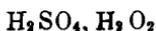
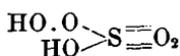


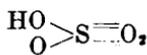
Den aus Alkaliperoxyden und Kohlensäure dargestellten Percarbonaten wird man in Analogie zu den Salzen der Sulfoperoxyssäure, den Perchromaten und anderen Peroxysalzen am besten die Formel II zuschreiben. Damit erscheint die Konstitution der Percarbonate aufgeklärt. Nun tritt auch die Analogie in der Zusammensetzung und Konstitution zwischen den Peroxysäuren des Kohlenstoffs und denen des Schwefels deutlich hervor. Der Einfachheit halber mögen im Folgenden die Formeln der freien Säuren geschrieben werden, obwohl ja diese bisher nur in der Reihe des Schwefels, aber noch nicht in der des Kohlenstoffs bekannt sind:



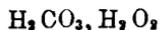
Schwefelsäure mit Krystallwasserstoffsuperoxyd.



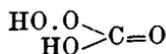
Monoperoxy-sulfosäure (Carosche Säure).



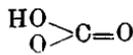
Monoperoxy-disulfosäure,
Perschwefelsäure.



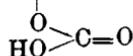
Kohlensäure mit Krystallwasserstoffsuperoxyd.



Monoperoxy-kohlensäure.



Monoperoxy-dikohlensäure,
Perkohlensäure.



In allen diesen Fällen ist die Zusammensetzung der Säuren nunmehr sicher bekannt und die Annahme der verschiedenen Konstitution durch das verschiedene chemische Verhalten der Stoffe gerechtfertigt.

482. Richard Möhlau und Alfred Redlich:

Über die Kondensation von Parochinonen mit Indolen und Pyrrolen mit β -ständigem Wasserstoff.

[Mittellung aus dem Laboratorium für Farbenchemie und Färbereitechnik der Technischen Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 13. November 1911.)

Die folgenden Untersuchungen behandeln die Wechselwirkung zwischen *p*-Chinonen und verschiedenen in β -Stellung nicht substituierten Indolen und Pyrrolen.

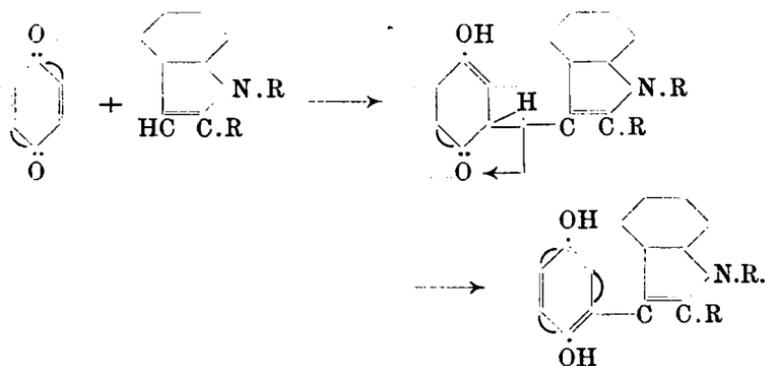
Die Arbeiten von E. Fischer¹⁾, Freund und Lebach²⁾, sowie von W. König³⁾ haben nicht nur die leichte Beweglichkeit von Wasserstoff am β -Kohlenstoff erwiesen, sondern auch festgestellt, daß

¹⁾ B. 19, 2988 [1886]. ²⁾ B. 38, 2640 [1905]. ³⁾ J. pr. [2] 84, 194 [1911].

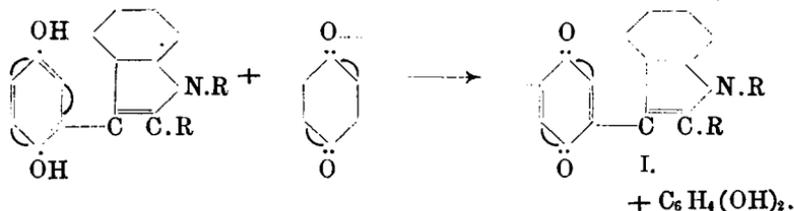
die Indole in verschiedenen Formen, als Indole mit sekundär gebundenem und als Indolenine mit tertiär gebundenem Stickstoff zu reagieren vermögen.

Es lag daher die Vermutung nahe, daß die Indole gleich anderen, durch die Beweglichkeit eines Wasserstoffatoms mit Chinon reaktionsfähigen Verbindungen, mit diesem in erster Linie Additions-, in zweiter Linie Substitutionsverbindungen liefern würden. Dabei waren verschiedene Möglichkeiten zu berücksichtigen.

Tritt das β -Methin-Wasserstoffatom des Indolkörpers in Reaktion und ist sowohl das α -Kohlenstoffatom, als auch das Stickstoffatom mit einem Alkyl-Rest verbunden, so lassen sich in Analogie zur Posnerschen Deutung¹⁾ des Vorgangs bei der Einwirkung von Chlorwasserstoffsäure auf Chinon die Reaktionsphasen durch nachstehende Schemata ausdrücken:



Das so entstehende Hydrochinon-Substitutionsprodukt, dessen Zustandekommen ein Analogon in der Bildung von Oxyäthern²⁾ aus Chinonen und Phenolen findet, würde durch ein weiteres Molekül Chinon, das dabei in Hydrochinon übergeht, in das entsprechende Chinon-Substitutionsprodukt verwandelt werden:



¹⁾ A. 336, 103 [1904].

²⁾ Blumenfeld und Friedländer, B. 30, 2564 [1897].

Somit würden 2 Mol. Chinon mit 1 Mol. Indol-Verbindung in Reaktion getreten sein.

Auf die andere Möglichkeit, daß 2 Indol-Moleküle mit 3 Chinon-Molekülen nach Art der Dianilino-chinon-Bildung reagieren könnten, sei, weil nicht zutreffend, nur hingewiesen.

In erster Linie war die Frage zu entscheiden, in welchem molekularen Verhältnis die Indolverbindungen mit Chinon in Reaktion treten.

In zweiter Linie mußte festgestellt werden, ob bei der Wechselwirkung dieser Verbindungen ausschließlich das am β -Kohlenstoff oder das am Stickstoff haftende Wasserstoff-Atom das reaktionsfähige ist, oder ob, was auch denkbar, aber wenig wahrscheinlich wäre, die Reaktion zum Teil im einen, zum Teil im anderen Sinne verläuft.

Bei den zur Entscheidung der ersten Frage unternommenen Versuchen war das Verhältnis der reagierenden Substanzen einmal das von 2 Mol. α -Methylindol zu 3 Mol. Chinon, das andere Mal das von 1 Mol. α -Methylindol zu 2 Mol. Chinon. Die konzentrierte alkoholische Lösung der Verbindungen wurde auf dem Wasserbade so lange zum Sieden erhitzt, bis die eintretende Violettfärbung sich nicht mehr vertiefte. Bei längerem Stehen schieden sich dunkelviolette, bronzeglänzende Nadeln ab. Nach seinen Reaktionen charakterisierte sich das Produkt als eine Chinonverbindung. Bei der Reduktion verwandelte es sich unter Aufnahme zweier Wasserstoffatome in eine farblose Substanz, die durch Oxydation sehr leicht in die dunkelvioletten Nadeln zurückverwandelt wird und andererseits ein verseifbares Diacetylderivat liefert, also zwei Hydroxyle enthält.

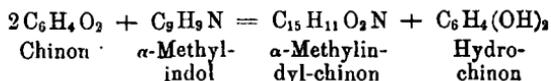
Das Produkt war im Falle des Versuchs mit 2 Mol. α -Methylindol und 3 Mol. Chinon durch α -Methylindol noch stark verunreinigt. Bei diesem Versuch betrug die Ausbeute nur etwa 70% der Theorie, wenn angenommen wird, daß sich gleiche Moleküle Chinon und α -Methylindol zu α -Methylindyl-chinon vereinigt hatten.

Sie war jedoch quantitativ, wenn 1 Mol. α -Methylindol und 2 Mol. Chinon auf einander einwirkten. Dies geht aus Folgendem hervor:

Die quantitative Bestimmung des Reaktionsproduktes ergab im speziellen Falle für den Ansatz 1.31 g α -Methylindol ($1/100$ Mol.) und 2.16 g Chinon ($2/100$ Mol.) in 25 ccm 95-prozentigem Alkohol: 2.06 g α -Methylindyl-chinon.

Es wurde festgestellt, daß 25 ccm 95-prozentiger Alkohol, wenn er die bei diesem Versuch entstandene Menge von 1.10 g Hydrochinon (entsprechend $1/100$ Mol.) enthält, 0.29 g α -Methylindyl-chinon zu lösen vermögen.

Demnach betrug die Gesamtausbeute an α -Methylindyl-chinon 2.35 g. Die theoretische Ausbeute sollte 2.37 g betragen, wenn die Reaktion im Sinne der Gleichung:



verlaufen war.

Zur quantitativen Bestimmung des Hydrochinons wurde das Filtrat im Kohlensäurestrom zur Trockne verdampft. Der gefärbte Rückstand wurde mit Wasser mehrmals ausgekocht, die Lösung im Kohlensäurestrom zur Trockne verdampft und das Hydrochinon gewogen. Dessen Menge betrug 0.89 g, entsprechend 80.9% der Theorie.

Diese Ergebnisse lassen somit die Umsetzung zwischen α -Methylindol und Chinon im Sinne obigen Schemas verlaufend erscheinen.

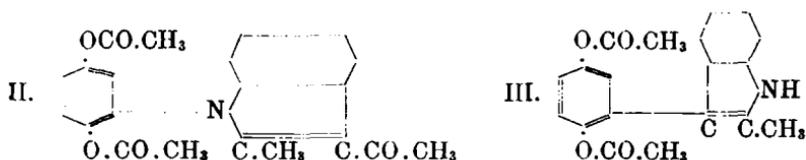
Nun handelte es sich nur noch darum zu entscheiden, ob das am β -Kohlenstoff haftende, oder, was freilich weniger wahrscheinlich ist, das am Stickstoff befindliche Wasserstoffatom in der Indolverbindung das reagierende sei.

Um diese Entscheidung treffen zu können, wurde das *N*, α -Dimethyl-indol, welches nur in β -Stellung ein unbewegliches Wasserstoffatom besitzt, mit Chinon in Reaktion gebracht. Die Umsetzung erfolgte noch glatter als diejenige mit α -Methylindol. Die Ausbeuten an *N*, α -Dimethyl-indyl-chinon (vergl. Formel I, R = CH₃) und an Hydrochinon waren fast quantitativ.

Hierdurch ist erwiesen, daß bei den Umsetzungen zwischen in β -Stellung nicht substituierten Indolen und Chinon das β -Methin-Wasserstoffatom in Reaktion tritt.

Daß auch bei solchen Indolen, welche weder am Stickstoff noch am β -Kohlenstoff substituiert sind, lediglich das am β -Kohlenstoff haftende Wasserstoffatom das reagierende ist, ergibt sich aus folgendem Versuch.

Unterwirft man das α -Methylindyl-chinon der acetylierenden Reduktion, so müßte, wenn das Iminwasserstoffatom im α -Methylindol reagiert hätte, ein Triacetylhydro-Produkt (Formel II) entstanden sein,



da bekanntlich α -Methylindol vorzugsweise am β -Kohlenstoff acetyliert wird.

Es wurde aber festgestellt, daß sich ein Diacetyl- α -Methylindylhydrochinon gebildet hatte, dem nur Formel III zukommen kann.

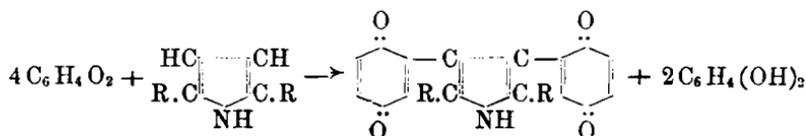
Bezüglich des Verlaufs der Reaktion zwischen Indolen und Chinon ist zu bemerken, daß mit quantitativer Ausbeute *N*, α -Dimethylindol am schnellsten sich umsetzt. Ebenfalls mit quantitativer Ausbeute, aber langsamer reagiert α -Methylindol. Noch langsamer und mit wenig befriedigender Ausbeute reagiert α -Phenylindol.

Das Indol selbst zeigt, wie die meisten Anfangsglieder homologer Reihen, ein unterschiedliches Verhalten, indem es auf Chinon nur spurenweise einwirkt.

Von im Benzolkern substituierten Indolen wurde das *p*, α -Dimethylindol in Reaktion gebracht. Es verhielt sich wie das α -Methylindol.

Ein weiterer Beweis für die Reaktionsfähigkeit des β -Methinwasserstoffs in den Indolen konnte durch die Wechselwirkung zwischen Pyrrolen und Chinon erbracht werden.

Wenn nämlich das β -Methinwasserstoffatom das reaktionfähige in den Indolen ist, so darf erwartet werden, daß die in den beiden β -Stellungen nicht substituierten Pyrrole mit Chinon in dem Verhältnis von 1 Molekül des Pyrrols zu 4 Molekülen des Chinons unter Bildung von 1 Molekül eines 3,4-Dichinonyl-pyrrols und 2 Molekülen Hydrochinon gemäß dem Schema:

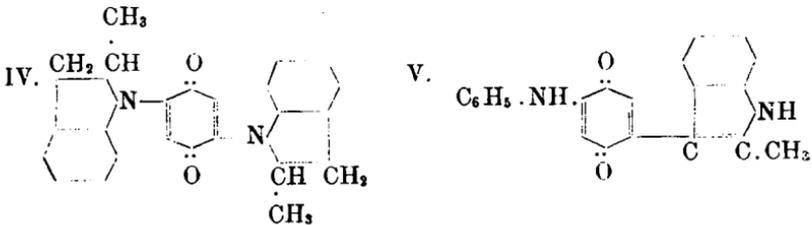


reagieren.

Aus dem 2,5-Dimethyl-pyrrol wurde denn auch das 2,5-Dimethyldichinonyl-pyrrol und aus dem 2,5-Methylphenyl-pyrrol das 2,5-Methylphenyl-dichinonyl-pyrrol erhalten.

Es ergibt sich hieraus also die merkwürdige Tatsache, daß bei der Reaktion zwischen Pyrrolen bzw. Indolen einerseits und Chinon andererseits nur ein Kernwasserstoffatom des letzteren durch die Reste der genannten Verbindungen ersetzt wird, während im Gegensatz hierzu ausgesprochene Basen (primäre und sekundäre Amine) mit beweglichem, an Stickstoff gebundenem Wasserstoff zwei Kernwasserstoffatome im Chinon ersetzen. Das unterschiedliche Verhalten dieser Verbindungen ist vielleicht auf die geringere Basizität der Indol- bzw. Pyrrol-Verbindungen zurückzuführen, denn es zeigt sich, daß das durch Addition von 2 Wasserstoffatomen an das α -Methylindol entstehende stärker basische Hydro-methylketol sich nach Art primärer und sekun-

därer Basen mit Chinon unter Bildung von Bis-hydromethylketolchinon (Formel IV)

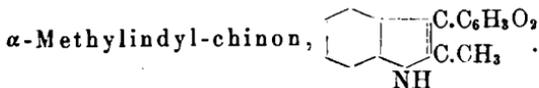


umsetzt.

Posner ist der Ansicht, daß im Chinon zwei getrennte Systeme konjugierter Doppelbindungen vorhanden sind, die unabhängig von einander reagieren. Für die Richtigkeit dieser Ansicht konnte ein Beweis dadurch erbracht werden, daß es gelang, Monoanilino- α -methylindyl-chinon durch Einwirkung von Anilin auf α -Methylindol zu erhalten. Bei der Addition des Anilins an das noch nicht in Reaktion getretene System konjugierter Doppelbindungen wird aller Wahrscheinlichkeit nach diejenige der beiden Möglichkeiten bevorzugt werden, die der vollständigeren Symmetrie entspricht.

Dem Monanilino- α -methylindyl-chinon wird demnach die Formel V zu erteilen sein.

Experimenteller Teil.



2.16 g ($\frac{2}{100}$ Mol.) Benzochinon und 1.31 g ($\frac{1}{100}$ Mol.) α -Methylindol wurden mit 20–25 ccm 95-prozentigem Alkohol zusammengebracht und etwa eine halbe Stunde auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Die Reaktion trat schon in der Kälte ein, indem sich die Lösung rotbraun färbte und diese Färbung nach wenigen Minuten von schmutzigrot über rotviolett in blaviolett überging. Aus der violette Krystalle abscheidenden Lösung war nach mehrstündigem Stehen das α -Methylindyl-chinon in drusenförmigen Gruppen von Nadeln ausgefallen, die, abfiltriert und aus Essigäther umkrystallisiert, bronzeglänzende Nadeln bildeten, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure zur Analyse verwendet wurden. Die Ausbeute war quantitativ. Beim Eindampfen der Rohmutterlauge im Kohlensäurestrom hinterblieb eine mit einigen blauen Stellen durchsetzte graue Masse. Daraus konnten durch Umkrystallisieren Krystalle erhalten werden, die sowohl

den Schmelzpunkt, als auch die übrigen Eigenschaften des Hydrochinons zeigten.

α -Methylindyl-chinon schmilzt bei ungefähr 185°. Es ist am leichtesten in Methyl-, Äthylalkohol, Benzol, Toluol, Xylol und Aceton, weniger leicht in Eisessig löslich, unlöslich in Petroläther und Ligroin.

Versetzt man die alkoholische Lösung des Körpers mit einer wäßrigen Lösung von Aminoguanidinnitrat, so schlägt die Farbe der Lösung in braun um, und auf Zusatz von wäßrigem Ammoniak fallen rote Flocken eines Kondensationsproduktes aus, das sich jedoch in reiner Form nicht isolieren läßt. Bei der Einwirkung von festem Natriumnitrit auf eine Eisessiglösung von α -Methylindyl-chinon tritt momentan eine Aufhellung der blavioletten Lösungsfarbe ein. Durch Reduktion des Farbkörpers mit Hydrazinhydrat in alkoholischer Lösung verschwindet die Farbe unter Bildung des Leukokörpers. Versetzt man das Reduktionsprodukt mit Chinon, so tritt sofort die blaviolette Farbe der ursprünglichen Verbindung wieder auf. Chinon oxydiert also die α -Methylindyl-hydrochinon-Verbindung zum entsprechenden α -Methylindyl-chinon-Derivat, indem es selbst zu Hydrochinon reduziert wird.

$C_{15}H_{11}O_2N$. Ber. C 75.95, H 4.64, N 5.91.

Gef.¹⁾ » 75.99, » 4.78, » 5.83, 5.78.

Spaltung des α -Methylindyl-chinons. 1 g des Additionsproduktes wurde in einem $\frac{1}{2}$ -Liter-Rundkolben mit 40 ccm 40-prozentiger wäßriger Kalilauge versetzt und die so erhaltene Suspension auf dem Sandbade während 2 Stunden zum Sieden erhitzt. Dann wurde das schmierige Gemisch, in welchem man das Methylketol durch den Geruch deutlich wahrnehmen konnte, mit heißem Wasser versetzt und mit Wasserdampf destilliert. Dabei geht das Methylketol über und kann im Destillat durch die Fichtenspanreaktion nachgewiesen werden. Die zurückbleibende, noch warme Flüssigkeit wurde mit Salzsäure angesäuert und zur Entfernung der Schmierer durch zwei übereinander gestellte Faltenfilter filtriert. Im oberen Filter befand sich noch ein Wattebausch.

Versetzt man das in dieser Weise erhaltene Filtrat mit Eisenchlorid-Lösung, so beobachtet man blau bis rotviolette Färbungen, was auf die Anwesenheit einer phenolartigen Verbindung, vielleicht des Oxychinons, hindeutet, dessen Isolierung jedoch nicht gelingen konnte.

Die Spaltung war daher sehr wahrscheinlich nach der Gleichung verlaufen:



Diacetylderivat des α -Methylindyl-hydrochinons. 1 g α -Methylindyl-chinon wurde in einem mit Rückflußkühler versehenen Wittschen Kolben in 30 g Acetanhydrid gelöst, die Lösung mit 2 g entwässertem Natriumacetat und 3 g Zinkstaub versetzt und das Gemisch im Ölbad während einer Stunde zum Sieden erhitzt. Die ursprünglich violette Lösung entfärbte sich allmählich

¹⁾ Die ausführlichen Angaben über die Analysen sind in der Dissertation von A. Redlich: Über Additionsreaktionen der Parabenzochinone, Dresden 1911, enthalten.

und gleichzeitig sammelte sich am Boden des Gefäßes ein schwach gefärbtes Öl an. Das Reaktionsgemisch wurde mit dem zehnfachen Volumen Wasser versetzt, wobei sich das Acetyl-Produkt als gelbes Öl abschied. Durch Reiben der Gefäßwände und Stellen in Eis konnte das Öl nach einiger Zeit krystallinisch erhalten werden. Zur Reinigung wurde der gelb gefärbte Körper in siedendem 95-prozentigem Alkohol gelöst, die Lösung vorsichtig mit Wasser versetzt, bis eben eine Trübung entstand, und hierauf filtriert. Auf weiteren Zusatz von Wasser schieden sich nach dem Erkalten Gruppen von weißen Nadeln ab.

Ausbeute quantitativ. In Methyl- und Äthylalkohol, Äther, Benzol, Toluol, Chloroform, Aceton, Schwefelkohlenstoff lösen sie sich schon in der Kälte leicht, in Petroläther sind sie schwer, in Ligroin noch schwerer löslich und krystallisieren daraus in prachtvollen, zentrisch gruppierten, weißen Nadeln. Schmp. 132°. Gegen wäßrige Alkalien ist das Diacetyl-Produkt ziemlich beständig, während es beim Behandeln mit Salzsäure leicht zu α -Methylindyl-hydrochinon verseift wird. Dies kann man dadurch erkennen, daß Eisenchlorid und ähnliche Oxydationsmittel in der verseiften Lösung einen blauen Niederschlag von α -Methylindyl-chinon erzeugen.

$C_{19}H_{17}O_4N$. Ber. C 70.59, H 5.26, N 4.34.
Gef. » 70.52, » 5.40, » 4.26.

N-Methyl- α -methylindyl-chinon.

2.16 g Chinon, gelöst in 20 ccm absolutem Alkohol, wurden zu 1.45 g N-Methyl- α -methylindol in 5 ccm absolutem Alkohol gegeben. — Nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Kochen hatte die Lösung eine dunkel blauviolette Farbe angenommen. Die nach 12 Stunden abgeschiedenen derben Nadeln wurden filtriert, mit heißem Ligroin gewaschen und getrocknet. Nach dem Umkrystallisieren aus Essigäther bildete der Körper violett-schwarze Nadeln, welche im Vakuum über Schwefelsäure getrocknet wurden. Sie schmelzen bei ungefähr 160°. Ausbeute 90 % der Theorie.

Seine Löslichkeitsverhältnisse sind denen des α -Methylindyl-chinons sehr ähnlich, doch ist er in allen angeführten Lösungsmitteln etwas schwerer löslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich mit grüner Farbe.

$C_{16}H_{13}O_2N$. Ber. C 76.49, H 5.18, N 5.58.
Gef. » 76.60, » 5.42, » 5.56.

α -Methylindyl-toluchinon. 2.44 g Toluchinon wurden in 25 ccm absolutem Alkohol in der Hitze gelöst, die berechnete Menge α -Methylindol zugesetzt und auf dem Wasserbade 2 Stunden im Sieden erhalten. Dabei färbte sich die Lösung erst rotbraun, nach einiger Zeit dunkel rotviolett und schließlich blauviolett. Nach längerem Stehen schieden sich aus der Reaktionsflüssigkeit violette Nadeln ab, die mit Petroläther gewaschen wurden.

Aus Essigäther krystallisierte der Körper in langen, rotvioletten Nadeln, die im Trockenschrank bei 80° und dann im Exsiccator über Schwefelsäure getrocknet wurden. Sie schmelzen unter Zersetzung bei ungefähr 195°. Ausbeute 80 % der theoretischen.

In Aceton und Pyridin ist das Produkt schon in der Kälte leicht löslich, in Methylalkohol, Äthylalkohol, Äther, Benzol, Toluol, Chloroform und Eisessig löst es sich beim Erwärmen leicht, in heißem Petroläther und Ligroin ist es fast unlöslich. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist grün gefärbt. Die alkoholische Lösung färbt sich mit alkoholischer Kalilauge sofort grün, nach kurzem Aufkochen schägt die Farbe in schmutzig-gelb um. Chlorkalk-Lösung ruft in der alkoholischen Lösung eine rotviolette nach einigen Augenblicken eine rotbraune, später schmutzig-gelbe Färbung hervor, welche nach und nach fast ganz verschwindet. Versetzt man die Eisessiglösung in der Wärme mit Zinkstaub, so tritt unter Entfärbung Reduktion ein; in gleicher Weise wirken Natriumamalgam, Natriumbisulfid und salzsaure Zinnchlorür-Lösung. Die dabei entstandene Hydroverbindung nimmt durch Oxydationsmittel die ursprüngliche Farbe wieder an.

$C_{16}H_{13}O_2N$. Ber. C 76.49, H 5.18, N 5.58.
Gef. » 76.39, » 5.46, » 5.46.

Diacetyl- α -methylindyl-toluhydrochinon. Zur Überführung in die entsprechende Diacetylhydro-Verbindung wurde 1 g α -Methylindyl-tolu-chinon in der 30-fachen Menge Essigsäureanhydrid zur Lösung gebracht und mit 2 g entwässertem Natriumacetat und 3 g Zinkstaub versetzt. Der Ansatz war zunächst blauviolett, beim Kochen trat ein Farbenumschlag nach rosa und gelb ein. Die Umsetzung war in etwa zwei Stunden beendet. Hierauf wurde mit der dreifachen Menge heißen Wassers versetzt und das sich abscheidende Öl erkalten gelassen, welches nach längerer Zeit krystallinisch erstarrte. Das erstarrte Produkt wurde abfiltriert, in 95-prozentigem Alkohol gelöst und durch Tierkohle entfärbt. Aus der heißen, mit Wasser verdünnten Lösung schied sich die Acetyl-Verbindung in voluminösen, unscharf begrenzten, weißen, Nadeln aus. Bei einigen Ansätzen jedoch fiel auch hier zunächst ein Öl aus, das erst nach längerem Stehen zur Krystallisation gebracht werden konnte. Die weitere Reinigung erfolgte durch Umkrystallisieren aus einem Gemisch von viel Ligroin und wenig Essigäther. Ausbeute 70 % der Theorie.

Die Acetylverbindung bildet farblose Nadeln vom Schmp. 146°. Sie ist in Methyl- und Äthylalkohol, Benzol, Toluol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, Aceton, Eisessig schon in der Kälte leicht löslich, in Ligroin und Petroläther schwer löslich. Durch Salzsäure wird sie zur entsprechenden Hydrochinon-Verbindung verseift.

$C_{20}H_{19}O_4N$. Ber. N 4.15. Gef. N 3.95.

α -Phenylindyl-chinon. 1.93 g ($\frac{1}{100}$ Mol.) α -Phenylindol wurden in 40 ccm absolutem Alkohol gelöst, dann die Lösung von 2.16 g

($\frac{2}{100}$ Mol.) Benzochinon in 25 ccm Alkohol zugegeben und 10 Stunden lang auf dem Wasserbade in lebhaftem Sieden erhalten, dann weitere 50 ccm Alkohol hinzugefügt und noch 6 Stunden erhitzt. Das so erhaltene Produkt war durch Phenylindol immer noch stark verunreinigt. Zur Beseitigung dieser Beimengung wurde das Rohprodukt mit einem großen Überschuß von Schwefelkohlenstoff mehrfach ausgekocht. Ausbeute an Rohprodukt 0.80 g, entsprechend 40 % der Theorie.

Die alkoholische Mutterlauge hinterließ nach völligem Verdunsten im Kohlensäurestrom ein bläulich-gelbes Produkt. Ihm konnte durch heißes Wasser eine graue Masse entzogen werden, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren Hydrochinon vom Schmp. 169° ergab.

Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bildet das α -Phenylindylchinon silberglänzende, blaue Nadeln, die eine fächerartige Gruppierung zeigen. Schmelzpunkt bei ungefähr 205°. In Alkohol, Äther, Benzol, Toluol, Aceton und Eisessig lösen sie sich ziemlich leicht, in Chloroform sehr leicht, in Ligroin schwer. Alkoholische Kalilauge ruft in der alkoholischen Lösung des Produktes eine rein grüne Färbung hervor, die beim Erhitzen in eine schmutzig-gelbe übergeht. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich analog den anderen Indol-Derivaten mit grüner Farbe.

$C_{20}H_{13}O_2N$. Ber. C 80.27, H 4.35.

Gef. » 80.02, » 4.58.

2.5-Dimethylindyl-chinon. 2.5-Dimethylindol und Chinon wurden (im Molekularverhältnis 1 : 2) getrennt in heißem Äthylalkohol gelöst und die Dimethylindol-Lösung zu der des Chinons gegeben. Im ersten Augenblick trat schon eine rotviolette Färbung auf, die aber bald in eine blauviolette überging. Nach einstündigem Erhitzen nahm die Ausscheidung violetter Nadeln nicht mehr zu. Ausbeute 90 % der Theorie.

Reinigen läßt sich das Produkt durch Umkrystallisieren aus Essigäther, woraus es sich in violettschwarzen, bronzeglänzenden Nadeln abscheidet. Sie schmelzen unter Zersetzung bei ungefähr 201°. In Ligroin und Petroläther ist die Verbindung sehr schwer löslich, in Methyl- und Äthylalkohol, Aceton, Chloroform, Essigäther leichter. Die alkoholische Lösung wird durch Reduktionsmittel entfärbt. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist grün.

$C_{16}H_{13}O_2N$. Ber. N 5.58. Gef. N 5.41.

2.5-Dimethylindyl-toluchinon.

$\frac{1}{200}$ Mol. 2.5-Dimethylindol und $\frac{2}{100}$ Mol. Toluchinon wurden in absolutem Alkohol gelöst und eine Stunde zum Sieden erhitzt. Bereits nach $\frac{1}{2}$ -stündigem Erhitzen konnte das Auftreten einer rotvioletten Färbung beob-

achtet werden, die nach und nach dunkler wurde und schließlich in bläulich-violett überging. Die bei längerem Stehen sich abscheidenden Krystalle wurden abgesaugt, mit Ligroin die Mutterlauge entfernt und aus Essigäther umkrystallisiert. Die Verbindung fiel dabei in dünnen, rotvioletten Nadeln aus. Sie zersetzt sich beim Erhitzen. Ein Schmelzpunkt läßt sich nicht bestimmen. Ausbeute 90 % der theoretischen.

$C_{17}H_{15}O_2N$. Ber. N 5.28. Gef. N 5.21.

3.4-Dichinonyl-2.5-dimethyl-pyrrol.

Dem Molekularverhältnis 4 : 1 entsprechend, wurden 8.64 g Chinou in 80 ccm Alkohol in der Hitze, ferner 1.90 g Dimethylpyrrol in 15 ccm Alkohol in der Kälte gelöst. Die Chinon-Lösung wurde auf etwa 30° erkalten gelassen und sodann langsam zu der Pyrrol-Lösung zugesetzt, hierbei trat augenblicklich eine braune Färbung auf. Nach etwa 20 Minuten begann an dem oberen Rande der Flüssigkeit die Abscheidung brauner Kryställchen. Ausbeute 30 % der theoretischen.

Führte man die Reaktion in der Hitze aus, so schied sich ein öliges Produkt in fast quantitativer Menge ab. Die alkoholische Mutterlauge hinterließ nach dem völligen Eindampfen im Kohlensäurestrom ein graubraun gefärbtes, krystallisiertes Produkt; nach dem Umkrystallisieren aus heißem Wasser konnte es durch den Schmp. 169° und durch die Überführbarkeit in Chinon mit Hydrochinon identifiziert werden.

Zur Reinigung wurde das Reaktionsprodukt in kaltem Pyridin gelöst, von einem kleinen, unlöslichen Anteil abfiltriert, die Lösung erwärmt und mit heißem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Die zunächst fallenden schmierigen Produkte wurden abfiltriert und das Filtrat zur Krystallisation stehen gelassen. Nach abermaligem Umfällen aus Pyridin wurde die Substanz mit Alkohol gewaschen, dann 6 Stunden lang bei 120° und schließlich über Nacht im Vakuumexsiccator getrocknet.

Das Pyrrol-Derivat bildet so ein mikrokrySTALLINISCHES, schwarzes Pulver, von dem ein Schmelzpunkt nicht festgestellt werden konnte. Die Verbindung ist in den gebräuchlichsten organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich, mit Ausnahme von Pyridin und Eisessig, in denen sie sich sehr leicht löst. Konzentrierte Schwefelsäure löst schwer, in der Kälte mit rotbrauner Farbe, in der Wärme geht die Farbe in schmutzig-braun über.

$C_{18}H_{18}O_4N$. Ber. N 4.56. Gef. N 4.80.

3.4-Dichinonyl-2-methyl-5-phenyl-pyrrol.

4.82 g Chinou wurden in 45 ccm Alkohol gelöst, mit der alkoholischen Lösung von 1.55 g Methyl-phenyl-pyrrol zusammengebracht und während einer halben Stunde auf dem Wasserbade im Sieden erhalten. Zuerst war die Reak-

tionsflüssigkeit blauviolett gefärbt, sie nahm jedoch nach dem Erkalten eine rotviolette Farbe an. Nach längerem Stehen schied sich das Produkt in braunschwarzen Flocken ab. Zur Reinigung wurde die Verbindung in siedendem Alkohol gelöst und die Lösung bis zur Trübung mit Wasser versetzt. Nun wurde abfiltriert und erkalten gelassen. Durch zweimaliges Ausspritzen mit Wasser konnte die Verbindung aschefrei erhalten werden. Die Ausbeute betrug 1.80 g entsprechend 48 % der Theorie.

Beim Erhitzen zersetzt sich die Verbindung, ohne zu schmelzen. In Pyridin ist sie schon in der Kälte leicht löslich. In Methyl- und Äthylalkohol, Aceton löst sie sich beim Erwärmen mit dunkelrotvioletter Farbe; in Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Ligroin und Chloroform ist sie unlöslich. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist dunkelrotviolett.

$C_{23}H_{15}O_4N$. Ber. N 3.80. Gef. N 3.62.

Bis-hydromethylketol-chinon, $C_6H_2O_2(C_9H_{10}N)_2$ (Formel IV).

Die Lösung von 3.24 g Chinon in 30 ccm absolutem Alkohol wurde mit einer Lösung von 2.66 g Hydromethylketol in 10 ccm Alkohol vereinigt, wobei sofort eine schmutzig-braune Färbung auftrat, welche innerhalb zweistündigen Erhitzens in rotbraun überging. Nach längerem Stehen schieden sich kleine, braune Nadeln in reichlicher Menge ab; diese wurden abfiltriert und mit heißem Ligroin gut gewaschen. Aus Essigäther krystallisierte die Verbindung in gut ausgebildeten, braunen Nadeln mit blauem Oberflächenschimmer. Nach zweimaligem Umkrystallisieren zeigten sie den konstanten Schmp. 187°. Ausbeute 60 % der Theorie.

In Methyl- und Äthylalkohol, Benzol, Toluol, Aceton, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig sind sie leicht löslich, in Ligroin und Petroläther schwer löslich. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit blauer Farbe. Die rotbraune, alkoholische Lösung färbt sich auf Zusatz von Chlorkalklösung gelb. Durch reduzierende Mittel, wie Zink und Salzsäure, wird die alkoholische Lösung entfärbt, Oxydationsmittel regenerieren die Färbung.

$C_{24}H_{22}O_2N$. Ber. N 7.57. Gef. N 7.43.

Bis-monomethylanilino-chinon, $C_6H_2O_2[N(CH_3).C_6H_5]_2$.

2.14 g Monomethylanilin wurden in wenig Alkohol in der Kälte, ferner 3.24 g Chinon unter gelindem Erwärmen gelöst. Die Chinonlösung wurde zu der des Monomethylanilins gegeben und das Gemisch 6 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Nach längerem Stehen schieden sich rotbraune Blättchen mit blauem Flächenschimmer in reichlicher Menge ab. Ausbeute 80 % der Theorie.

Die Anilino-Verbindung ist in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslich, wenig löslich in Alkohol, leichter in Eisessig; aus

letzterem krystallisiert sie in rotbraunen, metallglänzenden Blättchen, welche unter Zersetzung schmelzen. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist fuchsinrot. Durch Zinnchlorür und Salzsäure wird das Anilid reduziert.

$C_{20}H_{18}O_2N_2$. Ber. C 75.47, H 5.66, N 8.81.
Gef. > 75.31, > 5.83, > 8.72.

Anilino- α -methylindyl-chinon, $C_6H_5 \cdot NH \cdot C_6H_2O_2 \cdot C_9H_7N$
(Formel V).

2.37 g α -Methylindyl-chinon wurden mit etwas mehr als der berechneten Menge Anilin (Molekularverhältnis 2 : 1) vereinigt, in 80 ccm absolutem Alkohol gelöst und 2 Stunden auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Die blauviolette Farbe der Lösung änderte sich fast gar nicht und ging erst gegen Ende der angegebenen Zeit in eine braunrote über. Nach längerem Stehen hatte sich am Boden des Gefäßes ein Niederschlag abgesetzt, der noch viel unverändertes Methylindyl-chinon enthielt, dessen Entfernung ziemliche Schwierigkeiten hat. Sie erfolgte folgendermaßen: Wenn man die alkoholische Lösung in der Hitze vorsichtig mit Wasser ausspritzte, so fiel zunächst nur das Ausgangsmaterial, von dem heiß abfiltriert wurde. Beim Erkalten des Filtrats fiel dann ein Gemisch, das in der Hauptsache aus dem Reaktionsprodukt bestand, dem aber immer noch Ausgangsmaterial beigemischt war. Wiederholte man jedoch die geschilderte Behandlung noch zweimal, so erhielt man ein Produkt, das als einheitlich angesehen werden konnte.

Die so gereinigte Verbindung bildet strahlige Gruppierungen von braunen Nadeln. Diese sind leicht löslich in Alkohol, Äther, Essigäther, Benzol, Chloroform, unlöslich in Ligroin. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit blauvioletter Farbe. Die alkoholische Lösung wird durch reduzierende Mittel entfärbt, Oxydationsmittel rufen die ursprüngliche Färbung wieder hervor.

$C_{21}H_{16}O_2N_2$. Ber. C 76.83, H 4.87, N 8.54.
Gef. • 77.08, > 4.84, > 8.43.

Bis-tetrahydrochinolino-chinon, $C_6H_2O_2(C_9H_{10}N)_2$.

2.66 g Tetrahydrochinolin und 3.24 g Chinon wurden in 40 ccm absolutem Alkohol gelöst. Die Lösung nahm schon in der Kälte eine rotbraune Färbung an, die nach einstündigem Erhitzen auf dem Wasserbade in dunkelrotviolett überging. Nach längerem Stehen schieden sich verästelte Gruppen von braunen Nadeln aus, welche abfiltriert und mit Essigäther gut ausgewaschen wurden. Durch einmaliges Umkrystallisieren aus Toluol erhielt man die Verbindung in

braunen, metallglänzenden Nadeln vom Schmp. 189°. Ausbeute 45 % der Theorie.

Die Substanz ist schwer löslich in Ligroin, leichter in Methyl- und Äthylalkohol, Essigäther, Aceton, Benzol, Toluol, Schwefelkohlenstoff, Pyridin, Eisessig, sehr leicht in Chloroform. Die Lösungen sind mehr oder weniger rotbraun gefärbt. Aus der Lösung in Eisessig fällt der Körper durch Alkalien wieder aus. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit rein violetter Farbe, die beim Verdünnen mit Wasser in rotbraun, dann braun, schließlich grünlichbraun übergeht. Beim Versetzen mit noch mehr Wasser fällt die ursprüngliche Verbindung unverändert aus, wobei sich die Lösung gleichzeitig entfärbt.

$C_{24}H_{22}O_2N_2$. Ber. N 7.57. Gef. N 7.41.

Bis-tetrahydro-*p*-toluchinolino-chinon, $C_6H_2O_2(C_{10}H_{12}N)_2$.

$\frac{2}{100}$ Mol. Benzochinon wurden in 30 ccm absolutem Alkohol gelöst und $\frac{2}{100}$ Mol. Tetrahydro-*p*-toluchinolin zugegeben. Die anfangs schmutzig-blaue Lösung färbte sich innerhalb zweistündigen Erhitzens blauviolett. Nach mehrtägigem Stehen schieden sich zu Gruppen gehäufte, braune Nadeln ab, welche filtriert und mit heißem Essigäther gut ausgewaschen wurden. Ausbeute 40 % der Theorie.

Aus Toluol krystallisiert die Verbindung in schön ausgebildeten, dunklen Würfeln mit grünem Oberflächenglanz, die in ihrer Farbe dem Parafuchsin sehr ähnlich sind. Schmp. 197°. Sie sind wenig löslich in Alkohol, Äther, Essigäther, Ligroin, besser in Aceton, leicht in Chloroform, Benzol und Toluol. Konzentrierte Schwefelsäure löst mit blauer Farbe.

$C_{25}H_{26}O_2N_2$. Ber. N 7.26. Gef. N 7.16.

483. G. Tammann:

Zur Molekulargewichtsbestimmung krystallisierter Stoffe.

(Eingegangen am 21. November 1911.)

Die physikalischen und chemischen Gasgesetze ermöglichen bekanntlich die Molekulargewichtsbestimmung der Stoffe im gasförmigen Zustande, denn ihre Gesamtheit führt zur Überzeugung, daß gleiche Volumen verschiedener Gase bei gleicher Temperatur und gleichem Druck dieselbe Anzahl von Molekülen enthalten. Durch diese Erkenntnis ist das Fundament jeder Molekulargewichtsbestimmung gegeben.

Die Übertragung der Regel von Avogadro auf gelöste Stoffe mit ihren Folgen ist allgemein bekannt.