

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.

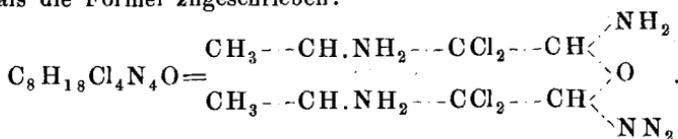
Kiel und Halle a/S., im September 1876.

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

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

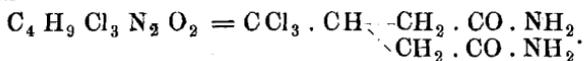
(Eingegangen am 15. August; verl. in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

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

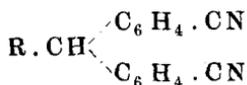


¹⁾ Zeitschrift für Chem. 1871, 714.

Später ¹⁾ nahm Hübner nach der Veröffentlichung von Baeyer's Kohlenwasserstoffsynthesen diese Formel zurück und stellte dafür folgende auf:



Seiner Ansicht nach hatte also die Reaction nach demselben Schema stattgefunden, wie zwischen Chloral und aromatischen Kohlenwasserstoffen. Der Sauerstoff der Aldehydgruppe sollte zwei Wasserstoffatome von je zwei Acetonitrilmolekülen herausgreifen um Wasser damit zu bilden, während die Stelle des Sauerstoffs im Aldehyd durch zwei einwerthige $CH_2 \cdot CN$ -Gruppen eingenommen wird. Zu gleicher Zeit würden die Nitril- in die Amidgruppen verwandelt. Höchst interessant war es immerhin, dass bei Vorhandensein einer Nitrilgruppe fette Kohlenwasserstoffe eine Reaction eingehen konnten, die sonst nur in der aromatischen Reihe beobachtet worden ist. Hiernach durfte man aber erwarten, dass die Verbindungen von Benzonitril mit Aldehyden der allgemeinen Formel entsprechen würden



und bei der Oxydation schliesslich in die von Weiler ²⁾ beschriebene Benzophenondicarbonsäure oder in eine isomere übergehen würden. Diese Ansicht wurde jedoch durch das Experiment nicht bestätigt.

Acetaldehyd und Benzonitril.

Zur Darstellung dieser Verbindung empfiehlt sich folgendes Verfahren.

In gut abgekühlte conc. Schwefelsäure trägt man vorsichtig und unter lebhaftem Schütteln Paraldehyd ein, bis die Flüssigkeit davon 1—1½ pCt. enthält und fügt dann in kleinen Antheilen auf 1 Molekül Aldehyd 2 Moleküle Benzonitril unter stetem Schütteln und zeitweisem Abkühlen hinzu. Man lässt nun einige Stunden stehen, verdünnt mit viel Wasser, wäscht das ausgeschiedene weisse Pulver mit Ammoniak um gebildete Benzoesäure zu entfernen und krystallisirt das Endprodukt aus kochendem Alkohol um.

Man erhält so lange weisse Nadeln, die bei 204° (unc.) zu einer farblosen Flüssigkeit zusammenschmelzen, und beim Erhitzen über den Schmelzpunkt unzersetzt sublimiren. Der Körper ist beinahe ganz unlöslich in heissem Wasser, dagegen ziemlich leicht löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff und noch leichter in Aether oder kochendem Alkohol.

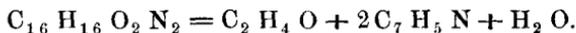
¹⁾ Diese Ber. VI, 109.

²⁾ Diese Ber VII, S. 1185.

Die Analyse des bei 110^o getrockneten Produktes ergab:

	berechnet	gefunden
C ₁₆	71.64	71.35
H ₁₆	5.97	6.00
O ₂	11.95	—
H ₂	10.43	10.40.

Daraus berechnet sich die Formel



Der Körper ist also zusammengesetzt aus einem Molekül Aldehyd, zwei Molekülen Benzonitril und einem Molekül Wasser, und dieselben Verhältnisse, welche zwischen Paraldehyd und Benzol eine Wasserabspaltung bewirken ¹⁾, geben bei Einwirkung von Paraldehyd auf Benzonitril zu einer Wasseraufnahme Veranlassung.

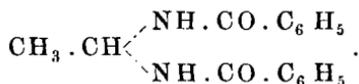
Um diese merkwürdige Thatsache zu erklären, wurden die Reactionen des Körpers untersucht.

Alkoholische Kalilauge bleibt in der Kälte ohne Einwirkung; beim Erhitzen erhält man quantitativ eine Säure, die durch ihren Schmelzpunkt und ihre sonstigen Eigenschaften als Benzoëssäure erkannt wurde.

Dieselbe Säure erhält man beim Kochen mit mineralischen Säuren; übergiesst man dagegen den Körper in der Kälte mit conc. Salzsäure, so tritt sofort der stechende Geruch des Aldehydes auf und im Rückstand ist Benzamid in reichlicher Menge vorhanden.



Es ergibt sich daraus, dass der Körper äusserst leicht in seine beiden Componenten gespalten wird, und es ist demnach ganz unmöglich, dass der Kohlenstoff der Aldehydgruppe an die beiden Benzolreste gekettet ist, sondern es muss die Bindung durch den Stickstoff der Nitrilgruppe stattfinden, was man etwa durch folgende Formel ausdrücken kann:



Es greift also der Sauerstoff der Aldehydgruppe nicht in die Benzolmoleküle, sondern in die Nitrilgruppen ein und an Stelle des zweiwerthigen Sauerstoffs treten zwei Stickstoffatome mit je einer Affinität heran. Wie man sich aber die Aufnahme von einem Molekül Wasser zu erklären hat, ob die Wasseraufnahme beim Verdünnen des Rohproduktes mit Wasser oder beim Umkrystallisiren desselben stattfindet, ob die Schwefelsäure dabei direct eine Rolle spielt oder nicht, alles dies sind Fragen, die bis jetzt nicht beantwortet werden können.

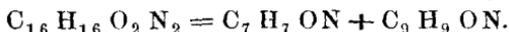
¹⁾ Diese Berichte VII, S. 1190.

Wenn diese Ansicht richtig ist, muss der Körper mit dem von Nencki ¹⁾ beschriebenen Aethylidendibenzamid identisch sein und er gehört in jene grosse Classe von Verbindungen, die vor ungefähr zwei Jahren beinahe zu gleicher Zeit von Bischoff ²⁾ und von Nencki entdeckt worden und die sämmtlich nach folgendem Schema zusammengesetzt sind:



Dies ist nun auch der Fall. Das Aethylidendibenzamid stimmt in allen seinen Eigenschaften mit unserem Körper überein und auch den Schmelzpunkt, den Nencki bei 188° angiebt, fanden wir nach zweimaligen Umkrystallisiren bei 204° liegend also genau bei derselben Temperatur, die wir für unsere Verbindung ermittelt.

Noch wollen wir bei dieser Gelegenheit bemerken, dass ein Körper von der Zusammensetzung des Aethylidendibenzamids schon seit längerer Zeit von Limpricht ³⁾ entdeckt worden und zwar durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf Aldehydammoniak. Allerdings konnte damals dieser Forscher sich über die Entstehung seines Körpers in keinerlei Art und Weise Rechenschaft geben und er bemerkte nur, dass er die Elemente von Benzamid und Cinnamid in sich schliesst:



Wir haben uns nun überzeugt, dass auch dieser Körper in allen seinen Eigenschaften mit dem Aethylidendibenzamid übereinstimmt.

Methylal und Benzonitril.

Zwei Moleküle Benzonitril wurden mit etwa dem gleichen Volum Chloroform verdünnt, das Gemisch mit conc. Schwefelsäure behandelt, und ein Molekül Methylal unter stetem Schütteln eingetragen. Dabei fand sofort eine Reaction unter Wärmeentwicklung statt, die durch zeitweises Abkühlen gemässigt wurde. Nach einiger Zeit wurde dann das Produkt in Wasser gegossen, das Chloroform abdestillirt, das abgeschiedene weisse Pulver mit Ammoniak gewaschen und schliesslich das Endprodukt aus kochendem Alkohol umkrystallisirt. Einmaliges Umkrystallisiren lieferte den Körper im Zustande vollkommener Reinheit.

Der Körper bildet lange weisse verfilzte Nadeln, die bei 212° schmelzen und in Wasser beinahe ganz unlöslich sind, dagegen ziemlich leicht löslich in Chloroform oder Schwefelkohlenstoff und noch leichter in Aether oder kochendem Alkohol. Beim Erhitzen über dem Schmelzpunkt sublimirt er zum allergrössten Theil unzersetzt und es bleiben nur Spuren von Kohle zurück. Auf Platinblech erhitzt

¹⁾ Diese Ber. VII, 158.

²⁾ Diese Ber. VII, 628 u. 1078.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 99, 119.

schmilzt er zunächst zu einer farblosen Flüssigkeit und verbrennt dann mit russender Flamme.

Die Analyse ergab:

	berechnet	gefunden	
C ₁₅	70.87	70.97	70.79
H ₁₄	5.51	5.55	5.49
O ₂	12.60	—	
N ₂	11.02	11.07	

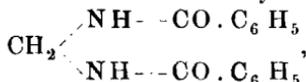
Daraus berechnet sich die Formel

$C_{15} H_{14} O_2 N_2 = CH_2 O + 2 C_7 H_5 N + H_2 O$,
welche vollkommen derjenigen des Aldehydkörpers entspricht.

Auch gegen Reagentien zeigt die Verbindung genau dasselbe Verhalten. Mit verdünnten Säuren gekocht liefert sie Benzamid, mit concentrirten Säuren oder mit alkoholischer Kalilauge Benzoësäure in quantitativer Menge. Zum Ueberfluss wurde die Benzoësäure analysirt.

	berechnet	gefunden
C ₇	68.85	68.70
H ₆	4.92	4.96
O ₂	26.23	

Die Verbindung ist demnach ein Methylendibenzamid



dem Aethylidendibenzamid vollkommen entsprechend.

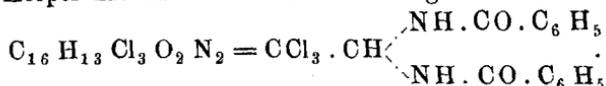
Chloral und Benzonitril.

1 Molekül Chloral und 2 Moleküle Benzonitril wurden mit conc. Schwefelsäure übergossen und dann das Gemisch in derselben Weise behandelt wie dies beim Methylal ausführlich beschrieben. Man erhält so nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol weisse meist wawellitartig gruppirte Nadeln, die bei 257° schmelzen und bei stärkerem Erhitzen vollkommen zersetzt werden. Der Körper ist sehr schwer löslich in Aether, etwas leichter löslich in Chloroform und Schwefelkohlenstoff, am leichtesten aber verhältnissmässig in kochendem Alkohol. Mit alkoholischer Kalilauge oder mit stärkeren Säuren erhitzt liefert er Benzoësäure, mit verdünnten Säuren dagegen Benzamid.

Die Analyse ergab:

	berechnet	gefunden
C ₁₆	51.68	52.02
H ₁₃	3.50	3.97
Cl ₃	28.67	28.78
O ₂	8.61	—
N ₂	7.54	7.53.

Der Körper hat also die Zusammensetzung



Unter denselben Umständen giebt Bittermandelöl keine Verbindung mit Benzonitril, dagegen erhält man äusserst leicht sehr schön krystallisirende Körper aus Bromal, Butylchloral und Valeraldehyd. Alle diese Substanzen stimmen aber mit den oben beschriebenen in ihren Eigenschaften überein und wurden desshalb nicht näher untersucht.

376. C. Reichl: Ueber neue Phenolfarbstoffe.

(Vorläufige Mittheilung.)

(Eingegangen am 15. Sept.; verlesen in der Sitzung von Hrn. E. Salkowski.)

Der Umstand, dass Phenol bei Gegenwart von Schwefelsäure die Eigenschaft besitzt, Reste anderer Körper aufzunehmen, wie dies die Bildung der Rosolsäure nach dem Kolbe-Schmitt'schen Verfahren und Baeyer's Versuche über die Bildung von Phenolfarbstoffen darthun, veranlasste mich, die Einwirkung von Glycerin auf Phenol unter der angedeuteten Bedingung zu untersuchen.

Erhält man 2 Theile Glycerin, 2 Theile Phenol und 3 Theile Schwefelsäure längere Zeit bei einer Temperatur von 120—130° C., so wird das Gemenge anfänglich gelb, dann gelbroth und schliesslich dunkelroth. Die beim Erkalten dicklich werdende Masse löst sich im Wasser zu einer bräunlichgelben Flüssigkeit, die nach Zusatz von Salzsäure den gelösten Farbstoff fallen lässt. Derselbe stellt nach dem Auswaschen und Trocknen ein schwarzbraunes Pulver dar. In Alkohol ist er leicht löslich, Aether nimmt nur sehr wenig davon auf. Weder die wässrige noch die alkoholische Lösung hinterlassen ihn in Krystallen. Durch Alkalien und alkalisch reagirende Salze wird er schön roth gefärbt; mit Baryt, Thonerde, Bleioxyd und anderen Oxyden giebt er Lacke. Beim Erhitzen mit Anilin liefert er einen rothen Farbstoff, welcher durch Ammoniak violettroth nüancirt wird. Von Wolle und Seide wird er aufgenommen.

In gleicher Weise wie Phenol geben auch Pyrogallussäure und Thymol Farbstoffe. Ich will nun zu dem eingehenderen Studium des erstgenannten sowie der übrigen Körper schreiten, ebenso beabsichtige ich, das Verhalten des Kresols und anderer Phenole zu Glycerin zu untersuchen.

Chemisches Laboratorium der ersten deutschen
Staatsrealschule zu Prag.