Zur Umwandlung in das Indol wird dieselbe mit der 5 fachen Menge Chlorzink 3 bis 5 Minuten lang im Oelbade auf 170 bis 180° erhitzt. Die Schmelze wird mit verdünnter Salzsäure ausgelaugt und der Rückstand längere Zeit mit Wasserdampf behandelt. Dabei gehen die leicht flüchtigen Nebenproducte der Reaction über, während das Indol in dem harzigen, beim Erkalten fest werdenden Rückstand bleibt. Derselbe wird mit Aether ausgezogen, die filtrirte ätherische Lösung verdampft und der Rückstand destillirt. Dabei geht das Diphenylindol oberhalb 360° als gelbes Oel über, welches für die Analyse nochmals destillirt wurde.

0,1727 g gaben 0,5605 CO₂ und 0,0905 Wasser.

0,1605 g	"	0,5177	"	"	0,0820	"
		Berechnet			Gefunden	
					1.	2.
C		89,22			88,51	87,97
H		5,57			5,82	5,67.

Die Zahlen lassen an Schärfe zu wünschen übrig, aber bei der kleinen Menge des Materials und den Eigenschaften des Productes war eine völlige Reinigung nicht möglich.

Die Verbindung wurde bisher nicht krystallinisch erhalten. Sie färbt den Fichtenspahn tief blauviolett, ist in Wasser ganz unlöslich, in Alkohol, Aether und Benzol dagegen sehr leicht löslich. Mit Pikrinsäure verbindet sie sich ebenso wenig wie das Pr 1ⁿ-Phenylindol.

6) Indole aus den Tolyhydrazinen;

von Julius Raschen.

Homologe des Indols, welche Methyl im Benzolkern enthalten, sind bisher nicht bekannt, ich habe deshalb die Methoden von E. Fischer *) benutzt, um solche Producte

*) Diese Annalen 236, 116.

aus dem o- und p-Tolyldiazin darzustellen. Beide Basen verbinden sich leicht mit der Brenztraubensäure und die Ester der so entstandenen Säuren werden durch Chlorzink verhältnismäßig glatt in die Ester der entsprechenden Indolcarbonsäuren verwandelt.

Die Carbonsäure der Parareihe wird beim Erhitzen in Kohlensäure und Methylindol gespalten. Der Proceß geht hier viel glatter von Statten als bei der von E. Fischer beschriebenen Indolcarbonsäure; in Folge dessen ist dieses Methylindol viel leichter zu erhalten als das Indol selber. Nach der von E. Fischer vorgeschlagenen Nomenclatur ist die Verbindung als B 3-Methylindol zu bezeichnen.

Indole aus p-Tolyldiazin.

p-Tolyldiazinbrenztraubensäure. — Die Verbindung scheidet sich als gelber krystallinischer Niederschlag ab, wenn man eine wässrige Lösung von salzsaurem p-Tolyldiazin mit Brenztraubensäure versetzt. Sie krystallisirt aus heifsem Alkohol in gelben Nadeln, welche bei 158 bis 160° (uncorr.) unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen.

0,3198 g gaben 0,7317 CO₂ und 0,1826 H₂O.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₁ N ₂ O ₂	Gefunden
C	62,50	62,39
H	6,25	6,34.

Die Säure ist in heifsem Wasser, Aether und Benzol sehr schwer, in Alkohol, Chloroform und Eisessig ziemlich leicht löslich.

Statt der freien Säure wird für die Umwandlung in das Indol besser ihr Aethylester verwandt. Zur Darstellung des letzteren wird 1 Th. der Säure mit 9 Th. Alkohol und 1 Th. concentrirter Schwefelsäure 2 bis 3 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Auf Zusatz von Wasser fällt der Ester krystallinisch aus. Derselbe krystallisirt aus heifsem ver-

dünnten Alkohol in hellgelben Nadeln, welche bei 106 bis 107° schmelzen und die Zusammensetzung $C_{12}H_{16}N_2O_2$ besitzen.

0,2679 g gaben 0,6398 CO_2 und 0,1819 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	65,45	65,13
H	7,27	7,50.

B 3, Pr 2-Methylindolcarbonsäure. — 5 g des p-Tolyldrazinbrenztraubensäureäthylesters werden mit der gleichen Menge Chlorzink gemischt und im Oelbade auf 220° erhitzt. Nach etwa 4 Minuten findet eine ziemlich heftige Reaction statt. Die Schmelze wird genau so verarbeitet, wie E. Fischer für die Darstellung der Indolcarbonsäure *) angiebt. Dabei erhält man als Hauptproduct den Methylindolcarbonsäureäthylester. Der letztere krystallisirt aus Alkohol oder Benzol in farblosen Blättchen oder Nadeln, welche bei 158 bis 160° (uncorrigirt) schmelzen.

0,3066 g lieferten 0,8030 CO_2 und 0,1843 H_2O .

	Berechnet für $C_{12}H_{14}NO_2$	Gefunden
C	70,94	71,43
H	6,40	6,67.

Durch Kochen mit alkoholischer Kalilauge wird der Ester leicht verseift. Verdampft man den Alkohol unter Zusatz von Wasser, so fällt beim Ansäuern die Methylindolcarbonsäure als krystallinischer Niederschlag aus. Dieselbe wird in Ammoniak gelöst, mit Thierkohle gekocht, wieder durch Säuren abgeschieden und schliesslich aus heissem Wasser umkrystallisirt. Für die Analyse wurde das Präparat im Vacuum getrocknet.

0,2328 g gaben 0,5870 CO_2 und 0,1137 H_2O .

0,3775 g „ 27,2 cbcm Stickstoff bei 20,5° und 751 mm Druck.

	Berechnet für $C_{10}H_9NO_2$	Gefunden
C	68,56	68,76
H	5,14	5,42
N	8,0	8,1.

*) Diese Annalen 226, 142.

Die Säure schmilzt bei 227 bis 228° (uncorrigirt) unter Gasentwicklung. Sie ist in heissem Wasser ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus in ganz farblosen schönen Nadeln. Von Alkohol, Aether, Chloroform und Eisessig wird sie leicht aufgenommen. In ihrem sonstigen Verhalten zeigt sie die größte Aehnlichkeit mit der Indolcarbonsäure.

B 3-Methylindol. — Erhitzt man die Carbonsäure in Mengen von etwa 3 g im Oelbade auf 235 bis 240°, so findet eine lebhafte Kohlensäureentwicklung statt. Gleichzeitig sublimirt ein kleiner Theil der Säure in feinen Nadeln. Nach 15 Minuten wird die Operation unterbrochen und das dunkelbraune Product mit Wasserdampf destillirt. Das Methylindol geht dabei leicht über und scheidet sich theils im Kühler, theils in der Vorlage in farblosen Krystallen ab. Als Rückstand bleibt ein dunkles Harz, welches höchst wahrscheinlich unter dem Einflusse der Hitze aus dem erst gebildeten Methylindol entsteht. Die Ausbeute ist in Folge dessen keineswegs quantitativ, sie beträgt aber immerhin 20 bis 30 pC. der angewandten Carbonsäure.

Das so erhaltene Methylindol ist gleich rein, wie nachfolgende Analyse zeigt.

0,1546 g gaben 0,4669 CO₂ und 0,1015 H₂O.

0,1351 g „ 13,2 cbcm Stickstoff bei 23° und 748 mm Druck.

	Berechnet für C ₈ H ₇ N	Gefunden
C	82,44	82,36
H	6,87	7,29
N	10,7	10,8.

Das B 3-Methylindol ist in heissem Wasser ziemlich leicht löslich und scheidet sich beim Erkalten in schönen farblosen Nadeln ab. In Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin ist es leicht löslich. Es schmilzt bei 58,5° (uncorrigirt). In Geruch und im Verhalten gegen den Fichtenspahn, salpetrige Säure und Pikrinsäure ist es von dem Indol nicht zu unterscheiden.

Das Pikrat löst sich in heißem Wasser mit rothgelber Farbe und scheidet sich beim Erkalten in rothen Nadeln ab, welche bei 151° (uncorrigirt) schmelzen und die Formel C_9H_9N , $C_6H_4(NO_2)_3OH$ haben.

0,0870 g gaben 12,3 cbem Stickstoff bei 24° und 750 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	15,5	15,6.

Aceton-p-Tolyldiazin. — Die Base wird in wenig Aceton gelöst und das überschüssige Aceton verdampft. Der ölige Rückstand erstarrt beim Uebergießen mit Wasser bald krystallinisch. Das Product wurde aus heißem Ligroin umkrystallisirt und zur Analyse im Vacuum getrocknet.

0,1867 g gaben 0,5082 CO_2 und 0,1500 H_2O .

	Berechnet für $C_{10}H_{14}N_2$	Gefunden
C	74,07	74,23
H	8,65	8,92.

Die Verbindung schmilzt bei 50 bis 52° (uncorrigirt), färbt sich an der Luft sehr bald gelb und zerfließt später zu einer rothen harzigen Masse. Sie muß deshalb bei Luftabschlufs aufbewahrt werden.

B 3, Pr 2-Dimethylindol. — Die Darstellung aus dem zuvor beschriebenen Acetonproduct wird genau nach der Vorschrift ausgeführt, welche E. Fischer für das Methylketol angegeben hat. Für die Analyse wurde die Substanz aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet.

0,2003 g gaben 0,6079 CO_2 und 0,1416 H_2O .

	Berechnet für $C_{10}H_{11}N$	Gefunden
C	82,76	82,76
H	7,58	7,84.

Das Dimethylindol schmilzt bei 114 bis 115° (uncorrigirt) und destillirt unzersetzt. In heißem Wasser ist es fast unlöslich, dagegen wird es von warmem Alkohol, Benzol, Aether

und Eisessig leicht aufgenommen. In Folge seines höheren Schmelzpunktes scheidet es sich aus diesen Lösungsmitteln viel leichter ab als das Methylketol. Das Pikrat krystallisirt aus Benzol in dunkelrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 155° (uncorrigirt). Seine Formel ist $C_{10}H_{11}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

0,1760 g gaben 23,86 chem Stickstoff bei 24,5° und 752 mm Druck.

	Berechnet	Gefunden
N	14,9	14,9.

Indole aus o-Tolyldhydrazin.

o-Tolyldhydrazinbrenztraubensäure wurde in bekannter Weise gewonnen und für die Analyse aus heissem Alkohol umkrystallisirt.

0,3370 g gaben 0,7701 CO_2 und 0,1951 H_2O .

	Berechnet für $C_{10}H_{13}N_2O_2$	Gefunden
C	62,50	62,32
H	6,25	6,43.

Sie schmilzt bei 158 bis 159° (uncorrigirt) unter Gasentwicklung. Ihr Aethylester krystallisirt aus heissem Alkohol in feinen hellgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 61 bis 62° (uncorrigirt).

0,2385 g gaben 0,5608 CO_2 und 0,1579 H_2O .

	Berechnet für $C_{12}H_{15}N_2O_2$	Gefunden
C	65,45	65,50
H	7,27	7,51.

B 1, Pr 2-Methylindolcarbonsäure. — Bezüglich der Darstellung verweise ich auf das zuvor bei der isomeren Verbindung Gesagte. Die Ausbeute ist hier besser. Sie wurde zur Analyse aus heissem Wasser umkrystallisirt und im Vacuum getrocknet.

0,1926 g gaben 0,4834 CO_2 und 0,0935 H_2O .

	Berechnet für $C_{10}H_9NO_2$	Gefunden
C	68,56	68,45
H	5,14	5,39.

Die Säure schmilzt bei 170 bis 171° (uncorrigirt) unter Gasentwicklung. Sie krystallisirt aus heissem Wasser in schönen glänzenden Nadeln, welche beim Trocknen trübe werden. In Alkohol, Aether und Eisessig ist sie leicht löslich. Beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt zerfällt sie vollständig, liefert aber dabei nur sehr kleine Mengen des entsprechenden Methylindols.

Im Anschluß an diese Versuche habe ich noch die Verbindungen der beiden Tolyldrazine mit dem Traubenzucker untersucht. Dieselben entstehen unter denselben Bedingungen wie das Phenylglucosazon und besitzen ganz ähnliche Eigenschaften. Das p-Tolyldglucosazon schmilzt bei 193 bis 194° (uncorrigirt) und die Orthoverbindung bei 201° (uncorrigirt) unter Gasentwicklung.

Beide besitzen die Zusammensetzung $C_{20}H_{24}N_4O_4$.

I. 0,2090 g gaben 0,4757 CO_2 und 0,1317 H_2O .

II. 0,2384 g " 0,5409 " " 0,1510 "

	Berechnet für $C_{20}H_{24}N_4O_4$	Gefunden	
		I. Orthoverbindung	II. Paraverbindung
C	62,17	62,08	61,88
H	6,74	7,00	7,03.

7) Indole aus α -Naphtylhydrazin;

von *Adolf Schlieper*.

Die aus den Verbindungen des β -Naphtylhydrazins mit den Ketonen durch Schmelzen mit Chlorzink entstehenden β -Naphtindole sind früher von mir beschrieben *). Nach derselben Methode können auch das α -Naphtindol und seine

*) Diese Annalen **226**, 174.