

Lösungen, nahezu der ganze Rest um, daher der Farbenwechsel. Beim Abkühlen der Schmelze kann die rote Form nur dann neben der gelben deutlich auftreten, wenn Zeit für die Einstellung des Gleichgewichts ist, d. h. wenn langsam gekühlt wird. In der Tat sieht man in letzterem Falle die roten Krystalle deutlich in der Schmelze. Auch hier kommt vielleicht wieder Verschiebung des Gleichgewichts mit der Temperatur in Betracht.

Durch die vorstehende Untersuchung ist die Frage, ob bei den Anilen R.CH:N.R chemische Isomerie auftritt, im Prinzip gelöst. Da nun Strukturisomerie ohne neue Hypothesen kaum aufzustellen ist, erscheint die Annahme von Stereoisomerie gegeben. Auf der so gewonnenen Grundlage kann man jetzt mit einer gewissen Berechtigung in den Andeutungen von Dimorphie, welche bei einigen Anilen beobachtet wurden, Anzeichen von chemischer Isomerie erblicken, während diese Andeutungen bisher hierfür nicht genügten. Nur selten scheinen eben Umwandlungsgeschwindigkeiten, Löslichkeiten und Schmelzpunkte bei den Anilen so günstig zu liegen, daß eine Trennung und chemische Unterscheidung der Isomeren möglich ist. Nach unseren Versuchen genügen schon geringfügige Änderungen im Molekül, um diese Bedingungen im ungünstigen Sinne zu verschieben. Hierauf werden wir demnächst zurückkommen.

---

**447. Georg Reif: Über die *Pr*-1(*N*),2,3-Methyl-indol-dicarbon-  
säure und die *Pr*-1(*N*),(2,3)-Methyl-amino-indol-carbonsäure.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 7. August 1909.)

Die Versuche, ein Aminoderivat des Indols mittels der Hofmannschen oder Curtiusschen Reaktion zu erhalten, waren, soweit ich die Literatur verfolgen konnte, bisher fast durchweg resultatlos. So haben z. B. Piccinini und Salmonini<sup>1)</sup> beim Abbau der Indolcarbonsäure nach Curtius zwar das Hydrazid und das Azid schön krystallinisch erhalten, beim Verseifen des Urethans bekamen sie jedoch nur harzige Produkte. Bekanntlich sind nun die Indolcarbonsäuren recht beständige Körper; es lag deshalb der Gedanke nahe, daß es durch Abbau einer *Pr*-2,3-Indol-dicarbon-säure möglich sein würde, zu einem Aminoderivat des Indols zu gelangen, das außer

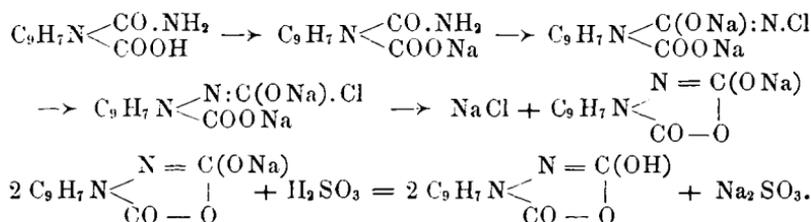
---

<sup>1)</sup> Chem. Zentralbl. 1902, I, 1229.

der Aminogruppe auch noch ein Carboxyl im Pyrrolring enthält. Der Versuch hat die Vermutung bestätigt.

Die *Pr*-1(*N*),2,3-Methyl-indol-dicarbonssäure erhält man aus dem Methylphenylhydrazin des Oxalessigesters nach der bekannten Fischerschen Methode<sup>1)</sup> mittels Chlorzink recht glatt und leicht. Dabei entsteht als Zwischenprodukt ein in Alkohol sehr schwer lösliches Kaliumsalz der erst zum Teil verseiften Methyl-indol-dicarbonestersäure, welches eine sehr bequeme Reinigung ermöglicht. Mit wasserziehenden Mitteln (am besten mit Essigsäureanhydrid) behandelt, geht die Dicarbonssäure recht glatt in ihr Anhydrid über — durch direktes Erhitzen läßt es sich nicht darstellen, da die Dicarbonssäure dabei durch Abspalten von Kohlensäure Methylindol gibt. Durch Behandeln mit Ammoniak entsteht aus dem Anhydrid zuerst das Ammoniumsalz des Dicarbonsäuremonamids, und beim Ansäuern dieses Salzes erhält man das Monamid selbst.

Von diesem ausgehend, wurde der Abbau nach Hofmann unternommen und zwar mittels Natriumhypochlorit nach Graebe<sup>2)</sup>. Bei diesem Abbau läßt sich ein Zwischenprodukt isolieren, welches analog dem Isatosäureanhydrid<sup>3)</sup> gebaut ist. Dasselbe scheint sich auf folgende Weise zu bilden:



Beim vorsichtigen Erwärmen mit fünfprozentiger Natronlauge zerfällt dieses Zwischenprodukt glatt in Kohlensäure und *Pr*-1(*N*), (2,3)-Methyl-amino-indol-carbonsäure. Die Aminosäure kristallisiert in schönen, farblosen Nadeln und löst sich leicht in verdünnten Säuren beim gelinden Erwärmen. Ihr Schmelzpunkt liegt ziemlich tief, beim Erhitzen darüber zerfällt sie unter teilweiser Abspaltung von Ammoniak und Kohlensäure; das Gleiche tritt auch beim Kochen mit Wasser ein. Es wäre denkbar — die resultierenden Öle konnten leider nicht weiter untersucht werden —, daß an Stelle der Aminogruppe eine Hydroxylgruppe tritt, dafür würde auch ein kürzlich von der chemischen Fabrik Kalle & Co. in Biebrich a. Rh.<sup>4)</sup>

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **236**, 106 [1886]. <sup>2)</sup> Diese Berichte **35**, 2754 [1902].

<sup>3)</sup> E. Mohr, Journ. für prakt. Chem. [2] **79**, 281 [1909].

<sup>4)</sup> Chemiker-Ztg. **30**, 148 [1909].

veröffentlichtes Patent sprechen. Diese erhalten nämlich aus dem *o*-Cyanphenylglycin durch Verseifen und Erhitzen die Indoxylsäure und Indoxyl und nehmen dabei als Zwischenprodukt die Amino-indol-carbonsäure an.

Mit *p*-Dimethylamino-benzaldehyd gibt die Methyl-amino-indol-carbonsäure ein schönes, rotes Additionsprodukt, ganz analog demjenigen, welches Pawlewski<sup>1)</sup> zuerst bei der Anthranilsäure mit dem genannten Aldehyd beobachtet hat. Es wäre möglich, daß alle der Anthranilsäure analog gebauten Aminosäuren derartige rote Additionsprodukte mit dem *p*-Dimethylaminobenzaldehyd geben.

Ob bei der *Pr*-1(*N*),2,3-Methyl-amino-indol-carbonsäure die Amino-gruppe in 2- oder 3-Stellung im Pyrrolring steht, wurde bisher noch nicht ermittelt.

#### Experimenteller Teil.

*Pr*-1(*N*),2,3-Methyl-indol-dicarbonensäure,  $C_9H_7N(COOH)_2$ .

Bringt man molekulare Mengen von Methylphenylhydrazin und Oxalessigester zusammen, so scheidet sich unter Braunfärbung sehr rasch Wasser aus. Die Reaktion geht bereits bei gewöhnlicher Temperatur im Laufe mehrerer Stunden vollständig von statten. Um schneller zum Ende zu kommen, erwärmt man am besten ungefähr 15 Minuten auf dem Wasserbad. Das ausgeschiedene Wasser wird durch trocknes Kaliumcarbonat entfernt. Das Hydrazon ist ein braunrot gefärbtes Öl. Es mischt sich mit Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, Petroläther und löst sich leicht in Säuren; durch konzentrierte Säuren wird es rasch in Methylphenylhydrazin verwandelt; Alkalien verseifen es.

Um zum Methyl-indol-dicarbonensäureester zu gelangen, mischt man das Hydrazon mit der fünffachen Menge trocknen, rasch gepulverten Chlorzinks, erwärmt eine Viertelstunde auf dem Wasserbad, rührt gut durch und bringt dann das Gemisch in ein auf 100° erwärmtes Ölbad. Durch langsames Steigern der Temperatur sucht man den Reaktionspunkt, der sich durch starke Blasenbildung kundgibt. Derselbe hängt ab von der Menge des angewandten Hydrazons: bei 10 g Hydrazon beginnt die Reaktion bei ca. 125° und vollendet sich auch bei dieser Temperatur von selbst, d. h. man kann das das Gemisch enthaltende Kölbchen nach dem Eintritt der Reaktion aus dem Ölbad herausnehmen. Ist die Blasenbildung zu Ende, so wird die dunkelbraun gefärbte, halbfeste Masse mit kaltem Wasser und wenigen Tropfen verdünnter Schwefelsäure übergossen und auf

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 2353 [1908].

dem Wasserbad bis zur vollständigen Lösung des Chlorzinks erwärmt. Die wäßrige Flüssigkeit wird mit Äther 2—3 Mal extrahiert. Die ätherischen braunroten Lösungen werden mit etwas Tierkohle durchgeschüttelt, wodurch die Farbe in hellgelb umschlägt. Will man den Ester völlig rein haben, so destilliert man ihn mit Wasserdämpfen, wobei er ziemlich langsam, aber fast vollständig, übergeht; für die Weiterverarbeitung zur Säure ist dies jedoch nicht nötig. Nach dem Abdestillieren des Äthers erhält man den Ester als braunrotes Öl. Er mischt sich mit allen gebräuchlichen Lösungsmitteln und hat ziemlich intensiven Fäkalgeruch; seine Dämpfe färben einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan nicht.

Wird der Diester mit 20-prozentiger alkoholischer Kalilauge am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erwärmt, so scheidet sich bald ein aus feinen, glänzenden Blättchen bestehender Körper aus, welcher das Kaliumsalz der Methyl-indol-estersäure ist. Es wird abfiltriert und bildet gleichzeitig eine ausgezeichnete Reinigungsmethode für die Weiterverarbeitung zur Dicarbonsäure.

Wird dieses eben erwähnte Kaliumsalz in Wasser gelöst und verdünnte Schwefelsäure zugegeben, so fällt die Estersäure in feinen Kryställchen aus. Zur Reinigung werden sie aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Sie scheiden sich daraus in schönen Nadeln ab, die büschelartig beisammen liegen. Die Estersäure ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Chloroform, schwerer in Äther und Petroläther. Die Fichtenspan-Reaktion gibt sie nicht, auch hat sie keinen Fäkalgeruch. Die Ausbeute betrug 70% der Theorie, berechnet auf den Diester. Beim raschen Erhitzen im Capillarrohr schmilzt sie gegen 158° (korr.) unter schwacher Zersetzung.

Für die Analyse wurde sie bei 100° über Phosphorpentoxyd und unter 10 mm Druck getrocknet.

0.1768 g Sbst.: 0.4085 g CO<sub>2</sub>, 0.0821 g H<sub>2</sub>O. — 0.1079 g Sbst.: 5.2 ccm N über 33-prozentiger Kalilauge (13°, 776 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>4</sub> (247.11). Ber. C 63.12, H 5.30, N 5.68.

Gef. » 63.02, » 5.19, » 5.82.

Zur weiteren Darstellung der Methyl-indol-dicarbonsäure wird das als Zwischenprodukt isolierte Kaliumsalz der *N*-Methylindol-dicarbonestersäure in Wasser gelöst und wäßrige Kalilauge zugegeben. Am Rückflußkühler erhitzt, tritt rasch klare Lösung ein; man kocht ungefähr 15 Minuten und gibt zuletzt etwas Tierkohle zu. Nach dem Filtrieren und Abkühlen wird mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert. Die Dicarbonsäure fällt sofort als rein weißer Krystallbrei aus. Man läßt noch eine Stunde im Eiswasser stehen, filtriert, wäscht gut aus und krystallisiert nach dem Trocknen aus verdünntem Alko-

hol um, woraus sie sich in hübschen, großen Prismen ausscheidet. Die Ausbeute an reiner Substanz betrug 52% der Theorie, berechnet auf den Diester. Die Säure ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, ebenso in Äther, Benzol und Ligroin, in heißem Alkohol und in Chloroform löst sie sich dagegen ziemlich leicht. In verdünntem Alkali und in Ammoniak löst sie sich beim schwachen Erwärmen; mit konzentrierter Natron- oder Kalilauge scheiden sich die betreffenden Salze aus. Die Fichtenspan-Reaktion gibt auch die Dicarbonsäure nicht; Fäkalgeruch besitzt sie nicht. Beim raschen Erhitzen im Capillarrohr schmilzt sie gegen 218° (korr.) unter Abspaltung von Kohlensäure und Bildung von *N*-Methyl-indol. Dies wurde nachgewiesen, indem die Dicarbonsäure im Ölbad auf 230° erwärmt wurde; dabei trat starke Blasenbildung ein, die ungefähr eine halbe Stunde dauerte. Das dunkelbraune resultierende Öl wurde mit Wasserdampf destilliert, mit Äther ausgeschüttelt und dann unter vermindertem Druck wieder destilliert. Die Base zeigte die bereits bekannten Eigenschaften<sup>1)</sup>, rötete einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspan intensiv und gab mit Pikrinsäure das bei 150° schmelzende, aus langen, schönen, dunkelroten Prismen bestehende Pikrat.

Für die Analyse wurde die Dicarbonsäure aus Alkohol umkrystallisiert und bei 100° über Phosphorpentoxyd unter einem Druck von 10 mm getrocknet.

0.1718 g Sbst.: 0.3793 g CO<sub>2</sub>, 0.0629 g H<sub>2</sub>O — 0.0907 g Sbst.: 4.8 ccm N über 33-prozentiger Kalilauge (17°, 760 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>4</sub> (219.1). Ber. C 60.24, H 4.17, N 6.39.

Gef. » 60.21, » 4.09, » 6.15.

*Pr*-1(*N*),2,3-Methyl-indol-dicarbonsäurechlorid, C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N(COCl)<sub>2</sub>.

Die Verwandlung der Methylindoldicarbonsäure in ihr Dichlorid vollzieht sich beim Schütteln bei gewöhnlicher Temperatur mit trockenem Petroläther und Phosphorpentachlorid recht glatt. Übergießt man 1 g trockne, fein gepulverte Dicarbonsäure mit 20 ccm trockenem Petroläther und bringt dazu 2.2 Mol. rasch gepulvertes Phosphorpentachlorid in 2 Portionen hinzu, so tritt meist sofort Reaktion ein; man kühlt zuerst in Eiswasser, um zu heftiges Aufschäumen zu verhüten, und schüttelt dann bei gewöhnlicher Temperatur sorgfältig. Zuerst geht dabei ein kleiner Teil in Lösung; allmählich scheidet sich aber das Dichlorid als dicker Brei feiner Nadelchen ab, die sich bei weiterem Schütteln in ein schönes schweres Krystallpulver verwandeln. Da gegen das Ende die Reaktion recht träge von statten geht, ist zur vollständigen Umwandlung etwa 3-stündiges Schütteln auf der Maschine nötig. Hierauf wird rasch filtriert, mit trockenem Petroläther gut gewaschen und in

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. **236**, 132 [1886].

Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Aus der Mutterlauge läßt sich beim vorsichtigen Verdampfen unter geringem Druck noch ein kleiner Rest an Chlorid gewinnen. Die Gesamtausbeute betrug 91 % der Theorie.

Aus mäßig warmem Benzol kann das Dichlorid umkrystallisiert werden. Es krystallisiert daraus in kleinen Nadelchen. In Petroläther ist es recht schwer löslich. Von Alkohol wird es in den Dicarbonsäureester verwandelt. In luftdicht schließenden Gefäßen hält es sich ziemlich lang, gegen Wasser ist es nicht allzu empfindlich; infolgedessen riecht das an feuchter Luft aufbewahrte Präparat kaum nach Salzsäure. Warmes Wasser verwandelt es rasch in die Dicarbonsäure. Im Capillarrohr erhitzt, fängt es gegen 82° (korr.) an, sich gelb zu färben, und schmilzt dann bei etwas höherer Temperatur, natürlich nicht konstant.

Für die Analyse wurde die über Phosphorpentoxyd im Vakuumexsiccator getrocknete Substanz benutzt.

0.1734 g Sbst.: 0.1919 g AgCl. — 0.1531 g Sbst.: 7.4 ccm N über 33-prozentiger Kalilauge (14°, 766 mm).

$C_{11}H_7NO_3Cl_2$  (255.97). Ber. Cl 27.69, N 5.47.

Gef. » 27.37, » 5.74.

*Pr*-1(N),2,3-Methyl-indol-dicarbonsäurediamid,

$C_9H_7N(CO.NH_2)_2$ .

Zur Umwandlung in das Diamid trägt man das Chlorid in eine gesättigte und mit Eis gekühlte, ätherische Lösung von Ammoniak unter kräftigem Schütteln ein und läßt noch einige Stunden im Eischrank stehen. Es erfolgt keine Lösung, da an Stelle des Chlorids ein Gemisch von Amid und Chlorammonium tritt. Man verdampft den Äther unter vermindertem Druck und kocht das Rohprodukt mit heißem Wasser aus. Beim Abkühlen scheidet sich das Diamid in feinen, seideglänzenden Nadelchen aus. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug 67 % der Theorie, berechnet auf das Dichlorid.

Das Diamid ist in kaltem Wasser fast unlöslich, 1 Teil Diamid löst sich in ca. 300 Teilen heißem Wasser, ebenso in Äther; in Benzol und in Chloroform löst es sich ziemlich schwer, in Alkohol dagegen leicht. In Säuren ist es ziemlich leicht löslich.

Beim raschen Erhitzen im Capillarrohr fängt es bei 259° (korr.) an zu sintern und ist gegen 267° (korr.) unter schwacher Blasenbildung zu einer gelblich gefärbten Flüssigkeit geschmolzen.

Für die Analyse wurde es aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und bei 100° über Phosphorpentoxyd unter 10 mm Druck getrocknet.

0.1495 g Sbst.: 0.3320 g CO<sub>2</sub>, 0.0704 g H<sub>2</sub>O. — 0.2321 g Sbst.: 38.7 ccm N über 33-prozentiger Kalilauge (17°, 753 mm).

$C_{11}H_{11}N_3O_2$  (217.11). Ber. C 60.79, H 5.10, N 19.35.

Gef. » 60.57, » 5.26, » 19.22.

*Pr*-1(*N*),2,3-Methyl-indol-dicarbonestersäureamid,  
 $C_9H_7N(COO C_2H_5)(CO.NH_2)$ .

1 g der Methylindoldicarbonestersäure, feingepulvert, wird in einer Schüttelflasche mit 20 ccm trockenem Petroläther übergossen und dazu 1.3 Mol. rasch gepulvertes Phosphorpentachlorid zugegeben. Die Reaktion beginnt erst nach längerem Stehen und verläuft überhaupt sehr langsam. Man stellt am besten die Schüttelflasche nach dem Eintritt der Reaktion in ein auf 40° erwärmtes Bad und läßt 3—4 Stdn. stehen. Die Umwandlung ist dann gewöhnlich zu Ende, und es ist fast vollständig Lösung eingetreten bis auf wenig unverändertes Phosphorpentachlorid, von dem abfiltriert wird. Die schwach gelblich gefärbte Flüssigkeit wird unter stark vermindertem Druck verdampft und das als Öl zurückbleibende Chlorid sofort zum Amid verarbeitet. Man kühlt deshalb in Eis und bringt ungefähr 20 ccm stark gekühltes, wäßriges Ammoniak hinzu. Nach kurzer Zeit scheidet sich das Säureamid in glänzenden Nadelchen aus, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert werden. Die Ausbeute betrug 82 % der Theorie.

Das Säureamid krystallisiert aus Benzol oder Petroläther in langen, seidenglänzenden Nadeln, die büschelartig beisammen liegen. Es schmilzt beim raschen Erhitzen gegen 201° (korr.) unter ganz schwacher Zersetzung. In Wasser ist es sehr schwer löslich, ebenso in Äther, etwas leichter in Petroläther, leicht in Benzol, Chloroform und Alkohol beim gelinden Erwärmen. In verdünnten Säuren und in Alkalien löst es sich beim Erhitzen.

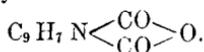
Zur Analyse wurde die Substanz über Phosphorpentoxyd bei 100° unter einem Druck von 10 mm getrocknet.

0.1553 g Sbst.: 0.3600 g CO<sub>2</sub>, 0.0798 g H<sub>2</sub>O. — 0.1509 g Sbst.: 14.6 ccm N über 33-prozentiger Kalilauge (17°, 766 mm)

$C_{13}H_{14}N_2O_3$  (246.13). Ber. C 63.38, H 5.73, N 11.38.

Gef. » 63.22, » 5.74, » 11.34.

*Pr*-1(*N*),2,3-Methyl-indol-dicarbonensäureanhydrid,



Das Anhydrid läßt sich durch bloßes Erhitzen der Dicarbonensäure nicht darstellen, da diese unter Kohlensäureabspaltung zerfällt. Dagegen bildet es sich recht glatt beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid oder Acetylchlorid. Am besten verfährt man auf folgende Weise:

1 g der Dicarbonensäure wird mit 4 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und durch Erhitzen in Lösung gebracht. Man kocht kurze Zeit, gibt etwas Tierkohle zu und filtriert. Beim Abkühlen scheidet sich das Anhydrid in glänzenden, fast farblosen Krystallen aus. Diese werden zur Reinigung aus trockenem Essigäther umkrystallisiert, woraus sie sich beim Abkühlen in großen, glänzenden, rhomboederähnlichen Prismen abscheiden.

Durch Wasser geht das Anhydrid allmählich wieder in die Säure über. Es löst sich leicht, besonders beim gelinden Erwärmen in Benzol, Aceton, Chloroform und Essigäther, dagegen recht schwer in Äther und Petroläther. Die Ausbeute betrug 77 % der Theorie. Im Capillarrohr rasch erhitzt, sintert es bei 209° und ist bei 212° (korr.) vollständig geschmolzen, einige Grade höher zersetzt es sich. Auffallend ist der geringe Unterschied der beiden Schmelzpunkte zwischen der Dicarbonsäure und ihrem Anhydrid.

Für die Analyse wurde die Substanz über Phosphorpentoxyd und unter 10 mm Druck getrocknet:

0.1831 g Sbst.: 0.4389 g CO<sub>2</sub>, 0.0559 g H<sub>2</sub>O. — 0.1638 g Sbst.: 9.8 ccm N über 33-prozentiger Kalilauge (18°, 756 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>7</sub>NO<sub>3</sub> (201.05). Ber. C 65.67, H 3.51, N 6.96.  
Gef. » 65.38, » 3.41, » 6.89.

*Pr*-1(N),(2,3)-Methyl-indol-dicarbonsäuremonamid,  
C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>N(COOH)(CO.NH<sub>2</sub>).

Das Methylindoldicarbonsäureanhydrid läßt sich, für sich erhitzt, mit Ammoniak nicht ohne Zersetzung verbinden. Am vorteilhaftesten erwies sich folgendes Verfahren:

Man löst 3 g Anhydrid in 50 ccm heißem trockenem Benzol und leitet in die Lösung einen kräftigen Strom trocknen Ammoniakgases ein, dabei bildet sich ein weißer, voluminöser Niederschlag, der das Ammoniumsalz des Mono-säureamids ist. Es wird nach dem Filtrieren auf porösen Tonplatten getrocknet und bildet eine weiße flockige Masse, die in Wasser leicht löslich ist. Für die Analyse wurde das direkt bei der Darstellung erhaltene luft-trockne Produkt benutzt, da es sich schon beim gelinden Erwärmen teilweise wieder zersetzt.

0.1612 g Sbst.: 0.3325 g CO<sub>2</sub>, 0.0827 g H<sub>2</sub>O. — 0.1368 g Sbst.: 20.7 ccm N über 33-prozentiger Kalilauge (17°, 758 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (235.13). Ber. C 56.14, H 5.58, N 17.86.  
Gef. » 56.25, » 5.73, » 17.56.

Wird das Ammoniumsalz bei gewöhnlicher Temperatur in möglichst wenig Wasser gelöst und unter Eiskühlung mit einer Säure, am besten durch Einleiten von schwefliger Säure, zerlegt, so fällt das Mono-säureamid in Gestalt eines voluminösen, aus kleinen Kryställchen bestehenden Niederschlages aus. Diese werden zur Reinigung in kohlen-saurem Natrium oder in Ammoniak gelöst und durch Ansäuern wieder gefällt. Die Ausbeute an reiner Substanz, auf das Anhydrid berechnet, betrug 92 % der Theorie.

Die Säure ist in verdünnten Alkalien, kohlen-sauren Alkalien und in Ammoniak leicht löslich. In Wasser ist sie schwerer löslich als ihr Ammoniumsalz. Sie krystallisiert in sternförmig zusammengewachse

nen kleinen Prismen. In den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln löst sie sich, besonders beim gelinden Erwärmen leicht, außer in Äther und Petroläther. Beim raschen Erhitzen im Capillarrohr schmilzt sie gegen 204° (korr.) unter starker Zersetzung. Für die Analyse wurde die an der Luft getrocknete Substanz benutzt.

0.0929 g Sbst.: 10.1 ccm N über 33-prozentiger Kalilauge (18°, 756 mm).

$C_{11}H_{10}N_2O_3$  (218.1). Ber. N 12.83. Gef. N 12.54.

*Pr*-1(N),(2,3)-Methyl-amino-indol-carbonsäure,  $C_9H_7N \begin{matrix} < NH_2 \\ < COOH \end{matrix}$ .

3 g fein gepulvertes, ganz reines Dicarbonsäuremonamid werden mit 20 ccm 10-proz. Natronlauge und 200 ccm Wasser bei gewöhnlicher Temperatur durch Schütteln in Lösung gebracht, filtriert und nochmals 10 ccm 10-proz. Natronlauge und 100 ccm Wasser zugegeben, dann in Eiswasser gut gekühlt. Bringt man zu dieser Lösung die berechnete Menge einer nach Graebe<sup>1)</sup> dargestellten Natriumhypochloritlösung in 4 Portionen im Laufe von 15 Minuten unter Schütteln hinzu, läßt zuerst noch in Eiswasser stehen und taucht dann kurze Zeit in ein auf 30° erwärmtes Bad, so färbt sich die Lösung schwach braun. In diese Lösung leitet man unter Eiskühlung schweflige Säure, wobei ein voluminöser, schwach gelblich gefärbter Niederschlag ausfällt. Zur Reinigung wird er in Natriumcarbonat gelöst und mit verdünnter Salzsäure wieder gefällt. Das erhaltene Produkt ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln recht schwer löslich, am besten noch in ca. 200 Tln. heißem Aceton, woraus es nach Zugabe von Wasser in feinen, glänzenden Nadelchen ausfällt. Es ist ebenso wie das Isatosäureanhydrid leicht löslich in Alkalien und in Ammoniak. Beim raschen Erhitzen schmilzt es gegen 260° unter starker Zersetzung. Die Ausbeute an reinem Produkt betrug 69 % der Theorie.

Für die Analyse wurde bei 100° über Phosphorpentoxyd unter einem Druck von 10 mm getrocknet.

0.1100 g Sbst.: 0.2480 g CO<sub>2</sub>, 0.0387 g H<sub>2</sub>O. — 0.1550 g Sbst.: 17.1 ccm N über 33-prozentiger Kalilauge (18°, 768 mm).

$C_{11}H_8N_2O_3$  (216.08). Ber. C 61.12, H 3.73, N 12.97.

Gef. » 61.48, » 3.93, » 12.92.

1 g dieses bei der Hofmannschen Reaktion erhaltenen Zwischenprodukts wird in 20 ccm 5-proz. Natronlauge gelöst und 1/2 Stunde auf 50—60° erwärmt. Die noch warme Lösung wird mit etwas Tierkohle durchgeschüttelt, filtriert und nach dem Abkühlen mit Essig-

<sup>1)</sup> Diese Berichte **35**, 2753 [1902].

säure oder schwefliger Säure bis zur schwach sauren Reaktion versetzt. Dabei fällt die Aminosäure in kleinen, weißen Kryställchen aus. Diese werden rasch filtriert, mit schwach angesäuertem Wasser gut ausgewaschen und sofort über Phosphorpentoxyd in den Vakuum-exsiccator gebracht. Die Ausbeute betrug 75 % der Theorie, berechnet auf das bei der Hofmannschen Reaktion erhaltene Zwischenprodukt.

Die Aminosäure ist äußerst unbeständig und färbt sich schon bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft innerhalb ganz kurzer Zeit gelb, wobei sie auch sofort andere Eigenschaften annimmt. In reinem Zustand löst sie sich äußerst leicht in Alkalien und in Ammoniak, ebenso in verdünnten Säuren beim gelinden Erwärmen; mit konzentrierten Säuren bildet sie Salze, mit schwefliger Säure ein dunkelrot gefärbtes Additionsprodukt. Sie ist leicht löslich in Alkohol, Aceton, viel schwerer in Chloroform, Benzol, Äther und Petroläther; in mäßig warmem Wasser löst sie sich, beim Erhitzen jedoch zersetzt sie sich.

Die wäßrige Lösung der Aminosäure gibt mit einer wäßrigen Chlorkalklösung eine blaubraune Färbung, ihre alkoholische Lösung mit wenigen Tropfen Ferrichlorid eine dunkelblaue Farbe. Mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd gibt die Methylaminoindolcarbonsäure wie die Anthranilsäure<sup>1)</sup> ein schönes, rot gefärbtes Additionsprodukt. Dieses bildet sich am besten, wenn man eine kleine Messerspitze der Aminosäure und eine etwas größere des Aldehyds zusammenbringt, mit 2—3 Tropfen Alkohol befeuchtet und in einem Mörser verreibt, oder, wenn man eine konzentrierte alkoholische Lösung der Substanz mit einer ebensolchen des Aldehyds mischt und kurze Zeit erwärmt. Die Aminosäure krystallisiert aus Aceton in langen, verzweigten Nadeln, die an der Spitze oft abgebrochen sind. Im Capillarrohr beginnt die Aminosäure beim langsamen Erhitzen unter Abspaltung von Ammoniak und Kohlensäure sich bei 65° (korr.) zu zersetzen und ist gegen 69° (korr.) vollständig geschmolzen.

Für die Analyse wurde nochmals in verdünntem Alkali gelöst, mit schwefliger Säure wieder gefällt und dann über Phosphorpentoxyd im Vakuum getrocknet.

0.1643 g Stbst.: 0.3797 g CO<sub>2</sub>, 0.0804 g H<sub>2</sub>O. — 0.1822 g Stbst.: 23.2 ccm N über 33-prozentiger Kalilauge (21°, 758 mm).

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (190.1). Ber. C 63.12, H 5.30, N 14.73.  
Gef. » 63.03, » 5.47, » 14.53.

<sup>1)</sup> Diese Berichte **41**, 2353 [1908].