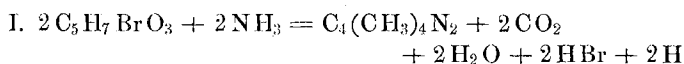


23. Ludwig Wolff: Ueber Dimethylindol.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

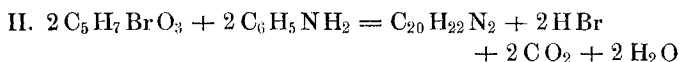
(Eingegangen am 13. Januar.)

Vor etwa einem Jahre habe ich mitgetheilt¹⁾, dass bei der Einwirkung von Ammoniak auf β -Bromlävulinsäure hauptsächlich eine Base von der Formel $C_4(CH_3)_4N_2$, Tetramethylpyrazin, entsteht, deren Bildungsweise sich durch die Gleichung:



ausdrücken lässt, und ich konnte mit Hilfe älterer Beobachtungen die Allgemeinheit dieser Reaction für Verbindungen mit den Gruppen $-CHBr(Cl)(OH)$

sehr wahrscheinlich machen. Zu gleicher Zeit erwähnte ich, dass auch Anilin mit β -Bromlävulinsäure leicht in Reaction tritt unter Bildung eines gut krystallisirten Körpers, welcher entsprechend der Gleichung:



entstehen sollte und den Namen Tetramethyldiphenyldihydropyrazin erhielt.

War nun von vornherein eine gleichartige Einwirkungsweise beider Basen zu erwarten, so wurde ich zu der in Gleichung II gegebenen Auffassung geradezu gedrängt durch die Versuche von Möhlau²⁾, welcher nach der völlig analogen Reaction aus Bromacetophenon und Anilin das Diphenyldiisindol erhielt, das als tertiäre Base aufgefasst wurde und dessen Zusammensetzung nach einer Dampfdichtebestimmung durch die Formel $(C_{14}H_{11}N)_2$ ausgedrückt werden musste.

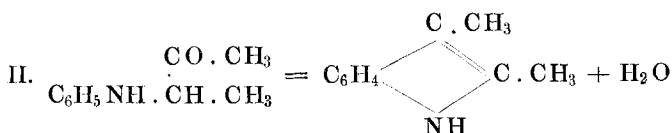
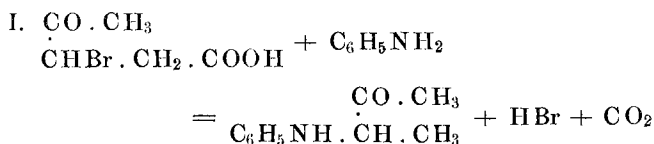
Ich habe nun neuerdings das Verhalten von salpetriger Säure und von Jodmethyl gegen das erwähnte Condensationsproduct aus Bromlävulinsäure und Anilin untersucht und mich überzeugt, dass dasselbe entgegen der früheren Auffassung eine secundäre Base von der einfachen Formel $C_{10}H_{11}N$ ist; im Folgenden werde ich die Identität dieser Verbindung mit dem von E. Fischer³⁾ bereits dargestellten Pr-2, 3-Dimethylindol nachweisen.

¹⁾ Diese Berichte XX, 427.

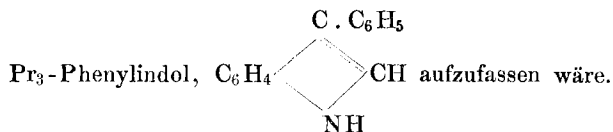
²⁾ Diese Berichte XV, 2480.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 236, 128.

Die Umsetzung verläuft offenbar in 2 Phasen:



und ich zweifle nicht daran, dass auch das Diphenyldiisindol in gleicher Weise entsteht und trotz der vorliegenden Dampfdichtebestimmung die einfache Formel $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}$ besitzt, wonach dasselbe als



Wie Anilin wirkt auch *p*-Toluidin auf Bromlävulinsäure ein unter Bildung eines mit Wasserdämpfen flüchtigen, in verdünnter Salzsäure unlöslichen Productes, das aus Alkohol in weissen Blättchen krystallisirt, und weitere Orientierungsversuche deuten darauf hin, dass alle diejenigen, oben erwähnten halogenhaltigen Verbindungen, welche sich mit Ammoniak zu Pyrazinen condensiren, mit Anilin und dessen Homologen Indole liefern.

Zur Stütze des Mitgetheilten erlaube ich mir, die entscheidenden Versuche über das Dimethylindol hier kurz zusammenzustellen mit der Bemerkung, dass meine Beobachtungen grösstentheils unabhängig von E. Fischer's Resultaten gemacht wurden und mit diesen letzteren in allen Punkten übereinstimmen.

Die Base krystallisirt aus verdünntem Alkohol oder Ligroïn in glänzenden, weissen Blättern vom Schmp. 107—108°, die sich in concentrirter Salzsäure oder Schwefelsäure lösen, aber aus diesen Lösungen durch Wasser unverändert ausgefällt werden. Sie ist mit Wasserdämpfen ziemlich leicht flüchtig und besitzt einen intensiven, lang anhaftenden Geruch. Der Siedepunkt liegt bei 281° (corr. 285°).

Eine Analyse gab folgende Zahlen:

0.1969 g über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0.5958 g Kohlen- säure und 0.1350 g Wasser.

0.2000 g gaben bei 15° und 735 mm Druck 16.8 cem feuchten Stickstoff.

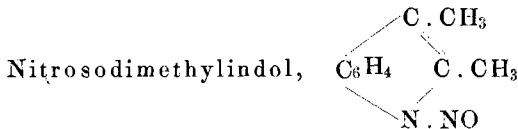
Ber. für $C_{10}H_{11}N$	Gefunden
C 82.75	82.63 pCt.
H 7.58	7.61 »
N 9.65	9.53 »

Pikrat. Beim Vermischen der alkoholischen Lösungen von Dimethylindol und Pikrinsäure tritt sofort eine tiefrothe Färbung auf, und zu gleicher Zeit scheiden sich braunrothe Nadeln aus, die aus warmem 90procentigen Alkohol umkrystallisirt wurden. Das Salz bildet glänzende, braune Nadeln, die bei 157° schmelzen, sich in heissem Benzol oder Alkohol mit rother Farbe lösen, von kaltem Wasser kaum aufgenommen werden. Es ist nach der Formel $C_{10}H_{11}N$.

$C_6H_2 \left\langle \begin{matrix} (NO_2)_3 \\ (OH) \end{matrix} \right\rangle$ zusammengesetzt.

01.867 g gaben 0.3513 g Kohlensäure und 0.0671 g Wasser.

Berechnet	Gefunden
für $C_{10}H_{11}N \cdot C_6H_2 \left\langle \begin{matrix} (NO_2)_3 \\ (OH) \end{matrix} \right\rangle$	
C 51.33	51.31 pCt.
H 3.74	3.96 »



Versetzt man eine Lösung von Dimethylindol in Eisessig mit der berechneten Menge salpetrigsäurem Natrium, so fällt die Nitroverbindung alsbald in Form gelber Nadeln aus, deren Menge sich durch Zusatz von Wasser vermehren lässt. Sie löst sich ziemlich leicht in Alkohol, Aether und Ligroin und bildet, aus warmem verdünnten Alkohol umkrystallisirt, goldgelbe, glänzende Nadelchen vom Schmp. 63° und den sonstigen von E. Fischer angegebenen Eigenschaften. Sie wird von warmer concentrirter Salzsäure mit violetter Farbe aufgenommen, giebt mit concentrirter Schwefelsäure eine anfänglich rothe, später gelbe Lösung und zeigt in ausgezeichneter Weise die Liebermann'sche Reaction. Bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure wird Dimethylindol regenerirt.

Verhalten gegen Jodmethyl. Wird 1 Theil Dimethylindol mit 3 Theilen Jodmethyl 4—5 Stunden auf 100° erhitzt, so erhält man neben einem öligen Harz das in Wasser leicht lösliche, in Prismen krystallisirende Jodhydrat einer Base, welche nach den Versuchen von E. Fischer¹⁾ als Trimethylhydrochinolin, $C_{12}H_{15}N$, aufzufassen ist.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 242. 364.

Die freie Base, aus dem Salz mit kohlensaurem Kalium abgeschieden und getrocknet, siedet constant bei 239^0 (corr. 243^0); sie stellt ein hellgelbes, stark riechendes Oel vor, das sich in Aether, Alkohol und verdünnter Salzsäure leicht löst, von kaltem Wasser kaum aufgenommen wird und sich an der Luft roth färbt.

Beim Versetzen der stark salzsauren Lösung mit Eisenchlorid fallen gelbe, in Wasser leicht lösliche Blättchen aus.

Die Platinchloriddoppelverbindung krystallisirt aus sehr verdünntem Alkohol in rothen, ausgezackten Nadeln, welche bei ca. 212^0 unter Zersetzung schmelzen.

Strassburg, den 9. Januar 1888.

24. Gerhard Krüss: Ueber das Atomgewicht des Goldes.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der königl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 13. Januar.)

Vor ungefähr einem Jahre veröffentlichte Verfasser in Liebig's Annalen »Untersuchungen über das Gold«¹⁾, in denen mehrere Reihen von Atomgewichtsbestimmungen des Goldes mitgetheilt wurden; als mittleres Atomgewicht ergab sich die Zahl 196.64. Einige Zeit darauf publicirten T. E. Thorpe und A. P. Laurie²⁾ ebenfalls Atomgewichtsbestimmungen des Goldes, durch welche diese Autoren zu dem Werth 196.8 gelangten; auch sie hatten ebenso wie der Verfasser zu ihren Bestimmungen sich des Kaliumauribromides bedient. Wenn die Zahl 196.8 auch nur um ein Geringes von 196.64 abwich, so glaubte Verfasser doch auf eine Vermuthung über den Grund dieser Differenz aufmerksam machen zu dürfen³⁾.

Wie nämlich schon in meiner ausführlichen Abhandlung mitgetheilt, war es trotz Beobachtung aller möglichen Vorsichtsregeln nie gelungen, ein Kaliumauribromid zu erhalten, welches absolut frei von beigemengtem Gold war, selbst wenn das Doppelsalz aus über Permanganat destillirtem Wasser umkrystallisirt wurde. Stets gelangten kleine Mengen von Staubpartikelchen aus der Luft in die Flüssigkeit, so dass Spuren von Gold ausgeschieden und vom auskrystallisirenden Salze eingeschlossen wurden. Hierauf machte ich von

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 237, S. 274; 238, S. 30; 238, S. 241.

²⁾ Chem. Soc. Trans. 1887, 565.

³⁾ Diese Berichte XX, 2365.