

Um nun nachzuweisen, dass Ipecacuanhaalkaloide vorliegen, löst man den Alkaloidrückstand in Fröhde's Reagens und fügt dann ein Körnchen Chlornatrium hinzu, es muss dann eine dunkelblaue Färbung auftreten.

Man könnte auch eine getrennte Bestimmung der drei Ipecacuanhaalkaloide, oder wenigstens des Emetins und des Cephaëlin nach der von Paul und Cownley angegebenen Methode ausführen, diese Methode hat aber den Fehler, dass sie zu umständlich ist und ausserdem zu viel Material (50 g Ipecacuanhapulver) erfordert. Auch ist die quantitative Trennung des Cephaëlin von dem Emetin nicht ganz leicht, und es ist mehrfaches Schütteln des Aethers mit Natronlauge erforderlich, um das Cephaëlin dem Aether wieder zu entziehen.

Für praktische Zwecke darf man sich wohl mit der Gesamtbestimmung des Emetins und Cephaëlin begnügen, will man beide Alkaloide getrennt bestimmen, so lässt sich folgender Weg einschlagen: Man bestimmt zunächst den Gesamtgehalt nach der oben beschriebenen Methode. Alsdann wiederholt man die Bestimmung, entfernt dann aus dem Aether durch dreimaliges Schütteln mit etwa 10 ccm Natronlauge das Cephaëlin und bestimmt dann das Emetin allein, aus der Differenz beider Bestimmungen ergibt sich die Menge des Cephaëlin. Will man nun auch noch das Psychotrin bestimmen, so führt man eine dritte Bestimmung aus, wobei man mit Aether-Chloroform ausschüttelt. Von der Gesamtmenge der drei Alkaloide subtrahiert man dann die Menge des Emetins und des Cephaëlin.

Mitteilung aus dem chem.-pharmazeut. Laboratorium der
Technischen Hochschule zu Karlsruhe.

Synthese des Indigblau aus o-Nitroacetophenon.

Von Rudolf Camps.

(Eingegangen den 4. VII. 1902.)

Unter diesem Titel erschien im Jahre 1870 in den Berichten¹⁾ der deutschen chemischen Gesellschaft eine Abhandlung von A. Emmerling und C. Engler, in welcher gezeigt wurde, dass sich das o-Nitroacetophenon durch Reduktion mit Zinkstaub und Natronkalk in Indigo überführen lässt.

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. III., 885.

Die Versuche wurden derart ausgeführt, dass eine innige Mischung von Nitroacetophenon, Zinkstaub und wenig Natronkalk in kleinen Portionen einer schnellen Erhitzung in nicht zu weiten Reagenzröhren unterworfen wurde. Hierbei setzte sich in den kälteren Teilen der Röhren neben dunkelgrünen Oeltröpfchen ein blaues Sublimat ab, das sich in Chloroform mit blauer Farbe löste und beim Erhitzen die für Indigo so charakteristischen Joddampf ähnlichen Dämpfe zeigte.

Wenn man in Erwägung zieht, dass einerseits das zu diesen Versuchen verwendete „sirupöse“ durch Nitrierung von Acetophenon gewonnene o-Nitroacetophenon an Reinheit viel zu wünschen übrig liess, weil es erhebliche Mengen des für die Indigobildung wertlosen m-Nitroacetophenons und wie ich kürzlich¹⁾ zeigen konnte, auch m-Nitrobenzoylformoxim enthielt, dass andererseits das auf pyrogenem Wege erzeugte Indigblau durch den Zinkstaub und Natronkalk leicht einer weiteren Veränderung bei jener hohen Temperatur unterliegen konnte, so wird man es begreiflich finden, wenn die Indigobildung nicht immer mit der gewünschten überzeugenden Schärfe auftrat und wenn hie und da einige Versuche fehlschlügen.

Bemerkenswert für die Reaktion ist die Thatsache, dass hier zum ersten Male von einem nicht vom Indigo abgeleiteten Material²⁾ vom o-Nitroacetophenon ausgegangen wurde. Auch für die Konstitutionsfrage des Indigomoleküls war diese Reaktion insofern von Interesse, als aus ihr hervorging, dass der Sauerstoff in Ketoform vorhanden sein musste, eine Ansicht, die man zuvor nicht geteilt hatte.

Einige Jahre später unterzog H. Wichelhaus³⁾ diese interessante Synthese einer Nachprüfung. Wenn er sich nach zahlreichen ergebnislosen Versuchen nicht von deren Gültigkeit überzeugen konnte, so ist der Grund dafür in den oben erwähnten Mängeln zu suchen, die hauptsächlich der Beschaffenheit des Nitroacetophenons, weniger der Reduktionsmethode anhafteten.

Auf Grund seiner negativen Resultate sprach H. Wichelhaus die Vermutung aus, dass der in den kälteren Teilen der Reagenzröhren von Engler als Indigo angesprochene blaue Anflug wahrscheinlich aus sublimiertem oder mitgerissenem Zinkstaub bestanden haben könnte.

Obgleich nun die von A. Emmerling und C. Engler⁴⁾ bald darauf wieder aufgenommenen Versuche an der unsicheren Nitrierungsweise des Acetophenons scheiterten, indem es trotz wiederholter Bemühungen nicht gelang, das für die Indigobildung allein geeignete

¹⁾ R. Camps, dieses Archiv, Bd. 240, 1.

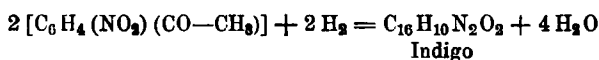
²⁾ A. v. Baeyer, Ber. d. d. chem. Ges. III., 514.

³⁾ H. Wichelhaus, Ber. d. d. chem. Ges. IX., 1106.

⁴⁾ A. Emmerling u. C. Engler, Ber. d. d. chem. Ges. IX., 1422.

„sirupöse“ o-Nitroketon wieder zu erhalten, und obwohl sie so den von Wichelhaus geführten Widerlegungen damals machtlos gegenüberstanden, so bleibt doch ihre erste Mitteilung über die Bildung des Farbstoffes zu Recht bestehen, seitdem C. Engler¹⁾ in Gemeinschaft mit B. Diamand vor mehreren Jahren zeigen konnte, dass die Farbstoffbildung mit reinem (nach Gevekoht²⁾) dargestelltem o-Nitroacetophenon unter bestimmten Kautelen eintritt, sodass diese Reaktion nunmehr als Demonstrationsversuch empfohlen werden konnte.

Der innere chemische Mechanismus dieser Synthese blieb nichtsdestoweniger unaufgeklärt und man musste sich damit begnügen, durch folgende Bruttoformel:



diesen Reduktionsprozess zu interpretieren.

Als ich vor einiger Zeit³⁾ gelegentlich der Ausarbeitung meiner Oxychinolinsynthese mit der Reduktion von o-Nitroacetophenon zu Amidoacetophenon durch Zinn und konzentrierte Salzsäure beschäftigt war, konnte bei Einhaltung einer möglichst niederen Temperatur die Beobachtung eines küpeartig riechenden Oeles gemacht werden, welches zu der Engler-Emmerling'schen Indigobildung in einer gewissen Beziehung zu stehen schien, insofern nämlich, als es unter Luftzutritt überhitzt reichliche Mengen von krystallisiertem Indigo gab.

Schon an anderer Stelle⁴⁾ wurde der Vermutung Raum gegeben, dass dieses Indigo bildende Oel, welches der saueren Reduktionsflüssigkeit durch Wasserdampf oder durch Extraktion mit Aether entzogen werden konnte, ein o-Acetophenylhydroxylamin wäre. Diese Annahme fand vorläufig darin eine Stütze, dass dieses Oel bei stärkerer Reduktion in der Wärme in o-Amidoacetophenon überging, wodurch es als ein Reduktionszwischenprodukt zwischen o-Nitro- und o-Amidoacetophenon erkannt wurde. Ferner sprach für jene vorläufige Annahme der Umstand, dass es nach demselben Zinkstaubreduktionsverfahren erhalten war, wie das Phenylhydroxylamin aus dem Nitrobenzol.

Weitere Untersuchungen haben nun gezeigt, dass sich dieses Oel in grösserer Menge darstellen lässt, wenn man in stark verdünnter salzsaurer Lösung bei Gegenwart eines grossen Ueberschusses von Zinn arbeitet, und dass es ferner durch Reduktion des o-Nitro-

¹⁾ C. Engler, Ber. d. d. chem. Ges. 28, 309.

²⁾ Gevekoht, Ann. d. Chem. 221, 325.

³⁾ R. Camps, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3232; 34, 2703. Dieses Archiv, Bd. 237, 659; Bd. 239, 591; Bd. 240, 1.

⁴⁾ R. Camps, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3232.

acetophenons mit Zianchlorür und sehr verdünnter Salzsäure erhalten wird. Auch bei Anwendung von Natriumamalgam, hauptsächlich aber von neutralen Reduktionsmitteln, wie Aluminiumamalgam, Zinkstaub und Wasser bei Gegenwart von Salmiak oder von Zinkstaub und Wasser allein bildet es sich in erheblicher Menge. Endlich entsteht es auch in der von A. Emmerling und C. Engler benützten Mischung von o-Nitroacetophenon und Zinkstaub mit oder ohne Zusatz von Natronkalk.

Mit dieser letzteren Beobachtung insbesondere drängte sich mir die Vermutung auf, in der Auffindung des Indigo bildenden Oeles den Schlüssel zur Erklärung des chemischen Mechanismus dieser Indigosynthese gefunden zu haben. Dadurch, dass es mir gelang, bei Anwendung der Zinkstaub-Natronkalkmischung ein einheitliches, wohl charakterisiertes Oel zu isolieren, welches mit jenem Oele identisch war, das bei Anwendung der ersterwähnten Reduktionsverfahren erhalten wurde, war die Möglichkeit gegeben, diesen interessanten Reduktionsprozess in 2 getrennte Phasen zu zerlegen und zu verfolgen.

I. Phase. Bildung des indigobildenden Oeles (Reduktion).

II. Phase. Ueberhitzen des Oeles, Indigobildung (Intramolekulare Oxydation).

Die frühere Auffassung des Oeles als o-Acetophenylhydroxylamin kann jetzt, da das Oel näher untersucht ist, nicht mehr aufrecht erhalten werden, vielmehr sprechen die mit demselben angestellten Reaktionen und ausgeführten Analysen für ein im Kern diacetyliertes Hydrazobenzol. Mit dieser Auffassung steht sowohl die Reduktion desselben zu Amidoacetophenon in bester Uebereinstimmung, als auch die Ueberführung in ein diacetyliertes Azooxybenzol durch salpeterige Säure nicht im Widerspruch. Schwieriger gestaltet sich die Erklärung der Indigobildung selbst, die unter halbseitiger Zerstörung des diacetylierten Hydrazobenzols unter Benützung des Sauerstoffes der Ketongruppe vor sich zu gehen scheint, wobei die Imidgruppe zur Blausäurebildung Verwendung findet und die Phenylengruppe unter Kohlenstoffabscheidung total zerstört wird.

Die Reduktion des o-Nitroacetophenons in saurer Lösung.

a) Mit Zinn und konzentrierter 33%iger Salzsäure.

Zinnfolie oder besser geraspeltes Zinn und konzentrierte Salzsäure wirken auf o-Nitroacetophenon heftig ein, so dass unter guter Kühlung immer nur kleine Mengen des Ketons in Reaktion gebracht

werden dürfen. Diesem Verhalten trug schon Gevekoht¹⁾ Rechnung, der das o-Nitroacetophenon erstmals reduzierte, indem er nur eine 20%ige Salzsäure zur Anwendung empfahl. Das Endprodukt der Reduktion ist das o-Amidoacetophenon, das sich in Form seines salzsauren Zinndoppelsalzes abscheidet. Aus diesem entfernte Gevekoht das Zinn durch Schwefelwasserstoff und setzte aus der im Vakuum eingedampften salzsauren Lösung das o-Amidoacetophenon durch Alkali in Freiheit.

Weit einfacher gestaltet sich die Isolierung der Ketonbase, wenn man das Zinnsalz durch Soda zersetzt und die freigemachte Base mit Wasserdampf abtreibt.

Unter bestimmten Bedingungen tritt bei dieser Reduktion zuerst ein fassbares Zwischenprodukt von sehr charakteristischen Eigenschaften auf, das bei weiterer Einwirkung in o-Amidoacetophenon übergeht. Ohne Zweifel hat Gevekoht dasselbe wohl auch beobachtet, wenn er davon nichts erwähnt, so scheint es, als ob er in dem charakteristischen Geruche, durch den sich dieses Zwischenprodukt der Beobachtung aufdrängt, nichts besonderes vermutet hat.

Lässt man auf 50 g Zinn 80–100 g konzentrierte Salzsäure und 30 g o-Nitroacetophenon einwirken, so zwar, dass die Säure und das Keton abwechselnd in kleinen Anteilen unter guter Kühlung eingetragen werden und die Reaktionstemperatur nicht über Handwärme hinaussteigt, so wird man alsbald beim fortgesetzten kräftigen Umschwenken einen eigentümlichen küpeartigen Geruch wahrnehmen. In dem Masse als das o-Nitroacetophenon reduziert wird, scheidet sich zugleich auch das Zinndoppelsalz des salzsauren o-Amidoacetophenons ab, aus den rotgefärbten Mutterlaugen aber werden auf Zusatz von Wasser Oeltröpfchen ausgefällt, die die Träger des eigentümlichen Geruches sind. Giebt man weitere 100 g konzentrierte Salzsäure nach und nach und unter Wärmezufuhr hinzu, so verschwindet der Geruch allmählich vollständig und eine Probe der kochend heissen Reduktionsflüssigkeit löst sich nun ohne Oelabscheidung in Wasser klar auf und beim Erkalten krystallisiert der grösste Teil des Zinndoppelsalzes in glänzenden Krystallnadeln aus. Bei der Wasserdampfbehandlung liefern dieselben nach dem Absättigen mit Soda nur o-Amidoacetophenon.

Bricht man aber den Versuch an jener Stelle ab, wo die zweite Portion von 100 g konzentrierter Salzsäure hinzuzufügen wäre, und leitet durch die saure Reduktionsflüssigkeit Wasserdampf, so geht mit diesem ein fast farbloses küpeartig riechendes Oel über. Dieses lässt

¹⁾ Gevekoht, Ann. 221, 325.

sich unter Atmosphärendruck nur zum geringen Teil unzersetzt destillieren, der grössere Teil erleidet im Fraktionskölbchen beim gesteigerten Erhitzen unter Abscheidung von Wassertröpfchen und eines kohligten Rückstandes eine totale Zersetzung in Indigo, welcher mit seinen purpurroten Dämpfen das Kölbchen erfüllt und sich beim Erkalten in winzig kleinen Kryställchen mit charakteristischem Kupfer-schimmer an den Wandungen niederschlägt.

Die Ausbeute an Oel ist nach diesem Verfahren verhältnismässig nicht gross, weil beim Einblasen von Wasserdampf in die saure, noch wirksame Zinnchlorür enthaltende Reduktionsflüssigkeit ein grosser Teil des intermediären Oeles zu o-Amidoacetophenon weiter reduziert wird, und dementsprechend liefert die mit Soda alkalisch gemachte Flüssigkeit bei der Behandlung mit Wasserdampf reichliche Mengen der Ketonbase.

Zur Vermeidung dieses Uebelstandes kann man zwar diese Methode durch eine Aetherextraktion ersetzen, aber bei der stark saueren, Zinnsalz enthaltenden Flüssigkeit bilden sich selbst nach dem Verdünnen mit Wasser schwer trennbare Emulsionen und der Aetherverbrauch ist naturgemäss ein grosser. Nach dem Verdampfen des Aethers hinterbleibt ein öliger Rückstand, aus dem mit Wasserdampf eine erheblich grössere Menge des Zwischenproduktes von gleichen Eigenschaften isoliert werden kann.

Nach diesen Versuchen bestand für mich kein Zweifel mehr darüber, dass das küpeartig riechende, Indigo erzeugende Oel ein Reduktionszwischenprodukt zwischen o-Nitro- und Amidoacetophenon sein musste und ferner, dass es einem zu gering bemessenen Zusatz von Salzsäure im Verein mit mässiger Reaktionswärme seine Bildung verdankte.

Diesen Erwägungen passte sich ein weiterer Reduktionsversuch an, der unter Anwendung

b) von Zinn und 5%iger Salzsäure

durchgeführt wurde.

Wenn man auf 50 g Zinn, die mit 50 ccm 5%iger Salzsäure übergossen sind, 50 g o-Nitroacetophenon in kleinen Portionen von 2—3 g unter tüchtigem Umschwenken langsam einwirken lässt, so findet alsbald eine mässige Erwärmung auf 20—30° statt, die durch Eintauchen des Kolbens in kaltes Wasser wieder auf Zimmertemperatur herabgedrückt wird. Zugleich tritt auch schon der bekannte küpeartige Geruch auf. Nach Zusatz von etwa der Hälfte des o-Nitroacetophenons ist das Reaktionsprodukt zu einer dicken eigelben Emulsion erstarrt, die durch Zusatz von 30 ccm 5%iger Salzsäure

und 20 ccm Wasser wieder so weit verflüssigt wird, dass bei erneuter Zugabe von Nitroketon ein Umschütteln ermöglicht ist.

Die dicke seifenleimartige eigelbe Emulsion bleibt einige Stunden sich selbst überlassen und wird vor dem wiederholten Ausäthern mit Wasser verdünnt. Der Aetherrückstand ist ein rotes Oel im Gewichte von 47 g, einige Tropfen desselben geben im Reagenzglase überhitzt, erhebliche Mengen von Indigo.

Während hier die Salzsäurezufuhr im Vergleich zu dem ersten Versuche als klein bezeichnet werden muss, ist der Verbrauch an Zinn (24 g) ein sehr beträchtlicher, das in Form von Oxyden in der dicken, saure Reaktion zeigenden Emulsion enthalten ist.

Bei der Wasserdampfbehandlung des roten Oeles geht zuerst und zwar im Verlauf einer Stunde etwa 18—20 g des leicht flüchtigen Indigo bildenden Oeles über, dann folgt in weiteren 4—5 Stunden das schwer flüchtige Nitroacetophenon, dessen gelbrote Oeltröpfchen sich scharf von den fast farblosen, grossen Oeltropfen des Indigoöles unterscheiden.

Das aus dem Wasserdampfkondensat durch Aussalzen mit Kochsalz und Ausäthern gewonnene Oel wurde nach dem Trocknen über Pottasche im Vakuum fraktioniert.

Fraktion I, Sdp. 125—130° unter 15—16 mm Druck. (Bei 127—128° längere Zeit Temperatur konstant.) Das überdestillierte Oel (18 g) zeigte beim Ueberhitzen im Reagenzglase prächtige Indigobildung.

Fraktion II, Sdp. 130—140° unter 14—15 mm Druck (6 g). Die Indigoreaktion liess an Intensität nichts zu wünschen übrig.

Fraktion III, Sdp. 140—158° unter 14—15 mm Druck (7 g). Die Indigobildung trat schwächer ein.

Fraktion IV, Sdp. 158—160° unter 14—15 mm Druck (5 g). Aus dem Versagen der Reaktion und aus dem Siedepunkte darf auf unverändertes Nitroacetophenon geschlossen werden. Sdp. 159° unter 16 mm Druck¹⁾.

Wenn man die beiden mittleren Fraktionen nochmals der Wasserdampfdestillation unterwirft und das leichter flüchtige Oel gesondert auffängt, so erhält man bei der Vakuumdestillation noch etwa 6 g vom Siedepunkte der Fraktion I, so dass man aus 50 g o-Nitroacetophenon bei einmaliger Reduktion 24 g Indigo bildendes Oel (50 %) erzielt.

c) Reduktion mit Zinnchlorür und 5%iger Salzsäure.

Bei der Wahl dieses Reduktionsmittels war vorauszusehen, dass sich die Reduktion in ähnlicher Weise wie bei dem vorigen Versuche

¹⁾ R. Camps, Ber. d. d. chem. Ges. 32, 3232; dieses Archiv Bd. 240, 1.

gestalten würde, überraschend aber war die Thatsache, dass sich der Prozess durchgreifender vollzieht, da die Menge des wiedergewonnenen Ausgangsmaterials geringer geworden war.

Aus 50 g Zinnchlorür, 100 ccm 5%ige Salzsäure und 20 g o-Nitroacetophenon resultierte ein Oel, das bei der Vakuumdestillation sich in eine Hauptfraktion von 125–130° und in eine zweite kleinere Fraktion von 130–150° unter 15 mm Druck zerlegen liess.

Die Reduktion des o-Nitroacetophenons in alkalischer Lösung

durch Natriumamalgam wurde nur an einem Vorversuche studiert, der zeigen sollte, dass auch hier das Indigo bildende Oel auftritt. Die Reduktion wurde in wässrig alkoholischer Lösung des Nitroketons mit 3%igem Amalgam ausgeführt. Nach dem ersten Eintragen des Amalgams zeigt sich schon der küpeartige, eigentümliche Geruch, der an Intensität nach und nach zunimmt, um bei weiterer Einwirkung des Reduktionsmittels wieder zu verschwinden.

Die Reduktion des o-Nitroacetophenons in neutraler Lösung.

a) Mit Zinkstaub und Wasser.

Nach den Untersuchungen von Wohl¹⁾ und Bamberger¹⁾, die beide unabhängig von einander das in der Reihe der Reduktionsprodukte vom Nitrobenzol zum Anilin schon lange fehlende Phenylhydroxylamin durch Reduktion des Nitrobenzols mit Zinkstaub und Wasser bei Gegenwart von Chlorcalcium (Salmiak) auffanden, musste es von Interesse sein, diese Methode auch beim Nitroacetophenon in Anwendung zu bringen.

Als zu einer Lösung von 10 g Salmiak in 50 ccm Wasser zuerst 50 g Zinkstaub und dann 30 g o-Nitroacetophenon in kleinen Anteilen unter häufigem Umschütteln eingetragen wurden, trat alsbald Reaktionswärme und damit auch der küpeartige Geruch des Indigo bildenden Oeles auf. Inzwischen hatte sich die gekühlte mit Zinkstaub durchsetzte Flüssigkeit zu einem dicken Brei aufgebläht, der es notwendig erscheinen liess, etwa 50 ccm Wasser hinzuzufügen, was beim letzten Drittel Nitroacetophenon noch einmal erforderlich war. Nachdem die breiartige Zinkhydroxyd und unveränderten Zinkstaub enthaltende Flüssigkeit gut abgesaugt war, wurde der Filterrückstand mit Aether ausgewaschen und die Flüssigkeit wiederholt mit Aether ausgeschüttelt. Das in früher beschriebener Weise isolierte Oel wurde im Vakuum unter 17 mm Druck destilliert.

1) Ber. d. d. chem. Ges. 27, 1347, 1432.

I. Fraktion: 125—135° (Temperatur konstant bei 132—133°) 9 g;
II. Fraktion: 135—155° 8,5 g; III. Fraktion: 155—164° 2 g.

Während die Fraktion I und II gute Indigoreaktion beim Ueberhitzen zeigte, fiel sie bei Fraktion III negativ aus (o-Nitroacetophenon).

Auch bei diesem Reduktionsverfahren wurde Wert darauf gelegt, den Nachweis der gleichzeitigen Bildung von o-Amidoacetophenon zu erbringen. Beim Ausziehen der beiden ersten Fraktionen mit verdünnter Salzsäure konnte etwas Amidoacetophenon nachgewiesen werden, das als Acetyl-o-amidoacetophenon vom Schmp. 76° charakterisiert wurde.

b) Die Reduktion mit Aluminiumamalgam.

Einen ähnlichen Verlauf nahm die Reduktion des o-Nitroacetophenons mit Aluminiumamalgam, das hier und da als gelindes neutrales Reduktionsmittel Anwendung gefunden hat.

Grober mit verdünnter Natronlauge angeätzter Aluminiumgries wurde nach sorgfältiger Entfernung der Lauge durch Wasser einige Minuten der Einwirkung einer verdünnten Sublimatlösung ausgesetzt. Nachdem diese durch Wasser entfernt war, wurde in das so vorbereitete Amalgam Eiswasser und in kleinen Portionen o-Nitroacetophenon unter beständigem Schütteln und guter Kühlung eingetragen. Die nach und nach durch abgeschiedenes Aluminiumhydroxyd dicker werdende Flüssigkeit wurde durch öfteren Zusatz von Wasser verdünnt und dann in bekannter Weise aufgearbeitet. Das erhaltene Oel, das zum grössten Teile aus dem indigobildenden Oele, zum kleinen Teile aus o-Amidoacetophenon und unverändertem Nitroketon besteht, zeigt bei der Vakuumdestillation das früher beschriebene Verhalten.

Nach diesen Beobachtungen, die an der Hand von so verschiedenartigen Reduktionsmethoden gemacht wurden, musste es natürlich von Interesse sein, auf die früheren Versuche von A. Emmerling und C. Engler¹⁾ zurückzugreifen und die Reduktion des o-Nitroacetophenons

c) mit Zinkstaub und Natronkalk

auf „trockenem Wege“ in den Kreis dieser Untersuchungen einzubeziehen. Unter thunlichster Beibehaltung jener Versuchsanordnung musste es das Bestreben sein, diesen interessanten Reduktionsprozess und seine etwa auftretenden Zwischenprodukte in irgend einer Versuchsphase zu fixieren. Hierbei liess ich mich von dem Gesichtspunkte leiten, diese Phase weit ab von jener hohen Temperatur zu verlegen, bei der die Indigobildung nach den Engler'schen Versuchen einzutreten pflegte. Anzeichen für diese Möglichkeit waren vorhanden, sie machten sich kenntlich, als ich eine kleine Probe einer Mischung von o-Nitro-

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. III, 885.

acetophenon und Zinkstaub und wenig Natronkalk (1:30) im Reagenzglas vorsichtig auf kleiner Flamme gelinde erwärmte. Noch ehe die Temperatur erreicht war, wo die Indigobildung sonst einzusetzen begann, schieden sich plötzlich aus der scheinbar ganz trockenen Masse relativ beträchtliche Wassermengen und Oeltröpfchen ab. Wurden diese aus dem Zinkstaub herausdestillierten, an den Wandungen haftenden Oeltröpfchen stärker erhitzt, so verschwanden sie nach und nach, um schliesslich in eine kleine purpurrote Dampfwolke von Indigo überzugehen.

Diese Beobachtung schien mir der weiteren Nachforschung wert, um so mehr als auch der bekannte küpeartige Geruch auftrat, und damit die Möglichkeit geboten war, die Emmerling-Engler'sche Synthese in zwei experimentell getrennte Phasen zu zerlegen.

Zerreibt man 3 g o-Nitroacetophenon mit einer innigen Mischung von 4 g Natronkalk und 26 g Zinkstaub zu einer möglichst homogenen Masse zusammen, beschickt damit ein Erlenmeyerkölbchen mit aufgesetztem kurzen Steigrohr und erwärmt einige Sekunden auf dem siedenden Wasserbade, so tritt alsbald heftige Reaktion ein, die sich durch reichliche Wasserdampfentwicklung und Auftreten des küpeartigen Geruches nach indigobildendem Oele zu erkennen giebt. Bei mehrfacher Wiederholung dieses Versuches ereignete es sich in den meisten Fällen, dass die Reaktion kurze Zeit nach Einfüllung der Mischung von selbst, also ohne äussere Wärmezufuhr, eintrat, so dass es sich empfiehlt, die Mischung möglichst schnell herzustellen. Man muss sonst befürchten, dass die Masse, noch im Mörser befindlich, von der Reaktion überrascht wird.

Das Auftreten des küpeartigen sehr charakteristischen Geruches ist auffallend und lässt sich nicht übersehen und ist auch seiner Zeit von Emmerling und Engler bei ihren ersten Versuchen bemerkt worden. Ueber die mit Hilfe von Chloroform hergestellte Mischung der Reaktionsmasse schreiben sie¹⁾: „Häufig nimmt man jetzt schon, namentlich beim Reiben der trockenen Masse mit dem Pistill den für Indigo charakteristischen Geruch wahr“. Man scheint aber diesem Geruche nach „Indigo“ keine besondere Bedeutung beigelegt zu haben und dem Träger dieses Geruches, dem indigobildenden Oele, nicht nachgegangen zu sein.

Wenn sie die plötzlich auftretende Wasserabspaltung nicht beobachten konnten, so kann man dafür nach meinen Beobachtungen zwei Gründe geltend machen. Einmal benützten sie bei ihren ersten Versuchen eine verdünntere Mischung (1:40–50) und später²⁾ in

¹⁾ Ber. d. d. chem. Ges. III., 887.

²⁾ Ber. d. d. chem. Ges. 28, 309.

Gemeinschaft mit Diamand ein Mischungsverhältnis von 1:30, wobei natürlich die Heftigkeit der Reaktion sich milder gestalten musste, als bei einem solchen von 1:10, das ich in Anwendung zog. Ferner sind die durch das Verdampfen des Chloroforms erzeugte Kälte und die damit verbundene Feuchtigkeitsaufnahme aus der Luft Faktoren, die eine spontan eintretende Reaktion hinten an zu halten geeignet sind.

Wenn man das erkaltete Reaktionsprodukt nun erschöpfend mit Aether behandelt, so hinterbleibt beim Verdampfen desselben ein rotbraunes Oel, welches, für sich im Reagenzglase überhitzt, prächtige Indigobildung erkennen lässt. Die nun folgende Wasserdampfbehandlung zerlegt dasselbe in leicht flüchtiges küpeartig riechendes Indigo bildendes Oel und schwerer flüchtiges unverändertes o-Nitroacetophenon. Bei der Vakuum-Destillation unterscheidet sich das erstere Produkt nicht im geringsten von der Fraktion I der früher beschriebenen Versuche. Auch hier, wurde bei 127—128° unter 16 mm Druck eine längere Temperaturkonstanz beobachtet. Wenn in quantitativer Hinsicht die Menge des zurückgewonnenen Nitroacetophenons grösser ist als früher, sie kommt der des Indigo-Oeles etwa gleich, so liegt dies an der Anordnung des Versuches, der den von Emmerling und Engler gemachten Angaben möglichst genau nachgebildet war. An einigen weiteren Versuchen aber habe ich mich überzeugen können, dass sich die Menge des unverändert bleibenden Ausgangsmaterials einschränken lässt, wenn man das Reaktionsgemisch, nachdem die erste heftige Einwirkung vorüber ist, noch einige Zeit bei 30—40° auf dem Wasserbade digeriert. Nicht unerwähnt soll hier bleiben, dass eine Mischung von 3 g Nitroacetophenon und 26 g Zinkstaub auch ohne Zusatz von Natronkalk diese Reaktionserscheinungen zeigt, die Reduktion tritt aber schwerer ein, es ist dazu nötig, die Masse etwas höher zu erhitzen. Aus diesem Grunde will es fast scheinen, als ob der Natronkalk eine ähnliche Rolle spielt, wie der Salmiak oder das Chlorcalcium bei der Reduktion des Nitrobenzols zum Phenylhydroxylamin.

Dass ein durch Nitrierung von Acetophenon gewonnenes öliges Nitroacetophenon mit einem Gehalte von 90 % o-Nitroacetophenon, dessen Darstellung und Reinigung von mir früher¹⁾ beschrieben wurde, mit gleichem Erfolge zu diesen Reduktionsversuchen benutzt werden kann und auch zu diesem Zwecke herangezogen worden ist, dieses Hinweises bedarf es wohl eigentlich nicht, nicht überflüssig aber erscheint es mir, daran zu erinnern, dass das von Emmerling und Engler seiner Zeit benutzte „sirupöse“ Nitroacetophenon mit seinem

¹⁾ R. Camps, Dieses Archiv, Bd. 240, 1.

hohen Gehalt an m-Nitroacetophenon und m-Nitrobenzoylformoxim notwendigerweise zu Reduktionsprodukten führen musste, die mit der Indigobildung in keinem Zusammenhange stehen. Hierdurch erklären sich die hier und da eintretenden Misserfolge der ersten Versuche, mit denen auch H. Wichelhaus zu kämpfen hatte, und die ihn zur Ueberzeugung kommen liessen, diese Indigosynthese in Frage zu stellen.

Das o, o-Diacetohydrazobenzol.

Nachdem sich gezeigt hatte, dass bei allen oben beschriebenen Reduktionen, sei es in saurer, in alkalischer, sei es in neutraler Lösung, sich immer nur das gleiche Indigo erzeugende Oel gebildet hatte, musste es von Interesse sein; nach einer durchgreifenden Reinigung dessen chemische Natur näher kennen zu lernen.

Das aus der Fraktion I bestehende und bei 125—130° unter 15—16 mm Druck siedende Oel wurde nach Zugabe von Salzsäure nochmals einer Wasserdampfdestillation unterworfen, mit der Vorsicht, dass nur das leicht und farblos übergehende Oel aufgefangen wurde. Durch diese Massnahme wurde das nebenher aufgetretene o-Amidoacetophenon ganz, und das o-Nitroacetophenon möglichst ausgeschlossen.

Das so behandelte Oel wurde wieder im Vakuum destilliert.

I. Fraktion	123—125°	unter	17/18 mm	Druck	=	45,0 g
II. "	125—130°	"	17/18 "	"	=	3,0 "
III. "	130—144°	"	17/18 "	"	=	1,0 "

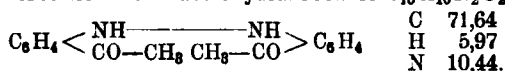
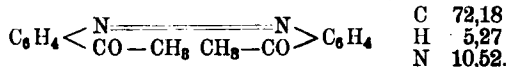
Die Fraktion I wurde nochmals destilliert und trennte sich in

- a) 121—122° unter 17 mm Druck 43,0 g und in
- b) 122—125° " 17 " " etwa 1,0 "

Die Hauptfraktion von 121—122° unter 17 mm Druck bildet ein fast farbloses, stark lichtbrechendes Oel, welches am Licht und bei längerer Aufbewahrung eine etwas gelbliche Färbung annimmt, ohne merklich die Fähigkeit zur Indigobildung einzubüssen.

Bei der Analyse, die nur unter Anwendung von Bleichromat, Kupferoxyd und Sauerstoff übereinstimmende Resultate lieferte, da der entstehende Indigo ungemein schwer verbrennlich ist, wurden folgende Werte erhalten:

	I.	II.	III.	IV.	V.
C	71,76	71,83	71,91	—	—
H	5,54	5,61	5,65	—	—
N	10,21	10,32	10,25	10,40	10,41.

Berechnet für Diacetohydrazobenzol $C_{16}H_{16}N_2O_2$:Berechnet für Diacetoazobenzol $C_{16}H_{14}N_2O_2$:

Das als ein im Kern diacetyliertes Hydrazobenzol anzusprechende Oel ist leicht löslich in Aether, Alkohol, Benzol, schwerer in Ligroin, unlöslich in Natronlauge, leicht löslich in konzentrierter Salzsäure, wodurch die NH-Gruppe wahrscheinlich gemacht ist. Eine solche Lösung giebt wie das salzsauere o-Amidoacetophenon die Fichtenspanreaktion und wird durch Zusatz von Wasser im Unterschied von diesem in die Komponenten gespalten. Es gelingt auch, diese Salzsäureverbindung zu isolieren, wenn man in die ätherische Lösung des Oeles trockenes Salzsäuregas einleitet. Unter Erwärmung tritt die Bildung eines krystallinischen Niederschlages ein, der beim längeren Einleiten eine schmierige Konsistenz annimmt und sich als schweres, dickes, undurchsichtiges Oel zu Boden setzt, das alsbald wieder krystallinische Beschaffenheit zeigt und fest wird. Jedoch gelingt es nicht, diese weisse Krystallmasse analysenrein zu erhalten. Selbst beim schnellen Arbeiten zieht sie beim Absaugen begierig Feuchtigkeit an und erleidet teilweise Dissociation in die Komponenten.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid wird diese Hydrazoverbindung nicht verändert, sie löst sich darin zwar auf, aber die erwartete Diacetylverbindung bildet sich nicht.

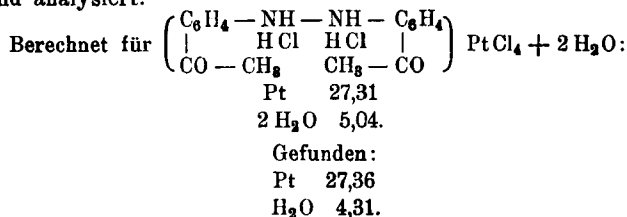
Auf Fehling'sche Lösung wirkt die in Wasser durch kräftiges Schütteln fein verteilte Verbindung beim Kochen unter Bildung von Kupferoxydul ein, leichter noch wird unter denselben Bedingungen ammoniakalische Silberlösung reduziert. Zinn und Salzsäure führt die Hydrazoverbindung fast quantitativ in o-Amidoacetophenon über. Durch Schmelzen mit Aetznatron im Leuchtgasstrome tritt tiefgreifende Zersetzung ohne Bildung von Indoxyl ein. Lässt man zum Nachweis der beiden Acetylgruppen Phenylhydrazin bei Wasserbadwärme auf die Hydrazoverbindung einwirken, so findet keine Veränderung statt, erhitzt man auf höhere Temperatur, so beginnen sich alsbald Gasblasen (Stickstoff) zu entwickeln und schliesslich tritt heftige Reaktion, vermutlich Reduktion ein, ohne dass es mir gelungen wäre, ein Hydrazon zu erhalten.

Werden auch nur einige Tropfen des farblosen Oeles für sich im Reagenzglas mit oder ohne Luftzutritt auf kleiner Flamme erhitzt, so beginnt es zu kochen; dabei färbt es sich dunkler, zuerst rubinrot,

dann dunkelrot, dann violett, und die kondensierten herablaufenden Tropfen fangen an den heissen Reagenzglaswandungen zu Joddampf ähnlichen Dämpfen zu verpuffen an, eine farbenprächtige Erscheinung, die sich schliesslich der ganzen Masse mitteilt. Um einer Oxydation des gebildeten Indigo vorzubeugen, empfiehlt es sich, im Kohlensäurestrom zu arbeiten. Nach dem Erkalten sind die Wandungen mit kupferschimmernden Nadeln von Indigo ausgekleidet, die sich leicht in konzentrierter Schwefelsäure beim gelinden Erwärmen zuerst mit grüner, dann mit rein blauer Farbe zu Indigosulfosäure lösen, oder durch Herausspülen mit Aether auf einem Filter sammeln lassen. Die gut ausgebildeten Nadeln haben mit denjenigen von Kaliumpermanganat hinsichtlich des Metallschimmers grosse Aehnlichkeit.

Es sei noch hervorgehoben, dass beim Ueberhitzen ein schwacher Wasseranflug im oberen Teil des Reagenzglases zu bemerken ist, ausserdem wurde ein intensiver Blausäuregeruch wahrgenommen.

Versetzt man die erwärmte salzsaure Lösung des indigobildenden Oeles mit einem Ueberschuss von Platinchlorid, so entsteht sofort ein krystallinischer, aus gelben Schüppchen bestehender Niederschlag, der sich jedoch nicht umkrystallisieren lässt, weil neben Abscheidung von feinverteiltem Platin der Geruch des Ausgangsmaterials auftritt. Aus diesem Grunde wurde das abgesaugte Platindoppelsalz gut mit verdünnter Salzsäure ausgewaschen, auf Thonteller abgepresst, im Vakuum getrocknet, bis der Geruch nach Salzsäure verschwunden war und analysiert.



Dieses Salz verlangt ohne Wasser 28,76% Pt; mit 1 Mol. Wasser 28,00% Pt.

Einwirkung von salpeteriger Säure auf das Diacetohydrazobenzol.

Wenn man in eine durch eine Kältemischung gut abgekühlte Lösung von 2,6 g Diacetohydrazobenzol in 30 ccm konzentrierte Salzsäure 1,4 g Natriumnitrit Krystall für Krystall langsam einträgt, so dass freie salpeterige Säure nicht auftritt, so scheiden sich alsbald Krystalle ab, deren Menge sich stetig vermehrt. Nach dem Verdünnen der Reaktionsmasse mit Wasser werden sie abgesaugt, auf Thonteller abgepresst und aus siedendem Petroläther umkrystallisiert. Beim Erkalten krystallisieren aus dieser Lösung farblose, derbe, prismatische

Krystallnadeln von eigentümlichem Geruche, die bei 101—102° schmelzen.

Eine vorläufige Stickstoffanalyse lässt auf ein Diacetoazooxybenzol schliessen, jedoch ist auch die Bildung eines o-Nitrosoacetophenons nicht ausgeschlossen. Wenn ich am Schlusse dieser Abhandlung die Bildung dieses, seiner Konstitution nach noch nicht aufgeklärten Körpers Erwähnung thue, so geschieht dies, weil er beim Kochen mit Wasser in Indigo übergeführt wird.

Berechnet	
für o-Diacetoazooxybenzol	für o-Nitrosoacetophenon
$C_{16}H_{14}N_2O_8$:	$C_8H_7NO_3$:
N 9,93	9,25
	9,39.

Erhitzt man diese Verbindung mit Wasser, so schmilzt sie darin und alsbald beginnt sich sehr fein verteilter Indigo in der Flüssigkeit niederzuschlagen. Mit den Wasserdämpfen entweicht ein eigentümlicher Geruch, der schon oben Erwähnung fand, und beim Erkalten der Flüssigkeit krystallisieren feine haarförmige Nadeln, die noch nicht näher untersucht sind.

Die Verbindung vom Schmp. 101—102° ist in Benzol und Alkohol sehr leicht löslich. Beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich aus der alkoholischen Lösung die Verbindung als krystallinische Masse ab, erleidet aber beim längeren Stehen unter Indigobildung Zersetzung.

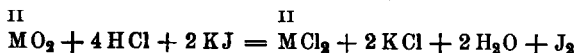
Jodometrie der Superoxyde von Calcium, Strontium, Baryum, Magnesium und Natrium.

Von E. Rupp.

(Eingegangen den 29. VII. 1902.)

Im vorletzten Jahrgange dieser Zeitschrift¹⁾ hatte ich über die Jodometrie von Persulfaten und Perkarbonaten berichtet, denen das nachstehend behandelte Natriumsuperoxyd angeschlossen werden sollte.

Im Sinne der einschlägigen Umsetzungsformel



sind, wie im Verein mit Herrn Apotheker G. Schaumann festgestellt wurde, auch die Superoxyde der alkalischen Erden bestimmbar. Da diese zum Teil medizinische Verwertung finden, so darf deren Behandlung vorweggenommen werden.

¹⁾ Bd. 238, 156.