende Reaktionswasser, welches beim ursprünglichen Verfahren immer einen Teil des Phenylglycinalkalis in Anilin und glykolsaures Alkali spaltete. Das entweichende Ammoniak hält ferner den Sauerstoff von der Schmelze fern. Dadurch wird eine sonst teilweise auftretende Oxydation des Indoxyls zu Isatin verhindert, welches sich seinerseits mit Indoxyl zu Indirubin I kondensiert. Nicht völlig kann man aber eine Selbstkondensation des Indoxyls unterdrücken. Sie führt zu der Verbindung II, die bei der Aufarbeitung der Schmelze etwas Indoxylrot III gibt. Auch etwas Indol wird



I II III

in der Schmelze gebildet. Eine Zeitlang hat man das Natriumamid erst während des Prozesses hergestellt, indem man in das geschmolzene Kali-Natron-Gemisch nach Einleiten von Ammoniak das Metall in Blöcken eintrug. Später ging man zur Verwendung fertigen Natriumamids über, das nach dem *D. R. P.* 117623 der *Scheideanstalt* durch Einleiten von Ammoniak in geschmolzenes Natrium bei 170° gewonnen wird. *Schmelzp.* des Amids ist 210° (*Chem.-Ztg.* **42**, 187 [1918]). Es ist wichtig, das Kaliumsalz, nicht das Natriumsalz des Phenylglycins, trocken und feingepulvert zu verwenden. Man schmilzt 1000 *kg* Ätzkali und 1000 *kg* Ätznatron in einem mit Rührwerk versehenen Druckkessel zusammen und entwässert das Gemisch völlig bei etwa 350°. Dann trägt man bei etwa 100° etwa 160—170 *kg* Natriumamid ein und schließlich etwa 425 *kg* Phenylglycinkalium, letzteres unter 4—5 *Atm.* Druck direkt aus der Mühle. Durch diesen Trick wird das lästige Schäumen verhindert. Hält man den Druck durch Drosselung des Ammoniakventils aufrecht, so ist die Schmelze in etwa 3 h beendet. Ohne Druck nimmt sie etwa 10 h in Anspruch. Das Ammoniak wird natürlich wieder zur Fabrikation von Natriumamid gebraucht.

Die Schmelze sieht rotbraun, glänzend und homogen aus. Man läßt sie in dünnem Strahl in ein Gemisch von Wasser und Eis (etwa 4000 *kg*) fließen, so daß die Temperatur unter 50° bleibt, und bläst nach erfolgter Lösung durch Düsen Luft in die Lösung, bis ein Probeversuch zeigt, daß aller Indigo ausgefällt ist. Der Farbstoff wird in Eisenfilterpressen auf Baumwollfiltern gesammelt und so lange ausgewaschen, bis das Waschwasser weniger als 0,2% feste Bestandteile enthält. Die Ausbeute erreicht 90% der Theorie (vgl. F. THOMAS und W. BLOXAM, *Journ. chem. Soc. London* **95**, 842 [1909]; PERKIN, ebenda **95**, 842 [1909]). Beim Eindampfen der verdünnten Lauge fällt zuerst etwas Phenylglycinnatrium aus, das wieder in den Betrieb geht. Hat man dann im Vakuum auf 50% verdampft, so scheidet sich Natriumcarbonat aus, das zum Neutralisieren neuer Chloressigsäure dient. Schließlich wird das Filtrat auf 97—98%iges Kali-Natron-Gemisch konzentriert, das einer neuen Schmelze zugeführt wird. Die Waschwässer der Filterpressen werden zum Verdünnen einer neuen Schmelze gebraucht. Haben sich im Ätzkali-Natron-Gemisch die

Verunreinigungen zu stark angereichert, dann muß es geglüht und mit Ätzkalklauge regeneriert oder anderweitig verwendet werden.

Schließlich sei bemerkt, daß man auch Natriumoxyd und Anilinnatrium als Kondensationsmittel bei der Schmelze verwenden kann und verwendet hat, jetzt aber nur, wie angegeben, arbeitet. W. A. KLAGES (*Schw. P.* 90 481 [1920]) setzt dem mit Natrium entwässerten Kali-Natron-Gemisch Natriumaluminat zu, verschmilzt das Phenylglycin bei 250° und erzielt so – wohl nur im kleinen – 96% Ausbeute an Indigo.

Kondensiert man Phenylglycin mit rauchender Schwefelsäure, so tritt neben der Ringbildung Sulfurierung ein, und man gelangt zur Indigodisulfosäure (*Bayer, D. R. P.* 63218; B. HEYMANN, *B.* 24, 1476, 3066 [1891]; R. KNIETSCH, *B.* 24, 2086 [1891]).

6. Synthese aus Thiocarbanilid (Diphenylthioharnstoff; s. Harnstoff) (J. SANDMEYER, *Ztschr. Farbenind.* 2, 129 [1903]; *Geigy, D. R. P.* 113978, 113980, 115169, 119280, 131934; A. RATHJEN, *D. R. P.* 175423). Dieses Verfahren geht gleichfalls vom Anilin aus. Es wurde von *Geigy* ausgeführt, mußte aber, weil zu teuer, aufgegeben werden. Es sei kurz beschrieben, weil es zur Fabrikation von Isatin (s. d.) und mit sinngemäßer Abänderung von Di-o-tolylindigo dient. Man führt Anilin mit Schwefelkohlenstoff in Thiocarbanilid über und erhält aus diesem durch Entschweflung mit Bleiweiß bei Gegenwart von Kaliumcyanid Hydrocyancarbodiphenylimid. Dieses liefert mit gelbem Schwefelammon das Thioamid, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CS \cdot NH_2) : N \cdot C_6H_5$, aus dem mit *konz.* Schwefelsäure Isatin-α-anil gewonnen wird. Letzteres wird durch Reduktion mit Schwefelammon in Indigo verwandelt. Zweckmäßig ist es, das Isatin-α-anil zunächst mit Schwefelwasserstoff in Thioisatin überzuführen, weil man auf diesem Umweg den Indigo in feinerer Verteilung erhält:

$$C_6H_6 \rightarrow C_6H_5 \cdot NO_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot NH_2 \rightarrow C_6H_5 \cdot NH \cdot CS \cdot NH \cdot C_6H_5 \rightarrow C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CN) : N \cdot C_6H_5$$

$$\rightarrow C_6H_5 \cdot NH \cdot C(CS \cdot NH_2) : N \cdot C_6H_5 \rightarrow C_6H_4\begin{cases} CO \\ NH \end{cases} C : N \cdot C_6H_5 \rightarrow C_6H_4\begin{cases} CO \\ NH \end{cases} CS \rightarrow \text{Indigo.}$$

Hydrocyancarbodiphenylimid. In einem mit Rührwerk versehenen Kessel löst man 7 *kg* 98%iges Cyankalium in 20 *l* Wasser, fügt 30 *kg* Bleiweiß, 20 *kg* Thiocarbanilid und 50 *kg* Sprit hinzu und erwärmt auf 50–60°, bis eine Probe des Filtrats Bleiweiß nicht mehr schwärzt. Dann verdünnt man mit Wasser und entzieht dem Niederschlag durch Auskochen mit Äther oder Spiritus das Hydrocyancarbodiphenylimid (*Geigy, D. R. P.* 115169). – Thioamid. Ein Gemisch von 20 *kg* Hydrocyancarbodiphenylimid und 50 *kg* gelbem Schwefelammon wird 1–2 Tage unter Rühren auf 25–35° erwärmt. Das Thioamid fällt als gelbes Krystallpulver (*Schmelzp.* 161–162°) aus (*Geigy, D. R. P.* 113978). – α-Isatinanilid. In 80 *kg konz.* auf 90° erwärmte Schwefelsäure trägt man allmählich 20 *kg* Thioamid ein, erhitzt auf 105–110° und gießt die Lösung auf ein Gemisch von Eis und Sodalösung. Das Anilid wird aus Benzol umkrystallisiert, um es von beigemengtem Schwefel zu trennen (*Geigy, D. R. P.* 113980).

Die Abscheidung des Isatin-α-anils aus der Lösung des Thioamids in *konz.* Schwefelsäure kann vorteilhaft mittels Ammonsulfits erfolgen. Es fällt dann eine Schwefeldioxyd-Verbindung des Isatin-α-anils aus, während Ammonsulfat entsteht (C. STEPHAN, *D. R. P.* 376870 [1919]; *A. P.* 1427863 [1921]; *E. P.* 199154 [1922]).

Anwendung. Die Vorteile, die der künstliche Indigo dem Naturprodukt gegenüber hat, sind augenfällig. Letzteres muß in der Form, wie es ausfällt, genommen werden, schwankend in seinem Wertgehalt je nach Ausfall der Ernte und Provenienz. Das Kunstprodukt ist dagegen stets rein und von gleichbleibendem Indigotingehalt. Der Mangel an Verunreinigungen verhindert das Verschmutzen der Küpe bei der Verwendung. Die Küpenführung des Naturprodukts muß sich dessen Gehalt und Verunreinigungen anpassen und erfordert deshalb eine sehr große, nur durch Erfahrung zu lernende Sachkenntnis, während für die Verküpung des künstlichen Indigos genaue, stets gleichbleibende Vorschriften gegeben werden können, unter Verwerfung veralteter und unpraktischer Methoden. Die Form, in der das Kunstprodukt dem Färber geliefert wird, erleichtert ihm wesentlich die Verarbeitung. Schließlich ist auch die mit künstlichem Indigo erhaltene Färbung stets reiner und lebhafter als die mit dem Naturprodukt erzeugte, weil die die Nuance trübenden Beimengungen (Rot, Braun) fehlen, wie man namentlich an den helleren Schattierungen erkennt (s. auch S. LANG, *Chem.-Ztg.* **21**, 961 [1897]).

Am ehesten gewann der künstliche Indigo die Vorherrschaft in der Baumwollfärberei und im Kattundruck, weil hier die grobe Form, in der er zunächst gewonnen wurde, für die Verküpung genügt. In der Wollfärberei drang er erst später durch, weil die hier noch recht gebräuchliche

Gärungsküpe ein feinst verteiltes Produkt verlangt. Dieses herzustellen, war eine wichtige, jetzt völlig gelöste Aufgabe der Fabrikanten. Am einfachsten ist es, dem Indigo beim Ausblasen aus der Lösung der Indoxylschmelze die gewünschte feine Verteilung zu geben. Das gelingt, wenn man der Lösung vor dem Einleiten von Luft bestimmte Stoffe zusetzt, so z. B. Seife (*BASF, D. R. P.* 170 978, 178 842), anorganische Salze, *BASF, D. R. P.* 178 842), benzylanilinsulfosaures Natrium oder ähnliche sulfosaure Salze (*M. L. B., D. R. P.* 237 368), Sulfitcellulose (*BASF, D. R. P.* 222 191) u. s w., oder die Lösung der Schmelze bei Luftzutritt mittels geeigneter Düsen feinst zerstäubt (*BASF, D. R. P.* 194 136) (s. auch *BASF, D. R. P.* 253 508, 253 509). Unter Umständen gelingt es durch diese Verfahren, den Indigo in kolloidähnliche, ja sogar völlig wasserlösliche Form zu bringen, besonders wenn man von Indigoweißlösungen ausgeht (*BASF, D. R. P.* 274 970, 265 536; *M. L. B., D. R. P.* 242 532, 246 580, 237 368, 239 336, 239 339). Doch sei bemerkt, daß der kolloidal gelöste Indigo sich nicht in der Färberei bewährt hat. Andere Verfahren erreichen den Zweck feinster Verteilung des Farbstoffs durch nachträgliche Behandlung des fertigen Produkts Es wird z. B. mit 60%iger Schwefelsäure in das Sulfat übergeführt, das man dann, ev. nach mechanischer Durcharbeitung, mit Wasser zerlegt (*M. L. B., D. R. P.* 272 223, 27 5290, 239 337). Auch die Natronverbindung des Indigos kann dem gleichen Zweck in ähnlicher Weise nutzbar gemacht werden (*BASF, D. R. P.* 158 625).

Um die Anwendbarkeit des Indigos und seiner Derivate in der Gärungsküpe zu erleichtern, bringt man seine Paste mit Kohlenhydraten (Stärke, Glucose), ferner mit Malztrebern und sonstigen eiweißhaltigen Stoffen, wie Hefe, Mehl u. s. w., zusammen zur Trockne, fördert die Vergärung durch Bakterienkulturen (wohl überflüssig!), erhöht die Benetzbarkeit durch Seife u. s. w. (*BASF, D. R. P.* 147 162; *Agfa, D. R. P.* 167 423, 167 424; *M. L. B., D. R. P.* 248 992, 286 338, 290 597, 354 946, 356 411, 357 087, 357 680, 414 252, 422 764; *F. P.* 506 620; *A. P.* 1 426 522). Noch bequemer wird naturgemäß die Anwendung des Farbstoffs, wenn man dem Färber und Drucker auch die Verküpung erspart und ihm das Leukoprodukt, das Indigoweiß, in direkt gebrauchsfähiger Form liefert. Hier ist es naturgemäß besonders schwierig, dem so oxydablen Körper Haltbarkeit zu verleihen. Es geschieht das zum Teil durch die eben genannten Mittel, ferner durch Zusatz von Sulfitcelluloseablauge, Kleie, Weizenmehl, Glycerin, Melasse, milchsaure Salze (Monopolseife, Turkonöl u. s. w.) (*BASF, D. R. P.* 197 391, 197 870, 204 568, 213 472, 227 319, 235 047, 235 048, 248 837; *M. L. B. D. R. P.* 174 127, 192 872, 200 914, 231 927, 250 464, 251 569, 251 570, 254 067, 265 832; *F. P* 536 481; *Schw. P.* 94851 [1921]; *E. P.* 171 078 [1921]; *I. G., E. P.* 259 999 [1926]; *Ciba, E. P.* 257 991 [1925]; *F. P.* 612 772 [1926]; *Heyden, D. R. P.* 245 623, 245 624, 248 836, 248 838). Ganz besonders wichtig sind in neuerer Zeit die Indigosole (s. d.) geworden, die Natriumsalze von Leukoindigodischwefelsäuren, die wasserlöslich und beständig gegen Sauerstoff sind.

Über die Verwendung des Indigos und seiner Derivate in der Praxis s. Druckerei (Bd. III, 747) und Färberei (Bd. V, 3).

Im Handel führt der künstliche Indigo der *I. G.* die Bezeichnungen Indigo *M. L. B.* Pulver, rein *BASF* Pulver L, Pulver SL. Die L-Marken sind eine besonders leicht lösliche Form für die Wollfärberei, insbesondere die Gärungsküpe. Entsprechende Indigoweißpräparate heißen: Indigo *M. L. B.* Küpe, Indigoküpe *BASF* 60%, Indigolösung *BASF* 20% (Indigoweiß-Natrium im Teig). Der 20-, 40- oder 60%ige Teig bläut sich an der Luft.

Marken der *Ciba*: Indigo Ciba 20% Paste, Pulver, Pulver SL, Körner und Indigo; *Ciba* Küpe I, Küpe II, Leukoindigo *Ciba* Körner 60%, Indigoweiß Paste 20%, 50%.

Indigo-5,5′-disulfosaures Natrium s. Indigocarmin (Bd. VI, 246).

5,7,5′,7′-Tetrachlorindigo ist Brillantindigo Teig (*I. G.*) (Bd. II, 663). Indigo *M. L. B.*/R, Teig 40% R (*I. G.*) ist eine Mischung von Indigo, 5-Bromindigo und 5,5′-Dibromindigo. Die entsprechenden Küpen sind Indigoküpe *BASF* 60% RR und 20% Teig. 5,7,5′-Tribromindigo ist Indigo *M. L. B.*/BB, Pulver RBN der *I. G.* = Cibablau B (Bd. III, 435). 5,7,5′,7′-Tetrabromindigo ist Brillantindigo Pulver und Teig 4 B und Indigo *M. L. B.*/4 B, Teig 40% (*I. G.*) = Cibablau 2 B (2-BO Paste); RB, RBD (Dianthrenblau) (Bd. III, 435). Ein Gemisch von 5,7,5′,7′-Tetra- und 4,5,7,5′,7′-Pentabromindigo ist Cibablau G (GD-Paste). Vorwiegend 4,5,7,4′,5′,7′-Hexabromindigo ist Indigo GK, *M. L. B.*/0 B (*I. G.*). Cibabraun B ist 5,7,5′,7′-Tetrabrom-6,6′-diaminoindigo.

Das Kondensationsprodukt des Indigos mit Benzoylchlorid (mittels Kupfers erhalten) ist als Cibagelb 3 G im Handel, sein Bromderivat als Cibagelb G.

Analytisches. Die analytische Bestimmung des künstlichen Indigos ist von geringer Wichtigkeit, da er in stets gleichbleibender Beschaffenheit geliefert wird. Für die Probenahme sei bemerkt, daß bei Teigprodukten sorgfältigstes Mischen erforderlich ist.

Untersuchung gebromter Handelsindigos und Isolierung ihrer Bestandteile s. A. Binz und Th. Marx, *Ztschr. angew. Chem.* 22, 1757 [1909].

Wirtschaftliches. Naturgemäß hatte der künstliche Indigo, wie schon oben bemerkt, die mannigfachsten Hindernisse bei seiner Einführung zu überwinden. Zunächst behaupteten die Konkurrenten, daß er überhaupt kein Produkt der Synthese, sondern nur raffinierter Naturindigo sei;

dann wurde er als minderwertiges Surrogat verdächtigt. Auch die Färber und das Publikum, das Kunstprodukten gegenüber stets mißtrauisch ist, brachten ihm starke Abneigung entgegen, die noch dadurch erhöht wurde, daß dem Nichtchemiker der Begriff des „chemischen Individuums" zumeist unbekannt ist. Schließlich wurde auch seine Qualität verdächtigt, weil die Nebenbestandteile des Naturprodukts, die dem Kunstprodukt fehlten, die Art und Güte der Färbungen günstig beeinflussen sollten. Diese Ansicht hat großen Anhang gefunden, so daß viele Färber und Behörden an der etwas lebhafteren Färbung des künstlichen Farbstoffs Anstoß nahmen. Die schon besprochenen Vorzüge des synthetischen Indigos haben dann schließlich alle Widerstände gebrochen.

Die Einführung des künstlichen Farbstoffs hatte schwerstwiegende wirtschaftliche Folgen. Das natürliche Monopol, das Britisch-Indien in seinen Indigokulturen besaß und das weder durch die Kulturen in Java, noch in Zentralamerika nennenswert beeinträchtigt war – lieferte es doch $^4/_5$ der Weltproduktion an Farbstoff –, wurde in wenigen Jahren beseitigt. 1896 war die Anbaufläche in Indien noch 1,6 Millionen Acres. Zur Zeit mag sie noch 100 000 Acres betragen, nachdem sie im Weltkrieg vorübergehend auf 750 000 Acres gestiegen war. Die Bemühungen der Engländer, die Verdrängung des natürlichen Indigos aufzuhalten, insbesondere durch rationelle Vervollkommnung der Bodenkultur, durch Verbesserung der Herstellungs- und Reinigungsverfahren, sind ohne Erfolg geblieben. Jetzt wird an Stelle des Indigos Weizen, Tabak und Ramie gepflanzt, für das Land zweifellos von größerem Vorteil. In Deutschland ist das wirtschaftliche Vordringen des synthetischen Produkts besonders instruktiv aus folgender Tabelle zu ersehen. Es betrug:

	Einfuhr		Ausfuhr	
	1000 *kg*	1000 M.	1000 *kg*	1000 M.
1896	1973	20 720	581	6 391
1899	1107	8 309	1 364	7 845
1902	526	3 687	5 284	18 462
1905	197	1 202	11 165	25 721
1908	108	882	15 456	38 655
1911	70	446	21 618	41 830
1913	58	389	33 353	53 323

Hierzu ist zu bemerken, daß die Einfuhrziffern natürlichen Indigo angeben, während die Ausfuhrziffern nahezu vollständig auf das Kunstprodukt zu beziehen sind. 1902 hatte der künstliche Indigo seinen größten Erfolg zu verzeichnen, da in diesem Jahr der größte deutsche Indigokonsument, die preußische Militärverwaltung, zu ihm überging. 1926 betrug die Ausfuhr in 1000 *kg* 12 972, 1927 15 005, 1928 12 123. Sie ist also jetzt etwa $^1/_3$ derjenigen der Vorkriegszeit, was noch recht viel erscheint, wenn man berücksichtigt, daß eine ganze Reihe von Kulturstaaten ihren Bedarf durch Eigenproduktion decken und zum Teil sogar Ware exportieren.

Vor dem Weltkrieg wurde Indigo von der *BASF* und *M. L. B.* in Deutschland sowie in ihren Zweigfabriken in England und Frankreich, in der Schweiz von der *Ciba* hergestellt. Bei Ausbruch des Krieges wurden die in England und Frankreich bestehenden Fabriken von den Alliierten beschlagnahmt. Die englische Fabrik von *M. L. B.* wurde der BRITISH DYESTUFFS CORP. angegliedert, die französische Fabrik von LEVINSTEIN erworben, der das Verfahren nach Amerika verkaufte. Von dort fand es seinen Weg nach Italien u. s. w.

Die Schweiz exportierte:

1924 . . . 3 966 500 *kg* = 13,92 Million. Fr.
1925 . . . 2 390 400 „ = 9,85 „ „
1926 . . . 1 903 400 „ = 4,93 „ „

(*Chemische Ind.* 50, 337 [1927]). Der Export ist also in stetem Rückgang begriffen. Noch mehr als Deutschland hat dieses Land unter der Konkurrenz der Auslandsindustrie zu leiden.

In den Vereinigten Staaten fabrizieren Indigo: seit 1917 die DOW CHEMICAL COMP., seit 1918: *Du Pont* und die NATIONAL ANILINE AND CHEMICAL COMP. Die Produktion (20%iger Teig) zeigt nebenstehende Tabelle (vgl. *Chemische Ind.* 49, 816 [1926], 50, 501, 550 [1927]; 51, 196, 482 [1928]).

Jahr	Pounds	Wert in $
1917	274 771	390 136
1918	3 083 888	2 724 134
1919	8 863 824	5 233 719
1920	18 178 231	13 497 981
1921	6 673 968	3 003 186
1922	15 850 752	3 962 688
1923	28 347 259	6 519 870
1924	19 996 703	4 399 275
1925	29 121 817	4 659 491
1926	25 701 000	
1927	28 438 000	

In England produzierte die BRITISH DYESTUFF CORP. 1922 1 000 000 £, 1924 etwa 4 500 000 £, 1925 über 6 000 000 £ Indigo. Die Ausfuhr aus England betrug 1924 14 209 cwts., 1925 20 558 cwts. (*Chemische Ind.* 49, 836 [1926]).

In Frankreich betrug die Indigoproduktion der *Nationale* (KUHLMANN-Konzern): 1920 6 512 000 £, 1921 5 850 000 £, 1923 4 700 000 £, 1924 über 10 300 000 £, 1925 8 000 000 £.

China verbraucht mehr Indigo als die gesamte übrige Erde. Die Exporte nach China betrugen:

Ursprungsland	1923		1924	
	lbs.	$	lbs.	$
Deutschland	10 938 239	3 523 870	8 990 175	3 364 858
Niederlande	389 066	169 407	22 469 438	8 479 411
Belgien	45 600	10 308	770 647	216 361
Schweiz	6 239 584	1 770 092	6 334 242	1 927 316
Großbritannien	1 829 062	514 962	1 913 552	575 253
Frankreich	1 461 196	466 242	3 683 108	1 175 369
Vereinigte Staaten von Amerika	12 021 037	2 548 023	10 764 931	2 936 512

Die Exporte aus den Niederlanden und aus Belgien sind deutschen Ursprungs. An erster Stelle steht also Deutschland; dann folgen die Vereinigten Staaten, dann die Schweiz (vgl. auch *Chemische Ind.* **48**, 518 [1925]; **49**, 205 [1926]; **50**, 752 [1927]).

Ein Teil der gegebenen Ziffern entstammt der sehr instruktiven Arbeit von W. N. WATSON und CH. H. PENNING, Indigo and the World Dye Trade, *Ind. engin. Chem.* **18**, 1309 [1926]; *Chemische Ind.* **50**, 323 [1927]; s. ferner A. MARTEN, Die Entwicklung der amerikanischen Farbenindustrie nach dem Kriege, *Chemische Ind.* **50**, 14 [1927].

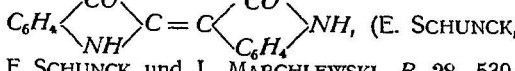
Literatur: A. v. BAEYER, *B.* **33**, Sonderheft LI [1900]. – Derselbe, Gesammelte Werke, Bd. 1, S. 181–362, Braunschweig 1905. – *BASF*, Indigo rein. – H. BRUNCK, *B.* **33**, Sonderheft LXXI [1900]. – F. FELSEN (FR. C. THEIS), Der Indigo und seine Konkurrenten. Berlin 1909. – H. E. FIERZ-DAVID, Künstliche organische Farbstoffe. Berlin 1926. – J. FORMANEK und E. GRANDMOUGIN, Untersuchung und Nachweis organischer Farbstoffe auf spektroskopischem Wege. Berlin 1926. – Derselbe, *Ztschr. angew. Chem.* **41**, 1133 [1928]. – G. v. GEORGIEVICS, Der Indigo. Leipzig-Wien 1892. – F. JENKE, Die volkswirtschaftliche Bedeutung des künstlichen Indigo. Karlsruhe 1909. – A. MARKUS, Die großen Chemiekonzerne. Leipzig 1929. – J. MARTINET, Matières colorantes, l'indigo et ses dérivés. Paris 1926. – *M. L. B.*, Indigo *M. L. B.* 1911. – A. REISSERT, Geschichte und Systematik der Indigosynthesen. Berlin 1898. – Derselbe, *Ztschr. angew. Chem.* **17**, 482 [1904]. – H. TRUTTWIN, Enzyklopädie der Küpenfarbstoffe. Berlin 1920.

G. Cohn.

Indigo, natürlicher, der älteste und wichtigste organische Farbstoff, ist der blau färbende Bestandteil zahlreicher Pflanzen, von denen die verschiedenen Indigoferaarten (Papilionaceen), I. tinctoria, I. pseudotinctoria, I. anil, I. disperma und I. argentea, die wichtigsten sind. Ihre Heimat ist Ostindien (vom 20. bis 30. Grad). Sie gedeihen aber auch in China und Japan, auf den Philippinen, in Zentralamerika, Brasilien und Java. Indigohaltig sind ferner der Färberwaid, Isatis tinctoria (Crucifere), der früher in Frankreich, Deutschland und England in erheblichen Mengen kultiviert wurde, und der Färbeknöterich, Polygonium tinctorium, der in China und im Kaukasus zur Darstellung des Farbstoffs herangezogen wird. Spurenweise findet sich dieser auch im tierischen und menschlichen Organismus.

Geschichtliches. Der Name ist im Deutschen, Englischen und Französischen gleichlautend. Die spanische Bezeichnung ist añil vom indischen Wort nîla, blau. Der Indigo gehört zu den ältesten bekannten organischen Verbindungen und wird seit Jahrtausenden in Indien zum Blaufärben benutzt, u. zw. zweifellos in Form der primitiven Gärungsküpe, war den Ägyptern und nach ihnen den Griechen und Römern wohl bekannt und wurde von ihnen als ἴνδικον bzw. indicum gekennzeichnet. Sichere Nachrichten über ihn brachte zuerst der Venetianer MARCO POLO um 1300 von seinen Reisen. Mit dem Anfang des 16. Jahrhunderts (1516) wurde das Farbmaterial auf dem Seeweg aus Ostindien nach Europa importiert, wo die seit dem 9. Jahrhundert betriebene Waidkultur in hoher Blüte stand. Alle Anstrengungen der deutschen Regierungen, die Verdrängung des Waids durch den Indigo zu verhindern, waren vergeblich, da ersterer gar zu wenig Farbstoff lieferte (nur etwa $^1/_{30}$ der Indigoarten). Der Konkurrenzkampf von Waid und Indigo, der über 200 Jahre dauerte, endete schließlich mit dem Siege des letzteren. Jetzt wird Waid nur noch in ganz beschränktem Umfang angebaut, u. zw. nicht zum Färben, sondern zur Verwendung als Gärungsmittel in der nach ihm benannten Waidküpe. A. BAEYER glückte 1880 die Synthese des Indigos. Seit 1897 kam der künstliche Farbstoff (s. d.) in reinster Form in den Handel und verdrängte rasch und unaufhaltsam das Naturprodukt. Eine neue Blüteperiode erlebt letzteres seit Beginn des Weltkriegs, der zahlreichen Staaten den Bezug des fast ausschließlich in Deutschland und der Schweiz hergestellten synthetischen Farbstoffs unmöglich machte. Dann sinkt die Produktion wieder, ohne aber bis zur Gegenwart völlig aufzuhören.

Bestandteile. Hauptbestandteil des natürlichen Indigos ist das Indigotin (s. Indigo, künstlicher), von dem die besten Sorten 70–90%, Mittelsorten 40–50%, die geringsten 20% und noch weniger enthalten. Die anderen Bestandteile (s. BERZELIUS' Jahrber. **7**, 256; BOLLEY und CRINSOZ, Ztschr. f. Chem. **186**, 6573; A. G. PERKIN und W. P. BLOXAM, *Journ. chem. Soc. London* **91**, 280 [1907]; A. G. PERKIN, ebenda **91**, 435 [1907]; **95**, 848 [1909]) sind Indigorot (Indirubin),



(E. SCHUNCK, *Jahrber. Chem.* **1858**, 468; *B.* **12**, 1220 [1897]; E. SCHUNCK und L. MARCHLEWSKI, *B.* **28**, 539 [1895]), von A. BAEYER (*B.* **12**, 459 [1897]) aus Isatinchlorid durch Behandlung mit Zinkstaub in Eisessiglösung sowie (*B.* **14**, 1745 [1881]; *D. R. P.* 17656) glatt durch Kondensation von Indoxyl mit Isatin künstlich erhalten, Indigobraun, Indigleim, Wasser und Asche, die im wesentlichen aus Calcium- und Magnesiumcarbonat, Tonerde und Eisenoxyd besteht. Ein guter Bengalindigo enthielt z. B. außer 61,4% Indigoblau 7,2% Indigorot, 4,6% Indigobraun, 1,5% Indigleim, 19,6% Mineralstoffe und 5,7% Wasser. Indigleim, ein eiweißähnlicher Körper, kann dem Farbmaterial durch verdünnte Säuren entzogen werden, Indigbraun durch Alkalien, Indigorot durch Auskochen des mit Säuren und Alkalien gereinigten Farbstoffs mit Alkohol, der es aufnimmt, während Indigoblau ungelöst bleibt (vgl. A. G. PERKIN und W. P. BLOXAM, *Journ. chem. Soc. London* **91**, 280 [1907]). In manchen Indigosorten konnte Kämpherol nachgewiesen werden (A. G. PERKIN, *Proceed. Chem. Soc.* **20**, 172 [1904]; **22**, 198 [1906]; *Journ. chem. Soc. London* **91**, 435 [1907]), in anderen Isatin (PERKIN, *Proceed. Chem. Soc.* **23**, 30 [1907]).

Die Form, in der das Indigotin in der Pflanze vorkommt, ist das Indican, $C_{14}H_{17}O_6N+3H_2O$, entdeckt 1885 von E. SCHUNCK (*Jahrber. Chem.* 1855, 660; 1858, 465). Es ist ein Glucosid des Indoxyls (L. MARCHLEWSKI und L. G. RADCLIFFE, *Journ. Soc. chem. Ind.* **17**, 434 [1898]), das bei der Hydrolyse in Glucose und Indoxyl zerfällt. Letzteres oxydiert sich an der Luft sofort zu Indigotin:

$$C_{14}H_{17}O_6N + H_2O = C_6H_4\begin{<}{CO}{NH}\end{>}CH_2 + CHO\cdot(CH\cdot OH)_4\cdot CH_2\cdot OH.$$

Das Indican läßt sich, wenn man seine enzymatische Zersetzung im Saft durch Kochen oder Zusatz von Enzymgiften verhindert, durch Äther oder Chloroform ausziehen. Es liefert Indigo 1. durch Einwirkung von Eisenchlorid in saurer Lösung, 2. durch Einwirkung des in der Pflanze vorkommenden Enzyms „Indimulsin", 3. durch Einwirkung artfremder Enzyme, wie „Emulsin", 4. durch Einwirkung von Bakterien. Die besten Ausbeuten an Indigo erzielt man, wenn man die Hydrolyse mit Salzsäure bei gleichzeitiger Oxydation mit Luft vornimmt (A. G. BRÉAUDAT, *Compt. rend. Acad. Sciences* **127**, 769 [1898]; J. J. HAZEWINKEL, *Chem.-Ztg.* **24**, 409 [1900]; C. BERGTHEIL, *Journ. chem. Soc. London* 85, 870 [1904]; A. G. PERKIN und W. P. BLOXAM, ebenda **91**, 1715 [1907]; A. G. PERKIN und F. THOMAS, ebenda 95, 793 [1909]; F. THOMAS, W. P. BLOXAM und A. G. PERKIN, ebenda 95, 824 [1909]).

Gewinnung. Die für Europa wichtigsten Produktionsländer sind Indien (Bengalen), Java und Guatemala. Die Fabrikation wird in sog. Indigoterien oder Faktoreien betrieben. Die Pflanze wird zur Zeit der Blüte, welche meist schon wenige Monate nach der Aussaat stattfindet, oder kurz vorher geschnitten, weil sie zu dieser Zeit am meisten Farbstoff enthält. Meist finden 2 Schnitte im Jahre statt. Die Kultur ist schwierig und wird häufig durch Mangel an Regen, durch Wirbelstürme, durch Heuschrecken und Raupenfraß beeinträchtigt. Die Qualität des erzeugten Farbstoffs hängt sehr von der Bodenbeschaffenheit, die Ausbeute am meisten von der Menge der produzierten Blätter ab, welche am farbstoffreichsten sind. Die Pflanzen werden ohne Verzug in Form von Bündeln in gemauerte Gruben oder Holzkufen, sog. Gärungsküpen (trempoires, steeping vats), gebracht und mit Wasser bedeckt. Durch diese, Fermentation oder Gärung genannte Operation wird das Indican in Lösung gebracht, wobei lebhafte Entwicklung von Kohlendioxyd stattfindet. Die Spaltung des Glucosids in seine Komponenten erfolgt durch ein in den Blättern enthaltenes Enzym. In etwa $12-15^h$ ist der Auslaugungsprozeß beendet. Man erkennt das an Geruch, Farbe und Geschmack der Flüssigkeit, an der Bildung eines blauen Schaumes auf der Oberfläche u. a. m. Unnütze Verlängerung der Operation beeinträchtigt die Qualität des Farbstoffs. Die gelbe Flüssigkeit wird nunmehr in tiefer stehende Bassins oder Holzkufen, sog. Schlagküpen (batteries, beating vats), abgelassen und durch mit Dampfkraft betriebene Schaufelräder oder durch Schlagen mit Stöcken u. s. w. mit Luft in innige Berührung gebracht, um den Leukokörper zu dem Farbstoff zu oxydieren. Er scheidet sich als blaue, flockige Masse ab, die sich schnell und vollständig absetzt. Man läßt dann die klare Flüssigkeit ab, kocht den Schlamm mehrere Stunden mit Wasser, filtriert den Indigo, preßt ihn ab, schneidet ihn in Stücke und trocknet diese sehr langsam in Trockenhäusern die schattig und gut ventiliert sein müssen. Das Aufkochen ist notwendig, um den Farbstoff gegen Fäulnis zu schützen, braune, ihm anhaftende Extraktivstoffe in Lösung zu bringen und seine Farbe feuriger zu machen. Auf das Trocknen muß größte Sorgfalt verwendet werden. Je langsamer es geschieht, umso feiner wird die Struktur des Produkts, und umso leichter kann es gemahlen und verküpt werden. 100 *kg* trockene Pflanzen liefern $1^1/_2-2$ *kg* Indigo. Einzelheiten über Kultur und Gewinnung s. CH. RAWSON, *Journ. Soc. chem. Ind.* **18**, 467 [1899].

Handelssorten. Indigo ist eine feste blaue Masse von mattem erdigen Bruch. Die Hauptsorten werden nach ihrem Ursprungsland als Bengal-, Java- und Guatemalindigo unterschieden. Jede Sorte hat charakteristische Eigenschaften und Merkmale, die zur Erkennung dienen. Die wichtigste Qualität ist der Bengalindigo, u. zw. der in den Provinzen Niederbengalen und Béhar gewonnene; weniger geschätzt ist das aus Benares und am minderwertigsten das aus Doab und Oudh stammende Produkt. Die Güte verschlechtert sich also umsomehr, je weiter die Ursprungsprovinz nach Westen liegt. In den Handel kommt der Bengalindigo in prismatischen Stücken, die mit einer Marke versehen sind und einen netzartigen Abdruck der Leinwand, die zum Trocknen diente, zeigen. Er hat glatten Bruch und nimmt beim Reiben mit dem Fingernagel Kupferglanz an. Frische Bruchflächen geben einen pupurblauen Reflex; schlechtere Sorten sind hellblau. Gewinnung und Handel liegt in den Händen der Engländer. Javaindigo ist der feinste. Die Stücke tragen das Wort Java eingeprägt,

sind sehr leicht und zeigen an frischen Bruchflächen einen charakteristischen Goldschimmer. Javaindigo wird von den Holländern erzeugt und gehandelt. Guatemalaindigo bildet unregelmäßige Stücke, zum Teil mit abgerundeten Flächen. Charakteristisch ist für ihn ein grün gefärbtes Häutchen („grüner Rock"), das manchen Stücken stellenweise anhaftet. Die Velores genannte Sorte ist dem besten Bengalindigo gleichwertig; die „Sobre saliente", welche zumeist auf den Markt kommen, sind aber sehr minderwertig.

Raffinierter Indigo wird durch Umküpen dargestellt (J. FRITZSCHE, *A.* 44, 290 [1842]). Man reduziert das Naturprodukt bei Gegenwart von Alkalien mit Traubenzucker und fällt den Farbstoff aus der klaren Indigoweißlösung durch Einblasen von Luft wieder aus. Dadurch wird er von dem größten Teil seiner Nebenprodukte befreit und auf einen Gehalt von etwa 95% Indigotin gebracht. Durch Überführung in sein Monosulfat und Zersetzung desselben mit Wasser (A. BINZ und A. KUFFERATH, *A.* 325, 196 [1902]) oder durch Sublimation im Vakuum kann der Indigo weiter gereinigt werden (W. P. BLOXAM, *Journ. chem. Soc. London* 87, 976, 982 [1905]).

Verwendung[1]. Die Anwendung des natürlichen Indigos in der Färberei und im Druck von Baumwolle und Wolle geschieht auf denselben Apparaten und nach denselben Verfahren wie mit künstlichem Indigo (s. Färberei, Bd. V, 3, und Druckerei, Bd. IV, 747). Nur müssen die Brocken oder Würfel des Handels erst zerstoßen und dann auf besonderen Mühlen mit Wasser, ev. unter Zusatz von etwas Soda oder Natronlauge, auf das feinste zermahlen werden.

Wertbestimmung. Eine Beurteilung wird durch die Probefärbung ermöglicht, besonders wenn es sich um den Vergleich zweier Sorten handelt. Man sulfuriert den Farbstoff mit Schwefelsäure, verdünnt und färbt in der Lösung gleich schwere Wollstränge hell an. Gut und zuverlässig ist die Probefärbung bei raffinierten Indigos; bei Rohsorten ist sie wegen der Beimengungen, welche die Nuance beeinflussen, sehr ungenau. Auch für den Vergleich zweier Sorten von sehr abweichender Beschaffenheit ist sie unzulässig.

Die genauen chemischen Untersuchungsmethoden beruhen alle auf der Bestimmung des Indigotins, u. zw. entweder auf seiner Isolierung in reinem Zustande oder auf seiner Reduktion zu Indigoweiß oder auf seiner Oxydation. Eine sorgfältige und vollständige Übersicht findet man in Indigo rein, *BASF*, 10–35, ferner *Lunge-Berl*, 4, 1033, sowie J. E. TULLEKEN, Indigo en zijn Onderzoek, Dissertation, Leiden 1900. Am wichtigsten dürfte die Hydrosulfitmethode sein, wobei der Indigo mit Schwefelsäure sulfuriert, die Lösung durch Zusatz einer Natriumhydrosulfitlösung von bekanntem Gehalt entfärbt und aus der Menge des verbrauchten Hydrosulfits der Gebrauch an Indigo berechnet wird.

Statistisches. Die wirtschaftliche Bedeutung der Indigokultur für Indien erhellt aus folgender Tabelle, welche den Umfang der Indigokulturen angibt. Es wurden bepflanzt:

1894/95	1 705 977 Acres	1913/14	152 800 Acres
1901/02	791 190 „	1914/15	116 500 „
1905/06	383 600 „	1915/16	258 100 „
1910/11	225 300 „	1916/17	756 400 „

(1 Acre = 0,4 *ha.*) Aus der Tabelle ist ersichtlich, wie gewaltig der Weltkrieg, der die Einfuhr synthetischen Indigos unterbunden hat, auf die Wiederbelebung der Indigokultur eingewirkt hat, nachdem sie 1914/15 ihren Tiefstand erreicht hatte. In den Jahren 1924–1926 betrug die mit Indigo bebaute Fläche in Indien nur noch schätzungsweise 100 000 Acres (*Chemische Ind.* 48, 89 [1925]); 49, 205 [1926]; 50, 44 [1927]).

Zum Vergleich sei bemerkt, daß 1896/97 auf Kaffeekulturen nur 147 158 Acres, auf Teekulturen 423 932 Acres (ohne Ceylon) fielen. Der 126. Teil der landwirtschaftlich ausgenutzten Bodenfläche Indiens diente 1896/97 dem Anbau von Indigo.

Es wurden aus Indien ausgeführt:

1895/96 . . . . 187 337 *t*	1909/10 . . . . 18 061 *t*	1914/15 . . . . 17 142 *t*
1903/04 . . . . 60 410 „	1913/14 . . . . 10 939 „	1915/16 . . . . 41 942 „

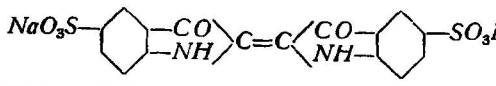
Die Indigoproduktion betrug in den Jahren 1923–1926 immerhin noch rund 20 000 cwt pro Jahr (*Chemische Ind.* 48, 30 [1925]; 50, 44, 464 [1927]) (1 cwt = 50,8 *kg*).

Der jährliche Wert der indischen Indigoproduktion wird im Durchschnitt der Jahre 1880/81 bis 1895/96 auf rund 60 Million. M. geschätzt, der der ganzen Welt auf 80 Millionen.

Literatur: G. v. GEORGIEVICS, Der Indigo vom praktischen und theoretischen Standpunkt. Leipzig-Wien 1892; Lehrbuch der Farbenchemie, 4. Aufl., herausgegeben von E. GRANDMOUGIN, Leipzig-Wien. – FR. JENKE, Die volkswirtschaftliche Bedeutung des künstlichen Indigos. Karlsruhe 1909, G. Braun. – C. J. N. VAN LOOKEREN-CAMPAGNE, Plantagenindigo. Wageningen 1901.

G. Cohn.

Indigocarmin D Teig (*I. G.*), Indigotin (*Geigy*), I in Pulver (*I. G.*) ist 5,5′-indigodisulfosaures Natrium, hergestellt nach *D. R. P.* 63218 und 68372. BARTH hat 1740 den Indigo zuerst sulfuriert und zum Färben der Wolle empfohlen (Sächsischblaufärberei). Der Farbstoff löst sich



[1] Von E. RISTENPART.

leicht in Wasser, wenig in Alkohol. Die Färbung auf Wolle ist wenig echt; der Farbstoff dient aber häufig als Indicator in der Analyse von Hypochloriten und Nitraten, da er durch Oxydation leicht zerstört wird.

Indigoextrakt *konz.* N Teig (*I. G.*) ist die freie Sulfosäure des vorigen.

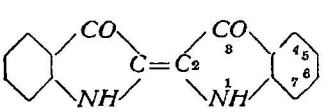
Ristenpart.

Indigoersatz nennt man gewisse Präparate aus Blauholzextrakt, die aber kein Interesse mehr haben. *Ristenpart.*

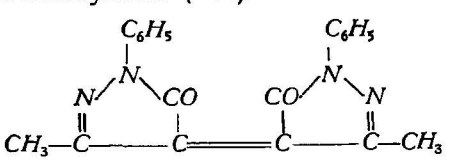
Indigogelb 3 G Ciba in Teig (*Ciba*) ist der von ENGI und FRÖHLICH 1911 erfundene indigoide Küpenfarbstoff, der nach *F. P.* 434828 durch Erhitzen von Indigo in Nitrobenzol mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Kupferpulver entsteht. Formel s. Cibagelb G, Bd. **III**, 436. In Xylol ist er löslich. Er färbt aus roter Hydrosulfitküpe ein licht-, wasch- und chlorechtes grünliches Gelb auf Baumwolle, Wolle und Seide. Die Marke G ist eine ältere Bezeichnung für Cibagelb G, Bd. **III**, 436.

Ristenpart.

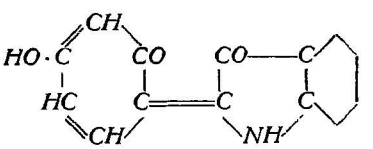
Indigoide Farbstoffe ist nach einem Vorschlag von P. FRIEDLÄNDER die Bezeichnung für eine Gruppe von Farbstoffen, die mit dem Indigo sowohl im Aufbau wie im chemischen, physikalischen und koloristischen Verhalten weitgehende Analogien aufweisen. Als charakteristische, die Farbigkeit bedingende Atomkonfiguration enthalten sie wie das Indigblau (s. Bd. **VI**, 233) die Gruppe $CO-C=C-CO$ als Bestandteil eines Systems, das sich aus 2 ringförmigen Komplexen zusammensetzt. Diese Komplexe können aus je einem Ringsystem (I, II) bestehen, oder dieses kann sich, wie im Indigblau der Pyrrolring, an einen Benzolkern u. s. w. angliedern. In letzterem Falle handelt es sich um Farbstoffe, in denen sich an Stelle der *NH*-Gruppen des Indigblaus ein (III) oder 2 andere Atome oder Atomgruppen befinden, wie Sauerstoff (IV), Schwefel (V), Selen, die Gruppen *CO*, CH_2, C_2H_2 (VI) u. a. m. Die Farbstoffe können sowohl symmetrisch wie unsymmetrisch aufgebaut sein, ferner isocyclisch oder heterocyclisch (VIII).



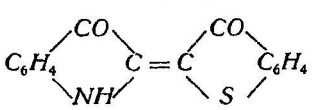
Indigblau



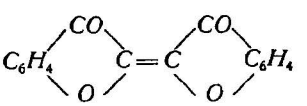
I. Bis-1-phenyl-3-methyl-pyrazol-4,4'-indigo



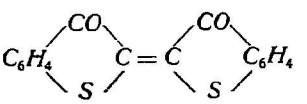
II. 3-Oxybenzol-1-indol-2-indigo



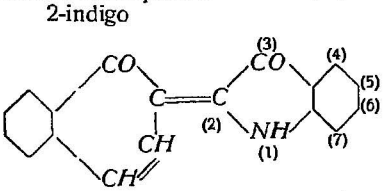
III. Indol-2-thionaphthen-2-indigo



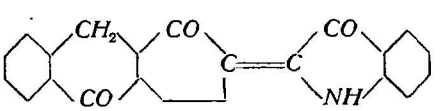
IV. Bis-cumaran-2,2'-indigo



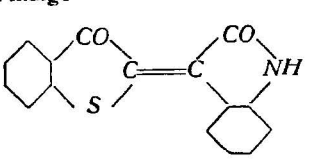
V. Thioindigo
Bis-thionaphthen-2,2'-indigo



VI. Naphthalin-2-indol-2-indigo



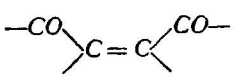
VII. Anthron-2-indolindigo



VIII. Thionaphthen-2-indol-3-indigo

Verbindungen von diesem Typus waren vereinzelt schon dargestellt, aber erst die zielbewußte Synthese einer sehr großen Zahl gestattete die Einordnung in eine einheitliche Gruppe, zu der nun auch das Indigblau gehört. Dieses verliert damit seine bisher isolierte Stellung und bildet einen Spezialfall der indigoiden Farbstoffe.

Diese lassen sich nach einem Vorschlage von DECKER (*A.* **362**, 320) auch als Zweikernchinone bezeichnen, da sie die für das typisch einfache Chinon charakteristische Gruppierung

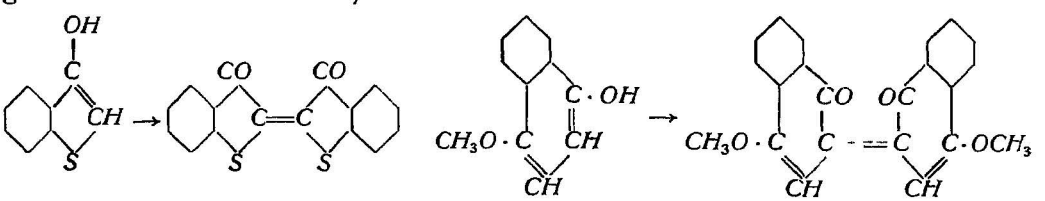


auf 2 Kerne verteilt enthalten. Je nachdem in den Zweikernchinonen die beiden *CO*-Gruppen sich zur Verbindungsstelle der beiden Kerne in o-o-, o-p- oder p-p-Stellung befinden, kann man die Farbstoffe als Indigoide, Indolignone oder Lignone (von Coerolignon abgeleitet) bezeichnen. Namentlich Indigoide und Indolignone zeigen in ihren Eigenschaften häufig große Ähnlichkeit und gestatten die gleiche färberische Verwendung. Ein Beispiel eines Indolignons ist der Farbstoff aus β-Naphthochinon und Oxythionaphthen.

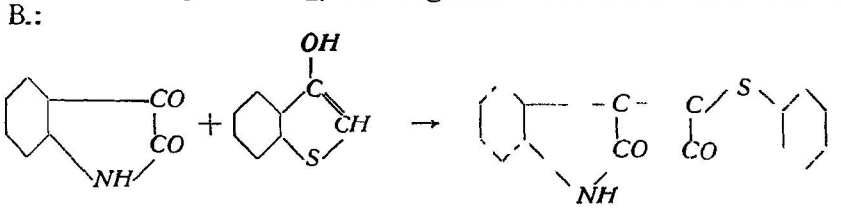
Die große Zahl der bereits bekannten Farbstoffe dieser Gruppe machte eine einheitliche Nomenklatur wünschenswert. Nach einem allgemein akzeptierten Vorschlage von P. JACOBSON legt man dafür die um das typische Sauerstoffatom ärmeren Muttersubstanzen der beiden Hälften zugrunde und verbindet für den daraus resultierenden Farbstoff beide durch ein angehängtes -indigo, also VI Naphthalin-2-indol-2-indigo u. s. w., wobei die Stellung der doppelten Bindung in der üblichen Weise durch Zahlen näher präzisiert wird. Symmetrische Farbstoffe mit 2 gleichen Muttersubstanzen werden als Bis-indigo bezeichnet, z. B. Thioindigo (V) Bis-2,2'-thionaphthenindigo. Indigblau selbst, der technisch wichtigste Repräsentant der ganzen Gruppe, überdies der einzige, der vom pflanzlichen oder tierischen Organismus produziert wird, erhält darnach die Bezeichnung Bis-indol-2,2'-indigo.

Synthetische Methoden. Spezielle Bildungsreaktionen sind bei den einzelnen Farbstoffgruppen besprochen. Allgemeinerer Natur und wegen ihres meist sehr glatten Verlaufs namentlich auch von technischem Interesse sind die folgenden:

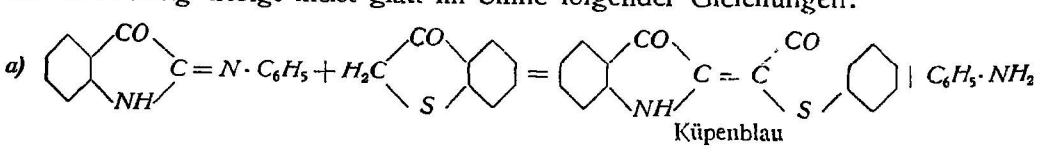
1. Analog der Bildung von Indigo aus Indoxyl lassen sich auch eine ganze Anzahl von dem Indoxyl vergleichbaren cyclischen Verbindungen durch Oxydationsmittel, namentlich in alkalischer Lösung, in die entsprechenden symmetrischen indigoiden Farbstoffe überführen, z. B.:



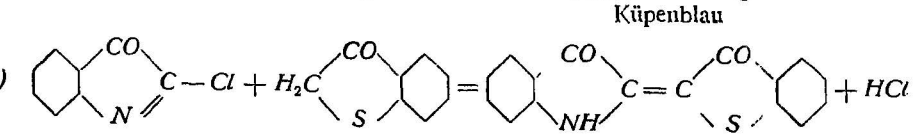
2. Diese Verbindungen, sofern sie eine genügend reaktionsfähige $-C(OH)=CH-$ Gruppe enthalten, vereinigen sich mit cyclischen α-Diketonen (Isatin, Acenaphthenchinon) zu unsymmetrischen indigoiden Farbstoffen, die ihre Analogen im Indirubin (aus Indoxyl und Isatin) besitzen. Die Reaktion vollzieht sich glatt schon bei mäßiger Temperatur (in wässeriger Lösung) bei Gegenwart von etwas Alkali oder Mineralsäure, z. B.:



3. Energischer als die Diketone wirken deren Anilide und Imidchloride, von denen Isatin-α-anilid und Isatin-α-chlorid besonders häufig zur Verwendung gelangen. Die Umsetzung erfolgt meist glatt im Sinne folgender Gleichungen:



Küpenblau



Allgemeine Eigenschaften. Die indigoiden Farbstoffe sind fast durchgängig sehr schwer lösliche, gut krystallisierende, sublimierbare Verbindungen. Ihre Nuance wird in erster Linie durch das Atom oder die Atomgruppe bedingt, die sich an Stelle der *NH*-Gruppe des Indigblaus befindet, wobei *O* die geringste, *S* eine etwas größere, $-C_2H_2-$ (in Naphthalinindigos) die stärkste farbvertiefende Wirkung ausübt. Eine weitere Farbvertiefung erfolgt durch Vergrößerung des Moleküls (Verwendung von Naphthalin, Anthracen, substituierten Komponenten, durch Chlorierung, Bromierung u. s. w.). Unter Benutzung dieser Gesetzmäßigkeiten haben sich bis jetzt fast alle Nuancen von Gelb durch Orange nach Rot, Blaurot, Violett, Blau, Grün bis Schwarz herstellen lassen.

Von verdünnten Säuren werden die Farbstoffe nicht angegriffen. *Konz.* bzw. rauchende Schwefelsäure führt sie meist in wasserlösliche Sulfosäuren über. Mit Alkalien reagieren sie in demselben Sinne wie Indigblau; zunächst entstehen salzartige Additionsprodukte, die durchgängig sehr viel schwächer gefärbt sind und aus denen durch Säuren (ev. schon durch Wasser) der ursprüngliche Farbstoff wieder regeneriert wird. Bei energischerer Einwirkung (höhere Temperatur, größere Alkalikonzentration) tritt völlige Aufspaltung ein; z. B. entstehen aus dem Naphthalin-2-indol-2-indigo (Formel VI, S. 247) 1-Oxy-2-naphthaldehyd und Anthranilsäure.

Je nach der Zusammensetzung des Farbstoffs erfolgen diese Reaktionen sehr verschieden leicht, bei einigen bereits mit wässerigen Sodalösungen bei mäßiger Temperatur (auch auf der Faser), bei den meisten (wie bei Indigo) erst beim Kochen mit alkoholischen Alkalien oder in der Alkalischmelze. Ein höherer Grad von Alkaliempfindlichkeit, die bei verschiedenen Farbstoffen durch passende Substitution (Bromierung u. s. w.) vermindert werden kann, beeinträchtigt die technische Verwertung oder schließt sie ganz aus.

Eine weitere Eigenschaft, die sämtliche als Küpenfarbstoffe technisch verwendbaren indigoiden Farbstoffe mit dem Indigo teilen, besteht in ihrer Fähigkeit, durch alkalische Reduktionsmittel in alkalilösliche Leukokörper überzugehen, aus denen mehr oder weniger leicht, meist schon durch den Sauerstoff der Luft, die ursprünglichen Farbstoffe wieder regeneriert werden. Sie geben Küpen, aus denen sowohl pflanzliche wie auch, wegen der geringen erforderlichen Alkalinität, tierische Fasern meist sehr echt gefärbt werden können. Sie gestatten daher ein sehr viel ausgedehnteres Verwendungsgebiet in der Küpenfärberei als die Anthrachinon- und Schwefelfarbstoffe, die wegen ihrer notwendigerweise stark alkalischen Küpen ein Färben von Wolle nahezu ausschließen und ihnen überdies an Reinheit der Nuancen nachstehen. Daher das lebhafte Interesse, das dieser Gruppe trotz hoher Herstellungspreise seitens der Färberei und Farbenfabrikation entgegengebracht wird und sich unter anderm auch aus der sehr großen Zahl von Patentschriften entnehmen läßt.

Symmetrische Küpenfarbstoffe der Indolreihe. Der wichtigste Farbstoff dieser Reihe, sowie aller indigoiden Küpenfarben überhaupt, ist das Indigblau; es ist unter Indigo (Bd. **VI**, 233) abgehandelt. Durch Bromierung in Nitrobenzol oder Chlorierung des Dehydroindigos (-bisulfit) (KALB, *B.* **42**, 3685 [1909]) entstehen die Halogenindigos (s. Bd. **VI**, 235). Sie sind echter als Indigo, und, was besonders für die Anwendung wichtig ist, ihre Leukoverbindungen haben größere Affinität zur Faser.

Durch Substitution im Indigomolekül treten Nuancenänderungen auf, bedingt durch die Stellung der Substituenten, u. zw. in einer Gesetzmäßigkeit, die bei fast allen Indigoiden beobachtet werden kann. So verschiebt Substitution in 4,4'-Stellung stark nach Grün, in 5,5'- und 7,7'-Stellung schwach nach Grün, in 6,6'-Stellung nach Violett. Z. B. färben 4,4'-Dibromindigo grünblau, 6,6'-Dibromindigo violett (Antiker Purpur), 5,5'- und 7,7'-Dibrom- sowie 5,5',7,7'-Tetrabromindigo etwas grüner und bedeutend reiner (*D. R. P.* 193 438 *Ciba*) als Indigo.

Von den symmetrischen Indigoderivaten sind noch im Handel der aus o-Toluidin nach dem Glycinverfahren erhältliche 7,7'-Dimethylindigo, Indigo GT, ferner der

5,5',7,7'-Tetrabrom-6,6'-diaminoindigo (Cibabraun R), der durch Bromierung (*D. R. P.* 221 531 *Ciba*) des aus 2,4-Dinitrobenzaldehyd und Aceton erhaltenen 6,6'-Diaminoindigo gewonnen wird.

Ersetzt man im Indigo den Benzolkern durch Naphthalin, so entstehen die Naphthindolindigos. Von den 4 theoretisch möglichen und synthetisch dargestellten symmetrischen Produkten, dem Bis-1,2-, Bis-2,1-, Bis-2,3- und dem Bis-1,8-(peri)-naphthindolindigo konnte nur das 2,1-Derivat durch Dibromierung (*D. R. P.* 193 970 *Ciba*) in einen technisch wertvollen Farbstoff übergeführt werden (Cibagrün G, Bd. **III**, 436).

Unsymmetrische Küpenfarbstoffe der Indolreihe. Auf die wichtigste Darstellungsmethode für diese Farbstoffe, Umsetzung von aromatischen *OH*-Verbindungen (mit freier o-Stellung) oder allgemein cyclischen Verbindungen mit einer reaktionsfähigen Methylengruppe $-CH_2-CO-(-CH=C-OH-)$ mit Isatinchlorid bzw. Isatinaryliden, wie Isatinanilid oder Isatin-(p-dimethylamino)-anil wurde bereits hingewiesen. Von diesen Verbindungen (bzw. deren Substitutionsderivaten) wird die erste technisch durch Erwärmen von Isatin mit der berechneten Menge Phosphorpentachlorid in Benzol (Chlorbenzol u. s. w.) dargestellt und ohne Isolierung mitsamt dem gebildeten Phosphoroxychlorid mit dem betreffenden Phenol in einem wasserfreien Lösungsmittel zur Reaktion gebracht, während Isatin-α-anilid nach der SANDMEYERschen Synthese aus Diphenylthioharnstoff, Isatin-(-p-dimethylamino) anil nach PUMMERER (*B.* **42**, 4269 [1909]) aus Indoxyl oder Indoxylcarbonsäure mit Nitrosodimethylanilin gewonnen wird. Von den entstehenden, sich meist krystallisiert abscheidenden indigoiden Farbstoffen sind die der Benzol- und Naphthalinreihe (aus Dioxybenzolen, α-Naphthol) häufig zu leicht zersetzlich; sie können durch nachträgliches Bromieren alkalibeständiger gemacht werden. Die Anthracenindolindigos genügen als solche den färberischen Ansprüchen. Die Nuancen der Farbstoffe liegen durchgängig zwischen Violett bis Grünblau und übertreffen meist an Reinheit den Indigo.

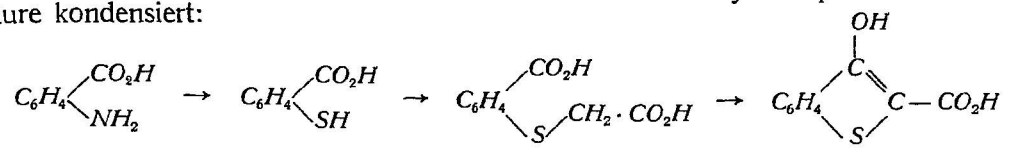
Handelsprodukte sind folgende: Alizarinindigo 3 R (*I. G.*) (Bd. **I**, 210), Bromderivate des Naphthalinindolindigos (*D. R. P.* 237 199). Alizarinindigo R, B und G (*I. G.*) (ebenda), Anthracenindolindigo aus α-Anthrol bzw. 4-Oxyacenaphthen und Isatinchlorid (Dibromisatinchlorid) (s. Bd. **I**, 210) (*D. R. P.* 237 266).

Helindonblau 3 GN, Anthron-indolindigo aus α-Oxyanthron und Isatinchlorid bzw. -anilid (Formel VII; *D. R. P.* 242 053, s. auch Bd. **VI**, 132). Alizarinindigoschwarz BG, Indanthrendruckschwarz BGA (*I. G.*) sind substituierte Naphthalinindolindigo, dargestellt aus Dichlorisatinchlorid und 1-Oxy-5(6)-benzoylaminonaphthalin (*D. R. P.* 292 360, 292 569, *Kalle*), Indoxyl und β-Naphthochinonsulfosäure und aryliert (Reaktionsvorgang s. S. 253) (*D. R. P.* 286 151, *Kalle*). Ein sehr echter grüner Küpenfarbstoff entsteht durch Kondensation von 2,3-Naphthisatinchlorid mit 1-Oxy-4-methoxynaphthalin (*F. P.* 634 305, *I. G.*).

Von praktischem Interesse sind auch die Kondensationsprodukte von Indoxyl mit o-Diketonen, vor allem mit Isatin. Es reagiert die 3-Ketogruppe, und es entstehen Farbstoffe vom Typus des Indirubins (Indigorot). Cibaheliotrop B (*Ciba*) = Tetrabromindirubin (*D. R. P.* 192 682, *Ciba*). Helindonviolett B = bromiertes Methylindirubin. 2,1-Naphthindoxyl gibt mit 5,7-Dibromisatin nach *D. R. P.* 451 720 (*Ciba*) einen braunen Küpenfarbstoff der Indirubinreihe.

Bis-thionaphthen-2,2'-indigo (Thioindigo). Der Farbstoff wurde zuerst von P. FRIEDLÄNDER 1906 (*B.* **36**, 1062; *A.* **351**, 410) nach einem Verfahren dargestellt, welches dem der Indigosynthese aus Anthranilsäure bzw. Indoxylcarbonsäure entspricht und sich auch in der Folge nach zahlreichen anderen Synthesen als das technisch brauchbarste erwiesen hat (*Kalle*, *D. R. P.* 192 075, 194 237). Anthranilsäure wird über ihre Diazoverbindung in Thiosalicylsäure verwandelt, diese mit Chloressigsäure in alkalischer Lösung umgesetzt und die glatt entstehende Phenyl-

thioglykol-o-carbonsäure durch Erhitzen mit Ätznatron zu 3-Oxythionaphthen-carbonsäure kondensiert:



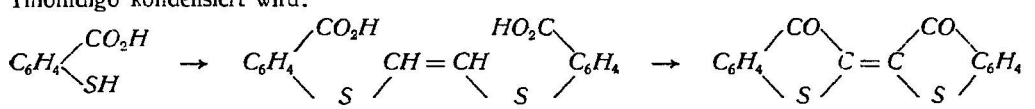
Diese Säure bzw. das durch Kohlendioxydabspaltung entstehende, dem Indoxyl entsprechende Oxythionaphthen haben sich bisher als die am leichtesten zugänglichen und wichtigsten Ausgangsprodukte für die Synthese indigoider Farbstoffe der Thionaphthenreihe erwiesen. Abweichend vom Indoxyl führt Luftsauerstoff die Verbindungen nur sehr langsam und unvollständig in Thioindigo über. Dagegen scheidet sich auf Zusatz von alkalischen Oxydationsmitteln, wie Ferricyankalium u. a., zu der wässerigen Lösung ihrer Salze der Farbstoff fast quantitativ in roten Flocken aus, die in dieser Form trocken oder als 20%ige Paste unter der Bezeichnung Thioindigorot B (*Kalle*) in den Handel kam. Jetzige Bezeichnung Helindonrot (*I. G.*), Cibarosa B (*Ciba*). (Durch Dibromierung in *konz.* H_2SO_4 entsteht aus letzterem Cibabordeaux B [*Ciba*, *D. R. P.* 225 132], ein 5,5'-Dibromthioindigo).

Krystallisiert erhält man den Thioindigo in flachen, braunroten Nadeln durch Sublimation (orangeroter Dampf) oder aus hochsiedenden Lösungsmitteln, in denen er in der Hitze mit blaustichig roter Farbe und intensiv gelbroter Fluorescenz löslich ist. Das Absorptionsspektrum (in Xylol) zeigt 2 Streifen in Gelbgrün mit dem Maximum der Absorption bei λ 502 und 544. Alkalische Reduktionsmittel (Hydrosulfit) geben eine schwach gelbliche Küpe, aus der pflanzliche und tierische Fasern blaustichig rot gefärbt werden. Die Färbungen übertreffen die des Indigos erheblich an Lichtechtheit und Widerstandsfähigkeit gegen Oxydationsmittel (Chlorkalk u. s. w.) und bedingen vornehmlich die Wichtigkeit dieses ersten rein roten Küpenfarbstoffs.

Die intensive Bearbeitung dieses Gebiets ergab in der Folge noch verschiedene andere Bildungsweisen bzw. Darstellungsmethoden für Thioindigo:

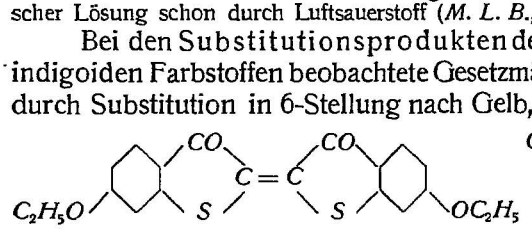
Aus Phenylthioglykol-o-carbonsäure läßt sich der Farbstoff in einer Operation erhalten (*Ciba*, *D. R. P.* 187 586), wenn man die Säure einige Zeit mit Nitrobenzol kocht, ein für präparative Zwecke bequemes, für technische nicht glatt genug verlaufendes Verfahren.

Nach einer Beobachtung der *BASF* (*D. R. P.* 237 773, 205 324, 221 465) setzt sich Thiosalicylsäure mit Dichloräthylen zu Acetylen-bis-thiosalicylsäure um, die durch Chlorsulfonsäure direkt zu Thioindigo kondensiert wird:

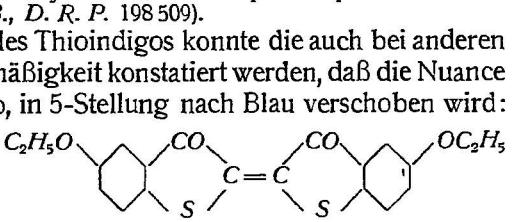


Der Farbstoff entsteht ferner recht glatt durch Oxydation von o-Mercapto-acetophenon in alkalischer Lösung schon durch Luftsauerstoff (*M. L. B.*, *D. R. P.* 198 509).

Bei den Substitutionsprodukten des Thioindigos konnte die auch bei anderen indigoiden Farbstoffen beobachtete Gesetzmäßigkeit konstatiert werden, daß die Nuance durch Substitution in 6-Stellung nach Gelb, in 5-Stellung nach Blau verschoben wird:



gelbstichig rot

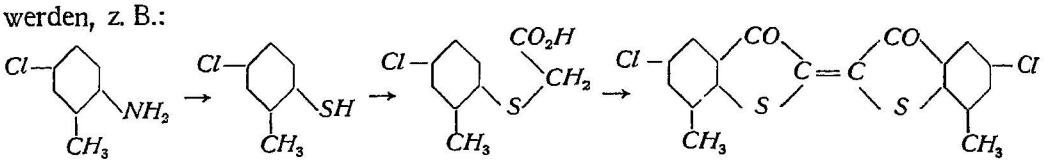


violettblau

Man erhält derartige Derivate durch Verwendung substituierter Anthranilsäuren als Ausgangsmaterialien. Die Äthoxyanthranilsäuren bzw. die Äthylmercaptoanthranilsäuren lassen sich technisch durch partielle Reduktion der 2,4-Dinitrobenzoesäure zu Amino-o-nitrobenzoesäure, Ersatz der NH_2-Gruppe durch OC_2H_5 (SC_2H_5) u. s. w. gewinnen und in die entsprechenden 6,6'-Diäthoxy- bzw. Diäthylmercaptothioindigos überführen, die als Helindonorange R (*M. L. B.*, *D. R. P.* 239 090), Thioindigoorange R (*Kalle*) bzw. Helindonscharlach S (*M. L. B.*, *D. R. P.* 239 089) in den Handel kommen. Helindonscharlach R (*M. L. B.*, *D. R. P.* 213 465) ist dibromiertes Helindonorange R.

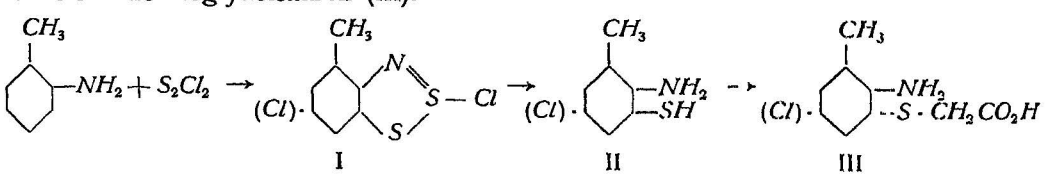
Aus demselben Ausgangsmaterial ist auch 6,6'-Diaminothioindigo herstellbar, dessen Dibromderivat die Bezeichnung Helindonorange D (*M. L. B.*, *D. R. P.* 198 644) führt.

Eine weitere Anzahl von Substitutionsprodukten konnte nach einem etwas einfacheren Verfahren erhalten werden. Analog dem Phenylglycin läßt sich auch bei der Phenylthioglykolsäure durch rauchende Schwefelsäure oder Chlorsulfonsäure unter Wasserabspaltung Ringschluß herbeiführen, wobei die Bildung von Sulfosäuren durch die Anwesenheit negativer, die Sulfurierung erschwerender Gruppen verhindert werden kann. Die erforderlichen substituierten Phenylthioglykolsäuren können aus den entsprechend substituierten Anilinen (über die Thiophenole u. s. w.) gewonnen werden, z. B.:

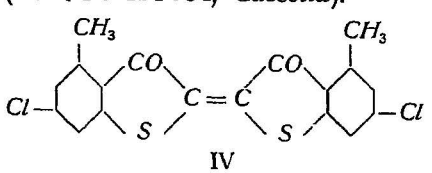


Handelsprodukte dieser Provenienz sind Helindonrot 3 B, Indanthrenrotviolett RH (*I. G.*), Thioindigorot 3 B (*Kalle, D. R. P.* 241 910), Cibarot 3 B gleich 5,5'-Dichlor-7,7'-dimethyl-2,2'-bisthionaphthenindigo aus p-Chlor-o-toluidin (s. o.), Thioindigoviolett 2 B (*Kalle, D. R. P.* 245 544), gleich 5,5'-Dichlor-4,4'-dimethyl-7,7'-dimethoxythioindigo aus 1-Amino-2-methoxy-4-chlor-5-methylbenzol, Cibarot B (= Cibarosa BG), Thioindigorosa RN = 6,6'-Dichlor-2,2'-bisthionaphthenindigo aus p-Chloranthranilsäure ($CO_2H = 1$, $NH_2 = 2$, $Cl = 4$), Helindonrosa BN, Thioindigorosa BN gleich 6,6'-Dibrom-4,4'-dimethyl-2,2'-bisthionaphthenindigo, Thioindigograu 2 B (*D. R. P.* 252 771), Indanthrengrau 6 B (*I. G.*) gleich 7,7'-Diamino-5,5'-dichlorthioindigo aus o-Nitro-p-chloranilin.

Zu einer technisch interessanten Synthese derartiger symmetrischer Thioindigofarbstoffe führten die grundlegenden Beobachtungen von Rich. Herz (*Cassella*). Durch Einwirkung von S_2Cl_2 auf aromatische Amine (oder deren Chlorhydrate) mit unbesetzter o-Stellung entstehen Thiokörper (I), die durch Hydrolyse oder Reduktion in o-Aminothiophenole (II) verwandelt werden können. Je nach dem Amin und den Reaktionsbedingungen kann zugleich Chlorierung in p-Stellung zur NH_2-Gruppe eintreten. Durch Kondensation mit Monochloressigsäure erhält man die o-Aminothioglykolsäuren (III):

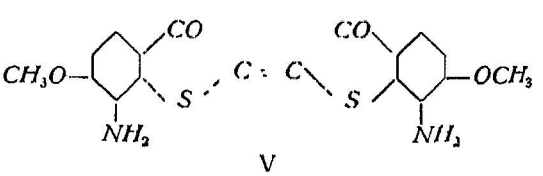


Diese werden entweder diazotiert, in die o-Cyan-glykolsäuren übergeführt, verseift, zum Thionaphthenderivat kondensiert und zum Thioindigo oxydiert (IV) (*D. R. P.* 360 690, *Cassella*; *Friedländer* **XIV**, 908 u. s. w.) oder über die Acetylderivate direkt mit Chlorsulfonsäure in 7,7'-Diaminothioindigo verwandelt (V) (*D. R. P.* 414 084, *Cassella*).



IV

Indanthrenbrillantrosa R



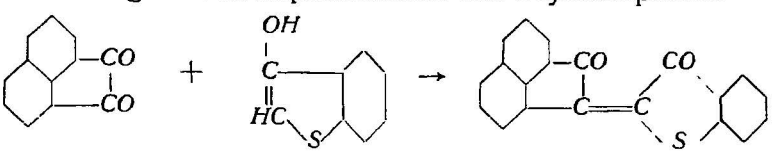
V

Hervorragend echtes Blau

Die symmetrischen Bis-naphththiophenindigos, die zum Teil schon von Friedländer (*A.* 388, 1) hergestellt wurden, sowie die unsymmetrischen Naphthithioindigos erfuhren namentlich in letzter Zeit intensive Bearbeitung. Der Bis-1-chlor-2,3-naphththiophenindigo, dargestellt nach *D. R. P.* 456 864 (*I. G.*), ist als Helindonblau B im Handel; er färbt ein hervorragend echtes Blau.

Die Naphthothiofuran-1,2-dione, dargestellt nach *D. R. P.* 402994 (*Ciba*) aus Thionaphtholen und Oxalylchlorid, lassen sich mit den verschiedenen Oxythionaphthenen kondensieren. Ferner erhält man aus den Naphthoxythiophenen, die aus den entsprechenden Thiofurandionen (*D. R. P.* 455280, *Ciba*) erhältlich sind, durch Kondensation mit den Oxythionaphthenaniliden zahlreiche indigoide Farbstoffe, die sich durch hervorragende Echtheitseigenschaften auszeichnen. In diese Klasse gehören Cibabraun G, RR, Cibabordeaux 2R und Cibaviolett 6R; 2-Amino-1,8-naphthoxypenthiophen (dargestellt nach HERZ aus β-Naphthylamin) gibt mit 2,3-Diketodihydro-4,5-benzo-6-chlorthionaphthen-2-(p-dimethylamino)-anil ein reines gelbstichiges Grün (Indanthrenbrillantgrün 4G) (mit 4,5,6-Trichlorisatin-α-chlorid ein reines Grün); *D. R. P.* 445218 (*Cassella*).

Gemischte Indigo-Thioindigofarbstoffe. Auf die Fähigkeit des Oxythionaphthens, Naphthoxythiophens, sich mit cyclischen α-Diketonen zu indigoiden Farbstoffen zu vereinigen, wurde bereits hingewiesen. Technische Bedeutung erlangte der von A. GROB (*B.* **41**, 3331; *D. R. P.* 205377, 224158) dargestellte Acenaphthenthionaphthenindigo aus Acenaphthenchinon und Oxythionaphthen:



Er färbt aus seiner violetten Küpe rote Töne von großer Reinheit und Echtheit und kommt als Thioindigoscharlach 2G (*Kalle*), Helindonechtscharlach C (*M. L. B.*), Cibascharlach G (*Ciba*), Cibarot R (monobromiert) (*B.* **55**, 2972 [1922]) in den Handel. Ein echtes Rot färbt auch der Acenaphthennaphththiophenindigo aus Acenaphthenchinon und 2,3-Naphthoxythiophen (*D. R. P.* 400630, *Bayer*).

Die Beobachtung von ENGI, daß Isatin-α-anilid mit Oxythionaphthen unter Abspaltung von Anilin reagiert (*D. R. P.* 190292, *Ciba*), führte zu einer ausgedehnten Entwicklung der indigoiden Farbstoffchemie. Der einfachste Vertreter (Küpenblau; s. S. 248) läßt sich durch nachträgliche Halogenierung in technisch wertvolle violette Farbstoffe überführen. Durch Übertragung der Reaktion einerseits auf die zahlreichen substituierten α-Anilide der Indoxyl- und Oxythionaphthenreihe und andererseits auf die verschiedenen Verbindungen mit reaktionsfähigen Methylengruppen ließen sich weitere technisch wichtige Erfolge erzielen. Später fand dann *Kalle* (*D. R. P.* 193150), daß Isatin-α-chlorid analog dem Isatin-α-anilid reagiert.

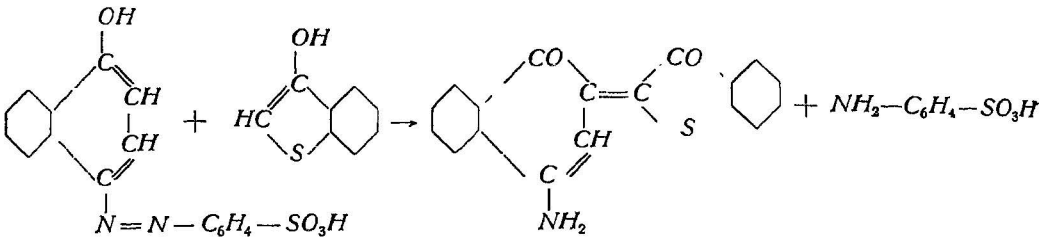
Während beim Isatin-α-Derivat die substituierte α-Ketogruppe in Reaktion tritt und Farbstoffe vom Typus des Indigos erhalten werden, reagiert beim Isatin die β-Ketogruppe (*D. R. P.* 182260, *Kalle*) unter Bildung von Farbstoffen vom Indirubintypus. Kombinationen erster Art sind: Tri-, Di- und Monobromthionaphthenindolindigo (Cibaviolett B, 3B, Cibagrau G), erhalten aus dem Küpenblau durch Bromierung in Nitrobenzol (*D. R. P.* 191098, *Ciba*), Thioindigoviolett R, ferner die neueren Kondensationsprodukte aus 5,7-Dichloroxythionaphthen und 5,7-Dibromisatin-α-chlorid (*D. R. P.* 451411, *Bayer*) violett, 1-Chlor-2,3-naphthoxythiophen und Isatinanilid (*D. R. P.* 433290, *I. G.*) blau, 7-Chlor-2,1-naphthoxythiophen und Dibromisatinchlorid (*D. R. P.* 469249, *I. G.*) violettrot.

Kombinationen zweiter Art sind: Thionaphthen-2-indol-3-indigo aus Oxythionaphthen und Isatin, Thioindigoscharlach R, sein Dibromderivat, aus Dibromisatin, Thioindigoscharlach G (*Kalle*, *D. R. P.* 182260), Cibarot G. 2,3-Naphthoxythiophen-2-dibromindol-3-indigo aus 2,3-Naphthoxythiophen und 5,7-Dibromisatin, ein hervorragend echtes Violettrot (*D. R. P.* 413941, *M. L. B.*).

Von sonstigen technisch zugänglichen α-Diketonen liefert Phenanthrenchinon violettbraune Farbstoffe; mit β-Naphthochinon bzw. dessen 4-Sulfosäure verläuft die Umsetzung mit Oxythionaphthen dagegen überraschenderweise ganz abweichend.

Unter Reduktion eines *Mol.* β-Naphthochinon entsteht aus einem zweiten *Mol.* ein sog. Indolignon, das infolge der Anwesenheit einer *OH*-Gruppe alkalilöslich ist, durch Esterifizieren oder Einwirkung aromatischer Amine aber in unlösliche violett- bis schwarzblaue Küpenfarbstoffe übergeführt werden kann.

Normale indigoide Farbstoffe der Thionaphthen-Naphthalinreihe lassen sich dagegen nach einer sehr allgemeinen Reaktion aus p-Azofarbstoffen des α-Naphthols (und dessen Substitutionsprodukten mit freier o-Stellung) erhalten, wenn man sie in wässeriger Lösung mit Oxythionaphthencarbonsäure kocht. Der Vorgang läßt sich in folgender Weise formulieren (*Kalle, D. R. P.* 282 890):



und gestattet die Darstellung zahlreicher blau- und grünschwarzer Küpenfarbstoffe.

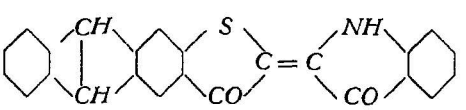
Eine bedeutende Neuerung auf dem Gebiete der indigoiden Farbstoffe sind die von der *Ciba* erfundenen Anthrachinon- und Anthracenindigos und -Thioindigos der 1,2-, 2,1- und 2,3-Reihe.

Sie werden erhalten aus den entsprechenden Chloranthrachinoncarbonsäuren durch Umsetzung mit Glykokoll oder Thioglykolsäure (bzw. Reduktion zu den Anthracenderivaten) und Kondensation zu Indoxyl- oder Thioindoxylverbindungen. Daraus entstehen leicht die Indigo- und Thioindigofarbstoffe.

Die Bis-anthrachinonindigos und -thioindigos sind technisch wertlos; sie besitzen zuviel küpbare *CO*-Gruppen, lassen sich darum wohl leicht verküpen, aber die Küpe hat keine Affinität zur Faser. Ebenfalls wertlos sind die Bis-anthracenindigos und -thioindigos; sie küpen sich äußerst schwer, die Küpe ist fast unlöslich.

Technisch verwendet werden die Kombinationen aus Anthrachinon- oder Anthracen-indoxylen, -thioindoxylen und deren Anilen mit Isatin, Isatinaryliden, Naphthisatinen, Naphthothiofurandionen, Acenaphthenchinon, Oxythionaphthenen, Naphthoxythiophenen und deren Derivaten. Als Beispiel sei erwähnt:

Cibanongrün GC (aus Anthracen-2,3-oxythiophen und Isatinanilid). *D. R. P.* 423 311, 425 352, 427 905, 431 674, 461 503, 469 248, *Ciba.*



Das Bestreben, Indigo, die Küpenfarbstoffe überhaupt, in der Anwendung zu vereinfachen, hat durch die Erfindung der ***Indigosole*** (s. d.) durch MARCEL BADER und CH. SUNDER zu einem technisch großen Erfolge geführt.

Die Indigosole (S. 255) (*Durand, I. G.*), *Na*-Salze der Schwefelsäureester von reduzierten Küpenfarbstoffen, entstehen durch Einwirkung von Chlorsulfonsäure, SO_3 u. s. w. auf Leukoküpenfarben in Pyridin, Umsetzung der schwerlöslichen Pyridinsalze mit Soda in leicht wasserlösliche Natriumsalze. Sie sind sehr beständig, reoxydieren sich nicht an der Luft und müssen auf der Faser mit sauren Oxydationsmitteln, wie $FeCl_3$, HNO_2, entwickelt werden. Diese Eigenschaft, d. h. das Färben ohne alkalische Küpen, bedingt ihre Wichtigkeit in der Wollechtfärberei und im Baumwollechtdruck. Handelsprodukte der Indigoreihe sind unter anderm: Indigosol O = Indigo; Indigosolbrillantrosa R = Indanthrenbrillantrosa R; Indigosol OR = Indigo R; Indigosolorange HR = Helindonorange R; Indigosol O4B = Indigo 4B; Indigosolschwarz JB = Indanthrendruckschwarz B (*Chim. et Ind.* **1924**, 449–460, *D. R. P.* 424 981; *Friedländer* XV, 592 u. s. w.).

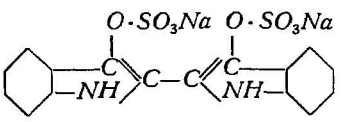
Als Derivate des Indigos sind noch folgende Farbstoffe zu erwähnen: Indigogelb 3 G (Cibagelb 3 G) ist das Einwirkungsprodukt von Benzoylchlorid auf Indigo in Nitrobenzol bei Gegenwart von Kupfer (*F. P.* 434 824). Durch Bromieren entsteht

die Marke G, durch Reduktion die Marken 2 R, 5 R. Nach POSNER (*B.* **59**, 1827 [1926]) sind es Anthrachinonderivate. Lackrot B (*Ciba*) wird erhalten durch Kondensation von 2 *Mol.* Phenylessigsäurechlorid mit Indigo (*B.* **56**, 31 [1923]). Es läßt sich nicht mehr küpen, findet aber Verwendung als Pigmentfarbstoff.

Literatur: Einleitungen zu den Patentzusammenstellungen über indigoide Farbstoffe in *Friedländer* 8 bis 15. *A. Krebser* (*P. Friedländer* †).

Indigoschwarz B (*Ciba*) ist ein Küpenfarbstoff für Wolle und Baumwolle; für Baumwolle empfiehlt sich eine Nachbehandlung mit Chrom- und Kupfersalzen. Wolle wird nur abgesäuert. *Ristenpart.*

Indigosole (*Durand, I. G.*) sind die Leuko-schwefelsäure-ester indigoider und anderer Küpenfarbstoffe. Das eigentliche Indigosol des Indigos selbst wurde von MARCEL BADER zuerst erhalten (*Chim. et Ind.*, Sonder-Nr. Mai **1924**, 455); s. auch



über Darstellung und Verwendung der Indigosole *D. R. P.* 424 981, 428 241, 435 787, 436 176, 410 972, 418 487, 431 250, 431 501, 433 146, 432 726, 441 371, 465 971 u. a.; *E. P.* 186 057, 202 630, 202 632, 231 889, 203 681, 212 546, 218 649, 220 964, 231 189, 260 303, 267 952 u. a.; *F. P.* 551 666 und *Zus. P.*, 571 264 und *Zus. P.*; *A. P.* 1 448 251, 1 639 206, 1 668 392, 1 575 958; 1 645 925 u. a.; *Schweiz. P.* 102 540 und *Zus. P.*

Man läßt 17,6 Tl. Chlorsulfonsäure zu 75 Tl. Pyridin in der Kälte und unter Umrühren zutropfen; dazu fügt man 13,2 Tl. sehr trockenen Leukoindigo, rührt 1 h in der Kälte und eine weitere bei 50–60°. Dann wird mit der 5–8fachen Menge heißen Wassers verdünnt und filtriert. Aus dem Filtrat krystallisieren 80–90% des Pyridinsalzes des sauren Schwefelsäureesters. Dieses geht bei der Behandlung mit Natronlauge in das löslichere Natriumsalz über. Das Natriumsalz krystallisiert mit 10 *Mol.* H_2O in schwach grünlichen Krystallen. Es ist beständig gegen Alkalien, wird aber durch Säuren weitgehend zersetzt.

Milde Oxydationsmittel, aber noch nicht die Luft, verwandeln glatt in Indigo. Am besten eignet sich salpetrige Säure.

Man erhält z. B. ein mittleres Blau mit 60–100 *g* Indigosol und 12–20 *g* Natriumnitrit in 1 *l* Tränkungsbad und 20 *g* Salzsäure in 1 *l* Entwicklungsbad. Vor dem Entwickeln wird die Ware getrocknet.

Der so in der Faser erzeugte Indigo ist reib- und waschechter als der auf der Küpe gefärbte. Das Verfahren eignet sich besonders für den Reservedruck; denn jedes aufgedruckte Reduktionsmittel (z. B. Hydrosulfit NF) verhindert die Oxydation im sauren Entwicklungsbade.

Indigosol läßt sich auch als Dampfblau mit Natriumchlorat und Ammoniumvanadat, ähnlich wie Dampfanilinschwarz im Mather-Platt, entwickeln.

Auf Wolle wird Indigosol vorteilhaft essig- und ameisensauer gefärbt, gewaschen und mit Natriumnitrit und Schwefelsäure entwickelt.

Außer dem eigentlichen Indigosol O sind heute folgende Marken im Handel: Indigosol AZG, 1926; HB, 1926; O 4 B, O 6 B, OR, 1924; Indigosol-gelb HCG, 1925; -goldgelb JGK, 1928; -grün AB, 1928; IB, 1926; -orange HR, 1926; -rosa IR extra, 1927; -rot HR, 1926; -rotviolett IRH, 1928; -scharlach HB, 1926; -schwarz JB, 1926 und -violett AZB, 1925. *Ristenpart.*

Indischgelb G und R (*I. G.*) entsprechen Azoflavin 3 G und RS, Bd. **II**, 46. Die Marke FF aus dem Jahre 1904 ist besonders lebhaft (s. auch Bd. **V**, 323, unter Farbstoffe, tierische). *Ristenpart.*

Indium, *In,* Ordnungszahl 49, Atomgewicht 114,8, wurde 1863 von REICH und RICHTER in der Freiberger Zinkblende auf spektroskopischem Wege entdeckt und nach seiner charakteristischen indigoblauen Linie benannt. Es findet keine technische Verwendung. *G. Cohn.*

Indocarbon CL und SN (*I. G.*) sind nach dem *D. R. P.* 221 215 dargestellte schwarze Schwefelfarbstoffe, die dem Hydronblau (Bd. **VI**, 211) sehr nahestehen und auch aus der Hydrosulfitküpe gefärbt werden können. Sie sind vorzüglich