

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«¹⁾, ohne indes das gesuchte Diketon auffinden zu können; auch im »Aceton-Nachlauf«²⁾ 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.

¹⁾ 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.

²⁾ Den ich ebenfalls der Kahlbaumschen Fabrik verdanke.

sein niedriger Schmelzpunkt und seine sehr erhebliche Löslichkeit in allen organischen Solvenzien haben vermutlich dazu beigetragen, daß dieser Körper — obwohl aus Analogiegründen seine Anwesenheit im Teer zu erwarten war — bisher aus denjenigen Fraktionen, in welchen er seinem Siedepunkt nach zu vermuten war, noch nicht erhalten werden konnte. Trotzdem ergibt schon eine oberflächliche Untersuchung der Schweröle des Steinkohlenteers einen bemerkenswerten Anhalt für das Auftreten von Indol in diesen Ölen, denn sämtlich zeigen sie die auffallenderweise bisher an ihnen noch nicht beobachtete Fichtenspan-Reaktion außerordentlich kräftig und klar.

Das Indol ist nun in der Tat in diesen Ölen enthalten, und wenn auch die gebräuchlichen Methoden der Abscheidung reiner Teerprodukte, wie Krystallisation, Fraktionierung usw. in diesem Falle aus obigen Gründen versagen, so gelingt es dennoch, wie nachstehend beschrieben, das Indol aus einer etwa von 240—260° siedenden flüssigen Teerölfraction zu isolieren.

Zur Erreichung dieses Zieles kann man sich der bis jetzt noch nicht mit völliger Sicherheit festgestellten, schwach sauren Natur des Körpers bedienen und ihn in eine Alkaliverbindung überführen, welche sich mechanisch von allen Begleitern trennen läßt und beim Behandeln mit Wasser leicht das Indol zurückbildet.

Zwar haben schon Ciamician und Zatti¹⁾ eine solche Alkaliverbindung, und zwar eine Kaliumverbindung, bei den von ihnen vorgenommenen Kalischmelzen der homologen Indole vermutet, aber²⁾ selbst ausgesprochen, daß derartige Körper sich nur schwierig bilden.

Auch die von Zatti und Ferattini³⁾ beobachtete Bildung von Indolcarbonsäure bei gleichmäßiger Einwirkung von Natrium und Kohlensäure auf Indol läßt das Auftreten einer Natriumverbindung des letzteren als Zwischenprodukt höchstens vermuten.

Demgegenüber konnte ich nun Folgendes feststellen:

Trägt man Natriumamid in geschmolzenes Indol ein und erhitzt, so erfolgt bei etwa 120—130°, lebhafter bei 150—160°, eine Entwicklung von Ammoniak, und das Amid geht unter Braunfärbung der ganzen Masse in Lösung. Beim Erkalten trübt sich indessen letztere, und bei genügender Konzentration scheidet sich das Indolnatrium als brauner, offenbar noch freies Indol enthaltender, halbfester Körper ab, welcher nach dem Extrahieren mit heißem Toluol das Indolnatrium als in der Kälte erhärtende, braunrote, amorphe Masse hinterläßt. Anscheinend reiner erhält man diese Verbindung

¹⁾ Diese Berichte 21, 1930 [1888]. ²⁾ Diese Berichte 21, 1925 [1888].

³⁾ Diese Berichte 23, 2296 [1890].

beim Behandeln von Indol mit Natrium, welches bei etwa 130° sich unter Wasserstoffentwicklung in dem Indol zu lösen beginnt, aber erst bei etwa 170 – 180° lebhafter mit diesem reagiert. Auch hier findet beim Abkühlen eine Ausscheidung des zunächst noch halbfesten Indolnatriums statt, doch geht auch dieses beim Behandeln mit Toluol in einen bräunlichen, beim Zerreiben sandig sich anfühlenden und bei etwa 140° wieder schmelzenden Körper über. Ähnlich verhält sich endlich auch Ätzkali, welches schon bei auffallend niedriger Temperatur, und zwar bei etwa 125 – 130° mit Indol unter Bildung einer Kaliumverbindung reagiert, welche in ähnlicher Weise wie die Natriumverbindung isoliert werden kann und dann als ziemlich helle, in der Kälte erhärtende Masse erhalten wird. Alle diese Alkaliverbindungen sind in indifferenten Lösungsmitteln, z. B. Kohlenwasserstoffen, völlig unlöslich und werden mit Wasser leicht und glatt in Indol und das entsprechende Hydroxyd gespalten, Eigenschaften, welche für die Gewinnung des Indols aus Teerölen von ausschlaggebender Bedeutung geworden sind.

Die Bildung des Indolnatriums z. B. aus Indol und Natrium erfolgt so leicht und glatt, daß sich ersteres auch aus ziemlich verdünnten Lösungen in indifferenten Lösungsmitteln unter Anwendung dieser Reaktion mit gutem Erfolg extrahieren läßt. Diese für die Beurteilung der technischen »Indol-schmelze« wichtige Tatsache ergibt sich aus nachstehendem Versuch, der zugleich ein recht reines, synthetisch verwertbares Indolnatrium liefert: 30 g Indol werden in 225 ccm technischem Methyl-naphthalin gelöst und im Glaskolben, welcher mit einem kleinen Glasrührer ausgerüstet ist, mit 5.9 g Natrium im Ölbad unter gutem Rühren 3–3½ Stunden auf 190 – 200° erhitzt. Nach dem Erkalten findet sich das Indolnatrium als durchscheinende, hellbraune, zusammengeschmolzene Masse auf dem Boden des Gefäßes vor und kann durch Waschen mit Benzol leicht von den letzten Spuren der neutralen Öle befreit werden. Nach dem Zerlegen mit Wasser konnten durch Ausäthern und Destillieren aus diesem Indolnatrium 24.2 g kristallisiertes Indol, d. i. 80% der angewandten Menge, zurückgewonnen werden. Nebenprodukte waren nur als unbedeutender Destillationsrückstand im Fraktionskolben vorhanden.

Auf diese Weise bereitet, eignet sich das Indolnatrium auch zu Synthesen, z. B. zur Einführung organischer Gruppen in das Indol. Aus der großen Fülle der möglichen Kombinationen seien nur zwei Beispiele herausgegriffen:

1. Methyl-indole. Das auf oben beschriebene Weise gewonnene Indolnatrium wird unter Benzol im Mörser fein zerrieben und samt dem überstehenden Benzol in einen Kolben gegeben. Fügt man nun 36 g (1 Mol.) Jodmethyl hinzu und erwärmt etwa 2 Stunden unter Rückfluß auf dem Wasserbade, so sind die hellbraunen Splitter des Indolnatriums zu einem gelblichweißen, weichen Pulver von Jod-

natrium zerfallen. Durch Behandeln mit Wasser wird letzteres in Lösung gebracht und die Benzollösung, zuletzt im Vakuum, der Destillation unterworfen. Bei 19 mm Druck geht bei ca. 125—129° die Hauptmenge des Reaktionsproduktes als fast farbloses Öl über. Bei allmählich steigendem Thermometer folgen in geringer Menge Destillate, welche Krystalle ausscheiden. Diese lassen sich durch Abpressen und Umkrystallisieren aus Petrolbenzin weiter reinigen, sind aber nicht ganz einheitlich. Sie erweisen sich nach ihrem gesamten Verhalten — um das gleich vorwegzunehmen — als ein Gemisch von α - und β -Methyl-indol, aus welchem sich durch verlustreiches Umkrystallisieren ein fast reines Skatol vom Schmp. 90—92° gewinnen läßt. Das Hauptprodukt der in einer Gesamtmenge von ca. 85% der Theorie erhaltenen Methylindole besteht dagegen aus dem schon von E. Fischer und Hess¹⁾ erhaltenen und beschriebenen *N*-Methyl-indol und läßt sich u. a. auch mit Hilfe seines bei 150° schmelzenden Pikrats leicht identifizieren. Die Menge dieses Körpers macht etwa $\frac{9}{10}$ der Gesamtausbeute aus.

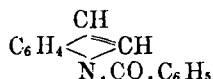
2. Benzoyl-indol. Nicht ganz so glatt wie das Methylindol, aber doch unschwierig und mit befriedigender Ausbeute läßt sich ein noch unbekanntes Indolbenzoat aus Indolnatrium und Benzoylchlorid bereiten: Das wie oben gewonnene Indolnatrium wird unter Benzol zerrieben und, in diesem suspendiert, mit der berechneten Menge Benzoylchlorid versetzt. Die Reaktion vollzieht sich sogleich unter Erwärmen des Kolbeninhaltes und wird durch etwa 2-stündiges Erhitzen am Rückflußkühler vollendet. Nach dem Ausschütteln mit Natronlauge und Abdestillieren des Benzols hinterbleibt das Rohprodukt als dickes Öl, welches der Destillation im Vakuum unterworfen wird. Hierbei entfällt etwas unterhalb des Siedepunkts des Indols ein Vorlauf, welcher in der Hauptsache aus einem öligen Produkt von nicht aufgeklärter Natur besteht; sodann destilliert unter schnellem Steigen des Thermometers das Hauptprodukt der Reaktion als krystallisierende Fraktion (Sdp. 213° bei 16 mm Druck) in einer Menge von etwas über 50% der Theorie über, während noch höher siedende, anscheinend harzige Anteile im Destillationskolben verbleiben. Die erstarrte Mittelfraktion, welche nur noch geringe Mengen öliger Anteile enthält, läßt sich durch Umkrystallisieren aus Alkohol in kompakten, rhombischen Tafeln vom Schmp. 67—68° erhalten. Leicht löslich in kaltem Äther und Benzol, ziemlich schwer in kaltem Alkohol und Petrolbenzin.

¹⁾ Diese Berichte 31, 562 [1884].

0.2039 g Sbst.: 11.1 ccm N (17.5°, 774 mm). — 0.2007 g Sbst.: 11.0 ccm N (20°, 775 mm).

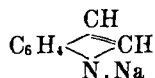
$C_{15}H_{11}ON$. Ber. N 6.33. Gef. N 6.39, 6.36.

Die neue Verbindung verhält sich wie ein echtes, substituiertes Benzamid, denn schon nach kurzem Kochen mit konzentrierter Natronlauge zerfällt sie glatt in Benzoesäure und Indol, so daß über ihre Zusammensetzung nach der Formel:



wohl kein Zweifel sein kann.

Die Synthesen des Methylandols und des Indolbenzoates lassen einen Schluß auf die Konstitution des Indolnatriums zu. In beiden Fällen wurden aus dem festen, also kaum umlagerungsfähigen Indolnatrium die am Stickstoff substituierten Indole als Hauptprodukte der Reaktion erhalten, so daß es nicht unberechtigt erscheint, anzunehmen, daß das feste Indolnatrium zum weitaus größten Teil aus der Verbindung:



besteht. Andererseits deuten die Nebenprodukte der obigen Reaktionen aber auch darauf hin, daß in dem Indolnatrium, wenn auch in untergeordneter Menge, Verbindungen enthalten sind, welche das Natrium an dem α - und β -Kohlenstoffatom des Pyrrolringes im Indol enthalten. Über die Konstitution solcher Natriumverbindungen läßt sich allerdings auf Grund der Versuche Bestimmtes nicht aussagen, doch hat die Annahme derartiger Pseudoformen des Indols nach neueren Forschungen nichts Unwahrscheinliches mehr¹⁾.

Die Gewinnung der Alkaliverbindungen des Indols aus dem durch Ausschütteln mit Lauge und verdünnter Schwefelsäure von Phenolen und Basen befreiten, etwa von 240–260° siedenden Teeröl findet zweckmäßig in geschlossenen, eisernen Rührgefäßen statt, welche mit Thermometerstutzen, Destillierrohr usw. versehen sind und je nach der zu verarbeitenden Menge von beliebiger Größe gewählt werden können.

Der Verlauf und die Aufarbeitung einer derartigen »Indolschmelze« gestaltet sich dann kurz wie folgt:

In einem gußeisernen, ca. 10 l fassenden Rührkessel werden z. B. 7.5 kg des wie oben beschrieben vorbereiteten Teeröls mit 500 g Ätzkali 5 Stunden unter Rühren auf 190–200° erhitzt, worauf man das Rührwerk entfernt und die Schmelze erkalten läßt. Das unangegriffene Teeröl läßt

¹⁾ Vergl. Ciamician, diese Berichte **37**, 4217 [1904].

sich hierauf völlig klar abziehen, und es findet sich nunmehr das Indolkalium als amorphe, braunrote, völlig erhärtete Masse neben überschüssigem Ätzkali am Boden des Gefäßes vor. Durch Waschen mit etwas Benzol entfernt man die letzten Spuren Teeröl und zerlegt sodann durch Übergießen mit 2–3 l Wasser die Alkaliverbindung. Der dunklen, ölhaltigen Lauge entzieht man das Indol am einfachsten durch Ausschütteln mit Äther, aus welchem nach dem Verdunsten das Rohindol als dunkles Öl erhalten wird. Eine einmalige Destillation im Vakuum entfernt geringe Mengen hochsiedender und harziger Anteile, indem gleichzeitig etwa 200 g technisch reines Indol als hellgelb gefärbtes öliges Destillat erhalten werden. Anstatt durch die Kaliumverbindung läßt sich mit gutem Erfolg das Indol dem Teeröl auch mit Hilfe der Natriumverbindung entziehen, welche, wie schon oben bemerkt, durch Einwirkung von Natriumamid oder von Natrium auf die Teeröle in einer empirisch festzustellenden Menge zu erhalten ist und Eigenschaften aufweist, welche denen der Kaliumverbindung völlig analog sind. Über die Ausführung und Aufarbeitung dieser Indolnatriumschmelzen ist nach Obigem kaum noch etwas zu bemerken; es genügt, bei Anwendung von Natriumamid die Schmelztemperatur auf etwa 150–160° 2 Stunden zu erhalten, während Natrium bei 190–200° etwa 4–5 Stunden zur Einwirkung gelangt. Bei der Anwendung von Natrium ist es übrigens von Vorteil, dieses unter gleichzeitigem Einleiten eines trocknen Ammoniakstromes zur Einwirkung zu bringen, wodurch nicht allein die Reaktionstemperatur erniedrigt, sondern auch ein besseres Absetzen des Indolnatriums bewirkt wird¹⁾.

Das auf die eine oder andere Weise gewonnene, technisch reine Indol zeigt, obwohl von öliger, daher nicht einheitlicher Beschaffenheit, bereits alle charakteristischen Eigenschaften des reinen Indols. So besitzt es, wie dieses, einen besonders in der Verdünnung intensiv hervortretenden, anhaftenden Fäkalgeruch, zeigt selbst in großer Verdünnung noch sehr kräftig die Fichtenspanreaktion, verharzt leicht und vollständig beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren, gibt eine zunächst zwar ölig ausfallende Nitrosoverbindung und läßt sich nach dem Verfahren des D. R.-P. Nr. 130 629 (B. A. & S. F.) in Indigo überführen. Aber auch das reine Indol läßt sich aus dem technischen Produkt ohne Schwierigkeiten und in ansehnlicher Menge gewinnen. Es kann dies auf verschiedene Weise geschehen. So scheidet bei gut vorfraktioniertem Ausgangsmaterial und Anwendung der Kalischmelze das technische Indol oft schon bei gewöhnlicher Temperatur reichliche Mengen des krystallisierten, reinen Produktes ab; anderntfalls bewirkt ein Abkühlen des öligen Rohindols in Eiswasser oder Kältegemisch die Abscheidung oder, falls auch dieses

¹⁾ Die Gewinnung von Indol aus Steinkohlenteer ist der Ges. f. Teerverwertung m. b. H. in Duisburg-Meiderich durch Patente im In- und Auslande geschützt und wird seit Jahresfrist auf der Meidericher Anlage der genannten Gesellschaft betriebsmäßig ausgeführt.

Mittel versagt, so ist nach vorausgehendem Fraktionieren doch mit Sicherheit ein Auskrystallisieren der mittleren Fraktionen zu erwarten.

Durch möglichst rasches Abnutschen trennt man die so gewonnenen Krystalle von den flüssigen Anteilen und vollendet die Reinigung der ersteren durch Auswaschen mit Petroläther und Umkrystallisieren aus diesem Lösungsmittel. Man erhält auf diese Weise das Reinindol in großen farblosen Blättern vom scharfen Schmp. 51° und allen Eigenschaften des wohlcharakterisierten Körpers. Eine Analyse ¹⁾ des »Indols aus Steinkohlenteer« bestätigt weiterhin seine Identität:

0.2578 g Sbst.: 0.7762 g CO_2 , 0.1406 g H_2O . — 0.2092 g Sbst.: 0.6316 g CO_2 , 0.1182 g H_2O . — 0.3102 g Sbst.: 33.4 ccm N (19.5° , 756 mm). — 0.2864 g Sbst.: ≈ 2 ccm N (19° , 756 mm). — 0.2338 g Sbst.: 24.65 ccm N (20° , 761 mm).

$\text{C}_8\text{H}_7\text{N}$. Ber. C 82.05, H 5.98, N 11.99.
Gef. » 82.12, 82.34, » 6.05, 6.27, » 12.22, 11.99, 12.01.

Auch auf rein chemischem Wege kann man aus dem technischen Indol das Reinprodukt gewinnen, und zwar durch Überführung des Rohindols in Indolcarbonsäure und Rückbildung des Indols aus dieser durch Abspaltung von Kohlensäure. Während das Indol unter den bald näher zu beschreibenden Bedingungen mit Leichtigkeit in seine Carbonsäure übergeht, vollzieht sich dieser Vorgang bei den im technischen Produkt vorhandenen flüssigen Beimengungen (Homologe?) augenscheinlich nur schwierig oder führt höchstens in geringer Ausbeute zu Verbindungen sauren Charakters, welche sich durch Umkrystallisieren leicht von der Carbonsäure des Indols trennen lassen. Zatti und Ferratini ²⁾ haben bereits Indol in kleinen Mengen durch gleichzeitiges Behandeln mit Natrium und Kohlensäure in Indolcarbonsäure übergeführt. Die von ihnen beschriebenen Versuchsbedingungen eignen sich indessen nicht für Herstellung größerer Quantitäten, auch ist die von den genannten Forschern angewandte Temperatur unnötig hoch gewählt.

Zweckmäßiger verfährt man für die Gewinnung von Indolcarbonsäure aus dem technischen Indol wie folgt:

300 g technisches Indol werden in einem geschlossenen eisernen Rührgefäß, in welches gleichzeitig ein Gasleitungsrohr eingeführt ist, mit 50 g Natrium 2 Stunden unter Rühren auf 190 — 200° erhitzt, worauf man unter Beibehaltung der Temperatur trockne Kohlensäure einleitet, bis der Inhalt des Gefäßes zu einem steifen, nicht mehr durch den Rührer knetbaren Brei geworden ist. Man läßt erkalten und zerlegt die Schmelze durch kaltes Wasser. Nach dem Absitzen des unverändert gebliebenen Indols entfernt man

¹⁾ Von Hrn. Dr. Haas ausgeführt. ²⁾ Diese Berichte **23**, 2296 [1890].

dieses durch Abziehen, verdünnt und klärt die Lauge und fällt sie mit verdünnter Salzsäure aus.

Die ausgeschiedene Indolcarbonsäure wird auf der Nutsche gesammelt, gut ausgewaschen im Vakuum getrocknet und durch Anrühren und Auswaschen mit Toluol von geringen Mengen Verunreinigungen befreit. Eine weitergehende Reinigung kann durch Umkristallisieren aus Alkohol erfolgen, doch genügt in weitaus den meisten Fällen die Behandlung mit Toluol, in welchem die Carbonsäure selbst nur sehr schwer löslich ist. Die so gewonnene Indol-carbonsäure zeigt alle von ihren Entdeckern beschriebenen Eigenschaften. Im vorliegenden Falle hatte sie nur Interesse als Zwischenprodukt zur Gewinnung von Reinindol. Um letzteres zu bereiten, wird die getrocknete Säure im Fraktionierkolben im Vakuum auf 230—250° erhitzt, wobei unter Kohlensäureabspaltung das Indol bis zur völligen Erschöpfung des Kolbeninhalts überdestilliert. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ, doch darf nicht verschwiegen werden, daß das überdestillierte Indol Spuren unersetzer, im Vakuum mit übergegangener Carbonsäure enthält, welche sich indessen in bekannter Weise leicht entfernen lassen.

Endlich bietet auch die von A. Hesse¹⁾ beschriebene Bisulfitverbindung des Indols ein gutes Mittel, um die Reinigung des technischen Produktes zu bewirken. Zu diesem Zweck wird letzteres mit einem reichlichen Überschuß technischer Bisulfitlösung längere Zeit gut durchgerührt, bis die Abscheidung des kristallisierten Hydro-sulfonsäure-Derivats dem empirisch festzustellenden Gehalt des technischen Produktes an Reinindol annähernd entspricht. Man isoliert durch Nutschen und Abpressen und reinigt durch Auswaschen mit Methylalkohol. Durch Erwärmen mit Sodalösung wird die gereinigte Bisulfitverbindung leicht zerlegt und liefert hierbei in den meisten Fällen sogleich ein kristallisiertes Indol von genügender Reinheit. Es sei indessen hervorgehoben, daß bei längerer Einwirkung von Bisulfit offenbar auch ein Teil der flüssigen Anteile (homologe Indole?) sich mit dem Bisulfit zu festen Verbindungen vereinigt, welche nach dem Zerlegen mit Soda naturgemäß auch wieder flüssige, das Reinindol verunreinigende Verbindungen abscheiden. Da das Indol aus den technischen Gemischen zuerst von dem Bisulfit herausgelöst wird und überdies auch die Verbindung mit Bisulfit im vorliegenden Falle keineswegs so schnell erfolgt, als dies nach den Literaturangaben wohl beim reinen Indol der Fall ist, so ist trotz obiger Einschränkung dieses Verfahren der Indolreinigung doch recht brauchbar, zumal diese Prozesse anscheinend ohne jede Nebenreaktion verlaufen.

¹⁾ Diese Berichte 32, 2615 [1899].

Bei 10—12-stündigem Durchschütteln des technischen Produktes mit der 5-fachen Menge 40-proz. Bisulfidlösung ließen sich meist etwa 20 % als Reinindol aus dem technischen Produkt in sehr reiner, kristallisierter Beschaffenheit abscheiden. Bei Wiederholung des Verfahrens mit den flüssig gebliebenen Anteilen wurden weitere Mengen des Reinproduktes gewonnen.

Mit der Auffindung des Indols im Steinkohlenteer ist die Gruppe der den Pyrrolkern enthaltenden Teerbestandteile vervollständigt und offenbar abgeschlossen. Pyrrol, Indol, Carbazol bilden eine Reihe, welche sich in mehr als einer Beziehung als vollkommenes Analogon der Reihe des Cyclopentadiens, Indens, Fluorens erweist. Ersetzt man die Methylen- oder Imidogruppe dieser Verbindungen durch Sauerstoff und Schwefel, so gelangt man bekanntlich zu zwei weiteren Gruppen von Teerbestandteilen, der Cumaron- und Thiophenreihe. Beide sind noch unvollständig: In der Cumarongruppe ist das Furan, in der Thiophengruppe sind Thionaphthen und Biphenylensulfid als Bestandteile des Teers noch nachzuweisen.

Daß auch diese Verbindungen sich im Steinkohlenteer finden werden, darüber kann für den Kundigen kaum ein Zweifel herrschen, aber auch hier werden wie beim Indol die Wege, die zur Isolierung dieser Körper führen, schwerlich diejenigen sein, welche seit langem zur Gewinnung reiner Bestandteile des Teers üblich sind; vielmehr wird es auch hier erforderlich werden, Methoden der Abscheidung zu finden, welche auf ganz neuen Bahnen die Auflösung des im Steinkohlenteer vorliegenden komplizierten Gemisches bewirken.

Hr. Dr. A. Dombrowsky hat mich bei dieser Arbeit in dankenswerter und erfolgreicher Weise unterstützt.

545. Wilhelm Wislicenus: Über Ester-Kondensationen mit Chlor-essigester.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 1. Dezember 1910.)

Chloressigester kann bei Ester-Kondensationen sowohl die Rolle der Ester-Komponente, wie auch die der Methen-Komponente¹⁾ übernehmen, ohne daß durch das als Kondensationsmittel benutzte Natriumäthylat das Chlor in wesentlichem Betrage herausgenommen wird. So läßt sich aus Oxalester und Chloressigester der Monochlor-oxal-

¹⁾ Vergl. diese Berichte 43, 1824 [1910].