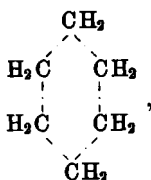
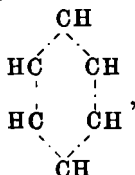


Wanderungen von Kohlenwasserstoffgruppen, wie sie hier vorkommen, sind in neuerer Zeit öfters beobachtet worden, aber man darf auch immer nicht vergessen, dass die Bildung eines Kohlenwasserstoffs $C_{10}H_{14}$ aus dem Campher, $C_{10}H_{16}O$, wohl durch keine einfache Abtrennung der Elemente des Wassers zu Stande gebracht wird; es tritt wahrscheinlich eine durchgreifende Molekularumwandlung ein, welche die Ueberführung eines Derivats des gesättigten Kohlenwasserstoffs,



in ein Derivat des ungesättigten Kohlenwasserstoffs,



zur Folge hat.

Dass die Stellung der Methylgruppen und des Sauerstoffs in der Campherformel noch zu erforschen ist und dass obige Formel nur als ganz vorläufiger Ausdruck zu betrachten ist, braucht kaum gesagt zu werden.

London, Institution, im August 1883.

422. Paul J. Meyer: Ueber die Einwirkung von Dichloressigsäure auf aromatisch substituirte Amine.

II. Mittheilung.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. No. DXXXVIII.]

(Eingegangen am 15. August.)

2. Dichloressigsäure und *p*-Toluidin.

Am Schlusse der vorigen Notiz¹⁾ habe ich bereits darauf hingewiesen, dass die bei Einwirkung von Dichloressigsäure auf *o*-Toluidin erhaltenen Resultate von den bei Einwirkung auf *p*-Toluidin gewonnenen sich wesentlich unterscheiden. Die Bildung einer Diamidoessigsäure, mit welcher in jenem Falle die Reaction beendet war,

¹⁾ Diese Berichte XVI, 926.

findet zunächst augenscheinlich auch hier statt, — aber die Reaction bleibt nicht in dieser ersten Phase stehen, sondern führt in Folge eines secundären Processes zu einem substituirten Imesatin, dessen Umwandlung in *p*-Methylisatin mit grösster Leichtigkeit gelingt.

Bei den bisherigen Darstellungsmethoden waren immer nur solche, grossentheils schwierig zu beschaffende, Substanzen direct in Isatin übergeführt worden, die ausser dem Stickstoff bereits die ausreichende [Amidooxindol¹⁾, Orthonitrophenylglyoxylsäure²⁾, Amidoäthylindoxyl⁴⁾] oder mehr als ausreichende [Orthonitrophenylpropioisäure³⁾, Isatogensäure⁴⁾, Amidoäthylindoxylsäure⁴⁾, Carbostyril⁵⁾] Anzahl von Kohlenstoffatomen enthalten hatten, — bei der vorliegenden Synthese wird in den Kern der aromatischen Base mit nicht genügendem Kohlenstoffgehalt die zur Isatinbildung nothwendige Kohlenstoffseitenkette durch die Einwirkung der reactionsfähig gemachten Essigsäure erst eingebracht.

Die Operation wurde in der für die Gewinnung der Di-*o*-toluyl-amidoessigsäure angedeuteten Art ausgeführt: 1 Mol. Dichloressigsäure wurde mit 4 Mol. *p*-Toluidin, am besten bei 100°, so lange erhitzt, bis die zunächst klar und dünnflüssig gewordene Mischung unter Tiefrothwerden krystallinisch erstarrt war, und hierauf das gebildete Product zur Entfernung des salzsauren Toluidins mit heissem Wasser ausgelaugt, — oder eine wässrige oder alkoholische Lösung von Dichloressigsäure wurde mit der berechneten Menge *p*-Toluidin digerirt und das beim Erkalten oder aus der alkoholischen Lösung auf Wasserzusatz sich abscheidende zähflüssige Oel, das zu einem festen Kuchen gesteht, als Ausgangsmaterial benutzt. — Es macht keinen Unterschied, ob der Process in offenen oder geschlossenen Gefässen sich vollzieht, — das Arbeiten in alkoholischer Lösung nimmt etwas mehr Zeit in Anspruch, liefert aber im Allgemeinen von vornherein reinere Producte.

Anstatt Dichloressigsäure selbst zu verwenden, kann man auch 1 Mol. Dichloracetamid mit 3 Mol. *p*-Toluidin zusammenschmelzen; heisses Wasser entzieht der Schmelze neben salzsaurem Toluidin Chlorammonium.

p-Toluyl-*p*-methylimesatin oder *p*-Methylisatin-
p-toluylimid.

Durch Aufnehmen des so gewonnenen Rohproductes in siedendem Alkohol und nochmaliges Lösen des beim Stehen an der Luft zunächst

¹⁾ Baeyer, diese Berichte XI, 1228.

²⁾ Claisen und Shadwell, diese Berichte XII, 350.

³⁾ Baeyer, diese Berichte XIII, 2259.

⁴⁾ Baeyer, diese Berichte XIV, 1742, 1743 und 1745.

⁵⁾ Friedländer und Ostermaier, diese Berichte XIV, 1920.

meist in Krusten sich abscheidenden Körpers erhält man, wie schon früher angegeben, eine in prächtigen, goldgelben und -glänzenden Nadeln und Blättchen krystallisirende Materie, deren Analysen folgende Zahlen ergaben:

aus

1. (durch Erhitzen von Dichloressigsäure mit Toluidin) 0.2016 g Substanz 0.5670 g Kohlensäure und 0.1098 g Wasser, entsprechend 76.70 pCt. Kohlenstoff und 6.05 pCt. Wasserstoff;

2. (cfr. 1) 0.2470 g Substanz 0.6952 g Kohlensäure und 0.1302 g Wasser, entsprechend 76.76 pCt. Kohlenstoff und 5.86 pCt. Wasserstoff;

3. (durch Digeriren einer Lösung von Dichloressigsäure mit Toluidin) 0.2052 g Substanz 0.5766 g Kohlensäure und 0.1096 g Wasser, entsprechend 76.63 pCt. Kohlenstoff und 5.93 pCt. Wasserstoff;

4. (durch Schmelzen von Dichloracetamid mit Toluidin) 0.2180 g Substanz 0.6148 g Kohlensäure und 0.1190 g Wasser, entsprechend 76.91 pCt. Kohlenstoff und 6.06 pCt. Wasserstoff;

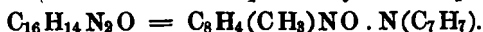
5. (cfr. 1) 0.2872 g Substanz bei 761 mm Barom. und 8° Temperatur ein Volumen von 26.8 ccm, entsprechend 11.28 pCt. Stickstoff, und

6. (cfr. 3) 0.2964 g Substanz bei 760 mm Barom. und 10° Temperatur ein Volumen von 27.6 ccm, entsprechend 11.15 pCt. Stickstoff.

Diese übereinstimmenden analytischen Daten liessen darauf schliessen, dass anstatt des der Theorie nach zu erwartenden Körpers von der Zusammensetzung $C_{16}H_{18}N_2O_2$ oder, nach Wasseraustritt, $C_{16}H_{16}N_2O$ ein um zwei Wasserstoffatome ärmerer von der Zusammensetzung $C_{16}H_{14}N_2O$ entstanden war:

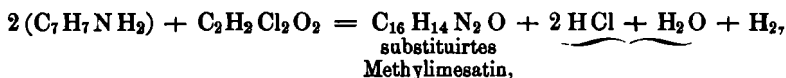
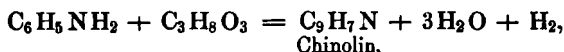
	Berechnet für		Gefunden						
	$C_{16}H_{16}N_2O$	$C_{16}H_{14}N_2O$	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	
C	76.19	76.80	76.70	76.76	76.63	76.91	—	—	pCt.
H	6.35	5.60	6.05	5.86	5.93	6.06	—	—	»
N	11.11	11.20	—	—	—	—	11.28	11.15	»
O	6.35	6.40	—	—	—	—	—	—	»
	100.00	100.00							

und die weitere Untersuchung ergab die Richtigkeit dieser Annahme. Das so gewonnene Product hat sich als ein Derivat des *p*-Methylisatins erwiesen, dessen eines Sauerstoffatom durch die zweiwerthige Gruppe $N(C_7H_7)^{II}$ ersetzt ist, also ein substituirtes, d. h. *p*-toluylirtes *p*-Methylmesatin oder als das *p*-Methylisatin-*p*-toluylimid



Die Bildung eines derartigen Körpers aus Toluidin und Dichloressigsäure kann nicht befremdlich erscheinen, wenn man die Synthese

des Chinolins aus Anilin und Glycerin¹⁾ berücksichtigt, der der oben beschriebene Process sich an die Seite stellt. In gleicher Weise wie dort in Folge eines Oxydationsvorganges die zur Schliessung des Pyridinringes erforderliche Anzahl von Kohlenstoffatomen an den Phenylkern sich anlagert, wird hier der Pyrrolring geschlossen:



ein weiterer Beitrag für die zwischen der Chinin- und Indigogruppe bestehenden Analogien.

Das *p*-Methylisatin-*p*-toluylimid schmilzt bei 259⁰ unzersetzt zu einer dunkelrothen Flüssigkeit, ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem, leichter, mit gelbrother Farbe, in heissem Alkohol, aus dem es sich in den erwähnten goldgelben und -glänzenden Nadeln und Blättchen abscheidet, und in Aether. Mit concentrirter Natronlauge liefert es ein in rothen Prismen erstarrendes Salz, das auf Wasserzusatz wieder in die ursprünglichen Bestandtheile zerfällt; concentrirte Salzsäure verwandelt den Körper nach vorübergehender Braunfärbung unter Wasseraufnahme schon in der Kälte in *p*-Methylisatin und Toluidin, — Erwärmen mit verdünnter Salzsäure oder längeres Erhitzen mit Natronlauge bewirken die gleiche Spaltung resp. Ueberführung in *p*-methylisatinsaures Natron, — aus dem *p*-Methylisatin wird er durch Erwärmen mit der äquivalenten Menge *p*-Toluidin in concentrirter, absolutalkoholischer Lösung regenerirt, — durch alkoholisches Ammoniak bei 100⁰ unter Toluidinabspaltung verändert, — durch Reductionsmittel in die Reductionsproducte des *p*-Methylisatins verwandelt, — durch Behandeln mit Chlorphosphor und darauf folgende Reduction in von den Einwirkungsproducten auf *p*-Methylisatin sich unterscheidende Farbstoffe übergeführt²⁾. — Die Ausbeute an reinem Imesatin beträgt unter Umständen bis gegen 70 pCt.

p-Methylimesatin oder *p*-Methylisatinimid:
(Diimido-*p*-methylisatin).

Wird das eben beschriebene *p*-Methylisatin-*p*-toluylimid mit alkoholischem Ammoniak 2—3 Stunden auf 100⁰ erwärmt, so findet sich in der purpurvioletten Lösung ein krystallinischer Körper, der durch

¹⁾ Skraup, diese Berichte XIII, 2086.

²⁾ Dieser Umstand sowie die Bildung von Alkalisalzen, die leichte Regenerirbarkeit des Körpers aus *p*-Methylisatin und *p*-Toluidin durch Erwärmen mit absolutem Alkohol, ferner seine Nichtreducirbarkeit durch Schwefelammonium, mit dem die Isatinäther sofort Indigo liefern (Baeyer und Oeko-

wiederholtes Auskochen mit Alkohol fast farblos erhalten wird; der alkoholische Auszug enthält neben etwas Farbstoff, wie ihn auch Sommaruga und Reichardt¹⁾ bei Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf gewöhnliches Isatin unter Druck beobachtet haben, hauptsächlich freies Toluidin.

Das nahezu ungefärbte Product krystallisirt aus sehr viel heissem Alkohol in äusserst feinen, seideweichen Nadeln, die sich auf dem Filter zu einer papierähnlichen, silberglänzenden Masse zusammenlagern, zeigt die Zusammensetzung eines methylirten Imesatins, —

0.1586 g Substanz ergaben 0.3916 g Kohlensäure und 0.0744 g Wasser, entsprechend 67.339 pCt. Kohlenstoff und 5.21 pCt. Wasserstoff,

	Ber. für C ₉ H ₈ N ₂ O	Geunden
C	67.50	67.339 pCt.
H	5.00	5.21 „

— und ist aus dem Toluylimid durch Ersetzung der Toluylgruppe durch Wasserstoff entstanden:

p-Toluyl-*p*-Methylimesatin: C₉H₇NO · N(C₇H₇),

p-Methylimesatin: C₉H₇NO · NH.

In seinen Eigenschaften ist es wesentlich verschieden von dem von Laurent²⁾ durch Einleiten von Ammoniakgas in eine absolut-alkoholische Isatinlösung gewonnenen Imesatin; es ist schwach hellgelb, fast farblos, unlöslich in kaltem Wasser und kaltem Alkohol, sehr schwer löslich selbst in siedendem, wird durch Säuren und Basen nicht in *p*-Methylisatin zurückverwandelt und gleicht in hohem Grade dem von Sommaruga³⁾ dargestellten Imesatin oder Diimidoisatin, für welches dieser eine Verdoppelung der Formel für nothwendig erachtet hat; eine Verdoppelung der Molecularformel dieses methylirten Imesatins dürfte hiernach gleichfalls erforderlich sein.

p-Methylisatin.

Es ist bereits erwähnt, dass das *p*-Methylisatin-*p*-toluylimid beim Behandeln mit Salzsäure Wasser aufnimmt und sich unter Toluidin-

nomides, diese Berichte XV, 2101), scheinen darauf hinzuweisen, dass die Hydroxylgruppe in dem vorliegenden Producte nicht angegriffen ist, und dass, gleichwie in den übrigen substituirten Imesatinen, der Ammoniakrest an den

Ketonkohlenstoff sich angelagert hat, also (C₇H₆) $\left\langle \begin{array}{l} \text{CN(C}_7\text{H}_7\text{)} \\ \text{---N= =} \\ \text{---C(OH)} \end{array} \right.$

¹⁾ v. Sommaruga und Reichardt, diese Berichte X, 434; v. Sommaruga, Ann. Chem. Pharm. 190, 371.

²⁾ Laurent, J. pr. Chem. 25, 457.

³⁾ v. Sommaruga, Ann. Chem. Pharm. 190, 371 und 194, 85; diese Berichte XII, 979.

abspaltung in *p*-Methylisatin $C_8H_4(CH_3)NO_2$ verwandelt; nur bei Anwendung verdünnter Salzsäure ist Erwärmen nöthig, mit concentrirter Salzsäure findet der Uebergang schon in der Kälte unter vorübergehender Bildung eines durch seine Braunfärbung sich kennzeichnenden Zwischenproductes statt, das nicht isolirt werden konnte. Das in der salzsauren Lösung sich abscheidende Product ist tief roth gefärbt, das Filtrat enthält etwas Methylisatin neben salzsaurem Toluidin, das durch das Platinsalz (gefunden 31.43 pCt., berechnet 31.225 pCt. Platin) identificirt wurde. Wird zur Umwandlung des Toluylimids Natronlauge statt Salzsäure angewendet, so ist längeres Kochen erforderlich, und aus der gelben alkalischen Lösung wird durch Salzsäure das *p*-Methylisatin ausgefällt. Ein zu grosser Ueberschuss von Salzsäure ist in jedem Falle zu vermeiden, da er die Löslichkeit des *p*-Methylisatins sehr erhöht, — ist er vorhanden, so thut man gut, die Lösung annähernd zu neutralisiren. — Durch Umkrystallisiren aus Wasser oder Alkohol wird das *p*-Methylisatin leicht rein erhalten; — durch die Analysen wurden gefunden aus:

0.2428 g Substanz 0.5944 g Kohlensäure und 0.1060 g Wasser, entsprechend 66.77 pCt. Kohlenstoff und 4.85 pCt. Wasserstoff;

0.2122 g Substanz 0.5208 g Kohlensäure und 0.0964 g Wasser, entsprechend 66.93 pCt. Kohlenstoff und 5.05 pCt. Wasserstoff, und

0.2020 g Substanz bei 757 mm Barom. und 17° Temperatur ein Volumen von 15.5 ccm, entsprechend 8.87 pCt. Stickstoff.

	Berechnet für $C_9H_7NO_2$	I.	II.	III.	
C	67.08	66.77	66.93	—	pCt.
H	4.35	4.85	5.05	—	»
N	8.69	—	—	8.87	»
O	19.87	—	—	—	»
	<hr/> 99.99.				

Das *p*-Methylisatin ist isomer mit dem von Baeyer und Oekonomides¹⁾ aus Isatinsilber und Jodmethyl dargestellten Aether, geruchlos, krystallisirt aus Alkohol oder noch besser aus Salzsäure in schönen, tief rothen, durchsichtigen, dem Chromsäureanhydrid ähnlichen Krystallen, aus Wasser in glänzenden, rothen Blättchen und schmilzt bei 187° zu einer rothen Flüssigkeit. Es ist schwer löslich in kaltem Wasser, leichter in heissem, leicht in heisser Salzsäure und in Alkohol, löst sich in Alkalien mit tiefvioletter, beim längeren Stehen oder sofort beim Erwärmen, unter Bildung *p*-methylisatinsaurer Salze, gelber Farbe und wird durch Zusatz von Salzsäure regenerirt; seine Lösung färbt die Haut kirschroth. Es wird von concentrirter Schwefelsäure mit

¹⁾ Baeyer und Oekonomides, diese Berichte XV, 2093.

tief rother Farbe aufgenommen, durch Wasser wieder ausgefällt, zeigt die Indophenin- und mit Hydroxylamin die Keton-Reaction und liefert überhaupt ähnliche Condensations- und Substitutionsproducte wie das gewöhnliche Isatin. — Der Wiedergewinnung des *p*-Methylisatin-*p*-toluylimids durch Erwärmen äquivalenter Mengen *p*-Methylisatins und *p*-Toluidins unter Zusatz von absolutem Alkohol ist bereits gedacht, — eine Anzahl entsprechender und in ihren Eigenschaften der erwähnten ähnlicher, besonders schön krystallisirender Verbindungen wurde nach der gleichen, früher schon von Engelhardt¹⁾ und Schiff²⁾ für die Darstellung substituierter Imesatine angewandten Methode gewonnen, indem statt des *p*-Toluidins andere primäre Basen auf *p*-Methylisatin einwirkten.

Substituirte *p*-Methylimesatine:

Phenyl-*p*-methylimesatin oder *p*-Methylisatinphenylimid, $C_8H_4(CH_3)NO \cdot N(C_6H_5)$, scheidet sich schon aus der heissen, mit der äquivalenten Menge Anilin versetzten, concentrirten, absolutalkoholischen *p*-Methylisatinlösung aus; es bildet dicke, gelbrothe, durchsichtige Tafeln oder Prismen, die bei 239—240° schmelzen, wenig löslich in Wasser und kaltem, leichter in heissem Alkohol mit orangegelber Farbe; es gleicht in seinen sonstigen Eigenschaften dem *p*-Toluylimid, zersetzt sich unter Wasseraufnahme mit Salzsäure leicht in *p*-Methylisatin und Anilin, liefert mit Natronlauge ein unbeständiges Salz und beim Erwärmen eine gelbe Lösung von *p*-methylisatinsaurem Natron, aus der Salzsäure *p*-Methylisatin fällt. — Die Analyse des Körpers ergab:

aus 0.2048 g Substanz 0.5700 g Kohlensäure und 0.1014 g Wasser, entsprechend 75.90 pCt. Kohlenstoff und 5.5 pCt. Wasserstoff.

Ber. für $C_{15}H_{12}N_2O$	Gefunden
C 76.27	75.90 pCt.
H 5.08	5.5 „

m-Brom-*p*-toluyl-*p*-methylimesatin oder *p*-Methylisatin-*m*-brom-*p*-toluylimid, $C_8H_4(CH_3)NO \cdot N(C_7H_6Br)$, wurde in entsprechender Weise dargestellt, ist jedoch löslicher in Alkohol und scheidet sich aus der erkalteten Lösung in ziegelrothen, durchsichtigen Nadeln und Prismen aus, die bei 210° schmelzen; von Salzsäure und Natronlauge wird es in seine Componenten resp. in *p*-methylisatinsaures Salz gespalten. — Durch die Analyse wurden aus

0.2528 g Substanz 0.5412 g Kohlensäure und 0.0962 g Wasser, entsprechend 58.39 pCt. Kohlenstoff und 4.22 pCt. Wasserstoff erhalten.

¹⁾ Engelhardt, J. pr. Chem. 65, 260 und 265.

²⁾ Schiff, Ann. Chem. Pharm. 144, 45.

Ber. für $C_{16}H_{13}BrN_9O$	Gefunden
C 58.36	58.39 pCt.
H 3.95	4.22 >

o-Toluyll-*p*-methylimesatin oder *p*-Methylisatin-*o*-toluylimid, $C_9H_4(CH_3)NO \cdot N(C_7H_7)$, isomer mit dem oben beschriebenen *p*-Toluyllimid, das das Ausgangsproduct für diese sämtlichen Derivate bildet, wird ebenfalls erst aus der erkalteten alkoholischen Lösung gewonnen; es krystallisirt in schönen, rothen, durchsichtigen, prismatisch ausgebildeten Krystallen von anscheinend rhombischem Habitus, welche durch Pyramidenflächen zugespitzt sind, schmilzt bei 191° und wird durch Salzsäure und heisse Natronlauge zerlegt.

0.2914 g Substanz lieferten bei der Analyse 0.8188 g Kohlensäure und 0.1547 g Wasser, entsprechend 76.63 pCt. Kohlenstoff und 5.90 pCt. Wasserstoff.

Ber. für $C_{16}H_{14}N_9O$	Gefunden
C 76.80	76.63 pCt.
H 5.60	5.90 >

p-Methylnitrosooxindol.

Das Product wurde, wie früher¹⁾ das Nitrosooxindol, durch Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf das entsprechende Isatin gewonnen. 1 Mol. *p*-Methylisatin wurde mit 1 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und $\frac{1}{2}$ Mol. Soda in weingeistiger Lösung angestellt, die Lösung, aus der ein Theil des gebildeten Productes sich nach vierundzwanzigstündigem Stehen bereits in schönen, gelben Prismen abgeschieden hatte, mit Wasser vollkommen ausgefällt und der gesammelte Niederschlag aus gewöhnlichem Alkohol umkrystallisirt. — Die ausgeführten Analysen ergaben

aus 0.2196 g Substanz 0.4909 g Kohlensäure und 0.0932 g Wasser, entsprechend 60.97 pCt. Kohlenstoff und 4.71 pCt. Wasserstoff, und

aus 0.2158 g Substanz bei 754 mm Barom. und 22° Temperatur ein Volumen von 30.6 ccm, entsprechend 15.93 pCt. Stickstoff.

	Berechnet	Gefunden	
	für $C_9H_8N_2O_2$	I.	II.
C	61.36	60.97	— pCt.
H	4.54	4.71	— >
N	15.91	—	15.93 >

Das *p*-Methylnitrosooxindol, $C_9H_8(NO)NO$, krystallisirt in langen, durchsichtigen, gelben Prismen, die beim Trocknen matt und undurchsichtig werden, sich schwer in Wasser, leichter in Alkohol und in Kali unzersetzt mit gelber Farbe lösen; sein Schmelzpunkt liegt bei $225-226^{\circ}$.

¹⁾ Gabriel, diese Berichte XVI, 518.

p-Methylindophenin.

Die rothe Lösung von *p*-Methylisatin in concentrirter Schwefelsäure färbt sich wie diejenige des Isatins¹⁾ beim Versetzen mit Steinkohlentheerbenzol intensiv blau, und beim Einschütten in Wasser scheidet sich flockiges *p*-Methylindophenin aus. Bei den früheren Versuchen war, entsprechend der Auffassung des Körpers als Condensationsproductes von 1 Mol. Isatin und 2 Mol. Benzol, nur ein kleiner Ueberschuss von Benzol angewendet worden, — doch war nach dem Auskochen mit Wasser, aus dem das nicht angegriffene *p*-Methylisatin sich unverändert wieder ausschied, die Ausbeute an *p*-Methylindophenin so gering, dass von dem theoretischen Verhältnisse abgesehen und die Lösung des *p*-Methylisatins mit einem sehr grossen Ueberschusse Benzols geschüttelt wurde. Das gebildete Product wurde in Wasser gegossen, das Benzol abgehoben, der Niederschlag auf dem Filter gesammelt und mit heissem Wasser ausgekocht; das Wasser färbte sich schwach violett, enthielt aber kein Isatin mehr in nachweisbarer Menge. — Nach der jüngst stattgehabten Veröffentlichung über das Thiophen²⁾ wurden mit gleichem Erfolge 104 g Benzol auf 1 g *p*-Methylisatin angewendet.

Das getrocknete *p*-Methylindophenin wurde analysirt, doch stimmen auch in dem vorliegenden Falle³⁾ die erhaltenen Daten nur sehr annähernd mit den verlangten Zahlen überein; es wurden

	berechnet für C ₁₃ H ₉ NOS	gefunden	
		I,	II.
C	68.72	65.45	65.53 pCt.
H	3.96	4.5	4.43 » ;

Schwefel wurde qualitativ nachgewiesen.

Das *p*-Methylindophenin bildet gleichfalls ein indigblaues Pulver, das beim Reiben Kupferglanz zeigt und beim Erhitzen verkohlt; es löst sich wenig, mit schwach violetter Farbe, in Wasser, mit tiefblauer Farbe in Alkohol und Eisessig, leichter in concentrirter Schwefelsäure und heissem Phenol, aus denen es durch Wasser resp. Alkohol unverändert wieder ausgefällt wird; — die zweite Analyse war mit in Phenol gelöstem Producte ausgeführt. Beim Behandeln mit Zink und Eisessig bildet es eine hellgrüne Küpe, die beim Stehen an der Luft wieder tiefblau wird und nach dem Einengen unverändertes *p*-Methylindophenin hinterlässt.

Ueber einige weitere Substitutions- und die Reductionsproducte werde ich in einer folgenden Mittheilung berichten.

¹⁾ Baeyer, diese Berichte XII, 1310.

²⁾ V. Meyer, diese Berichte XVI, 1465.

³⁾ Vgl. Baeyer, diese Berichte XVI, 1478.