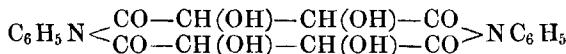


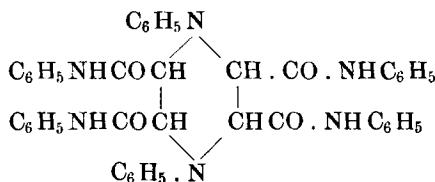
477. Heinrich Polikier: Ueber eine Indolsynthese  
aus Weinsäure und Anilin.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einem Jahre haben Bischoff und Nastvogel<sup>1)</sup> über Versuche berichtet, welche angestellt wurden, um zu erfahren, unter welchen Umständen die Weinsäure zur Bildung geschlossener Ketten mit Stickstoffatomen befähigt wäre. Es wurde von den Forschern der Gedanke verfolgt, die Weinsäure mit den aromatischen Aminen zu condensiren, um zu folgenden Verbindungen:



und

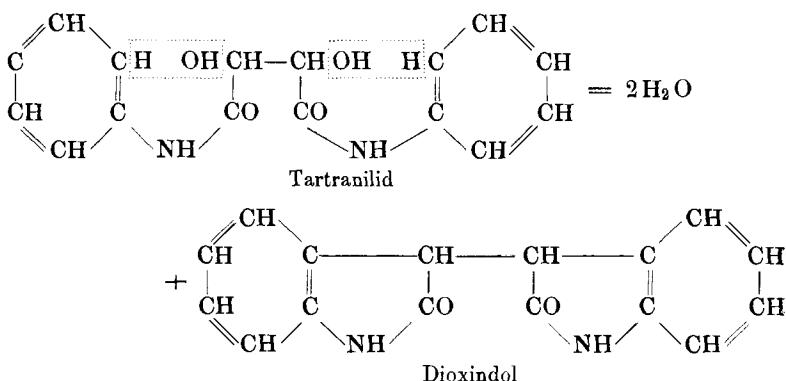


zu gelangen.

Ich habe eine Reihe von Versuchen angestellt, um die Weinsäure mit den aromatischen Aminen in anderer Richtung zu condensiren, nämlich meine Absicht war, aus Tartranilid, -toluid etc. fünfgliedrige, stickstoffhaltige Ringe zu erhalten.

Meine Versuche erstreckten sich zunächst auf das so leicht in reinem Zustande zu erhaltende Tartranilid.

Es wurde Tartranilid mit verschiedenen wasserentziehenden Mitteln behandelt, um zu einem Dioxindol nach folgender Gleichung zu gelangen:

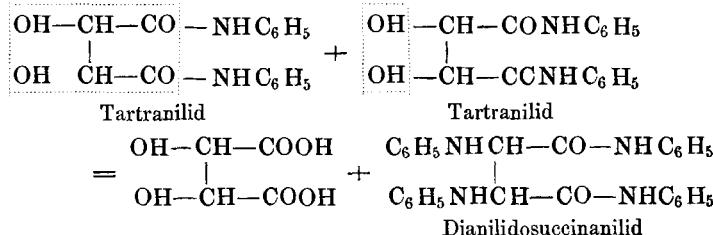


<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 2047.

Nach den Angaben von Arppe<sup>1)</sup>, dass Tartranilid beim Erhitzen über die Schmelztemperatur Zersetzung erleidet, habe ich bei den ersten Versuchen die Schmelztemperatur nicht überschritten und immer in den Grenzen von 200—220° gearbeitet. Alle diese Versuche sind erfolglos geblieben, da die Reactionsprodukte alle amorph und durchaus nicht analysirbar waren. Bei einigen Versuchen habe ich Indolgeruch wahrgenommen, doch war der Körper in so geringen Mengen vorhanden, dass die sehr empfindliche Fichtenspanreaction nicht zu bemerken war. Beim Ueberhitzen des Tartranilids über 250° in einem Reagenzrohr kommt der Indolgeruch wieder zum Vorschein und das im oberen Theile des Reagenzrohrs angesammelte Wasser und die Anilintropfen geben sehr scharf die Fichtenspan- und alle übrigen Indolreactionen. Dann wurden Versuche mit grösseren Quantitäten von Tartranilid angestellt, um die Bildungsweise des Indols zu verfolgen.

1. 30 g Tartranilid wurden in einer Retorte zum Schmelzen gebracht, 2 Stunden auf 260°—270° erhitzt und hernach langsam über freier Flamme abdestillirt, bis keine Dämpfe mehr entwichen und Verkohlung eintrat. Nach dem Erkalten der Retorte war der obere Theil derselben mit zolllangen, weissen Spiesen bedeckt, die Kühlröhre von gelblichen Krystallen durchzogen und in der Vorlage Wasser, Anilin, und Indol angesammelt. Das ganze Destillat sammt den Krystallkörpern wurde in einen Kolben gebracht und mit Wasserdämpfen überdestillirt. Es hinterblieb nur eine gelbliche krystallische Masse, welche 4.8 g betrug. Das mit Wasserdämpfen leicht flüchtige Indol wurde als Pikrat auf übliche Weise gefällt und als solches gewogen. Es betrug 0.74 g Pikrat ( $C_8H_7N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ ) oder auf Indol berechnet 0.27 g. Aus dem Pikrat wurde das Indol mit Ammoniak in Freiheit gesetzt. Aus Petroleumäther umkrystallisiert, schmolz es gegen 52°. Der mit Wasserdämpfen nichtflüchtige Körper wurde aus Alkohol umkrystallisiert und gab den constanten Schmelzpunkt 220°.

Bei näherer Untersuchung erwies sich der letztere als Dianilido-succinanilid, das weiter unten beschrieben werden soll, entstanden nach der folgenden Gleichung:



<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 93, 352.

Die Weinsäure zerfällt bei der hohen Temperatur in Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasser und Kohle; es wurden keine anderen Zersetzungspoducte, weder Aceton, Ameisensäure, noch Brenztraubensäure, Brenzweinsäure, resp. derer Anilide u. s. w. gefunden.

2. Ein zweiter Versuch wurde mit Tartranilid und Chlorzink angestellt: 20 g Tartranilid wurden mit dem gleichen Gewichte Chlorzink fein zerrieben, in einer Retorte zum Schmelzen der ganzen Masse erhitzt und 1 Stunde lang auf einer Temperatur von 270—280° erhalten. Dann wurde über freier Flamme bis zur Verkohlung des Retorteninhalts abdestillirt. Die Destillationspoducte wurden weiter genau so verarbeitet, wie beim ersten Versuche beschrieben worden ist. Die Ausbeute betrug 1.32 g. Dianilidosuccinanilid und 0.61 g Pikrat des Indols oder 0.22 g auf reines Indol berechnet.

3. Ich habe auch direct aus Weinsäure und Anilin beim Erhitzen mit Chlorzink in geschlossenen Röhren auf 280° Indol erhalten. Dabei bildet sich ein intensivgrün gefärbter Körper, der leicht löslich in Alkohol ist. Der Röhreninhalt wird mit warmem Alkohol behandelt, wobei das schwerlösliche Chlorzinkanilin zurückbleibt. Nach dem Abdestilliren des Alkohols und des Anilins geht eine grüne ölige Flüssigkeit über, die einen eigenthümlichen Indolgeruch besitzt und alle Indolreactionen aufweist. Die alkoholische Lösung von dem Indolkörper fluorescirt ins Grüne, wird von Pikrinsäure und Salzsäure rothorange gefällt, färbt den Fichtenspan sehr intensiv roth. Beim Behandeln mit Salzsäure verharzt der Körper und geht in eine rothbraune Masse über, welche in Alkohol leicht löslich ist. Das grüngefärbte Oel, mit Wasserdämpfen überdestillirt, liefert Indol, welches nach üblicher Weise isolirt und gereinigt den Schmelzpunkt 54° zeigt.

4. Wird Weinsäure in siedendes *o*-Toluidin allmählich eingetragen, so tritt nach einiger Zeit vollständige Auflösung ein; beim Abdestilliren des *o*-Toluidins steigt die Temperatur sehr rasch auf circa 300°, es entweicht Kohlensäure, Wasser und *o*-Toluidin; Toluindol und ein bei 247° schmelzender krystallinischer weisser Körper destilliren über. Das Toluindol wurde weiter so verarbeitet, wie das gewöhnliche Indol, die Ausbeute ist viel grösser als bei den Versuchen mit Anilin. Ich habe noch Versuche mit *p*-Toluidin und *m*-Xylidin angestellt und immer resultirte ein Indolkörper.

Meine Erwartungen, das Dioxindol durch Wasserabspaltung aus Tartranilid zu erhalten, haben sich nicht bestätigt. Das Auftreten von Indol bei dieser Reaction hat meine Aufmerksamkeit in Anspruch genommen, da mir der Reactionsvorgang nicht klar war. Da sich bei der Reaction Kohlensäure reichlich gebildet hat, so war ich geneigt anzunehmen, dass die Kohle reducirend bei der hohen Temperatur wirken konnte und dass das intermediär gebildete Dioxindol zu Indol reducirt wurde:  $C_{16}H_{12}O_2N_2 + 3 H_2 = 2 C_8H_7N + 2 H_2O$ .

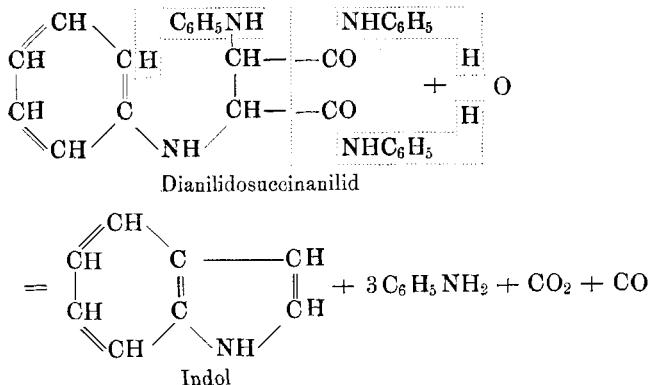
Bekanntlich wirkt Kohlenstoff reducirend nur bei sehr hohen Temperaturen. Wasser wird zu Wasserstoff erst bei dunkler Rothgluth reducirt; da sich aber hier Kohle und Wasser im Momente der Bildung befinden, so konnte möglicherweise bei der über 300° liegenden Reactionstemperatur die Kohle reducirend wirken.

Die Entstehung des Dianilidosuccinanilids lässt aber eine Erklärung der Indolsynthese ohne die reducirende Wirkung der Kohle zu.

Beim Destilliren von Tartranilid mit Chlorzink hat sich mehr Indol gebildet, als bei der Destillation von Tartranilid für sich; Dianilidosuccinanilid bildet sich dagegen weniger, als im ersten Versuche; es müssen also Indol und Dianilidosuccinanilid in einer bestimmten Beziehung zu einander stehen.

Beim Erhitzen des Dianilidosuccinanilids mit wenig Wasser im zugeschmolzenen Rohr über 200° wurden neben Anilin und harzigen Massen Spuren von Indol nachgewiesen.

Diese zwei Umstände: 1. das Auftreten von Indol in reichlichen Mengen, wo weniger Dianilidosuccinanilid gebildet wird, und umgekehrt 2. die directe Indolbildung aus Dianilidosuccinanilid berechtigen zur Annahme, dass das Dianilidosuccinanilid ein Zwischenproduct bei der Indolbildung ist und möglicherweise verläuft die Reaction wie folgt:

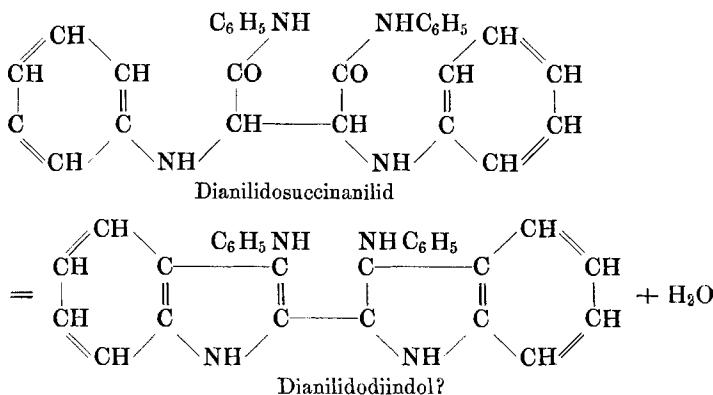


Um sicher zu sein, dass sich Indol aus Dianilidobernsteinsäure bilden kann, habe ich den von Hell und Gorodetzky beschriebenen Dianilidobernsteinsäureäthylester<sup>1)</sup> dargestellt und diesen Körper mit Chlorzink erhitzt. Die Reaction geht ziemlich heftig vor sich, es entweicht Kohlensäure und destillirt neben Alkohol und Anilin ein Körper über, welcher sehr genau alle Indolreactionen zeigt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXI, 1795.

Der Indolkörper aus Petroleumäther umkristallisiert ist gelblich gefärbt und schmilzt bei circa  $62^{\circ}$ , um circa  $10^{\circ}$  höher als Indol. Sehr wahrscheinlich war das Product nicht rein genug, um den Schmelzpunkt genau bestimmen zu können, jedenfalls liegt eine niedrig schmelzende Substanz vor. Leider hatte ich von diesem Körper sehr wenig zur Verfügung, so dass ich bis jetzt nicht im Stande bin, etwas Näheres darüber zu berichten.

Ich beabsichtige diese Versuche im Grossen zu wiederholen und auch das Verhalten der dianilidobernsteinsauren Salze bei trockener Destillation mit Calciumformiat zu studiren. Da sich beim Erhitzen von anilidoessigsäuren Salzen mit Calciumformiat Indol bildet<sup>1)</sup>, so ist es möglich, dass analog aus dianilidobernsteinsauren Salzen Diindol entsteht. Dianilidosuccinanilid könnte sich auch in anderer Richtung zu Indol condensiren



und dann durch Reduction die Abspaltung von Anilin und Spaltung des doppelten Indolmoleküls vor sich gehen.

Ich bin mehr geneigt, die erste Möglichkeit anzunehmen, da dort keine Reduction zur Erklärung der Indolbildung nötig ist, sodann verläuft die Reaction der Indolbildung aus Weinsäure und Anilin in folgenden drei Phasen:

1. zuerst wird aus Weinsäure und Anilin Tartranilid gebildet,
2. dann entsteht aus zwei Molekülen des Tartranilids Dianilido-succinanilid und Weinsäure, welche selbstverständlich bei der hohen Reactionstemperatur zersetzt wird,
3. und endlich spaltet das im Entstehungszustande befindliche Wasser das Dianilidosuccinanilid in Indol, Anilin, Kohlensäure und Kohlenoxyd.

<sup>1)</sup> J. Mauthner und W. Suida (Monatsh. f. Chem. **10**, 250); diese Be-richte XXII. 579 c.

Wenn ich vorläufig so in kurzer Weise versucht habe, den Reactionsvorgang bei der Indolbildung aus Weinsäure und Anilin zu erklären, so muss ich jedoch gestehen, dass die Ausbeute an Indol noch weit hinter diesen theoretischen Erwartungen zurücksteht. Theoretisch sollten 18 g Indol aus 100 g Tartranilid entstehen; ich habe bis jetzt die Ausbeute nur auf 6 pCt. der theoretischen gebracht.

Im obigen Sinne soll diese Untersuchung weiter in ausgedehnterem Maassstabe fortgesetzt werden.

Bern. Chem.-analyt. Laboratorium der Hochschule.

#### 478. Heinrich Polikier: Ueber Tartranilid.

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Nachdem ich constatirt habe, dass sich beim Erhitzen von Tartranilid über den Schmelzpunkt Indol bildet, habe ich mir grössere Quantitäten von Tartranilid darstellen wollen, um die Reaction genauer zu studiren. Nach der alten Methode von Arppe<sup>1)</sup>, welche darin besteht, dass das leicht zu erhaltende saure weinsaure Anilin beim andauernden Erhitzen auf 130—140° in Tartranil und Tartranilid übergeht, ist die Ausbeute an Tartranilid sehr gering. Wird saures weinsaures Anilin über 150° erhitzt, so entsteht hauptsächlich Tartranilsäure<sup>2)</sup> und nur wenig Tartranilid.

Fast theoretische Ausbeute habe ich nach folgendem Verfahren erzielt:

Wird Weinsäure (1 Thl.) in siedendes Anilin (5 Thl.) allmählich eingetragen, so bildet sich zuerst eine weisse Masse (saures weinsaures Anilin), welche nach kurzer Zeit in Lösung geht. Dann wird das überschüssige Anilin abdestillirt, bis die ganze Masse plötzlich erstarrt. Die Reactionsmasse, welche aus glänzenden, etwas gelb gefärbten Schuppen besteht, wird mit verdünnter Salzsäure behandelt, dann mehrmals mit siedendem Wasser und zuletzt mit wenig Alkohol gewaschen. Der so erhaltene Körper ist weiss, perlmutterglänzend, unlöslich in Wasser, schwerlöslich in anderen Lösungsmitteln. Aus Alkohol umkrystallisiert schmilzt der Körper unter Zersetzung etwas über 250°.

<sup>1)</sup> Ann. Chem. Pharm. 93, 352.

<sup>2)</sup> Bischoff und Nastvogel, diese Berichte XXIII, 2047.