

Natronlauge nicht gefällt und sublimirt auch bei 100° noch nicht. In kleiner Menge rasch höher erhitzt, destillirt es dagegen fast unzersetzt. In Alkohol und Aceton ist es ebenfalls leicht löslich. Von heissem Essigester verlangt es ungefähr 20 — 25 Theile. Es verändert die Fehling'sche Lösung auch beim Kochen nicht, dagegen wird es von verdünnten Säuren ausserordentlich leicht gespalten. So genügt ein-stündiges Erwärmen mit der 10 fachen Menge Salzsäure von 0.1 pCt. auf 100°, um völlige Hydrolyse zu bewirken.

Die Indifferenz gegen Enzyme wird durch folgende Versuche bewiesen:

1. 1 Theil Glucose-Aceton in 20 Theilen Wasser gelöst und mit 0.2 Theilen frischem Emulsin versetzt, gab nach 20 stündiger Behandlung bei 35° keine nachweisbare Menge von Glucose.

2. 1 Theil Glucose-Aceton in 20 Theilen Wasser gelöst und mit 0.5 Theilen kräftiger Brauereihefe und 0.2 Theilen Toluol zur Vermeidung der Gärung versetzt, war nach 20 stündiger Einwirkung bei 35° ebenfalls unverändert. Bei Anwendung von getrockneter reiner Froberghefe wurde das gleiche Resultat erhalten.

Der letzte Versuch beweist, dass die neue Acetonverbindung weder von der Hefenmaltase noch vom Invertin in merklicher Menge gespalten wird. Man darf daraus vielleicht den Schluss ziehen, dass sie nicht allein von den Glucosiden, sondern auch von dem Rohrzucker in Structur oder Configuration erheblich abweicht.

Nach den Erfahrungen beim Traubenzucker zweifle ich nicht daran, dass aus der Arabinose und Fructose ebenfalls zuerst Monoacetonderivate gebildet werden. Ich habe aber auf ihre Isolirung verzichtet, weil ich der Kenntniss derselben vorläufig kein besonderes Interesse schenken kann.

Schliesslich sage ich Hrn. Dr. Rehländer für die mir gewährte Hilfe besten Dank.

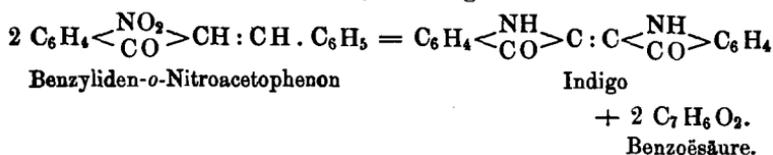
493. C. Engler und K. Dorant: Eine Indigobildung unter der Wirkung des Sonnenlichtes.

(Eingegangen am 10. October.)

Beim näheren Studium der Bildung des Indigoblaus aus Ortho-nitroacetophenon¹⁾ haben wir einige Indigobildungen aus Condensationsproducten dieser Nitroverbindung mit Aldehyden beobachtet, deren ein besonderes Interesse dadurch beanspruchen dürfte, dass sie in Folge eines unter der Wirkung des Sonnenlichtes eintretenden

¹⁾ Diese Berichte 3, 885 und 28, 309.

innermolekularen Oxydationsprocesses vor sich geht. Das Benzyliden-Orthonitroacetophenon, ein farbloser Körper, färbt sich im directen Sonnenlichte ziemlich rasch blau und geht unter Abspaltung von Benzoëssäure (und Bittermandelöl) in Indigo über



Benzyliden-*o*-Nitroacetophenon, C₆H₄(NO₂)CO.CH:CH.C₆H₅, erhält man durch Condensation von *o*-Nitroacetophenon und Benzaldehyd in alkoholischer Lösung mittels wässriger verdünnter Natronlauge. Der dabei sich bildende Niederschlag wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol oder Aether in farblosen langen seiden-glänzenden Nadeln erhalten, die bei 124° schmelzen.

Analyse: Ber. für C₁₅H₁₁NO₃.

Procente: C 71.14, H 4.35.

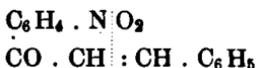
Gef. » » 70.55, » 4.56.

Das Hydrazon dieses Körpers schmilzt bei 146—147°.

Es ist uns bis jetzt nicht gelungen, auch unter Anwendung ganz verdünnter Natronlauge das Aldolproduct zu erhalten und wir schliessen daraus, dass die von Baeyer und Drewsen¹⁾ beobachtete Regel, nach welcher die Nitrogruppe die Conservirung der anfänglich entstehenden Aldolkörper bei Condensation von Aldehyden und Ketonen bedingt, nur dann zutrifft, wenn die Aldehyde nitrirt sind, sodass in dem entstandenen Product Aldolgruppe und Nitrogruppe an denselben Benzolrest gebunden sind, während bei Vertheilung der beiden Gruppen auf zwei verschiedene Benzolreste, wie solches bei Condensation nitrirter Ketone mit nicht nitrirten Aldehyden der Fall ist, jene conservirende Wirkung nicht mehr statt hat. So haben wir gelegentlich von Untersuchungen im hiesigen Laboratorium bei Condensation von Ortho-, Meta- und Paranitrobenzaldehyd mit Acetophenon sowie von Ortho- und Metanitrobenzaldehyd mit Naphtyl-Methylketon gemäss der Baeyer'schen Regel die entsprechenden Aldole erhalten, während Ortho- und Metanitroacetophenon weder mit Benzaldehyd noch mit Zimmtaldehyd bis jetzt Aldole ergeben haben. Das Brom scheint eine gleich conservirende Wirkung wie die Nitrogruppe nicht auszuüben, wenigstens giebt Ortho-Brombenzaldehyd mit Aceton und mit Acetophenon keine Aldolkörper, sondern direct die Benzylidenderivate. Ueber alle diese Verbindungen werden wir demnächst eingehender berichten.

¹⁾ Diese Berichte 15, 2856, 16, 1968.

Umwandlung in Indigo. Lässt man eine ätherische Lösung des Benzyliden-Orthonitroacetophenons in einer flachen Schale — wir bedienten uns gewöhnlicher tiefer glasierter Porzellanteller — verdunsten, so hinterbleibt zunächst eine dünne aus farblosen Krystallnadelchen bestehende Schicht des Körpers in farblosem Zustande, die im Dunkeln auch farblos bleibt. Setzt man dieselbe aber dem directen Sonnenlichte aus, so färben sich die Kryställchen unter Beibehaltung ihrer Form schon nach etwa einer Stunde grünlich, alsdann grünblau und zuletzt schwarzblau und nehmen dabei den charakteristischen Kupferschimmer an. Wäscht man die Masse nachher mit Alkohol und mit Aether aus, wobei missfarbige Lösungen entstehen, so hinterbleibt das Indigoblau in körniger Form und lässt sich durch seine Löslichkeit in Chloroform, das Absorptionsspectrum und die Bildung der violetten Dämpfe ohne Weiteres identificiren. Dass es chemische Lichtwirkung ist, wodurch hierbei der Indigo gebildet wird, haben wir dadurch constatirt, dass eine gleiche Reaction durch blosse Erwärmung im Dunkeln nicht zu erzielen war, sowie durch gleichzeitig ausgeführte Parallelversuche, bei denen das auf Tellern vertheilte Material mit verschieden gefärbten Glasplatten bedeckt, dem directen Sonnenlichte ausgesetzt wurde. Unter der Wirkung des rothen Lichtes blieb dasselbe farblos, gelbes Licht bewirkte ganz schwache, grünes eine erheblich stärkere Färbung, während die Masse unter dem blauen Glase dunkel-blauschwarz war. Dass ferner bei dieser Indigobildung der Sauerstoff der Luft keine Rolle spielt, geht daraus hervor, dass das Benzyliden-Orthonitroacetophenon in mit Kohlen-säure angefüllten zugeschmolzenen Glaskölbchen dem Sonnenlichte ausgesetzt, sich ebenfalls rasch dunkel färbt und schliesslich dunkel-blauschwarz wird. Beim Oeffnen des Kölbchens macht sich der Geruch nach Bittermandelöl bemerklich und in der umgewandelten Masse lässt sich Benzoësäure nachweisen. Die Bildung des blauen Farbstoffs erfolgt also unter Oxydation des Benzylidenrestes auf Kosten des Sauerstoffs der Nitrogruppe hauptsächlich zu Benzoësäure:



wobei zufolge der wiederholt constatirten Beweglichkeit des Wasserstoffatoms der Indogengruppe dasselbe vom Kohlenstoff an den Stickstoff tritt.

Innermolekulare Oxydationen ähnlicher Art sind schon verschiedene beobachtet. Wir erinnern nur an die Bildung des Indigo nach Baeyer aus der *o*-Nitrophenyloxyacrylsäure ¹⁾, der *o*-Nitrocinnamylameisensäure und dem *o*-Nitrophenylmilchsäure-Methylketon ²⁾,

¹⁾ Diese Berichte 13, 2262.

²⁾ Diese Berichte 15, 2856.

an die Bildung von Isatin aus *o*-Nitrophenylpropionsäure ¹⁾ und andere Reactionen aus der Indigogruppe. Auch P. Friedländer hat in neuester Zeit ²⁾ gelegentlich seiner Mittheilung über die Bildung von Nitrosonaphtoldisulfosäure aus Nitronaphtalindisulfosäure auf einige Oxydationsvorgänge dieser Art hingewiesen. Alle diese Reactionen verlaufen indessen unter Mithilfe noch anderer chemischer Agentien, eine Inneroxydation unter der Wirkung allein des Lichtes ist uns bis jetzt nicht bekannt.

Benzyliden-Orthoamidoacetophenon, $C_6H_4(NH_2)CO \cdot CH : CH \cdot C_6H_5$, entsteht aus der Nitroverbindung mit Zinnchlorür und Salzsäure; es bildet gelbe prismatische Kryställchen vom Schmp. 147°.

Analyse: Ber. Procente: C 80.72, H 5.83.

Gef. » » 80.45, » 6.12.

Mit Säuren bildet das Amid tiefroth gefärbte Salze, mit Essigsäureanhydrid eine bei 165° schmelzende Acetylverbindung, die ihrerseits mit Phenylhydrazin das bei 154° schmelzende Hydrazon, mit Brom eine bei 159—160° schmelzende Bromverbindung liefert. Die alkoholische Lösung des salzsauren Salzes des Amides färbt sich bei längerem Durchleiten von Luft unter Bildung von etwas Indigo grün bis grünblau. Oxydation mit Eisenchlorid und Salzsäure ergibt ein aus feinen Nadelchen bestehendes Oxydationsproduct, das durch Lösen in Natronlauge und Wiederausscheiden mit Salzsäure gereinigt werden kann. Schmp. 214—216°. Daneben entstehen aber noch zwei andere Körper, von denen der eine in Natronlauge und in Salzsäure, der andere nur in Alkali unlöslich ist, so dass sich alle drei verhältnissmässig leicht von einander trennen lassen. Die Untersuchung dieser drei Producte ist noch nicht abgeschlossen.

Reducirt man mit Zinkstaub und kochendem Wasser, so bildet sich neben dem Amidoprodukt eine geringe Menge einer bei 68° schmelzenden, gut krystallisirenden Verbindung, die aber ihrer Zusammensetzung (Gef.: C 79.35, H 7.15 pCt.) und ihrem Verhalten nach nicht das erwartete Hydroxylaminderivat ist. Vielleicht ist es die Verbindung $C_6H_4 \cdot NH_2 \cdot CHOH \cdot CH = CH \cdot C_6H_5$ d. h. Amid, dessen Ketogruppe sich in die Alkoholgruppe umgewandelt hat (Berechnet: C 80.0, H 6.6 pCt.), doch bedarf dies noch näherer Untersuchung.

An eine praktische Ausbeutung des vorstehend beschriebenen Verfahrens der Gewinnung von Indigo aus Benzyliden-Nitroacetophenon war von vornherein nicht zu denken, theils weil nach bisheriger Erfahrung das Sonnenlicht wegen seiner Ungleichmässigkeit sich als ein zu kostspieliges Agens für die chemische Fabrikindustrie erwiesen hat, theils aber auch weil die Ausbeute selbst im schönsten Sonnen-

¹⁾ Diese Berichte 13, 2259.

²⁾ Diese Berichte 28, 1535.

licht eine noch ungenügende ist, indem die innersten Theile der Kryställchen der Lichtwirkung nur ungenügend unterliegen und unreine Nebenproducte entstehen. Versuche mit noch einer Reihe ähnlicher Condensationsproducte, wie z. B. denjenigen aus *o*-Nitroacetophenon mit Formaldehyd, Acetaldehyd, Zimmtaldehyd, Salicylaldehyd bezw. dessen Methyläther etc. ergaben durchweg noch schlechtere Ausbeuten als das Benzylidenderivat, einige lieferten überhaupt bis jetzt keinen Indigo. Wir erinnern dabei an die auffallende Verschiedenheit in den von Baeyer aufgefundenen Indigobildungen aus Orthonitrozimmtsäure-Verbindungen, von denen z. B. die Orthonitrocinnamylameisensäure mit Alkali leicht den blauen Farbstoff giebt, während er nicht entsteht aus der Orthonitrozimmtsäure und auch nicht aus deren Methylketon. Die Wasseraufnahmefähigkeit der $-C:C-$ Gruppe unter Bildung des Aldols, wie es in letzteren Reactionen der Fall zu sein scheint, kann die Ursache der Verschiedenheit in unseren Fällen nicht sein; wir müssen vielmehr vorläufig annehmen, dass es lediglich die mehr oder weniger grosse Oxydationsfähigkeit des anhängenden Complexes ist, wodurch die grossen Verschiedenheiten bedingt sind. Wir behalten uns vor, über eine Reihe von Versuchsergebnissen, die in vorstehender Mittheilung nur kurz mitgetheilt oder angedeutet sind, demnächst eingehender zu berichten.

Chem. Laboratorium der Technischen Hochschule Karlsruhe.

494. C. Engler und L. Jezioranski: Ein Beitrag zur Kenntniss der elementaren Zusammensetzung der Erdöle.

(Eingegangen am 10. October.)

Die Bestimmung der chemischen Natur der Bestandtheile des Erdöls verschiedenen Vorkommens erfolgte bis jetzt hauptsächlich auf Grund von Untersuchungen, die sich auf seine bis zu 150—160°, ausnahmsweise auch bis etwa 200° siedenden Theile erstreckten. Ausserdem liegen nur Pauschalanalysen einer grösseren Zahl von Roherdölen vor, die aber ein Gesamtbild von der Zusammensetzung der verschieden hoch siedenden Theile nicht gewähren, weil mit den summarischen Analysen gleichzeitig nicht auch die Analysen von Einzelfractionen durchgeführt wurden. In der Hauptsache nehmen wir deshalb, eben auf Grund der Resultate mit den niedriger siedenden Theilen, an, dass die amerikanischen, galizischen, elsässischen u. a. Erdöle aus den gesättigten Kohlenwasserstoffen der Sumpfgasreihe,