

539. A. Lipp: Ueber methyilirte Indole.

(Eingegangen am 26. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinuer.)

Die am längsten bekannte Verbindung, welche sich vom Indol durch einen Mehrgehalt von CH_2 unterscheidet und welche die Aufmerksamkeit der Chemiker besonders beansprucht, ist das Skatol.

Es wurde zuerst von Brieger¹⁾ aus den menschlichen Exkrementen isolirt und genauer untersucht. Fast gleichzeitig fand Nencki²⁾, dass beim Schmelzen von Eiweiss mit Aetzkali neben Indol Skatol entsteht, und dass die von Engler und Zanecke³⁾ auf gleichem Wege erhaltene und Pseudindol genannte Substanz nichts anderes als ein Gemenge beider Körper ist. Das Auftreten des Skatols wurde dann ferner noch beobachtet beim Faulen von Eiweiss [Secretan⁴⁾] und von Fleisch [E. und H. Salkowski⁵⁾] und Tappeiner⁶⁾ fand es im Darminhalt von Herbivoren.

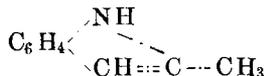
Nach Baeyer⁷⁾ bildet es sich neben Indol bei der Destillation eines Reduktionsproduktes von Indigo mit Zinkstaub.

Ausserdem sind auch synthetische Bildungsweisen desselben aufgefunden worden. Beim Erhitzen eines Gemisches von Anilin und Glycerin mit Chlorzink erhielten Fischer und German⁸⁾ Skatol.

Von besonderem Interesse ist seine Bildung bei der Destillation eines Gemenges von nitro- und amidocuminsäurem Baryum, welche von Fileti⁹⁾ beobachtet wurde. Auf Grund dieser Bildungsweise und wegen seines dem Indol ähnlichen Verhaltens ist wohl der Schluss berechtigt, dass es ein in der Seitenkette substituirtes Indol sei.

Ein zweites Methylindol ist von Baeyer und Jackson¹⁰⁾ dargestellt worden. Sie erhielten es aus dem Orthoamidobenzylmethylketon, welches unter spontaner Wasserabspaltung in die von ihnen mit dem Namen Methylketol belegte Verbindung übergeht.

Nach Bildungsweise und Verhalten kann man dasselbe nur als ein Methylindol von nachstehender Constitution auffassen:



1) Journ. für pr. Chemie [2] 17, 129.

2) Journ. für pr. Chemie [2] 17, 97.

3) Diese Berichte IX, 1411.

4) Nencki, Journ. für pr. Chemie [2] 17, 97.

5) Diese Berichte XII, 651.

6) Diese Berichte XIV, 2382.

7) Diese Berichte XIII, 2339.

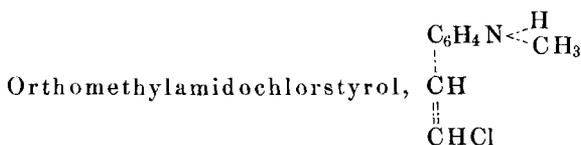
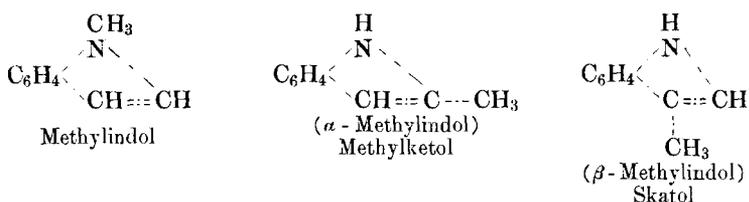
8) Diese Berichte XVI, 710.

9) Diese Berichte XVI, 2927.

10) Diese Berichte XIII, 187 und XIV, 879.

so kann ihm nur die von E. Fischer und O. Hess beigelegte Constitution zukommen. Es ist demnach die Constitution von zwei in der Seitenkette methylirten Indolen, dem Methylketol und dem Methylindol (schlechtweg) sicher festgestellt. Für ein in der Seitenkette substituirtes Methylindol ist bloß mehr ein Isomeriefall denkbar. Da aber das Skatol seinem ganzen Verhalten nach ein Homologes des Indols ist und da es ferner die Methylgruppe in der Seitenkette enthalten muss, wie aus der Bildung beim Erhitzen von nitro- und amidocuminsaurem Baryum hervorgeht, so kann ihm keine andere als die schon von Fileti erwähnte Constitution zukommen. Es muss demnach als Indol aufgefasst werden, worin das Wasserstoffatom des dem Benzolkern benachbarten Kohlenstoffatoms durch Methyl ersetzt ist.

Skatol, Methylketol und Methylindol (schlechtweg) sind methylirte Indole; während aber das Methylindol eine tertiäre Stickstoffverbindung ist, sind die beiden ersteren noch sekundäre und man kann das Methylketol als α , das Skatol als β -Methylindol auffassen, wie es nachstehende Formeln ausdrücken:



Zu seiner Darstellung löste ich Amidochlorstyrol in Alkohol und erhitzte mit der berechneten Menge Jodmethyl am aufsteigenden Kühler. Als nach 2stündigem Erhitzen der Geruch nach Jodmethyl verschwunden war, verdampfte ich den Alkohol und nahm den Rückstand in salzsäurehaltigem Wasser auf, wodurch eine geringe Menge Harz zurückblieb. Das Filtrat davon übersättigte ich mit Kalilauge und schüttelte das ausgeschiedene Methylamidochlorstyrol mit Aether aus.

Nach dem Vertreiben des letzteren destillirte ich mit Wasserdampf und erhielt dann nach abermaligem Ausschütteln des Destillats mit Aether und Abdestilliren desselben ein hellgelb gefärbtes Oel, welches, über Schwefelsäure getrocknet, bei der Stickstoffbestimmung folgende Zahlen gab:

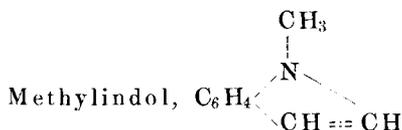
0.1860 g Substanz gaben 15 ccm Stickstoff bei 23° und 720 mm Druck.

Ber. für $C_9H_{10}NCl$
N 8.35

Gefunden
8.64 pCt.

Das Orthomethylamidochlorstyrol ist schwerer wie Wasser und darin selbst beim Kochen kaum löslich, während es in Alkohol und Aether sehr leicht löslich ist. Es hat einen eigenthümlichen, an Guajacol erinnernden Geruch. Während das Amidochlorstyrol bei $55-56^\circ$ schmilzt, bleibt die methylirte Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Es lässt sich nicht destilliren, hingegen ist es mit den Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig. Wird es für sich erhitzt, so tritt vollständige Zersetzung ein. Seine Dämpfe färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn gelb.

In Salzsäure löst es sich leicht auf, die Lösung hinterlässt beim Verdunsten das salzsaure Salz als kleine Nadelchen, die rosettenförmig verwachsen sind.



Beim Erhitzen von Orthomethylamidochlorstyrol mit etwas mehr als der berechneten Menge von Natriumäthylat auf $130-140^\circ$ scheidet sich reichlich Chlornatrium aus. Nach 3—4stündigem Erhitzen ist die Reaktion vollendet. Wird dann der schwach gelbgefärbte Röhreninhalt mit Wasser versetzt, so scheidet sich ein gelblich gefärbtes Oel aus, das ich mit Aether ausschüttelte. Um etwa unverändertes Methylamidochlorstyrol und nebenbei entstandenes Methylamidophenylacetylen zu trennen, behandelte ich die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure, destillirte den Aether ab und trieb den Rückstand mit Wasserdampf über. Der grösste Theil ging als schwach gefärbtes Oel ins Destillat, während eine geringe Menge eines harzigen Rückstands blieb. Dieses Destillat schüttelte ich mit Aether aus, trocknete die ätherische Lösung mit Kaliumcarbonat, verdunstete den Aether und destillirte das zurückgebliebene Oel, welches fast vollständig bei $240-241^\circ$ (Quecksilber ganz im Dampf) unter 720 mm Druck überging.

Bei der Analyse des Methylindols erhielt ich folgende Resultate:

- I. 0.2073 g Substanz gaben 0.1325 g Wasser u. 0.6256 g Kohlensäure.
 II. 0.2012 » » » 20 ccm Stickstoff bei 21° u. 718 mm Druck.
 III. 0.2145 » » » 21 » » » 19° » 721 » »

	Berechnet für	Gefunden		
	C_9H_9N	I.	II.	III.
C	82.44	82.30	—	—
H	6.87	7.09	—	—
N	10.69	—	10.71	10.71

pCt. »

Das Methylindol bildet ein schwach gelblich gefärbtes Oel von 1.0707 specifischem Gewichte bei 0°. Sein Geruch erinnert kaum an jenen des Indols. In Wasser ist es äusserst wenig löslich, leicht hingegen in Alkohol und Aether. Die klare wässrige Lösung giebt mit rauchender Salpetersäure zunächst eine schön rothgefärbte Flüssigkeit, aus der sich nach kurzer Zeit rothe Flocken abscheiden. Ein mit Salzsäure befeuchteter Fichtenspahn wird von den Dämpfen des Methylindols oder von seiner alkoholischen Lösung violettroth gefärbt. In verdünnter Salzsäure ist es nicht löslich, während es von rauchender theils gelöst, theils verharzt wird. Wird die Lösung in concentrirter Salzsäure mit Wasser verdünnt, so entsteht zunächst eine weisse Trübung, die sich nach einiger Zeit in weisse Flocken verwandelt.

Pikrat des Methylindols, $C_6H_2(NO_2)_3OH \cdot C_9H_9N$.

Wird zu einer ätherischen Lösung von Methylindol eine solche von Pikrinsäure gesetzt, so bilden sich beim Verdunsten des Aethers dunkelroth gefärbte, meist büschelförmig verwachsene Prismen des Pikrats, welche bei 149—150° schmelzen und deren Stickstoffbestimmung folgende Zahlen lieferte:

0.2366 g Substanz gaben 34 ccm Stickstoff bei 19° und 720 mm Druck.

Ber. für $C_6H_2(NO_2)_3OH \cdot C_9H_9N$	Gefunden
N 15.55	15.70 pCt.

Es ist also das aus Methylamidochlorstyrol erhaltene Methylindol vollkommen identisch mit dem von E. Fischer und O. Hess dargestellten.

München, Laboratorium der technischen Hochschule.

540. A. Pinner: Ueber das Einwirkungsprodukt von Essigsäureanhydrid auf Benzamidin.

(Vorgetr. vom Verf. in der Sitzung vom 13. Octbr.)

Im vorletzten Hefte der Berichte¹⁾ habe ich im Anschluss an die Besprechung der eigenthümlichen Reaction zwischen Benzoylchlorid und Benzamidin Gelegenheit genommen, darauf aufmerksamer zu machen, dass die bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Benzamidin entstehende Verbindung, welcher von Hrn. Klein und mir seiner Zeit²⁾ die Zusammensetzung $C_{14}H_{13}N_3$ zugeschrieben worden

¹⁾ Diese Berichte XVII, 2006.

²⁾ Diese Berichte XI, 8; XVI, 1659.