

wobei wir natürlich die Richtigkeit der von Baeyer vorgeschlagenen

Indolformel $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CH \\ \diagdown NH \end{array} CH$ voraussetzen.

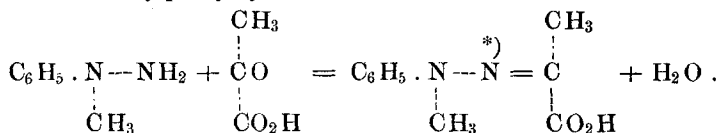
Das Methylindol entsteht durch Abspaltung von Kohlensäure aus der Verbindung $C_{10}H_9NO_2$; man darf daraus den Schluss ziehen, dass letztere eine Carbonsäure der Base ist. Ihr Carboxyl stammt aus der Brenztraubensäure und befindet sich also in der Seitenkette. Seine Stellung zum Stickstoff ist noch nicht ermittelt. Wir müssen

deshalb die Wahl zwischen den Formeln $C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup C \text{---} CO_2H \\ \diagdown N \\ | \\ CH_3 \end{array} CH$ und

$C_6H_4 \begin{array}{c} \diagup CH \\ \diagdown N \\ | \\ CH_3 \end{array} C \text{---} CO_2H$ unentschieden lassen.

Die Bildung der Methylindolcarbonsäure aus der Methylphenylbrenztraubensäure ist ein sehr sonderbarer Vorgang, der ohne Analogie dasteht.

Nach Allem, was bis jetzt über die Hydrazinderivate der Ketone und Aldehyde bekannt ist, erfolgt die Verunreinigung von Brenztraubensäure und Methylphenylhydrazin nach dem Schema:



Wenn aus einem derartig constituirten Produkte ein Indolabkömmling entstehen soll, so muss der in der Mitte der Molekel befindliche, mit *) bezeichnete Stickstoff in Verbindung mit einem Wasserstoff des Phenyls und zwei Wasserstoffen des Methyls der Brenztraubensäure als Ammoniak austreten. Durch Vereinigung der Reste würde dann die Methylindolcarbonsäure entstehen.

Wir können uns jedoch nicht verhehlen, dass diese Auffassung der in Wirklichkeit so einfach und glatt verlaufenden Reaktion sehr gesucht erscheinen wird und dass überhaupt die modernen Formeln in diesem Falle ein recht unvollkommener Ausdruck der thatsächlichen Beobachtungen sind.

Die Bildung von Indolderivaten aus Brenztraubensäure und den secundären aromatischen Hydrazinen scheint eine allgemeine Reaktion zu sein.

Wir haben nach dieser Methode ausser dem Methylindol bereits das Aethyl- und Phenylindol erhalten. Beide können durch Oxydation

in die entsprechenden Isatinderivate verwandelt werden. Aus dem Aethylindol entsteht die Verbindung $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} CO \\ N \end{array} \right\rangle CO$, welche identisch



ist mit dem von A. Baeyer auf anderem Wege dargestellten Aethylpseudoisatin¹⁾.

Für die Synthese der Körper der Indigogruppe ist damit ein neues und, wie es scheint, recht fruchtbares Gebiet erschlossen.

Methylindolcarbonsäure.

Als Ausgangsmaterial dient das rohe Methylphenylhydrazin, welches durch Reduktion des Nitrosamins mit Zinkstaub und Essigsäure erhalten wird. Dasselbe enthält wechselnde Mengen von Methylanilin, welches die Reaktion nicht stört. Die Base wird in sehr verdünnter Salzsäure gelöst und mit der entsprechenden Menge Brenztraubensäure versetzt. Dabei scheidet sich die Methylphenylhydrazinbrenztraubensäure als gelbes Oel ab, welches nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Dasselbe wird filtrirt, mit Wasser gewaschen und ohne Weiteres durch Salzsäure zersetzt. Zu dem Zweck übergiesst man die zerriebene Masse mit der fünfzehnfachen Gewichtsmenge zehnpromentiger Salzsäure und erwärmt unter Umschütteln auf dem Wasserbade. Die Masse löst sich dabei in der Regel vollständig mit rother Farbe und nach kurzer Zeit fällt die Methylindolcarbonsäure in wenig gefärbten Nadeln aus. Wendet man concentrirtere Lösungen an, so beginnt die Krystallisation der neuen Carbonsäure, bevor das ursprüngliche Produkt ganz in Lösung gegangen ist; das Ende der Reaktion ist jedoch auch in diesem Falle leicht zu erkennen. Die Flüssigkeit wird jetzt abgekühlt und der Niederschlag filtrirt. Aus der Mutterlauge gewinnt man durch Abdampfen auf dem Wasserbade noch eine kleine Menge der Carbonsäure. Das Rohprodukt ist schwach gelbroth gefärbt und wird durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren aus siedendem Alkohol rein weiss erhalten.

Die Säure hat die Zusammensetzung $C_{10}H_9NO_2$.

	Gefunden	Berechnet
H	5.06	5.1 pCt.
C	68.51	68.57 »
N	7.8	8 »

Sie krystallisirt aus heissem Alkohol in weissen Nadeln, welche bei 212^0 schmelzen. In kaltem Wasser ist sie fast unlöslich, in heissem Wasser schwer löslich. Von heissem Alkohol, Aether und

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2193.

Benzol wird sie ziemlich leicht aufgenommen. In Alkalien und Ammoniak löst sie sich ebenfalls sehr leicht und wird durch Säuren wieder unverändert abgeschieden. Concentrirte Mineralsäuren lösen sie mit rother Farbe.

Von Natriumamalgam wird sie in wässriger Lösung nicht verändert; dagegen durch Kaliumpermanganat schon in der Kälte zerstört. Beim raschen Erhitzen destillirt sie zum Theil unzersetzt; beim längeren Erhitzen bis zum Schmelzpunkte wird sie dagegen vollständig in Kohlensäure und Methylindol gespalten.

Methylindol.

Zur Darstellung der Base kann man die rohe Carbonsäure benutzen; dieselbe wird im Oelbade auf ungefähr 205° erhitzt, bis die Kohlensäureentwicklung beendet ist. Dabei entsteht ein braunes Oel, welches mit Wasserdampf destillirt, mit Aether extrahirt und nach dem Verdampfen des letzteren mit kohlensaurem Kali getrocknet und wieder destillirt wird. Wenn die letzten Spuren des Aethers entfernt sind, bleibt der Siedepunkt constant. Derselbe liegt bei 239° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Die Ausbeute ist sehr befriedigend. Aus 23 g Methylphenylhydrazinbrenztraubensäure wurden 18 g Methylindolcarbonsäure und 12 g reines Methylindol, mithin 76 pCt. der theoretischen Menge erhalten.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für C ₉ H ₉ N
H	7.16	6.86 pCt.
C	82.5	82.44 »
N	10.65	10.68 »

Das reine Methylindol ist ein schwach gelbgefärbtes Oel von schwachem, an die aromatischen Basen erinnernden Geruch, welcher mit dem des Indols wenig Aehnlichkeit besitzt. Das Oel erstarrt selbst bei -20° nicht. In Wasser ist er fast unlöslich, in Alkohol, Aether, Benzol dagegen äusserst leicht löslich. Es besitzt ebenso wie das Indol nur schwach basische Eigenschaften. Von concentrirter Salzsäure wird es gelöst, aber schon durch Wasser wieder abgeschieden; beim Erhitzen mit starker Salzsäure oder beim Lösen in kalter concentrirter Schwefelsäure verwandelt es sich in harzige Produkte. Mit Salzsäure auf einen Fichtenspan gebracht, erzeugt das Methylindol eine schöne rothviolette Färbung; dieselbe ist so intensiv, dass man geringe Mengen der Base damit erkennen kann. Gegen salpetrige Säure verhält es sich ebenfalls ganz ähnlich wie Indol. Versetzt man eine Emulsion der Base in Wasser in der Kälte tropfenweise mit rother rauchender Salpetersäure, so entsteht eine intensiv dunkelrothe Fär-

bung und nach kurzer Zeit ein ebenso gefärbter flockiger Niederschlag. Derselbe ist ein Gemenge verschiedener Substanzen, von welchen sich eine wegen ihrer geringen Löslichkeit in Alkohol leicht isoliren lässt. In grösserer Menge entsteht die letztere in essigsaurer Lösung. Um dieselbe darzustellen, löst man die Base in dreissig Theilen Eisessig und fügt zu der mit Eis gekühlten Mischung unter Umschütteln die wässrige Lösung von $1\frac{1}{2}$ Theil Natriumnitrit. Die Lösung färbt sich hierbei tief dunkelroth und beim Eingiessen derselben in kalte verdünnte Ammoniaklösung entsteht ein reichlicher gelber, flockiger Niederschlag. Behandelt man denselben mit kaltem Alkohol, so bleibt ein Theil ungelöst, welcher aus heissem Alkohol in feinen, grünlich gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 237° krystallisirt.

Die Zusammensetzung des Körpers ist noch nicht ermittelt.

Pikrat des Methylindols.

Dasselbe scheidet sich in schönen rothen Nadeln ab, wenn man die Base mit einer nicht zu verdünnten Lösung von Pikrinsäure in Benzol oder Aether zusammenbringt. Die Verbindung hat im Vacuum getrocknet die Zusammensetzung $C_9H_9N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

	Gefunden	Berechnet
H	3.7	3.3 pCt.
C	50.2	50.00 »
N	15.44	15.55 »

Das Pikrat ist in heissem Benzol sehr leicht, in Aether viel schwerer löslich. Beim Verdunsten einer ätherischen Lösung scheidet es sich in dunkelrothen, prachtvollen, mehreren Centimeter langen Prismen ab. Es schmilzt bei 150° und wird von Wasser besonders rasch in der Wärme zersetzt.

Verwandlung des Methylindols in Methylpseudoisatin.

Die Oxydation des Indols zu Isatin ist bisher nicht ausgeführt; bei der Methylverbindung war diese Umwandlung ebenfalls mit besonderen Schwierigkeiten verknüpft. Keines der gewöhnlichen Oxydationsmittel ist für diesen Zweck geeignet. Nach sehr vielen vergeblichen Versuchen ist es uns schliesslich auf indirektem Wege gelungen, zum Ziele zu gelangen.

Als Oxydationsmittel benutzten wir Natriumhypobromit oder Natriumhypochlorit; dabei entsteht zunächst ein complicirtes Halogenderivat des Methylindols, welches aber bei der Behandlung mit alkoholischem Alkali das Halogen verliert und direkt in ein Salz der Methylpseudoisatinsäure übergeht.

Schüttelt man das Methyldindol mit einer kalten Lösung von Natriumhypobromit, welche aus Bromwasser und Natronlauge bereitet ist, so verwandelt es sich langsam in das feste, krystallinische Bromderivat. Viel leichter erhält man dieselbe Verbindung aus der Methyldindolcarbonsäure. Zu dem Zweck löst man ein Theil Säure in verdünnter Natronlauge und fügt sie dann allmählich unter Umschütteln zu einer kalt gehaltenen Lösung von $4\frac{1}{2}$ Theilen Brom, circa 200 Theilen Wasser und der entsprechenden Menge Natronlauge.

Die Carbonsäure verliert unter dem Einfluss des Oxydationsmittels ihr Carboxyl und verwandelt sich in das zuvor erwähnte Bromid. Das letztere ist in Alkali unlöslich und scheidet sich sofort entweder in schwach gelben, krystallinischen Flocken oder als röthlich gefärbtes Oel ab, welches aber nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. In heissem Alkohol ist das Produkt löslich und scheidet sich aus der durch Eindampfen concentrirten Lösung, beim Abkühlen in wasserhellen, tafelförmigen Krystallen ab, welche bei 204° schmelzen. Nach den Resultaten der Analyse scheint die Verbindung die Zusammensetzung $C_9H_9NBr_2O$ zu haben.

	Gefunden	Berechnet
H	3.00	2.9 pCt.
C	35.35	35.2 »
Br	51.89	52.11 »

Wir halten es jedoch für nöthig, diese Formel durch neue Analysen zu controlliren, da die Differenzen zwischen den Werthen, welche sich für die Formel $C_9H_9NBr_2O$ und $C_9H_7NBr_2O$ berechnen, nicht gross sind.

Das Bromid ist ein sehr reaktionsfähiger Körper; von Ammoniak, Aminbasen und Reduktionsmitteln wird er leicht verändert. Ausführlicher untersucht haben wir zunächst nur die Einwirkung von alkoholischer Alkalilauge. Erwärmt man das gepulverte Bromid mit einer alkoholischen Lösung von überschüssigem Natriumhydroxyd, so löst es sich leicht mit dunkelgelber Farbe und nach kurzer Zeit scheidet sich Bromnatrium ab. Versetzt man jetzt die Lösung mit Wasser und verdampft bis zur vollständigen Entfernung des Alkohols auf dem Wasserbade, so resultirt eine schmutzig gelbrothe Flüssigkeit, welche in der Wärme, mit Salzsäure übersättigt, ein dunkelrothes Oel abscheidet, das beim Erkalten krystallinisch erstarrt; dasselbe besteht zum grössten Theil aus Methylpseudoisatin. Beim Ausschütteln mit Aether geht dieses in Lösung, während ein dunkelgefärbtes Harz zurückbleibt. Aus der concentrirten, ätherischen Lösung krystallisirt das Pseudoisatin in prachtvollen, rothen Nadeln. Zur vollständigen Reinigung muss das Produkt in heissem Wasser gelöst werden, wobei wieder eine kleine Menge eines dunklen Harzes zurückbleibt. Beim

Erkalten der wässrigen Lösung erhält man prächtige, rothe Nadeln, welche bei 134° schmelzen und die Zusammensetzung $C_9H_7NO_2$ besitzen. Für die Analyse wurde das Produkt bei 100° getrocknet.

	Gefunden	Berechnet
H	4.32	4.34 pCt.
C	66.83	67.1 »

Das bisher nicht bekannte Methylspseudoisatin verhält sich genau wie die von A. Baeyer beschriebene Aethylverbindung¹⁾. In Alkalien löst es sich sofort mit rein gelber Farbe. Mit Steinkohlentheerbenzol und concentrirter Schwefelsäure liefert es ein Indophenin und mit Phenylhydrazin verbindet es sich ausserordentlich leicht, ähnlich dem Isatin, zu einem schön krystallisirenden, in Wasser unlöslichen Produkte. Die Verwandlung der Methylindolcarbonsäure in Methylspseudoisatin gelingt ebenso leicht durch unterchlorigsaure Alkalien. Giesst man die alkalische Lösung der Säure in eine kalte Lösung von Natriumhypochlorid, so scheidet sich ein der zuvor beschriebenen Bromverbindung analoges Chlorid in fast weissen, krystallinischen Flocken ab. Durch Kochen mit alkoholischem Alkali wird dasselbe ebenfalls in methylspseudoisatinsaures Salz verwandelt.

Wir beabsichtigen, dieselbe Art der Oxydation beim Indol zu versuchen.

Aethylindolcarbonsäure.

Durch Reduktion von Aethylphenylnitrosamin nach der für die Methylverbindung ausführlich beschriebenen Methode²⁾ erhält man ein Gemenge von regenerirtem Aethylanilin und Aethylphenylhydrazin. Die Isolirung des letzteren ist umständlich und für die Synthese der Indolverbindung überflüssig. Löst man die Rohbase in der gerade genügenden Menge verdünnter Salzsäure und fügt dann ungefähr die entsprechende Quantität von Brenztraubensäure zu, so scheidet sich ein röthlich gefärbtes Oel ab, welches die Aethylphenylhydrazinbrenztraubensäure enthält. Das Produkt krystallisirt sehr schwer und wurde desshalb nicht weiter untersucht.

Uebergiesst man das Oel mit dem dreifachen Volumen zwanzigprocentiger Salzsäure, so löst es sich auf und beim Erwärmen auf dem Wasserbade scheidet sich nach kurzer Zeit die Aethylindolcarbonsäure in gelblich gefärbten Nadeln ab. Dieselben werden nach dem Erkalten der Flüssigkeit filtrirt, in verdünnter Natronlauge gelöst und nach dem Kochen mit Thierkohle durch Salzsäure wieder abgeschieden.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2193.

²⁾ E. Fischer; Ann. Chem. Pharm. 190, 150.

Löst man das so erhaltene fast farblose Produkt in Aether und fügt bis zur Trübung Lignoïn zu, so scheidet sich die Säure langsam in schönen farblosen Nadeln ab, welche bei 183° schmelzen und für die Analyse bei 100° getrocknet wurden.

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{11}NO_2$
H	6.05	5.82 pCt.
C	69.65	69.84 »
N	7.53	7.41 »

Die Säure ist in heissem Wasser, verdünntem Alkohol und heissem Lignoïn viel leichter löslich als die Methylverbindung. In Benzol, Aether, Chloroform und absolutem Alkohol ist sie sehr leicht löslich.

Aethylindol.

Erhitzt man die Carbonsäure im Oelbade längere Zeit auf 185—190°, bis die Kohlensäureentwicklung beendet ist, so entsteht ein braunes Oel, welches in gleicher Weise wie die Methylverbindung gereinigt wird. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{11}N$
H	7.67	7.58 pCt.
C	82.71	82.75 »
N	9.9	9.65 »

Die Base siedet ungefähr 8° höher, wie die Methylverbindung; für die genaue Bestimmung des Siedepunktes reichte die uns zu Gebote stehende Menge nicht aus.

In ihrem physikalischen und chemischen Verhalten ist sie der Methylverbindung zum Verwechseln ähnlich. Sie giebt auf dem Fichtenspan und mit salpetriger Säure die gleichen Farbenercheinungen und liefert mit Pikrinsäure ebenfalls eine in schön rothen Nadeln krystallisierende Verbindung.

Verwandlung der Aethylindolcarbonsäure in Aethylpseudoisatin.

Die Wirkung der Hypobromite auf die Carbonsäure ist kein glatter Vorgang. Die Säure bleibt zum Theil unverändert, zum Theil verwandelt sie sich in ein dunkelgefärbtes Oel, welches nur schwierig krystallisirt. Viel bessere Resultate erhält man mit den Hypochloriten. Giesst man die alkalische Lösung der Säure in eine kaltgehaltene Lösung von überschüssigem unterchlorigsäurem Natron, so scheidet sich sofort ein gelbes Oel ab, welches nach einiger Zeit krystallinisch

erstarret. Das Chlorid ist in Wasser unlöslich, dagegen in Aether und Alkohol äusserst leicht löslich. Von warmen Ligroin wird es ebenfalls in beträchtlicher Menge aufgenommen und scheidet sich aus der eingengten Lösung beim Abkühlen in feinen farblosen Blättchen ab.

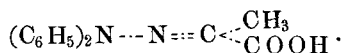
Uebergiesst man das rohe Chlorid, wie es direkt aus der Carbonsäure erhalten wird, mit alkoholischer Natronlauge, so entsteht eine klare dunkelrothe Lösung mit grünlichem Reflex. Beim Erwärmen derselben scheidet sich eine reichliche Menge von Chlornatrium ab.

Wird die Lösung jetzt unter Zusatz von Wasser bis zur vollständigen Entfernung des Alkohols auf dem Wasserbade verdampft und dann in der Wärme mit überschüssiger Salzsäure versetzt, so scheidet sich ein dunkelgefärbtes Oel ab, welches mit Ausnahme eines braunschwarzen Harzes in Aether leicht löslich ist. Beim Verdampfen des Aethers bleibt ein dunkelrothes, nach einiger Zeit krystallinisch erstarrendes Oel, welches in heissem Wasser gelöst wurde.

Beim Erkalten schieden sich Oeltropfen aus, die nach kurzer Zeit zu prächtigen rothen Tafeln erstarrten. Dieselben schmelzen bei 95° und sind unzweifelhaft identisch mit dem von Baeyer¹⁾ beschriebenen Aethylpseudoisatin

Phenylindolcarbonsäure.

Bringt man molekulare Mengen von Diphenylhydrazin und Brenztraubensäure in ätherischer Lösung zusammen, so erwärmt sich das Gemisch und nach kurzer Zeit scheiden sich schöne, fast farblose Krystalle der Diphenylhydrazinbrenztraubensäure ab. Die Verbindung krystallisirt aus heissem Alkohol in schönen weissen Nadeln vom Schmelzpunkt 145° und hat die Formel



	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$
H	5.6	5.55 pCt.
C	70.71	70.86 »
N	10.97	11.02 »

Die Säure ist in heissem Benzol und Chlorform leicht, in Aether und kaltem Alkohol schwer löslich. Merkwürdiger Weise ertheilt die im festen Zustande farblose Verbindung allen Lösungen eine intensive gelbe Färbung. Zur Umwandlung in die Indolverbindung löst man die Hydrazinsäure in der zehnfachen Menge Eisessig, setzt die doppelte Menge rauchende Salzsäure zu uns erwärmt so lange auf dem Wasserbade, bis eine Probe mit Wasser versetzt, ein krystallinisches Produkt

¹⁾ a. a. O.

abscheidet, welches in Aether leicht löslich ist. Die dunkelrothe Lösung wird jetzt in Wasser gegossen; dabei scheidet sich ein hellbraun gefärbtes Harz ab, welches nach kurzer Zeit krystallinisch erstarrt. Das Produkt wird filtrirt, in verdünnter Natronlauge gelöst, mit Thierkohle in der Wärme behandelt und mit Salzsäure wieder ausgefällt.

Krystallisirt man den so erhaltenen, fast farblosen Niederschlag mehrmals aus verdünntem Alkohol, so erhält man schliesslich rein weisse Nadeln, welche bei 173^o erweichen und bei 176^o vollständig schmelzen. Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
H	4.75	4.62 pCt.
C	76.26	76.00 »
N	6.08	5.9 »

In Wasser ist die Phenylindolcarbonsäure selbst beim Kochen sehr schwer löslich; um so leichter wird sie von Aether und absolutem Alkohol aufgenommen. Erhitzt man die Säure längere Zeit im Oelbad auf 200—210^o, so entweicht Kohlensäure und es entsteht wieder ein braunes Oel, welches durch Destillation mit Wasserdampf gereinigt wird. Man erhält so ein schweres Oel von sehr schwachem Geruch, welches nach seinen Eigenschaften Phenylindol ist. Dasselbe destillirt unzersetzt. In alkoholischer Lösung auf einen Fichtenspan gebracht und mit Salzsäure versetzt, erzeugt es eine intensiv blauviolette Farbe.

Für die Bestimmung des Siedepunktes und die Analyse reichte unser Material nicht aus.

146. Max Gröger: Ein Schwimmer zur Demonstration der Gewichtsveränderungen bei chemischen Vorgängen.

(Eingegangen am 13. März.)

Zu diesem Zwecke empfiehlt Rosenfeld (s. diese Berichte XIV, Heft 15 und XVI, Heft 16) für seine ebenso einfachen, wie lehrreichen Vorlesungsversuche ein Aräometer, das an dem Uebelstande leidet, dass es sehr gebrechlich ist, nur eine geringe Belastung verträgt und ausserdem zu wenig Stabilität besitzt. Letzterer Umstand ist dadurch bedingt, dass der Schwerpunkt dieses Instrumentes zu nahe an dem Mittelpunkt des Auftriebes liegt (circa 1 cm Distanz), weshalb