

356. C. Zatti und A. Ferratini: Ueber das Nitrosoindol.

(Eingegangen am 16. Juli.)

Aus den Untersuchungen E. Fischer's¹⁾ über die Indole hat sich bezüglich ihres Verhaltens gegen salpetrige Säure die Gesetzmässigkeit ergeben, dass nur die in der β - (Pr 3) und $\alpha\beta$ - (Pr 2, 3) Stellung substituirten Indole wirkliche Nitrosamine zu liefern im Stande sind. Das β -Methylindol²⁾ und das $\alpha\beta$ -Dimethylindol³⁾ geben echte Nitrosoverbindungen, welche durch die Liebermann'sche Farbreaktion charakterisirt sind. Von dieser Regel ausgehend haben unlängst Amé Pictet und L. Duparc⁴⁾ ein von ihnen dargestelltes Aethylindol als β -Derivat erkannt, weil es in das Nitrosamin verwandelt werden kann. — Die anderen Indolderivate liefern keine echten Nitrosamine, sondern Substanzen, welche die Nitrosogruppe an anderer Stelle enthalten. Dieses wurde besonders beim α -Phenylindol⁵⁾ nachgewiesen, welches ein β -Nitrosoderivat liefert, das die Liebermann'sche Reaction nicht giebt und sich durch Reduction in das entsprechende Amidoderivat verwandelt, während die echten Nitrosamine der Indole bei der Reduction die Ausgangskörper zurückbilden.

Das Indol selbst ist in dieser Beziehung nur wenig untersucht worden, nach den schon vor längerer Zeit gemachten Beobachtungen Nencki's⁶⁾ liefert dasselbe beim Behandeln seiner wässerigen Lösung mit rauchender Salpetersäure eine rothbraune Substanz, die er als Nitrosoindolnitrat beschrieben hat. Die Zusammensetzung dieses Körpers würde der Formel $C_{16}H_{13}(NO)N_2 \cdot HNO_3$ entsprechen. Da das n -Methylindol, das α -Methylindol und das $\alpha\beta n$ -Trimethylindol ein ähnliches Verhalten zeigen, so erschien es zweifelhaft, ob das Indol ein wirkliches Nitrosamin geben könnte.

Wir haben daher das Verhalten des Indols gegen salpetrige Säure eingehend untersucht, und es hat sich dabei herausgestellt, dass bei Anwendung von salpetrigsaurem Natron in essigsaurer Lösung ein wirkliches Nitrosamin gebildet wird.

Wenn man zu einer Lösung von 3 g Indol in 100 g 90procentiger Essigsäure eine wässrige, concentrirte Lösung von 2 g salpetrigsaurem Natrium bei guter Eiskühlung hinzufügt, so färbt sich die Flüssigkeit sofort dunkelroth. Giesst man dieselbe in Eiswasser, so scheidet sich

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 236, 123.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 236, 140.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 236, 131.

⁴⁾ Diese Berichte XX, 3419.

⁵⁾ Diese Berichte XXI, 1073.

⁶⁾ Diese Berichte VIII, 722.

daraus eine flockige, ziegelrothe Fällung ab, welche aus einem Gemenge von zwei verschiedenen Substanzen besteht. Behandelt man die über Schwefelsäure scharf getrocknete Masse mit Essigäther, so geht ein Theil derselben mit dunkelrother Farbe in Lösung, während ungefähr die Hälfte davon als gelbliches Pulver ungelöst zurückbleibt. Dieses letztere lässt sich durch Lösen in Aceton, Entfärben mit Thierkohle und Fällen mit Ligroin reinigen. Man erhält durch Wiederholen dieses Verfahrens kleine, gelbe, glänzende Kryställchen, welche bei 171—172° unter Zersetzung schmelzen. Aus 3 g Indol bereitet, betrug ihr Gewicht 1.3 g.

Die Analyse dieses Körpers zeigt, dass er die Zusammensetzung des Nitrosoindols besitzt:

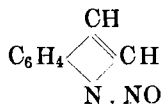
	Gefunden	Ber. für $C_8H_6N.NO$
C	65.89	65.75 pCt.
H	4.54	4.11 »
N	19.04	19.17 »

In Wasser, Aether, Ligroin und Benzol ist der neue Nitrosokörper fast unlöslich und wird ohne Veränderung von warmem Aceton leicht aufgenommen. Alle anderen von uns geprüften Lösungsmittel wirken mehr oder minder zersetzend ein, weil die damit erhaltenen Lösungen meist stark gefärbt sind. Mit gewöhnlicher Essigsäure (50- und 90 procentig) und mit Eisessig erhält man dunkelroth gefärbte Lösungen, und in ähnlicher Weise wirken, wenn auch in geringerem Grade, Alkohol und Essigäther ein. Auch concentrirte Mineralsäuren und Alkalien lösen den Körper unter tiefgehender Zersetzung. In concentrirter Salpetersäure löst er sich in der Kälte unter Bildung einer dunkelrothen Lösung, aus welcher Wasser eine rothe, abge Fällung abscheidet. In kalter Salzsäure ist er unlöslich, liefert aber beim Erwärmen eine violettrothe Lösung, aus der sich beim Verdünnen ebenfalls rothe Flocken absetzen. In concentrirter Kalilauge löst er sich unter Rothfärbung, und aus der beim Verdünnen gelb werdenden Lösung scheidet sich beim Ansäuern eine rothe flockige Fällung aus.

Der eben beschriebene Körper hat alle Eigenschaften der Nitrosamine. Beim Erhitzen auf dem Platinblech verbrennt er mit leichter Verpuffung, mit Phenol und Schwefelsäure giebt er die Liebermann'schen Farbstoffe, durch Reduction wird er in Indol zurückverwandelt. Wenn man das Nitrosoindol in alkoholischer Lösung mit Zinkstaub und wenig Salzsäure erwärmt, so färbt sich die Flüssigkeit zunächst violett, dann dunkelroth, wird aber schliesslich zum grössten Theil entfärbt, so dass man eine nur röthliche Lösung erhält. Daraus lässt sich nach Uebersättigen mit Kali das Indol durch Destillation im Dampfstrom abtreiben, welches dann aus dem alkoholhaltigen Destillat durch Ausäthern und langsames Abdampfen des Lösungsmittels erhalten wird. Das wiedergewonnene

Indol wurde an seinem Schmelzpunkt (52°) und seinen anderen charakteristischen Eigenschaften erkannt.

Die Eigenschaften des von uns dargestellten Nitrosokörpers stimmen mit denjenigen der von E. Fischer¹⁾ näher untersuchten Nitrosoindole so gut überein, dass wir im Hinblick auf seine Zusammensetzung nicht zögern würden, ihn als wahres Nitrosoindol von der Formel:



anzusprechen, wenn sein zu hoher Schmelzpunkt dieser einfachen Formel nicht widersprechen würde.

Die bis jetzt bekannten wahren Nitrosoindole haben alle sehr niedrige Schmelzpunkte: das Nitrososkatol ist bei gewöhnlicher Temperatur flüssig, das Nitroso- $\alpha\beta$ -dimethylindol²⁾ schmilzt bei 61—62° und das Nitroso- $\alpha\beta$ -para-trimethylindol von L. Wolff³⁾ bei 73°. Wir vermutheten daher, dass das von uns aufgefundenene wahre Nitrosoindol nicht die einfache, sondern wahrscheinlich die verdoppelte Formel haben wird. — Leider konnten wir bis jetzt eine Moleculargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktserniedrigungsmethode nicht ausführen, weil das Nitrosoindol in den gewöhnlicheren dazu geeigneten Lösungsmitteln nicht ohne Zersetzung löslich ist. Wir behalten uns aber vor, diesbezügliche Versuche im neuen Studienjahre wieder anzustellen und eventuell die vor Kurzem von Beckmann vorgeschlagene Moleculargewichtsbestimmungsmethode durch Siedepunkterhöhung in Anwendung zu bringen.

Es erübrigt uns noch, von der rothen Substanz zu sprechen, welche beim Behandeln der zu Anfang erwähnten rohen Reactionsmasse mit Essigäther in Lösung geht. Durch Destillation des letzteren hinterbleibt eine dickflüssige Masse, welche beim Versetzen mit Petroleumäther nach und nach eine feste, flockige Beschaffenheit annimmt. Durch wiederholtes Lösen in Essigäther und durch fractionirte Fällung mit Ligroïn lässt sie sich von anhängenden harzartigen Körpern befreien, aber nicht völlig reinigen. Im Vacuum getrocknet bildet sie ein granatrothes Pulver, welches sich in Alkohol, Benzol, Aceton und Essigäther ausserordentlich leicht löst. Diese Substanz, welche in ihrem Aussehen sehr an den Nencki'schen Nitrosokörper erinnert, scheint durch fortgesetzte Reinigung die Fähigkeit, die Liebermannsche Reaction zu geben, einzubüssen, so dass man behaupten kann,

¹⁾ s. E. Fischer, Ann. Chem. Pharm. 236, 140.

²⁾ s. E. Fischer, Ann. Chem. Pharm. 236, 131.

³⁾ Diese Berichte XXI, 3362.

sie sei kein eigentliches Nitrosamin. Möglicher Weise verdankt sie ihre Entstehung einer partiellen Zersetzung des früher beschriebenen gelben Nitrosoindols.

Wir haben auch das Nencki'sche ¹⁾ Nitroso-product nach seinen Angaben, d. h. durch Versetzen einer gesättigten, wässerigen Indol-lösung mit rauchender, gelber Salpetersäure, bereitet und fanden, dass der entstehende dunkelrothe Niederschlag die von Nencki angegebenen Eigenschaften besitzt. Die Verbindung löst sich vollständig in Essigäther und enthält somit nicht das von uns entdeckte Nitrosoindol. Sie giebt nach unseren Erfahrungen nicht die Liebermannsche Reaction und kann daher keine den Nitrosaminen entsprechende Constitution besitzen.

Bologna. Laboratorium des Prof. G. Ciamician, 6. Juli 1890.

357. C. Zatti und A. Ferratini: Ueber die Methylierung des Indols.

(Eingegangen am 16. Juli.)

Bekanntlich lässt sich das Pyrrol, nach den Versuchen von Ciamician ²⁾ und Anderlini ³⁾, durch fortgesetzte Methylierung in eine Base verwandeln, welche die Formel eines Heptamethyldihydropyridins besitzt und die jedenfalls, wenn man auch von ihrer vorläufig noch wenig sicheren Constitution absieht, sich von dem Pentamethyldihydropyridin durch den Mehrgehalt von zwei Methylgruppen unterscheidet.

Diese sehr auffallende Eigenschaft des Pyrrols liess es wünschenswerth erscheinen, auch das Verhalten des Indols bei fortgesetzter Methylierung zu untersuchen, da man hoffen durfte, dass die grössere Beständigkeit der Indolderivate das Studium dieser verwickelten Reaction erleichtern würde. Wir wollen gleich bekennen, dass unsere Erwartungen nicht in Erfüllung gegangen sind. Die vorliegende Arbeit, die wir, der herannahenden Sommerferien halber, zu unterbrechen gezwungen sind, beweist nur, dass das Indol, bei entsprechender Behandlung, sich genau so wie das Pyrrol verhält.

Im vorigen Jahre haben Ciamician und der Eine von uns ⁴⁾ gezeigt, dass man bei der Behandlung des Indols mit Jodmethyl dieselbe

¹⁾ Diese Berichte VIII, 722.

²⁾ Diese Berichte XXI, 2855.

³⁾ Diese Berichte XXII, 2506.

⁴⁾ Diese Berichte XXII, 1979.