

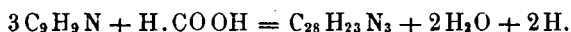
328. M. Scholtz: Zur Einwirkung des α -Methyl-indols auf Ameisensäure.

[Aus der pharmazeut. Abteilung des chem. Instituts der Univers. Greifswald.]

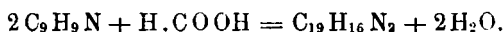
(Eingegangen am 21. Juli 1913.)

In der soeben erschienenen Mitteilung über »das Verhalten des α -Methylindols gegen Aldehyde und Ameisensäure« beschrieb ich das aus α -Methylindol und Ameisensäure entstehende [α -Methyl-indyl]-[α -methyl-indoliden]-methan, $\text{CH}_2 \cdot \text{C}_8\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CH} : \text{C}_8\text{H}_4\text{N} \cdot \text{CH}_2$. Wir mir Hr. A. Ellinger mitteilt, hat er die Einwirkung des α -Methylindols auf Ameisensäure gemeinschaftlich mit C. Flamand schon vor zwei Jahren untersucht¹⁾, und auch W. König²⁾ ist, von Orthoameisensäureester und α -Methylindol ausgehend, zu derselben Verbindung gelangt, wie sie die Ameisensäure selbst liefert. Diese Arbeiten habe ich zu meinem Bedauern übersehen; es ist aber erforderlich auf sie einzugehen, da Ellinger und Flamand ihrer Verbindung eine andere Zusammensetzung zuschreiben, wie ich es getan habe. Diese Forscher erhielten den fraglichen Körper zuerst auf einem ganz andern Wege, nämlich durch Kochen von α -Methylindol-aldehyd mit verdünnter Schwefelsäure. Sie erklären die Verbindung für ein Derivat des Triindyl-methans, und zwar für [Methyl-indoliden]-di-[methyl-indyl]-methan, $\text{CH}_2 \cdot \text{C}_8\text{H}_4\text{N} : \text{C}(\text{C}_8\text{H}_5\text{N} \cdot \text{CH}_2)_2$.

Die Bildung dieser Verbindung aus Methyl-indol-aldehyd könnte nur durch einen Oxydationsvorgang erklärt werden, und W. König³⁾ hat mit Recht auf die geringe Wahrscheinlichkeit eines solchen Reaktionsverlaufs hingewiesen. Indessen haben Ellinger und Flamand, auch nachdem sie dieselbe Verbindung aus Ameisensäure und α -Methylindol erhalten hatten, an ihrer Auffassung festgehalten und noch im vorigen Jahre neue Beweise für deren Richtigkeit beizubringen versucht⁴⁾. Für die Entstehung der Verbindung nach Ellinger und Flamand käme die Reaktionsgleichung in Betracht:



Faßt man aber das Reaktionsprodukt, wie es von W. König geschehen ist, und wie ich es in der vorigen Mitteilung getan habe, als α -[Methyl-indyl]- α -[methyl-indoliden]-methan auf, so lautet die Gleichung:



¹⁾ H 71, 19 [1911].

²⁾ J. pr. [2] 84, 216 [1911].

³⁾ J. pr. [2] 84, 209.

⁴⁾ H. 78, 365 [1912].

Nach Ellinger und Flamand müßte hiernach auch bei der Einwirkung von Ameisensäure eine Oxydation stattfinden. Sie vergleichen diesen Vorgang mit der Bildung der Aurine aus Phenol und Ameisensäure. Diese vollzieht sich bei mehrstündigem Erhitzen auf 120—140°, wobei man den Luftsauerstoff als oxydierendes Agens betrachtet. Aber schon die Leichtigkeit, mit der die Reaktion zwischen α -Methylindol und Ameisensäure eintritt, die sich ganz glatt in der Kälte vollzieht, zeigt, daß es sich um einen einfachen Kondensationsvorgang handelt. Ein Einfluß des Luftsauerstoffs ist [hierbei ausgeschlossen, da die Reaktion in einer Wasserstoff-Atmosphäre ganz ebenso verläuft. Die Elementaranalyse kann zwischen den Verbindungen $C_{19}H_{16}N_2$ und $C_{28}H_{23}N_3$ nicht entscheiden, da sie fast genau dieselbe prozentische Zusammensetzung besitzen, hingegen sollte man von der Analyse ihrer Salze Aufklärung erwarten. Nun hat schon König nachgewiesen, daß das Perchlorat und das Hydrobromid die Zusammensetzung $C_{19}H_{16}N_2$, $HClO_4$ und $C_{19}H_{16}N_2$, HBr besitzen, aber Ellinger und Flamand weisen darauf hin, daß die Salze dieselben Analysenzahlen ergeben, wenn sie nach den Formeln $(C_{28}H_{23}N_3)_2$, $3HClO_4$ und $(C_{28}H_{23}N_3)_2$, $3HBr$ zusammengesetzt sind. Ich habe jetzt auf dem in der letzten Mitteilung angegebenen Wege, nämlich direkt aus α -Methylindol, Ameisensäure und Salpetersäure, auch das Nitrat dargestellt.

Das Salz wird aus der alkoholischen Lösung durch Äther in rubinroten Oktaedern gefällt. Es schmilzt nicht scharf, sondern verwandelt sich oberhalb 220° allmählich in einen schwarzen Teer.

0.1675 g Sbst.: 0.4191 g CO_2 , 0.0740 g H_2O . — 0.1734 g Sbst.: 19.8 ccm N (22°, 758 mm).

$C_{19}H_{16}N_2$, HNO_3 . Ber. C 68.1, H 5.1, N 12.5.

Gef. » 68.2, » 4.9, » 12.8.

Auch diese Analysenzahlen können indessen auf die Formel $(C_{28}H_{23}N_3)_2$, $3HNO_3$ gedeutet werden. Eine solche Salzbildung aus zwei Molekeln einer mehrsäurigen Base und drei Molekeln einer einbasischen Säure erscheint indessen durchaus ungewöhnlich.

Zu den Versuchen, durch die Ellinger und Flamand neuerdings ihre Auffassung stützen, gehört die Kondensation von β -Indol-aldehyd mit Chlor-methyl-indol¹⁾. Hierbei erhielten sie eine farblose Verbindung, die auf Grund der Analyse als ein Triindylmethan-Derivat aufzufassen ist, und zwar als Indyl-di-[chlor-methyl-indyl]-methan, $C_8H_6N \cdot CH(C_9H_7ClN)_2$. Hier findet also die normale Aldehyd-Kondensation des α -Methyl-indols statt. Diese Verbindung liefert nun beim Erwärmen mit 20-prozentiger Schwefelsäure oder

¹⁾ H. 78, 369 [1912].

Salzsäure ein gelbrotes Salz, aus dem Ammoniak eine gelbe Base abscheidet. Dies betrachten Ellinger und Flamand als Beweis dafür, daß sich auch hier aus der zuerst vorliegenden Leukoverbindung die dem Triindylmethan-Typus angehörige Farbbase bildet, wobei wiederum eine Oxydation stattfinden müßte. Die Bildung des gefärbten Körpers erklärt sich aber einfacher durch Abspaltung eines Indylrestes und Übergang des Triindyl-methan-Derivats in ein Indyl-indoliden-methan-Derivat, ein Vorgang, der völlig der von Freund und Lebach¹⁾ beobachteten Umwandlung von Diindyl- in Indoliden-Verbindungen unter dem Einfluß von Säuren entspricht. Wie nämlich aus dieser Arbeit hervorgeht, sind die Indyl-Verbindungen (mit Ausnahme der Nitroderivate) farblos, die Indoliden-Verbindungen aber farbig.

Von größerer Bedeutung ist die Bestimmung des Molekulargewichts der Verbindung aus α -Methyl-indol und Ameisensäure. Hierbei erhielten Ellinger und Flamand sowohl nach der kryoskopischen Methode in Naphthalin-Lösung, wie auch nach der ebullioskopischen in Nitrobenzol-Lösung Werte, die für die Formel $C_{28}H_{23}N_3$ sprechen. Dem steht indessen die von W. König auf spektroskopischem Wege mit Hilfe der Absorptionskurven der Salze ausgeführte indirekte Molekulargewichtsbestimmung entgegen, die für die Formel $C_{19}H_{16}N_2$ spricht²⁾. Man wird daher eher geneigt sein, ein abnormes Verhalten der Verbindung bei der ebullioskopischen und kryoskopischen Bestimmung anzunehmen, als den oben erwähnten Oxydationsvorgang bei der Einwirkung von Ameisensäure auf α -Methyl-indol. Die Entstehung eines Triindyl-methan-Derivats bei dieser Reaktion wäre ja leicht möglich, sie könnte sich nach der Gleichung vollziehen:



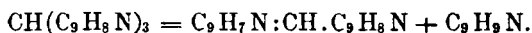
Dann würde das [Tri-methylindyl]-methan entstehen, dem die Formel $C_{28}H_{23}N_3$ zukommt, das mithin um zwei Wasserstoffatome reicher ist, als die Verbindung, die sich nach Ellinger und Flamand bilden soll, als deren Leukoverbindung sie anzusehen ist. Dieses [Tri-methylindyl]-methan haben aber Ellinger und Flamand durch Kondensation von α -Methyl-indolaldehyd und α -Methylindol selbst dargestellt³⁾. Es ist nicht identisch mit dem Produkt aus α -Methylindol und Ameisensäure, geht aber beim Kochen mit Eisessig in dieses über. Nach der Auffassung von Ellinger und Flamand müßte hierbei wiederum eine Oxydation stattfinden, während es sich

¹⁾ B. 38, 2640 [1905].

²⁾ J. pr. [2] 84, 207 [1911].

³⁾ H. 71, 13 [1911].

auch hier offenbar lediglich um die Abspaltung einer Molekel Methylindol und Übergang in die Indoliden-Form handelt:



Auch die von Ellinger und Flamand ausgeführte Hydrolyse der Verbindung aus Methylindol und Ameisensäure beweist, daß sie [Methyl-indyl]-[methyl-indoliden]-methan darstellt. Beim Erhitzen mit Wasser unter Druck wird sie nämlich in Methyl-indol-aldehyd und Methyl-indol gespalten, was auf Grund der Formel $\text{CH}_3.\text{C}_8\text{H}_5\text{N}.\text{CH}:\text{C}_8\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{N}$ einen einfachen hydrolytischen Vorgang darstellt, während nach der Auffassung von Ellinger und Flamand gleichzeitig mit der Hydrolyse eine Reduktion stattfinden müßte. Es spricht mithin nur die von Ellinger und Flamand ausgeführte Bestimmung des Molekulargewichts zu Gunsten der Triindyl-methan-Formel, während die Indyl-indoliden-Formel von allen chemischen Umsetzungen, die zur Bildung oder zur Zerlegung der Verbindung führen, und von der Zusammensetzung ihrer Salze gefordert wird.

329. O. Stark, O. Garben und L. Klebahn: Zur Frage der Metachinoide. III.

[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Kiel.]

(Eingegangen am 29. Juli 1913.)

Wir wollen im Folgenden kurz die Anschauungen entwickeln, die sich auf Grund der bisherigen experimentellen Ergebnisse über unser Metachinoid bei uns herausgebildet haben:

In der Reaktions-Benzollösung ist der Körper etwas anderes als in abgeschiedener fester Form. Im ersteren Zustand ist er zweifellos ein Metachinoid, in letzterem ist er polymerisiert.

Nach eintägigem Trocknen im wasserstoff-gefüllten Vakuumexsiccator über Paraffin und Schwefelsäure zeigte er den relativ scharfen Zersetzungspunkt $303-305^\circ$ und nicht, wie früher angegeben wurde, $210-220^\circ$.

Wir scheuten uns, früher das Trocknen im Exsiccator länger als fünf Stunden auszudehnen, weil wir, wie auch in der früheren Mitteilung erwähnt¹⁾, an eine an die Zeit gebundene Polymerisation dachten. War es doch auffällig, daß der später in Benzol äußerst schwer lösliche Körper sich aus der Reaktions-Benzollösung erst auf Zusatz von Ligroin richtig ausschied. Erst

¹⁾ B. 46, 662 [1913].