Schwefelchlorid dargestellt. Die Reaction ist sehr energisch. Nach einigen Stunden fängt die Krystallisation an und schreitet langsam fort. Durch Krystallisation aus Alkohol erhielt ich das Tetrasulfid als geruchlose Krystallblättchen vom Schmelzpunkt 75° . Der Körper ist somit identisch mit dem von Otto erhaltenen und die angegebene Methode scheint somit für die Darstellung von Tetrasulfiden eine generale zu sein.

Methyltrisulfid.

Methyltrisulfid, von Cahours¹⁾ zugleich mit Methyltrisulfid durch Destillation von methyllätherschwefelsaurem Kalk mit Alkalipolysulfiden dargestellt, ist noch nicht in reinem Zustande erhalten. Das von mir wie oben erwähnt, erhaltene Präparat wurde zur völligen Reinigung wiederholt im Vacuum destillirt, wobei das Trisulfid bei 62° vollständig unzersetzt übergeht. Bei gewöhnlichem Druck siedet es mit geringer Zersetzung bei 170° . Methyltrisulfid ist ein schwach gelbes Oel von äusserst unangenehmem Geruch. Vol.-Gew. = 1.2162 bei 0° , 1.2059 bei 10° und 1.199 bei 17° alles mit Wasser von 0° verglichen.

707. Amé Pictet und L. Duparc: Ueber Pr-3-Aethylindol.

(Eingegangen am 23. December.)

Eine der zahlreichen bis jetzt beobachteten Bildungsweisen des Chinaldins beruht bekanntlich auf der Condensation des Anilins mit Milchsäure. Kurz nach der Entdeckung des Chinaldins theilten O. Wallach und M. Wüsten²⁾ mit, dass diese Base mit guter Ausbeute erhalten werden kann, wenn man bei der Skraup'schen Synthese das Glycerin durch Milchsäure ersetzt. Die Wirkung der Milchsäure erklärten die Verfasser durch die Thatsache, dass sich unter dem Einfluss der Schwefelsäure Aldehyd aus derselben bilden kann.

Am Schluss der citirten Abhandlung geben Wallach und Wüsten an, dass sehr erhebliche Mengen von Chinaldin sich auch bilden, wenn man Anilin, Milchsäure und Chlorzink zusammen erhitzt, und stellen spätere Mittheilungen über diesen Gegenstand in Aussicht. Da seit 4 Jahren nichts mehr darüber publicirt worden ist, so glauben wir Folgendes mittheilen zu dürfen.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 61, S. 92.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2007.

Durch Condensation von Anilin und Milchsäure mittelst Chlorzink entstehen zwar, wie wir constatiren konnten, gewisse Mengen von Chinaldin; das Hauptproduct der Reaction besteht aber aus einem nicht basischen Körper, welcher nach der Formel $C_{10}H_{11}N$ zusammengesetzt ist, und also 2 Wasserstoffatome mehr enthält als das Chinaldin. Dieser Körper gehört der Indolreihe an und ist höchst wahrscheinlich das dem Skatol entsprechende Aethylindol (Pr-3-Aethylindol, nach E. Fischer's Nomenclatur).

Wir versuchten zuerst die Condensation durch Erhitzen eines Gemisches von Chlorzinkanilin und Milchsäure in zugeschmolzenen Röhren zu bewerkstelligen. Die Reaction erfolgt aber erst bei 250 bis 280°, einer Temperatur, bei welcher die Röhren den Druck der gebildeten gasförmigen Producte schwer aushalten. Wir fanden es daher vortheilhafter, das Gemisch in kupfernen Retorten über freier Flamme langsam abzudestilliren, obgleich auf diese Weise die Ausbeuten stark herabgedrückt werden, da ein Theil der Substanz in der Retorte verkohlt.

Wir verfahren folgendermassen: Zu 50 g Chlorzink wurden 30 g (etwas mehr als 1 Molekül) Anilin zugegossen, und das gebildete Chlorzinkdoppelsalz mit 35 g (2 Molekülen) syrupöser Milchsäure gut vermischt. Diesem Gemenge fügt man zweckmässig eine gewisse Quantität Sand (200—300 g) hinzu, um das Aufschäumen zu verhindern, trägt es dann in eine mit Kühler verbundene kupferne Retorte ein und erhitzt anfangs schwach und dann stärker. Es geht zuerst viel Wasser über, und bei längerem Erhitzen destillirt darauf ein gelbes Oel, welches einen ausgesprochen fäcalen Geruch besitzt. Vom Wasser durch einen Scheidetrichter getrennt, erwies sich dieses Oel als ein Gemenge von Basen mit einem indifferenten Körper. Die öligen Producte von mehreren Operationen wurden vereinigt, in Aether gelöst und die ätherische Lösung so lange mit kleinen Quantitäten verdünnter Salzsäure geschüttelt, bis dieselbe keine basischen Producte mehr aufnahm. Dann wurde der Aether verjagt und der flüssige Rückstand der Destillation unterworfen. Derselbe ging fast vollständig zwischen 275° und 285° über, und bestand aus dem unten beschriebenen äthylirten Indol.

Die basischen Producte, welche wir, wie angegeben, mittelst Salzsäure vom Aethylindol getrennt hatten, wurden durch Natronlauge abgeschieden, getrocknet und fractionirt; sie bestanden aus einem Gemenge von viel Anilin mit einer geringeren Menge höher siedenden Basen: letztere bildeten die Fraction 240—250°.

Was die erhaltenen Ausbeuten betrifft, so sind sie, wie schon erwähnt, gering. Aus 500 g Milchsäure bekamen wir 255 g rohes Oel, aus welchen wir 55 g Aethylindol, 150 g Anilin und nur 30 g der bei 240—250° siedenden Basen isoliren konnten.

Die Fraction 240—250° erwies sich als ein Gemenge von secundären und tertiären Basen. Um dieselben zu trennen, wurde die ganze Menge mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 3 Stunden lang gekocht und wieder fractionirt. Auf diese Weise wurde eine bei 240—245° siedende tertiäre Base und ein bei 285—295° übergehendes Acetylderivat erhalten.

Die tertiäre Base vom Siedepunkt 240—245°, deren Menge ungefähr 20 g betrug, wurde durch die Analyse und die Eigenschaften ihrer Salze mit Chinaldin identificirt:

	Gefunden	Ber. für $C_{10}H_9N$
C	83.64	83.92 pCt.
H	6.46	6.29 „

Das Chlorplatinat krystallisirte aus sehr verdünnter Salzsäure in orangegelben Prismen vom Schmelzpunkt 225°.

Das Bichromat bildete, aus Wasser umkrystallisirt, lange gelbrothe Nadeln.

Das Jodmethylat wurde aus Alkohol in gelben Nadeln erhalten, die bei 195° schmolzen, und, auf dem Wasserbad mit wenig concentrirter Kalilauge erwärmt, den für Chinaldin charakteristischen carminrothen Farbstoff lieferten.

Die Fraction 285—295°, welche aus dem Acetylderivat der secundären Base bestand, war flüssig. Sie wurde durch concentrirte Salzsäure verseift und lieferte dann eine flüssige, farblose, mit Wasserdämpfen flüchtige Base von angenehmem Geruch. Die Menge derselben war indessen zu gering um ihr genaues Studium zu erlauben. Ihre salzsaure Lösung gab auf Zusatz von Platinchlorid ein in kleinen, gelben Nadeln krystallisirtes Doppelsalz, welches sich bald schwärzte. Mit Natriumnitrit lieferte sie ein öliges Nitrosamin, und beim Erwärmen mit einigen Tropfen Eisenchloridlösung nahm sie eine intensive blutrothe Färbung an. Diese letztere Reaction, sowie der Siedepunkt der freien Base, lassen es als ziemlich wahrscheinlich erscheinen, dass dieselbe Tetrahydrochinaldin ist, dessen Siedepunkt bei 246 bis 248° liegt¹⁾.

Pr-3-Aethylindol.

Das nicht basische Product der Einwirkung von Milchsäure auf Anilin stellt ein hellgelbes Oel dar, welches in einer Kältemischung von Eis und Kochsalz nicht erstarrt, und bei 282—284° (corr.) unter 730 mm Druck ohne Zersetzung siedet.

Seine Zusammensetzung entspricht der Formel $C_{10}H_{11}N$.

¹⁾ O. Doebner und W. v. Miller, diese Berichte XVI, 2467.

	Gefunden			Ber. f. $C_{10}H_{11}N$
	I.	II.	III.	
C	82.85	82.65	—	82.76 pCt.
H	7.95	7.85	—	7.59 »
N	—	—	9.80	9.65 »

Es besitzt einen ausgesprochenen fäcalen Geruch und färbt in alkoholischer Lösung einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn intensiv rosaroth. An der Luft nimmt es bald durch Oxydation eine rothe Farbe an, kann aber in einer Kohlensäureatmosphäre unverändert aufbewahrt werden.

Es löst sich sehr wenig in Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform, Eisessig und Lignoïn. In verdünnten Mineralsäuren und in Alkalien ist es unlöslich. Mit den Wasserdämpfen ist es leicht flüchtig.

Versetzt man seine Lösung in Chloroform mit einigen Tropfen einer verdünnten Lösung von Brom in Chloroform, und erwärmt dann gelinde, so nimmt die Flüssigkeit eine prachtvolle, äusserst intensive violette Färbung an, welche der Farbe des Kaliumpermanganats täuschend ähnlich ist; diese Reaction ist sehr empfindlich.

Die Lösung des Aethylindols in Benzol wird durch Pikrinsäure nicht gefällt, sondern nur dunkelroth gefärbt. Das in Benzol sehr leicht lösliche Pikrat kann aber durch Zusatz von Lignoïn abgeschieden werden und wird so in Form rother Flocken erhalten. Es schmilzt bei 143° .

Wird eine concentrirte und auf 0° abgekühlte Lösung des Aethylindols in Eisessig mit der berechneten Menge Natriumnitrit in concentrirter wässriger Lösung versetzt, so scheidet sich augenblicklich ein rothes Oel ab. Dasselbe, aus der alkalisch gemachten Flüssigkeit durch Aether extrahirt, besitzt keinen fäcalen Geruch mehr und färbt den Fichtenspahn nicht; es riecht wie die aromatischen Nitrosamine und zeigt die Liebermann'sche Reaction in ausgezeichneter Weise. Durch Reduction mittelst Zinkstaub und Salzsäure wird es in den ursprünglichen Körper leicht zurückgeführt.

Die angeführten Eigenschaften und Reactionen charakterisiren den Körper, $C_{10}H_{11}N$, als Indolderivat. Seiner Zusammensetzung nach kann er entweder ein Dimethylindol oder ein Aethylindol sein. Da er fähig ist, ein Nitrosamin zu liefern, muss er die Gruppe NH enthalten, und man kann ihm nur eine der drei folgenden Constitutionsformeln beilegen:

Die Formel I würde seine Bildung aus einem Molekül Anilin und 2 Molekülen Milchsäure am einfachsten erklären; das Pr-2-3-Dimethylindol, ist aber bereits von E. Fischer¹⁾ dargestellt worden, und besitzt ganz andere Eigenschaften als unser Körper; es ist nämlich fest, schmilzt bei 106° und zeigt die Fichtenspahnreaction nicht.

Aus dem Studium der zahlreichen durch sein schönes synthetisches Verfahren erhaltenen Indolderivate hat E. Fischer²⁾ den Schluss gezogen, dass nur diejenigen alkylirten Indole befähigt sind, ein Nitrosamin zu liefern, bei welchen das in der Pr-3-Stellung befindliche Wasserstoffatom durch ein Radical ersetzt ist. Das Indol selbst, sowie alle seine Pr-2-Derivate, geben unter dem Einfluss der salpetrigen Säure, keine Nitrosamine, sondern complicirtere Nitrosoverbindungen, welche die Liebermann'sche Reaction nicht zeigen, und aus welchen das ursprüngliche Indol durch Reduction nicht regenerirt werden kann.

Nach dieser von E. Fischer aufgestellten Regel kann also unserem Körper, der durch salpetrige Säure in ein Nitrosamin verwandelt wird, auch die Formel II nicht zukommen; er muss eine der Formel III entsprechende Constitution besitzen und stellt das dem Skatol analoge Pr-3-Aethylindol dar.

In der That zeigt er in seinem ganzen Verhalten mehr Analogie mit dem Skatol als mit dem Methylketol. So wird er in ätherischer Lösung durch trockenen Chlorwasserstoff in ein Chlorhydrat verwandelt, eine Eigenschaft, welche das Skatol ebenfalls zeigt, das Methylketol aber nicht. Auch verbindet es sich nicht, wie Methylketol es thut, mit Benzaldehyd beim Erwärmen auf dem Wasserbad; die Condensation beider Substanzen erfolgt aber sofort auf Zusatz von wenig Chlorzink, unter Bildung eines violett gefärbten Körpers, welcher vielleicht in die Klasse der Rosindole gehört.

Die Entstehung des Aethylindols aus einem Molekül Anilin und zwei Molekülen Milchsäure muss offenbar durch folgende Gleichung ausgedrückt werden:

Wie aber eine Aethylgruppe sich aus dem Atomcomplex der Milchsäure bilden kann, wird nicht leicht begreiflich, wenn man auch hier annehmen will, wie Wallach und Wüsten es bei der Entstehung des Chinaldins für wahrscheinlich hielten, dass die Milchsäure unter dem Einfluss des Chlorzinks Aldehyd liefert. Zu einer besseren Erklärung des Vorgangs gelangt man aber vielleicht wenn man annimmt, dass die beiden Moleküle Milchsäure bei dieser Reaction jede ein Molekül

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1563.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 236, 128.

Kohlendioxyd verliert, und die resultirenden Reste. C_2H_6O , sich in der Weise mit Anilin condensiren, dass der eine die zum Aufbau des Pyrrolringes nöthigen 2 Kohlenstoffatome, der andere das Aethyl liefert.

Oder, was eigentlich auf dasselbe herauskommt, könnte man auch, nach folgender Gleichung, die intermediäre Bildung einer zweibasischen Säure voraussetzen:

welche dann, durch Verlust ihrer zwei Carboxyle, in Aethylindol überginge.

Einen directen Beweis für die Constitution des Aethylindols hofften wir durch die Oxydation desselben liefern zu können. Der Versuch hat uns aber nicht in vollkommen befriedigender Weise zum Ziele geführt; doch möchten wir die gefundenen Resultate hier noch kurz mittheilen.

Durch Oxydation mit übermangansaurem Kali in schwach alkalischer Lösung wird bekanntlich das Methylketol, durch Sprengung des Pyrrolringes an der Stelle der doppelten Bindung, in Acetyl-*o*-amidobenzoësäure übergeführt. In ähnlicher Weise wird das von dem Einen von uns ¹⁾ dargestellte Pr-2-Phenylindol, in Benzoyl-*o*-amidobenzoësäure umgewandelt. Es war also, der Analogie nach, anzunehmen, dass das Aethylindol, wenn es nach Formel II constituiert sein sollte, unter dem Einfluss des Kaliumpermanganats die Propionyl-*o*-amidobenzoësäure liefern würde. Wenn es dagegen Formel III besitzen sollte, so war nicht leicht vorauszusehen, welche Oxydationsproducte erhalten werden sollten, da noch jede Angabe über die Oxydation des Skatols oder irgend eines anderen Pr-3-Indolderivates fehlt. Möglicherweise konnten Formyl-*o*-amidobenzoësäure und Essigsäure entstehen.

Die Oxydation des Aethylindols durch übermangansaures Kali in schwach alkalischer Lösung verläuft in unbefriedigender Weise, und liefert hauptsächlich harzige Producte. Die nach Beendigung der Reaction filtrirte und stark eingeeengte Oxydationsflüssigkeit gab mit Schwefelsäureversetzt keinen Niederschlag; durch Ausschütteln mit Aether konnten wir indessen aus der sauren Lösung eine kleine Menge einer braunen syrupösen Substanz extrahiren, die deutlich nach Essigsäure roch und aus welcher sich bald im Exsiccator Krystalle abzuscheiden begannen. Die Menge derselben war aber so gering, und ihre Lös-

¹⁾ Diese Berichte XIX, 1063.

lichkeit in allen Lösungsmitteln so gross, dass es uns nicht möglich gewesen ist, dieselben vollständig zu reinigen. Durch einmalige Krystallisation aus sehr wenig heissem Wasser erhielten wir kleine Blättchen, die aber noch eine braune Farbe besaßen. In diesem unreinen Zustande schmolz die Säure bei 140° und zersetzte sich bei 180°. Bei der Verbrennung gab sie Zahlen, die auf einen Gehalt von 54.54 Kohlenstoff und 4.80 Wasserstoff deuten. Formylamidobenzoësäure würde 58.18 Kohlenstoff und 4.24 Wasserstoff verlangen. Es fehlte uns leider an Material, um die fragliche Säure durch Verseifung eventuell in Anthranilsäure überzuführen. Wir müssen es also unentschieden lassen, ob die bei der Oxydation unseres Aethylindols in kleiner Menge entstehende feste Säure Formyl-*o*-amidobenzoësäure ist oder nicht.

Jedenfalls ist sie aber keine Propionyl-*o*-amidobenzoësäure. Da dieselbe noch unbekannt war, so haben wir sie durch Oxydation des Propionyl-*o*-toluidins dargestellt, um sie mit dem Oxydationsproduct des Aethylindols vergleichen zu können. Es sei uns erlaubt noch einige Worte über diese zwei neuen Verbindungen hinzuzufügen:

Diese Verbindung erhielten wir leicht und mit guter Ausbeute durch sechsstündiges Kochen von *o*-Toluidin mit Propionsäure, und nachherige Destillation des Reactionsproducts. Die zwischen 290 und 300° übergehende Fraction erstarrte zu einer weissen krystallinischen Masse, die nach einmaliger Krystallisation aus Benzol rein war.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{NO}$
C	73.58	73.62 pCt.
H	8.00	7.98 „

Das Propionyl-*o*-toluidin krystallisirt aus warmem Benzol in zolllangen weissen Nadeln, die bei 87° schmelzen, und sich wenig in heissem Wasser, leicht in Alkohol, Aether, Eisessig und Chloroform lösen. Es siedet ohne Zersetzung, unter einem Druck von 730 mm, bei 298—299° (corr.).

Die Verbindung wird durch Kaliumpermanganat, ohne Zusatz eines Alkalis, in der Wärme leicht oxydirt. Nach Filtration des Mangan-niederschlages wurde die Flüssigkeit stark eingengt und mit einem Ueberschuss von Schwefelsäure versetzt. Es fiel dabei eine weisse, krystallinische Substanz nieder, deren Menge ebenso viel an Gewicht betrug als das angewandte Propionyltoluidin. Dieselbe wurde aus heissem Wasser umkrystallisirt, und erwies sich als

Diese Säure schmilzt unter kochendem Wasser, löst sich ziemlich reichlich darin, und krystallisirt beim Erkalten in weissen flachen Nadeln, die kein Krystallwasser enthalten.

	Gefunden		Ber. für $C_{10}H_{11}NO_3$
	I.	II.	
C	61.65	—	62.18 pCt.
H	5.56	—	5.70 „
N	—	7.25	7.25 „

Die Propionyl-*o*-amidobenzoësäure schmilzt bei 117^0 und zersetzt sich bei 180^0 . Sie löst sich leicht in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in heissem Wasser, sehr wenig in kaltem.

Ihr Silbersalz krystallisirt aus Wasser in kleinen weissen Nadeln.

	Gefunden	Berechnet
Ag	35.91	36.00 pCt.

Das Ammoniumsalz ist in Wasser nicht sehr löslich. In seiner wässrigen Lösung erzeugen Baryumsalze keine Fällung, Blei- und Calciumsalze einen weissen, Kupfersalze einen hellblauen Niederschlag.

Genf. Universitätslaboratorium.

708. Amé Pictet: Ueber die Darstellung der secundären aromatischen Amine.

[Vorläufige Mittheilung.]

(Eingegangen am 23. December.)

Die Darstellung der Monoalkylaniline, und überhaupt aller monoalkyilirten Derivate der primären aromatischen Basen, ist, trotz vieler zu diesem Zwecke angestellten Versuche, eine ziemlich complicirte und umständliche Operation geblieben. Das beste Mittel, welches wir heute zur Bereitung dieser Körper besitzen, beruht auf dem vor 10 Jahren von P. Hepp¹⁾ veröffentlichten Verfahren, welches bekanntlich darin besteht, das primäre Amin zuerst in sein Acetylderivat überzuführen, dasselbe in Xylol oder Toluol aufzulösen und die Lösung mit der berechneten Menge Natrium zu versetzen; unter Entwicklung von Wasserstoff bildet sich dabei die Natriumverbindung der Acetylbase, aus welcher man durch Behandlung mit einem Alkyl-

¹⁾ Diese Berichte X, 327.