

weisses amorphes Pulver mit wenig charakteristischen Eigenschaften. Der Schmelzpunkt liegt über 240° . Jodlösung färbt es nicht.

Ueber den Ursprung des Trehalums lässt sich nichts mit Sicherheit sagen. Der Rüsselkäfer oder dessen Larve, von Guibert *Larinus nidificans* bezeichnet, erzeugen nicht, wie Apping durch mikroskopische Untersuchung nachgewiesen hat, die Cocons durch Stiche in die Zweige, auf welchen die Trehala gefunden wird. Ferner ist es nicht sicher bekannt, ob das Insekt das Material zu den Cocons von der Pflanzenart bezieht, an welcher es seinen Bau befestigt, oder von andern Arten. Jedenfalls aber dürfen wir mit Wahrscheinlichkeit annehmen, dass das Trehalum über kurz oder lang direct in Pflanzen gefunden werden wird.

257. Aug. Bischler und P. Fireman: Zur Kenntniss einiger α - β -Diphenylindole.

(Eingegangen am 27. Mai.)

Durch die von dem einen von uns und H. Brion¹⁾ ausgeführte Untersuchung »Ueber die Entstehungsverhältnisse einiger Indole«, ist der Verlauf der Condensation von Phenacylbromid mit Anilin zu α -Phenylindol richtig erkannt worden. Die Reaction verläuft danach in drei Phasen, indem aus den Componenten zunächst unter Bromwasserstoffabspaltung Phenacylanilid entsteht, welches beim Kochen mit Anilin unter Abgabe eines Moleküls Wasser intermediär einen Anilinrest aufnimmt, um dann wieder unter Ringschliessung ein Molekül Anilin abzuspalten und zwar soll der Anilinrest, der im Phenacylanilid vorhanden, mit einem Wasserstoffatom vom zuletzt eingetretenen Anilinmolekül austreten, so dass der Indolkern nur von dem zuletzt eintretenden Aminmolekül, also von dem zum Kochen des Anilids angewandten Amin, abhängig ist.

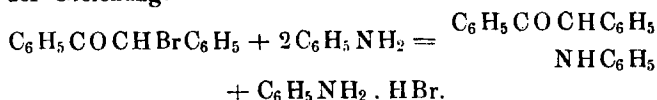
Wir haben das Verhalten eines andern α -Halogenketons, des Desylbromids, zu aromatischen Aminen studirt. Die zuerst sich bildenden Zwischenproducte, die Desylanilide, konnten leicht isolirt werden, und beim Kochen derselben mit verschiedenen aromatischen Aminen bekamen wir stets die Indolverbindung, die dem zum Kochen angewandten Amin entsprach. Die Condensation verläuft also auch hier in dem oben ausgesprochenen Sinne.

Desylanilide.

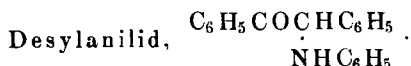
Die Desylanilide, die als Zwischenproducte bei der Gewinnung der α - β -Diphenylindole auftreten, wurden erhalten durch Einwirkung

¹⁾ Diese Berichte 25, 2860.

von 1 Mol. Desylbromid auf 2 Mol. Amin in alkoholischer Lösung nach der Gleichung:



Die Desylanilide sind in reinem Zustande sehr beständig, beim Stehen an der Luft bleiben sie völlig unverändert.



5 g (1 Mol.) Desylbromid, gelöst in 15 ccm Alkohol, werden mit 3.4 g (2 Mol.) Anilin versetzt; nach einem halbstündigem Stehen beginnt das Ausrystallisiren von gelben büschelförmig gruppirten Nadeln, durch kräftiges Schütteln oder Umrühren wird das Ausfallen der Krystalle beschleunigt. Werden in Reaction grössere Mengen genommen (etwa 20 g Desylbromid), so tritt schon nach wenigen Minuten die Ausscheidung der Substanz unter bedeutender Erwärmung ein.

Nach paarimaligem Umlösen des Productes aus Alkohol wird es mit dem constanten Schmelzpunkte 97—98° erhalten.

Analyse: Ber. Procente: C 83.62, H 5.92.

Gef. » » 83.52, » 6.03.

Gelb gefärbte, zu Büscheln vereinigte Nadeln, die in kaltem Alkohol wenig löslich sind, reichlich in heissem; in Aether sind sie schwer löslich, in Benzol leicht. Ausbeute sehr gut.

Das Desylanilid bildet, seiner basischen Natur entsprechend, Salze mit Mineralsäuren. Dasselbe Verhalten zeigen auch die weiter unten beschriebenen Desylanilide. Es sind aber nur schwache Basen. Untersucht wurde das

Salzsaure Salz, $\text{C}_{20}\text{H}_{17}\text{NO} \cdot \text{HCl}$.

Beim Einleiten von Chlorwasserstoff in die ätherische Lösung des Desylanilids schied sich alsbald ein krystallinischer weisser Körper aus. Durch Umkrystallisiren in salzsäurehaltigem Alkohol und Trocknen über Aetzkali wurde ein in trockener Luft ziemlich beständiges Salz erhalten.

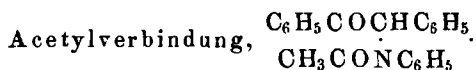
Analyse: Ber. Procente: Cl 10.97.

Gef. » » 10.71.

Schneeweisse, feinkrystallinische Masse, welche sich in Wasser zersetzt. Das Salz ist wenig löslich in kaltem, leicht löslich in heissem Alkohol. Beim Aufbewahren zersetzt es sich nach längerer Zeit.

Das bei den Desylaniliden am Stickstoff noch vorhandene Wasserstoffatom kann durch Säureradiale ersetzt werden. Dies geschieht am bequemsten durch Kochen der Base mit Säureanhydrid auf dem Wasserbad; stärkeres Erhitzen wirkt verharzend.

Von dem Desylanilid wurde dargestellt die



Desylanilid wurde mit überschüssigem Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade erhitzt; schon nach kurzer Zeit färbte sich die Flüssigkeit roth. Nach $3\frac{1}{2}$ Stunden wurde die Lösung in Wasser gegossen, wobei sich eine gelbliche halb feste Substanz ausschied, die sehr bald erstarrte. Nach dem Zerreiben, Auswaschen und Trocknen musste der Körper 6—7 Mal umkrystallisirt werden, bevor er einigermaassen analysenrein war. Schmp. 155° .

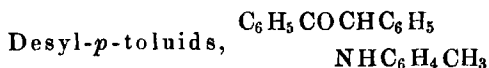
Ueberhaupt hängt die Schwierigkeit der Reinigung der Acetyl-derivate ab von dem länger oder kürzer andauernden Kochen der Desylanilide mit Essigsäureanhydrid. Es bleibt entweder unverändertes Anilid oder es tritt Verharzung ein. Erst nach wiederholten Versuchen kann man die zweckmässigste Dauer des Erhitzens feststellen.

Analyse: Ber. Procente: C 80.24, H 5.78.

Gef. » » 79.64, » 6.01.

Weisse, concentrisch gruppirte Nadeln, die sich wenig in heissem Wasser lösen; in Alkohol oder Benzol leicht löslich, dagegen schwer in Aether.

Fast noch leichter als mit Anilin reagirt Desylbromid mit *p*-Toluidin unter Bildung des



Wird 5 g (1 Mol.) Desylbromid in alkoholischer Lösung mit 4½ g (2 Mol.) *p*-Toluidin vermischt, so scheidet sich schon nach wenigen Minuten unter Erwärmung ein gelber Körper aus, der sich durch Umlösen in Alkohol leicht reinigen lässt. Schmp. 145° .

Analyse: Ber. Procente: C 83.72, H 6.31.

Gef. » » 83.54, » 6.63.

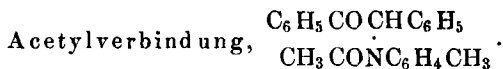
Das Desyl-*p*-toluid krystallisirt aus Alkohol in intensiv gelben, büschelförmig gruppirten Nadeln, die in kaltem Alkohol wenig, in heissem ausgiebig löslich sind; in Aether schwer, in Benzol leicht löslich. Ausbeute sehr gut.

Das salzsaure Salz, $\text{C}_{21}\text{H}_{19}\text{NO} \cdot \text{HCl}$, wurde in gleicher Weise, wie das salzsaure Desylanilid, durch Einleiten von Salzsäuregas in eine ätherische Lösung von Desyl-*p*-toluid erhalten. Durch Umkrystallisiren aus salzsäurehaltigem Alkohol wurde das Product rein gewonnen.

Analyse: Ber. Procente: Cl 10.52.

Gef. » » 10.31.

Perlmutterweiße krystallinische Masse, die beim Kochen mit Wasser zersetzt wird. Das Salz ist ziemlich schwer löslich in kaltem Alkohol, leichter in heissem unter theilweiser Zersetzung; unlöslich in Aether oder Benzol.



Wird Desylanilid $3\frac{1}{2}$ Stunden lang mit der mehrfachen Menge Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade erhitzt und dann das Reactionsproduct in Wasser gegossen, so fällt eine ölige, allmählich erstarrende Masse aus.

Durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol wird der Körper rein und schmilzt dann bei 150° .

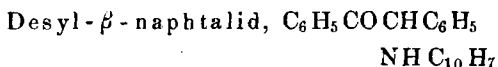
Analyse: Ber. Procente: C 80.47, H 6.12.
Gef. » » 80.74, » 6.67.

Die Acetylverbindung krystallisirt aus Alkohol zum Theil in sehr charakteristischen runden Scheiben, die mittels rinnenförmiger Einschnitte vom Centrum aus in vier radial gestreifte Quadranten getheilt sind, zum Theil in Tafeln. Sie ist leicht löslich in warmem Alkohol, Aether oder Benzol.

Es wurde auch versucht, Desyl-*o*-toluid darzustellen, aber die Gewinnung dieses Körpers ist mit grösseren Schwierigkeiten verbunden. Als nämlich die alkoholische Lösung des Desylbromids mit der entsprechenden Menge *o*-Toluidin zusammengebracht wurde, schied sich erst nach mehreren Stunden ein Oel ab, das auch, nachdem es mehrere Tage im Eisschrank gestanden hatte, nicht erstarrte. Eine Reinigung durch fractionirte Destillation war unmöglich, da die Desylanilide beim Erhitzen sich leicht zersetzen.

Da die Gewinnung des *o*-Toluids kein specielles Interesse bietet, und für die weitere Arbeit von keiner Wichtigkeit war, so wurde von der Untersuchung dieser Verbindung Abstand genommen.

Aehnlich wie mit den Aminen der Benzolreihe reagirt das Desylbromid mit den Aminen des Naphtalins.



Bringt man 10 g (1 Mol.) Desylbromid, in Alkohol gelöst, mit 10.4 g (2 Mol.) β -Naphtylamin, auch in alkoholischer Lösung, zusammen, so fällt nach etwa einer halben Stunde ein Oel aus, das durch Umrühren fest wird.

Die resultirende Verbindung lässt sich leicht durch Umkrystallisiren aus Alkohol reinigen. Schmp. $131\text{--}132^\circ$.

Analyse: Ber. Procente: C 85.46, H 5.64.
Gef. » » 85.66, » 5.93.

Gelbe, büschelförmig gruppirte Nadeln, die sich im kalten Alkohol schwer, in heissem nur mässig leicht lösen; in Aether sind sie spärlich, in Benzol ausgiebig löslich. Ausbeute sehr gut.

Salzsaures Salz, $C_{24}H_{19}NO \cdot HCl$.

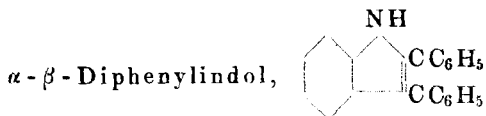
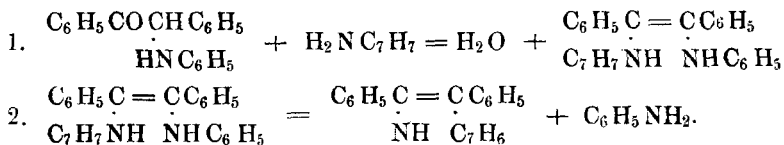
Wird in eine ätherische Lösung des Desyl- β -naphthalids Chlorwasserstoff eingeleitet, so scheiden sich alsbald weisse Nadeln aus. Nach dem Abfiltriren und Auswaschen mit salzsäurehaltigem Alkohol wurde das Salz für die Chlorbestimmung über Aetzkali getrocknet.

Analyse: Ber. Procente: Cl 9.50,
Gef. » » 9.28.

Weisse, untereinander zusammenhängende Nadeln, die durch Kochen mit Wasser zersetzt werden. In heissem Alkohol ist das salzsaure Salz unter theilweiser Zersetzung löslich, unlöslich in Aether.

α - β -Diphenylindole.

Aus den beschriebenen Desylaniliden, oder auch aus dem Desylbromid direct, wurden durch Kochen mit Anilin, Toluidin etc. die im Folgenden behandelten Indole dargestellt. Die Reaction verläuft bei diesen Kondensationen auch in zwei aufeinander folgenden Stufen:



Dieses Indol wurde erhalten beim Kochen von

1. Desylanilid mit Anilin und
2. Desyl-*p*-toluid mit Anilin

1. Aus Desylanilid mit Anilin.

10 g Desylanilid wurden mit 40 g Anilin zum schwachen Sieden erhitzt. Bald trat eine energische Wasserabspaltung ein. Nach zweistündigem Kochen wurde das Kondensationsproduct zur Entfernung des überschüssigen Anilins in mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen; es schied sich ein gelbbraunes Oel aus, das nach 15 stündigem Stehen im Eisschrank fest wurde. Das erstarrte Product sah, nach dem Auswaschen mit Wasser und Trocknen, wachsähnlich aus.

Zur Reinigung dieses, wie auch der nachfolgend beschriebenen Indole, erwies sich die fractionirte Destillation unter vermindertem Druck als unerlässlich. Die Hauptmenge des α - β -Diphenylindols ging unter 10 mm Druck bei 291—296° als ein schwach gefärbtes Oel über, das

beim Erkalten sogleich erstarrte. Auch nach der Destillation ist das Product nicht ohne Weiteres rein. Erst nach dem Auskochen mit Lignoïn, in dem es schwer löslich ist, und zweimaligen Umkrystallisiren aus Alkohol wurde ein reines Präparat vom const. Schmp. 123—124° erhalten.

Analyse: Ber. Procente: C 89.22, H 5.58, N 5.20.
 Gef. » » 89.12, » 5.76, » 5.03.

Das α - β -Diphenylindol krystallisirt aus Alkohol in, zu grossen Warzen vereinigten, Nadeln, oder in kleinen Prismen; aus Lignoïn in langen, verzweigten Fäden, oder Prismen. Das reine Präparat ist von grauweisser Farbe.

Es ist leicht löslich in heissem Alkohol, weniger in kaltem; dasselbe gilt für Eisessig. In kaltem Lignoïn ist es nur spärlich löslich, reichlicher in kochendem; leicht löslich in Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff. Alle Lösungen des Indols zeigen eine blaue Fluorescenz.

Ausbeute 70 pCt der berechneten Menge.

Die grosse Beständigkeit dieses Indols zeigt sich unter anderem darin, dass durch mehrstündiges Erhitzen mit conc. Salzsäure bei 180 und sogar bei 220—230° im geschlossenen Rohr keine Spaltung herbeigeführt wird; es bleibt unangegriffen.

2. Aus Desyl-*p*-toluid mit Anilin.

Beim Erhitzen von 9 g Desyl-*p*-toluid mit 30 g Anilin färbte sich die Schmelze allmählich dunkelgrün, wobei eine lebhafte Wasserabscheidung erfolgte. Die 2 Stunden lang gekochte Flüssigkeit wurde in salzsäurehaltiges Wasser gegossen und das ausgeschiedene Oel, das nach zweitägigem Stehen zu einer schön gelben Masse erstarrte, unter vermindertem Druck destillirt.

Die Hauptmasse ging bei 260—315° unter 10 mm Druck über. Durch Umlösen in Lignoïn und mehrfaches Umkrystallisiren aus Alkohol wurde das Indol rein und zeigte, übereinstimmend mit dem oben beschriebenen Präparat, dargestellt aus Desylanilid und Anilin, den constanten Schmelzpunkt 123—124°.

Analyse: Ber. Procente: C 89.22, H 5.58, N 5.20.
 Gef. » » 89.05, » 5.97, » 5.30.

Die Moleculargewichtsbestimmung nach R a o u l t ergab:

Ber. M 269, 269, 234.
 Gef. » 234, 260, 260.

Das Aussehen, die Krystallisationsverhältnisse, der Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnisse und die Zusammensetzung sind bei diesem Indol identisch mit den entsprechenden Ergebnissen, welche wir für das α - β -Diphenylindol, aus Desylanilid mit Anilin, gewonnen hatten,

es stellen also beide Präparate ein und denselben Körper dar, der ausserdem von E. Fischer¹⁾ durch Erhitzen des Phenylhydrazons des Desoxybenzoins mit Chlorzink erhalten wurde.

Die früher aufgestellte Regel, dass nur das zum Kochen dienende Amin den Indolkern bedinge, ist somit auch für die Derivate des Desylbromids gültig.

Pikrinsäuredoppelverbindungen von den in dieser Abhandlung untersuchten Indolen sind leicht zu erhalten, wenngleich einige dieser Verbindungen sich sehr schnell zersetzen und deshalb keine vollständig befriedigenden Analysenergebnisse liefern.

Pikrat, $C_{10}H_{15}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

1 g des α - β -Diphenylindols wurde mit der äquivalenten Menge Pikrinsäure in Benzollösung versetzt. Als bald fiel ein ziegelrother Körper aus, der noch einmal aus Benzol umgelöst wurde. Schmelzpunkt 154° unter Zersetzung.

Analyse: Ber. Procente: N 11.24.

Gef. » » 10.43.

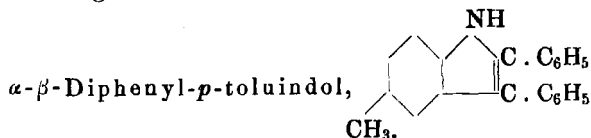
Eine Stickstoffbestimmung von einem in alkoholischer Lösung dargestellten Präparate ergab kein genaueres Resultat.

Hellrothe Nadeln, welche in kaltem Alkohol oder Benzol reichlich löslich sind, leicht in den heissen Solventien; in Ligroin fast unlöslich.

Eine Acetylverbindung scheint das α - β -Diphenylindol nicht bilden zu können; jedenfalls verliefen die von uns angestellten Versuche negativ.

Wir haben das Indol mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat im geschlossenen Rohr, während 4 Stunden auf 230 bis 245° erhitzt. Die erkaltete Röhre enthielt eine braune Masse aus langen Nadeln und Tafeln. Auf Zugabe von Wasser schied sich ein dunkles Oel aus, das nach dem Neutralisiren des Gemisches mit Soda erstarrte.

Der feste Körper wurde ausgewaschen und durch mehrmaliges Umkrystallisiren gereinigt, worauf er den Schmelzpunkt des α - β -Diphenylindols zeigte.



Dieses Indol haben wir erhalten bei der Einwirkung von

1. Desylanilid auf *p*-Toluidin und
2. Desyl-*p*-toluid auf *p*-Toluidin.

¹⁾ Ann. d. Chem. 336, 136.

1. Aus Desylanilid und *p*-Toluidin.

9 g Desylanilid wurden mit 40 g *p*-Toluidin während 2 Stunden zum Kochen erhitzt und das Condensationsproduct mit verdünnter Salzsäure behandelt. Es resultirte ein flockiges, gelbes Product, das ausgewaschen, getrocknet und im Vacuum fractionirt wurde. Bei 270—285° unter 10 mm Druck destillirte die Hauptmenge als schwach gefärbtes Oel über, das im Aufsatzrohr sofort erstarrte. Aus Ligroin und Alkohol umkrystallisirt, schmolz die Verbindung bei 153°.

Analyse: Ber. Procente: C 89.05, H 6.01, N 4.94.

Gef. » » 88.89, » 6.03, » 4.58.

Das Indol krystallisirt in prächtig ausgebildeten, büschelförmig verwachsenen Nadeln, welche in Alkohol und Ligroin weniger löslich sind, als das α - β -Diphenylindol; es löst sich ausgiebig in Aether, Benzol oder Schwefelkohlenstoff, spärlich in Eisessig. Eine blaue Fluorescenz ist auch für die Lösungen dieses Indols charakteristisch.

Derselbe Körper entsteht auch

2. Aus Desyl-*p*-toluid und *p*-Toluidin.

Die Schmelze aus 8 g Desyl-*p*-toluid und 32 g *p*-Toluidin wurde nach 2 stündigem schwachem Sieden zur Entfernung des überschüssigen *p*-Toluidins mit Salzsäure behandelt und dabei ein gelbes öliges Reactionsproduct erhalten.

Nachdem dasselbe erstarrte, wurde es ausgewaschen, getrocknet und der Destillation unterworfen. Unter 15 mm Druck ging die neue Verbindung zwischen 280 und 310° über. Nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin und Alkohol zeigte sie den constanten Schmelzpunkt 153°.

Die Analyse stimmte für das Diphenyltoluindol.

Analyse: Ber. Procente: C 89.05, H 6.01, N 4.94.

Gef. » » 89.32, » 6.05, » 4.93.

Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult in Naphtalin.

Ber. M 283.

Gef. » 269, 284.

Weisse, centrisch gruppirte, oder zu Büscheln verwachsene Nadeln. Die Löslichkeitsverhältnisse sind gleich denjenigen des Präparates, welches aus Desylanilid und *p*-Toluidin dargestellt wurde.

Offenbar handelt es sich auch in den beiden letzten Fällen um ein und denselben Körper; beim Kochen von Desylanilid oder Desyl-*p*-toluid mit *p*-Toluidin bildet sich nur α - β -Diphenyl-*p*-toluindol.

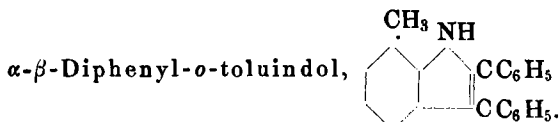
Pikrinsäuredoppelverbindung, $C_{20}H_{17}N \cdot C_6H_5(NO_2)_3OH$.

Eine Benzollösung des α - β -Diphenyl-*p*-toluindols zeigt beim Eintragen von Pikrinsäure nur Farbenveränderung, aber es erfolgt keine Ausscheidung; erst beim Hinzufügen von Ligroin fällt ein chocoladebrauner Körper aus.

Analyse: Ber. Procente: N 10.94.

Gef. » » 11.14.

Das Pikrat, chocoladebraune Nadeln, ist leicht löslich in kaltem Alkohol oder Benzol und sehr leicht löslich in der Siedehitze, dagegen ist es in Ligroin sehr schwer löslich.



Dieses Indol bekamen wir beim Kochen von

1. Desylanilid mit *o*-Toluidin und
2. Desylbromid mit *o*-Toluidin.

1. Aus Desylanilid und *o*-Toluidin.

Wie in den früher beschriebenen Fällen wurde 1 Theil des Desylanilids mit etwa 4 Theilen *o*-Toluidin zwei Stunden lang bis zum Kochen erhitzt. Nach dem Behandeln des resultirenden Productes mit Salzsäure schied sich eine grüne, ölige Masse aus, die nach etwa 30 Stunden erstarrte. Das getrocknete Reactionsproduct wurde im luftverdünnten Raum fractionirt.

Der entstandene Körper destillirte unter 10 mm Druck gegen 280° über. Das durch Umlösen in Ligroin und Alkohol gereinigte Indol schmolz bei 128°.

Analyse: Ber. Proc.: C 89.05, H 6.01, N 4.94.

Gef. » » 88.98, » 6.12, » 4.89.

Das Indol krystallisirt aus Alkohol in viereckigen Tafeln, aus Ligroin in warzenförmig geordneten Nadeln. Es ist in Alkohol oder Ligroin beträchtlich leichter löslich, als das α - β -Diphenylindol, was die Reinigung erschwert und die Ausbeute vermindert. In Aether, Benzol und Schwefelkohlenstoff ist es ausgiebig löslich.

Die bei den früher beschriebenen Indolen erwähnten Fluorescenzerscheinungen treten auch bei diesem Indol auf.

2. Aus Desylbromid und *o*-Toluidin.

Nimmt man an Stelle von Desylanilid, wie in dem vorhin geschilderten Falle, Desylbromid und kocht dieses ebenfalls mit *o*-Toluidin, so erhält man auch das α - β -Diphenyl-*o*-toluindol, wobei der Reactionsverlauf derselbe ist, wie in den früher beschriebenen Versuchen.

Die Mengenverhältnisse waren 5 g Desylbromid und 25 g *o*-Toluidin. Das nach zweistündigem Kochen mit verdünnter Salzsäure behandelte Reactionsproduct sah dunkelbraun aus und erstarrte nach etwa 30 Stunden. Die Hauptmenge der neuen Verbindung destillirte unter 15 mm Druck gegen 300° über.

Der nach dem Erkalten fest gewordene Körper wurde aus Ligroin und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt. Schmelzpunkt constant 128°.

Analyse: Ber. für $C_{21}H_{17}N$.

Procente: C 89.05, H 6.01, N 4.94.

Gef. » » 89.42, » 6.34, » 5.02.

Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult in Naphtalin:

Ber. M 283.

Gef. » 263, 253.

Dieses Indol krystallisirt in warzenförmig geordneten Nadeln. Ueber die Löslichkeitsverhältnisse wäre nur das beim Präparat aus Desylanilid und *o*-Toluidin Gesagte zu wiederholen.

Es ist somit bewiesen, dass beim Kochen des Desylanilids oder Desylbromids mit *o*-Toluidin dasselbe α - β -Diphenyl-*o*-toluindol entsteht, da die Präparate nach beiden Verfahren völlig identisch sind.

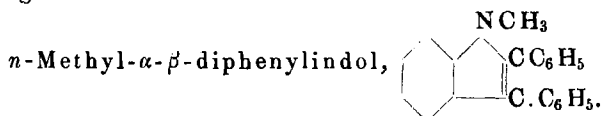
Pikrat, $C_{21}H_{17}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Wird eine Benzollösung des α - β -Diphenyl-*o*-toluindols mit der entsprechenden Menge Pikrinsäure ebenfalls in Benzollösung versetzt, so entsteht sofort eine kaffeebraune Fällung. Das gebildete Pikrat wurde aus Benzol umkrystallisirt. Schmp. 173°.

Analyse: Ber. Proc.: N 10.94.

Gef. » » 11.28.

Das Pikrat, kaffeebraune Nadelchen, ist ausgiebig löslich in kaltem, sehr leicht in heissem Alkohol oder Benzol und schwer löslich in Ligroin.



Zur Darstellung dieser Verbindung wurden 10 g Desylbromid mit 50 g Methylanilin $1\frac{1}{2}$ Stunden lang gekocht, dann das überschüssige Methylanilin mit Salzsäure entfernt und die resultirende hellgelbe, halbfeste Masse im luftverdünnten Raume fractionirt.

Das Destillat war ein kaum gefärbtes Oel, das beim Erkalten fest wurde. Schon nach einmaligem Umkrystallisiren aus Alkohol war der Schmelzpunkt constant 139°.

Analyse: Ber. Procente: C 89.05, H 6.01, N 4.94.

Gef. » » 88.99, » 6.20, » 5.07.

Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult in Naphtalin:

Ber.: M 283.

Gef.: » 284.

Dieses Indol bildet perlmutterweisse, centrisch gruppirte Nadeln. Es ist in Alkohol oder Ligroin beträchtlich schwerer löslich, als alle

hier beschriebenen Indole; auch in Aether und Eisessig löst es sich schwieriger; in Benzol und Schwefelkohlenstoff ist es reichlich löslich.

Pikrinsäuredoppelverbindung, $C_{21}H_{17}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

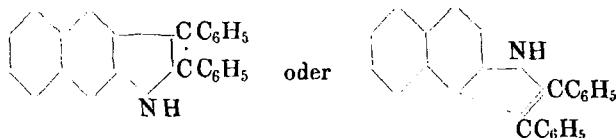
Beim Zusammenbringen einer Benzollösung des α -Methyl- $\alpha\beta$ -diphenylindols mit einer gleichen Lösung der Pikrinsäure fällt sofort ein braunrother Niederschlag aus; der letztere zeigte nach dem Umkrystallisiren aus Benzol den Schmp. 158° .

Ber. Procente: N 10.94.

Gef. » » 10.85.

Braunrothe Nadeln, die durch warmes Wasser oder Alkohol leicht zersetzt werden. Das Pikrat löst sich reichlich in kaltem und leicht in heissem Benzol; spärlich löslich in Ligroin.

$\alpha\beta$ -Diphenyl- β -naphtöindol,



Der Verlauf der Reaction beim Kochen des Desyl- β -naphtalids mit β -Naphtylamin ist derselbe, wie bei der Condensation der Desyl-anilide mit Aminen der Benzolreihe.

Während des Erhitzens von 10 g Desyl- β -naphtalid mit 30 g β -Naphtylamin fand eine lebhafte Wasserentweichung statt; nach zweistündigem Kochen wurde das Condensationsproduct mit Salzsäure behandelt und der resultirende feste Körper unter vermindertem Druck fractionirt.

Die Hauptmenge ging unter 15 mm Druck zwischen 260 und 350° über. Das erstarrte Destillat erwies sich als aus zwei verschiedenen Körpern bestehend: aus einem in Alkohol schwer löslichen und einem in demselben leicht löslichen.

Es liess sich bald durch den Schmelzpunkt 171° und die Krystallisation in perlmutterglänzenden Blättchen constatiren, dass der erstere Körper reines β -Dinaphtylamin darstellte. Das β -Dinaphtylamin muss sich hier aus 2 Mol. β -Naphtylamin unter Ammoniakabspaltung gebildet haben, was ja bekanntlich auch sonst beim Erhitzen des β -Naphtylamins geschieht.

Offenbar lag das gesuchte Indol in der leicht löslichen Substanz vor. Die Trennung der beiden Körper war sehr mühsam. Viele Male wurde der in Alkohol leicht lösliche Theil in überschüssigem Alkohol gelöst, die auskrystallisirten perlmutterglänzenden Blättchen abfiltrirt und das Filtrat bis zur Krystallisation eingedampft, aber immer blieben in der aus der Mutterlauge gewonnenen Substanz Beimischungen von Dinaphtylamin zurück, und immer variierte der

Schmelzpunkt; es wurden dann auch noch verschiedene andere Lösungsmittel zur Reinigung in Anwendung gebracht. Zuletzt mussten wir uns mit einem annähernd reinen Präparat, das zwischen 153 und 158° schmolz, begnügen.

Das Analysenergebniss liess keinen Zweifel übrig, dass wir es mit dem erwarteten α - β -Diphenyl- β -naphtoindol zu thun hatten.

Analyse: Ber. Procente: C 90.28, H 5.33, N 4.39.

Gef. » » 89.85, » 6.13, » 4.56.

Das Indol krystallisirt in warzenförmig angeordneten Nadeln, löst sich schon in kaltem Alkohol oder Ligroin reichlich, leicht in den heissen Solventien; in Aether, Benzol oder Schwefelkohlenstoff ist es sehr leicht löslich.

Pikrinsäuredoppelverbindung, $C_{24}H_{17}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$.

Ebenso leicht, wie die anderen Indole, bildet das α - β -Diphenyl- β -naphtoindol eine Doppelverbindung mit Pikrinsäure.

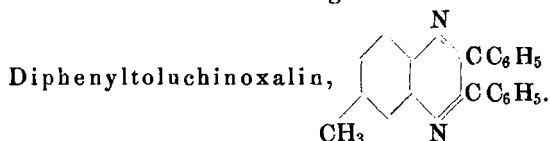
Wenige Augenblicke nach dem Vermischen einer Benzollösung von 1 Mol. des zuletzt dargestellten Indols mit 1 Mol. in Benzol gelöster Pikrinsäure fiel ein fleischrother Niederschlag aus, der aus Benzol umkrystallisirt wurde. Der Körper zersetzt sich oberhalb 155°, ohne zu schmelzen.

Analyse: Ber. Procente: N 10.22.

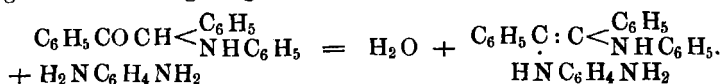
Gef. » » 9.72.

Das Pikrat bildet fleischrothe Nadeln; ist in Aether und warmem Benzol leicht löslich.

A n h a n g.

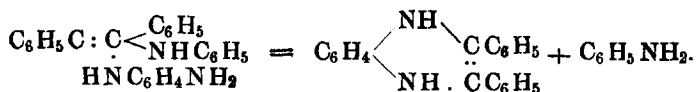


Desylanilid reagirt mit den aromatischen Ortho-Diaminen in anderer Weise, als mit den Monoaminen. Die erste Phase bei dieser Condensation wird derjenigen, die wir beim Kochen des Desylanilids mit Anilin annehmen, entsprechen; es ist wahrscheinlich, dass Phenylendiamin mit Desylanilid unter Wasserabspaltung zunächst nach folgender Gleichung reagirt:



Aus diesem Zwischenproduct aber tritt dann der Anilidorest nicht mit einem Wasserstoffatom des Benzolkerns, sondern mit einem Wasserstoffatom der Amidogruppe unter Ringschliessung aus und

zwar unter Entstehung eines Chinoxalinderivates, wie das durch folgendes Schema veranschaulicht werden kann:



Wir haben zur Ausführung dieser Reaction nicht das *o*-Phenylendiamin, sondern das leichter zugängliche *pm*-Toluylendiamin angewandt. 12 g von diesem Diamin wurden mit 3 g Desylanilid zusammengesmolzen, wobei oberhalb 100° reichlich Wasserdampf entwich. Zum Schluss wurde noch eine halbe Stunde auf 180° erhitzt.

Das gelbrothe flüssige Reactionsproduct erstarrte nach dem Erkalten zu einer gelbgrünen krystallinischen Masse. Sie wurde in concentrirter Salzsäure aufgenommen und durch Zusatz von ziemlich viel Wasser die entstandene Chinoxalinverbindung gefällt; das im Ueberschuss angewandte Toluylendiamin blieb in der Lösung.

Das so gewonnene Rohproduct musste mehrmals aus Alkohol umgelöst werden, bevor es den constanten Schmelzpunkt 110—111° zeigte.

Die unreine Base löste sich sehr leicht in Alkohol; die annähernd reine Verbindung ist dagegen, obwohl auch leicht löslich, so doch bedeutend schwerer als die nicht umkrystallisirte. Möglicherweise verliert das nach der oben entwickelten Gleichung sich bildende Dihydrochinoxalinderivat in der alkoholischen Lösung zwei Wasserstoffatome, denn das bei 100—111° schmelzende Präparat ist ein nicht hydrirter Chinoxalinabkömmling.

Analyse: Ber. für $\text{C}_{21}\text{H}_{16}\text{N}_2$.

Procente: C 85.13, H 5.40.

Gef. » » 85.07, » 5.66.

Das Diphenyltoluchinoxalin ist in Wasser unlöslich, leicht löslich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Der Körper ist allen Eigenschaften nach identisch mit dem Diphenyltoluchinoxalin von Hinsberg ¹⁾.

Desylanilid haben wir ferner noch mit Phenylhydrazin gekocht. Es fand dabei Wasserabspaltung statt, jedenfalls unter Entstehung des Hydrazons; nachdem diese beendet war, entwickelte sich beim höheren Erhitzen reichlich und andauernd Ammoniak.

Das resultirende dunkelrothe Oel wurde mit verdünnter Salzsäure behandelt und der nicht aufgenommene Theil, der zu einer halbfesten Masse eintrocknete, in Alkohol gelöst. Es schied sich aus demselben ein gelbes, mit Oel durchtränktes Pulver aus, das nach

¹⁾ Ann. d. Chem. 387, 327.

mehrmaligem Umlösen bei 220—221° schmolz. Die Verbindung ist ihren Löslichkeitsverhältnissen und anderen Eigenschaften nach identisch mit dem Dihydrason des Benzils (Schmp. 225°).

Wir hatten zu wenig davon bekommen, um eine Analyse damit ausführen zu können.

Universitäts-Laboratorium Zürich.

Abtheilung des Hrn. Prof. V. Merz.

258. Aug. Bischler und Ed. Burkart: Zur Kenntniss der Phenmiazinderivate.

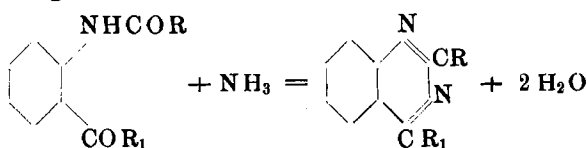
[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 27. Mai).

In der erten Abhandlung über Phenmiazinderivate hat der eine von uns mit Herrn D. Barad¹⁾ über die Phen- β -alkyl- α -phenylmiazine berichtet. Gegenstand vorliegender Mittheilung sind zwei Phenoxy-miazine und das Phendimethylmiazin.

Die Phenoxy-miazine, die wir erhalten haben, sind schon von Weddige beschrieben worden. Wir haben diese Körper nur dargestellt, um die allgemeine Anwendbarkeit der von Aug. Bischler²⁾ angegebenen Phenmiazinsynthese zu prüfen.

Nach derselben werden Acidyllderivate von *o*-Amidocarbonylverbindungen mit Ammoniak in Phenmiazinderivate übergeführt, gemäss der Gleichung:



Es handelte sich darum, ob R_1 ., ausser einem Wasserstoffatom oder Alkyl, gleich sein kann einer Hydroxylgruppe, ob also die Acidyl-*o*-amidobenzoësäuren beim Erhitzen mit Ammoniak zu Phenoxy-miazinen condensirt werden können.

Die Versuchsergebnisse sind, wie das aus folgender Beschreibung zu ersehen ist, positiv ausgefallen.

Versuch I. Das trockene Ammoniumsalz der Formyl-*o*-amidobenzoësäure wurde in einem Fractionskolben im Oelbad erhitzt. Die Substanz schmolz zusammen, wobei Wasser abgegeben wurde, zuerst bei 140° und später bei 220°; ausser Wasser entwich auch noch

¹⁾ Diese Berichte 25, 3080. ²⁾ Diese Berichte 24, 506.