

einige Zeit und fällt dann mit Wasser aus. Die abgeschiedenen weissen Nadeln werden aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Das erhaltene Product vom Schmp. 219° wurde mit dem von Elbs und Keiper<sup>1)</sup> durch elektrolytische Reduction beschriebenen als vollkommen identisch gefunden.

Eine Analyse bestätigte ausserdem die Zusammensetzung:

0.1082 g Stbst.: 20.0 ccm N (16°, 712.5 mm)

$C_{12}H_9N_3O$ . Ber. N 19.91. Gef. N 20.02.

Durch Acetyliren erhielten wir das *p*-Acetoxyphenyl-phen-triazol, das weisse, lange Nadeln bildet und bei 141° schmilzt.

Das Hydrosulfit wirkt also bei der Reduction der *o*-Nitroazokörper wie Schwefelnatrium in der Kälte; wir glauben aber, dass zur Darstellung der Aznitrosokörper die neue Reductionsmethode einfacher in der Ausführung ist. Es muss natürlich bei Constitutionsbestimmungen durch Spaltung mit Hydrosulfit auf diese Thatsache geachtet werden.

Wie einige orientirende Versuche gezeigt haben, scheint die vorliegende Reductionsmethode auch für andere orthonitrierte Azoverbindungen verwerthbar zu sein.

Mit Hrn. dipl. Chem. Guisan studire ich zur Zeit die Reduc-tionsproducte der *o*-nitrierten Azosalicylsäuren.

Bei der Ausführung der vorliegenden Versuche wurde ich in sachkundiger Weise von Hrn. E. Bodmer unterstützt, der auch die Analysen ausführte. Ich möchte ihm hiermit für seine Mitarbeit bestens danken.

Zürich. Chem.-tech. Laboratorium des Polytechnicums.

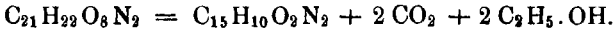
### 630. Fr. Fichter und Rudolf Boehringer: Ueber Chindolin.

(Eingegangen am 12. November 1906.)

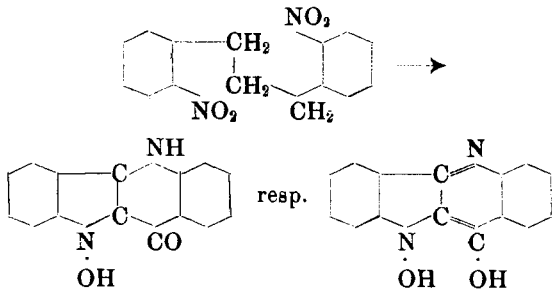
In der Absicht, ringförmige Azoxykörper zu gewinnen, behandelte Dr. E. Rudin im hiesigen Laboratorium den *Bis-o*-Nitrobenzyl-malonester mit alkoholischer Natronlauge. In der That trat eine heftige Reaction ein unter Abscheidung von Natriumcarbonat und unter Bildung eines dunkelrothen Natriumsalzes, das bei der Zersetzung mit Säuren einen rothgelben, wenig löslichen Körper von der Formel  $C_{15}H_{10}O_2N_2$  lieferte. Das Product ist aber kein Azoxy-

<sup>1)</sup> Journ. f. prakt. Chem. [2] 67, 581.

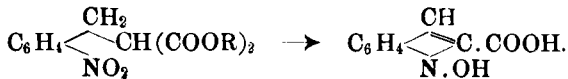
derivat: es ist aus dem *Bis-o*-Nitrobenzylmalonester unter Verlust von Kohlendioxyd und Alkohol entstanden nach der Gleichung:



Die von uns studirten Umwandlungen des Körpers<sup>1)</sup> lassen sich erklären durch die Annahme, dass bei der Einwirkung des Natriumhydroxyds Verseifung und Abspaltung von Kohlendioxyd stattfindet, und dass das intermediär entstehende *Bis-o*-Nitrobenzylmethan in der alkalischen Lösung einen doppelten Ringschluss erleidet unter Bildung des rothgelben Körpers<sup>2)</sup>, der als Dioxy-chindolin bezeichnet werden möge, und der eine Combination von Chinolin- und Indol-Kern darstellt, etwa nach dem Schema:



Ein ähnlicher Ringschluss ist schon von Reissert<sup>3)</sup> an einem analogen Ausgangsmaterial beobachtet worden: aus *o*-Nitrobenzylmalonester erhielt er bei der Behandlung mit 33-procentiger Natronlauge die *N*-Oxyindolcarbonsäure:



Der von uns verwendete *Bis-o*-Nitrobenzylmalonester hat ebenfalls schon cyclische Verbindungen geliefert. So erhielten Lellmann und Schleich<sup>4)</sup> bei der Reduction mit Stannochlorid und Salzsäure daraus eine Art verdoppelten Hydrocarbostyrls, während Reissert<sup>5)</sup> aus der nahe verwandten *Bis-o*-Nitrobenzyleessigsäure mit Zinkstaub und Salzsäure das Tetrahydronaphtinolin gewann, das eine Combination zweier Chinolinkerne darstellt.

<sup>1)</sup> Hr. Rud. Boehringer wird die ausführliche Untersuchung in seiner Dissertation veröffentlichen.

<sup>2)</sup> Die angenommene Reihenfolge der Reactionen ist nicht durch specielle Versuche controllirt worden.

<sup>3)</sup> Diese Berichte 29, 639 [1896].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 20, 434 [1887].

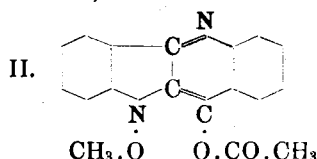
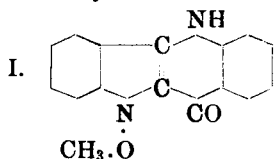
<sup>5)</sup> Diese Berichte 27, 2244 [1894].

Das rothgelbe Dioxychindolin hat die Eigenschaften einer schwachen Säure und bildet mit den Alkalien dunkelrothe, in Wasser lösliche Salze, die ein Aequivalent Metall enthalten.

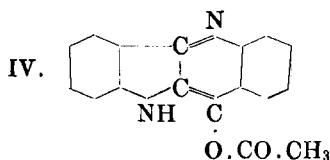
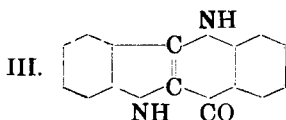
Es erscheint am richtigsten, den sauren Charakter dem an Stickstoff gebundenen Hydroxyl zuzuschreiben. Reissert hat bei seinen *N*-Oxyindolderivaten die saure Natur des am Indolstickstoff gebundenen Hydroxyls bewiesen, und ein anderes Beispiel von sauren Hydroxylgruppen am Stickstoff bietet das Azimidol von Nietzki und Braunschweig<sup>1)</sup>, das sich wie eine ziemlich starke Säure verhält.

In der anderen Hälfte der Dioxychindolinmolekel liegt eine dem Oxychinaldin analoge Gruppierung vor. Oxychinaldin giebt auch Salze mit den Alkalien: man könnte also den sauren Charakter des Dioxychindolins demgemäss auch durch die am Kohlenstoff sitzende Hydroxylgruppe erklären. Die weiter beobachteten Umsetzungen lassen uns aber der ersten Auffassung den Vorzug geben.

Das rothe Natriumsalz des Dioxychindolins, mit Dimethylsulfat behandelt, liefert einen gelben Methyläther I, der nicht mehr in Alkali löslich ist. Conrad und Limpach erhielten bei der Einwirkung von Methyljodid auf das Natriumsalz des Oxychinaldins eine lösliche Natriumverbindung des Oxychinaldinjodmethylats<sup>2)</sup>. Der Dioxychindolinmethyläther lässt sich in der Kälte acetyliren unter Bildung einer leicht verseifbaren esterartigen Acetylverbindung II, die den Estern des Oxychinaldins zu vergleichen ist<sup>3)</sup>.



Dioxychindolin wird durch Erwärmen mit Phenylhydrazin unter lebhafter Reaction der Hälfte seines Sauerstoffs beraubt: es entsteht ein Oxychindolin von schwach basischem Charakter, das mit Säuren zu Salzen von der anomalen Zusammensetzung  $(C_{15}H_{10}ON_2)_2, HCl$



sich vereinigt. Diese Beobachtungen lassen sich am besten wiedergeben durch die Formel III, wonach die am Stickstoff befindliche

<sup>1)</sup> Diese Berichte 27, 3381 [1894].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 21, 1968 [1888].

<sup>3)</sup> Vergl. Conrad und Limpach, loc. cit. 1967.

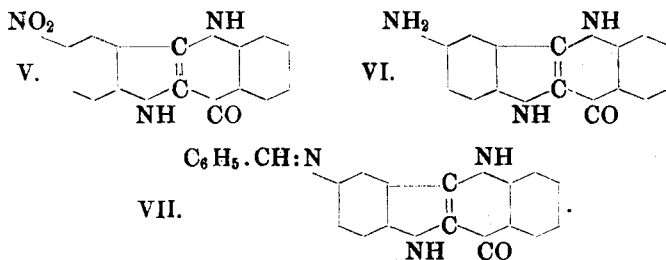
Hydroxylgruppe durch die Reducionswirkung des Phenylhydrazins entfernt wäre. Bekanntlich reagirt Oxychindalin nicht mit Phenylhydrazin, wird also von ihm auch nicht reducirt: andererseits zeigt das Oxychindolin in der Bildung der anomalen Salze Aehnlichkeit mit dem  $\gamma$ -Oxychinolin, sowie dem Pyridon und Lutidon<sup>1)</sup>.

Die Beweiskraft dieser Schlüsse für die Formel des Oxychindolins wird allerdings geschwächt durch die Beobachtung, dass bei energischer Wirkung von Phenylhydrazin auch das zweite Sauerstoffatom aus dem Dioxychindolin herausgenommen wird. Sicher ist aber doch die Hydroxylgruppe am Stickstoff weniger fest gebunden als am Kohlenstoff; sie wird durch die Reduction zuerst entfernt werden.

Oxychindolin giebt bei der Behandlung mit Essigsäureanhydrid wieder eine leicht verseifbare Acetylverbindung von der Formel IV.

Nach der angenommenen Formel ist das Oxychindolin auch dem Carbazol vergleichbar. Es reagirt dementsprechend mit salpetriger Säure, allein es gelang uns nicht, eine einheitliche Verbindung zu isoliren.

Glatt verläuft dagegen die Nitrirung des Oxychindolins: die rothe Nitroverbindung wird wohl nach V zu formuliren sein. Aus ihr entsteht bei der Reduction eine Aminoverbindung VI, die mit Benzaldehyd zu einem Condensationsproduct VII sich vereinigt.

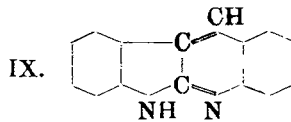
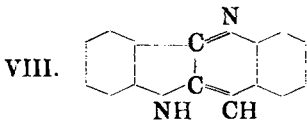


Bei energischer Reduction des Dioxychindolins mit Phenylhydrazin, oder besser beim Arbeiten mit Jodwasserstoff und Phosphor im Rohr, wird sämtlicher Sauerstoff entfernt, und es entsteht die Muttersubstanz aller beschriebenen Derivate, das Chindolin, eine Base vom Schmp. 247—248° (Formel VIII). Chindolin ist isomer mit einer Base IX vom Schmp. 342—343°, die Gabriel und Eschenbach<sup>2)</sup> aus dem *o*-Dinitrocyandibenzyl durch Reduction mit alkoholischem

<sup>1)</sup> Werner, diese Berichte 36, 151 [1903].

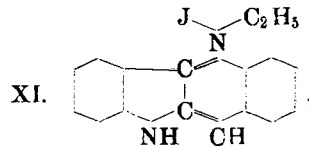
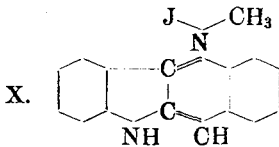
<sup>2)</sup> Diese Berichte 30, 3020 [1897].

Schwefelammonium im Rohr erhalten und als Chinindolin bezeichnet haben<sup>1)</sup>).



Chindolin bildet mit Säuren gelb gefärbte Salze von normaler Zusammensetzung,  $C_{15}H_{10}N_2, HX$ . Essigsäureanhydrid liefert eine gut krystallisirte Acetylverbindung vom Schmp.  $177-178^{\circ}$  (die isomere Acetylverbindung von Gabriel und Eschenbach schmilzt bei  $185^{\circ}$ ).

Chindolin vereinigt sich leicht mit Alkyljodiden: speciell untersucht sind das Jodmethylat X und das Jodäthylat XI, die auch auf



einem ganz anderen Wege gewonnen wurden. Bei der Einwirkung von Jodalkylen auf Dioxy-chindolin im Rohr tritt nämlich Reduction zu Chindolin ein, und das freiwerdende Jod giebt mit den entstehenden Chindolinjodalkylaten prächtig krystallisirte Perjodide, welche bei der Behandlung mit wässriger, schwefliger Säure in die normalen Jodalkylate übergehen.

Chindolin-Jodmethylat und -Jodäthylat sind äusserst bitter schmeckende, gelbe, krystallisirte Verbindungen, die mit schönem Gelb auf Seide ziehen.

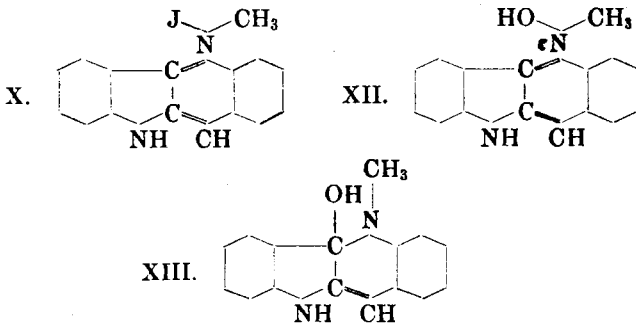
Bei der Behandlung mit Natronlauge verändern sich die gelben Jodalkylate unter Bildung eines dunkelrothen Niederschlags: das Product ist eine Pseudobase, die mit Säuren, schon mit Kohlendioxyd, die gelben quartären Salze zurückbildet.

Nach den Erfahrungen, die namentlich Decker<sup>2)</sup> im Gebiete der cyclischen Ammoniumbasen gesammelt hat, ist anzunehmen, dass intermediär aus Methylchindoliniumjodid das Methylchindoliniumhydroxyd XII entsteht, das sich unter Verschiebung der Hydroxylgruppe in die

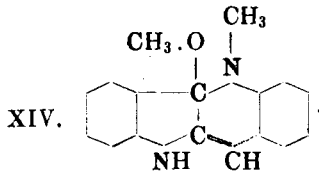
<sup>1)</sup> Wir wollten ursprünglich unsere Base als *ana*-Chinindolin dem älteren Isomeren gegenüberstellen, das dann die genauere Bezeichnung *peri*-Chinindolin erhalten hätte. Die Veränderung des Namens in Chindolin entspricht einem Vorschlag des Hrn. Dr. Decker und trägt dem Umstand Rechnung, dass das Wort Chinindolin unberechtigter Weise Beziehungen der Base zum Chinin vermuthen lässt.

<sup>2)</sup> Vergl. z. B. diese Berichte 36, 1205 [1903].

rothe Pseudobase umlagert. Dabei erscheint die Verschiebung der Hydroxylgruppe in die *p*-Stellung ausgeschlossen, denn das rothe Hydroxylderivat zeigt keinerlei Neigung, unter Oxydation in ein »Chindolon« überzugehen: darum muss eine Wanderung der Hydroxylgruppe an das benachbarte Kohlenstoffatom angenommen und das »Chindolanol« nach XIII formulirt werden:



Es ist nicht leicht, das interessante Product ganz rein zu erhalten, weil schon beim Umkrystallisiren eine Rückverwandlung in Chindolin gelegentlich eintreten kann. Da nur aus Methylalkohol schöne Krystalle erhalten wurden, so ist es nicht ausgeschlossen, dass durch die Einwirkung des Methylalkohols ein Methyläther des oben formulirten Körpers entstanden ist von der Formel XIV. Diese Frage konnte noch nicht entschieden werden<sup>1)</sup>.



## Experimenteller Theil.

### Dioxy-chindolin.

Eine siedende Lösung von 50 g *Bis-o*-Nitrobenzylmalonester in 500 g Alkohol wird mit der heissen Lösung von 50 g Natriumhydroxyd im gleichen Gewicht Wasser versetzt. Die heftige Reaction äussert sich im Aufsieden der Mischung, deren Farbe über Gelb und Braun in ein tiefes Dunkelroth umschlägt, während gleichzeitig reichlich Natriumcarbonat ausfällt. Nach dem Abfiltriren des Letzteren wird die

<sup>1)</sup> Vergl. über solche Alkoholate bei Decker, z. B. Journ. f. prakt. Chem. [2] 45, 161.

Lösung stark eingeengt, und dann scheidet sich ein dunkelrothes Natriumsalz in dicht verwachsenen, feinen, gekrümmten Nadelchen ab. Die Mutterlauge enthält unter anderem das Natriumsalz der *Bis-o*-Nitrobenzyllessigsäure (Schmp. 149°).

Das dunkelrothe Natriumsalz wird mit 10-procentiger Natronlauge, in der es vollkommen unlöslich ist, gründlich ausgewaschen; es ist in Wasser mit rother, in Alkohol mit violetter Farbe löslich. Die siedende, alkoholische Lösung giebt beim Ansäuern mit Essigsäure unter starkem Farbenschlag in Rothgelb einen fast amorphen Niederschlag, der, aus sehr viel Alkohol umkrystallisirt, ein feines, rothes Krystallpulver bildet, das bei 300° noch nicht schmilzt.

$C_{15}H_{10}O_2N_2$ . Ber. C 71.96, H 4.02, N 11.23.  
Gef. » 71.91, 71.88, » 4.55, 4.31, » 11.04, 11.01.

Die Ausbeute an Dioxychindolin beträgt 20 pCt. vom Gewicht des angewandten Esters.

Dioxychindolin löst sich auch ein wenig in Eisessig, wird aber davon beim Kochen zersetzt; ebenso wirkt Nitrobenzol oder Pyridin. Aether, Petroläther, Chloroform, Benzol, Wasser etc. lösen nicht. Concentrirte Salzsäure ist ohne Einwirkung, concentrirte Schwefelsäure löst und zerstört unter Grünfärbung. Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid, von Benzoylchlorid, von salpetriger Säure, von Phosphorchloriden, von Brom, findet Reaction statt, aber die Producte sind nicht einheitlicher Natur. Dioxychindolin löst sich leicht in Alkalihydroxyden, aber kaum in Alkalicarbonat oder in Ammoniak.

#### Dioxychindolin-methyläther.

2.5 g Dioxychindolin werden in 25 ccm 10-proc. Natronlauge eingetragen und mit 10 g Dimethylsulfat unter Kühlung geschüttelt. Nach und nach scheidet sich der gelbe Methyläther in Nadeln ab, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol den Schmp. 184° zeigen.

$C_{16}H_{12}O_2N_2$ . Ber. C 72.68, H 4.57, N 10.63.  
Gef. » 72.71, 72.96, » 4.96, 5.14, » 10.85, 10.75.

Mol.-Gew. Ber. 264. Gef. ebullioskopisch in Benzol 260.2, 266.

Der Dioxychindolinmethyläther ist in Alkohol, in Aether, in Benzol leicht löslich. Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid sind ohne Einwirkung.

#### Acetyl-dioxychindolin-methyläther.

Dioxychindolinmethyläther wird in der Kälte in Essigsäureanhydrid gelöst und nach beendeter Acetylirung durch Eiswasser gefällt. Das Product wird aus absolutem Alkohol (wasserhaltiger wirkt beim Erwärmen verseifend) rasch umkrystallisirt und bildet grünlich-weiße Nadelchen vom Schmp. 148°.

$C_{18}H_{14}O_3N_2$ . Ber. C 70.55, H 4.60, N 9.17.  
Gef. » 70.84, 70.62, » 5.10, 5.04, » 9.14, 8.90.

## Oxy-chindolin.

Je 5 g Dioxychindolin werden mit 10 g Phenylhydrazin im Rundkölbchen mit Steigrohr im Oelbade auf 100° erwärmt, wobei unter Aufschäumen Stickstoff entweicht und Benzol abdestillirt. Nach etwa 4 Stunden ist das Dioxychindolin verschwunden, und an seine Stelle treten kleine, gelbliche, rhombische Kryställchen, die der Reactionsmasse durch Absaugen und Auswaschen mit Aether entzogen werden. Zum Umkrystallisiren dient Alkohol, Eisessig oder Nitrobenzol. Das Oxychindolin bildet regelmässige, kleine, gelbe Rhomben und theilt mit seinen unten zu beschreibenden Derivaten die Eigenthümlichkeit, dass es bis 300° nicht schmilzt. Es ist in wässriger Natronlauge unlöslich, mit alkoholischer färbt es sich rothgelb. In Aether und Benzol ist es unlöslich.

$C_{15}H_{10}ON_2$ . Ber. C 76.87, H 4.30, N 12.00.  
Gef. » 77.04, 76.84, » 4.51, 4.72, » 12.12, 11.98.

Oxychindolin ist eine Base; es giebt mit Salzsäure ein Chlorhydrat in Form gelber, seideglänzender Nadeln.

$(C_{15}H_{10}ON_2)_2, HCl$ . Ber. Cl 7.02. Gef. Cl 6.92.

Pikrinsäure fällt aus der alkoholischen Lösung des Oxychindolins beim Zusatz von Wasser das gelbe Pikrat.

$(C_{15}H_{10}ON_2)_2, C_6H_2(NO_2)_3.OH$ . Ber. C 61.94, H 3.32, N 14.09.  
Gef. » 62.10, » 3.57, » 14.28.

## Acetyloxy-chindolin.

2 g Oxychindolin werden mit 10 g Essigsäureanhydrid schwach erwärmt, und die erhaltene Lösung mit Eiswasser zersetzt; das getrocknete Product wird aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und bildet gelblich-weiße Nadeln.

$C_{17}H_{12}O_2N_2$ . Ber. C 73.86, H 4.37, N 10.17.  
Gef. » 74.08, 73.99, » 4.47, 4.43, » 10.10.

## Nitro-oxy-chindolin.

Oxychindolin wird in Eisessiglösung mit der berechneten Menge concentrirter Salpetersäure tropfenweise versetzt; die gelbe Lösung färbt sich intensiv roth, und rothe Nadelchen scheiden sich ab, die nach dem Absaugen und Auswaschen mit Alkohol aus Nitrobenzol in glänzenden, rothen Blättchen erhalten werden.

$C_{15}H_9O_3N_3$ . Ber. C 64.47, H 3.24, N 15.09.  
Gef. » 64.62, » 3.40, » 15.03.

Das Nitrooxychindolin ist sozusagen unlöslich in den niedriger siedenden Lösungsmitteln. Concentrirte Schwefelsäure löst es leicht mit rother Farbe. Wässrige Natronlauge ruft keine Veränderung hervor, aber alkoholische Natronlauge giebt eine blaue Lösung, die beim Ansäuern den unveränderten Nitrokörper ausfallen lässt.



## Amino-oxy-chindolin.

Nitrooxychindolin, in Alkohol aufgeschlämmt, wird durch Zusatz einer concentrirten, wässrigen Lösung von Schwefelnatrium in der Wärme rasch gelöst, und nach Beendigung der Reduction scheidet sich beim Stehen das Aminooxychindolin in feinen, schwach gelblich gefärbten Nadeln ab, die zur Reinigung aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt werden.

$C_{15}H_{11}ON_3$ . Ber. C 72.23, H 4.44, N 16.90.

Gef. » 72.43, » 4.52, » 17.08.

Das Chlorhydrat ist in Alkohol leichter löslich als in Wasser.

$C_{15}H_{11}ON_3, HCl$ . Ber. Cl 12.41. Gef. Cl 12.20.

Beim Acetyliren giebt die Base ein schwer zu trennendes Gemisch verschiedener Acetylderivate.

## Benzalamino-oxy-chindolin.

Durch halbstündiges Erwärmen einer alkoholischen Lösung von Amino-oxychindolin mit dem halben Gewicht Benzaldehyd bilden sich gelbe, rosettenartig verwachsene Nadelchen, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden.

$C_{22}H_{15}ON_3$ . Ber. C 78.28, H 4.48, N 12.49.

Gef. • 78.43, » 4.59, • 12.24.

## Chindolin.

5 g Dioxychindolin werden mit 10 g 57-procentiger Jodwasserstoffsäure und 1 g Phosphor im Einschmelzrohr 4 Stunden auf 150° erwärmt. Aus dem erhaltenen gelben Jodhydrat wird die Base durch Zersetzung mit Natronlauge gewonnen: der Rückstand von der Aetherextraction krystallisirt auf Zugabe von Toluol und wird durch Umkrystallisiren aus Alkohol in farblosen, feinen Nadeln vom Schmp. 247—248° erhalten.

$C_{15}H_{10}N_2$ . Ber. C 82.50. H 4.60, N 12.90.

Gef. » 82.91, 82.69, » 5.00, 4.88, » 13.16, 12.95.

Mit Säuren liefert die Base gelb gefärbte, gut krystallisirte Salze: das Chlorhydrat, das Jodhydrat und das Nitrat sind in Wasser und Alkohol löslich, das Pikrat nur in Alkohol.

Chindolinchlorhydrat,  $C_{15}H_{10}N_2, HCl$ . Ber. Cl 13.93. Gef. Cl 13.75.

Chindolinjodhydrat,  $C_{15}H_{10}N_2, HJ$ . Ber. J 36.66. Gef. J 36.45.

Chindolinnitrat,  $C_{15}H_{10}N_2, HNO_3$ . Ber. N 14.98. Gef. N 14.99.

Chindolinpikrat,  $C_{15}H_{10}N_2, C_6H_5(NO_2)_2.OH$ . Ber. N 15.69. Gef. N 15.46.

Chindolin entsteht auch bei der Reduction des Dioxychindolins mit Phenylhydrazin, wenn die Temperatur zu hoch steigt.

## Acetyl-chindolin.

2 g Chindolin werden mit 10 g Essigsäureanhydrid bis zur völligen Lösung (einige Minuten lang) gekocht. Das aus der abgekühlten Reactionsmasse

durch Eiswasser abgeschiedene Acetylchindolin krystallisirt aus Alkohol in kleinen, gelblich-weissen Nadeln vom Schmp. 177—178°.

$C_{17}H_{12}ON_2$ . Ber. C 78.41, H 4.64, N 10.79.  
Gef. » 78.60, » 4.86, » 10.88.

#### Chindolin-jodmethylat.

5 g Chindolin werden mit 5 g Methyljodid und 10 g Methylalkohol im Rohr 4 Stunden auf 120° erhitzt. Der Rohriehalt besteht aus den gelben Krystallen des Jodmethylats neben einer kleinen Menge des entsprechenden, glänzend braunen Perjodids, die auf Grund der grösseren Löslichkeit des Jodmethylats leicht zu trennen sind. Das Chindolinjodmethylat krystallisirt aus Wasser in feinen, gelben Nadeln; es schmeckt intensiv bitter und färbt Seide schön gelb.

$C_{16}H_{13}N_2J$ . Ber. J 35.23. Gef. J 35.02.

Das braune Perjodid entsteht als einziges Product in grossen, glänzenden Blättern beim Erwärmen von 5 g Dioxychindolin mit 10 g Methyljodid und 10 g Methylalkohol im Rohr auf 130—140°. Es wird aus Methylalkohol umkrystallisirt.

$C_{16}H_{13}N_2J_3$ . Ber. J 62.01. Gef. J 61.84.

Durch Kochen mit verdünnter schwefliger Säure wird das normale Jodmethylat erhalten.

#### Chindolin-jodäthylat.

Durch Erhitzen von 5 g Chindolin mit 5 g Aethyljodid und 10 g absolutem Alkohol im Rohr auf 135—140° während 4 Stunden entstehen gelbe Nadeln des Jodäthylats, die, aus Wasser oder Alkohol umkrystallisirt, bei 222—223° schmelzen und intensiv bitteren Geschmack zeigen.

$C_{17}H_{15}N_2J$ . Ber. J 33.91. Gef. J 33.75.

Das entsprechende Perjodid entsteht wieder durch Erhitzen von Dioxychindolin mit Aethyljodid, und zwar in Form derber, grünschwarzer Krystalle, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol kleine Nadeln bilden.

$C_{17}H_{15}N_2J_3$ . Ber. J 60.62. Gef. J 60.52.

Beim Kochen mit schwefliger Säure reducirt sich das Perjodid zum normalen Jodäthylat. Auch mit alkoholischer Pikrinsäurelösung wird aus dem Perjodid das normale Pikrat erhalten, das nach mehrmaligem Umkrystallisiren feine, gelbe Nadeln bildet.

$C_{17}H_{15}N_2 \cdot O \cdot C_6H_2(NO_2)_3$ . Ber. C 58.07, H 3.60, N 14.77.  
Gef. » 57.85, » 3.95, » 14.94.

#### Methyl-chindolanol (?).

Eine warme wässrige Lösung von Chindolinjodmethylat wird mit 10-procentiger Natronlauge bis zur stark alkalischen Reaction versetzt; dadurch fällt ein dunkelrother Niederschlag aus, der, nach sorgfältigem Auswaschen bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction.

des Waschwassers, im Exsiccator getrocknet und dann aus Methylalkohol krystallisirt wird. So erhält man schöne rothe Nadeln, die indessen immer noch durch eine Jodverbindung verunreinigt sind. Erst durch Umkrystallisiren aus Toluol (in welchem sich der Körper mit blauvioletter Farbe löst) gewinnt man ein jodfreies Präparat, aber in Form unansehnlicher Krusten, die nochmals aus Methylalkohol krystallisirt werden. Bei 160° zersetzt sich der Körper unter starkem Schäumen. Auch in Benzol und in Aether löst sich der Körper mit violetter Farbe.

Schon das Kohlendioxyd der Luft bewirkt die Bildung von Methylchindoliniumsalzen; Jodwasserstoff liefert das Chindolinjodmethylat zurück.

Die bei der Analyse gewonnenen Zahlen sprechen für das Hydroxyd, nicht für den Methyläther.

$C_{16}H_{14}ON_2$  (Methylchindolanol). Ber. C 76.75, H 5.63, N 11.23.  
Gef. » 76.97, » 5.91, » 11.14.

$C_{17}H_{16}ON_2$  (Methylchindolanol-methyläther). Ber. » 77.22, » 6.10, » 10.63.

Die Frage soll durch eine Methoxylbestimmung endgültig erledigt werden.

Basel, September 1906. Universitätslaboratorium I.

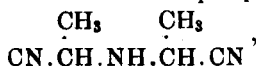
### 631. Giacomo Ciamician und P. Silber:

#### Ueber die Einwirkung von Blausäure auf Aldehydammoniak.

(Eingegangen am 12. November 1906.)

Bezüglich des vorstehenden Themas liegt eine ganze Reihe von Beobachtungen verschiedener Bearbeiter vor, die wir indessen hier nicht alle einzeln anführen wollen; wir beschränken uns darauf, nur kurz diejenigen Arbeiten zu erwähnen, die mit unserer heutigen in Beziehung stehen.

Nach den grundlegenden Untersuchungen von Adolf Strecker zeigten E. Erlenmeyer und S. Passavant<sup>1)</sup>, dass durch Einwirkung von 30 pCt. Blausäure auf Aldehydammoniak bei Gegenwart von Salz- oder Schwefel-Säure ausser dem  $\alpha$ -Amidopropionitril und anderen Verbindungen das  $\alpha$ -Imido-dipropionitril<sup>2)</sup>,



<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 200, 120 [1880].

<sup>2)</sup> Der in der älteren Literatur gebräuchliche Name »Imidopropionitril« ist missverständlich und daher durch »Imido-dipropionitril« ersetzt worden.