

0.0639 g Sbst.: 0.0858 g CO₂, 0.0334 g H₂O. — 0.1875 g Sbst.: 0.0685 g Ag Cl.

C₁₄H₁₄TeHgCl₂ + 6 C₂H₅.OH. Ber. C 36.42, H 5.83, Cl 8.28.

Gef. » 36.61, » 5.80, » 8.29.

Aus Eisessig scheidet sich die Substanz in Form einer krystallinischen Masse aus, die sich sehr leicht gelb färbt. Sie schmilzt bei 132—133°, von 128° ab sintert sie. Die Analyse ergab, daß sich das Salz aus Eisessig mit 2 Krystallmolekülen Essigsäure ausscheidet.

0.1234 g Sbst.: 0.1562 g CO₂, 0.0399 g H₂O. — 0.1414 g Sbst.: 0.0536 g Ag Cl.

C₁₄H₁₄TeHgCl₂ + 3 CH₃.COOH. Ber. C 34.71, H 3.41, Cl 9.38.

Gef. » 34.52, » 3.59, » 9.38.

Die Kohlenstoff- und Wasserstoff-Bestimmungen wurden nach der Methode von Frankland und Duppa¹⁾ mit der Modifikation von Erdmann und Marchand²⁾ ausgeführt, die Chlor-Bestimmung dagegen nach der Kalkmethode. Die Methode von Carius versagte vollständig.

Brüssel, am 4. Januar 1914.

41. F. Kehrman und A. Danecki: Über die Jodide des Methyl-phenazoniums. I. Vorläufige Mitteilung über Chromoisomerie von Onium-Verbindungen.

(Eingegangen am 31. Dezember 1913.)

I. Versetzt man eine kalte, mäßig verdünnte wäßrige Lösung von frisch dargestelltem, festem Methyl-phenazonium-methylsulfat oder -nitrat mit einer konzentrierten wäßrigen Jodkalium-Lösung oder noch besser mit festem Jodkalium, so färbt sich die vorher citronengelbe Flüssigkeit orangerot und scheidet gleich darauf stahlblau reflektierende, dunkelbraunrote, flache Nadeln oder blättrige Formen eines Jodids in reichlicher Menge aus. Erwärmt man darauf, wenn nötig, unter Zusatz von etwas Wasser, so gehen die Krystalle mit rotgelber Farbe in Lösung und scheiden sich nachher während des Erkaltens unverändert wieder aus. Falls aus reinen Ausgangsmaterialien dargestellt, ist die Verbindung direkt rein. Das Salz läßt sich aus Wasser oder Alkohol unverändert umkrystallisieren. Die verdünnten Lösungen sind goldgelb, die konzentrierten mehr orange bis rotbraun gefärbt. Jod-Bestimmungen des gepulverten und bei 100° konstant getrockneten Salzes ergaben folgende Resultate:

¹⁾ Am. 130, 107.

²⁾ J. pr. [2] 31, 393.

I. 0.2065 g Sbst. (aus dem Nitrat dargestellt): 0.1523 g AgI. — II. 0.2320 g Sbst. (aus dem Methylsulfat): 0.1691 g AgI.

$C_{13}H_{11}N_2I$. Ber. I 39.44. Gef. I 1. 39.85, II. 39.39.

Es liegt demnach hier das normale Jodid des Methyl-phenazoniums vor, welches dem früher beobachteten orangegelben Jodid des Phenyl-phenazoniums entspricht.

II. Versetzt man die eingangs erwähnte wäßrige Lösung des Methyl-phenazonium-methylsulfats zuerst mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure in nicht zu geringer Menge¹⁾ und dann tropfenweise mit einer konzentrierten wäßrigen Lösung von Jodkalium, so wird die anfangs klare, bräunliche Lösung bald grünlich getrübt und scheidet ein Magma dunkel graugrüner Nadeln aus, welche die Flüssigkeit schließlich breiartig werden lassen. Die Krystalle, welche sich immer etwas allmählich bilden, wurden abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen, und zunächst nach konstantem Trocknen über Chlorcalcium bei gewöhnlicher Temperatur ohne weitere Reinigung analysiert.

I. 0.1540 g Sbst.: 0.1500 g AgI. — II. 0.2014 g Sbst.: 0.1998 g AgI.

Da sich zeigte, daß sich das Salz unverändert aus siedendem Alkohol umkrystallisieren läßt, wodurch zentimeterlange, stark glänzende, schwarzgrüne, schwach bläulich schillernde Nadeln erhalten wurden, so wurde auch ein so gereinigtes Präparat nach dem Pulvern und Trocknen bei Zimmertemperatur im Exsiccator analysiert.

III. 0.2262 g Sbst.: 0.2251 g AgI. — IV. 0.1672 g Sbst.: 0.1670 g AgI. — V. 0.1190 g Sbst.: 0.1195 g AgI. — VI. 0.1785 g Sbst.: 0.1752 g AgI.

Jede einzelne Analyse bezieht sich auf eine gesonderte Darstellung.

$C_{13}H_{11}N_2I$.

Ber. I 39.44. Gef. I 1. 52.61, II. 53.61, III. 53.78, IV. 53.98, V. 54.27, VI. 53.04.

Das grüne Jodid enthält demnach im Durchschnitt 14 % Jod mehr, als der Zusammensetzung des normalen Salzes entspricht. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol, in welchem es bei Zimmertemperatur viel weniger löslich ist, als in der Siedebitze, wird daran nichts geändert. Die grünschwarzen Nadeln lassen sich zu einem grünen Pulver zerreiben. Die sehr verdünnten Lösungen sind grünlich-gelb, die konzentrierten dunkelgrün. Auch verdünnte Lösungen sind, wenn frisch dargestellt, in der Nuance von den normalen Methyl-phenazonium-Salzen deutlich verschieden. Die verdünnte wäßrige Lösung der letzteren ist hell citronengelb mit einem kaum merklichen Grüntich, während das Grün bei den verdünnten Lösungen unseres Salzes besonders dann deutlich hervortritt, wenn man das

¹⁾ Nitrat anzuwenden, ist hier nicht ratsam, da die Salpetersäure der Reduktionswirkung des Jodwasserstoffs entgegenwirkt.

Reagensglas von oben betrachtet, also bei genügender Schichtendicke beobachtet. Der Unterschied ist aber nur deutlich bei frisch dargestellten Lösungen ganz reiner Salze, aber dann immer, wahrnehmbar.

Die Verbindung entsteht nur in sauren Lösungen bei Gegenwart von überschüssigem Jodwasserstoff und bildet sich niemals sofort, sondern immer etwas allmählich. Ein genauer Vergleich mit einem noch vorhandenen, früher von dem einen von uns und Havas¹⁾ dargestellten Präparat des grünen Jodids ergab völlige Identität. Analyse Nr. III ist mit diesem etwa ein Jahr alten Präparat ausgeführt. Auch Hantzsch²⁾ hat seine Versuche offenbar mit demselben Körper angestellt, da das von ihm beschriebene Verhalten gegen Silbersalze charakteristisch ist und er die übrigen in dieser Abhandlung beschriebenen Jodide in seinen Mitteilungen nicht erwähnt.

Mit den hier mitgeteilten analytischen Befunden steht nun aber das Resultat der einen früher veröffentlichten Analyse im Widerspruch, da damals ein auf normales Jodid hindeutender Jod-Gehalt gefunden worden war. Die Erklärung kann nur darin liegen, daß das früher analysierte Präparat zum größten Teil nicht aus dem grünen, sondern aus dem rotbraunen Jodid bestanden hat, dem etwas grünes beigemischt war, wodurch die Gegenwart des andren verdeckt wurde. Man erhält leicht derartige Gemische, wenn man konzentrierte Lösungen des methylschwefelsauren Salzes des Methyl-phenazoniums bei Gegenwart von wenig Schwefelsäure mit Jodkalium fällt. Diese Bedingungen haben bestimmt vorgelegen, da damals das Jodid direkt aus dem wäßrigen Auszug des Reaktionsproduktes aus überschüssigem Dimethylsulfat und Phenazin dargestellt worden ist, welcher notwendigerweise immer Schwefelsäure enthalten mußte. Ein solches grün aussehendes Gemisch liefert beim Umkrystallisieren je nach seiner Zusammensetzung entweder wieder eine gemischte Krystallisation oder aber die eine oder die andre Verbindung in mehr oder weniger reinem Zustande. Tatsache ist, daß die Existenz von mehr als einem festen Jodid des Methyl-phenazoniums damals unbekannt geblieben war³⁾.

Wir haben jedoch seitdem beide Jodide so oft wiederholt in reinem Zustande dargestellt und analysiert, daß ein Zweifel an ihrer ganz verschiedenen Zusammensetzung ferner nicht möglich ist. Sie sind daher nicht nur nicht chromoisomer, sondern überhaupt nicht isomer.

III. Wenn man die kalte, wäßrige Lösung von methylschwefelsaurem Methyl-phenazonium mit salzsaurer Zinnchlorür-Lösung tropfen-

¹⁾ B. 46, 344 [1913]

²⁾ B. 46, 1925 [1913].

³⁾ Die Existenz in Lösung haben Kehrman und Havas bereits beobachtet.

weise versetzt, so färbt sie sich schnell gelblichgrün. Man fährt mit dem Zusatz fort, bis eben eine dauernde geringe Ausscheidung des grünen, merichinoiden Zinnchlorür-Doppelsalzes erfolgt ist, und bringt diese durch tropfenweisen Zusatz von holochinoidem Salz und Schütteln wieder in Lösung. Aussalzen mit festem Kochsalz liefert nun eine reichliche Krystallisation dunkelgrüner Blättchen, welche abgesaugt und mit Kochsalz-Lösung gewaschen, der Hauptmenge nach aus dem teilchinoiden Chlorid bestehen, dem noch etwas Zinndoppelsalz beigemischt ist. Dessen lauwarm bereitete dunkelgrüne, wäßrige Lösung scheidet, in wäßrige Jodkalium-Lösung hineinfiltrierte, das entsprechende Jodid in dunkelgraugrünen Kryställchen aus. Sie wurden abgesaugt, mit Eiswasser gewaschen und bei Zimmertemperatur im Exsiccator getrocknet. Die Jod-Bestimmung ergab folgende Zahlen.

I. 0.1776 g Sbst.: 0.1270 g AgI. — II. 0.2010 g Sbst.: 0.1423 g AgI. — III. 0.2220 g Sbst.: 0.1582 g AgI.
 $C_{13}H_{11}N_2I + C_{13}H_{13}N_2I + H_2O$. Ber. 138.25. Gef. I 1. 38.64, II. 38.26, III. 38.51.

Es liegt demnach ein wasserhaltiges merichinoides Jodid vor. Seine Eigenschaften befinden sich mit dieser Auffassung im besten Einklang. Die Kryställchen gleichen oberflächlich sehr dem weiter vorn beschriebenen grünen Jodid Nr. II, lösen sich in Wasser und Alkohol ziemlich gut mit einer ganz ähnlichen grünen Farbe, welche jedoch etwas bläulicher ist. Es läßt sich aus Alkohol unter der Voraussetzung unverändert umkrystallisieren, daß man dabei keine Zeit verliert, indem man seine rasch dargestellte, siedend gesättigte Lösung sofort abkühlt und die ausgeschiedenen schwarzgrünen, bläulich schillernden Krystallkörnchen sofort absaugt und mit Alkohol wäscht. Läßt man aber seine kalte, alkoholische Lösung oder Suspension während einiger Tage an der Luft stehen, so macht die grüne Farbe langsam einer rotbraunen Platz und es scheiden sich infolge von Oxydation an der Luft langsam dicke Prismen des normalen rotbraunen Jodids in reichlicher Menge aus. Sie wurden durch Eigenschaften und Analyse identifiziert.

0.1478 g Sbst.: 0.1073 g AgI.

$C_{13}H_{11}N_2I$. Ber. I 39.44. Gef. I 39.24.

Holochinoides Jodid entsteht ebenfalls auf tropfenweisen Zusatz von Eisenchlorid zur grünen, wäßrigen Lösung, wobei die grüne Farbe verschwindet.

IV. Versetzt man die wäßrige Lösung des rotbraunen Jodids mit einer wäßrigen Jod-Jodkalium-Lösung, so bilden sich mehr oder weniger schwer lösliche Niederschläge verschiedener Perjodide, die von den drei bisher beschriebenen Jodiden völlig verschieden sind.

sie harren noch, ebenso wie das aus Alkohol umkrystallisierte merichinoide grüne Jodid Nr. III der genaueren Untersuchung.

V. Es erhebt sich nun die Frage: Was ist das grüne Jodid Nr. II? Unserer Ansicht nach lassen die beobachteten Tatsachen nur eine plausible Erklärung zu, nämlich die, daß es sich um ein Perjodid desselben teilchinoiden Komplexes handelt, welcher in dem grünen Jodid Nr. III vorliegt. Je nachdem, ob es aus Wasser oder Alkohol krystallisiert, enthält es, wenn bei Zimmertemperatur getrocknet, Krystallwasser oder -Alkohol. In der Tat berechnet sich für die Formel $C_{13}H_{11}N_2I_3 + C_{13}H_{13}N_2I + 2H_2O$ »I 54.27« und für diese Formel mit einem Molekül Äthylalkohol an Stelle von Wasser »I 53.69«, während in der nicht umkrystallisierten Krystallwasser-Verbindung im Mittel 53.12, in der aus Alkohol krystallisierten dagegen im Mittel 53.76, gefunden wurden, also im letzteren Falle eine recht gute Übereinstimmung.

Die übrigen Tatsachen, welche uns zu dieser Auffassung führen, sind die folgenden:

a) Die Verbindung entsteht aus holochinoidem Salz nur bei Gegenwart überschüssigen Jodwasserstoffs. Hierbei wird die Hälfte der holochinoiden Verbindung zur Leuko-Verbindung unter Freiwerden von 2 Atomen Jod reduziert, welche sich mit der nicht reduzierten Hälfte zum Trijodid vereinigt. Daher läßt sich in der von der Darstellung herrührenden Mutterlauge des grünen Jodids freies Jod nicht nachweisen. Ferner stimmt die Zusammensetzung des grünen Jodids mit der Theorie seiner Bildung überein.

b) Versetzt man seine wäßrige Lösung mit einem löslichen Silbersalz, z. B. Nitrat oder auch Sulfat, so verschwindet momentan die grüne Farbe und macht einer gelben Platz. Bei Abwesenheit freier Mineralsäure bleibt das entstehende Jodsilber zunächst kolloidal und ballt sich erst zusammen auf Zusatz einiger Tropfen freier Säure. Es entsteht glatt holochinoides Salz, ohne daß sich etwas andres ausscheidet als Jodsilber. Auch Hantzsch hat dieses bereits beobachtet, deutet es aber nicht richtig. Die Bindung des Jods an Silber gibt den Anstoß zum Übergang des im Molekül notwendigerweise bestehenden labilen Gleichgewichts in ein stabileres System. Der bei der Bindung des Jods an Silber verfügbar werdende Sauerstoff genügt gerade, um die hydrierte Hälfte des Moleküls zu oxydieren.

c) Ebenso wird das Gleichgewicht gestört, wenn man die wäßrige grüne Auflösung mit einem stärkeren Oxydationsmittel als Jod, z. B. mit Eisenchlorid, Chromsäure, Salpetrigsäure, Wasserstoffsperoxyd und andren versetzt. Sofort verschwindet die grüne für teilchinoides Salz charakteristische Farbe und macht der gelben holochinoiden Platz.

d) In dem der Bildung des grünen Jodids entsprechenden System besteht ein Gleichgewicht zwischen Leuko-Derivat, holochinoidem Salz, Jod und Jodwasserstoff.

e) Ist unsere Theorie begründet, so sollte man das grüne Perjodid aus dem merichinoiden Jodid Nr. III und freiem Jod synthetisch erhalten können. Wir behalten uns diesen Versuch sowie die fernere Begründung unserer Ansicht zunächst vor. Immerhin sprechen die bereits bekannten Tatsachen sehr zugunsten der von dem einen von uns und Havas früher auf Grund noch unvollständiger Kenntnis der obwaltenden Verhältnisse ausgesprochenen Hypothese, daß das damals allein bekannte grüne Jodid des Methyl-phenazoniums ein Chinhydron-Perjodid sei, während die von Hrn. Hantzsch bevorzugte Auffassung als eines Falles von Chromoisomerie¹⁾ nicht mehr in Betracht gezogen werden kann. Es wird nun immer mehr wahrscheinlich, daß auch in der Acridin-Reihe ähnliche Verhältnisse eine Rolle spielen können. Wir werden daher deren Studium nunmehr ebenfalls in Angriff nehmen.

Vorstehende Mitteilung dient als eine erste Antwort auf Hrn. Hantzschs verschiedene, gegen meine Auffassung gerichtete Mitteilungen und Bemerkungen²⁾.

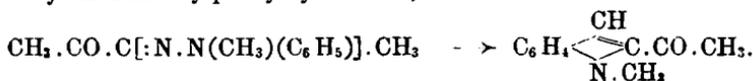
Lausanne, 29. Dezember 1913. Org. Laborat. der Universität.

42. Otto Diels und Walther Dürst: Über *N*-Methyl- α -acetyl-indol.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 12. Januar 1914.)

Das *N*-Methyl- α -acetyl-indol entsteht durch Indol-Umlagerung des Diacetyl-monomethylphenylhydrazons³⁾:



Es besitzt morphinartige Wirkungen, die indessen bei seiner Schwerlöslichkeit nur schwach zur Geltung kommen. Es wurde daher versucht, durch Einführung der Aminogruppe zu einem Derivat zu gelangen, dessen Salze wegen ihrer Wasserlöslichkeit günstigere Chancen für eine eventuelle therapeutische Verwendung bieten mußten.

¹⁾ B. 46, 1927, letzter Satz [1913]. ²⁾ B. 46, 682, 1925. 3538 [1913].

³⁾ O. Diels und A. Köllisch, B. 44, 263 [1911].