

hydrodigitsäure, fand aber für die Fraction A: 475 und für B: 489, also gerade die Verdoppelung des oben durch Titration ermittelten Aequivalentgewichtes 241. Für Letzteres erhielt er ferner bei drei neuen Titrationen die Werthe: 243, 241, 246. Diese Resultate scheinen nun anzudeuten, dass die Anhydrodigitsäure wohl zweibasisch ist, aber die Formel $C_{27}H_{38}O_8$ besitzt, womit auch harmoniren würden die früheren Analysen der Säure sowie jene ihres Calcium- und Magnesium-Salzes. Dann müsste aber wohl auch das Molekül der Digitsäure C_{27} oder C_{28} enthalten; statt des bisher vermutheten Abbaues der Digitogensäure mittels Permanganat wäre lediglich eine Anreicherung von Sauerstoff in deren Molekül erfolgt, und die wichtigen Beobachtungen des Hrn. Dr. Windaus eröffnen somit völlig neue Gesichtspunkte für die weitere Bearbeitung des Digitogeninproblems, dessen Lösung nunmehr Hr. Dr. Windaus in Angriff genommen hat. Kiliani.

188. Carl Renz: Ueber Indophtalon.

(Eingegangen am 15. März 1904.)

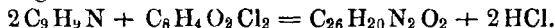
Die Einwirkung von Phtalsäureanhydrid auf α -Methylindol wurde zuerst von E. Fischer studirt¹⁾. E. Fischer erhielt eine Keton-säure von der Zusammensetzung $C_9H_8N.CO.C_6H_4.COOH$, während das 1-(N-)Methylindol mit Phtalsäureanhydrid ein Phtalylmethylindol²⁾ lieferte. Ich konnte mit α -Methylindol unter Salzsäure- bzw. Wasser-Austritt rothe Farbstoffe von Phtaloncharakter erhalten:

1. Durch Einwirkung von Phtalylchlorid auf α -Methylindol.
2. Durch Condensation des α -Methylindols mit Phtalsäureanhydrid bei höherer Temperatur und anderen Mengenverhältnissen (2:1).

I. Condensation von Phtalylchlorid mit α -Methylindol.

Indophtalon-chlorhydrat, $C_{26}H_{20}N_2O_2.HCl$.

2 Mol.-Gew. α -Methylindol werden in wenig wasserfreiem Benzol gelöst und nach Zugabe von 1 Mol Gew. Phtalylchlorid am Rückflusskühler längere Zeit (auf einem Sandbade) auf 150—160° erhitzt. Unter Freiwerden von Salzsäure bildet sich das Indophtalon nach der Gleichung:



Nach Beendigung der Reaction und Abgiessen des Benzols wird die erhaltene dunkle, grünlänzende, zähe Masse mit Aether durchgerührt.

¹⁾ Ann. d. Chem. 242, 381.

²⁾ Ann. d. Chem. 242, 382.

Es bleibt ein prachtvoll roth gefärbtes Pulver zurück, das mit Aether (unter häufiger Erneuerung des Letzteren durch Decantiren) am Rückflusskühler mehrere Stunden lang ausgekocht wird. Das so erhaltene Indophtalon (das Chlorhydrat, indem bei der Reaction 1 HCl gebunden bleibt) ist ausserordentlich leicht löslich in Alkohol, Aceton, Eisessig, Chloroform und Methylalkohol, etwas löslich in Wasser und Salzsäure, dagegen unlöslich in Aether und Benzol. Da die Verbindung trotz vieler Mühe nicht umkrystallisirt werden konnte, wurde sie zur weiteren Reinigung mit kalter, verdünnter Salzsäure mehrfach durchgewaschen und dann nochmals mit Aether ausgekocht. Das bei 100° getrocknete, prächtig roth gefärbte Indophtalonchlorhydrat lieferte nunmehr stimmende Analysenwerthe für die Zusammensetzung $C_{26}H_{20}N_2O_2.HCl$. Der Schmelzpunkt liegt bei 272—273°.

0.2050 g Sbst.: 0.5468 g CO_2 , 0.0964 g H_2O . — 0.1613 g Sbst.: 0.4275 g CO_2 , 0.0792 g H_2O . — 0.0798 g Sbst.: 0.0274 g AgCl.

$C_{26}H_{20}N_2O_2.HCl$. Ber. C 72.78, H 4.93, Cl 8.27.
Gef. » 72.74, 72.28, » 5.22, 5.45, » 8.49.

Die Ausbeuten waren bei dem öfters ausgeführten Versuche stets befriedigend.

Aus dem Chlorhydrat kann durch Natriumcarbonat das freie

Indophtalon, $C_{26}H_{20}N_2O_2$,

ausgeschieden werden. Eine dunkelrothe, concentrirte, alkoholische Lösung von Indophtalonchlorhydrat wird mit wässrigem Natriumcarbonat versetzt, wobei ein Farbenumschlag in rothgelb eintritt und das Indophtalon als ziegelrother Niederschlag ausfällt. Nach dem Filtriren wird mit Wasser ausgewaschen.

Leicht löslich in Alkohol, Chloroform, etwas schwerer in Aether und Benzol. Schmp. 212°.

Die bei 100° getrocknete Substanz ergab bei der Analyse:

0.1373 g Sbst.: 0.3997 g CO_2 , 0.0708 g H_2O . — 0.1594 g Sbst.: 0.4628 g CO_2 , 0.0777 g H_2O .

$C_{26}H_{20}N_2O_2$. Ber. C 79.54, H 5.14.
Gef. » 79.40, 79.18, » 5.42, 5.40.

Die rothe Lösung des Indophtalons in Eisessig wird durch Reduction mit Zinkstaub entfärbt; beim Stehen an der Luft röthet sich die Flüssigkeit wieder.

Kaliumsalz.

Das Indophtalon zeigt sowohl basische, wie auch schwach saure Eigenschaften. Auf Zusatz von wässrigem Kaliumhydroxyd zu einer concentrirten, alkoholischen Lösung des Indophtalonchlorhydrats färbt sich dieselbe gelb, und nach dem Abdunsten des Alkohols scheidet

sich das Kaliumsalz des Indophtalons beim Erkalten in goldglänzenden Blättchen ab, die zerrieben ein leuchtend rothes Pulver geben.

Löslich in Wasser, Alkohol, Methylalkohol, Aceton, unlöslich in Aether und Benzol.

0.2005 g Sbst.: 0.5267 g CO₂, 0.0100 g H₂O.

Ber. C 69.59, H 4.27.

Gef. » 71.64, » 4.98.

Den Analysenwerthen zu Folge ist demnach das Salz nicht vollkommen rein zu erhalten, eine Erfahrung, die auch bei den Kaliumsalzen anderer Phtalone bisher gemacht worden ist.

II. Condensation von Phtalsäureanhydrid mit α-Methyl-indol.

Nachdem Fischer bei der Einwirkung von 1 Mol.-Gew. Phtalsäureanhydrid auf 1 Mol.-Gew. α-Methylindol bei 100° die schon erwähnte Säure C₉H₈N.CO.C₆H₄.COOH erhalten hat, wurden nunmehr die Componenten im Verhältniss von 1:2 (dieselben Mengen wie bei der Condensation von α-Methylindol mit Aldehyden) bei höherer Temperatur condensirt.

2 Mol.-Gew. α-Methylindol und 1 Mol.-Gew. Phtalsäureanhydrid werden während mehrerer Stunden im Bombenrohr auf 150° erhitzt. Wasseraustritt und Druck war nicht bemerkbar.

Das rosa gefärbte Reactionsproduct krystallisirte nach dem Auskochen mit Wasser aus Alkohol in weissen Prismen.

0.1703 g Sbst.: 0.4560 g CO₂, 0.0760 g H₂O.

Gef. C 73.02, H 4.95.

Da sich für die Verbindung C₉H₉N.CO.C₆H₄.COOH 73.12 pCt. C und 4.65 pCt. H berechnen und ausserdem der Schmelzpunkt (200°) übereinstimmt, so sind diese beiden Körper jedenfalls trotz der geänderten Mengenverhältnisse und Temperatur identisch. Auch das sonstige Verhalten, wie die Löslichkeit in Alkalien und in Ammoniak (durch Säuren wieder daraus gefällt), ist das gleiche. Werden die beiden Componenten (2:1) jedoch auf einem Oelbade in einem mit Steigrohr versehenen Kölbchen erhitzt, so schmelzen sie gegen 100° zu einer klaren Flüssigkeit. Gegen 160° beginnt die Masse, an der Oberfläche zu erstarren, und bei ca. 185° beginnt Wasser auszutreten. Das sich dunkel färbende Condensationsproduct wird nun während mehrerer Stunden auf einer Temperatur von 185—190° gehalten. Nach dem Erkalten löst sich die schwarze, zähe oder feste Masse zum Theil beim Auskochen in Aether mit brauner Farbe und grüner Fluorescenz.

Leitet man alsdann in die ätherische Lösung trocknes Salzsäuregas, so fällt alsbald das Indophtalonchlorhydrat in rothen Flocken aus.

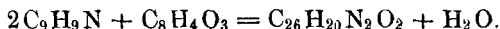
Letzteres wird wiederholt mit Aether ausgekocht, hierauf mit kalter, verdünnter Salzsäure ausgewaschen und schliesslich nochmals mit viel heissem Aether behandelt. Schmp. 265—266°.

0.1611 g Sbst.: 0.4305 g CO₂, 0.0755 g H₂O.

C₂₆H₂₀N₂O₂.HCl. Ber. C 72.78, H 4.93.

Gef. » 72.87, » 5.20.

Die Verbindung, die in ihren Eigenschaften ganz dem aus Phtalylchlorid gewonnenen Körper gleicht, hat sich demnach nach folgender Gleichung gebildet:



Aus der concentrirten, alkoholischen Lösung des Chlorhydrats kann auch hier durch wässriges Natriumcarbonat das freie Indophtalon abgeschieden werden. Es besitzt eine mehr braunrothe Farbe.

Leider waren die Ausbeuten bei dieser zweiten Darstellungsweise zu gering, als dass jetzt schon mit Sicherheit festgestellt werden konnte, ob vom Indophtalon zwei isomere Formen existiren. Immerhin liegt die Vermuthung nahe, da auch das Pyro- und das Chinophtalon in zwei Isomeren auftreten.

Während die Constitution des aus Phtalylchlorid und α -Methylindol gewonnenen Körpers wohl wahrscheinlich als eine asymmetrische betrachtet und derselbe als Iso-Indophtalon bezeichnet werden kann, ist es bei dem nach der zweiten Methode erhaltenen Phtalon noch zweifelhaft, ob hier die erwartete normale, symmetrische Form oder ein Gemisch der beiden Isomeren vorliegt.

Ich wählte für die Farbstoffe, die in ihrem Verhalten manche Aehnlichkeit mit den aus α -Methylpyridin bzw. α -Methylchinolin gewonnenen Phtalonen (Pyrophtalon bzw. Chinophtalon) zeigen, die Bezeichnung »Indophtalon«.

Die Bindung findet zwar nicht, wie dort, an der Methylgruppe statt, sondern die Methinwasserstoffe zweier Moleküle α -Methylindol treten mit dem Sauerstoff (bzw. 2 Chlor) eines Moleküls Phtalsäureanhydrid (Phtalylchlorid) zusammen.

Auch die Condensationen des α -Methylindols mit Aldehyden haben gelehrt, dass die Methylgruppe des α -Methylindols nicht zu reagiren pflegt.

Insofern zeigt auch das Indophtalon entsprechend seiner Constitution eine mehr basische Natur und vermag (im Gegensatz zu den oben genannten Phtalonen) ein wohlcharakterisirtes Chlorhydrat zu bilden. Mit Metallchloriden konnten jedoch bis jetzt keine Salze erhalten werden.

Bemerkenswerth ist noch, dass sich das aus 1-(*N*-)Methylindol und Phtalsäureanhydrid durch Wasseraustritt gewonnene isomere Phthalylmethylindol, $C_{26}H_{20}N_2O_2$, wesentlich anders verhält. Es krystallisirt in farblosen Prismen.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

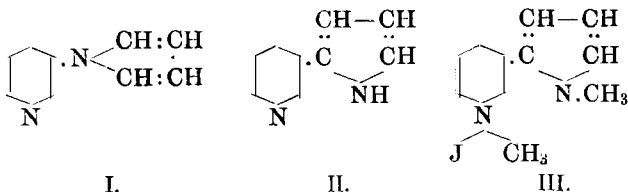
Breslau, Chemisches Universitätslaboratorium.

189. **Ame Pictet und A. Rotschy: Synthese des Nicotins.**
(Eingeg. am 14. März 1904; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. P. Jacobson.)

Die Versuche, die der Eine von uns in Gemeinschaft mit P. Crépieux schon vor längerer Zeit unternommen hatte, um das Nicotin synthetisch darzustellen, hatten bis jetzt zu keiner vollständigen Lösung der Aufgabe geführt. Einerseits blieben in der Reihe der bereits veröffentlichten Beobachtungen einige noch auszufüllende Lücken, andererseits ermangelten manche intermediär erhaltene Körper einer sicheren Identificirung. Vorliegende Mittheilung hat den Zweck, die nöthigen Ergänzungen beizubringen.

Zuerst sei an die bereits gewonnenen Resultate kurz erinnert:

Wie in ihrer ersten Abhandlung¹⁾ über den Gegenstand angeben, gingen Pictet und Crépieux von β -Aminopyridin aus und stellten durch trockne Destillation seines schleimsauren Salzes das *N*- β -Pyridylpyrrol (I) dar. Beim Durchleiten der Dämpfe dieses Körpers durch ein schwach rothglühendes Rohr erlitt derselbe eine Umwandlung in das isomere α - β -Pyridylpyrrol (II). Es wurde dann durch Behandlung des Kaliumsalzes des Letzteren mit Methyljodid das α - β -Pyridyl-*N*-methylpyrroljodmethylat (III) erhalten, welches sich als identisch mit dem Jodmethylat des durch gemässigte Oxydation von Nicotin bereits dargestellten Nicotyryns erwies:



In einer zweiten Mittheilung²⁾ beschäftigten sich Pictet und Crépieux mit der Reduction des Nicotyryns. Um diesen Körper in

¹⁾ Diese Berichte 28, 1904 [1895].

²⁾ Diese Berichte 31, 2018 [1898].