

Die einfachen Azoverbindungen aus den Monohalogen-substituten des Nitrobenzols sind somit in der Para- und Metareihe bekannt. Ob Orthobrom- und Orthojodnitrobenzol (Smp. 41 resp. 49^o,4) durch alkoholische Kalilauge in die entsprechenden Azoverbindungen übergehen, scheint zweifelhaft, wenn man bedenkt, dass Orthochlor-nitrobenzol (Smp. 15^o) durch das genannte Agens anderweitig zer- setzt wird¹⁾, und dass Orthojodnitrobenzol bei Einwirkung reduciren- der Mittel sein Jod ungemein leicht verliert²⁾. Jedenfalls habe ich aus Orthobromnitrobenzol, worauf alkoholisches Kali leicht einwirkt, ein krystallinisches Produkt — die genannten Azoxyverbindungen krystallisiren insgesamt sehr leicht — bis jetzt noch nicht erhalten können.

Berlin, Sept. 1876.

371. C. Engler und Janecke: Beiträge zur Bereitungsweise des Indols.

(Eingegangen am 26. Septbr.; verl. in der Sitzung v. Hrn. E. Salkowski.)

Das Indol hat seit seiner Entdeckung durch Baeyer, ja man kann wohl sagen schon vor derselben das Interesse der Chemiker in hohem Masse in Anspruch genommen und mit Recht, denn es bildet das Endglied jener langen Reihe von interessanten Verbindungen, die sich von dem Indigblau ableiten und aus diesem dargestellt werden können, die Muttersubstanz derselben. Das Interesse an dem Körper wuchs, als man ihn als ein Zersetzungsprodukt des Eiweiss, sei es der Gährung oder der Fäulniss, kennen lernte und als man beobach- tete, dass beim Schmelzen des Eiweiss mit Kali ein Körper der gleichen Eigenschaften gebildet wurde. Wir haben in dieser letzteren Be- ziehung vor Allem den Untersuchungen W. Kühne's und Nencki's höchst wichtige Resultate zu verdanken. Bezüglich der Feststellung der chemischen Structur des Indols bilden die Synthese desselben aus der Orthonitrozimmtsäure von Baeyer und Emmerling und die Bestimmung seiner Dampfdichte durch Nencki die wesentlichsten Anhaltspunkte.

Mit synthetischen Versuchen der Darstellung von Indigblau be- schäftigt, lesen wir die für uns höchst wichtige Notiz von Nencki, worin er die Ueberführung des Indols durch ozonisirte Luft in Indig- blau beschreibt und stellten wir es uns in der Folge zur Aufgabe, etwas grössere Mengen des blauen Farbstoffes auf diesem synthetischen Wege darzustellen. Da jedoch die Ausbeute an Indol nach den Me-

¹⁾ Diese Berichte V, 912.

²⁾ W. Körner; Gazz. chim. IV, 305. Journ. Chem. Soc. 1876, 211.

thoden seiner Darstellung sowohl aus Indigblau als auch aus Eiweiss mittelst Pankreas eine relativ sehr geringe, die Ausführung eine so umständliche, theilweise sogar schwierige ist, wandten wir uns in der Hoffnung befriedigenderer Resultate der Darstellung dieses Körpers nach dem von W. Kühne beschriebenen Verfahren, Erhitzen von Eiweiss mit Kalihydrat, zu. Denn wenn auch, wie aus seiner Mittheilung in diesen Berichten hervorgeht, Kühne selbst noch sehr an der Identität dieses Körpers mit dem Indol aus Indigblau zweifelt, schien uns aus den Eigenschaften der von ihm in beträchtlicher Menge erhaltenen Substanz doch hervorzugehen, dass sie mit dem Indigindol identisch sein müsse.

Der Apparat, dessen wir uns bei der Destillation des Eiweiss mit Kali bedienen, ist im Prinzip derselbe wie der von Kühne beschriebene, nur vermieden wir die Anwendung der abgesprengten Glasretorte als Helmaufsatz, da bei der sehr oft zu wiederholenden Destillation beinahe jedesmal beim Entfernen des Gypses ein solcher Glashelm verloren ging. Auf eine gusseiserne, halbrunde, 21 Cm. weite Schale mit oben erweitertem, rinnenartigen Rand wurde ein konisch sich verengender Eisenblechhelm mittelst Thon eingekittet, der Apparat vorher ganz in der von Kühne beschriebenen Weise mit Eiweiss und Kali beschickt und zuerst auf einem, dann auf zwei, zuletzt auf drei Bunsen'schen Gasbrennern erhitzt. In dem Blechhelm befinden sich in zwei gegenüberliegenden Ringeinsätzen, mit Kork- oder Kautschukringen befestigt, zwei runde Glasscheiben, durch welche das Verhalten der schmelzenden Masse beobachtet werden kann. Die gebildeten Dämpfe entweichen durch die Spitze des Helms, in welcher das Entbindungsrohr mittelst Kork befestigt ist, in die Kühlapparate. Die Erhitzung trieben wir immer so weit, bis sich in dem oberen Theil des Entbindungsrohres braune Oeltröpfchen zeigten; alsdann wurde erkalten gelassen, mit etwas Wasser versetzt und nochmals in derselben Weise und so lange immer wieder destillirt, als sich in dem Kühlrohr noch krystallinische Ansätze von Indol bildeten, was jedesmal nach etwa 5 tägigem Erhitzen ein Ende nahm. Das gesammte Destillat wurde nun mit Aether zweimal ausgeschüttelt, die vereinigten ätherischen Auszüge filtrirt, der Aether abdestillirt und die letzten Spuren desselben im Wasserbade verdampft. Hierbei resultirte ein gelbes, dickes Oel, welches zur Befreiung von Anilin mit ganz verdünnter Salzsäure gewaschen und sodann mit Wasser in einem Kolben unter Anwendung eines Rückflusskühlers gekocht wurde. Die heiss filtrirte Lösung dieses Oeles nahm während des Erkalten ein stark milchiges Aussehen an und lieferte nach einigen Stunden das Indol in reichlicher Menge in Form krystallinischer Blättchen, welche nach dem Trocknen über Schwefelsäure einen perlmutterartigen Glanz besaßen und den äusserst charakteristischen Indolgeruch zeig-

ten. Die Ausbeute an diesen Krystallen betrug bei Anwendung von Blutalbumin 0.25 pCt., wobei jedoch noch zu berücksichtigen ist, dass die Mutterlauge noch stark indolhaltig war, denn sie färbte einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn intensiv roth und lieferte auf Zusatz von rauchender Salpetersäure einen reichlichen Niederschlag von Nitrosoindol.

Um zu erfahren, in welchem Verhältniss die Indolausbeute bei Anwendung anderer Eiweissstoffe oder damit nahe verwandter Stoffe gegenüber der Ausbeute aus Bluteiweiss steht, haben wir auch Hühner-eiweiss, Casein, Kleber, Leim und Hornsubstanz der Destillation mit Kalihydrat unterworfen. Dabei war die Ausbeute an Krystallen aus Hühner-eiweiss soweit sich dies bei derartigen Versuchen bestimmen lässt, genau dieselbe wie beim Bluteiweiss also ca. 0.25 pCt., beim Casein und Kleber betrug sie jedoch nur ca. 0.1 pCt. und war bei Anwendung von Leim und Hornsubstanz äusserst gering, so dass sich demnach Blut- und Hühner-eiweiss am meisten zur Darstellung jenes Indols eignen.

Wir machen bei dieser Gelegenheit auf die Beziehungen der Ausbeute an Indol aus den verschiedenen Albuminaten zu dem in diesen Substanzen von O. Nasse constatirten verschiedenen Mengen locker gebundenen Stickstoffs aufmerksam. Je mehr eine Eiweissart von diesem locker gebundenen Stickstoff enthält, desto geringer die Ausbeute an Indol. Wir waren in Folge dieser Resultate geneigt anzunehmen, dass das Indol demjenigen Theil der Albuminate entstammt, der den locker gebundenen Stickstoff nicht enthielt, wonach es wahrscheinlich war, dass sich Indol auch beim Schmelzen der vorher mit Barythydrat oder mit Salzsäure gekochten Albuminate mit Kalihydrat noch gewinnen lassen müsste. Der Güte des Herrn Nasse verdanken wir die Rückstände, die von der Behandlung des Blutalbumins mit Barythydrat resp. mit Salzsäure herkommen. Ganz auf dieselbe Weise wie früher die reinen Albuminate mit Kali geschmolzen, zeigten sich zunächst, besonders bei der vorher mit Salzsäure behandelten Masse, auffallend beträchtliche Mengen von Ammoniak, erst später gingen andere Produkte über, unter diesen aber enthielten die von der Behandlung mit Barythydrat herkommenden nur noch ganz geringe Mengen, die anderen dagegen keine Spuren von Indol mehr. Damit ist unsere obige Annahme allerdings nicht begründet, ebensowenig jedoch auch widerlegt, vielmehr ist es nur wahrscheinlich, dass durch die Behandlung des Eiweiss mit Barythydrat resp. mit Salzsäure der Indol liefernde Theil desselben eine so tiefgreifende Veränderung erleidet, dass der hinterbleibende Rest nur noch Spuren resp. gar nichts jener Verbindung zu bilden im Stande ist.

Wir haben später als es sich zeigte, dass wir bei den in der

folgenden Mittheilung zu beschreibenden Oxydationsversuchen mit unserem Eiweissindol nicht zum gewünschten Ziel gelangten, das Indol aus Indigo dargestellt. Die Wahrnehmungen, die wir bei dieser vielfach modificirten Bereitungsweise machten, stimmen vollkommen mit den von Baeyer mitgetheilten Erfahrungen überein, wonach es vortheilhafter ist, sich dabei des scheinbar umständlicheren Weges, Umwandlung des Indigblau's in Isatin und Oxindol, dieses letzteren erst in Indol, zu bedienen; denn bei der trockenen Destillation von mittelst Zinn und Salzsäure vorher reducirtem Indigblau mit Zinkstaub ist die Ausbeute von Indol aus dem sehr unreinen öligen Rohprodukt leider immer eine äusserst geringe gewesen trotz verschiedenartigster Abänderungen in Bezug auf die Länge der Röhre, des Hitzgrades und der Mengenverhältnisse.

Die Darstellung des Indols nach dem von Nencki genau beschriebenen Verfahren durch Gähren oder Faulen von Eiweiss mittelst Pankreas haben wir nicht ausgeführt, nach seinen Mittheilungen jedoch, wonach man dabei bis zu 0.5 pCt. Indol aus dem Eiweiss ausbeuten kann, ist dieses Verfahren jedenfalls das empfehlenswertheste, insbesondere da aus den in der folgenden Abhandlung mitgetheilten Versuchen hervorgeht, dass dieses Eiweissindol, was übrigens schon Neucki constatirt hat, in der That identisch ist mit dem Indigindol, während andererseits von uns der Beweis geführt werden soll, dass die beim Erhitzen von Eiweiss mit Kali erhaltene krystallinische Substanz nur ein isomeres Indol bildet.

372. C. Engler und Janecke: Einiges über die Eigenschaften des Indols, insbesondere die Ueberführung desselben in Indigblau. (Eingegangen am 26. Sept.; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Als wir das durch Schmelzen von Eiweiss mit Kali erhaltene Indol nach der Nencki'schen Methode durch ozonisirten Sauerstoff zu Indigblau oxydiren wollten, bemerkten wir zunächst gar keine Umänderung an dem in Wasser äusserst fein suspendirten Pulver und erst nach tagelangem Durchleiten des Ozon-Sauerstoffs färbte es sich etwas dunkler, wurde jedoch nicht grün oder blaugrün, wie dies bei der Bildung von Indigblau aus Indol unter diesen Umständen immer zu bemerken ist, nahm vielmehr nur eine gelblichbraune Färbung an, auch liess sich mit Aether und Alkohol kein blauer, unlöslicher Farbstoff daraus abscheiden, was im anderen Fall so leicht gelingt. Allerdings jedoch musste eine Veränderung vor sich gegangen sein, denn der Indolgeruch war vollkommen verschwunden und statt dessen ein anderer höchst charakteristischer lange anhaftender Geruch bemerkbar geworden und die abfiltrirte getrocknete Masse zeigte das eigenthüm-