

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-

liche Zerfliessen im Aetherdampf nicht mehr, noch auch in Lösung die Rothfärbung eines mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahns, besass überhaupt ganz andere Eigenschaften als vorher.<sup>1)</sup> Zwei weitere Versuche der Oxydation unseres Eiweissindols mittelst ozonisirten Sauerstoffs hatten dasselbe negative Resultat.

Nachdem wir so den Hauptzweck unserer Versuche, Darstellung grösserer Mengen künstlichen Indigblaus aus dem durch Schmelzen mit Kali leicht zu erhaltenden Eiweissindol nicht erreichen konnten, wollten wir uns wenigstens noch davon überzeugen, ob das Indigindol, das wir uns nach dem in der vorhergehenden Mittheilung angedeuteten Verfahren darstellten, sich mittelst ozonisirten Sauerstoffs zu Indigblau oxydiren lasse, denn ein event. positives Resultat war nicht bloss ein neuer Beleg für die vollkommene Identität des Indigindols mit dem Nencki'schen Eiweissindol, sondern vor Allem auch ein hinreichender Beweis dafür, dass wir bei unseren ersten Oxydationsversuchen nicht falsch operirt hatten. In derselben Weise wiederholten wir deshalb die obigen Versuche mit aus Indigo dargestelltem Indol und bereits nach drei- bis vierstündigem Durchleiten färbte sich das Indol dunkler und an den Wänden des Reagenscylinders setzte sich ein Niederschlag ab, welcher sich später als ein Gemisch eines blauen und eines braunen Körpers erwies, während die Flüssigkeit eine gelbbraune Färbung angenommen hatte. Als nach Verlauf von 10 Stunden an dem Niederschlag sowohl als auch an der Flüssigkeit keine weitere Veränderung mehr zu bemerken war, wurde die Oxydation unterbrochen, der Niederschlag mit Alkohol und Aether von dem braunen harzigen Oxydationsprodukt befreit, worauf dann der blaue Farbstoff in gereinigtem Zustande ungelöst zurückblieb. Derselbe ist in Alkohol und in Aether unlöslich, löst sich aber in conc. Schwefelsäure beim Erwärmen mit schön blauer Farbe auf, ebenso in Anilin und lässt sich im Reagenscylinder unter Bildung violetter Dämpfe von einer Stelle zur anderen sublimiren, kurz, besitzt alle das Indigblau charakterisirenden Eigenschaften. Zweimal wiederholten wir diese Versuche mit Indigindol und erhielten jedesmal wieder Indigblau.

Was schon Nencki bei der Oxydation seines Eiweissindols gefunden, haben auch wir beobachtet: es wird immer nur ein kleiner Theil des Indol zu Indigblau oxydirt, der grössere Theil geht in die braune harzige Masse über. Um zu constatiren, unter welchen Umständen sich mehr oder weniger der einen oder der anderen Substanz

<sup>1)</sup> Ich mache hier auf eine höchst auffallende Uebereinstimmung der Eigenschaften dieser Substanz mit denjenigen einer Verbindung aufmerksam, die ich bei der Behandlung eines von mir dargestellten Amido-Acetophenons mit salpetriger Säure erhalten habe und behalte mir vor nach Klarstellung dieser Uebereinstimmung sowie der Natur der letzteren Verbindung, die ich in grösserer Menge besitze, Weiteres hierüber zu berichten.

bildet, haben wir zwei vergleichende Versuche mit ganz gleichen Indolmengen und unter möglichst gleich starker elektrischer Spannung im Ozonisationsrohr ausgeführt, den einen 8, den anderen 20 Stunden im Gang erhalten. Zweifellos war die Menge des Indigblaus im ersteren Fall ungleich bedeutender als im letzteren, und dass auch bei dem ersten Versuch kein unangegriffenes Indol zurückblieb, konnte man schon am Geruch bemerken, haben wir aber ausserdem auch noch dadurch constatirt, dass wir die ätherische Lösung, die man beim Ausscheiden des Indigblaus aus der oxydirten Masse erhält, verdampften und den Rückstand, mit Wasser zerrieben, nochmals in derselben Weise mit ozonisirtem Sauerstoff behandelten. Wäre noch Indol oder ein intermediäres Oxydationsprodukt vorhanden gewesen, so hätte sich hierbei wieder etwas Indigblau bilden müssen; es war aber keine Spur eines blauen Farbstoffs mehr nachzuweisen. Aus diesem Versuch lässt sich so viel folgern, dass achtstündiges Durchleiten des ozonisirten Sauerstoffs zur Oxydation von etwas über  $\frac{1}{10}$  Gramm Indol vollkommen ausreicht, wobei wir jedoch wohl kaum darauf aufmerksam zu machen brauchen, dass bei anderen Ozonisationsröhren andere Zeiten eingehalten werden müssen je nach der Stärke ihrer Wirkung resp. der Menge von Ozon, die sie bilden. Zweifellos aber wird durch zu lange Wirkung das gebildete Indigblau leicht wieder zerstört.

Durch dieses verschiedene Verhalten der beiden auf verschiedene Weise dargestellten Indole, gegenüber ozonisirtem Sauerstoff, scheint uns die Frage der Identität der beiden Verbindungen entschieden. Offenbar haben wir es mit zwei in ihren Eigenschaften zwar auffallend ähnlichen, ihrer chemischen Constitution nach jedoch verschiedenen Substanzen zu thun und es bleibt, da die gleiche procentische Zusammensetzung schon festgestellt ist, nur noch übrig zu constatiren, ob hier ein Fall der Isomerie oder der Polymerie vorliegt.

Es waren zunächst die Differenzen im Schmelzpunkt, die schon W. Kühne zu Zweifeln an der Identität des Indigindols mit dem aus Eiweiss mit Kali erhaltenen veranlasste, und in der That ist das Verhalten der letzteren Verbindung beim Schmelzen schon so verschieden von dem des Indigindols, dass schon daraus eine Verschiedenartigkeit in der Constitution der beiden Stoffe abgeleitet werden muss. Während das Indigindol einen scharfen Schmelzpunkt bei  $52^{\circ}$  zeigt, fängt ein kleiner Theil der aus Eiweiss mit Kali gewonnenen, nur einmal aus Wasser ausgeschiedenen Krystalle zwar etwas über  $50^{\circ}$  zu schmelzen an, die Hauptmenge jedoch schmilzt erst über  $70^{\circ}$ . Krystallisirt man mehrmals aus heissem Wasser um, so geht der Schmelzpunkt in die Höhe und wird erst bei  $85-86^{\circ}$  constant;<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup> Einer gütigen brieflichen Mittheilung des Herrn Kühne verdanke ich die Notiz, dass er den Schmelzpunkt dieser Krystalle neuerdings sogar bei  $89-91^{\circ}$  gefunden hat.

am Geruch und den übrigen äusseren Eigenschaften der krystallinischen Blättchen bemerkt man jedoch keine Veränderung. Analysen, die wir mit verschiedenem Material (I, II, III und VI Indol aus Blutalbumin, IV und V aus Hühnereiweiss) ausgeführt haben, ergaben die folgenden Resultate.

	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
C	81.22	82.00	81.71	82.06	—	—
N	6.46	6.67	6.30	7.09	—	—
H	—	—	—	—	10.56	11.48.

Die Zahlen stimmen allerdings theilweise nicht sehr genau mit den auf Indol berechneten (C = 82.05; H = 5.98; N = 11.97) überein, doch muss bemerkt werden, dass zur Analyse, da beim Umkrystallisiren ganz unverhältnissmässige Verluste entstehen, nur in einem Fall (No. III) Krystalle des höchsten Schmelzpunktes verwendet wurden, sowie dass des theuern Materials wegen die Analysen immer nur mit wenig Substanz (0.11 bis 0.18 Gr.) ausgeführt werden mussten. Trotzdem bleibt der durchschnittlich hohe Wasserstoffgehalt noch etwas auffallend. Da jedoch die nächst mögliche Formel, die man der Substanz geben könnte  $\text{NC}_8\text{H}_9$  ist, indem das Molekül  $\text{N}_2\text{C}_{16}\text{H}_{18}$  durch die weiter unten mitgetheilten Resultate der Dampfdichtebestimmung ausgeschlossen wird, die erstere Formel aber schon 7.56 pCt. H verlangt, erscheint es uns gerechtfertigt, bei der bisherigen Annahme stehen zu bleiben.

Zur Entscheidung der Frage, ob dieser Körper isomer oder polymer mit dem Indigindol ist, wurden eine Reihe vergleichender Dampfdichtebestimmungen nach der Hofmann'schen Methode im Naphtalindampf ausgeführt. Dieselben ergaben, dass die Dampfvolume <sup>1)</sup> gleicher Gewichtsmengen von Indigindol (I) und Eiweissindol (II und III aus Blutalbumin, IV aus Hühnereiweiss mit Kali erhalten) sich verhalten wie 1 (I) : 0.995 (II) : 0.923 (III) : 0.908 (IV), woraus zur Genüge hervorgeht, dass hier ein mit dem gewöhnlichen Indol blos isomerer Körper, für den wir vorerst die Bezeichnung Pseudoindol in Vorschlag bringen, vorliegt und wonach unter Berücksichtigung der constatirten Identität des Indigindols mit dem Eiweissindol von Nencki, sowie der von diesem letzteren Forscher ebenfalls ausgeführten Dampfdichtebestimmungen also auch diesem Pseudoindol die Molekularformel  $\text{NC}_8\text{H}_7$  zukommt.

<sup>1)</sup> Da mir die beiden im hiesigen Laboratorium befindlichen graduirten Barometerröhren bei diesen Dampfdichtebestimmungen zerbrachen, war es mir, um vorliegende Mittheilung noch vor meiner Uebersiedelung nach Carlsruhe publiciren zu können, nur noch möglich in einem nicht getheilten Rohre vergleichende Bestimmungen der Dampfvolume durch Messung von aussen von Indigindol und Eiweissindol vorzunehmen, wobei selbstverständlich gleiche Quantitäten und Temperaturen sowie gleiche Druckverhältnisse zu Grunde liegen. Zur Beantwortung der uns gestellten Frage sind diese relativen Dampfvolume vollkommen ausreichend.

Stellt man schliesslich die Resultate der Untersuchungen von W. Kühne, Nencki und uns zusammen, so geht daraus Folgendes hervor. Zweifellos ist das Indol, welches man aus den verschiedenen Eiweisskörpern durch Gährung oder Fäulniss mit Pankreas erhält, identisch mit dem von Baeyer zuerst aus Indigo dargestellten. Es spricht dafür die Uebereinstimmung in der Zusammensetzung, der Schmelzpunkte, des Verhaltens gegen ozonisirten Sauerstoff, überhaupt sämmtlicher bis jetzt in Vergleich gebrachten Eigenschaften. Mit diesem Indol isomer ist das durch Schmelzen der Eiweisskörper mit Kali erhaltene, welches gegenüber dem ersteren hauptsächlich folgende Verschiedenheiten zeigt. Es schmilzt bei  $85-86^{\circ}$  (nach Kühne bei  $89-91^{\circ}$ ), das Indigindol bei  $52^{\circ}$ ; es liefert bei der Behandlung mit ozonisirtem Sauerstoff kein Indigblau; der mit verdünnter salpetriger Säure erhaltene Niederschlag giebt mit Alkalien keinen Indolgeruch. Eine auffallende Verschiedenheit der beiden Indole bemerkten wir endlich in ihrem Verhalten gegen Chromsäure, indem eine auch noch ganz verdünnte Lösung von gewöhnlichem Indol in Wasser bei Zusatz einiger Tropfen reiner Chromsäurelösung sofort einen dunkel violettbraunen äusserst voluminösen Niederschlag giebt, der vollkommen unlöslich ist in Aether, Chloroform und Benzol, schwer und mit rother Farbe sich dagegen löst in Alkohol und in Anilin, leicht und schön mit violetter Farbe in conc. Salzsäure, während das Pseudoindol nur in etwas concentrirter Lösung und nicht so rasch mit Chromsäure einen hellröthlich gelben Niederschlag liefert, der in Alkohol, Aether, Chloroform und Benzol so gut wie unlöslich, in Anilin und in Salzsäure mit gelber Farbe löslich ist.

Bei der geringen Kenntniss, die wir augenblicklich noch über das chemische Verhalten des Pseudoindols besitzen, lässt sich die Frage, ob hier eine Isomerie im engsten Sinne vorliegt, oder ob die Seitenkette des Benzols gegenüber dem Indigindol eine verschiedene Vertheilung von C, H und N zeigt, nicht in exacter Weise beantworten; in Anbetracht jedoch der grossen Aehnlichkeit der beiden Substanzen, sowie der Bildung einer Nitroverbindung, wodurch die Formel  $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C} \cdot \text{CH}$  ausgeschlossen ist, halten wir die Annahme für die richtigere, dass die beiden Indole sich nur durch die Art und Weise der Bindung der Seitenkette im Benzol von einander unterscheiden. In dieser Beziehung weiss man einerseits von der Entstehung der Anthranilsäure und der Nitrosalicylsäure aus dem Indigblau, andererseits der Synthese des Indols aus Orthonitrozimmtsäure, dass beim Indigindol die Seitenkette sich in der Orthostellung befindet, wonach für das Pseudoindol nur die Meta- und Para-Stellung übrig bleibt. Gedenkt man der vielen Stellungsänderungen, die beim Schmelzen von Benzolderivaten mit Kali schon constatirt worden sind, sowie der auffallenden Erscheinung, dass ein und dasselbe Eiweiss mittelst

Pankreasferment Orthoindol, mittelst schmelzenden Kalis aber einen isomeren Körper liefert, so erscheint es leicht möglich, dass sich auch beim Schmelzen das Eiweiss mit Kali zuerst Orthoindol bildet, das aber dann bei der hohen Temperatur des schmelzenden Kalis in die isomere Verbindung umgewandelt wird. Da ferner bei derartigen Stellungsänderungen gewöhnlich Verbindungen der Parareihe entstehen — wir erinnern nur an die häufig beobachtete Bildung von Resorcin anstatt von Hydrochinon oder Brenzcatechin beim Schmelzen von Benzolderivaten mit Kali —, so wird es wahrscheinlich, dass der von uns einstweilen noch als Pseudoindol bezeichnete Körper ebenfalls der Parareihe angehört.

Um zu constatiren, ob geschmolzenes Kali vielleicht auch schon fertig gebildetes Indigindol in Pseudoindol umwandelt, leiteten wir die Dämpfe desselben durch ein Glasrohr, in welchem sich gerade geschmolzenes, also nicht zu stark erhitztes Kalihydrat befand; aus den wenigen Oeltropfen jedoch, die wir neben Wasser im Destillat erhielten, liess sich nicht einmal ein indolartiger Körper durch die gewöhnlichen Reactionen wahrnehmen, geschweige denn die erwartete Metamorphose feststellen. Es gehören dazu grössere Quantitäten von Indol, als wir zur Verfügung hatten.

Wir erwähnen endlich noch, dass es uns nicht gelungen ist, das Indigindol durch andere Oxydationsmittel als Ozon in Indigiblau umzuwandeln; Chromsäure, Salpetersäure, Uebermangansäure, eine kochende wässrige Lösung von Wasserstoffsperoxyd, Baryumsperoxyd und Schwefelsäure u. s. w. gaben sämmtlich negative Resultate.

Halle, September 1876.

### 373. C. Engler: Eine kleine Verbesserung am Hofmann'schen Apparat bei Dampfdichtebestimmungen im Naphtalindampf.

(Eingegangen am 26. Sept.; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Die zu beschreibende kleine Abänderung an dem Hofmann'schen Apparat für Dampfdichtebestimmung theile ich, weit davon entfernt sie für eine wesentliche Verbesserung zu halten, mit, weil ich mir durch Anwendung derselben bei einer grösseren Anzahl von Dampfdichtebestimmungen, die ich im vergangenen Sommer ausgeführt habe, das Arbeiten wesentlich erleichterte. Unstreitige Schwierigkeiten und Nachtheile bei Anwendung von Naphtalindämpfen zur Dampfdichtebestimmung sind: das Erstarren des sich zu Anfang verdichtenden Naphtalins im Umhüllungsrohr und dadurch eintretendes Verstopfen des Entbindungsrohrs, das plötzliche Ueberströmen der 218° warmen Naphtalindämpfe über das mit kaltem Quecksilber gefüllte Barometer-