

**632. M. Dennstedt: Ueberführung von Abkömmlingen  
des Pyrrols in solche des Indols.**

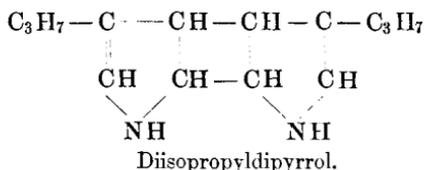
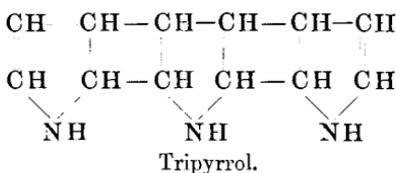
(Eingegangen am 14. December.)

[Aus dem technologischen Institut der Universität Berlin.]

(Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 10. December.)

In diesen Berichten (XX, 856 und XXI, 1478) habe ich in Gemeinschaft mit J. Zimmermann die merkwürdige Umwandlung beschrieben, die das Pyrrol und das synthetisch aus dem Pyrrol gewonnene Isopropylpyrrol erleiden, wenn man in die eitelätherische Lösung derselben trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung einleitet. Den bei diesem Verfahren sich abscheidenden salzsauren Salzen kommt die Zusammensetzung  $(C_4H_5N)_3 \cdot HCl$  und  $(C_7H_{11}N)_2 HCl$  zu. Eine Ansicht über die Constitution dieser Basen hatten wir seiner Zeit nicht geäußert, ich nehme aber jetzt im Hinblick auf die im Nachfolgenden beschriebenen Versuche nicht mehr Anstand, dieselben als »Tripyrrol« beziehungsweise »Diisopropyldipyrrol« anzusprechen unter der Annahme, dass durch den Einfluss der Salzsäure die doppelten Bindungen des Pyrrols resp. eine doppelte Bindung des Isopropylpyrrols und zwar diejenigen zwischen den beiden nur mit Wasserstoff verbundenen Kohlenstoffatomen gelöst werden. Es scheint, dass die Substitution eines Wasserstoffatoms durch eine Alkylgruppe die Lösung der doppelten Bindung erschwere.

Es kämen dem Tripyrrol und dem Diisopropyldipyrrol hiernach die folgenden Constitutionsformeln zu:



Nach den Eigenschaften des Tripyrrols erscheint es jedoch nicht ausgeschlossen, dass nicht eine noch grössere Anzahl von Pyrrolmolekülen zu einem Atomcomplex zusammengetreten ist. Was die Constitution des Diisopropyldipyrrols anbelangt, so habe ich die Isopropylgruppe als am  $\beta$ -Kohlenstoff hangend angenommen, möchte aber

hervorheben, dass mir diese Annahme wohl wahrscheinlich, aber nicht mit voller Sicherheit bewiesen erscheint.

Wenn man die wässrige Lösung des salzsauren Diisopropyldipyrrols, mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, einige Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen lässt, so trübt sich dieselbe allmählich und es scheidet sich schliesslich ein dunkel gefärbtes harzartiges Oel ab. Leitet man nunmehr einen lebhaften Wasserdampfstrom ein, so geht ein Anfangs noch dunkel, später aber heller gefärbtes Oel über, das nach kurzer Zeit zu Krystallen erstarrt. Die Substanz ist nur schwer mit Wasserdämpfen flüchtig, wird aber, je länger man die Destillation fortsetzt, um so reiner, so dass das Oel schliesslich schon im Kühler krystallinisch erstarrt, der grösste Theil wird jedenfalls erst beim Kochen gebildet.

Ebenso schwer, wie die Substanz mit Wasserdämpfen flüchtig ist, ebenso leicht geht sie mit Alkoholdämpfen über. Setzt man nämlich der Flüssigkeit Alkohol zu und destillirt im Wasserdampfstrom, so enthält der zuerst übergehende verdünnte Alkohol die überwiegende Menge der Substanz in Lösung. Eine Erklärung für diese Erscheinung kann ich nicht angeben, sie mag aber mit der grossen Löslichkeit des Körpers in Alkohol in Zusammenhang stehen. Für die erste Destillation empfiehlt es sich aber, einen Alkoholzusatz zu vermeiden.

Nach Beendigung der Destillation werden die gesammten Destillate vereinigt und filtrirt, wobei man durch starkes Saugen mit der Luftpumpe die Krystalle möglichst von einem noch anhaftenden Oel befreit. Die weitere Reinigung wird durch die grosse Löslichkeit des Körpers in den üblichen Lösungsmitteln etwas erschwert, er zerfliesst mit Alkohol, Aceton, Aether, Eisessig, Chloroform u. s. w., bleibt auch nach allmählichem Verdunsten dieser Flüssigkeiten als Oel zurück, das erst nach einiger Zeit wieder zu schönen Krystallblättern erstarrt.

Am besten gelingt die Reinigung, wenn man die Krystalle in nicht zu wenig Alkohol löst, mit Thierkohle kocht, filtrirt und nach dem Erkalten vorsichtig mit Wasser versetzt, indem man dasselbe zunächst nur bis zur eben beginnenden Trübung hinzufügt, dann zu kleinen Mengen auf einem Uhrglase tropfenweise Wasser giebt, durch Reiben mit einem Glasstabe zur Krystallisation bringt und dann zur Hauptmenge hinzufügt. Giebt man unvorsichtig Wasser hinzu, so fällt die Substanz ölig aus. Dieses Verfahren wird so oft wiederholt, bis man vollkommen weisse Krystallnadeln erhält. Ist die Substanz einmal rein, so kann sie auch aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden, aus welchem sie sich nach längerem Stehen in dünnen, weissen, centimeterlangen Nadeln abscheidet. Der Schmelzpunkt des reinen Körpers liegt bei  $65^{\circ}$ , er siedet bei  $295\text{--}300^{\circ}$  unter geringer Zersetzung, das übergegangene, gelblich gefärbte Oel erstarrt bald wieder zu einer schönen, blätterigen Krystallmasse. Seine Dämpfe röthen einen mit

Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn und ebenso wird ein solcher Spahn intensiv dunkelroth gefärbt, wenn man ihn erst mit der alkoholischen Lösung, dann mit concentrirter Salzsäure trinkt.

Aus den Analysen folgt für den Körper die Formel  $C_{14}H_{19}N$  und hat er sich aus dem Diisopropyldipyrrol unter Ammoniakabspaltung gebildet, nach der Gleichung:



Das abgespaltene Ammoniak lässt sich in der sauren Flüssigkeit leicht nachweisen, während andere basische Nebenproducte nicht gefunden werden. Die Reaction ist eine verhältnissmässig glatte, aus 20 g des salzsauren Salzes wurden über 8 g des Rohproductes gewonnen, was ungefähr 50 pCt. der theoretischen Menge entspricht, eine Ausbeute, die um so mehr Befriedigung erregt, wenn man durch längeres Arbeiten in der Pyrrolreihe an schlechte Ausbeuten gewöhnt ist.

Analysen:

I. 0.2040 g geben 0.1787 Wasser und 0.6256 Kohlensäure, entsprechend 9.73 pCt. Wasserstoff und 83.64 pCt. Kohlenstoff.

II. 0.2236 g geben 0.1965 Wasser und 0.6849 Kohlensäure, entsprechend 9.76 pCt. Wasserstoff und 83.54 pCt. Kohlenstoff.

III. 0.2168 g geben 13.5 ccm Stickstoff bei 16° und 763.5 mm, entsprechend 7.29 pCt. Stickstoff.

	Berechnet		Gefunden			
			I.	II.	III.	
C <sub>14</sub>	168	83.58	83.64	83.54	—	pCt.
H <sub>19</sub>	19	9.45	9.73	9.76	—	»
N	14	6.97	—	—	7.29	»
	201	100.00				

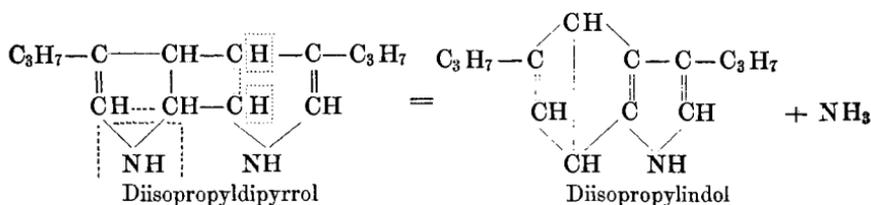
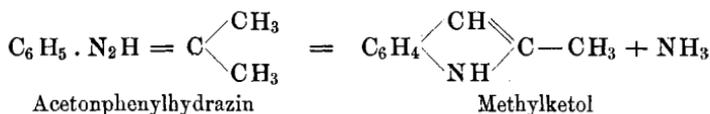
Die Zusammensetzung und die Eigenschaften der Substanz wiesen sofort darauf hin, dass man es mit einem Indolabkömmling zu thun habe; der charakteristische, wenn auch schwache Geruch, die Löslichkeit in concentrirter Salzsäure und das Ausfällen des unveränderten Körpers aus dieser Lösung beim Verdünnen mit Wasser, endlich die Bildung des tiefrothen, für die Indole charakteristischen pikrinsauren Salzes<sup>1)</sup> machten diese Annahme ausserordentlich wahrscheinlich, während die ebenfalls eintretende Fichtenspahnreaction von geringem

<sup>1)</sup> In dem soeben erschienenen Heft XVII dieser Berichte, S. 3299, giebt Hr. Samuel C. Hooker an, dass auch das Pyrrol mit Pikrinsäure eine in rothen Nadeln krystallisirende Doppelverbindung gebe. Ich habe mich überzeugt, dass weder das Pyrrol, noch die mir augenblicklich zur Verfügung stehenden Homologen desselben, wenn man sie, in Benzol gelöst, mit einer Lösung von Pikrinsäure in Benzol zusammenbringt, die tiefrothe Färbung resp. Fällung geben, so dass diese für die Indole charakteristisch bleibt.

Belang war, da man von einem Pyrrolderivat ausgegangen war. Ein Zweifel an der ausgesprochenen Annahme wird durch die weiter unten zu beschreibenden Versuche nahezu ausgeschlossen.

Die Bildung eines Indolabkömmlinges aus einem Pyrrolderivat unter Abspaltung von Ammoniak erinnerte augenblicklich an die schönen von E. Fischer und seinen Mitarbeitern<sup>1)</sup> ausgeführten Indolsynthesen aus den Verbindungen der aromatischen Hydrazine mit den Ketonen und Aldehyden und zumal an diejenigen aus den Verbindungen der Brenztraubensäure mit den secundären Hydrazinen, wobei die Ammoniakabspaltung ebenfalls schon beim Erwärmen mit verdünnten Säuren eintritt, während bei den primären Hydrazinen und den Verbindungen der Hydrazine mit den gewöhnlichen Ketonen und Aldehyden die Hülfe des Chlorzinks in Anspruch genommen werden muss.

Ein wesentlicher Unterschied zwischen den beiden Reactionen liegt darin, dass bei den letzteren an den bereits vorhandenen Benzolring ein Pyrrolring angeschweisst wird, während sich umgekehrt bei der hier vorliegenden an den vorhandenen Pyrrolring ein Benzolring anfügt, wie aus folgendem Schema hervorgeht:



Unter der Annahme, dass das als Ausgangsmaterial dienende Isopropylpyrrol die  $\beta$ -Verbindung ist, würde das entstandene Indol gemäss der von E. Fischer nach Verabredung mit A. Baeyer eingeführten Nomenclatur als

### Pr<sub>3</sub>, B<sub>3</sub>-Diisopropylindol

aufzufassen sein.

Für die Darstellung des Diisopropylindols ist es nun nicht einmal nöthig, zuerst das salzsaure Salz des Diisopropyldipyrrols darzustellen, man kann die Substanz auch direct aus dem Isopropylpyrrol gewinnen. Löst man das letztere in sehr verdünnter Schwefelsäure, so beginnt die Lösung schon nach kurzer Zeit sich zu trüben und

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 236, 116; diese Berichte XVII, 559 und XIX, 1563.

nach 24 Stunden hat sich eine beträchtliche Menge einer harzigen Materie abgeschieden. Wenn man jetzt mit Wasserdämpfen destillirt, so geht zunächst unverändertes Isopropylpyrrol über, dann ein eigenthümlich riechendes Oel, das bei längerem Stehen erstarrt. Nachdem man es auf einer Thonplatte von dem anhaftenden Oel befreit, dann in Alkohol gelöst und mit Thierkohle gekocht hat, fällt es mit Wasser krystallinisch aus und nach fortgesetzter Reinigung schmilzt es ebenfalls bei 65° und erweist sich mit dem oben beschriebenen Körper identisch.

Jedenfalls bildet sich in der wässrigen Lösung ebenfalls erst das Salz des Diisopropyldipyrrols, das dann beim Kochen Ammoniak abspaltet. Die Ausbeute erreicht bei Weitem nicht diejenige des erst beschriebenen Verfahrens.

Der nahe Zusammenhang zwischen dem Pyrrol und dem Indol, der schon in den von A. Baeyer<sup>1)</sup> im Jahre 1870 mit bewundernswerthem Scharfblick aufgestellten Formeln seinen Ausdruck fand, zu einer Zeit, als die wenigen über jene Körper bekannten Thatsachen auch mit anderen im Einklang standen, ich erinnere nur an die allerdings nach den Untersuchungen von H. Wichelhaus<sup>2)</sup> unwahrscheinliche Auffassung Limpricht's<sup>3)</sup> für das Pyrrol als Tetrolamin und an diejenige Kekulé's<sup>4)</sup> für das Indol als Metaamidoacetylnbenzol, findet durch die vorliegende Reaction unmittelbare experimentelle Bestätigung.

Es erscheint fast überflüssig, daran zu erinnern, wie fruchtbringend die Baeyer'sche Auffassung für die weitere Erforschung der Pyrrole und Indole im letzt verflossenen Decennium gewesen ist.

Für den weiteren experimentellen Theil konnten zum grössten Theil die eingehenden Arbeiten über die Indole, die wir E. Fischer und seinen Mitarbeitern verdanken, zur Richtschnur dienen.

#### Pikrat.

Mischt man gleiche Moleküle des Diisopropylindols und Pikrinsäure in alkoholischer Lösung, so tritt zunächst keine Veränderung ein, erst beim allmählichen Verdunsten des Alkohols färbt sich die Lösung nach und nach dunkler und schliesslich scheiden sich rothe Krystallnadeln an den Wänden ab. Mischt man dagegen gleiche Moleküle, in wenig Benzol gelöst, so färbt sich die Flüssigkeit sofort tiefroth, jedoch ohne Abscheidung von Krystallen, die auch auf Zusatz von Petroleumäther nicht eintritt, erst beim allmählichen Verdunsten des Lösungsmittels bilden sich dunkelrothe Nadeln des Pikrats. Sie lösen

<sup>1)</sup> Diese Berichte III, 517.

<sup>2)</sup> Diese Berichte I, 267.

<sup>3)</sup> Diese Berichte II, 211.

<sup>4)</sup> Diese Berichte II, 749.

sich mit gelber Farbe in Alkohol. In kaltem Wasser sind sie unlöslich, beim Kochen lösen sie sich unter Zersetzung auf, sie schmelzen bei 115° unter Zersetzung zu einer dunkelrothen Flüssigkeit.

Einwirkung von schmelzendem Kali auf Diisopropylindol.

Der Gedanke lag nahe, die vorliegende Verbindung in der Weise mit Sicherheit als Indolderivat zu kennzeichnen, dass man sie durch Oxydation mit schmelzendem Kali in die entsprechende Dicarbonsäure überführte und aus dieser durch Kohlensäureabspaltung das Indol selbst darzustellen versuchte.

Die Erfahrungen, die E. Fischer<sup>1)</sup> bei der Indolcarbonsäure und A. Roder<sup>2)</sup> bei der Indoldicarbonsäure gemacht haben, waren allerdings wenig ermuthigend; die erstere spaltet allerdings bei 230° Kohlensäure ab und bildet Indol, welches aber bei der hohen Temperatur zum grossen Theil eine weitere Veränderung erleidet und nur mit grossem Verlust gewonnen werden kann, die letztere schmilzt bei 250° unter Gasentwicklung und Verkohlung und liefert in geringer Menge ein Destillat, welches nach der Fichtenspahnreaction zu schliessen, Indol enthält.

Trotzdem habe ich geglaubt, die betreffenden Versuche anstellen zu müssen.

Wird das Diisopropylindol mit dem zwanzig- bis dreissigfachen Gewicht gut entwässertem Aetzkali verschmelzt, so treten im Wesentlichen dieselben Erscheinungen ein, die von G. Ciamician und C. Zatti<sup>3)</sup> bei der Oxydation des Methylketols beobachtet worden sind. Die Verbindung verwandelt sich beim allmählichen Eintragen in das geschmolzene Kali in eine dunkelbraun gefärbte, ölige Masse, jedenfalls die entsprechende Kaliumverbindung, und löst sich dann unter Aufschäumen auf. Selbst wenn man während der ersten Periode die Schaaale mit einem mit Wasser gefüllten Uhrglas bedeckt hält, sind die Verluste, die man durch Verdampfen erleidet, sehr beträchtlich und ist demgemäss die Ausbeute an Säure eine sehr geringe. Man löst nach dem Erkalten die Schmelze in Wasser auf, neutralisirt nahezu mit verdünnter Schwefelsäure, dampft auf ein kleines Volumen ein, filtrirt nach dem Erkalten von dem abgeschiedenen Kaliumsulfat ab und macht das Filtrat nunmehr mit verdünnter Schwefelsäure vollständig sauer. Es tritt nur geringe Trübung ein, die Säure wird durch 6—8 maliges Ausschütteln mit Aether der Flüssigkeit vollständig entzogen. Nachdem man den grössten Theil des Aethers auf dem Wasserbade abdestillirt hat, erhält man beim freiwilligen Verdunsten des Restes

1) Ann. Chem. Pharm. 236, 144.

2) Ann. Chem. Pharm. 236, 170.

3) Diese Berichte XXI, 1930.

die Säure in bräunlich gefärbten Krystallkrusten, die durch Lösen in sehr verdünntem heissen Alkohol und Kochen mit Thierkohle in Gestalt weisser mikroskopischer Krystallnadeln erhalten werden. Ein bestimmter Schmelzpunkt der Säure lässt sich nicht angeben; beim allmählichen Erhitzen im offenen, wie im zugeschmolzenen Schmelzröhrchen tritt allmählich unter Kohlensäureentwicklung Zersetzung ein und die Substanz verkohlt ohne zu schmelzen; sie schmilzt dagegen, ebenfalls unter lebhafter Zersetzung, wenn man das Schmelzröhrchen in das auf  $240^{\circ}$  erhitzte Schwefelsäurebad plötzlich eintaucht. Auf eine Isolirung und Reindarstellung des vermuthlich auf diese Weise gebildeten Indols musste unter diesen Umständen verzichtet werden.

Die Säure zeigt einen schwachen, aber charakteristischen Geruch, der an denjenigen der Carbopyrrolsäuren erinnert, die Fichtenspahnreaction wurde nicht beobachtet. Auf Zusatz von Silbernitrat und wenig Ammoniak zu der wässrigen Lösung fällt ein hellgelb gefärbtes krystallinisches Silbersalz. Essigsäures Blei giebt einen weissen, schwefelsäures Kupfer einen bläulich-weissen Niederschlag.

#### Einwirkung von salpetriger Säure auf Diisopropylindol.

Gegen salpetrige Säure verhält sich die Verbindung genau so, wie E. Fischer <sup>1)</sup> für das Methylketol und Pr<sub>2</sub>-Phenylindol angiebt.

Giebt man zu der Lösung in Eisessig die berechnete Menge Natriumnitrit, so färbt sich die Flüssigkeit sofort dunkel, auf vorsichtigen Zusatz von Essigsäure oder Wasser scheidet sich ein lebhaft gelb gefärbter krystallinischer Niederschlag ab, derselbe zeigt die Liebermann'sche Nitrosoraction nicht.

#### Einwirkung von Benzaldehyd, Metanitrobenzaldehyd und Phtalsäureanhydrid auf Diisopropylindol.

Benzylidendiisopropylindol <sup>2)</sup>. Löst man in 1 Theil Bittermandelöl 2 Theile Diisopropylindol auf und erwärmt selbst längere Zeit auf dem Wasserbade, so tritt keine Einwirkung ein, erst wenn man eine geringe Menge Chlorzink hinzufügt, wird Wasserabspaltung beobachtet, die Flüssigkeit färbt sich grün und es scheiden sich in ihr grünlich-weiße Krystalle ab. Man löst in Alkohol auf, filtrirt und fällt die grüne Flüssigkeit durch vorsichtigen Zusatz von Wasser, die anfangs flockige Fällung wird beim längeren Stehen krystallinisch. Da die Substanz in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich ist und beim vollständigen Verdampfen derselben ölig zurückbleibt, so wird die Reinigung durch wiederholtes Lösen in Alkohol und Aus-

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 236, 128; siehe auch Jackson, diese Berichte XIV, 880.

<sup>2)</sup> Ann. Chem. Pharm. 242, 374.

fällen mit Wasser bewirkt. Die so erhaltene gelblich-weiße krystallinische Masse wurde über Schwefelsäure bis zu constantem Gewicht getrocknet und analysirt. Sie beginnt im Schmelzröhrchen sich bei  $135^{\circ}$  zu bräunen und schmilzt unter Zersetzung bei  $162-165^{\circ}$ .  
 $2C_{14}H_{19}N + C_6H_5COH = C_{14}H_{18}N - CH.C_6H_5 - C_{14}H_{18}N + H_2O.$

0.2069 g ergaben 0.6488 g Kohlensäure und 0.1538 g Wasser entsprechend 85.52 pCt. Kohlenstoff und 8.26 pCt. Wasserstoff.

	$C_{35}H_{43}N_2$	Berechnet	Gefunden
$C_{35}$	420	85.71	85.52 pCt.
$H_{42}$	42	8.57	8.26 »
$N_2$	28	5.72	— »
	490	100.00 pCt.	

Auch der Metanitrobenzaldehyd, der auf das Methylketol leichter einwirkt, als der Benzaldehyd, wirkt auf das Diisopropylindol auf dem Wasserbade erst auf Zusatz von Chlorzink. Die gereinigte Substanz schmilzt bei  $185^{\circ}$ .

Das Phtalsäureanhydrid löst sich beim Erwärmen in Diisopropylindol auf, doch erst auf Zusatz von Chlorzink tritt Wasserabspaltung ein, allmählich erstarrt die Flüssigkeit zu einer dunkelrothen Krystallmasse. Beim Kochen mit Wasser wird das gebildete Kondensationsproduct in Phtalsäure und Diisopropylindol gespalten.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf Diisopropylindol.

Kocht man das Diisopropylindol mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat während 6 Stunden am Rückflusskühler, siedet hiernach das Essigsäureanhydrid ab, entfernt im Wasserdampfstrom das unverändert gebliebene Indol, löst das zurückbleibende Harz in verdünntem Alkohol und kocht mit Thierkohle, so scheiden sich aus dem Filtrat nach längerem Stehen lange, etwas gelblich gefärbte Nadeln ab, die bei  $185-186^{\circ}$  schmelzen. Man erhält dieselbe Verbindung in grösserer Menge, wenn man mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat im geschlossenen Rohr 3—4 Stunden auf  $180-190^{\circ}$  erhitzt. Der stark braun gefärbte Röhreninhalt wird mit heissem Wasser aufgenommen und im starken Wasserdampfstrom das unveränderte Diisopropylindol abgeblasen. Sobald die Anfangs getrübe Flüssigkeit vollständig hell geworden ist, während auf ihr ein dunkel gefärbtes Oel schwimmt, unterbricht man die Destillation, fügt Alkohol hinzu, bis das Oel vollständig in Lösung gegangen ist, kocht noch einige Zeit mit Thierkohle, filtrirt und fügt zu dem abgekühlten Filtrat Eis. Es scheidet sich ein gelber, flockiger Niederschlag ab, der durch Umkrystallisiren aus Alkohol leicht zu reinigen ist. Er stellt dann derbe, etwas gelb gefärbte Krystallnadeln dar, die den oben angegebenen Schmelzpunkt haben.

Die Einwirkung von Acetylchlorid und Chlorzink verläuft zwar in ähnlicher Weise, wie Magnanini<sup>1)</sup> für das Skatol angiebt, es konnten aber aus dem Reactionsproduct nur minimale Mengen obiger Verbindung gewonnen werden.

Die Substanz erweist sich durch Analyse und Eigenschaften als eine C-Acetylverbindung und ist voraussichtlich Pr<sub>2</sub>-Acetyl, Pr<sub>3</sub>, B<sub>3</sub>-Diisopropylindol, sie hat die Zusammensetzung: C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>NO.

	Berechnet		Gefunden
C <sub>16</sub>	192	79.01	79.09 pCt.
H <sub>21</sub>	21	8.64	8.89 »
N	14	5.76	— »
O	16	6.59	— »
	243	100.00	

Angewandt 0.1579 g, erhalten 0.4579 Kohlensäure, 0.1264 Wasser, entsprechend 79.09 pCt. Kohlenstoff, 8.89 pCt. Wasserstoff.

Die Substanz ist in Wasser unlöslich, löst sich aber bei längerem Kochen in concentrirter Salzsäure auf; aus dieser Lösung wird durch Wasser Diisopropylindol ausgefällt, es wird also die Acetylgruppe, wenn auch schwer, abgespalten. Mit kochendem Kali tritt keine Veränderung ein. Aus der alkoholischen Lösung wird durch Silbernitrat auf Zusatz von wenig Ammoniak eine weisse, krystallinische Silberverbindung gefällt, die sich am Licht sehr bald dunkel färbt.

#### Einwirkung von Jodmethyl auf Diisopropylindol.

Besonders charakteristisch für die Indole ist die merkwürdige, von E. Fischer und A. Steche<sup>2)</sup> beobachtete Umwandlung in Methyl-dihydrochinoline durch die Einwirkung von Jodmethyl. Auch diese Reaction findet sich in ganz analoger Weise beim Diisopropylindol wieder.

1 Theil Diisopropylindol, 1 Theil Methylalkohol und 2<sup>1</sup>/<sub>2</sub> Theile Jodmethyl wurden im geschlossenen Rohr 15 Stunden auf 120° erhitzt. Da sich in der Reactionsmasse keine Krystalle abgeschieden hatten, wurde die Flüssigkeit mit Wasser aufgenommen und im Dampfstrom destillirt, bis das Destillat nicht mehr getrübt war, dann mit einem Ueberschuss von Aetzkali alkalisch gemacht und die Destillation fortgesetzt. Es geht ein hellgelb gefärbtes Oel über, das nur einen schwachen Geruch besitzt und sich leicht und vollständig in verdünnter Salzsäure auflöst. Zur weiteren Reinigung wurde die salzsaure Lösung

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 1938.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 818, 2199. Ann. Chem. Pharm. 242, 348.

mit Aether ausgeschüttelt, wodurch geringe Mengen eines dunkel gefärbten Oeles entfernt werden, dann von Neuem alkalisch gemacht, mit Aether geschüttelt, der Aether mit festem Kali getrocknet und destillirt; es hinterbleibt ein gelblich gefärbtes Oel, das unter theilweiser Zersetzung bei 298—300° siedet und sich an der Luft allmählich prachtvoll rosenroth färbt. Diese Rothfärbung ist nach Angabe von E. Fischer und A. Steche besonders charakteristisch für die Dihydrochinoline, und ebenso die Bildung eines goldgelben Eisendoppelsalzes durch Zusatz von Eisenchlorid zu der stark salzsauren Lösung. Auch diese Reaction tritt in ausgezeichneter Weise bei dem vorliegenden Diisopropylmethylhydrochinolin ein.

Das salzsaure Salz erhält man als glasige vollständig farblose Masse beim Eindampfen der salzsauren Lösung.

Aus der letzteren wird durch Quecksilberchlorid ein weisser käsiger Niederschlag, durch Pikrinsäure ein gelber krystallinischer Niederschlag und durch Platinchlorid ein hellgelbes Platindoppelsalz gefällt. Das letztere ist in Wasser unlöslich, wird aber beim Kochen zersetzt, es färbt sich beim Erhitzen gegen 160° dunkler und schmilzt bei 177° unter starkem Aufschäumen zu einer schwarzen Flüssigkeit.

Es kommt dem Salz nach der Analyse die Zusammensetzung  $(C_{16}H_{23}N \cdot HCl)_2PtCl_4$  zu.

	Berechnet		Gefunden		
			I.	II.	III.
C <sub>32</sub>	384	44.33	44.55	44.70	—
H <sub>48</sub>	48	5.55	5.93	5.93	—
N <sub>2</sub>	28	3.23	—	—	—
Cl <sub>4</sub>	212.22	24.50	—	—	—
Pt	194	22.39	—	—	22.17

I. 0.2490 g gaben 0.4067 Kohlensäure und 0.1328 Wasser, entsprechend 44.55 pCt. Kohlenstoff und 5.93 pCt. Wasserstoff.

II. 0.2211 g gaben 0.3624 Kohlensäure und 0.1180 Wasser, entsprechend 40.70 pCt. Kohlenstoff und 5.93 pCt. Wasserstoff.

III. 0.1272 g gaben 0.0282 Platin, entsprechend 22.17 pCt. Platin.

Durch die vorstehend beschriebenen Versuche schien mir der Nachweis geführt zu sein, dass die durch Abspaltung von Ammoniak aus dem Diisopropylidipyrrol entstehende Verbindung als ein Indolderivat aufzufassen ist, und es kam nunmehr darauf an, zu untersuchen, ob diese Reaction eine allgemeine ist und auch bei anderen höheren Pyrrolen eintritt.

Leider hatte ich zu meiner Verfügung nur noch eine sehr geringe Menge der höheren Pyrrole aus dem Thieröl vom Siedep. 140—150°.

Durch partielle Ueberführung derselben in die Kaliumverbindung, Zerlegung durch Wasser und sorgfältige fractionirte Destillation konnte ich die beiden isomeren Methylpyrrole vom Siedep. 142—143 und 147—148° in ziemlicher Reinheit darstellen, von beiden Verbindungen besass ich ungefähr je 6 g.

Sie wurden zu den folgenden Versuchen verwandt:

Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf salzsaures  
Dimethyldipyrrol aus dem  $\alpha$ -Methylpyrrol vom  
Siedepunkt 147—148°.

Das salzsaure Salz des Dimethyldipyrrols wurde durch Einleiten von Salzsäuregas in die eitelätherische Lösung des Methylpyrrols gewonnen, das abgeschiedene Salz in Wasser gelöst und mit verdünnter Schwefelsäure 24 Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatte sich ein dunkles Harz abgeschieden. Beim Uebertreiben mit Wasserdampf ging ein helles Oel über von schwachem aber charakteristischem Geruch. Das mit Aether ausgeschüttelte und getrocknete Oel sott bei ca. 275°, erstarrte selbst in der Kältemischung nicht, löste sich in concentrirter Salzsäure und fiel aus dieser Lösung durch Wasser wieder aus. Versetzt man die Lösung in Benzol mit Pikrinsäure in Benzol gelöst, so erstarrt, nachdem man auf dem Wasserbade die Lösung etwas concentrirt hat, die ganze Masse zu einem Brei prachtvoller seideglänzender, dunkelrother Krystallnadeln. Das pikrinsaure Salz sintert unter Braunfärbung gegen 150° zusammen und schmilzt unter Zersetzung bei 155 bis 156°.

Die Analyse gab Zahlen, welche auf das pikrinsaure Salz eines Dimethylindols,  $C_{10}H_{11}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ , hinweisen.

Angewandte Menge: 0.2069 g, erhalten 0.3921 g Kohlensäure, 0.0768 g Wasser entsprechend 51.68 pCt. Kohlensäure, 4.12 pCt. Wasserstoff.

		Berechnet	Gefunden
C <sub>16</sub>	192	51.34	51.68 pCt.
H <sub>14</sub>	14	3.74	4.12 »
N <sub>4</sub>	56	14.97	— »
C <sub>7</sub>	112	29.95	— »
	374	100.00 pCt.	

Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf salzsaures  
Dimethyldipyrrol aus dem  $\beta$ -Methylpyrrol vom  
Siedepunkt 142—143°.

Die Einwirkung erfolgt in genau derselben Weise, wie bei dem  $\alpha$ -Methylpyrrol beschrieben. Das gewonnene Indol zeigt den starken unverkennbaren Geruch des Skatols und unterscheidet sich dadurch von der isomeren Verbindung.

Das Oel siedet bei ca. 270°, löst sich in concentrirter Salzsäure auf und fällt aus dieser Lösung durch Wasser wieder aus. In der Kältemischung erstarrt es ebenfalls nicht. Es giebt aber gleichfalls eine prachthvolle, in rothen seideglänzenden Nadeln krystallisirende Pikrinsäureverbindung, die sich schon bei 140° dunkler färbt und bei 149° schmilzt.

Die Analyse führte zu Zahlen, die auf das pikrinsaure Salz eines Dimethylindols oder Methylskatols hinweisen:



Angewandt: 0.1866 g, erhalten 0.3550 g Kohlensäure und 0.0688 g Wasser entsprechend 51.88 pCt. Kohlenstoff und 4.10 pCt. Wasserstoff.

		Berechnet	Gefunden
C <sub>16</sub>	192	51.34	51.88 pCt.
H <sub>14</sub>	14	3.74	4.10 »
N <sub>4</sub>	56	14.97	— »
O <sub>7</sub>	112	29.95	— »
	<hr/>	<hr/>	
	374	100.00 pCt.	

Die Versuche, durch Abspaltung von Ammoniak aus dem salzsauren Tripyrrol vielleicht zu einer Verbindung zu gelangen, die sich zum Pyrrol verhält, wie das Akridin zum Pyridin, sind leider bisher von Erfolg nicht gekrönt gewesen, werden aber noch fortgesetzt.

Ich hätte die vorstehenden Versuche kaum ausführen können, wenn mir nicht von der Firma Kalle & Co. in Biebrich am Rhein durch freundliche Vermittelung des Herrn Dr. Ed. Hepp eine grössere Menge Pyrrol in bereitwilligster Weise zur Verfügung gestellt worden wäre; es ist mir eine angenehme Pflicht, auch an dieser Stelle meinem aufrichtigen Dank für diese Freigebigkeit Ausdruck zu geben.