

Die Bestimmung des Aluminiumoxydes geschieht am einfachsten aus der Differenz der Oxyde. Es ist wohl unter gewissen Voraussetzungen eine Fällung des Aluminium-Ions als AlPO_4 möglich, da jedoch diese Bestimmungsform sich bekanntlich sehr wenig eignet, so wurde davon Abstand genommen.

Tabelle III.

Angewendet			Gefunden		
P_2O_5	Fe_2O_3	Al_2O_3	$\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$	P_2O_5	Fe_2O_3
0.0890	0.2540	0.1497	0.1394	0.0889	0.2538
0.1609	0.2540	—	0.2529	0.1613	0.2535
0.1770	—	0.0998	0.2787	0.1778	—
0.2685	0.0511	0.0499	0.4222	0.2693	0.0518
0.4052	—	0.0249	0.6373	0.4065	—
0.0443	—	0.2495	0.0694	0.0443	—

Es besteht die Absicht, die komplexbildende Eigenschaft der Sulfo-salicylsäure analytisch für die quantitative Trennung sämtlicher Metalle der Schwefelammonium-Gruppe zu verwerten, wobei auch die Reihenfolge der sonst üblichen Trennungen eine Änderung erfahren wird, die für die Bestimmung eines oder mehrerer Elemente zuweilen von besonderem Nutzen sein kann; solche Versuche sind bereits im Gange.

**75. Richard Willstätter, Franz Seitz und Julius v. Braun:
Hydrierung des Indols zum Perhydro-indol und zum
Hexahydro-*o*-äthyl-anilin.**

[Aus d. Chem. Laborat. d. Bayer. Akademie d. Wissensch. zu München und aus d. Chem. Institut d. Univ. Frankfurt a. Main.]

(Eingegangen am 10. Januar 1925.)

In einer Arbeit über die katalytische Hydrierung der Indole mit Nickel unter Druck untersuchten vor kurzem J. v. Braun, O. Bayer und G. Blessing¹⁾ das Verhalten der Indol-Homologen und des Indols selbst bei 225°. Indol lieferte neben viel *o*-Äthyl-anilin eine Hydrobase, die als reines Oktahydro-indol angesprochen wurde. Sie war indessen in allen Eigenschaften sehr verschieden vom Oktahydro-indol, das R. Willstätter und D. Jaquet²⁾ durch Hydrierung mit Platinmohr bei gewöhnlicher Temperatur dargestellt hatten.

In einer gemeinsamen Untersuchung haben wir nun die Beziehungen zwischen diesen beiden Hydroverbindungen aufgeklärt, deren Unterschiede nicht durch ungleiche Reinheit bedingt sein konnten. Es zeigte sich, daß nur die Hydrierung mit Platin zum Perhydro-indol führt, und zwar zu völlig reinem, und daß andererseits mit Nickel bei 225° Ringöffnung zum *o*-Äthyl-anilin (Tetrahydro-Verbindung) und zum Hexahydro-*o*-äthyl-anilin (Dekahydro-Verbindung) erfolgt. Das Produkt der Hydrierung mit Nickel bei 225° enthält kein Hydro-indol; nach der Addition von zwei Atomen Wasserstoff erfolgt Ringöffnung:

¹⁾ B. 57, 392 [1924].

²⁾ B. 51, 767 [1918], und zwar 777.



Der Vergleich der beiden Hydrierungsmethoden bestätigt die schon früher hervorgehobene Überlegenheit der Hydrierung bei niedriger Temperatur mit Hilfe von Platin. Sie schont leicht veränderliche Atomgruppen und ergibt daher oft in quantitativem Reaktionsverlauf einheitlichere Endprodukte als die Hydrierung mit Nickel. Das Verhalten des Indols und seiner Homologen bei der Nickel-Hydrierung wird in der nachfolgenden Arbeit³⁾ eingehend verglichen.

Die Konstanten der beiden aus Indol entstehenden Basen:



werden in der nachfolgenden Tabelle nebeneinander gestellt. Die frühere Beschreibung ist zu bestätigen, nur die Zahl für die Dichte der Base von R. Willstätter und D. Jaquet ist in der Veröffentlichung entstellt, sie muß nämlich 0.947 heißen statt 0.9947, und die Dichte der v. Braunschen Base ist nach sorgfältiger Reinigung niedriger gefunden worden, nämlich 0.8744 statt 0.8845. Die refraktometrischen Messungen wurden am großen Apparate von Pulfrich mit frisch im Vakuum destillierten Substanzen in einer mit CO₂-freiem Stickstoff gefüllten Kammer ausgeführt. Das Hydroanilin zieht viel stärker Kohlensäure an als das Hydro-indol. Die bicyclische Base siedet um 15° höher und hat eine viel höhere Dichte als das monocyclische Amin.

	Perhydro-indol	Hexahydro-o-äthyl-anilin
Sdp. { 12 mm	64—65°	53°
{ 760 mm	185.5°	170—171°
d_4^{20}	0.9472	0.8744
n_D^{20}	1.4892	1.4682
M. R. { gef.	38.15	40.43
{ ber.	38.34	40.36
Chlorplatinat Schmp.	172—173°	238—239°
Pikrat Schmp.	137—138°	189—190°
Benzolsulfverbindung Schmp.	70—71°	121—122°

Unsere Erklärung der beiden Basen stützt sich auf neue Analysen, die wir mit dem Produkte der Nickel-Hydrierung und dem beim Methylieren daraus entstehenden quarternären Ammoniumjodid ausgeführt haben. Die angegebenen Analysen⁴⁾ dieser Verbindungen sind zu streichen. Nach der Zusammensetzung des Jodids sind nicht zwei, sondern drei Methylgruppen eingetreten. Die Benzolsulfverbindung des hydrierten Anilins ist, obwohl sie sich von einem primären Amin ableitet, alkali-unlöslich und reiht sich den schon bekannten Ausnahmen von der Hinsbergschen Regel an.

³⁾ vergl. S. 387 dieses Heftes.

⁴⁾ B. 57, 398 [1924].

Analyse des Hexahydro-*o*-äthyl-anilins:

0.1635 g Sbst.: 0.4524 g CO₂, 0.1986 g H₂O. — 0.1008 g Sbst.: 0.2789 g CO₂, 0.1184 g H₂O.

C₈H₁₂N. Ber. C 75.51, H 13.48. Gef. C 75.46, 75.20, H 13.59, 13.14.

Analyse des quaternären Jodids:

0.1947 g Sbst.: 0.1543 g AgJ. — 0.1622 g Sbst.: 0.1280 g AgJ.

C₁₁H₂₄NJ. Ber. J 42.71. Gef. J 42.84, 42.67.

76. Julius v. Braun und Otto Bayer:

Zur Kenntnis der katalytischen Hydrierung von Indolbasen.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 10. Januar 1925.)

Die Feststellung (vergl. die voranstehende Notiz), daß das von uns vor einiger Zeit¹⁾ bei der katalytischen Hydrierung des Indols mit Nickel und Wasserstoff neben dem *o*-Äthyl-anilin entstehende, niedriger siedende Reduktionsprodukt nicht das bicyclische Perhydro-indol, sondern das monocyclische Hexahydro-*o*-äthylanilin ist, in Verbindung mit der Tatsache, daß die bei analoger Hydrierung aus Methylketol, Skatol und 1.2-Dimethyl-indol von uns seiner Zeit erhaltenen wasserstoff-reichen Basen zweifellos dem bicyclischen Perhydro-Typus angehört haben, haben uns veranlaßt, diese Verhältnisse noch einmal einer genauen Prüfung zu unterziehen: es handelte sich um die Frage, ob kleine Variationen in den Versuchsbedingungen vielleicht das Ergebnis der Reduktion dahin beeinflussen können, daß ein zunächst unter Aufnahme von 8 Wasserstoffatomen gebildetes Tetramethylen-pyrrolidin-Derivat unter weiterer Aufnahme von 2 Wasserstoffatomen in eine vom Cyclohexan sich ableitende monocyclische Base übergehen kann.

Unsere zunächst mit dem Indol und den drei vorhin genannten methylhaltigen Indolen ausgeführten Versuche führten zu sehr einfachen Ergebnissen. Das Indol selber liefert, selbst wenn man bei der niedrigsten Temperatur (ca. 200°) bleibt, die eine über 2H-Atome hinausgehende Menge Wasserstoff bei Gegenwart von Nickel zuzuführen gestattet, lediglich das *o*-Äthylhexahydro-anilin, für das wir, nachdem wir es aus einer größeren Menge Ausgangsmaterial sorgfältig herausgearbeitet haben, eine etwas kleinere Dichte als früher ($d_4^{20} = 0.8744$ gegenüber $d_4^{17} = 0.8845$) fanden. Wird dagegen α -Methylketol bei 200° hydriert, so erhält man ohne sekundäre Ringsprengung ausschließlich das Oktahydro-methylindol (V). Das dem Indol-Hydrierungsprodukt entsprechende *o*-Propylhexahydro-anilin tritt erst dann auf, wenn man eine Hydrierungstemperatur von 240 bis 250° anwendet oder die Base V einer Nachhydrierung bei derselben Temperatur unterwirft. Das früher von uns bei 220° erhaltene Präparat ist im Einklang mit der früheren Feststellung fast reine Oktahydrobase, der nur eine Spur der wasserstoff-reicheren anhaftet. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse beim Skatol (VII), das bei etwa 200° die Base VIII, bei 240–250° dagegen die Base IX liefert, während allerdings bei 220° die Ringsprengung ein klein wenig umfangreicher als beim Methylketol ist. Abweichend dagegen ver-

¹⁾ B. 57, 392 [1924].