habe ich auf chemischem Wege den Nachweis führen können, daß es durchaus nicht so einheitlich zusammengesetzt ist, wie es von anderen Seiten angenommen wurde.¹⁾ Auch das optische Verhalten zeigt uns dies ganz deutlich. Chininhydrochlorid scheint nach der 1. Krystallisation in ziemlicher Reinheit vorzuliegen. Dasselbe läßt sich vom Morphinpräparat M sagen, nicht dagegen vom Präparat G, welches zweifellos noch ein anderes Opiumalkaloid in geringen Mengen enthält.²⁾ Bei den reinen Substanzen, wie 1-Cadinendihydrochlorid, d-Camphersäure, Chinin- und Morphinhydrochlorid, ergibt sich als Mittelwert für Q 1,18, Δ wird wohl bei den verschiedenen Verbindungen einen verschiedenen Endwert annehmen.

Bei dieser Methode sind folgende Punkte zu beachten.

Die optisch aktive Substanz muß ein mehrmaliges Umkrystallisieren oder fraktioniertes Destillieren (ev. im Vakuum) vertragen können, ohne daß hierbei sekundäre Erscheinungen auftreten. Eine genaue Ablesung des Drehungswinkels α (8–10maliges Ablesen) ist erforderlich; wünschenswert wird es manchmal sein, zwei verschieden konzentrierte Lösungen zu untersuchen, vgl. hierzu die Versuchsreihen des Caryophyllenglykols und -nitrolanilids, sie sind beide als rein nicht zu bezeichnen. Das von mir für die Messungen gewählte Spektralgebiet scheint für den praktischen Gebrauch bequem zu sein.

Die weiteren optisch aktiven Verbindungen der Literatur an der Hand dieser Methode durchzuprüfen, wird mir aus äußeren Gründen wohl nicht möglich sein.

Über den 4,5-4',5'-Tetramethylindigo;

von

Franz Kunckell und Hanns Schneider.

[Mitteilung aus dem chemischen Universitätslaboratorium zu Rostock.]

Die Arbeiten von G. Treutler³⁾ und C. Blumenreuter⁴⁾, die auf meine Veranlassung ausgeführt worden sind, haben ergeben, daß Chloracetylchlorid leicht auf p-Acettoluid einwirkt und zwar unter Bildung von zwei isomeren Chloracetylderivaten,

¹⁾ Ann. Chem. 388, 162 (1912).

²⁾ Es mag darauf hingewiesen werden, daß beide Morphinpräparate den Anforderungen des Deutschen Arzneibuches entsprachen.

³⁾ Treutler, G., Dissert., Rostock 1900.

⁴⁾ Blumenreuter, C., Dissert., Rostock 1911. — Ber. d. pharmac. Gesellsch., Jahrg. 22, Heft II, S. 104.

von denen II beim Kochen mit verdünnter Lauge leicht in den p-Dimethylindigo überzuführen ist. Leider bildete sich bei dieser Reaktion nur wenig der Substanz II, während ungefähr viermal so viel des Körpers I entstand, der keinen Indigo bildete. Wenngleich Blumenreuter fand, daß auch die Einführung des Chloracetylrestes in die Orthostellung zum NH.CO.CH₃ ohne grelles Sonnenlicht zu vollziehen ist und auch die Darstellung dieses Chlorketones bedeutend verbesserte, war es doch nicht möglich, diese Verbindungen eingehend genug zu studieren, denn stets mangelte es an der nötigen Substanz. Blumenreuter mußte auch noch die für ihn traurige Erfahrung machen, daß das durch Nitrieren erhaltene Nitrochloracetyl-p-acetoluid (III),

für das wir beistehende Konstitution annahmen, durch Kochen mit Lauge nicht einen blauen Indigo, sondern Zersetzungsprodukte lieferte. Ferner bewies Blumenreuter, daß die Einwirkung von Chloracetylchlorid auf das teure 1,3,5-Acetylind kein Chloracetylprodukt (und somit keinen Tetramethylindigo) lieferte, in dem die Chloracetylgruppe zum Acetaminoreste o-ständig war, sondern nur den Körper IV bei allen diesbezüglichen Versuchen ergab.

Von glänzendem Erfolge war dagegen die Einwirkung von Chloracetylchlorid auf das 1,2,4-Acetylind gekrönt:

3 g 1,2,4-Acetylind, 5 g Chloracetylchlorid, 20 g Schwefelkohlenstoff brachten wir in einen trockenen Kolben und gaben allmählich (1—2 g-weise) 20 g pulverisiertes Aluminiumchlorid dazu, ließen 2—3 Stunden lang stehen, bei gewöhnlicher Belichtung (nicht in der Sonne), gossen dann den überschüssigen Schwefelkohlenstoff ab und gossen das zähflüssige Reaktionsprodukt in Eiswasser, das mit Salzsäure versetzt war. Hier schieden sich gelbe Flocken aus, die aus Alkohol krystallisiert, gelbrote, goldige Nadelchen bildeten und bei 166°—167° schmolzen. Die Ausbeute war quantitativ. Der Körper löst sich leicht in Alkohol, schwer in Äther.

0,1068 g gaben 0,0626 g AgCl.

C₁₃H₁₄O₃NCl. Ber. 14,8 Gef. 14,7 % Cl.

Kocht man vorstehende Substanz 20 Minuten lang mit ungefähr 20 Prozent. Salzsäure und läßt erkalten, so scheidet sich das salzsaure Salz des Aminoketones in grünlichen, seidig glänzenden Nadelchen aus. $(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_2 \cdot \text{NH}_2 \cdot \text{HCl} \cdot \text{COCH}_2\text{Cl}$. Dieses Salz schmilzt nicht, sondern zersetzt sich über 300° .

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{ONCl}, \text{HCl}$. Ber. Cl 30,3 Gef. Cl 30,1 %.

Das salzsaure Salz in heißem Wasser gelöst und mit Ammoniumcarbonatlösung im Überschuß versetzt, liefert die freie Base, die bei 124° schmilzt, sich leicht in Alkohol, Chloroform, aber etwas schwerer in Äther löst.

0,2100 g gaben 0,1562 g AgCl.

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{ONCl}$. Ber. Cl 17,97 Gef. Cl 18,4 %.

Das Nitroprodukt des Chloracetyl-1,2,4-acetylids erhielten wir, indem wir das Chlorketon in 4—5fachen Volumen rauchender Salpetersäure lösten. Bei der Nitrierung stieg die Temperatur auf ungefähr 50° und die Lösung wurde braunrot. Nach dem Eingießen dieser Flüssigkeit in Eiswasser schieden sich weißgelbliche Flocken in reichlicher Menge aus, die aus Alkohol umkrystallisiert, in weißgelben (fast weißen) Nadeln krystallisierten und bei 180° schmolzen. Diese Verbindung löst sich leicht in Alkohol, Benzol, schwerer in Äther.

0,1404 g gaben 12,5 ccm N bei 20° und 756 mm.

$\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4\text{N}_2\text{Cl}$. Ber. N 10,2 Gef. N 10,0 %.

Das bei 157° schmelzende Chlorketon mit 5—10 Prozent. Natronlauge gekocht, liefert eine gelbe Lösung, die sich bald dunkel (braunrot) färbt und nach einiger Zeit grünlich wird. Beim Verdünnen mit viel Wasser geht die Farbe aus Grünblau in Reinblau über und nach einigem Stehen scheidet sich der Indigo in dunkelblauen Flocken aus. Nimmt man diese Umsetzung in konzentrierter Lösung vor, so oxydiert man das Indoxyl am besten mit Wasserstoffsuperoxyd. Dieser Tetramethylindigo löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit weinroter Farbe auf. Aus dieser Lösung scheidet sich der Indigo wieder in dunkelblauen, kupferglänzenden Flocken beim Verdünnen mit Wasser aus.

Kocht man das obige Nitroderivat ebenfalls mit verdünnter Lauge, so bildet sich erst eine gelbe, bald tiefgrüne Lösung, die nach dem Verdünnen mit Wasser gelbgrünlich wird und beim weiteren Verdünnen mit Wasser und längerem Stehen einen grünen Niederschlag in ziemlicher Menge gibt. Ob diese Substanz ein Indigoderivat ist, haben wir vorläufig noch nicht bewiesen.

Bewiesen haben wir vorläufig ferner noch nicht, daß wir hier einen 4,5—4',5'-Tetramethylindigo vor uns haben,

glauben aber dieses mit Bestimmtheit annehmen zu müssen; denn, daß der Chloracetylrest zwischen ein Methyl und den Acetaminorest getreten sein sollte, ist nicht gut anzunehmen, da die Stellungen 5 und 6 noch frei waren:

Herr cand. chem. Braun hat Brompropionylbromid auf obiges Acettoluid einwirken lassen und einen grüngelben, in Nadeln krystallisierenden Körper erhalten; er wird diese und andere Verbindungen näher studieren.

Anführen möchte ich hier noch, daß Herr cand. chem. Bodinus auf einfache und günstige Weise aus dem p-Acettoluid einen blauen 3,3'-Dimethyl-5,5'-dibrom-6,6'-diacetaminoindigo hergestellt hat. Bald werde ich auch hierüber berichten. Kunckell.

Rostock, August 1912.

Berichtigung über die Verkettung der Phenol-carbonsäuren;

von

F. Mauthner.

Bei der Durchführung der Spaltung der von mir vor kurzem¹⁾ beschriebenen Verbindungen mit Alkali hat es sich ergeben, daß die dort angeführten Verbindungen nicht die angenommene Konstitution besitzen. Es zeigte sich nämlich, daß ähnliche Körper allein aus dem Trimethylgalloylchlorid durch Einwirkung von Alkali entstehen und der zweite Komponent, der Oxy-carbonsäureester, überhaupt an der Reaktion nicht teilnimmt, da bei der Verseifung nur die vollständig alkylierte Oxy-carbonsäure entstand. Diese Körper haben bei der Spaltung sich als chlorhaltig erwiesen; da aber die Analysen ohne Vorlegung einer Silberspirale durchgeführt wurden, weil in denselben Chlor nicht vorausgesetzt war, so sind die Resultate auch unrichtig. Auf Grund dieser Erkenntnis sind der Pentamethyldigallussäuremethylester und sämtliche in der zweiten Abhandlung beschriebenen Verbindungen²⁾ aus der Literatur zu streichen.

Budapest, den 21. August 1912.

¹⁾ Dies. Journ. [2] 84, 140 (1911); das. [2] 85, 308 (1912).

²⁾ A. a. O.