

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.

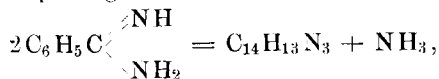
(Vorgetr. vom Verf. in der Sitzung vom 13. Octbr.)

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

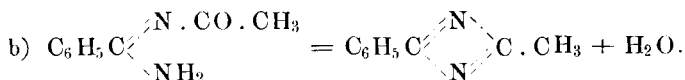
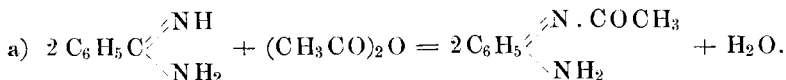
¹⁾ Diese Berichte XVII, 2006.

²⁾ Diese Berichte XI, 8; XVI, 1659.

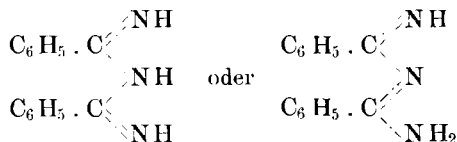
war, ebenso gut die Zusammensetzung $C_9H_8N_2$ besitzen könnte, und dass die Analyse allein darüber keinen Aufschluss zu geben vermag. In ersterem Falle würde die Verbindung aus 2 Molekülen Benzamidin lediglich unter Abspaltung von Ammoniak entstanden sein:



im zweiten Falle würde sie durch Wasserabspaltung einer intermediär erzeugten Acetylverbindung sich gebildet haben:



Die Entscheidung darüber, welche der beiden Formeln der in vorzüglichster Ausbeute zu erhaltenden Verbindung tatsächlich zukommt, konnten nur weitere Derivate derselben liefern. Es ist mir nun gelungen, mit aller Sicherheit nachzuweisen, dass die erstere Formel $C_{14}H_{13}N_3$ die richtige und dass die Verbindung als Dibenzimidin, $C_6H_5C \begin{array}{l} \nearrow N \\ \searrow N \end{array} N_3H_3$, aufzufassen ist, wobei unentschieden bleiben muss, ob sie die Constitution



besitzt. In gleicher Weise habe ich nachweisen können, dass die Substanz nicht etwa ein Anthracenderivat ist, sondern noch die beiden Benzenyle (C_6H_5C) als solche enthält.

Zunächst habe ich die Verbindung zu oxydiren versucht in der Erwartung, dass, im Falle sie $C_6H_5C \begin{array}{l} \nearrow N \\ \searrow N \end{array} CCH_3$ wäre, eine Carbonsäure $C_6H_5C \cdot N_2 \cdot C \cdot CO_2H$ resultiren müsste. Allein weder Kaliumpermanganat in saurer oder in alkalischer Lösung, noch Chromsäure oder Kaliumbichromat und Schwefelsäure zeigten irgend welche Wirkung auf die Substanz. Darauf habe ich Bromderivate aus ihr darzustellen versucht. Scheinbar gelingt eine derartige Darstellung sehr leicht. Löst man nämlich die Substanz in Chloroform, worin sie äusserst leicht löslich ist, und fügt Brom hinzu, so scheiden sich in kürzester Zeit prächtige, tief gelb gefärbte glänzende Nadeln aus, ohne dass Bromwasserstoffsäure sich entwickelt. Es entsteht demnach

ein Bromadditionsproduct, welches, sehr schwer in Chloroform löslich, abfiltrirt, mit Chloroform gewaschen und getrocknet wurde. Ein Versuch, die Nadeln aus Alkohol umzukrystallisiren, zeigte, dass das Bromproduct sehr leicht zersetzlich ist, denn der Alkohol nahm starken Aldehydgeruch an, die Substanz wurde weiss und verwandelte sich vollständig wieder in die ursprüngliche (bei 110° schmelzende) bromfreie Verbindung. Das nicht umkrystallisirte, an der Luft getrocknete Bromproduct hauchte ebenso fortdauernd Brom aus, wenn auch die Zersetzung sehr langsam vorschreitet. Daher zeigten Brombestimmungen von verschiedenen Präparaten, die ungleich lange an der Luft gelegen hatten, wechselnden, mit der Dauer des Offenliegens abnehmenden Bromgehalt. So wurden gefunden in einem kaum noch nach Brom riechenden Präparat 49.97 pCt. Brom, in demselben Präparat nach mehreren Tagen 48.37 pCt. Brom. Diese Zahlen geben aber auch, abgesehen davon, dass sie naturgemäss nicht genau sein können, nicht den geringsten Aufschluss über die Zusammensetzung der Muttersubstanz, denn aus ihnen lässt sich weder die Formel $C_{14}H_{13}N_3$ noch $C_9H_8N_2$ feststellen, weil die Substanz sowohl $C_{14}H_{13}N_3Br_3$ (Br = 51.83 pCt.) als $C_9H_8N_2Br_2$ (Br = 52.63 pCt.) sein könnte.

Ich habe darauf die Substanz $C_{14}H_{13}N_3$ zu nitriren versucht. In kalter rauchender Salpetersäure löst sie sich unter Erwärmen mit grösster Leichtigkeit auf, und lässt man die Lösung über Nacht stehen und giesst sie dann in Wasser, so erhält man einen sehr reichlichen gelben, harzigen Niederschlag, der zum Theil in Alkohol löslich ist und daraus krystallisirt werden kann, jedoch alsdann keine entscheidenden analytischen Resultate liefert. Aus Benzol, worin er sich leichter löst, scheidet er sich harzartig ab. Schliesslich gelang es mir durch längeres Stehenlassen der salpetersauren Lösung unter einer Glocke neben Natriumhydrat kleine körnige, farblose Krystalle zu erhalten, die durch Glaswolle abfiltrirt, mit etwas concentrirter Salpetersäure gewaschen und auf Thonplatten getrocknet, in der Analyse Zahlen gaben, welche nur auf die vierfach nitrirte Verbindung einer Muttersubstanz von der Zusammensetzung $C_{14}H_{13}N_3$ schliessen liessen, in keiner Weise aber von einer ursprünglichen Substanz $C_9H_8N_2$ herzuleiten waren. (Gefunden wurden: 41.54 pCt. C, 2.33 pCt. H, 23.17 pCt. N, für $C_{14}H_9(NO_2)_4N_3$ berechnen sich 41.69 pCt. C, 2.23 pCt. H und 24.32 pCt. N.) Damit war der erste Beweis für die Richtigkeit der Annahme, das Einwirkungsproduct des Essigsäureanhydrids auf Benzamidin sei $C_{14}H_{13}N_3$, erbracht.

Einen viel sichereren Beweis für diese Annahme erhielt ich jedoch durch das Product, welches bei der Einwirkung schwach rauchender Schwefelsäure auf das Imidin entsteht. Trägt man Dibenzimidin in etwa die zehnfache Menge schwach rauchender Schwefelsäure ein, so löst es sich sehr langsam unter schwacher Erwärmung darin auf.

Fügt man nach 24stündigem Stehenlassen der Lösung die etwa vierfache Menge Wasser hinzu, so entsteht ein starker leimartiger, aber bei näherer Beobachtung aus kleinen farblosen Nadeln bestehender Niederschlag, der in reinem Wasser sehr leicht löslich ist. Dieser Niederschlag löst sich, wenn man ihn in der Mutterlauge auf etwa 100° erwärmt, scheidet sich aber beim Erkalten als schwerer körniger, etwas gelb gefärbter Niederschlag wieder ab. Dieselbe Beschaffenheit und Farbe nimmt er an, wenn man ihn in der Mutterlauge längere Zeit stehen lässt, ebenso wenn man ihn filtrirt und bei gewöhnlicher Temperatur trocknet. Es scheint diese Umwandlung des Niederschlags auf einer Aenderung des Krystallwassergehalts zu beruhen, denn auch die körnige Substanz ist nichts anderes als die Sulfonsäure des Dibenzimidins, welche in reinem Wasser sehr leicht löslich ist, in 25 procentiger Schwefelsäure sehr schwer sich löst und daher mit Leichtigkeit durch wiederholtes Lösen in Wasser und Fällern mit Schwefelsäure gereinigt werden kann. Sie besitzt die Zusammensetzung $C_{14}H_{12}N_3 \cdot SO_3H + \frac{1}{2}H_2O$, verliert ihr Krystallwasser erst bei 140°, wobei sie jedoch sich zu bräunen beginnt und ist eine starke Säure. (Gefunden $H_2O = 3.02$ pCt., berechnet = 2.89 pCt.)

Die lufttrockene Substanz gab:

C = 53.65 pCt., H = 4.25 pCt., S = 10.40 pCt., N = 13.28 pCt.

Für die Säure $C_{14}H_{13}N_3 \cdot SO_3H + \frac{1}{2}H_2O$ berechnen sich:

C = 53.84 pCt., H = 4.16 pCt., S = 10.25 pCt., N = 13.46 pCt.

Neutralisirt man die ursprüngliche mit der etwa 5—6fachen Menge Wasser verdünnte Lösung des Dibenzimidins in Schwefelsäure mit Natronlauge, so entsteht, je mehr die Flüssigkeit der Neutralität sich nähert, ein immer reichlicher werdender weisser Niederschlag des Natronsalses der Sulfonsäure. Man macht die Lösung schwach alkalisch, lässt erkalten, saugt den Niederschlag ab und krystallisirt ihn, nachdem man ihn nur wenig ausgewaschen, aus heissem Wasser um. Dieses Natronsals ist in kaltem Wasser ziemlich, in heissem Wasser leicht, dagegen in Salzlösungen sehr wenig löslich. Das lufttrockene Salz verliert bei 100° 14.75 pCt. H_2O , für das Salz $C_{14}H_{12}N_3 \cdot SO_3Na + 3H_2O$ berechnen sich 14.25 pCt. H_2O . Für bei 100° getrocknetes Salz wurden gefunden:

C = 52.02, H = 4.61, N = 12.04, S = 10.21, Na = 6.90 pCt.,
12.10 6.34 »

während sich für $C_{14}H_{12}N_3 \cdot SO_3Na$ berechnen:

C = 51.69, H = 3.69, N = 12.9, S = 9.85, Na = 7.08 pCt.

Die Lösung des Natriumsalses giebt mit den Salzen der alkalischen Erden und fast aller Schwermetalle Niederschläge (Quecksilberchlorid giebt keinen Niederschlag, Kupfersulfat schlägt nur etwas Natronsals nieder.) Von diesen Niederschlägen wurden nur das Baryumsals und

das Silbersalz in etwas grösserer Menge dargestellt und analysirt. Beide enthalten Krystallwasser, lassen sich aber, wie es scheint, nicht völlig wasserfrei machen. Das Baryumsalz, welches glänzende, auch in heissem Wasser sehr schwer lösliche Blättchen bildet, verlor bei 100° 11.45 pCt., bei 180° 13.19 pCt. Wasser und lieferte bei 100° getrocknet 16.70 pCt. Ba, bei 180° getrocknet 16.93 pCt. Ba. Aus diesen Zahlen berechnet sich ein Salz $(C_{14}H_{12}N_3 \cdot SO_3)_2 Ba + 10H_2O$, welches bei 100° $6H_2O$ verliert (berechnet 11.74 pCt.), dann bei 180° noch ein H_2O (berechnet 13.68 pCt.), während bei 100° ein Salz $(C_{14}H_{12}N_3 \cdot SO_3)_2 Ba + 4H_2O$ (berechnet Ba = 16.84 pCt.), bei 180° ein Salz mit $3H_2O$ (berechnet Ba = 17.23 pCt.) zurückbleibt.

Beiläufig sei noch erwähnt, dass die Dibenzimidinsulfonsäuren beim Schmelzen mit Kaliumhydrat Paroxybenzoësäure (durch ihren Schmelzpunkt identificirt) liefert, so dass also damit erwiesen ist, dass die Sulfongruppe in einem der beiden Benzolkerne und in Parastellung

sich befindet: $C_6H_4 \cdot SO_3H \cdot \overset{1}{C} \left\{ \begin{array}{l} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{array} \right. \cdot N_3H_3$.

Dass das Dibenzimidin nicht etwa ein Anthracenderivat ist, wurde durch Erhitzen desselben mit bei gewöhnlicher Temperatur gesättigter Salzsäure auf 100° erwiesen. In concentrirtester Salzsäure löst sich das Dibenzimidin leicht auf, aber bald scheiden sich stark glänzende Blättchen aus, die schon auf Zusatz von wenig Wasser sich in die Nadeln des Dibenzimidins zurückverwandeln (Schmp. 110°) und daher wohl nichts anderes als das sehr leicht zerlegbare salzsaure Salz des Imidins sind. Erhitzt man aber das Imidin mit etwa der 20fachen Menge Salzsäure im geschlossenen Rohr auf 100°, so erhält man Salmiak und Benzoësäure, die durch ihre verschiedenen Reactionen und durch ihren Schmelzpunkt identificirt wurde.

Beiläufig möchte ich noch bemerken, dass ich auch einen, wenn auch erfolglosen Versuch gemacht habe, die bis jetzt unbekannte Molekulargrösse des Kyanphenins, $(C_7H_5N)_n$, durch Darstellung einer Sulfonsäure zu ermitteln. Das Kyanphenin wird bei gewöhnlicher Temperatur von rauchender Schwefelsäure, worin es sich langsam löst, nur wenig angegriffen und fällt beim Verdünnen der Lösung mit Wasser wieder nieder. Erwärmt man aber diese schwefelsaure Lösung auf dem Wasserbade 6—8 Stunden lang, so wird beim Verdünnen mit Wasser nichts mehr gefällt. Durch Neutralisiren der verdünnten Lösung mit Baryumcarbonat und wiederholtes Auskochen der Masse mit grossen Mengen Wassers erhält man nach dem Verdampfen der wäs-

serigen Lösungen ein auch in heissem Wasser sehr schwer lösliches, in dünnen Krusten sich ausscheidendes Baryumsalz der Kyanpheninsulfonsäure, in welcher jedoch auf je 7 Kohlenstoffatome eine Sulfongruppe vorhanden ist. Ich habe daher die weitere Untersuchung dieser Sulfonsäure aufgegeben.

Berlin, Laborat. der Thierarzneischule.

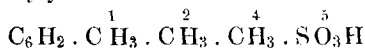
541. Oscar Jacobsen: Ueber die Constitution der Benzol-tetracarbonsäuren.

[Mittheilung aus dem chem. Universitäts-Laboratorium zu Rostock.]

(Eingegangen am 30. October.)

Um zu entscheiden, welche Stellung die Carboxylgruppen in jeder der drei Benzoltetracarbonsäuren einnehmen, habe ich diejenigen dieser Säuren, welche dem Durol und dem Isodurol entsprechen, durch Oxydation dieser beiden Kohlenwasserstoffe dargestellt.

Die Constitution des Isodurols (1, 2, 3, 5) ist bekannt durch die Bildung desselben aus Brommesitylen, Methyljodid und Natrium. Diejenige des Durols (1, 2, 4, 5) ergab sich daraus, dass die durch Oxydation desselben entstehende, einbasische Säure, die Durylsäure, auch aus der Pseudocumolsulfonsäure durch Schmelzen mit ameisensaurem Natrium erhalten¹⁾ und für die Pseudocumolsulfonsäure durch Ueberführung in Oxyparaxylylsäure die Constitution



ermittelt wurde²⁾.

Durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure stellte ich aus dem Durol zunächst ein Gemenge von Durylsäure und Cumidinsäure, aus dem Isodurol ein Gemenge der drei Isodurylsäuren dar.

Diese von Nitroprodukten befreiten Säuregemenge wurden mit kohlensaurem Kalium in Lösung gebracht und anfangs in gelinder Wärme, schliesslich bei 100° so lange mit übermangansaurem Kalium behandelt, bis dieses nur noch sehr langsam entfärbt wurde und ein Versuch zeigte, dass nur noch leicht lösliche Säuren vorhanden waren. Das mit Essigsäure schwach übersättigte Filtrat wurde dann durch essigsäures Blei gefällt und der möglichst gut ausgewaschene Niederschlag durch Schwefelwasserstoff zersetzt.

¹⁾ A. Reuter, diese Berichte XI, 31.

²⁾ O. Jacobsen, diese Berichte XII, 434.