

Über eine neue aus dem Isobutylylidenphenylhydrazin gewonnene Base

von

Karl Brunner.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 10. October 1895.)

Die Bildung von *Pr* 2, 3-Dimethylindol aus dem Phenylhydrazon des Isobutyraldehydes, über welche ich vor einigen Monaten Mittheilung machte,¹ liesse sich nach der dort gegebenen Auseinandersetzung durch die vorausgegangene Bildung eines Dihydrochinolinderivates erklären. Um eine Stütze für diese und bei mehreren anderen ähnlichen Processen² supponirte Hydrochinolinbildung zu gewinnen, suchte ich die Abspaltung von Ammoniak, welche in der Chlorzinkschmelze sofort zu dem Indolderivate führte, mit weniger energischen Mitteln zu erzielen.

Nach mehreren vergeblichen Versuchen, bei denen ich das Hydrazon, mit alkoholischen Säuren oder Lösungen desselben in Äther oder Benzol mit Chlorzink behandelte, lieferte ein Versuch mit Chlorzink in alkoholischer Lösung eine vom Dimethylindol verschiedene krystallisirte Base. Diese konnte nach den zahlreichen übereinstimmenden Analysen derselben und ihrer Derivate, nicht durch Condensation mit den Elementen des Alkohols, welche z. B. bei der Einwirkung von Chlorzink auf Alkohole und Anilin nach V. Merz und W. Weith³ bei

¹ Monatshefte für Chemie, S. 183.

² Ibidem, S. 188.

³ Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., Bd. 14, 2347; Bd. 15, 1642 und 1647.

Temperaturen oberhalb 200° im geschlossenen Rohre gebunden werden, entstanden sein.

Da diese Base eine dem Dimethylindol gleiche procentische Zusammensetzung erkennen liess, so vermuthete ich, dass thatsächlich ein polymeres Methylidihydrochinolin vorliege.

Vorläufig lieferten jedoch die Versuche, um dieses Product in ein Chinolin- oder Tetrahydrochinolinderivat überzuführen, ein negatives Resultat. So gibt z. B. die Base weder unmittelbar, noch nach der Hydrirung mit Natrium in alkoholischer Lösung, durch Erhitzen mit Quecksilberacetat, wodurch nach J. Tafel¹ Tetrahydrochinolin mit gutem Erfolge in Chinolin übergeführt werden kann, ein Methylchinolin.

Wiewohl ich diesbezüglich die Untersuchung noch nicht abgeschlossen habe, so gebe ich dennoch, um nicht Anlass zur Vermuthung zu geben, dass ich die seinerzeit in Aussicht gestellte Untersuchung fallen liess, die Darstellung und die Eigenschaften dieser Base an und erwähne, dass sich ein ähnliches Product auch bei der Einwirkung einer alkoholischen Chlorzinklösung auf Isobutylidenmethylphenylhydrazin bildet.

Die Isolirung der Base, welche bei dieser Reaction unter Ammoniakabspaltung aus dem Isobutylidenphenylhydrazin entsteht, verursachte mir anfänglich grosse Schwierigkeiten, da sich einerseits trotz der Verdünnung mit Alkohol immer etwas Dimethylindol bildet, wie der fäcalartige Geruch beim Verdünnen mit Wasser verrieth, und anderseits ein nicht unerheblicher Theil des Hydrazons unverändert blieb.

Die vollständige Beseitigung dieser Verbindungen war erst möglich, als ich erkannte, dass das Reaktionsgemisch beim Eintragen in verdünnte Salzsäure ein krystallinisches Zinkdoppelsalz der neuen Base abscheidet.

Weitere Versuche lehrten mich, dass sich dieses Doppelsalz auf folgende Weise mit bester Ausbeute gewinnen lässt.

Zinkdoppelsalz.

Zu einer durch Erwärmen am Rückflusskühler gewonnenen Lösung von 75 g grob gepulverten Chlorzink in 50 g absoluten

¹ Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., Bd. 25, 1622.

Alkohol wird nach dem Erkalten Isobutylidenphenylhydrazin¹ 25 g zugefügt. Obwohl schon beim Vermischen die eben fühlbare Temperatursteigerung den Eintritt der Reaction verräth, so ist es doch zur Vervollständigung der Einwirkung erforderlich, mehrere Stunden unter Durchleiten von getrocknetem Wasserstoff auf dem Wasserbade am Rückflusskühler zu erwärmen. Nach dem vollständigen Erkalten wird die zähflüssige, gelbroth gefärbte Masse mit kalter verdünnter Salzsäure geschüttelt. Die Menge und die Temperatur der verdünnten Salzsäure beeinflusst sehr die Ausbeute, da ein Überschuss an Salzsäure das Zinksalz an der Ausscheidung hindert und eine Temperatursteigerung zur Bildung von Dimethylindol Veranlassung gibt. Es ist deshalb vortheilhaft, vor Zugabe der verdünnten Säure einige Eisstückchen einzutragen und nur so viel Säure zu verwenden, dass die gut durchgeschüttelte Mischung eine eben saure Reaction zeigt. Für obige Mengen reichen 30 *cm*³ Salzsäure vom specifischen Gewichte 1·10, die jedoch mit der vierfachen Wassermenge zu verdünnen sind, vollkommen aus. Geschieht die Mischung ohne fühlbare Temperatursteigerung, so scheidet sich das Zinkdoppelsalz als krystallinisches Pulver aus. Im anderen Falle bilden sich klebrige Flocken, die reichliche Menge der alkoholischen Lösung einschliessen. Nach einstündigem Stehenlassen der Mischung wird das ausgeschiedene gelb gefärbte Zinksalz durch Absaugen mit der Pumpe von der Lösung möglichst vollständig getrennt und im

¹ Das hiebei verwendete Isobutylidenphenylhydrazin wurde meist unmittelbar vorher durch Destillation im Vacuum gereinigt. Für die Gewinnung desselben ist der käufliche Isobutyraldehyd frisch zu fractioniren, da derselbe neben etwas Isobuttersäure stets Triisobutyraldehyd enthält, der sich wenigstens bei Zimmertemperatur mit Phenylhydrazin nicht verbindet, bei der Vacuumdestillation nur wenige Grade vor dem Isobutylidenphenylhydrazin übergeht und sich in Form von langen Nadeln ausscheidet. Das aus reinen Materialien gewonnene und im Vacuum unter Durchsaugen von Wasserstoff überdestillirende Hydrazon siedet unter 60 *mm* Druck bei 172° C. und bildet ein dickflüssiges gelbes Öl, das sich an der Luft bald röthlich färbt.

0·3613 *g* des unmittelbar nach der Destillation eingewogenen Öles gaben bei der Verbrennung 0·9750 *g* Kohlendioxyd und 0·2787 *g* Wasser. Das Product enthält demnach 73·6% Kohlenstoff und 8·6% Wasserstoff, während die Formel des Hydrazons $C_{10}H_{14}N_2$ 74·0%, beziehungsweise 8·6% erfordert.

Vacuum über Kalk und Schwefelsäure getrocknet. Die abgeflossene Lösung lässt kein reines Product mehr gewinnen.

Die Menge des aus obigen Quantitäten gewonnenen, allerdings noch unreinen Zinkdoppelsalzes betrug nach dem Trocknen im Vacuum durchschnittlich 30 g. Das Salz wird durch zweimaliges Umkrystallisiren aus kochendem absoluten Alkohol rein erhalten; dabei erleidet man allerdings einen erheblichen Verlust, da die Menge des reinen Salzes in der Regel nur 15 g betrug. Die reichhaltigen alkoholischen Mutterlaugen liefern nach dem Concentriren durch Destillation beim Erkalten noch geringe Mengen desselben Salzes. Mit Vortheil können sie nach der Vertreibung des Alkohols durch Kochen mit Salzsäure zur Gewinnung von Dimethylindol verwendet werden.

Das auf obige Weise gewonnene Zinkdoppelsalz bildet blassgelbe, sechsseitige Blättchen, die bei 170—172° schmelzen. Es löst sich leicht in heissem Alkohol und ist selbst in Benzol und Äther löslich. Durch Petroleumäther wird es aus diesen Lösungen abgeschieden. Durch Wasser wird es zerlegt. Es ist fast geruchlos, reizt aber heftig zum Niesen. Beim Erwärmen spaltet es, wie schon der fäcalartige Geruch erkennen lässt, Dimethylindol ab.

Das Salz erleidet im Vacuum über Schwefelsäure keinen Gewichtsverlust; dennoch enthält es auch nach mehrtägigem Stehen im Vacuum noch geringe Mengen von Alkohol, die vermuthlich als Krystallalkohol gebunden sind, da sie auch beim Erwärmen des Salzes im Alkoholdampf nicht entweichen. Versucht man das Salz bei 100° davon zu befreien, so tritt unter Auftreten eines fäcalartigen Geruches eine stetige Gewichtsabnahme ein.

Zu den Analysen wurde das Salz, nach mehrstündigem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure, eingewogen.

1. 0·2923 g Doppelsalz, einmal aus Alkohol umkrystallisirt, gaben 0·5978 g Kohlendioxyd und 0·1481 g Wasser.
2. 0·2519 g des dreimal aus Weingeist umkrystallisirten Salzes gaben 0·5148 g Kohlendioxyd und 0·1265 g Wasser.
3. 0·2717 g derselben Substanz gaben beim Glühen des mit Sodalösung gefällten und schliesslich mit säurefreiem Alkohol gewaschenen Zinkcarbonats 0·0503 g Zinkoxyd.

4. 0·2551 *g* des zweimal aus Alkohol krystallisirten Salzes gaben nach dem Glühen mit Kalk 0·1635 *g* Chlorsilber.
5. 0·2638 *g* derselben Substanz gaben, mit verdünnter Schwefelsäure in der Kälte gelöst und mit Silbernitrat gefällt, 0·1667 *g* Chlorsilber.
6. 0·2329 *g* derselben Substanz gaben bei 18·5° C. und 744 *mm* Barometerstand 13·1 *cm*³ feuchten Stickstoff.
7. 0·2255 *g* der bei 110° im Vacuum getrockneten, jedoch dabei stets leichter gewordenen Substanz gaben 0·4595 *g* Kohlendioxyd und 0·1004 *g* Wasser.
8. 0·2445 *g* des aus einer Mischung von Äther und absolutem Alkohol auskrystallisirten Salzes gaben 0·5023 *g* Kohlendioxyd und 0·1214 *g* Wasser.
9. 0·2312 *g* Doppelsalz, durch Vermischen einer ätherischen Lösung der Base (vide S. 8) mit einer alkoholischen Zinkchloridlösung gewonnen und mehrmals aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, gaben 0·4730 *g* Kohlendioxyd und 0·1140 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden								
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	VIII.	IX.
C ...	55·77	55·73	—	—	—	—	(55·57)	56·03	55·80
H ...	5·63	5·58	—	—	—	—	(4·95)	5·52	5·48
N ...	—	—	—	—	—	6·36	—	—	—
Zn ..	—	—	14·86	—	—	—	—	—	—
Cl ...	—	—	—	15·85	15·63	—	—	—	—

	Berechnet für		Gefunden im Mittel
	(C ₁₀ H ₁₁ N) ₂ ZnCl ₂	(C ₁₀ H ₁₁ N) ₂ ZnCl ₂ + 1/2 Mol. C ₂ H ₆ O	
C	56·28	56·09	55·84
H	5·16	5·56	5·55
N	6·57	6·23	6·36
Zn	15·33	14·55	14·86
Cl	16·65	15·80	15·74

Die Analysen weisen demnach darauf hin, dass dieses Doppelsalz nach dem Trocknen im Vacuum noch 1/2 Mol. Krystallalkohol enthalten. Thatsächlich konnte, als ich 10 *g* Zinkdoppelsalz, welches durch mehrere Tage im Vacuum über Schwefelsäure aufbewahrt wurde und dem Gewichte nach gleich geblieben war, mit Kalilauge einige Stunden am Rückflusskühler kochte, beim darauffolgenden Destilliren in den zuerst übergegangenen Antheilen Alkohol sowohl mit Benzoyl-

chlorid und Kalilauge durch den Geruch nach Äthylbenzoat, als auch mit Kalilauge und Jod durch den Geruch und die Krystallform des dabei gebildeten Jodoforms unzweifelhaft nachgewiesen werden.

Das Doppelsalz löst sich in verdünnten Mineralsäuren allmählig auf. Die Lösung färbt sich an der Luft bald röthlich, beim Kochen entwickelt sie in Folge der Bildung von *Pr* 2-3-Dimethylindol fäcalartig riechende Dämpfe. Setzt man vor dem Kochen Kalilauge zu, so bildet sich eine milchig trübe Mischung, die besonders beim Erwärmen einen charakteristischen thymolähnlichen, jedoch gleichzeitig scharfen stechenden Geruch verbreitet. Betrachtet man einen Tropfen dieser Flüssigkeit unter dem Mikroskop, so erblickt man neben wenigen Flocken von Zinkoxydhydrat ölige Tropfen. Kocht man die alkalische Flüssigkeit am Rückflusskühler, so verflüchtigen sich anfänglich diese öligen Tropfen mit den Wasserdämpfen, und die im Kühler verdichtete Flüssigkeit rinnt milchig trüb zurück. Nach längerem Kochen jedoch erscheinen im Kühler und Kolbenhals weisse Krystalle und lässt endlich die im Kühler zurücklaufende Flüssigkeit keine öligen Tropfen mehr erkennen. Die Base scheidet sich also in der Kälte zunächst als leicht flüchtiges Öl ab, das aber bei längerem Kochen mit Wasser sich in Krystalle verwandelt, welche endlich mit Wasserdämpfen sich nicht mehr verflüchtigen und denselben einen nur mehr schwachen, aber dem vorher erwähnten ähnlichen Geruch verleihen.

Eine damit übereinstimmende Beobachtung macht man bei dem Versuche, die zuerst mit Kalilauge in der Kälte abgeschiedene Base mit Wasserdämpfen zu destilliren. Anfänglich gehen mit den Wasserdämpfen reichlich ölige, heftig riechende Tropfen über, bald aber erscheinen dieselben nicht mehr; hingegen kann man im Destillationsgefässe eine krystallisirte Substanz erkennen.

Auch das in der Vorlage gesammelte Öl erstarrt nach einigen Tagen krystallinisch.

Da nun beim Erwärmen mit Wasser die Base nur kurze Zeit im öligen Zustande verbleibt, so suchte ich dieselbe unter Vermeidung einer Temperaturerhöhung zu gewinnen.

Ich gab deshalb sogleich zu der mit Kalilauge übersättigten Lösung des Zinksalzes Äther hinzu, trocknete die abgeschiedene ätherische Lösung mit Kaliumcarbonat und liess den Äther im Vacuum verdunsten. Der Rückstand war dann allerdings anfänglich ölig, roch intensiv und färbte sich an der Luft bald gelb. Nach kurzer Zeit jedoch waren neben den öligen Tröpfchen Krystalle erschienen, welche mit denen durch Kochen des Zinksalzes mit Lauge gewonnenen identisch, jedoch in Folge des offenbar an der Luft leichter sich verändernden Öles gelbbraun gefärbt waren. Wurde der Äther statt durch Verdunsten im Vacuum durch Destillation vertrieben, so erschienen schon in dem Masse, als die Lösung concentrirter wurde, weisse Krystalle; die davon abgegossene ätherische Mutterlauge gab beim Verdunsten einen gummiartigen Rückstand, der nach langem Stehen krystallinisch wurde. Es war mir also auch auf diese Weise nicht möglich, die Base im öligen Zustande zu erhalten; stets blieb ein gefärbter halbflüssiger Rückstand, der von Krystallen durchsetzt war.

Auch ein Versuch, die flüssige von der festen Base durch Destillation im Vacuum zu trennen, war erfolglos. Es ging anfänglich ohne bestimmten Siedepunkt ein Öl über, das aber später plötzlich erstarrte.

Um nun doch wenigstens die feste Base im homogenen Zustande zu erhalten, habe ich das Zinkdoppelsalz mit einem Überschuss von verdünnter Kalilauge (1:10) übergossen und die Mischung mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wurde die vorher noch verdünnte Mischung filtrirt, der Filtrerrückstand mit kaltem Wasser gewaschen und im Vacuum getrocknet. Er enthielt neben Zinkoxydhydrat die krystallisirte Base. Das Filtrat wurde nochmals am Rückflusskühler längere Zeit gekocht, um den letzten Rest der darin gelösten flüchtigen Modification der Base in den krystallinischen Zustand überzuführen.

Zur Trennung der krystallinischen Base vom Zinkoxyd wurde der Rückstand mit Äther gekocht. Die filtrirte ätherische Lösung liess nach dem Abdestilliren des Äthers die gesammte aus dem verwendeten Zinksalz berechnete Menge in Form von gelbbraun gefärbten Krusten zurück.

Base. Durch Lösen des Rückstandes in kochendem Benzol und Einstellen der Lösung in Eiswasser krystallisirt der grösste Theil der Base in Form von weissen Blättchen aus, die abgesaugt, mit kaltem Benzol nachgewaschen und im Vacuum getrocknet wurden.

Die Krystalle lösen sich schwer in kaltem Weingeist und Äther, schwer auch in kochendem Ligroin, mässig in kaltem Benzol. Von kochendem Äther und Weingeist werden sie anfänglich in nur geringer Menge gelöst, beim längeren Digeriren damit gehen aber endlich reichliche Mengen in Lösung. In verdünnten Mineralsäuren löst sich die Base in der Kälte langsam, in concentrirten Säuren rasch auf. Letztere Lösungen entwickeln nach dem Kochen beim Verdünnen mit Wasser den fäcalartigen Geruch des Dimethylindols. Die durch Säuren in der Kälte bewirkten Lösungen färben sich an der Luft bald rothbraun; selbst beim vorsichtigen Verdunsten derselben bleibt kein krystallinisches Salz, sondern eine zähflüssige braun gefärbte Masse zurück. Auch auf andere Weise ist es mir nicht gelungen, krystallisirte Salze dieser Base zu erhalten. Dennoch bildet sie mit den genannten Säuren Salze, die in wässerigen Lösungen, wenn die Verdünnung nicht zu weit geht, unzerlegt bleiben; wenigstens lässt sich den sauren Lösungen die Base durch Schütteln mit Äther nicht entziehen.

In concentrirter Schwefelsäure löst sich die Base farblos, die Lösung wird beim Verreiben mit einem Körnchen Kaliumbichromat intensiv braun. Bisweilen, so besonders mit Rückständen der ätherischen Lösungen, die längere Zeit an der Luft gestanden waren, zeigt sich dabei eine schön violette Färbung, die aber vermuthlich einem Oxydationsproducte zukommt.

Ebenso wird die Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure durch wässrige Kaliumbichromatlösung intensiv braun gefärbt.

Eine mit concentrirter Salzsäure hergestellte Lösung gibt mit concentrirter Eisenchloridlösung eine gelbe Fällung, die sich in Wasser leicht löst.

Die Constatirung des Schmelzpunktes dieser krystallisirten Base erforderte ein zeitraubendes Studium.

Die wie oben angegeben, aus Benzollösungen durch Einstellen in Eiswasser erhaltenen Krystalle schmelzen nach einstündigem Stehen im Vacuum zwischen 205—215°, indem schon bei 205° Partikelchen der in der Capillare enthaltenen Substanz sich verflüssigen; dennoch tritt aber erst nach der Steigerung der Temperatur bis auf 215° eine vollständige Verflüssigung ein. Lässt man die Probe erstarren, so beginnt das abermalige Schmelzen schon unter 200°.

Drückt man aber obige Krystalle kräftig mit dem Pistille in einer Reibschale und lässt sie einen Tag im Vacuum stehen, so schmilzt dann eine Probe dieser Substanz scharf bei 215° bis 216°.

Erwärmt man die bei 215—216° schmelzende Substanz 6 Stunden hindurch in offener Schale im Wassertrockenschranke, so zeigt eine Probe der nun schwach gelb gefärbten Substanz den Schmelzpunkt von 140—141°. Als ich die bei 215—216° schmelzende Substanz nochmals aus möglichst wenig kochendem Benzol umkrystallisirte, so war auch hiedurch der Schmelzpunkt der Substanz gesunken, und zwar erfolgte das Schmelzen einer Probe im Intervalle von 170° bis 200°.

Bei 215—216° schmelzende Krystalle erhielt ich auch nach kurzem Digeriren der ungereinigten Base mit Äther, als ich die ätherische Lösung langsam bei gewöhnlicher Temperatur abdunsten liess.

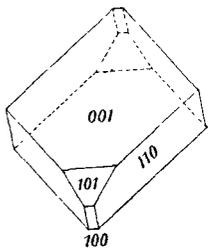
Die Versuche liessen mich erkennen, dass längeres Digeriren mit den Lösungsmitteln die Ausscheidung einer Base von niedrigem und unregelmässigem Schmelzpunkte zur Folge hat.

Längeres Erwärmen der Substanz verwandelt somit die hoch schmelzende Base in die von niedrigerem Schmelzpunkte, während die durch Abkühlung erfolgte Verdichtung der Dämpfe dieser Base, wie dies bei der Digestion des Zinksalzes mit Kalilauge am Rückflusskühler geschah, die Bildung der schwerer schmelzbaren Base zur Folge zu haben scheint. Wenn es mir auch nicht gelungen ist, die vielleicht bei 140° schmelzende oder eine etwa gar bei gewöhnlicher Temperatur flüssige Base zu isoliren, so berechtigt doch einerseits das Ergebniss der Analysen, welche mit Proben von verschiedenem

Schmelzpunkte übereinstimmende Resultate lieferten, wie anderseits der Umstand, dass die durch Destillation mit Wasserdampf gewonnene, also wenigstens anfänglich flüssige Base nach dem weiter unten angegebenen Verfahren ein Pikrat von gleichem Schmelzpunkte liefert, wie die oberhalb 200° schmelzende Base, zu dem Schlusse, dass hier nicht verschiedene Basen, sondern nur polymere Formen vorliegen.

Die hoch schmelzende Base krystallisirt aus Alkohol und Benzol in wohl ausgebildeten Formen.

Herr Hermann Graber, Assistent am mineralogischen Institute der deutschen Universität, unterzog sich der Mühe, Proben der aus Alkohol krystallisirten Base krystallographisch zu untersuchen, und theilte hierüber Folgendes mit:



»Die ringsum vollkommen und meistens ebenmässig ausgebildeten wasserklaren Kryställchen haben die Form flacher Tafeln (siehe die Figur), wobei die Endfläche (001) als Tafelfläche angenommen wurde. Die Grösse dieser Kryställchen schwankt zwischen 0.5 und 2 mm .

Krystallsystem: monoklin.

Beobachtete Formen: (100), (001), (110), (101).

Am tauglichsten für die krystallographische Bestimmung waren die Flächen (101) und (110), während die Tafelfläche (001) immer parquettirt erschien und sehr verzerrte Signale lieferte. Die Querfläche (100) trat selten auf als überaus schmale, aber gut spiegelnde Leiste.

Für die Bestimmung des Axenverhältnisses wurden folgende Bogen, die sich durch die hier in Betracht kommenden Messungen ergaben, als Fundamentalwinkel verwendet.

$$110.1\bar{1}0 = 111^{\circ} 37'$$

$$001.101 = 34\ 59$$

$$110.001 = 82\ 45$$

Axenverhältniss.

$$\beta = 77^{\circ} 1' 20''$$

$$a : b : c = 1.5108 : 1 : 1.2937.$$

Winkeltabelle.

Indices	Gemessen	Grenzwerthe	Berechnet
100.101	43° 18'	(43° 15' — 43° 22')	42° 2'
100.001	78 14	—	77 1 20''
$\bar{1}00$ 001	102 40	—	102 58 40
001.101	34 23	(33 22 — 35 37)	34 59
001. $\bar{1}0\bar{1}$	144 25	(143 22 — 145 10)	145 1
110. $\bar{1}10$	68 32	(67 26 — 69 10)	68 23
110 $\bar{1}\bar{1}0$	111 45	(109 46 — 114 34)	111 37
100.110	55 16	(55 2 — 55 37)	55 48 30
110 001	82 28	(81 28 — 83 15)	82 45
$\bar{1}\bar{1}0$.001	97 9	(96 28 — 98 28)	97 15
110.101	64 57	(64 22 — 65 38)	65 19 45

Physikalische Eigenschaften.

Die Krystalle sind nach (100) recht vollkommen spaltbar.

Im parallel polarisirten Lichte untersucht, zeigten die Krystalle auf (001) gerade Auslöschung || mit den Diagonalen dieser Fläche.

Die Bestimmung der Auslöschungsschiefe an Platten || (010) war wegen technischer Schwierigkeiten nicht möglich.

Unter einem scheinbaren Winkel

$$v = 13^\circ 21'$$

mit der Normale auf (001) tritt auf dieser Fläche eine optische Axe nach vorne zu aus (gemessen mit dem Ocularmikrometer von Fuess).

Die Mittellinie c liegt gegenüber, ausserhalb des Gesichtsfeldes.

Die Dispersion ist $\rho < v$ um c .

Zur Analyse wurden die Proben stets im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, wobei eine nur unbedeutende Gewichtsabnahme eintrat.

- 0.2655 g der aus der sauren Lösung des Zinkdoppelsalzes durch Kalilauge in der Kälte abgeschiedenen, in Äther gelösten und nachträglich im Vacuum unter Durchleiten von Wasserstoff destillirten Base (Schmelzpunkt 135 — 150°) gaben 0.8017 g Kohlendioxyd und 0.1794 g Wasser.

2. 0·2286 *g* der aus warmem absoluten Alkohol krystallisirten Substanz vom Schmelzpunkt 167° gaben 0·6900 *g* Kohlendioxyd und 0·1561 *g* Wasser.
3. 0·2329 *g* der im Vacuum destillirten und nachträglich aus absolutem Alkohol krystallisirten Base, Schmelzpunkt 145—180°, gaben 0·7029 *g* Kohlendioxyd und 0·1593 *g* Wasser.
4. 0·1911 *g* derselben Substanz, jedoch vor der Verbrennung bei der Temperatur des siedenden Alkohols im Vacuum getrocknet, gaben 0·5772 *g* Kohlendioxyd und 0·1355 *g* Wasser.
5. 0·2061 *g* der nicht im Vacuum destillirten, aus absolutem Äther krystallisirten Base vom Schmelzpunkte 200—207° gaben 0·6224 *g* Kohlendioxyd und 0·1451 *g* Wasser.
6. 0·2696 *g* der aus Äther krystallisirten Base vom Schmelzpunkte 216° gaben 23 *cm*³ feuchten Stickstoff, gemessen bei 20° und 740 *mm* Barometerstand.
7. 0·1889 *g* der aus absolutem Äther, nach dem Trocknen der atherischen Lösung mit Ätzkali, krystallisirten Base, vom Schmelzpunkte 205—209°, gaben 0·5711 *g* Kohlendioxyd und 0·1329 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden							Berechnet für $C_{10}H_{11}N$
	I.	II.	III.	IV.	V.	VI.	VII.	
C . .	82·35	82·32	82·32	82·37	82·36	—	82·45	82·75
H . .	7·51	7·58	7·60	7·87	7·82	—	7·82	7·58
N	—	—	—	—	—	9·50	—	9·65

Die Base hat demnach dieselbe procentische Zusammensetzung wie Dimethylindol, in das sie beim Kochen mit Säuren sofort übergeht.

Zur Ermittlung des Moleculargewichtes der bei 216° C. schmelzenden Base wurde eine Bestimmung der Siedepunkterhöhung des reinen Benzols im Beckmann'schen Apparate ausgeführt (Constante für Benzol = 26·7).

Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Concentration	Temperaturerhöhung	Gefundenes Moleculargewicht	Berechnet für	
					$(C_{10}H_{11}N)_2$	$(C_{10}H_{11}N)_3$
14·26	0·0818	0·5736	0·032°	479	290	435
»	0·1710	1·199	0·073	439	»	»
»	0·3048	2·137	0·136	420		
»	0·5173	3·628	0·237	409		

Demnach kommt der Base vom Schmelzpunkte 216° die Formel $C_{30}H_{33}N_3$ zu.

Da man annehmen muss, dass dieser Base, welche aus dem Isobutylidenphenylhydrazin durch Ammoniakabspaltung entsteht, eine einfache Form $C_{10}H_{11}N$ zu Grunde liegt, welche als Öl auftritt, so erscheint diese hochschmelzende als eine trimoleculare Verbindung. Für den Übergang der einfachen öligen Base in die feste trimoleculare Form wäre eine Analogie mit dem Verhalten der Schiff'schen Basen zu erkennen, welche nach W. v. Miller und J. Plöchl¹ durch Einwirkung von Aldehyden auf Anilin in der Kälte vorerst in der einfachen Form erscheinen, beim längeren Stehen aber in die polymere meist feste Form übergehen, die sich beim Anhydroformaldehydanilin als trimoleculare erwies.

Pikrat.

Beim Vermischen der ätherischen Lösung der Base mit einer gleichfalls ätherischen Lösung von Pikrinsäure entsteht eine krystallinische Fällung, die nach dem Abwaschen mit Äther, unabhängig davon, ob die angewandte Base noch ölig war oder den hohen Schmelzpunkt 216° zeigte, stets bei 135° schmolz.

Ich habe die Darstellung des Pikrates quantitativ ausgeführt, indem ich auf 1 Mol. $(C_{10}H_{11}N)$ 2 Mol. Pikrinsäure, in warmem Äther gelöst, einwirken liess.

0·628 g der Base, in Äther durch Erwärmen gelöst und mit einer warmen ätherischen Lösung von 2·001 g Pikrinsäure versetzt, schieden nach 12stündigem Stehen in verschlossenen Gefässe ein Pikrat ab, das nach dem Abwaschen mit Äther 1·531 g wog. Bei der Bildung einer Verbindung von 1 Mol. $(C_{10}H_{11}N)_n$ mit n Mol. Pikrinsäure sollten nach der Berechnung 1·620 g entstehen.

Dieselbe liess erkennen, dass die Verbindung die empirische Zusammensetzung $C_{10}H_{11}N$, $C_6H_3N_3O_7$ habe.

Die Analyse bestätigte dies.

0·2085 g des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Pikrates gaben 0·3913 g Kohlendioxyd und 0·0739 g Wasser.

¹ Ber. der Deutschen chem. Gesellsch., Bd. XXV (1892), S. 2021.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{11}N \cdot C_6H_3N_3O_7$
C	51·18	51·34
H	3·93	3·74

Das Pikrat löst sich sehr schwer in Äther, leicht hingegen in warmem Alkohol und Benzol.

Es stellt hellgelbe, unter dem Mikroskop rhombenförmige Blättchen dar, die nach dem Umkrystallisiren aus Benzol bei $135\cdot5^\circ$, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 134° schmelzen. Beim Schmelzen tritt der Geruch nach Dimethylindol auf.

Die aus dem Pikrate durch Laugen abgeschiedene und mit Äther aufgenommene Base war nach dem Verdunsten des Äthers im Vacuum in Form von weingelben sechsseitigen Blättchen zurückgeblieben. Beim Erwärmen wurden dieselben zunächst opak und schmolzen zwischen $170\text{—}188^\circ$ C.

Nach dem Umkrystallisiren waren bei der Schmelzpunktsbestimmung dieselben Anomalien bemerkbar wie an der ursprünglich angewandten Base.

Bromderivat.

Beim Zugießen von Bromwasser zur kalt bereiteten salzsauren Lösung des Zinkdoppelsalzes verschwindet sofort die Braunfärbung. Bei weiterem Zusatz scheidet sich ein gelblich-weißer krystallinischer Niederschlag aus, der auch durch im Überschuss zugesetztes Bromwasser nicht verändert wird.

Das Product wurde auf dem Filter gesammelt, gewaschen und nach dem Trocknen aus Weingeist umkrystallisirt. Nach zweimaligem Umkrystallisiren blieb der Schmelzpunkt constant bei $180\text{—}181^\circ$.

Die aus der warmen alkoholischen Lösung beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle dieses Productes sind wohl ausgebildete gelbe Krystallkörner, welche unter dem Mikroskop dreiseitige Flächen erkennen lassen.

Das Bromderivat löst sich in verdünnter Salzsäure selbst beim Kochen nicht auf. In kalter Kalilauge ist es, wenn über-

haupt, nur sehr langsam löslich, schnell hingegen wird es beim Kochen von derselben gelöst. Salzsäure fällt aus dieser Lösung weisse Flocken, die nach dem Trocknen noch den Schmelzpunkt des Bromproductes (180°) zeigen.

Verwendet man zur Lösung des Bromproductes einen Überschuss von kochender, verdünnter (1:10) Kalilauge, so scheiden sich beim Erkalten weisse Krystallblättchen vermuthlich eines Kalisalzes der Bromverbindung ab, was desshalb nicht unwahrscheinlich ist, weil, wie nachstehende Analyse beweist, bei der Bromirung gleichzeitig Oxydation stattfindet und auch die Löslichkeit in Kalilauge dafür spricht.

Weder durch Kochen mit wässriger, noch mit alkoholischer Kalilauge kann dieser Verbindung Brom entzogen werden.

Das aus Alkohol krystallisirte Product erleidet im Vacuum über Schwefelsäure keinen Gewichtsverlust.

1. 0·2303 *g* der im Vacuum über Schwefelsäure gestandenen Substanz gaben 0·3186 *g* Kohlendioxyd und 0·0625 *g* Wasser.
2. 0·2523 *g* Substanz gaben 10·0 *cm*³ feuchten Stickstoff, gemessen bei 17° C. und 733 5 *mm* Barometerstand.
3. 0·2669 *g* Substanz gaben nach dem Glühen mit Kalk 0·3131 *g* Bromsilber.

	Gefunden			Berechnet für	
	I.	II.	III.	$C_{10}H_9Br_2NO$	$(C_{10}H_{10}Br_2NO)_2$
C	37·73	—	—	37·62	37·50
H	3·02	—	—	2·82	3·13
Br	—	—	49·94	50·16	50·00
N	—	4·43	—	4·39	4·38

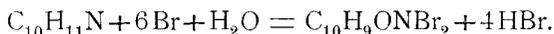
Ich habe die Darstellung des Bromderivates auch quantitativ ausgeführt.

0·3880 *g* der bei 205° schmelzenden Base wurden in 20 *cm*³ kalter Salzsäure vom specifischen Gewichte 1·10 gelöst. In diese Lösung liess ich Bromwasser, welches nach der massanalytischen Bestimmung in 1 *cm*³ 0·0076 *g* Brom enthielt, zufließen, bis die Flüssigkeit durch die Farbe und den Geruch entschieden freies Brom erkennen liess; es waren dazu 70 *cm*³ Bromwasser erforderlich. Sodann wurde noch ein Überschuss von 10 *cm*³ Bromwasser, also in summa 80 *cm*³ zugegeben und die Mischung in einer gut verschlossenen

Flasche über Nacht stehen gelassen. Tags darauf war noch freies Brom erkennbar, dessen Menge ich nach dem Abfiltriren und Auswaschen des Bromproductes im Filtrat massanalytisch bestimmte; es waren noch 0·0534 *g* Brom ungebunden geblieben. Somit waren 1·2145 *g* Brom verbraucht worden. Die Menge des entstandenen Bromproductes betrug 0·79 *g*; nach der theoretischen Berechnung sollten bei Annahme der Formel $C_{10}H_9ONBr_2$ 0·85 *g* entstehen.

Nach der theoretischen Berechnung müssen bei der Einwirkung von 6 Atomen Brom auf 1 Mol. $C_{10}H_{11}N$ 1·2844 *g* Brom, bei der Einwirkung von nur 5 Atomen Brom hingegen nur 1·0703 *g* Brom gebunden werden.

Darnach wirkt Bromwasser nach folgender Gleichung auf die Base ein:



Nach der Einwirkung von Natrium auf die alkoholische Lösung der bei 216° schmelzenden Base geht bei der Destillation mit Wasserdampf eine Base über, die mit Äther aufgenommen, beim Verdunsten desselben bald krystallinisch in Form von langen Nadeln erstarrt. Diese schmelzen nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin bei 79°. Sie lösen sich leicht in verdünnter Salzsäure zu einer fast farblosen Flüssigkeit, die mit Platinchlorid ein gelbrothes, in Säulen krystallisirtes Doppelsalz abscheidet, das beim Erwärmen sich schwärzt und bei 205° unter Gasentwicklung schmilzt. Die lufttrockenen Krystalle erleiden im Vacuum über Schwefelsäure keinen Gewichtsverlust.

0·2735 *g* des lufttrockenen Doppelsalzes gaben 0·3409 *g* Kohlendioxyd und 0·0915 *g* Wasser.

Gefunden	Berechnet für	
<u> </u>	<u>$(C_{10}H_{13}NHCl)_2PtCl_4$</u>	<u>$(C_{10}H_{11}NHCl)_2PtCl_4$</u>
C 33·99	34·12	34·31
H 3·72	3·98	3·43

Die Analyse lässt es noch unentschieden, ob hier eine hydrirte Base der Formel $C_{10}H_{13}N$ zu Grunde liegt. Noch ein weiterer Unterschied zwischen der durch Natrium erhaltenen Base und der ursprünglichen zeigt sich im Verhalten der schwefelsauren Lösung gegen Natriumnitrit, womit nur die

hydrirte Base ein krystallisirtes Nitrosoproduct liefert, während die ursprüngliche Base eine dunkelroth gefärbte amorphe Masse liefert, welche die Liebermann'sche Reaction nicht erkennen lässt.

Die vorliegenden Resultate lassen noch keinen begründeten Schluss über die Constitution dieser zu dem *Pr* 2, 3-Dimethylindol in naher Beziehung stehenden Base zu.

Auch ist es nach den von mir gemachten Beobachtungen nicht ausgeschlossen, dass sich durch gleiche oder noch mässiger Behandlung mit Chlorzink auch andere Hydrazone in ähnliche Basen überführen lassen, die bei energischer Behandlung mit diesem Reagens in Indolderivate übergehen. Ich hoffe in kurzer Zeit durch weitere Versuche hierüber Aufschluss geben zu können.
