

Kupferjodid in 100 ccm der Lösung auf 0.080 g berechnet, was mit dem Ergebniss der vorigen Analyse (0.0789 g) nahe übereinstimmt.¹⁾

Die Existenz eines Kupferjodids (CuJ_2) in wässriger Lösung ist somit erwiesen. Dass das Bestehen dieser Verbindung an eine bestimmte, und zwar beträchtliche Wassermenge geknüpft ist, und dass Kupferjodür und Jod nur bei Anwesenheit einer gewissen Wassermenge sich mit einander verbinden, ist eine ebenso bemerkenswerthe wie vorläufig unerklärliche Erscheinung.

Breslau, im April 1884.

268. A. Lipp: Ueber Indol.

(Eingegangen am 28. April.)

Das Indol beansprucht sowohl wegen seiner Beziehung zu den Körpern der Indigogruppe, als auch wegen seines Auftretens unter den Zersetzungsprodukten des Eiweisses ein besonderes Interesse.

Baeyer²⁾ hat dasselbe zuerst durch Destillation von Oxindol sowie eines Reduktionsproduktes des Indigos mit Zinkstaub erhalten und genauer beschrieben.

Später wurde dann von Nencki³⁾ sein Vorkommen bei der Pankreasverdauung verschiedener Eiweissarten constatirt. Kühne⁴⁾ sowie Engler und Jahnke⁵⁾ erhielten beim Schmelzen von Eiweiss mit Aetzkali eine indolartige Substanz, die von Nencki⁶⁾ als ein Gemenge von Indol und Skatol erkannt wurde.

Brieger⁷⁾ fand es in den menschlichen Exkrementen und Tappeiner⁸⁾ im Darmkanale verschiedener Pflanzenfresser.

Gleichzeitig sind auch verschiedene künstliche Bildungsweisen desselben aufgefunden worden: so bemerkten Baeyer und Emmerling⁹⁾ das Auftreten des Indols beim Erhitzen der Orthonitrozimtsäure mit Aetzkali und Eisenfeile, Morgan¹⁰⁾ beim Schmelzen des Carbostryils mit Aetzkali.

¹⁾ Die Analysen wurden von Hrn. Dr. Hermann Traube ausgeführt.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7, 56.

³⁾ Diese Berichte VII, 1593 und VIII, 337.

⁴⁾ Diese Berichte VIII, 206.

⁵⁾ Diese Berichte IX, 1411.

⁶⁾ J. pr. Chem. [2] 17, 98.

⁷⁾ J. pr. Chem. [2] 17, 133.

⁸⁾ Diese Berichte XIV, 2382.

⁹⁾ Diese Berichte II, 680. Vergleiche auch Beilstein und Kuhlberg, Ann. Chem. Pharm. 163, 141.

¹⁰⁾ J. f. Chem. 1877, 788.

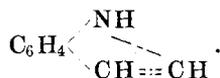
Beim Durchleiten von mono- und dialkylirten Anilinen und Orthotoluidinen durch ein glühendes Rohr erhielten Baeyer und Caro ¹⁾ gleichfalls Indol. Ersterer ²⁾ stellte es ferner dar aus Chloroxindolchlorid, indem er dasselbe entweder mit Zinkstaub oder mit Aetzkali und Eisenfeile erhitzte oder auch in heisser, alkoholischer Lösung mit Natrium behandelte; Retinindol giebt ebenfalls beim Erhitzen Indol.

Graebe und Caro ³⁾ beobachteten es beim Erhitzen des acridinsäuren Kalks; Prud'homme bei der Destillation des Oxydationsproduktes von Aethylenphenyldiamin (aus Anilin und Aethylenbromür) mit Zinkstaub.

Widmann ⁴⁾ erhielt Indol durch Destilliren von Nitropropenylbenzoësäure mit Kalk, Hoffmann und Koenigs ⁵⁾ beim Durchleiten von Tetrahydrochinolin durch ein glühendes Rohr und endlich Fileti ⁶⁾ beim Destilliren von Cumidin über glühendes Bleioxyd. Letzterer hat ferner gefunden, dass Skatol beim Erhitzen etwas Indol giebt.

Sämmtliche angeführte Bildungsweisen geben nur geringe Mengen von Indol, so dass ein genaueres Studium desselben erschwert war; ausserdem gestatten die meist complicirten Prozesse dieser künstlichen Entstehungsweisen keinen sicheren Schluss auf seine Constitution, so dass letztere heute noch nicht mit voller Sicherheit feststeht.

Auf die Bildung aus Orthonitrozimmtsäure gestützt, schrieben Baeyer und Emmerling dem Indol zuerst die Formel einer Imidverbindung in nachstehender Weise zu:



Die durch diese Formel ausgedrückte Molekulargrösse wurde durch Nencki's ⁷⁾ Dampfdichtebestimmung vom Indol bestätigt. Die Schwierigkeit aber, womit das Indol in eine Acetylverbindung verwandelt wird, liess Baeyer ⁸⁾ an der Richtigkeit dieser Annahme zweifeln. Nimmt man noch hinzu, dass er bei seinen Untersuchungen

¹⁾ Diese Berichte X, 692 und 1262.

²⁾ Diese Berichte XII, 459.

³⁾ Diese Berichte XIII, 101.

⁴⁾ Diese Berichte XV, 2552.

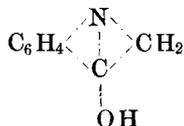
⁵⁾ Diese Berichte XVI, 738.

⁶⁾ Diese Berichte XVI, 2928.

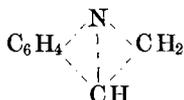
⁷⁾ Diese Berichte VIII, 1517.

⁸⁾ Jackson, diese Berichte XIV, 1741 und Baeyer, diese Berichte XV, 785.

über die Verbindungen der Indigogruppe¹⁾ zu der Ueberzeugung kam, dass das Indoxyl die Constitution

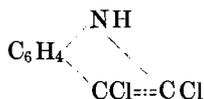


besitze, letzteres aber nach Baumann und Tiemann²⁾ hydroxyliertes Indol ist, so musste man zu der Ansicht gedrängt werden, dass dem Indol selbst die Formel



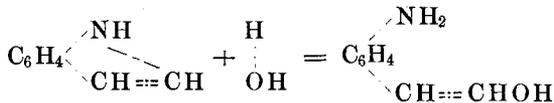
zukomme.

Mit der Erkenntniss³⁾, dass im Indoxyl eine Imidgruppe enthalten ist, kehrte Baeyer wieder zur früheren Indolformel zurück und versuchte dieselbe durch die Thatsache zu stützen, dass im Chloroxindolchlorid, dem er ohne zwingenden Grund die Formel eines Dichlorindols

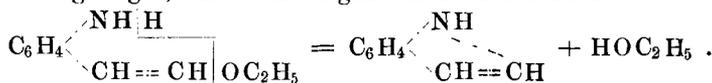


beilegt, ein Wasserstoffatom durch CH_3 ersetzt werden kann.

Nehmen wir nun mit Baeyer das Indol als Imidverbindung an, worin zwei Wasserstoffatome des Benzols in der Orthostellung substituirt sind und denken wir uns die Bestandtheile des Wassers in der Art angelagert, dass der Wasserstoff an den Stickstoff und das Hydroxyl an den Kohlenstoff tritt und die ringförmige Bindung gelöst wird, so entsteht Orthoamidophenylvinylalkohol,



Man kann daher das Indol als Anhydrid desselben auffassen. Auch dürfte es deshalb leicht gelingen, wenn nicht aus dem Alkohol, welcher selbst nicht beständig sein wird, so doch aus dessen Derivaten, wie etwa aus seinem Aethyläther, durch Alkoholaustritt zum Indol zu gelangen, wie es die folgende Formel ausdrückt:



¹⁾ Diese Berichte XIV, 1741 und XV, 50.

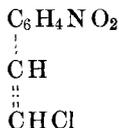
²⁾ Diese Berichte XII, 1098 und 1192.

³⁾ Diese Berichte XV, 775.

Diese Vermuthung sprach schon Stockmeier ¹⁾ aus und legte daher dem Phenylvinyläthyläther einen besonderen Werth bei, weil er glaubte, man könnte von diesem aus zum Orthoamidophenylvinyläthyläther und zum Indol kommen.

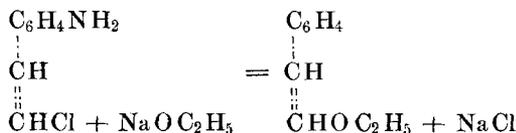
Indessen dürfte es mit Schwierigkeiten verknüpft sein, denselben zu nitriren und in die Amidoverbindung überzuführen, da er, wie aus den Mittheilungen von Erlenmeyer ²⁾ und von Jutz ³⁾ hervorgeht, nicht allein durch Säuren, sondern auch durch Wasser, obschon erst bei höherer Temperatur, leicht zersetzt wird.

Ziemlich glatt gelangt man aber zum Ziele, wenn man vom Ortho-nitrochlorstyrol ausgeht, das bei der Darstellung von Ortho-nitrophenylchlor-milchsäure als Nebenprodukt auftritt und dem deshalb nur die Constitution



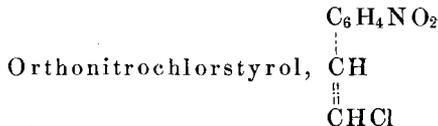
zukommen kann.

Wird dieses reducirt und das Orthoamidochlorstyrol mit Natriumalkoholat auf 160—170° erhitzt, so entsteht Indol neben Abscheidung von Chlornatrium. Jedenfalls bildet sich hierbei zuerst Orthoamidophenylvinyläthyläther,



von dem sich sogleich Alkohol absplattet.

Durch diese Synthese ist zugleich der sichere Beweis geliefert, dass dem Indol nur die Imidformel zukommen kann.



Wie bei der Darstellung von Phenylchlor-milchsäure Chlorstyrol entsteht, so bildet sich bei der Gewinnung der entsprechenden Nitrosäure Nitrochlorstyrol, welches daher auch die oben angeführte Constitutionsformel besitzen muss. Baeyer ⁴⁾ beobachtete das Ortho-

1) Inaugural-Dissertation, Erlangen. München 1883.

2) Diese Berichte XIV, 1868.

3) Inaugural-Dissertation, Zürich. München 1882.

4) Diese Berichte XIII, 2261.

nitrochlorstyrol, welches er jedoch nicht genauer untersuchte, zuerst als Nebenprodukt bei der Darstellung der Orthonitrophenylchlormilchsäure. Letztere stellte ich genau so dar wie Erlenmeyer und Lipp¹⁾ die Phenylchlormilchsäure. Beim Eingiessen der Lösung von unterchloriger Säure in jene des orthonitrozimmtsäuren Natriums entsteht nach kurzer Zeit eine ölige Trübung, die sich allmählich in gelbe Flocken verwandelt. Nach dem Abfiltriren werden diese mit einer Lösung von kohlensaurem Natron gewaschen und aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Das Orthonitrochlorstyrol bildet glänzende, schwach gelblich gefärbte Nadeln oder Prismen. In kaltem Wasser löst es sich so gut wie nicht, in heissem dagegen ist es etwas löslich. Sehr leicht löst es sich in Aether und heissem Alkohol. Man krystallisirt es am besten aus heissem Alkohol um. Sein Geruch erinnert an den des Chlorstyrols; auf zarteren Hautstellen verursacht es länger andauerndes Brennen. Bei 58—59° schmilzt es zu einer farblosen Flüssigkeit und zersetzt sich bei höherer Temperatur unter lebhafter Gasentwicklung.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

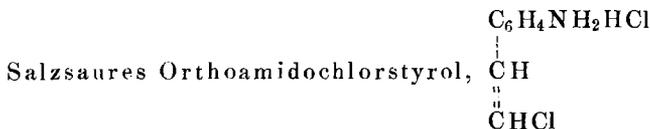
I. 0.2953 g Substanz gaben 0.0933 g Wasser und 0.5684 g Kohlen-säure.

II. 0.2378 g Substanz gaben 16.8 ccm Stickstoff bei 19° und 712 mm Barometerstand.

III. 0.2095 g Substanz gaben 0.1494 g Chlorsilber und 0.0104 g Silber.

	Ber. für C ₈ H ₆ ClNO ₂	Gefunden
C	52.31	52.49 pCt.
H	3.27	3.48 »
N	7.62	7.63 »
Cl	19.34	19.26 »

Wahrscheinlich wird sich das Orthonitrochlorstyrol direkt aus Orthonitrophenylchlormilchsäure durch Erhitzen derselben mit Wasser auf höhere Temperatur gewinnen lassen, ähnlich wie das Chlorstyrol aus der Phenylchlormilchsäure²⁾.



Trägt man das Nitrochlorstyrol nach und nach in schwach erwärmte, rauchende Salzsäure, worin sich ein kleiner Ueberschuss von

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 219, 185.

²⁾ Vergl. Jutz, Inaugural-Dissertation, Zürich, München 1882.

Zinn befindet, so löst es sich allmählich auf. Nach halbstündigem Erhitzen auf dem Wasserbad ist die Reaktion beendet. Man verdünnt mit Wasser und fällt das Zinn mit Schwefelwasserstoff.

Aus dem eingeengten Filtrat des Schwefelzinns scheidet sich beim Erkalten das salzsaure Orthoamidochlorstyrol in glänzenden, fast farblosen oder schwach grau gefärbten Nadeln aus, die bald büschelförmig verwachsen, bald auch einzeln ausgebildet sind.

In Wasser und Alkohol löst es sich leicht auf, während es in starker Salzsäure schwerer löslich ist; in Aether ist es unlöslich. Es besitzt einen schwachen Geruch, der an den des freien Amidochlorstyrols erinnert. Beim Erhitzen im Proberöhrchen schmilzt es unter theilweiser Zersetzung und Bildung eines weissen Sublimats, das aus Nadelchen besteht.

Die Analyse ergab folgende Werthe:

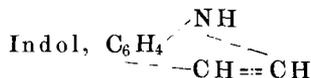
I. 0.2336 g Substanz gaben 0.1092 g Wasser und 0.4344 g Kohlensäure.

II. 0.2248 g Substanz gaben 15.3 ccm Stickstoff bei 17° und 712 mm Druck.

III. 0.1631 g Substanz gaben 0.1155 g Chlorsilber und 0.0072 g Silber.

	Ber. für $C_8H_8ClNHCl$	Gefunden
C	50.52	50.71 pCt.
H	4.73	5.17 »
N	7.36	7.42 »
Cl (als HCl)	18.68	18.95 »

Wird die wässrige Lösung des Orthoamidochlorstyrolchlorhydrats mit Kalilauge oder einer Lösung von kohlensaurem Natron versetzt, so scheidet sich die freie Amidoverbindung zunächst als farbloses Oel ab, das nach dem Ausschütteln mit Aether und Abdestilliren des letzteren nach einigem Stehen zu fast ganz weissen Prismen erstarrt, die meist concentrisch verwachsen sind. Das Amidochlorstyrol löst sich sehr schwer in kaltem, etwas leichter in heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol und Aether. Es besitzt einen eigenthümlichen, nicht unangenehmen Geruch. Die Dämpfe desselben färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan intensiv gelb.



Wird Orthoamidochlorstyrol mit etwas mehr als der theoretisch nothwendigen Menge von Natriumalkoholat 3—4 Stunden auf 160 bis 170° erhitzt, so scheidet sich Chlornatrium aus, und nach dem Erkalten und Oeffnen der Röhre giebt sich die Anwesenheit des Indols schon durch den äusserst charakteristischen Geruch kund. Man er-

hält die intensive Rothfärbung eines mit Chlorwasserstoff getränkten Fichtenspens und die bekannte Reaktion mit rauchender Salpetersäure. Beim Verdünnen des Röhreninhalts mit Wasser scheidet sich ein schwach gefärbtes Oel ab, das nicht erstarrt, wahrscheinlich weil sich nebenbei eine geringe Menge von Amidophenylacetylen¹⁾ bildet. Es wurde hierauf mit Aether ausgeschüttelt, letzterer abdestillirt und der Rückstand nach dem Versetzen mit verdünnter Salzsäure zur Bildung der Chlorhydrate von Amidophenylacetylen und etwa unverändertem Amidochlorstyrol mit Wasserdampf destillirt.

Das milchige Destillat erstarrt schon theilweise im Kühlrohr zu weissen, benzoesäureähnlichen Blättchen. Bei längerem Stehen desselben scheidet sich das Indol zum grössten Theile ab, während die letzten Reste desselben durch Ausziehen mit Aether gewonnen werden können. Nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser ist es vollständig rein und schmilzt bei 52° zu einer farblosen Flüssigkeit, die beim Erkalten wieder krystallinisch erstarrt.

Es stimmt in allen Eigenschaften mit dem aus Indigo oder Eiweiss dargestellten überein und giebt wie dieses mit Pikrinsäure eine in schönen rothen Nadelchen krystallisirende Verbindung. Bei der Analyse erhielt ich nachstehende Resultate:

I. 0.2153 g Substanz gaben 0.1222 g Wasser und 0.65 g Kohlensäure.

II. 0.2181 g Substanz gaben 24 ccm Stickstoff bei 15° und 710 mm Druck.

	Ber. für C ₈ H ₇ N	Gefunden
C	82.05	82.33 pCt.
H	5.98	6.26 »
N	11.96	12.11 »

München, den 23. April. Laboratorium der techn. Hochschule.

269. Georg Kumpf: Ueber das Nitrirungsprodukt von Benzylchlorid und die isomeren Nitrobenzyljodide.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 28. April.)

Wie Beilstein und Geitner²⁾ zeigten, bildet sich beim Nitriren von Benzylchlorid festes Paranitrobenzylchlorid neben einem Oel, aus dem sich bei längerem Stehen, namentlich in der Kälte, noch weiteres festes Chlorid abscheidet. Oxydation des öligen Produktes mit Chromsäure ergab ein Gemenge mehrerer Säuren, unter ihnen *o*-Nitrobenzoesäure. Mit dem Nachweis derselben ist wohl auch der für die Bil-

¹⁾ Vergl. Baeyer und Landsberg, diese Berichte XV, 60.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 139, 337.