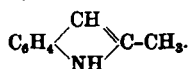


<i>Naphtindole.</i>		
Naphtindol	flüssig	Siedep. 222° bei 18 mm
Methylnaphtindol Pr 2	flüssig	
Naphtindolcarbonsäure Pr 2.		

Indole aus Phenylhydrazin;

von *Demselben.*

Pr2-Methylindol (Methylketol),



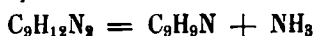
Zur Bereitung des Acetonphenylhydrazins, welches als Ausgangsmaterial dient, kann man das gewöhnliche Aceton des Handels benutzen. Man versetzt zu dem Zwecke die Hydrazinbase so lange mit Aceton, bis eine Probe des Gemisches alkalische Kupferlösung nicht mehr reducirt. Das ausgeschiedene Wasser wird durch geglühtes kohlen-saures Kali entfernt und das Oel am besten unter vermindertem Druck fractionirt. Sobald der geringe Ueberschufs von Aceton entfernt ist, destillirt das Condensationsproduct als schwach gelb gefärbtes Oel.

Die Eigenschaften der Verbindung sind von Reisenegger *) bereits beschrieben. Da sie an der Luft sich rasch oxydirt, so muß sie in gut verschlossenen Gefäßen aufbewahrt werden.

Zur Umwandlung in das Indol wird ein Theil der Hydrazinverbindung mit fünf Theilen gepulvertem trockenem Chlorzink, am besten in einem kupfernen Kessel, gemengt. Um eine möglichst gleichmäßige Mischung zu erzielen, erhitzt man zunächst unter Umrühren etwa eine halbe Stunde auf

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **16**, 662.

dem Wasserbade und bringt dann das Gefäß in ein auf 180° erwärmtes Oelbad. Nach einigen Minuten beginnt die Masse sich dunkel zu färben. Entfernt man jetzt das Gefäß aus dem Bade, so vollzieht sich die Reaction beim Umrühren ohne weitere Wärmezufuhr in kurzer Zeit. Der Verlauf und die Beendigung derselben läßt sich sehr leicht an der Färbung und Dampfentwicklung verfolgen. Die Operation kann mit beliebig großen Quantitäten ausgeführt werden. Die Schmelze wird jetzt mit der drei- bis vierfachen Menge Wasser bis zur vollständigen Lösung des Chlorzinks auf dem Wasserbade behandelt, wobei sich ein dunkles Oel abscheidet, und die Gesamtflüssigkeit direct mit Wasserdampf destillirt. Dabei geht das Methylketol langsam aber vollständig als schwach gefärbtes Oel über, welches bald krystallinisch erstarrt. Dasselbe wird filtrirt und über Schwefelsäure getrocknet. Von diesem Producte, welches schon sehr rein ist, wurden bei verschiedenen Versuchen 52 bis 55 pC. vom Gewichte des angewandten Acetonphenylhydrazins erhalten. Das entspricht 59 bis 62 pC. der nach der Gleichung :



berechneten Menge.

Zur völligen Reinigung wird das Präparat aus heifsem Ligroin umkrystallisirt.

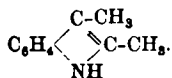
Die Analyse ergab folgende Zahlen :

	Berechnet für C_9H_9N	Gefunden
0,1995 g Substanz gaben 0,603 CO_2 und 0,127 H_2O .		
C	82,44	82,43
H	6,9	7,08.

Das Präparat zeigte alle von Baeyer und Jackson angegebenen Eigenschaften. Der Schmelzpunkt lag bei 60°. Den bisher nicht bekannten Siedepunkt fand ich constant unter einem Druck von 750 mm bei 272° (Quecksilberfaden ganz in Dampf).

Das Methylketol und die ihm analog constituirten, später beschriebenen Verbindungen sind gegen oxydirende Agentien empfindlicher, als die anderen Indolderivate. Im nicht ganz reinen Zustand färbt sich die Verbindung schon an der Luft nach einiger Zeit durch Oxydation rothbraun, rascher erfolgt die gleiche Veränderung durch Eisenchlorid, Chromsäure u. s. w. Charakteristisch ist die Wirkung der salpetrigen Säure, welche bereits von Jackson *) als unterscheidendes Merkmal für Methylketol und Indol angeführt wird. In Eisessiglösung mit Natriumnitrit behandelt färbt sich das Methylketol dunkelroth, und auf Zusatz von Wasser fällt ein rothbraun gefärbter Niederschlag aus. Ein ähnliches Product von gelber Farbe erhielt Jackson in verdünnter wässeriger Lösung. Ich habe die Verbindung nicht näher untersucht, mich aber durch die Liebermann'sche Probe überzeugt, dafs sie kein gewöhnlicher Nitrosokörper ist und dafs sie ebenso wenig durch Reduction in Methylketol zurückverwandelt wird. Unter denselben Umständen liefert das Indol bekanntlich das sogenannte Nitrosoindolnitrat, während Skatol und Dimethylindol in einfache Nitrosamine verwandelt werden.

Pr2, 3-Dimethylindol,



Dasselbe wurde erhalten sowohl durch Erhitzen der später beschriebenen Methylindoleessigsäure, als auch direct aus der Verbindung des Phenylhydrazins mit dem Methyläthylketon. Beide Methoden liefern gute Resultate. Welche für die Darstellung vorzuziehen ist, hängt davon ab, ob man sich leichter Lävulinsäure oder Methyläthylketon verschaffen kann. Ich beschreibe hier nur das letztere Verfahren.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 14, 880.

Das benutzte Methyläthylketon war aus Methylacetessigester dargestellt und enthielt noch etwas Alkohol und Aether, was für diesen Zweck gleichgültig ist.

Versetzt man Phenylhydrazin mit einem geringen Ueberschufs des Ketons, so trübt sich das Gemisch bald durch Abscheidung von Wasser. Sobald eine Probe alkalische Kupferlösung in der Hitze nicht mehr reducirt, wird das Oel mit kohlen saurem Kali getrocknet und am besten unter vermindertem Druck (bei circa 100 mm) fractionirt. Das Condensationsproduct verhält sich genau so wie die Acetonverbindung.

Zur Umwandlung in das Indol wird dasselbe mit der fünffachen Menge Chlorzink gemischt. Bei gröfseren Mengen tritt schon ohne Erwärmung eine lebhaft Reaction ein, zu deren Beendigung man einige Minuten im Oelbad auf 180° erhitzt. Die Schmelze wird wieder zur Lösung des Chlorzinks mit Wasser behandelt, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit Wasserdampf destillirt. Das Dimethylindol geht dabei langsam über und erstarrt schon im Kühlrohr zu einer farblosen Krystallmasse. Die Ausbeute an diesem Product betrug 45 pC. vom angewandten Methyläthylketonphenylhydrazin.

Aus heifsem Ligroin mehrmals umkrystallisirt bildet das Dimethylindol farblose glänzende Blättchen, welche für die Analyse im Vacuum getrocknet wurden.

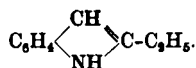
0,1902 g Substanz ergaben 0,579 CO₂ und 0,133 H₂O.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₁ N	Gefunden
C	82,75	83,02
H	7,58	7,78.

Dieses Präparat enthält noch in sehr geringer Menge einen Fremdkörper, welchen man leicht erkennt an der schwachen Färbung des Fichtenspens und an dem Schmelzpunkt, der 1 bis 2° niedriger liegt, als bei der ganz reinen

Verbindung. Durch Umkrystallisiren läßt derselbe sich schwer entfernen; leicht gelingt dies mit Hülfe der salpetrigen Säure. Dieselbe verwandelt das Dimethylindol in das später beschriebene Nitrosamin und das letztere wird durch reducirende Mittel in Dimethylindol zurückverwandelt. Ein so dargestelltes Präparat zeigt den Schmelzpunkt 106° (uncorrigirt) und färbt den Fichtenspan nicht mehr.

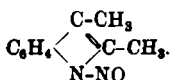
Der eben erwähnte Fremdkörper ist vielleicht das mit dem Dimethylindol isomere Aethylindol :



In etwas gröfserer Menge findet sich der Körper in der Ligroïnmotherlauge, aus der das Dimethylindol auskrystallisirt ist. Er färbt den Fichtenspan ähnlich dem Methylketol und wird bei der Behandlung mit salpetriger Säure, wie nach dem Früheren leicht verständlich, entfernt. Ich habe die Verbindung, deren Menge gering und deren Isolirung schwierig ist, nicht näher untersucht.

Das Dimethylindol siedet unter einem Druck von 750 mm constant bei 285° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Es bildet ganz farblose glänzende Blättchen, welche dem Indol ähnlich riechen. In Wasser ist es, selbst in der Hitze, sehr wenig, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Es wird am besten aus Ligroïn, worin es in der Wärme ziemlich leicht, in der Kälte schwer löslich ist, umkrystallisirt. Seine Lösung in Benzol färbt sich auf Zusatz von Pikrinsäure sofort dunkelroth und scheidet beim Abkühlen das Pikrat in dunkelrothen, meist büschelförmig vereinigten Nadeln ab. In concentrirter Salzsäure löst es sich leicht auf und wird durch Wasser wieder ausgefällt. Bei längerer Behandlung mit Zinkstaub und Salzsäure wird es ähnlich dem Methylketol in eine stark basische Hydroverbindung verwandelt, welche später von Herrn Steche beschrieben werden soll.

Nitrosodimethylindol,



Löst man das Dimethylindol in Eisessig und fügt in der Kälte die berechnete Menge Natriumnitrit in concentrirter wässeriger Lösung hinzu, so färbt sich die Flüssigkeit tief gelb und auf Zusatz von wenig Wasser fällt ein gelber krystallinischer Niederschlag. Löst man denselben nach dem Filtriren und Auswaschen in Alkohol und fügt in gelinder Wärme bis zur dauernden Trübung Wasser hinzu, so scheiden sich beim Erkalten schöne gelbe Nadeln ab, welche für die Analyse im Vacuum getrocknet wurden.

0,1572 g gaben 21,5 cbcm N bei 5° und 756 mm.

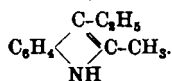
0,1495 g „ 0,8775 CO₂ und 0,079 H₂O.

	Berechnet für C ₁₀ H ₁₀ N ₂ O	Gefunden
C	68,91	68,88
H	5,76	5,81
N	16,09	16,50.

Die Verbindung schmilzt bei 61 bis 62° und zersetzt sich bei höherer Temperatur. Sie ist in Wasser sehr schwer, in Alkohol, Aether, Eisessig und Ligroin leicht löslich. Mit Wasser kann sie kurze Zeit gekocht werden, ohne eine Veränderung zu erleiden. Dagegen wird sie von concentrirter Salzsäure in gelinder Wärme zerstört und zu einer blauvioletten Flüssigkeit gelöst. Sie zeigt die Eigenschaften der Nitrosamine, an welche sie auch im Geruch erinnert. Mit Phenol und Schwefelsäure liefert sie in ausgezeichnete Weise die Liebermann'schen Farbstoffe. Durch Reduction wird sie leicht in Dimethylindol zurückverwandelt. Versetzt man z. B. ihre alkoholische Lösung mit Zinkstaub und wenig Salzsäure, so erfolgt sehr bald eine lebhaft Reaction: die Flüssigkeit färbt sich erst dunkel, später wieder gelb. Verdampft man jetzt nach dem Filtriren den Alkohol und versetzt den Rückstand

mit Wasser, so scheidet sich das Dimethylindol als dunkel gefärbte Krystallmasse ab. Dasselbe wurde mit Wasserdampf destillirt und aus Ligroin umkrystallisirt. Dieses Präparat hatte den Schmelzpunkt 106° und gab die Fichtenspanreaction nicht mehr. Im Uebrigen zeigte es die gleichen Eigenschaften wie das Ausgangsmaterial, z. B. die Bildung des rothen Pikrats, die Verwandlung in Nitrosamin und den fäcalartigen Geruch.

Pr2, 3-Methyläthylindol,



Ein Gemisch von 4 Theilen (1 Mol.) Methylpropylketon und 5 Theilen (1 Mol.) Phenylhydrazin erwärmt sich von selbst und scheidet sehr bald eine reichliche Menge von Wasser ab. Das letztere wird mit Kaliumcarbonat entfernt und das klare Oel bei 100 mm Druck fractionirt, wobei fast die ganze Menge zwischen 205 und 208° destillirt. Das Product ist ein gelbes Oel von ähnlichen Eigenschaften wie die früher beschriebenen Verbindungen. Zur Umwandlung in das Indol wird das Oel mit der fünffachen Menge Chlorzink erst eine halbe Stunde auf dem Wasserbade digerirt und dann 8 bis 10 Minuten im Oelbade auf 180° erhitzt. Destillirt man die mit Wasser und etwas Schwefelsäure behandelte Schmelze mit Wasserdampf, so geht das Indol als schwach gelb gefärbtes Oel über, welches mit Aether aufgenommen und nach dem Verdampfen des letzteren destillirt wird.

Die Analyse gab folgende Zahlen :

0,2135 g gaben 0,6480 CO_2 und 0,1585 H_2O .

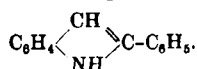
	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}$	Gefunden
C	82,98	82,77
H	8,19	8,26.

Das Methyläthylindol siedet unter einem Druck von 750 mm zwischen 291 und 293° (Quecksilberfaden ganz im

Dampf). In einer Mischung von Eis und Kochsalz wird es dickflüssig, erstarrt aber nicht. In Wasser ist es sehr wenig, in Alkohol und Aether sehr leicht löslich. Das Pikrat krystallisirt aus heifsem Benzol in dunkelrothen feinen Nadeln. In Eisessiglösung mit Natriumnitrit behandelt verwandelt es sich ebenso wie das zuvor beschriebene Dimethylindol in ein Nitrosamin, welches auf Zusatz von Wasser als dunkelgelbes, nicht erstarrendes Oel ausfällt.

Das nur durch Destillation gereinigte Präparat zeigt die Fichtenspanreaction noch recht deutlich, indessen beruht diese Erscheinung auch hier wahrscheinlich auf der Anwesenheit eines isomeren Körpers, dessen Entfernung wohl nur mit Hülfe der salpetrigen Säure gelingen wird.

Pr2-Phenylindol,



Das von Reisenegger *) beschriebene Acetophenonphenylhydrazin wird mit der fünffachen Menge Chlorzink 3 bis 5 Minuten im Oelbade auf 170 bis 180° erhitzt. Beim Behandeln der rothbraunen Schmelze mit stark verdünnter Salzsäure bleibt das Phenylindol als dunkelgefärbte krystallinische Masse zurück. Dasselbe wird auf dem Wasserbade getrocknet, destillirt und aus heifsem Alkohol oder Chloroform umkrystallisirt. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ.

0,2228 g gaben 0,7091 CO₂ und 0,1175 H₂O.

	Berechnet für C ₁₄ H ₁₁ N	Gefunden
C	87,05	86,79
H	5,70	5,86.

Das Präparat zeigte den Schmelzpunkt 186° (uncorrigirt). Die Verbindung ist unzweifelhaft identisch mit dem von

*) a. a. O

A. Pictet *) kürzlich beschriebenen α -Phenylindol, welches von ihm nach der Methode von Baeyer und Jackson aus dem *o*-Nitrodesoxybenzoïn erhalten wurde und welches auch nach Pictet aus dem Benzyliden-*o*-toluidin beim Durchleiten durch glühende Röhren entsteht. Die letztere Methode, welche von Pictet für die Darstellung empfohlen wird, ist etwas umständlicher als die meinige, aber das Ausgangsmaterial ist beträchtlich billiger. Man wird deshalb, wenn es hauptsächlich auf den Preis ankommt, wohl das Verfahren von Pictet vorziehen. Die Angaben von Pictet über die Eigenschaften des Phenylindols kann ich im Allgemeinen bestätigen, nur bezüglich der Wirkung der oxydirenden Agentien sind meine Beobachtungen abweichend. Das Phenylindol wird ebenso wie das Methylketol leicht oxydirt. Es färbt sich bereits in der Atmosphäre des Laboratoriums beim Aufbewahren allmählich grünlich. Von Chromsäure wird es in warmer Eisessiglösung sehr energisch oxydirt und in ein Product verwandelt, welches die Fichtenspanreaction nicht mehr zeigt.

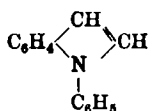
Charakteristisch ist auch hier die Wirkung der salpetrigen Säure. Versetzt man die Lösung in Eisessig mit Natriumnitrit, so scheidet sich sofort ein schwach gelber mikrokristallinischer Niederschlag ab, der in Eisessig sehr schwer löslich ist. Das Product zeigt ebenso wie der aus Methylketol durch salpetrige Säure entstehende Körper die Liebermann'sche Nitroso-reaction nicht und verdient wegen seiner schönen Eigenschaften weiter untersucht zu werden.

Isomer mit diesem Phenylindol ist die Verbindung, welche von Hefs und mir früher aus der Phenylindolcarbonsäure **) durch Abspalten von Kohlensäure erhalten wurde. Dasselbe ist ein schweres Oel, welches unzersetzt destillirt, den

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 19, 1063.

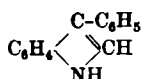
**) Daselbst 17, 568.

Fichtenspan ebenfalls blauviolett färbt, ein rothes krystallisirtes Pikrat liefert und nach der Synthese als das Pr 1^a Phenylindol :



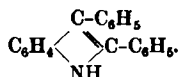
betrachtet werden mufs.

Das dritte Isomere, Pr3-Phenylindol :



entsteht sehr leicht aus der Verbindung des Phenylhydrazins mit dem Phenylacetaldehyd durch Schmelzen mit Chlorzink. Es krystallisirt sehr schön und wird später von Herrn Haupt beschrieben werden.

Pr2, 3-Diphenylindol,



(Von Herrn A. Schlieper untersucht.)

Erhitzt man 10 Theile Desoxybenzoin mit 12 Theilen Phenylhydrazin 20 Stunden auf dem Wasserbade, so resultirt eine dunkelrothe zähe Masse, welche bei Zimmertemperatur allmählich erstarrt. Dieselbe wurde zur Entfernung des überschüssigen Hydrazins zunächst mit verdünnter Essigsäure gewaschen und der Rückstand in siedendem Alkohol gelöst.

Beim Erkalten schied sich das Desoxybenzoinphenylhydrazin in schwach gelblich gefärbten Blättchen aus. Die Verbindung ist in heissem Alkohol, in Benzol und Chloroform leicht, in kaltem Alkohol und Aether schwer löslich. An der Luft oxydirt sie sich wie fast alle Keton- und Aldehydderivate des Phenylhydrazins, färbt sich dabei erst gelb und zerfließt allmählich zu einem rothen Oel.

Die Umwandlung in das Indol kann durch Schmelzen mit Chlorzink wie in den vorhergehenden Fällen bewerkstelligt

werden. Noch leichter gelingt dieselbe in alkoholischer Lösung mit Salzsäure. Löst man das Desoxybenzoinphenylhydrazin in heifsem Alkohol und fügt etwa $\frac{1}{6}$ Volumen einer starken alkoholischen Salzsäure zu, so findet unter Aufkochen der Flüssigkeit eine lebhafte Reaction statt und es scheidet sich sofort Salmiak aus. Die Flüssigkeit wurde ohne weiteres mit Wasser versetzt, mit Ammoniak neutralisirt und zur Entfernung des Alkohols auf dem Wasserbade eingedampft.

Hierbei scheidet sich das Diphenylindol als braunes, bald erstarrendes Oel aus. Dasselbe wurde zunächst einmal aus heifsem Ligroin (Siedepunkt 70 bis 90°) umkrystallisirt und die so erhaltene Krystallmasse, welcher hartnäckig ein gelber Farbstoff anhaftet, nach dem Trocknen unter 40 mm Druck destillirt. Dabei geht ein goldgelbes Oel über, welches zu einem Harz erstarrt; wird dasselbe in heifsem Benzol gelöst und die stark concentrirte Flüssigkeit mit Ligroin versetzt, so scheidet sich das Diphenylindol langsam in schönen farblosen, meist zu Drusen vereinigten flächenreichen Krystallen ab. Dieselben wurden für die Analyse im Vacuum getrocknet.

0,2495 g gaben 0,8142 CO₂ und 0,1290 H₂O.

0,2537 g " 11,2 cbcm Stickstoff bei 11° und 751 mm Druck.

	Berechnet für C ₂₀ H ₁₆ N	Gefunden
C	89,22	89,00
H	5,57	5,74
N	5,2	5,2.

Das Diphenylindol schmilzt bei 122 bis 123° und destillirt auch bei gewöhnlichem Druck in kleinerer Menge unzersetzt.

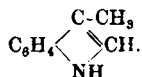
In Wasser ist es unlöslich, in Alkohol, Aether, Benzol leicht und in Ligroin ziemlich schwer löslich. Diese Lösungen besitzen sämmtlich eine schön blaue Fluorescenz.

Das Diphenylindol verbreitet selbst beim Kochen mit Wasser keinen Geruch und färbt den Fichtenspan nicht. Dagegen verbindet es sich noch mit Pikrinsäure. Versetzt

man seine Lösung in Benzol mit Pikrinsäure, so färbt sie sich dunkelroth und scheidet bei genügender Concentration in der Kälte feine dunkelrothe Nadeln ab. Von heifser concentrirter Salzsäure wird dasselbe nicht verändert, dagegen von rauchender Salpetersäure sehr leicht angegriffen. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit schwach gelber Farbe.

Indole aus den Aldehyden.

Prö-Methylindol (Skatol),



Zur Gewinnung des Propylidenphenylhydrazins, welches als Ausgangsmaterial dient, versetzt man 10 Theile der Base allmählich unter Abkühlen mit 6 Theilen Propylaldehyd. Das Gemisch erwärmt sich und trübt sich sehr bald durch Ausscheidung von Wasser. Das letztere wird durch Kaliumcarbonat entfernt und das klare gelbe Oel unter vermindertem Druck destillirt. Nachdem der geringe Ueberschufs des Aldehyds entfernt ist, geht das Propylidenphenylhydrazin als schwach gelb gefärbtes, nicht erstarrendes Oel über. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Die Verbindung siedet bei einem Druck von 180 mm gegen 205° und besitzt ganz ähnliche Eigenschaften wie das Aethylidenphenylhydrazin *). In

*) Diese Annalen **190**, 136. Den früheren Angaben füge ich bei dieser Gelegenheit einige Beobachtungen zu. Die Verbindung wird dargestellt, indem man zu einer ätherischen Lösung der Base unter Abkühlen etwas mehr als die berechnete Menge Acetaldehyd zugeibt, das abgeschiedene Wasser mit Kaliumcarbonat entfernt und die filtrirte ätherische Lösung verdampft. Der Rückstand wird am besten unter vermindertem Druck destillirt. Das Destillat erstarrt sehr bald zu einer nahezu farblosen Krystallmasse und muß in luftdicht schließenden Gefäßen aufbewahrt werden. Bei gewöhnlichem Druck erleidet das Aethylidenphenylhydrazin bei der Destillation eine geringe Zersetzung;

verschlossenen Gefäßen hält es sich unverändert. Bei Luftzutritt färbt es sich durch Oxydation bald rothbraun.

Die Umwandlung in das Indol bietet hier etwas größere Schwierigkeiten als bei den Ketonderivaten. Die Ausbeute ist namentlich von der Menge des Chlorzinks abhängig. Nach vielen Versuchen bin ich bei folgendem Verfahren stehen geblieben: 10 g Propylidenphenylhydrazin werden in einem Kupfertiegel oder Kolben mit der gleichen Menge gepulvertem trockenem Chlorzink gemischt. Dabei tritt ohne Wärmezufuhr eine lebhafte Reaction ein, wobei der Geruch des Skatols sich sofort bemerkbar macht und eine dunkelrothe Schmelze entsteht. Nachdem die erste Wirkung vorüber ist, erhitzt man noch 1 bis 2 Minuten im Oelbade auf 180° , digerirt dann die Schmelze bis zur Lösung des Chlorzinks mit Wasser und destillirt die Gesamtmflüssigkeit mit Wasserdampf. Das übergelende Skatol erstarrt sofort im Kühlrohr. Durch einmaliges Umkrystallisiren aus heissem Ligroin wurde dasselbe analysenrein erhalten.

0,1390 g gaben 0,4210 CO_2 und 0,0842 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_9\text{H}_9\text{N}$	Gefunden
C	82,44	82,60
H	6,87	6,73.

Die Ausbeute ist recht befriedigend. Die Menge des mit Wasserdampf destillirten, nahezu chemisch reinen Productes betrug durchschnittlich 34 pC. vom angewandten Propylidenphenylhydrazin. Durch diese Methode wird das Skatol ein leicht zugängliches Product und ich habe eine größere Quantität des Präparates benutzt, um seine Eigenschaften näher zu bestimmen. Das reinste Skatol besitzt den von Nencki angegebenen Schmelzpunkt von 95° (uncorrigirt)

in Folge dessen ist der Siedepunkt nicht ganz constant. Derselbe wurde unter dem Druck von 750 mm zwischen 248 und 252° (Quecksilberfaden im Dampf) gefunden.

und siedet unter einem Druck von 755 mm constant bei 265 bis 266° (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Aus Ligroin umkrystallisirt bildet es blendend weisse Blättchen. Ueber den Geruch des Skatols sind die Angaben verschieden. Während Brieger und Nencki das aus Fäces oder Eiweiss erhaltene Product als stark fäcalartig riechend beschreiben, soll das aus Indigo entstehende Skatol nach Baeyer geruchlos sein. Da mir über 100 g Material zur Verfügung stand, so glaube ich das Präparat in ganz reinem Zustande besessen zu haben. Dasselbe zeigte stets einen sehr intensiven und anhaftenden, an Fäces erinnernden Geruch, der auch nicht verschwand, als die Verbindung durch salpetrige Säure in das später beschriebene Nitrosamin verwandelt und aus diesem durch Reduction regenerirt wurde.

Das Skatol ist schon von verschiedener Seite als Methylindol und zwar als Isomeres des Methylketols mit der oben angeführten Constitutionsformel betrachtet worden. Der Beweis für die Richtigkeit dieser Formel ist jedoch bisher nicht geliefert worden; denn die pyrogene Bildung von Skatol aus einem Gemenge von nitro- und amidocuminsaurem Baryt, welche Fileti*) beobachtet und für die Discussion der Skatolformel benutzt hat, kann ich nicht als entscheidend für diese Frage betrachten. Größere Beweiskraft würde schon die vorliegende Synthese besitzen, weil sie ganz analog verläuft der Bildung anderer Indolderivate von bekannter Constitution; aber ich würde auch dies noch nicht für genügend halten, wenn sie nicht in völliger Uebereinstimmung stände mit folgenden Metamorphosen des Skatols.

1) Das Skatol wird durch nascirenden Wasserstoff ebenso wie das Methylketol sehr leicht in die stark basische Dihydroverbindung $C_9H_{11}N$ verwandelt, welche Herr Wenzing später ausführlich beschreiben wird.

*) Jahresb. f. Chem. u. s. w. für 1883, 358.

2) Das Skatol giebt die bekannte Fichtenspanreaction des Indols und seiner meisten Abkömmlinge. Ueber diesen Punkt sind die früheren Angaben verschieden.

Baeyer fand die Probe negativ, Fileti positiv. Nach meiner Erfahrung sind zum Gelingen der Reaction besondere Bedingungen nöthig. Bringt man einen mit starker Salzsäure befeuchteten Fichtenspan in eine wässrige oder alkoholische Lösung von reinem Skatol, so tritt keine Färbung ein. Verfärbt man indessen umgekehrt : imprägnirt man einen Fichtenspan mit einer heißen Lösung von Skatol in verdünntem Alkohol und taucht ihn dann in kalte starke Salzsäure, so färbt er sich zunächst kirschroth, die Farbe geht aber nach einiger Zeit in ein dunkles Violett über. Die Reaction ist jedoch hier keineswegs so empfindlich, wie beim Indol und Methylketol.

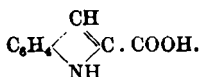
3) Das Skatol liefert mit salpetriger Säure ein Nitrosamin. Nach den Beobachtungen von Brieger und Baeyer entsteht in einer wässrigen Skatollösung auf Zusatz von salpetriger Säure eine weißliche Trübung, während bekanntlich Indol und Methylketol unter diesen Umständen rothe Niederschläge liefern. Die weißliche Trübung rührt wahrscheinlich von der Bildung des Nitrosamins her; viel leichter erhält man dasselbe durch Zusatz von Natriumnitrit zu einer Lösung von Skatol in kaltem Eisessig. Die Flüssigkeit färbt sich dunkelgelb und auf Zusatz von Wasser fällt das Nitrosamin als gelbes Oel aus, welches nach dem Uebersättigen der Flüssigkeit mit Natronlauge durch Aether aufgenommen wird. Das gelbe Oel erstarrt in einer Kältemischung krystallinisch, es zeigt den eigenthümlichen Geruch und die bekannte Liebermann'sche Reaction der Nitrosamine. Durch Behandlung mit Zinkstaub und verdünnten Säuren in alkoholischer Lösung wird es in Skatol zurückverwandelt. Die Verbindung zeigt also eine völlige Analogie mit dem zuvor beschriebenen

Nitrosodimethylindol. Ihre Bildung ist für das Skatol sehr charakteristisch; sie beweist, daß dasselbe ein Indolkörper ist und kann zugleich benutzt werden, um Skatol von Indol und Methylketol zu unterscheiden und zu trennen.

Homologe des Skatols entstehen aus den Hydrazinderivaten des Valeraldehyds und Oenanthols. Ich habe indessen die Producte nicht näher untersucht. Daß die gleiche Reaction auch bei den Verbindungen des Phenylhydrazins mit aromatischen Aldehyden, z. B. dem Phenylacetaldehyd gelingt, ist bereits erwähnt.

Indole aus den Ketonsäuren.

Pr2-Indolcarbonsäure,



Während die Verbindungen der Brenztraubensäure mit den secundären aromatischen Hydrazinen durch Erwärmen mit Salzsäure, Schwefelsäure oder Phosphorsäure leicht in Carbonsäuren substituierter Indole verwandelt werden, gelingt diese Reaction bei der Phenylhydrazinbrenztraubensäure nur unter ganz besonderen Bedingungen. Erhitzt man die Verbindung mit Salzsäure oder Schwefelsäure, so wird eine große Menge von Phenylhydrazin regenerirt und nebenher entstehen complicirte harzige Producte. Fast ebenso complex verläuft die Wirkung des Chlorzinks. Schmilzt man die Säure mit Chlorzink bei 195 bis 200°, so findet eine heftige Reaction statt und es entstehen sehr kleine Mengen von Indol, welches man durch Destillation der Schmelze mit Wasserdampf abtreiben kann, während die übrigen Producte des Vorgangs sehr unerquickliche Eigenschaften besitzen. Bessere Resultate erzielt man mit dem Methyl- oder Aethylester der Säure. Beide werden durch Chlorzink auf verhältnißmäßige Weise in die Ester der Indolcarbonsäure verwandelt.

Der Phenylhydrazinbrenztraubensäureäthylester ist bereits beschrieben *). Zur Darstellung desselben wird das Product, welches auf Zusatz von Brenztraubensäure zu einer verdünnten schwach essigsauren Lösung von Phenylhydrazin krystallinisch herausfällt, filtrirt, auf dem Wasserbad getrocknet und mit der 10fachen Menge eines Gemisches von 1 Theil concentrirter Schwefelsäure und 9 Th. absolutem Alkohol 3 bis 4 Stunden am Rückfluschkühler gekocht. Auf Zusatz von Wasser fällt der Ester krystallinisch aus. Dieses Product kann nach dem Waschen mit Wasser und Trocknen an der Luft direct für die Synthese benutzt werden. Der reine Ester schmilzt nach neueren Beobachtungen bei 116 bis 117°.

Genau in derselben Weise wird der Methylester gewonnen, dessen Anwendung aber keine Vortheile bietet.

Die Wirkung des Chlorzinks auf diese Ester erfolgt erst bei hoher Temperatur und ist dann so heftig, dafs man gut thut, nur kleine Mengen in einer Operation zu verarbeiten.

5 g Phenylhydrazinbrenztraubensäureäthylester werden mit 5 g trockenem Chlorzink sorgfältig gemischt und in einem auf 195° erwärmten Oelbad erhitzt. Die Masse schmilzt, färbt sich erst roth, wirft dann Blasen und nach 3 bis 4 Minuten tritt eine heftige Reaction ein, wobei weifse, stark nach Indol riechende Dämpfe entweichen. Läfst man dieselben in eine Vorlage eintreten, so verdichten sie sich zum Theil zu einer schön krystallisirten Masse, welche Indolcarbonsäureester ist. Die Menge des Destillats ist indessen verhältnifsmäfsig gering. Entfernt man, sobald diese Erscheinung erfolgt, das Gefäfs aus dem Bade, so vollzieht sich die Reaction im Verlauf einer Minute von selber. Die schwarze Schmelze enthält neben complicirten harzigen Producten freie Indol-

*) E. Fischer und F. Jourdan, Ber. d. deutsch. chem. Ges., 18, 2243.

carbonsäure und in überwiegender Menge deren Ester. Sie wird zunächst mit sehr verdünnter Salzsäure zur Lösung des Chlorzinks auf dem Wasserbad behandelt und dann direct zu wiederholten Malen mit Aether ausgeschüttelt. Dabei geht die Indolcarbonsäure und ihr Ester in Lösung, während eine schwarze harzige Masse zurückbleibt. Diese Operationen können selbstverständlich nach Vereinigung mehrerer Schmelzen ausgeführt werden. Der braungefärbte ätherische Auszug wird zunächst mit verdünnter Natronlauge ausgeschüttelt. Aus der alkalischen Flüssigkeit fällt auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure die Indolcarbonsäure als roth gefärbte krystallinische Masse aus. Dieselbe wird in Ammoniak gelöst, mit Thierkohle gekocht und aus dem Filtrat wieder mit Säure gefällt. Die so erhaltene Säure behält in der Regel eine schwach röthliche Färbung. Ihre Menge betrug 5 bis 6 pC. des angewandten Phenylhydrazinbrenztraubensäureesters.

Größer ist die Menge des Indolcarbonsäureesters, welcher sich in dem mit Alkali behandelten ätherischen Auszug befindet. Die letztere wurde verdampft und der ölige Rückstand bei 40 bis 50 mm Druck destillirt, bis der Rest sich stark zersetzte. Das gelb gefärbte Destillat erstarrte größtentheils krystallinisch. Dasselbe wurde zunächst zur Entfernung der öligen Nebenproducte fein zerrieben, mit kaltem Ligroin ausgelaut und der wenig gefärbte Rückstand aus siedendem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so den Ester in schönen, fast farblosen prismatischen Krystallen. Zur Umwandlung in die Carbonsäure kocht man ihn unter Zusatz von wenig Alkohol mit mäfsig verdünnter Kalilauge 5 bis 10 Minuten, bis eine Probe beim Wegdampfen des Alkohols sich in Wasser klar löst. Aus der mit Wasser verdünnten alkalischen Flüssigkeit fällt auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure die Carbonsäure als weifse krystallinische Masse aus. Dieselbe wird filtrirt und aus siedendem Wasser umkrystallisirt. Man erhält

so die Verbindung in schönen langen feinen, nahezu farblosen Nadeln. Zur Analyse wurden dieselben mehrmals aus heifsem Benzol umkrystallisirt und bei 100° getrocknet.

0,1389 g gaben 0,3406 CO₂ und 0,0568 H₂O.

	Berechnet für C ₉ H ₇ NO ₂	Gefunden
C	67,08	66,88
H	4,35	4,50.

Ein anderes aus Wasser umkrystallisirtes Präparat lieferte folgende Zahlen :

0,1420 g gaben 0,3488 CO₂ und 0,0560 H₂O.

0,0925 „ „ bei 751 mm Druck und 12° 6,8 cbcm Stickstoff.

	Berechnet	Gefunden
C	67,08	66,83
H	4,35	4,39
N	8,72	8,62.

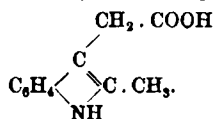
Die Indolcarbonsäure beginnt bei 196° zusammensintern und schmilzt vollständig bei 200 bis 201° zu einer roth gefärbten Flüssigkeit, in welcher eine geringe Gasentwicklung zu beobachten ist. Sie destillirt beim raschen Erhitzen größtentheils unzersetzt. In heifsem Wasser ist sie ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus beim Erkalten in feinen langen Nadeln. Von Alkohol und Aether wird sie sehr leicht aufgenommen. Aus heifsem Benzol, worin sie ziemlich schwer löslich ist, scheidet sie sich in feinen seideglänzenden Blättchen ab. Ueber den Schmelzpunkt bis etwa 230° erhitzt zerfällt die Säure langsam in Kohlensäure und Indol. Das letztere erleidet aber bei der hohen Temperatur zum großen Theil eine weitere Veränderung und kann deshalb nur mit großem Verlust auf diesem Weg gewonnen werden. Etwas glatter aber keineswegs quantitativ erfolgt die gleiche Spaltung der Carbonsäure beim Erhitzen mit Wasser auf 200°, indessen ist auch dieses Verfahren für die Darstellung des Indols nicht zu empfehlen.

Die Indolcarbonsäure färbt den Fichtenspan nicht. In Alkali und Ammoniak ist sie leicht löslich. Das Ammoniak-salz wird durch Kochen der Lösung nicht zersetzt und die Alkalisalze werden durch concentrirtes Alkali krystallinisch gefällt. Das Silbersalz fällt aus der ammoniakalischen Lösung durch Silbernitrat als weißer flockiger Niederschlag. Charakteristisch ist die Barytverbindung, welche in heißem Wasser sich ziemlich schwer löst und beim Erkalten in feinen glänzenden Blättchen ausfällt. Das Salz kann zur Reinigung der Säure, besonders zur Trennung von etwa beigemengter Phenylhydrazinbrenztraubensäure, deren Barytsalz leichter löslich ist, benutzt werden.

Bringt man die Carbonsäure in ätherischer Lösung mit Pikrinsäure zusammen, so scheidet sich das Pikrat derselben in feinen goldgelben Nadeln ab.

Wird die Lösung der Säure in Eisessig mit Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,4 versetzt, so fallen nach einiger Zeit kleine gelbgefärbte Krystalle aus, welche in Alkali mit tief-rother Farbe sich lösen.

Pr2, 3-Methylindolelessigsäure,



Die Verbindung ist von allen Carbonsäuren des Indols am leichtesten darzustellen. Sie entsteht in reichlicher Ausbeute aus der Verbindung des Phenylhydrazins mit der Lävulinsäure oder deren Ester. Da die Lävulinsäure jetzt käuflich ist, so habe ich die Verbindungen ausführlicher untersucht und schicke ihre Beschreibung voraus.

Phenylhydrazinlävulinsäure,

$\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2\text{H}=\text{C}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. — Das Verhalten der Ketonsäuren gegen die Hydrazinbasen ist etwas verschieden

nach der Stellung des Carbonyls zum Carboxyl. Während die α -Ketonsäuren, z. B. Brenztraubensäure und Phenylglyoxylsäure, auch bei Gegenwart von überschüssigen Mineralsäuren leicht und glatt sich mit dem Phenylhydrazin verbinden, verhalten sich die anderen Ketonsäuren, z. B. Lävulinsäure, Acetessigsäure, ähnlich den gewöhnlichen fetten Ketonen. Ihre Vereinigung mit dem Hydrazin wird durch Mineralsäuren verhindert, erfolgt aber leicht in essigsaurer Lösung. Löst man Phenylhydrazin in Wasser unter Zusatz von möglichst wenig Essigsäure und fügt dann die äquivalente Menge Lävulinsäure ebenfalls in Wasser gelöst hinzu, so scheidet sich unter schwacher Erwärmung sofort ein gelbes Oel ab, welches sehr bald zu einer fast weissen Krystallmasse erstarrt. Das Product wird filtrirt, mit Wasser sorgfältig gewaschen und in siedendem Benzol gelöst. Aus der heiss filtrirten gelbrothen Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten die Phenylhydrazinlävulinsäure in schönen prismatischen Krystallen ab. Durch Wiederholung der Operation gewinnt man die Säure in farblosen, schön ausgebildeten Prismen, welche für die Analyse im Vacuum getrocknet wurden.

0,2370 g gaben 0,5558 CO_2 und 0,1465 H_2O .

	Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2$	Gefunden
C	64,07	63,95
H	6,79	6,87.

Die Verbindung schmilzt bei 108° . Auf kochendem Wasser schmilzt sie zunächst, löst sich dann in reichlicher Menge auf und scheidet sich beim Erkalten zuerst in Oeltropfen ab, welche aber bald zu Krystallen erstarren. In Alkohol, Aether, Chloroform und heissem Benzol ist sie leicht löslich. An der Luft färbt sie sich bald durch Oxydation gelb, dann roth und zerfließt allmählich zu einem Oel. In Alkali und Ammoniak löst sie sich leicht und wird daraus durch vorsichtigen Zusatz von verdünnten Säuren gefällt. Ein Ueber-

schufs von Mineralsäure bringt sie dagegen wieder in Lösung. Beim Kochen mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure wird sie rasch und vollständig unter Rückbildung von Phenylhydrazin zersetzt. Sie unterscheidet sich dadurch von der viel beständigeren Hydrazinverbindung der Brenztraubensäure.

Bemerkenswerth ist ihr Verhalten in der Wärme. Ueber 160° verliert sie ein Molecul Wasser und verwandelt sich ganz glatt in das Anhydrid $C_{11}H_{12}N_2O$.

Anhydrid der Phenylhydrazinlävulinsäure. Zur Darstellung der Verbindung kann man die rohe Säure benutzen. Dieselbe wird im Oelbad auf 170 bis 175° erhitzt, bis die sehr lebhafte Entwicklung von Wasserdämpfen beendet ist. Bei der Destillation des dunkelbraunen Rückstandes geht das Anhydrid zwischen 320 bis 350° als gelb gefärbtes, rasch erstarrendes Oel über. Als Rückstand bleibt nur eine kleine Menge eines dunklen Harzes. Das Destillat wird in siedendem Alkohol gelöst, beim Erkalten scheidet sich dann die Verbindung in prächtig ausgebildeten farblosen, tafelförmigen Krystallen ab. Die Ausbeute ist nahezu quantitativ. Für die Analyse wurde die Substanz im Vacuum getrocknet.

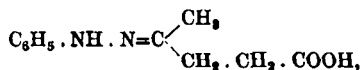
0,2370 g gaben 0,6109 CO_2 und 0,1398 H_2O .

	Berechnet für $C_{11}H_{12}N_2O$	Gefunden
C	70,21	70,30
H	6,38	6,57.

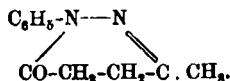
Das Anhydrid schmilzt bei 106 bis 107° und siedet bei gewöhnlichem Druck unter schwacher Zersetzung zwischen 340 und 350° (Quecksilberfaden ganz in Dampf). Auf kochendem Wasser schmilzt es, löst sich darin in beträchtlicher Menge und fällt beim Erkalten rasch in feinen Prismen aus. In Alkohol und Benzol löst es sich in der Hitze leicht, in der Kälte ziemlich schwer; in Chloroform ist es sehr leicht, in Aether ziemlich schwer löslich. In Ammoniak und kaltem Alkali ist es unlöslich; von kochendem Alkali wird es dagegen

rasch aufgenommen und verwandelt sich dabei glatt durch Wasseraufnahme in die Phenylhydrazinlävulinsäure. Beim Kochen mit concentrirter Salzsäure wird es gleichfalls zersetzt und zum großen Theil in Phenylhydrazin zurückverwandelt.

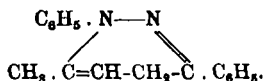
Nach diesen Beobachtungen ist es kaum zweifelhaft, daß die Anhydridbildung bei der Phenylhydrazinlävulinsäure zwischen dem Carboxyl und der Hydrazingruppe stattfindet. Giebt man der Säure die Formel :



welche ich für die wahrscheinliche halte, so folgt daraus für das Anhydrid die Formel :



Die Verbindung enthält mithin einen ähnlichen, um ein Kohlenstoffatom reicheren Ring wie die Pyrazole. Dieselbe steht offenbar in naher Beziehung zu der Verbindung des Phenylhydrazins mit dem Acetophenonaceton, welche Paal *) vor längerer Zeit beschrieben, aber nicht näher interpretirt hat. Die letztere entsteht aus gleichen Moleculen Doppelketon und Hydrazin und scheint folgende Constitution zu besitzen :



Ich werde die Beziehungen derselben zum Lävulinsäurederivat weiter verfolgen.

Phenylhydrazinlävulinsäureäthylester. Diese Verbindung, welche ich meist für die Darstellung der Methylindoleessigsäure benutzt habe, scheidet sich sofort in Krystallen ab, wenn man 4 Thl. Phenylhydrazin in 5 Thl. Aether löst und 5 Thl. Lävulinsäureäthylester langsam zugießt. Nach dem Waschen

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 17, 914.

mit Aether und Trocknen ist die Verbindung chemisch rein. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Der Ester schmilzt bei 110° und wird durch alkoholisches Kali leicht verseift.

Darstellung der Methylindolessigsäure.

a) *Aus Phenylhydrazinlävulinsäure.* Die einmal aus Benzol krystallisirte Säure wird mit der fünffachen Menge Chlorzink im Oelbad auf 125° erhitzt. Nach einiger Zeit tritt eine ziemlich lebhaft Reaction ein, wobei die Temperatur der Schmelze über 160° steigt. Nach Beendigung derselben wurde die Masse noch 15 Minuten auf 125 bis 130° erhitzt. Behandelt man jetzt die Schmelze zur Lösung des Chlorzinks mit stark verdünnter Salzsäure, so bleibt eine harzige gelbgefärbte Masse zurück, welche filtrirt, abgepresst und in wenig siedendem Eisessig gelöst wird. Beim Erkalten scheidet sich die Methylindolessigsäure als braungefärbte Krystallmasse ab, welche durch abermaliges Lösen in heissem Eisessig gereinigt wird.

b) *Aus Phenylhydrazinlävulinsäureäthylester.* Die Methode liefert eine bessere Ausbeute und ein reineres Product. 100 g Ester werden mit 500 g Chlorzink in einem kupfernen Kessel gemischt und in ein auf 140° erwärmtes Oelbad gebracht. Die Reaction tritt sehr bald ein und ist nach einer Stunde beendet. Die Schmelze wird jetzt mit Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure behandelt und das abgeschiedene braune Oel mit Aether extrahirt. Die ätherische Lösung enthält in überwiegender Menge den Ester der Methylindolessigsäure, außerdem aber auch die freie Säure, welche bei der Schmelze durch die verseifende Wirkung des Chlorzinks entstanden ist. Der beim Verdampfen des Aethers bleibende halb feste dunkle Rückstand wird sofort zur Verseifung des Esters mit 10 procentiger alkoholischer Kalilauge 20 Minuten lang gekocht, dann die alkoholische Lösung unter Zusatz von

etwas Wasser verdampft, mit Wasser wieder aufgenommen, wenn nöthig filtrirt, und mit verdünnter Salzsäure übersättigt. Dabei scheidet sich die Methylindolelessigsäure als wenig gefärbter Krystallbrei ab, welcher filtrirt, getrocknet und aus heifsem Eisessig umkrystallisirt wird. Die so erhaltene Säure ist nahezu rein. Ihre Menge betrug durchschnittlich 33 pC. des angewandten Phenylhydrazinlävulinsäureesters. Zur vollständigen Reinigung wird die Säure in heifsem, möglichst reinem Aceton gelöst. Beim langsamen Erkalten scheidet sie sich in prachtvollen flächenreichen farblosen Krystallen ab, welche für die Analyse im Vacuum getrocknet wurden.

0,1795 g gaben 0,4603 CO₂ und 0,0955 H₂O.

0,1810 „ „ 11,2 cbcm Stickstoff bei 8° und 740 mm Druck.

	Berechnet für C ₁₁ H ₁₁ NO ₂	Gefunden
C	69,84	69,89
H	5,82	5,89
C	7,41	7,29.

Im Capillarrohr rasch erhitzt schmilzt die Säure zwischen 195 und 200° unter lebhafter Entwicklung von Kohlendioxyd. In heifsem Wasser und Chloroform ist sie schwer, in Aether etwas leichter und in siedendem Alkohol ziemlich leicht löslich. Am besten wird sie von heifsem Eisessig und Aceton aufgenommen. Das leicht lösliche Ammonsalz wird beim Kochen der wässerigen Lösung nicht zersetzt. Mit Silbernitrat giebt es einen weissen flockigen und mit Kupfervitriol einen schmutzig gefärbten Niederschlag. Die Alkalisalze sind ebenfalls in Wasser leicht löslich und werden erst durch sehr concentrirtes Alkali ölig gefällt. Die reine Säure zeigt die Fichtenspanreaction nicht. Bringt man sie in ätherischer Lösung mit Pikrinsäure zusammen, so fällt nach kurzer Zeit das Pikrat in dunkelrothen feinen Nadeln aus. Die Lösung der Säure in Eisessig färbt sich auf Zusatz von Natriumnitrit gelb und durch Wasser fällt ein gelbes krystallinisches Pro-

duct, welches in ausgezeichneter Weise die Liebermann'sche Nitrosoreaction giebt. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zerfällt die Säure glatt in Kohlendioxyd und das früher beschriebene Pr2,3-Dimethylindol. Will man das letztere auf diesem Weg darstellen, so erhitzt man die Säure im Oelbad auf 220 bis 230°, bis die Kohlensäureentwicklung beendet ist. Bei gröfseren Mengen dauert diese Zersetzung 1 bis 2 Stunden. Die Methode liefert ein sehr reines Dimethylindol und ist trotz der gröfseren Zahl der Operationen, wenn die Preisfrage in Betracht kommt, dem früher beschriebenen Verfahren vorzuziehen.

Die Umwandlung in das Dimethylindol, dessen Constitution durch das Verhalten gegen salpetrige Säure festgestellt ist, entscheidet gleichzeitig über die Constitution der Methylindolesigsäure.

Die Nebenproducte, welche bei der Darstellung der Säure aus der Lävulinsäureverbindung entstehen und beim Umkrystallisiren aus Eisessig in Lösung bleiben, habe ich nicht weiter untersucht.

Bei dieser Arbeit bin ich von Herrn Dr. Carl Klotz und zuletzt von Herrn Dr. Wilhelm Wislicenus unterstützt worden, wofür ich denselben besten Dank sage.

Indole aus Methylphenylhydrazin;

von Jos. Degen.

Zu den nachfolgenden Versuchen wurde ganz reines Methylphenylhydrazin benutzt, welches aus dem krystallisirten Sulfat gewonnen war. Die Base verbindet sich unter denselben Bedingungen wie das Phenylhydrazin, nur etwas langsamer, mit den verschiedenen Ketonen und Aldehyden.