

Chindolin. Sie sind Chromogene, noch keine wirklichen Farbstoffe. Das Jodmethylat des Methyl-chindolins färbt — wie Fichter und Böhringer schon beobachtet haben — Seide gelb an und zwar in nicht unerheblichem Maße; es färbte auch die beiden anderen Fasern. Ebenso verhalten sich das Einwirkungsprodukt von Dimethylsulfat auf Chindolin und das entsprechende Derivat des Thiochindolins.

Die Chindolin-carbonsäure ist dem Chindolin ähnlich, färbt aber etwas stärker. Das Einwirkungsprodukt von Dimethylsulfat zeigt ziemlich ausgesprochene Färbereigenschaften und gibt Töne, die mehr ins Orangene spielen. Auf Scheurer-Streifen zieht Chindolincarbon-säure wenig; sie färbt Th, Zr, Y gelb, Cr hellolive, Fe schwärzlich olive, die übrigen Beizen sehr schwach. Das Dimethylsulfat-Einwirkungsprodukt färbt erheblich stärker und im allgemeinen in mehr orangenen Tönen. Es zieht ziemlich stark auf Ur und Bi.

Wir haben hier ähnliche Verhältnisse wie bei den Acridinen und Acridiniumverbindungen; durch die Addition von Methyl und einem Säurerest an den tertiären Stickstoff wird die Färbekraft der Verbindungen erheblich erhöht.

Mülhausen i. E., Chemieschule.

#### 543. Eug. Bamberger: Notiz über das Verhalten von Essigsäureanhydrid bei hoher Temperatur.

(Eingegangen am 26. November 1910.)

Einer der ältesten chemischen Betriebe, die Darstellung von Aceton durch Destillation von essigsaurem Calcium, ist ein seinem Wesen nach unaufgeklärter Vorgang. Ich glaube, daß organische Salze — gerade wie anorganische — beim Erhitzen zunächst in »Baseanhydrid« und »Säureanhydrid« dissoziieren und aus Calciumacetat daher Kalk und Essigsäureanhydrid erzeugt werden, daß aber letzteres — vielleicht durch die Gegenwart des Kalks in beschleunigtem Maße — bei der hohen Temperatur seiner Entstehung sogleich in Kohlendioxyd und Aceton zerfällt.

Zur Prüfung dieser Ansicht führte ich im Oktober 1901, von meinem damaligen Assistenten Dr. E. Rüst bestens unterstützt, einige wenige und flüchtige Versuche aus, welche zeigen sollten, ob Essigsäureanhydrid bei starkem Erhitzen die vermutete Zersetzung erleidet. Meine Absicht, den Gegenstand gründlicher zu verfolgen, kam leider nicht zur Verwirklichung; wenn ich im Folgenden dennoch über denselben berichte, so geschieht dies mit Rücksicht auf eine eben

erschienene Mitteilung von Schmidlin und Bergmann<sup>1)</sup> und in der Hoffnung, daß das Thema von anderer Seite aufgenommen und namentlich der Einfluß verschiedener Katalysatoren auf die Zersetzung des Essigsäureanhydrids studiert werde.

10 g des letzteren wurden in einer Bombenröhre 3 Stunden auf 300° gehalten, nachdem ein Vorversuch gezeigt hatte, daß bei 250° nur geringe Veränderung eintritt. Das beim Öffnen der Röhre entweichende Gas enthielt Kohlendioxyd; die Wandung war mit blättriger Kohle bedeckt. Man filtrierte die (noch unzersetztes Anhydrid enthaltende) Flüssigkeit durch ein Naßfilter, neutralisierte annähernd mit Ätzlauge und destillierte einen Teil ab. Das Kondensat schied auf Zusatz von salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin sehr bald wenige, gelbe, bei 147—148° schmelzende Nadelchen aus, die nach einmaliger Kristallisation aus Alkohol konstant bei 147.5—148.5° schmolzen und als *p*-Nitrophenylhydrazon des Acetons erkannt wurden.

Dann wurden zwei Röhren mit je 15 g Anhydrid 2 Stunden auf 290—300° (meist auf 295°) erhitzt, nach dem Erkalten geöffnet (starker Druck), wieder zugeschmolzen, abermals auf obige Temperatur gebracht und dies wiederholt, bis kein Druck mehr vorhanden war (Erhitzungsdauer 6 bzw. 7 Stunden). Der Inhalt der vereinigten Röhren — stark verkohlt, teilweise in pechartige Stoffe verwandelt und noch nach Anhydrid riechend — wurde mit wenig Wasser aufgenommen, filtriert und die grünbraune, grün fluoreszierende Lösung zum Teil stufenweis abdestilliert. Die erste der drei Fraktionen roch stark nach *Aceton*; eine Probe gab auf Zusatz von Eisenchlorid eine violette Färbung, deren Nuance mit derjenigen übereinstimmte, welche dem *Acetylaceton* unter gleichen Umständen eigen ist. Die Destillate wurden fast neutralisiert und nochmals in drei Fraktionen überdestilliert. Die erste, etwas trübe, schied auf Zusatz von Cupriacetat ein grünblau gefärbtes Salz ab, das im Aussehen und Verhalten von einem vergleichshalber dargestellten Präparat von Kupferacetylaceton nicht zu unterscheiden war; beim Erhitzen beider Salze im Glühröhrchen sublimierte ein wolliges Netzwerk feiner Nadeln, die in der Hitze grün, beim Erkalten wieder graublau gefärbt waren; auf dem Boden des Röhrchens war ein Kupferspiegel bemerkbar.

Die Menge des Acetylacetons war so gering, daß das Kupfersalz nicht analysiert werden konnte.

Das Filtrat des letzteren wurde neutralisiert, mit den beiden anderen Fraktionen vereinigt und nochmals so lange destilliert, bis *p*-Nitrophenylhydrazin in einer Probe keine Abscheidung mehr gab.

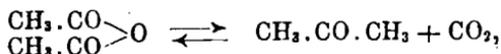
<sup>1)</sup> Diese Berichte 43, 2821 [1910].

Dann wurde das Chlorhydrat des letzteren hinzugefügt und die sich ausscheidenden gelben Nadeln (Schmp. 140—145°, 0.21 g) nach einigem Stehen abfiltriert und erst aus wäßrigem Alkohol, dann aus Benzol bis zur Schmelzpunktskonstanz umkrystallisiert. Das auf diese Weise wiederum erhaltene Aceton-Nitrophenylhydrazon ergab beim Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure ein Destillat, in welchem Aceton durch die Jodoform- und die Riminische Reaktion<sup>1)</sup> nachgewiesen wurde.

Es steht also fest, daß sich bei starkem Erhitzen von Acetanhydrid sehr geringe Mengen Aceton und noch geringere von Acetylaceton bilden. Letzteres ist wahrscheinlich ein Produkt der Acetylierung von Aceton; ob dabei das Essigsäureanhydrid selbst oder das aus diesem bei hoher Temperatur entstehende Keten  $\text{CH}_2:\text{CO}$ <sup>2)</sup> die Acetylierung bewirkt, müßte erst festgestellt werden.

Wilsmore hat das Keten durch Überhitzen von Essigester-, Aceton- und besonders Essigsäureanhydrid-Dämpfen mittels des »Hitzdrahts«, Schmidlin und Bergmann<sup>3)</sup> haben es auf ähnliche Weise aus Acetondampf erhalten, den sie bei 500—600° durch ein mit Tonstücken gefülltes Verbrennungsrohr leiteten. Die Vermutung dieser Autoren, daß Wilsmores Synthese auf den Zerfall des Acetanhydrids in Kohlendioxyd und Aceton zurückzuführen sei und daher im Prinzip mit der ihrigen zusammenfalle, wird durch obige Versuche unterstützt.

Ich halte es für wohl möglich, daß die Spaltung des Anhydrids in Aceton und Kohlendioxyd ein umkehrbarer Vorgang ist,



dessen Gleichgewichtskonstante es bedingt, daß die Menge der rechts stehenden Stoffe äußerst gering ist. Dieser unschwer zu prüfenden Annahme widerspricht es nicht, daß bei der Destillation von Calciumacetat<sup>4)</sup> so große Mengen Aceton entstehen, denn bei der im offenen Gefäß ausgeführten Fabrikation wird das eine Dissoziationsprodukt des Acetanhydrids, das Kohlendioxyd, durch den zugleich erzeugten Kalk gebunden<sup>5)</sup> und das andere, das Aceton, destilliert kontinuierlich ab.

Beim Erhitzen im geschlossenen Rohr wird das Anhydrid zum weitaus größten Teil in andern Richtungen zersetzt; ist die Ge-

<sup>1)</sup> Chem. Zentralbl. 1898, II, 183.

<sup>2)</sup> Wilsmore, Journ. Chem. Soc. 91, 1938 [1907].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 43, 2821 [1910].

<sup>4)</sup> Auch hierbei entstehen viel Nebenprodukte — schon deshalb, weil rohes, holzessigsaures Calcium verwendet wird.

<sup>5)</sup> Bezw. es entweicht, wenn die Dissoziationstemperatur des Calciumcarbonats überschritten wird.

schwindigkeit dieser Reaktionen wesentlich geringer, als die des Zerfalls in Aceton und Kohlendioxyd; so ist es — ganz abgesehen von der Natur der Gleichgewichtskonstante — wohl verständlich, daß die Menge des Acetons sehr viel größer ist, wenn das Anhydrid im offenen Gefäß zerfällt.

Die Beobachtung, daß beim Erhitzen von Acetanhydrid etwas Acetylaceton entsteht, ließ es möglich erscheinen, daß dieser Körper auch unter den Nebenprodukten des aus holzessigsaurem Calcium fabrizierten Acetons enthalten ist. Ich fraktionierte daher — ebenfalls im Jahre 1901 — 500 g »Acetonöl«<sup>1)</sup>, ohne indes das gesuchte Diketon auffinden zu können; auch im »Aceton-Nachlauf«<sup>2)</sup> war es nicht nachzuweisen.

Als 20 g Essigsäureanhydrid im Verlauf von 40 Minuten durch eine schwach nach abwärts geneigte, mit geglähten Porzellanstückchen gefüllte und in einem 285—290° heißen Bad von Rohphenanthren befindliche Kupferröhre hindurchtropften, sammelten sich in zwei gekühlten Vorlagen fast 20 g einer zwischen 132° und 138° übergehenden Flüssigkeit, die Acetylaceton nicht in merkbarer Menge enthielt und wohl zur Hauptsache aus unverändertem Essigsäureanhydrid bestand.

Zürich, Analyt.-chem. Laborat. des Eidgenöss. Polytechnikums.

#### 544. R. Weißgerber: Über das Indol im Steinkohlenteer.

[Mitteil. a. d. Laborat. der Gesellsch. f. Teerverwertung m. b. H., Dbg.-Meiderich.]

(Eingegangen am 6. Dezember 1910.)

Pyrrrol und Carbazol sind schon seit langer Zeit als Bestandteile des Steinkohlenteers bekannt.

Während das erstere von Runge in gewissen Fraktionen der Rohbenzole aufgefunden wurde, wegen seiner schweren Zugänglichkeit aus diesen Rohmaterialien aber wohl sehr selten gewonnen worden ist, kann das Carbazol, zuerst von Graebe und Glaser im Rohanthracen aufgefunden, als einer der best untersuchten und leicht zu gewinnenden Teerbestandteile gelten. Das durch seine Konstitution mit beiden Körpern verwandte und in gewisser Weise das Übergangsglied zwischen ihnen bildende Indol ist dagegen bis jetzt noch nicht unter den Bestandteilen des Teers gefunden worden; seine große Zersetzlichkeit.

<sup>1)</sup> Das sind die bei der trocknen Destillation von holzessigsaurem Calcium entstehenden, in Wasser nicht löslichen Öle, von welchen mir seinerzeit die Firma Kahlbaum in Berlin größere Mengen freundlichst zur Verfügung stellte.

<sup>2)</sup> Den ich ebenfalls der Kahlbaumschen Fabrik verdanke.