scheint mir nämlich, dass z. B. die Olefine unfähig sind, sich direct mit Sauerstoffatomen zu den Oxyden zweiwerthiger Radicale zu verbinden, ebenso wie ihnen die Fähigkeit abgeht, Wasser zu addiren, dass sie aber bestrebt sind, sich mit Hydroxylen zu verbinden. In Folge dieses Bestrebens und der Verwandtschaft von Sauerstoff zu Wasserstoff wird ein Molekül Wasser zersetzt und die hierbei entstehenden zwei Hydroxyle lagern sich an das Olefin an. Mit anderen Worten: die Olefine addiren gleichzeitig ein Atom Sauerstoff und ein Molekül Wasser:

In ähnlicher Weise, wie bei Oxydationen mit Permanganat von den ungesättigten Verbindungen die Elemente des Wasserstoffperoxyds fixirt werden, addiren dieselben bei der Oxydation mit Salpetersäure Hydroxyle und Salpetersäurereste. So entsteht z. B. bei der Einwirkung des letzteren Oxydationsmittels auf Diallyloxyessigsäure, wie Boulitsch ¹⁾ gefunden, nicht die entsprechende Hydroxylverbindung, sondern der zugehörige Ester.

Warschau, den ^{15.}_{27.} November 1888.

618. Ludwig Wolff: Ueber einige Indole.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Strassburg.]

(Eingegangen am 28. November.)

Bei der Einwirkung von Anilin auf β -Bromlävulinsäure entsteht, wie ich kürzlich mitgetheilt habe ²⁾, in guter Ausbeute Dimethylindol, und weitere Orientirungsversuche erlaubten damals schon den Schluss, dass das Diphenyldiisindol als Phenylindol aufzufassen sei, eine Vermuthung, die bald darauf durch E. Fischer und Schmitt ³⁾ ihre Bestätigung fand.

Im Folgenden werde ich nun zeigen, dass gleich dem Anilin auch sonstige primäre aromatische Aminbasen sowie Monoäthylanilin auf Bromlävulinsäure unter Bildung von Indolen einwirken, die so in einfachster Weise und meistens in guter Ausbeute erhalten werden können. Da nun, wie erwähnt, das Einwirkungsproduct von Anilin und Brom-

¹⁾ Journ. d. russ. phys.-chem. Ges. 19, 37.

²⁾ Diese Berichte XXI, 123.

³⁾ Diese Berichte XXI, 1071.

$$\begin{array}{l} -\text{CO} \\ -\dot{\text{C}}\text{HCl}(\text{Br}) \end{array} \text{ enthalten.}$$

Wird Bromlävulinsäure mit dem dreifachen Gewicht *p*-Toluidin gelinde erwärmt, so findet unter lebhafter Kohlensäureentwicklung eine heftige Reaction statt, zu deren Beendigung man etwa zehn bis fünfzehn Minuten zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wird die feste Masse zur Entfernung von unverändertem Toluidin mit verdünnter Salzsäure ausgezogen und die restirenden, mit Harz untermischten Krystalle entweder direct aus Alkohol umkrystallisirt oder besser zuerst mit Wasserdämpfen destillirt, wobei das Indol zwar langsam, aber in nahezu reinem Zustande übergeht. Für die Analyse wurde die mit Wasserdampf überdestillirte Verbindung nochmals aus warmem Alkohol umkrystallisirt und über Schwefelsäure getrocknet.

0.3226 g gaben 0.9803 g Kohlensäure und 0.2338 g Wasser.

0.2896 g gaben bei 8.5° und 736 mm Druck 21.8 ccm Stickstoff.

Ber. für C ₁₁ H ₁₃ N	Gefunden
C 83.01	82.87 pCt.
H 8.17	8.05 »
N 8.80	8.79 »

Die Base bildet weisse, eigenartig riechende Blättchen, welche bei 121.5° schmelzen; der Siedepunkt liegt bei 297° (corr.). Sie löst sich leicht in Alkohol, Chloroform und Ligroin, sehr schwer in Wasser und wird von concentrirter Salzsäure leicht aufgenommen, aber daraus durch Wasser wieder unverändert gefällt. Die Fichtenspahnreaction giebt sie nicht. Dieses Trimethylindol ist, wie auch das Pr2, 3-Dimethylindol und das später erwähnte B1, Pr2, 3-Trimethylindol, ziemlich leicht veränderlich. Schon nach wenigen Tagen färben sich die Verbindungen gelb und zuletzt braun, und ein übereinstimmendes Verhalten zeigen auch ihre Eisessig-Lösungen beim Kochen mit etwas Eisenchlorid: Es tritt zuerst eine grüne, alsdann eine intensiv blaue Färbung auf.

¹⁾ Diese Berichte XX, 753 Ref. Wiener Monatshefte 8, 180.

2) Nach der Bezeichnungsweise von E. Fischer. Ann. Chem. Pharm. 236, 121.

Das Pikrat krystallisirt aus heissem Alkohol in braunrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 189°; es löst sich leicht in Benzol und heissem Alkohol.

Nitrosotrimethylindol, $C_7H_6 \begin{array}{l} \diagup N < \begin{array}{l} NO \\ \vdots \\ C \cdot CH_3 \\ \vdots \\ C \cdot CH_3 \end{array} \end{array}$, bildet sich auf

Zusatz der berechneten Menge Kaliumnitrits zur Lösung des Indols in Eisessig und wird aus der rothen Lösung mittelst Wasser in feinen, gelben Nadelchen gefällt, die zur Analyse aus warmem, verdünntem Alkohol umkrystallisirt wurden.

0.1978 g gaben bei 10.5° und 732 mm Druck 25.8 cem Stickstoff.

Ber. für $C_{11}H_{12}N_2O$	Gefunden
N 14.89	15.00 pCt.

Das Nitrosotrimethylindol bildet goldgelbe, glänzende Nadeln, welche bei 73° schmelzen und sich in Alkohol und Eisessig sehr leicht, in Wasser schwer lösen; es zeigt die Liebermann'sche Reaction und wird durch Zinkstaub und Salzsäure in Trimethylindol zurückverwandelt.

B1, Pr2, 3-Trimethylindol, $C_{11}H_{13}N$,

wurde mittelst *o*-Toluidin genau wie die oben beschriebene isomere Verbindung dargestellt, mit Wasserdämpfen übergetrieben und aus heissem, verdünntem Alkohol umkrystallisirt.

0.2070 g über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0.6275 g Kohlen- säure und 0.1552 g Wasser.

0.2162 g lieferten bei 12° und 743 mm Druck 16.2 cem Stickstoff.

Ber. für $C_{11}H_{13}N$	Gefunden
C 83.01	82.70 pCt.
H 8.17	8.30 »
N 8.80	8.69 »

Die Verbindung stellt weisse Blättchen vor, welche bei 79° schmelzen; gegen Lösungsmittel und Eisenchlorid verhält sie sich genau wie die vorerwähnte isomere Base. Der Siedepunkt liegt bei 282—283° (uncorr.)

Das Pikrat $C_{11}H_{13}N \cdot C_6H_2 < \begin{array}{l} (NO_2)_3 \\ (OH) \end{array}$ (von Hrn. stud. Schmitz-Dumont dargestellt und analysirt) krystallisirt aus einem Gemisch von Benzol und Ligroïn in purpurrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 152°.

Ber. für $C_{17}H_{16}N_4O_7$	Gefunden
C 52.57	52.47 pCt.
H 4.12	4.23 »

Zur Darstellung dieser Verbindung wird ein Gemisch von 1 Theil Bromlävulinsäure und 3 Theilen Monoäthylanilin bis zum Eintritt der Reaction erwärmt und nach Beendigung derselben etwa eine halbe Stunde am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Man giesst alsdann die resultirende, zähflüssige Masse in verdünnte Salzsäure, schüttet das ungelöste harzige Oel mit Aether aus und destillirt den ätherischen Rückstand mit Wasserdämpfen; dabei geht das Indol als hellgelb gefärbtes Oel langsam über, das dem Destillat mittelst Aether entzogen und direct destillirt wird. Die Ausbeute ist recht schlecht und konnte auch trotz mannichfacher Abänderung der Versuchsbedingungen nicht erhöht werden.

Das Aethyldimethylindol ist ein gelbliches Oel, das bei 280—282° (uncorr.) siedet und sich nach Verlauf weniger Tage roth färbt. Es besitzt den lang anhaftenden Geruch der Indole, löst sich leicht in Aether, Alkohol, Benzol und wird auch von Wasser etwas aufgenommen. Seine Eisessiglösung färbt sich auf Zusatz von Kaliumnitrit tief braun und Wasser fällt daraus ein dunkel gefärbtes Harz. Kocht man die Eisessiglösung mit etwas Eisenchlorid oder besser mit Kaliumbichromat, so tritt eine intensiv rothe, sehr charakteristische Färbung auf.

Die Verbindung wurde in Form des Pikrates analysirt, das sich aus heissem Alkohol in tief roth gefärbten Nadelchen ausscheidet; dieselben schmelzen bei 105° und lösen sich ziemlich leicht in Benzol mit rother Farbe auf.

0.2385 g über Schwefelsäure getrocknete Substanz gaben 0.4725 g Kohlensäure und 0.1024 g Wasser.

0.2137 g gaben bei 12° und 769 mm Druck 24.2 ccm Stickstoff.

Ber. für $C_{12}H_{15}N \cdot C_6H_4 \begin{array}{l} \diagup (NO_2)_3 \\ \diagdown (OH) \end{array}$		Gefunden
C	53.73	54.00 pCt.
H	4.47	4.73 »
N	13.93	13.57 »

Erhitzt man Bromlävulinsäure mit der 3.5-fachen Menge β-Naphtylamin bis zum Beginn der unter starker Wärmeentbindung verlaufenden Reaction, so bläht sich das Gemenge stark auf, schmilzt zusammen und erstarrt schliesslich zu einer orangerothen, spröden Masse. Dieselbe

wird wiederholt mit sehr verdünnter Salzsäure ausgekocht und der feste Rückstand bei vermindertem Druck der Destillation unterworfen, wobei die Base als ein gelbes, bald erstarrendes Oel übergeht, während der grösste Theil des Harzes im Destillirkölbchen zurückbleibt. Ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren genügt, um die Substanz in völlig reinem Zustande darzustellen.

Die Analyse der über Schwefelsäure getrockneten Base gab folgende Zahlen:

0.2290 g gaben 0.7214 g Kohlensäure und 0.1401 g Wasser.

0.2098 g gaben bei 7⁰ und 746 mm Druck 12.6 ccm Stickstoff.

	Ber. für C ₁₄ H ₁₃ N	Gefunden
C	86.15	85.89 pCt.
H	6.66	6.79 »
N	7.17	7.15 »

Das Dimethyl- β -naphtindol krystallisirt aus heissem Alkohol in farblosen, spröden Täfelchen vom Schmp. 132⁰, die das Licht stark brechen und sich an der Luft violett färben. Der Siedepunkt liegt oberhalb 360⁰. Von Aether und Benzol wird es sehr leicht, schwieriger von kaltem Alkohol und Eisessig aufgenommen, in Wasser ist es unlöslich; gegen concentrirte Salzsäure verhält es sich wie die übrigen Indole. Die concentrirte alkoholische Lösung zeigt eine violette Fluorescenz. Es riecht sehr schwach und ist mit Wasserdämpfen kaum flüchtig.

Die Lösung in Eisessig färbt sich auf Zusatz von etwas Salzsäure und Kaliumbichromat schön grün; die gleiche Erscheinung tritt auf beim Kochen der Lösung mit Eisenchlorid. Ein krystallisiertes Nitrosamin konnte mittelst Kaliumnitrit nicht erhalten werden.

Das Pikrat stellt dunkelbraune, glänzende Nadelchen vor, die bei 175⁰ sich verflüssigen.

Diese Verbindung ist offenbar isomer mit einem Pr 2, 3-Dimethyl- β -naphtindol (Schmp. 126⁰), das Steche¹⁾ durch Erhitzen von Methyl-naphtindolessigsäure erhalten hat, denn beide Basen haben nicht nur verschiedene Schmelzpunkte, sondern unterscheiden sich auch in ihrem Verhalten gegen Eisenchlorid. Und in der That lässt die Theorie sowohl bei dem Verfahren von E. Fischer²⁾ als auch bei dem beschriebenen die Bildung zweier isomeren Indole voraussehen, da die

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 242, 369.

²⁾ Vgl. Schlieper, Ann. Chem. Pharm. 236, 174.

Ringschliessung durch zwei verschiedene Kohlenstoffatome ermöglicht werden kann. Man gelangt so zu den Formeln:

ohne dass sich bis jetzt entscheiden lässt, welche derselben der Verbindung von Steche resp. der meinigen entspricht.

Pr 2, 3-Dimethyl- α -naphthindol, $C_{14}H_{13}N$, wurde aus α -Naphthylamin genau wie die besprochene β -Verbindung dargestellt und gereinigt; es krystallisirt aus warmem Alkohol in kleinen, weissen Körnern oder Prismen, die bei 150^0 schmelzen. Die Ausbeute ist gering.

Für die folgende Analyse wurde die Substanz über Schwefelsäure getrocknet.

0.1942 g gaben 0.614 g Kohlensäure und 0.115 g Wasser.

0.2096 g gaben bei 10^0 und 749 mm Druck 12.7 ccm Stickstoff.

	Ber. für $C_{14}H_{13}N$	Gefunden
C	86.15	86.22 pCt.
H	6.66	6.59 »
N	7.17	7.14 »

Die Base löst sich leicht in Aether, Benzol, ziemlich schwer in kaltem Alkohol und Eisessig, in Wasser ist sie unlöslich; die Lösung in concentrirter Salzsäure wird durch Wasser gefällt. Sehr charakteristisch für das Indol ist die Wirkung einzelner Oxydationsmittel; so verursacht eine Spur Eisenchlorid in der kochenden Eisessiglösung eine schöne kirschrothe Färbung, während kleine Quantitäten Kaliumbichromats in der warmen Lösung ein intensives Blau hervorrufen.

Die Constitution dieser Verbindung findet höchst wahrscheinlich ihren Ausdruck in der Formel

wonach die Base also noch den Pyrrolring enthielte, doch kann nach

den Untersuchungen von Ekstrand und Bamberger über $\alpha_1 - \alpha_1$ substituirte Naphtaline auch das Schema

in Betracht gezogen werden ¹⁾).

Hrn. Dr. A. Dietzel spreche ich für die Unterstützung, die er mir bei der Ausführung einzelner Versuche zu Theil werden liess, meinen besten Dank aus.

Strassburg, den 26. November 1888.

619. J. Messinger: Titrimetrische Bestimmung von Aceton in Methylalkohol.

[Mittheilung aus dem anorgan. Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu Aachen.]

(Eingegangen am 28. November.)

Der Methylalkohol, welcher in Anilinfarbenfabriken Anwendung findet, muss möglichst rein sein und darf nur einen ganz geringen Acetongehalt besitzen. Es liegt sowohl im Interesse der Anilinfarben- wie der Methylalkoholfabrikanten, den Acetongehalt eines Methylalkohols genau und rasch bestimmen zu können.

Lieben ²⁾ hat bereits im Jahre 1870 in seiner Arbeit über »Entstehung von Jodoform und Anwendung dieser Reaction in der chemischen Analyse« darauf hingewiesen, dass Aceton in wässriger Lösung mit Jod und Kali einen reichlichen Niederschlag von Jodoform giebt und dass diese Reaction auf Aceton sehr empfindlich ist. In einer Nachschrift ³⁾ zu dieser Arbeit giebt Lieben ferner an, dass Methylalkohol nicht in die Reihe der jodoformgebenden Körper gehöre und bemerkt hierzu Folgendes: »Man wird sich daher künftig dieser Reaction mit grossem Vortheil zur Prüfung des Methylalkohols auf seine Reinheit

¹⁾ Vergl. Schlieper, Ann. Chem. Pharm. 239, 230.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 218.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 377.