

11.8 pCt. Stickstoff; berechnet 11.3 pCt. Stickstoff), welches bei 99.5° schmolz. —

Die Versuche werden fortgesetzt und sollen dabei noch etwas weiter ausgedehnt werden.

Basel, Universitätslaboratorium.

624. Emil Fischer: Ueber einige Reactionen der Indole.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 25. November)

Die Aehnlichkeit des Indols mit dem Pyrrol ist so gross, dass man erwarten darf, die bei dem einen beobachteten Reactionen meist bei dem andern wiederzufinden. Die folgenden Versuche bestätigen dies für die jetzt leicht zugänglichen drei Methylindole¹⁾ welche ich vergleichsweise auf ihr Verhalten gegen Aldehyde, Säureanhydride und Diazokörper geprüft habe.

Das Methylketol wird von diesen Agentien am leichtesten angegriffen und liefert die schönsten Derivate; am nächsten steht ihm das Pr¹-Methylindol, während das Skatol nicht allein schwieriger reagirt, sondern auch zum Theil anders constituirte Producte giebt.

Einwirkung der Aldehyde.

Erhitzt man 1 Theil Bittermandelöl mit 2 Theilen Methylketo auf dem Wasserbade, so trübt sich das Gemisch und erstarrt bald zu einer schwach röthlich gefärbten Krystallmasse. Beim Auskochen mit Alkohol wird dieselbe weiss. Die Verbindung, welche aus Aceton sehr schön krystallisirt, hat die Zusammensetzung $C_6H_5 \cdot CH : (C_9H_8N)_2$ und entsteht in nahezu quantitativer Ausbeute aus 1 Molekül Benzaldehyd und 2 Molekülen Methylketol durch Austritt von Wasser.

Aehnlich verläuft die Wirkung des Paraldehyds; erwärmt man denselben mit Methylketol unter Zusatz von sehr wenig Chlorzink auf dem Wasserbade, so erstarrt das Gemisch ebenfalls sehr bald. Das Product krystallisirt leicht aus heissem Alkohol oder Aceton, wurde aber noch nicht analysirt.

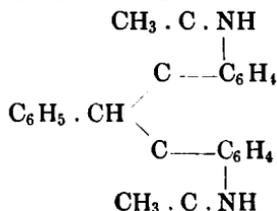
Die Vereinigung des Bittermandelöls mit dem Pr¹-Methylindol vollzieht sich bei 100° äusserst langsam; setzt man aber eine kleine

¹⁾ Vergl. E. Fischer, Annal. Chem. Pharm. 236, 116.

Menge Chlorzink zu, so ist in $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden die Flüssigkeit zu einer rothen krystallinischen Masse erstarrt. Das Product, welches aus Aceton prächtig krystallisirt und bei 197° schmilzt, ist isomer mit der Verbindung des Methylketols.

Skatol und Bittermandelöl verbinden sich erst beim längeren Erwärmen auf dem Wasserbade bei Zusatz von Chlorzink. Das Rohproduct ist ein zähes Harz. Wird dasselbe in wenig heissem Alkohol gelöst, so scheiden sich in der Kälte farblose schöne Krystalle ab, welche sich aber von den vorher beschriebenen Producten durch die viel grössere Löslichkeit und den niedrigen Schmelzpunkt unterscheiden. Ihre Zusammensetzung ist noch nicht festgestellt.

Die Aehnlichkeit von Methylketol und dem Pr¹-Methylindol einerseits und das etwas abweichende Verhalten des Skatols andererseits machen es wahrscheinlich, dass bei der Vereinigung der beiden ersten Indole mit dem Benzaldehyd der Wasserstoff Pr³ substituiert wird. Wenn diese Vermuthung richtig ist, so würde das Benzylidenmethylketol folgende Constitution haben:



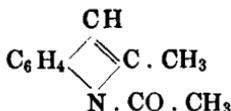
Einwirkung der Säureanhydride.

Gleiche Theile Phtalsäureanhydrid und Methylketol schmelzen auf dem Wasserbade zu einer klaren Flüssigkeit, welche auf Zusatz von wenig Chlorzink nach $\frac{1}{2}$ — $\frac{3}{4}$ Stunden zu einer rothen Krystallmasse erstarrt. Das Product wurde mit Wasser ausgekocht und aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

Die Verbindung entsteht durch Vereinigung von Phtalsäureanhydrid und Methylketol und hat die Zusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_9\text{N} \cdot \text{C}_8\text{H}_4\text{O}_3$. Sie verwandelt sich etwas über 200° erhitzt unter Entwicklung von Kohlensäure in eine tiefrothe Flüssigkeit. In Alkalien löst sie sich leicht und wird durch Säuren wieder gefällt.

Es liegt nahe, die Verbindung als eine Säure von der Formel $\text{C}_9\text{H}_8\text{N} \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO}_2\text{H}$ zu betrachten. Es bleibt aber vorläufig zweifelhaft, ob das Carbonyl am Stickstoff oder an einem Kohlenstoff des Methylketols haftet; denn das tertiäre Pr¹-Methylindol liefert mit Phtalsäureanhydrid bei Gegenwart von Chlorzink auf dem Wasserbade erhitzt ein krystallisirtes Product, welches in Alkalien unlöslich und also offenbar anders constituiert ist.

Ueber die Wirkung des Essigsäureanhydrids auf Methylketol bei Gegenwart von Natriumacetat liegen bereits Versuche von Jackson¹⁾ vor; derselbe erhielt ein Acetylderivat, welchem er entsprechend der damaligen Kenntniss der Indole folgende Constitution zuschreibt:



Diese Formel erscheint aber zweifelhaft, seit man weiss²⁾, dass das Pyrrol bei der gleichen Behandlung zwei Acetylderivate liefert, von welchen eines das Acetyl an Kohlenstoff gebunden enthält.

In der That verhält sich das Acetylmethylketol gegen Hydrazin nicht wie ein Säureamid, sondern wie ein gewöhnliches Keton.

Erwärmt man eine wässrig-alkoholische Lösung der Verbindung mit salzsaurem Phenylhydrazin und Natriumacetat auf dem Wasserbade, so scheidet sich bald ein Oel ab, aus welchem leicht ein schön krystallisirender Körper von der Formel $\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{N}_3$ gewonnen wird. Derselbe entsteht aus gleichen Molekeln Acetverbindung und Hydrazin unter Abspaltung von Wasser.

Da die Säureamide z. B. das Acetanilid unter den gleichen Bedingungen sich nicht mit dem Phenylhydrazin verbinden, so spricht jene Reaction sehr für die Annahme, dass beim Methylketol das Acetyl an den Kohlenstoff und zwar wahrscheinlich an der Stelle Pr 3 tritt.

Zu demselben Resultate führt die Untersuchung des Pr 1^a-Methylindols. Dasselbe verwandelt sich ebenfalls in eine Acetverbindung, wenn es mit Essigsäureanhydrid und wenig Chlorzink einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt wird. Die letztere ist dem Acetylmethylketol sehr ähnlich und da sie aus einer tertiären Base entsteht, so kann man nur annehmen, dass das Acetyl an Kohlenstoff gebunden ist.

Aus Analogiegründen darf man wohl dasselbe für das Acetylindol von Baeyer³⁾ folgern.

Einwirkung von Diazokörpern.

Methylketol und Diazobenzolchlorid vereinigen sich bei Gegenwart von essigsauren Salzen in wässrig-alkoholischer Lösung leicht und bilden eine Azoverbindung, welche dem Pyrrolazobenzol⁴⁾ sehr ähnlich ist.

¹⁾ Diese Berichte XIV, 880.

²⁾ Ciamician und Dennstedt, diese Berichte XVII, 2944.

³⁾ Diese Berichte XII, 1314.

⁴⁾ O. Fischer und E. Hepp, diese Berichte XIX, 2251.

Dieselbe hat nach der Analyse des Herrn Ph. Wagner die Formel $C_6H_5N=N \cdot C_9H_8N$ und krystallisirt in gelben Nadeln, welche bei $115-116^\circ$ schmelzen. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure liefert sie neben Anilin das ebenfalls leicht krystallisirende und durch sein schwer lösliches Hydrochlorat ausgezeichnete Amido-methylketol.

Bei diesen Versuchen bin ich von Herrn Dr. Rahnenführer unterstützt worden, wofür ich demselben besten Dank sage.

625. Otto Fischer und Eduard Hepp: Zur Kenntniss der Nitrosamine.

(Eingegangen am 25. November.)

Gewisse Nitrosamine erleiden, wie der Eine von uns gefunden hat, unter dem Einfluss von alkoholischer Salzsäure eine interessante molekulare Umwandlung, zu deren näherer Erforschung wir uns vereinigt haben. So giebt Methylphenylnitrosamin mit alkoholischer Salzsäure *p*-Nitrosomethylanilin, ein Körper, welcher dem von Baeyer und Caro¹⁾ entdeckten *p*-Nitrosodimethylanilin vollkommen entspricht.

1. *p*-Nitrosometylanilin. Zur Darstellung dieser Substanz verfährt man zweckmässig in folgender Weise:

Das Methylphenylnitrosamin wird in 2 Gewichtstheilen Aether gelöst, darauf mit 4 Gewichtstheilen von, mit Salzsäuregas in der Kälte gesättigtem, absolutem Alkohol vermengt. Die Lösung färbt sich fast momentan dunkelorange. Nach einigem Stehen tritt eine lebhafte Reaction unter Erwärmung ein und es scheiden sich kleine gelbe Nadeln ab, die sich rasch vermehren, sodass nach einigen Stunden die Masse zu einem Brei von Krystallen erstarrt ist. Diese Krystalle sind beinahe chemisch reines salzsaures *p*-Nitrosomethylanilin. Man saugt ab, wäscht mit Aetheralkohol aus und erhält nach dem Trocknen eine, dem angewendeten Nitrosamin ungefähr gleiche Gewichtsmenge an salzsaurem Nitrosokörper. Das so gewonnene Salz hält sich nur in absolut reinem Zustande unverändert, geringe Beimengungen, namentlich von Salzsäure, bewirken, dass sich der Körper dunkel färbt. Auch die wässrige Lösung hält sich nicht gut, indem nach einigen Tagen schwarze Zersetzungsproducte abgeschieden werden. Man verwandelt daher zweckmässig das Salz in die freie

¹⁾ Diese Berichte VII, 963.