

374. A. Emmerling und C. Engler: Zur Synthese des Indigblau's.

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

Im vorletzten Heft dieser Berichte (S. 1106) macht Hr. H. Wichelhaus Mittheilung über die Resultate von Versuchen, die er zum Zwecke der Darstellung von künstlichem Indigblau angestellt hat und er bestreitet darin die Möglichkeit der Darstellung von Indigblau nach der von uns früher (diese Ber. III., S. 885) angegebenen Methode.

Wir haben uns nie verhehlt, dass unsere Synthese des Indigblau's eine sehr unvollkommene ist und haben dieser unserer Uebersetzung auch schon in der oben citirten Mittheilung (S. 887) Ausdruck verliehen. Es ist uns in der That nur mit unendlicher Mühe gelungen, jene Spuren von Indigblau nachzuweisen und wenn wir Hrn. Wichelhaus auch gerne zugeben, dass, was uns übrigens längst bekannt war, der grösste Theil des dunkeln Sublimates, das man beim Erhitzen von Nitroacetophenon mit Zinkstaub und Natronkalk erhält, aus sublimirtem und mitgerissenem Zink besteht, so halten wir doch daran fest, dass wir unter Umständen, deren exacte Feststellung uns leider noch bis heute nicht geglückt ist, violette Dämpfe auftreten sahen, sowie dass es uns gelungen ist durch Küpen des Sublimates mit Kalk und Eisenvitriol eine allerdings nur äusserst geringe Menge eines blauen Farbstoffs abzuschneiden, den wir noch heute auf einem Filtrum aufbewahren und den wir seinem Verhalten nach für Indigblau halten müssen. Da es bei ferneren Wiederholungen unserer Versuche von Vortheil sein muss die Schwierigkeiten und Cautelen genau zu kennen, mit welchen wir zu kämpfen hatten resp. welche man beobachten muss, wenn man nicht von vornherein negative Resultate erhalten will, erlauben wir uns auf dieselben in der Kürze aufmerksam zu machen. Denn da wir bei unserer ersten Publication noch nicht ahnten, wie gross dieselben sind, haben wir sie dort auch noch nicht in entsprechender Weise hervorgehoben.

Schon die Art und Weise des Nitrirens des Acetophenons ist von grossem Einfluss; nicht blos Temperatur und Dauer der Einwirkung, sondern vor Allem auch die Concentration der rauchenden Salpetersäure. Wir gestehen hier offen, dass es dem einen von uns, der die betreffenden Nitrirungsversuche fast unzählige Male mit den verschiedensten Sorten von rauchender Salpetersäure und unter den verschiedensten Bedingungen wiederholte, nicht mehr gelungen ist, ein syrupartiges Nitroprodukt herzustellen, welches ebenso wie das früher bereitete noch nach Wochen seine syrupartige Consistenz beibehielt und doch ist gerade dieses Nitroprodukt die Substanz, von welcher ausgegangen werden muss. Denn wie verschieden sich die beiden

Mononitroacetophenone bei der trocknen Destillation mit Zinkstaub und Natronkalk verhalten, haben wir schon bei unseren ersten Versuchen beobachtet. Bei Anwendung des sofort oder doch nach einiger Zeit fest werdenden Produktes ergaben sich neben sublimirtem Zink nur ganz hellgelblich gefärbte, deutlich krystallinische Sublimata mit geringen Quantitäten eines fast farblosen Oeles; bei Anwendung des syrupartigen dagegen bemerkt man fast immer dunkle Sublimata oder dunkelgrüne ölige Tropfen. Aber auch diese zeigen sich nicht immer, und nur ganz selten liessen sich die grau violetten Dämpfe beobachten. Ob Hr. Wichelhaus von diesem letzteren syrupartigen Nitroacetophenon ausgegangen ist, lässt sich aus seiner Mittheilung nicht mit Sicherheit entnehmen.

Diese Schwierigkeit der Darstellung des richtigen Nitroacetophenons ist jedoch nicht die einzige. Eine zweite nicht minder bedeutende liegt in der richtigen Erhitzung des Nitroproduktes vor seiner Vermischung mit Zinkstaub und Natronkalk. Durch zu starkes sowohl wie durch zu schwaches Erhitzen erhält man Massen, die vollkommen unbrauchbar sind, und wie verschieden sich schon aus demselben Nitroacetophenon und unter scheinbar ganz gleichen Umständen durch Erhitzen dargestellte Produkte trotzdem verhalten, zeigt die folgende Beobachtung. Wir haben oftmals derartige Proben für sich allein längere Zeit stehen gelassen und dabei wiederholt gesehen, wie einzelne derselben am Rande der Porzellanschale, insbesondere auch an dem übergedeckten Filtrirpapier einen dunkelblauen Farbstoff bildeten, der aber seiner geringen Menge wegen sich nicht isoliren liess, während in den bei weitem meisten Fällen die Bildung des blauen Farbstoffs nicht beobachtet werden konnte. Unter welchen Umständen nun bildet sich der blaue Farbstoff, unter welchen nicht? Wir konnten es nicht entscheiden trotz einer grossen Zahl von Versuchen, die wir angestellt haben, nur um diese nebensächliche Frage zu lösen.

Endlich machen wir noch darauf aufmerksam, dass auch die Sorte des Zinkstaubs von Einfluss zu sein scheint. Ein Zinkstaub von heller Farbe, also stark oxydhaltig, giebt schlechtere Resultate als der dunkelblaugraue, der jedenfalls mehr metallisches Zink enthält. Auch mehr oder weniger rasches Erhitzen ist von Einfluss, indem wir bei ganz langsamer Erhitzung des Gemisches fast gar keine deutlichen Sublimationsprodukte erhielten.

Hätten wir übrigens damals schon geahnt, welche Schwierigkeiten die weitere Ausführung unserer Versuche bietet, wir wären mit der Veröffentlichung nicht so rasch vorgegangen, die wir auch noch aus dem Grunde besonders beschleunigten, weil unser gemeinsames Arbeiten durch den Wegzug des Einen zu Ende war.

Der von Hrn. Wichelhaus geführten Widerlegung unserer

Synthese des Indigblau's gegenüber sind wir insofern machtlos, als es uns trotz vielfach wiederholter Versuche leider nicht gelungen ist, die Bedingungen genau festzustellen, durch deren Vorhandensein wir das Indigblau erhalten haben und jene Methode daher auch nicht das zur endgültigen Beweisführung, d. h. zur Analyse erforderliche Material herzustellen gestattet. In Folge dieser ganz besonderen Schwierigkeiten, die sich unseren Versuchen entgegenstellten, haben wir es in letzter Zeit aufgegeben, nach dieser Methode weiter zu arbeiten und hielten wir es für wichtiger, zunächst neue Grundlagen für die Synthese des Indigblau's zu gewinnen. Insbesondere waren es die Versuche von Nencki (diese Ber. VIII., 722), welcher das Indol aus Bluteiweiss mittelst Ozons in Indigblau umwandelte, die uns einen Fingerzeig in dieser Richtung boten.

In der That erhält man, wie aus einer der vorstehenden Mittheilungen hervorgeht, auch bei Behandlung des aus Indigo dargestellten Indols mit Ozon wieder Indigblau und da dieses selbe Indol von Baeyer und dem einen von uns aus der Nitrozimmtsäure synthetisch dargestellt wurde, eine Synthese, die durch die Untersuchungen von Beilstein und Kuhlberg ihre Bestätigung gefunden hat, so ist dadurch eine thatsächliche Synthese des Indigblau's ebenfalls geliefert. — Ob die Bildung des Indigblau's aus dem Nitroacetophenon durch das Indol, dessen vorübergehende Bildung bei der von uns befolgten Methode sehr wohl denkbar ist, hindurchgeht oder nicht müssen wir dahingestellt sein lassen. Einige Versuche, die wir in dieser Richtung ausführten, ergaben ein negatives Resultat, wodurch jedoch die Unmöglichkeit jener Art der Entstehung noch nicht erwiesen ist.

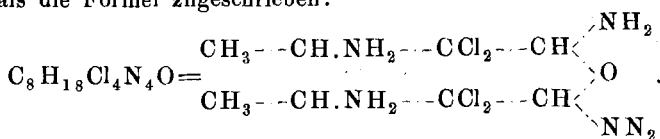
Kiel und Halle a/S., im September 1876.

375. E. Hepp und G. Spiess: Ueber einige Aldehydverbindungen.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.)

(Eingegangen am 15. August; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Vor ungefähr fünf Jahren entdeckten Hübner und Schreiber eine Verbindung von Chloral mit Acetonitril¹⁾. Dem Körper wurde damals die Formel zngeschrieben:



¹⁾ Zeitschrift für Chem. 1871, 714.