

174. Emil Fischer und Philipp Wagner: Ueber Rosindole.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 17. März 1886.)

Erhitzt man Methylketol mit Benzoylchlorid unter Zusatz von Chlorzink auf dem Wasserbade, so entsteht als Hauptproduct ein rother Farbstoff, der grosse Aehnlichkeit mit dem Fuchsin zeigt. Der selbe ist das salzaure Salz einer rothgefärbten Base $C_{25}H_{20}N_2$ und entsteht nach der Gleichung:



Bei der Behandlung mit Reductionsmitteln nimmt derselbe zwei Wasserstoffatome auf und verwandelt sich in das farblose Benzyliden-methylketol, welches direct aus Methylketol und Bittermandelöl¹⁾ entsteht. Umgekehrt kann das letztere durch Oxydation leicht in den Farbstoff verwandelt werden.

Aehnlich verhalten sich die Bittermandelöl-lderivate des Skatols und Pr-1^o-Methylindols. Diese Farbstoffe stehen höchst wahrscheinlich in naher Beziehung zu den Triphenylmethanabkömmlingen; wir nennen sie Rosindole.

Der einfachste Körper dieser Art muss aus dem Indol entstehen und wird die Zusammensetzung $C_{23}H_{16}N_2$ haben. Ein Dimethyl-derivat desselben ist der Farbstoff aus Methylketol.

Dimethylrosindol.

Erhitzt man gleiche Theile Benzoylchlorid und Methylketol unter Zusatz von wenig Clorzink auf dem Wasserbad, so färbt sich das Gemisch rasch dunkelviolett und nach 10—15 Minuten findet eine lebhafte Reaction statt.

Nach zwei Stunden ist die Masse zäh und gleicht einer Fuchsin-schmelze.

Das Product wird jetzt längere Zeit mit Wasserdampf behandelt, um das überschüssige Benzoylchlorid zu zerstören, und dann wiederholt zur Lösung des Farbstoffes mit Wasser ausgekocht.

Dabei bleibt ein unlöslicher Rückstand, welcher grösstentheils aus dem später beschriebenen Benzoylmethylketol besteht. Aus der wässerigen Lösung scheidet sich der Farbstoff beim Erkalten in kleinen kantharidengrünen dem Fuchsin sehr ähnlichen Krystallchen ab. Der Rest lässt sich aus der Mutterlauge durch Kochsalz fällen. Versetzt man seine heisse wässerige Lösung mit Alkali oder Ammoniak, so scheidet sich die Farbbase als gelbrother flockiger Niederschlag ab, welcher beim Kochen dunkler und körnig-krystallinisch wird.

¹⁾ E. Fischer, Diese Berichte XIX, 2988.

Derselbe wurde filtrirt und in heissem Alkohol gelöst; in der Kälte schieden sich gelbrothe prismatische Kryställchen ab. Denselben ist öfter eine kleine Menge von Benzoylmethylketol beigemengt, welches durch Auskochen mit kleinen Mengen Alkohol entfernt wird. Die wiederholt aus heissem Alkohol umkristallisirte und bei 150° C. getrocknete Base gab Zahlen, welche auf die Formel C₂₅H₂₀N₂ stimmen.

	Berechnet	Gefunden
C	86.21	85.94 pCt.
H	5.75	5.77 »
N	8.04	8.02 »

Wurde das Präparat im Vacuum oder bei 100° C. getrocknet, so gab die Analyse 0.5—1 pCt. Kohlenstoff zu wenig.

Die Base scheint demnach hartnäckig Wasser oder Alkohol zurückzuhalten.

Aus den Salzen durch Alkali in der Kälte gefällt, ist die Base amorph und hellgelb gefärbt; sie löst sich in diesem Zustand sehr leicht in Aether und Alkohol. Durch längeres Kochen mit Wasser oder beim Stehen der alkoholischen Lösung geht sie in den krystallisirten Zustand über, ist dann feurigroth gefärbt und löst sich nun in Aether sehr schwer und auch viel schwerer in Alkohol. Beim Erhitzen auf 250° C. ändert sie Farbe, sintert zusammen und schmilzt vollständig gegen 270° C. zu einer dunklen Flüssigkeit.

Mit Säuren bildet sie beständige, in Wasser und Alkohol lösliche Salze, welche Seide und Wolle schön roth färben.

Das Hydrochlorat ist selbst in heissem Wasser ziemlich schwer löslich, sein Chlorgehalt entspricht der Formel: C₂₅H₂₀N₂ · HCl.

	Berechnet	Gefunden
Cl	9.3	9.0 pCt.

Bemerkenswerth ist das Verhalten der Base gegen Alkali. Von wässerigen Alkalien wird sie gar nicht gelöst; versetzt man aber ihre gelbrothe Lösung in Alkohol mit Natron oder Kali, so färbt sich dieselbe ebenso wie auf Zusatz von Säuren prächtig fuchsinoth; auf Zusatz von Wasser verschwindet diese Färbung und der Farbstoff fällt aus.

Die Base scheint demnach mit Alkali unbeständige Salze zu bilden, welche schon durch Wasser zerlegt werden.

Versetzt man die alkoholische Lösung der Base in der Wärme mit Zinkstaub und Ammoniak, so wird sie bald entfärbt. Beim Eindampfen des Filtrats scheiden sich farblose feine Blättchen ab, welche aus Aceton umkristallisirt den Schmelzpunkt 247—248° und alle sonstigen Eigenschaften des früher beschriebenen Benzylidenmethylketols zeigen.

Diese Verwandlung entspricht durchaus der Bildung des Leukanilins aus dem Rosanilin; umgekehrt kann man auch hier die Leuko-Verbindung leicht in die Farbbase verwandeln.

Löst man Benzylidenmethylketol in heissem Eisessig, fügt Eisenchlorid hinzu und kocht, so nimmt die Flüssigkeit alsbald die schöne Farbe des Rosindols an und beim Verdünnen mit Wasser scheidet sich das Hydrochlorat ab.

Als Nebenprodukt bei der Bereitung des Dimethylrosindols entsteht das

Benzoylmethylketol.

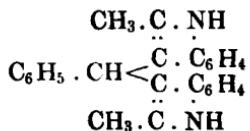
Dasselbe bleibt beim Auskochen der Schmelze mit Wasser unlöslich und wird durch mehrmaliges Umkristallisiren aus heissem Alkohol in farblosen, glänzenden Blättchen erhalten; dieselben schmelzen bei 82° und haben die Formel $C_6H_5 \cdot CO \cdot C_9H_8N$.

	Berechnet	Gefunden
C	81.70	81.90 pCt.
H	5.53	5.64 •
N	5.96	6.16 •

Sie löst sich in Aether und Alkohol ziemlich schwer und in heissem Wasser nur sehr wenig. Aus der alkoholischen Lösung fällt sie durch Zusatz von Wasser als amorpher flockiger Niederschlag, der in Aether leicht löslich, aber beim Kochen mit Wasser in die krystallinische Modification übergeht.

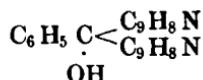
In dem Methylketol ist der Wasserstoff Pr 3 des Indolringes besonders leicht substituierbar; dort greift die salpetrige Säure ein; an dieser Stelle tritt auch Diazobenzol in das Molekül, wofür der Beweis in einer späteren Mittheilung geliefert werden soll.

Dasselbe ist höchst wahrscheinlich der Fall bei der Wirkung des Bittermandelöls und Benzoylchlorids; dem Benzylidenmethylketol wurde aus diesem Grunde schon in der früheren Notiz die Formel:

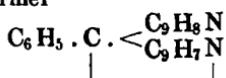


gegeben.

Aus der Ähnlichkeit des Rosindols mit den Triphenylmethan-farbstoffen darf man wohl weiter schliessen, dass dasselbe ein Anhydrid des Carbinols



ist und vielleicht die Formel



hat. Die Base würde nach dieser Auffassung das Analogon der Rosolsäure sein.

Aehnliche Farbstoffe entstehen durch Oxydation aus der Verbindung des Bittermandelöls mit Pr-1ⁿ-Methylindol und Skatol.

Die Reaction lässt sich unzweifelhaft in mannigfaltigster Weise variiren und es ist nicht unmöglich, dass auf diesem Wege technisch brauchbare Farbstoffe erhalten werden.

175. Emil Fischer und Albert Steche: Methylirung der Indole.

[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 17. März.)

Erhitzt man ein Theil Methylketol mit 2½ Theilen Jodmethyl unter Zusatz von wenig Methylalkohol im geschlossenen Rohr 15 Stunden im Wasserbade, so scheidet die Lösung eine reichliche Menge von farblosen Krystallen ab, welche abgesaugt und mit absolutem Alkohol gewaschen das jodwasserstoffsaure Salz einer Basis $C_{11}H_{13}N$ sind. Dasselbe scheidet sich aus heissem Wasser in schönen Prismen ab. Beim Uebersättigen mit Alkali entsteht daraus die freie Base, welche mit Wasserdampf übergetrieben, mit Aether extrahirt und nach dem Verdampfen des letzteren destillirt wurde.

Die Analyse des wasserhellen Oeles ergab folgende Zahlen:

	Ber. für $C_{11}H_{13}N$	Gefunden				pCt.
		I.	II.	III.	IV.	
C	83.02	82.9	82.93	83.16	--	»
H	8.2	8.4	8.2	8.3	--	»
N	8.8	--	--	--	9.01	»

Die Verbindung entsteht mithin aus dem Methylketol nach folgender Gleichung:



Sie ist kein Indolderivat mehr, denn sie liefert weder die Fichtenspahnreaction, noch das charakteristische rothe Picrat. Sie ist ferner zum Unterschied von den gewöhnlichen Indolen eine starke Base, welche sich selbst in sehr verdünnten Mineralsäuren leicht und vollständig löst. Von salpetriger Säure wird sie in kalter, saurer Lösung nicht verändert, sie enthält mithin weder Imidwasserstoff, noch den so leicht substituirbaren Wasserstoff der Indolgruppe. Ihr Geruch