

$C_{12}H_{13}ON$. Ber. C 77.0, H 6.9, N 7.5.
Gef. » 76.9, » 7.1, » 7.7.

Semicarbazon, $C_{12}NH_{13}:N.NH.CO.NH_2$. 0.3 g des Pyridyl-äthyl-cyclopentenons wurden in 10 g Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 1 g Semicarbazid-hydrochlorid und 1 g Kaliumacetat versetzt. Am nächsten Tage wurde vom ausgeschiedenen Kaliumchlorid abfiltriert und das Semicarbazon aus dem Filtrat durch Wasserzusatz gefällt. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bildet es gelbe Nadeln vom Schmp. 201°.

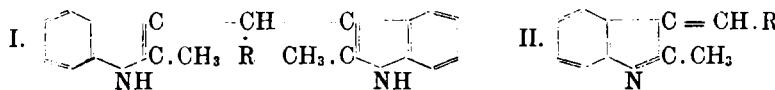
0.0602 g Sbst.: 12.2 ccm N (23°, 764 mm).

$C_{13}H_{16}ON_4$. Ber. N 22.9. Gef. N 22.8.

180. M. Scholtz: Über die Einwirkung aliphatischer Ketone auf Indol und seine Homologen und über polymere Indole.
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Greifswald; pharm. Abteilung.]

(Eingegangen am 22. März 1913.)

Die Leichtigkeit, mit der Pyridol mit Aceton und Acetessigester reagiert¹⁾, gab Veranlassung, das Verhalten der Indolverbindungen unter gleichen Bedingungen zu prüfen. Die Fähigkeit der Indole, sich mit Aldehyden zu kondensieren, ist schon seit vielen Jahren durch die Untersuchungen Emil Fischers²⁾ bekannt. Den aus α -Methyl-indol und Aldehyden entstehenden Verbindungen kommt nach E. Fischer die Formel I zu. Später zeigten Martin Freund und Gustav Lebach³⁾, daß die Kondensation auch im molekularen



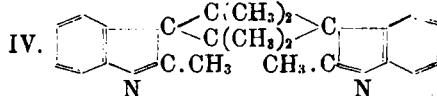
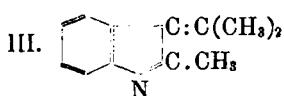
Verhältnis 1:1 stattfinden kann unter Bildung sogenannter »Monoketoles« der Formel II, wobei das Methyl-indol in der Indolenin-Form reagiert. Daß sich auch aromatische Ketone mit substituierten Indolen kondensieren, ist in einer Reihe von Patenten der Farbenfabriken vorm. Bayer & Co. beschrieben worden⁴⁾, und Freund und Lebach brachten in dem aus Benzophenon und α -Methyl-indol entstehenden Diphenyl- α -methylindoliden-methan, ($C_6H_5)_2C:C_8H_4(CH_3)N$, ein Beispiel dafür, daß auch gegenüber aromatischen Ketonen das Indol als Indolenin reagieren kann. Über das Verhalten

¹⁾ M. Scholtz, B. 45, 1723 [1912]. Vergl. die voranstehende Abhandlung.

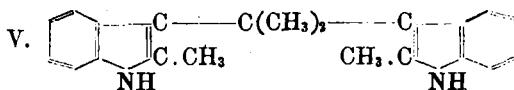
²⁾ B. 19, 2988 [1886] und A. 242, 372. ³⁾ B. 38, 2640 [1905].

⁴⁾ Friedländer, Fortschritte der Teerfarbenindustrie 6, 235.

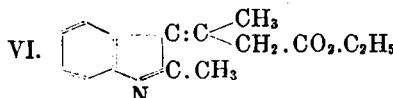
aliphatischer Ketone gegen Indolderivate liegen hingegen keine Untersuchungen vor. Es zeigte sich nun, daß Aceton mit α -Methyl-indol bei Gegenwart von Salzsäure außerordentlich leicht reagiert. Versetzt man die Lösung des α -Methyl-indols in Aceton oder besser eine nur wenig Aceton enthaltende alkoholische Lösung des α -Methylindols mit etwas starker Salzsäure, so erfolgt bei genügender Konzentration sofort, bei größerer Verdünnung allmählich eine Abscheidung farbloser Krystalle, die ein Hydrochlorid der Zusammensetzung $C_{24}H_{26}N_2 \cdot HCl$ darstellen. Natronlauge fällt aus der Lösung dieses Salzes die in farblosen Nadeln krystallisierende Base $C_{24}H_{26}N_2$. In Analogie mit dem Verhalten der Aldehyde und des Benzophenons, die unter dem Einfluß von Salzsäure mit α -Methyl-indol Indolenine liefern, wäre vom Aceton die Bildung einer Verbindung der Formel III zu erwarten; die



Existenz des Hydrochlorids, $C_{24}H_{26}N_2 \cdot HCl$, zeigt aber, daß der Base die doppelte Formel zukommt, was die Bestimmung des Molekulargewichtes bestätigt. Hiernach wird man ihr die Formel IV zuschreiben dürfen. Andere Säuren führen dieselbe Kondensation herbei. So liefert Bromwasserstoffsäure das schön krystallisierende Hydrobromid, $C_{24}H_{26}N_2 \cdot HBr$. In ganz gleicher Weise reagiert auch Methyl-äthylketon, während Diäthylketon scheinbar nicht in Reaktion tritt. Aber auch das den Fischerschen Indol-Aldehyd-Kondensationsprodukten (den Leukobasen der Rosindole) entsprechende Dimethyl-di- α -methylindyl-methan (V) läßt sich erhalten, und zwar durch Kochen von α -Methyl-indol mit Aceton in Eisessig-Lösung.

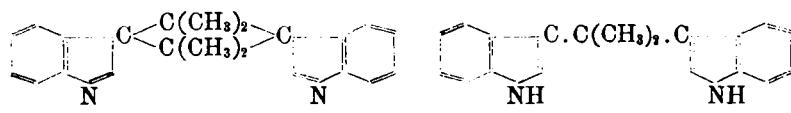


Ebenso leicht wie Aceton reagiert Acetessigester. Aus der alkoholischen, mit Acetessigester versetzten Lösung des α -Methyl-indols scheidet sich auf Zusatz von Salzsäure allmählich ein aus langen, zarten Nadeln bestehender Niederschlag aus, der aber kein salzaures Salz darstellt, sondern das Kondensationsprodukt von je einer Molekel α -Methyl-indol und Acetessigester. Wie die Molekulargewichtsbestimmung zeigt, kommt der Verbindung die einfache Formel



$C_{15}H_{17}O_2N$ zu, sie ist also nach Art der Monoketole zusammengesetzt (Formel VI).

Während das α -Methyl-indol bei diesen Versuchen quantitative Ausbeuten liefert, verläuft die Reaktion beim Indol viel weniger glatt. Doch sind auch hier die entsprechenden Produkte zu erhalten, nämlich unter der kondensierenden Wirkung von Salzsäure das Hydrochlorid des Di-[dimethyl-indoliden-methans], $C_{22}H_{22}N_2$, HCl (VII) und beim Kochen mit Aceton und Eisessig Dimethyl-diindylmethan, $C_{19}H_{18}N_2$. (VIII):



VII.

VIII.

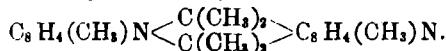
Analoge Kondensationen aliphatischer Ketone mit Skatol waren nicht zu erzielen.

Im Verlaufe dieser Untersuchungen wurde die Beobachtung gemacht, daß sich aus einer alkoholischen Lösung des Indols auch bei Abwesenheit von Aceton auf Zusatz starker Salzsäure ein geringer krystallinischer Niederschlag ausscheidet, der durch Zusatz von Wasser erheblich vermehrt werden kann. Die Analyse dieser Verbindung führte zu der Formel $(C_8H_7N)_2$, HCl, sie stellt also das Hydrochlorid des Triindols dar. Die Untersuchungen hierüber waren schon beendet, als die Arbeit von K. Keller »Über polymere Indole« erschien¹⁾. Keller hat das bisher unbekannte Triindol aus den Schwerölen des Steinkohlenteers isoliert und es durch Polymerisation des Indols durch Phosphorsäure gewonnen, konnte es aber aus dem durch Einwirkung verdünnter Salzsäure auf Indol entstehenden Harz nicht erhalten. Die Entstehung dieses Harzes wird vermieden, wenn man die Salzsäure auf die alkoholische Lösung des Indols in der Kälte einwirken läßt, wobei man das Hydrochlorid $(C_8H_7N)_2$, HCl in völliger Reinheit gewinnt. Bei der Einwirkung von Chlorwasserstoff auf Indol in Benzollösung erhielt Keller das Hydrochlorid des Diindols, $(C_8H_7N)_2$, HCl. Das entsprechende Hydrobromid, $(C_8H_7N)_2$, HBr, entsteht merkwürdigerweise bei der Einwirkung von Bromwasserstoffsäure unter denselben Bedingungen, unter denen Salzsäure das Triindolsalz liefert. Die Konzentration der Säuren scheint für den Grad der Polymerisation entscheidend zu sein.

¹⁾ B. 46, 726 [1913].

Experimenteller Teil.

Di-[dimethyl- α -methyl-indoliden-methan],



Gibt man zu einer Lösung von 5 g α -Methyl-indol in 20 g Alkohol 10 g Aceton und 5 g konzentrierte Salzsäure, so färbt sich die Lösung rot und beim Erwärmen erstarrt die Mischung zu einem Kry stallbrei. Besser ist es, das Erwärmen zu vermeiden, dann scheidet sich das Hydrochlorid allmählich als ein aus weißen Nadeln bestehender Niederschlag ab. Das Salz ist in Wasser nicht löslich, wohl aber in heißem Alkohol, aus dem es aber beim Erkalten nur in sehr geringer Menge wieder ausfällt. Durch Wasser- oder Ätherzusatz kann es vollständig abgeschieden werden. Gibt man zur alkoholischen Lösung Natronlauge und verdünnt stark mit Wasser, so fällt die Base als weißer, flockiger Niederschlag und wird durch Umkristallisieren aus Alkohol, in dem sie sehr leicht löslich ist, in farblosen Nadeln vom Schmp. 183° erhalten. Auch in den andern organischen Lösungsmitteln löst sie sich sehr leicht.

0.1939 g Sbst.: 0.5994 g CO₂, 0.1381 g H₂O. — 0.1531 g Sbst.: 0.4738 g CO₂, 0.1052 g H₂O. — 0.1754 g Sbst.: 12.2 ccm N (20°, 765 mm).

C₂₄H₂₆N₂. Ber. C 84.2, H 7.6, N 8.2.
Gef. » 84.3, 84.4, » 7.9, 7.7, • 8.0.

Die Bestimmung des Molekulargewichtes erfolgte in Benzollösung nach Landsberger. I. 0.5965 g Sbst.: 43.4 g Benzol, $\Delta = 0.11^\circ$. Molekulare Siedepunktserhöhung des Benzols = 26.7. — II. 0.4864 g Sbst.: 27.5 g Benzol, $\Delta = 0.15^\circ$.

C₂₄H₂₆N₂. Mol.-Gew. Ber. 342. Gef. I. 333, II. 315.

Das Hydrochlorid lässt sich aus der Base leicht wiedergewinnen: Versetzt man die alkoholische Lösung der Base mit Salzsäure, so fällt das Salz beim Verdünnen mit Wasser aus. Zur Reinigung wird es am besten in Alkohol gelöst und durch Äther ausgefällt. Man erhält dann farblose Nadeln, die bei 172° schmelzen.

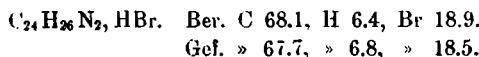
0.1781 g Sbst.: 0.4987 g CO₂, 0.1205 g H₂O. — 0.1686 g Sbst.: 10.9 ccm N (17°, 767 mm). — 0.1982 g Sbst.: 0.0774 g AgCl.

C₂₄H₂₆N₂.HCl. Ber. C 76.1, H 7.1, N 7.4, Cl 9.4.
Gef. » 76.4, » 7.5, » 7.5, » 9.6.

Zur Herstellung des Hydrobromids, C₂₄H₂₆N₂.HBr, wurden 2 g α -Methyl-indol in 20 g Alkohol und 10 g Aceton gelöst und 5 g 25-proz. Bromwasserstoffsäure hinzugefügt. Eine freiwillige Ausscheidung findet hier nicht statt, aber nach einigen Stunden lässt sich das Hydrobromid durch Wasserzusatz aussäubern. Es ist zunächst amorph, sehr leicht löslich in Alkohol und Benzol, aus dem es durch Ligroin wieder amorph gefällt wird. Wird es

mit Essigester gekocht, so verwandelt es sich in ein krystallinisches Pulver. Zur Reinigung wurde dieses in wenig Alkohol gelöst und die Lösung mit Essigester versetzt, worauf sich das Hydrobromid in farblosen Nadelchen vom Schmp. 172° ausschied.

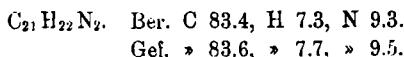
0.1934 g Sbst.: 0.4803 g CO₂, 0.1181 g H₂O. — 0.3092 g Sbst.: 0.1341 g AgBr.



Dimethyl-di- α -methyl-indyl-methan, (CH₃)₂C[C₆H₅(CH₃)N]₂.

Eine Lösung von 2 g α -Methyl-indol in 10 g Aceton und 20 g Eisessig wird eine Stunde im Sieden erhalten. Verdünnt man die Lösung nach dem Erkalten mit viel Wasser, so entsteht zunächst eine milchige Trübung, die sich im Laufe einiger Stunden zu einem krystallinischen Niederschlage zusammenballt. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet die Verbindung farblose Blättchen und schmilzt bei 197°.

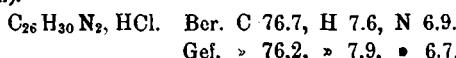
0.1818 g Sbst.: 0.5571 g CO₂, 0.1257 g H₂O. — 0.1568 g Sbst.: 12.7 ccm N (10°, 750 mm).



Di-[methyl-äthyl- α -methylindoliden-methan],
 $\text{C}_8\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{N} < \text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5) > \text{C}_8\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{N}$.

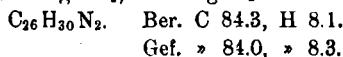
Werden 2 g α -Methyl-indol in 10 g Alkohol und 5 g Methyl-äthyl-keton gelöst und 3 g konzentrierte Salzsäure hinzugefügt, so findet im Laufe von 24 Stunden keine Ausscheidung statt. Verdünnt man jetzt mit Wasser, so fällt ein Öl aus, das im Laufe einiger Tage zu krystallinischen Krusten erstarrt. Die Verbindung ist in Alkohol sehr leicht löslich, ebenso in Essigester, aus dem sie durch Äther in farblosen Nadeln gefällt wird, die bei 166° schmelzen. Sie stellt das Hydrochlorid des Kondensationsprodukts dar.

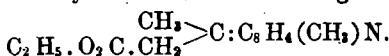
0.1934 g Sbst.: 0.5401 g CO₂, 0.1396 g H₂O. — 0.2642 g Sbst.: 15.3 ccm N (18°, 763 mm).



Aus der alkoholischen Lösung des Hydrochlorids wird durch verdünnte Natronlauge das Di-[methyl-äthyl- α -methylindoliden-methan] gefällt. Es ist in Alkohol sehr leicht löslich und krystallisiert daraus in farblosen Blättchen. Schmp. 97°.

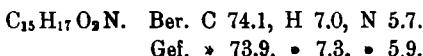
0.1460 g Sbst.: 0.4494 g CO₂, 0.1084 g H₂O.



α -Methylindoliden-acetessigester,

2 g α -Methyl-indol wurden in 20 g Alkohol gelöst und 5 g konzentrierte Salzsäure und 5 g Acetessigester hinzugefügt. Am nächsten Tage hatte sich ein Krystallbrei abgeschieden. Die Verbindung ist in heißem Alkohol leicht löslich und bildet aus diesem umkrystallisiert lange, farblose Nadeln vom Schmp. 124°.

0.1796 g Sbst.: 0.4867 g CO₂, 0.1179 g H₂O. — 0.3530 g Sbst.: 18.4 ccm N (20°, 761 mm).



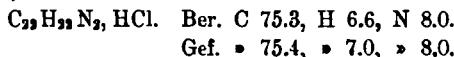
Die Bestimmung des Molekulargewichts zeigt, daß der Verbindung die einfache Molekulargröße zukommt. Sie wurde nach Landsberger in Benzollösung ausgeführt.

I. 0.4508 g Sbst.: 20.95 g Benzol, $\Delta = 0.26^\circ$, molekulare Siedepunkts erhöhung des Benzols = 26.7°. — II. 0.4031 g Sbst.: 21.85 g Benzol, $\Delta = 0.21^\circ$.



5 g Indol wurden in 20 g Alkohol und 10 g Aceton gelöst und 5 g starke Salzsäure zugegeben. Eine freiwillige Ausscheidung findet hierbei nicht statt. Versetzt man nach mehreren Stunden mit Wasser, so fällt ein flockiger, gelber Niederschlag, der in Alkohol sehr leicht löslich ist und durch Äther wieder amorph gefällt wird. In Benzol und Ligroin ist er unlöslich. In Chloroform löst sich die Verbindung leicht, aber nach kurzem Kochen der Lösung fallen orangegelbe Tafeln aus, die nun in Chloroform schwer löslich sind. Zur Reinigung wurden die Krystalle in heißem Alkohol, worin sie ebenfalls erheblich schwerer löslich sind, als die amorphe Substanz, gelöst, worauf auf Zusatz von viel Äther orangegelbe Nadeln vom Schmp. 169° ausfielen. Die zuerst durch Kochen mit Chloroform erhaltenen Krystalle schmelzen niedriger und sind viel reicher an Chlorwasserstoff, als der Formel C₂₂H₂₂N₂, HCl entspricht. Es wird offenbar auch Chlorwasserstoff durch das zweite Stickstoffatom gebunden, der aber im Vakuumexsiccator allmählich abgegeben wird. Nach dem Ausfällen durch Äther aus der alkoholischen Lösung hat die Verbindung die Zusammensetzung C₂₂H₂₂N₂, HCl.

0.1775 g Sbst.: 0.4905 g CO₂, 0.1131 g H₂O. — 0.2066 g Sbst.: 14.7 ccm N (22°, 757 mm).



Aus der alkoholischen Lösung des Hydrochlorids wird durch Natronlauge und Wasser das Di-[dimethyl-indoliden-methan] gefällt, das nach dem Umkristallisieren aus Alkohol, in dem es sehr leicht löslich ist, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 170° bildet.

0.1608 g Sbst.: 0.4936 g CO₂, 0.0997 g H₂O. — 0.1414 g Sbst.: 11.2 ccm N (20°, 760 mm).

C₂₂H₂₂N₂. Ber. C 84.1, H 7.0, N 8.9.

Gef. » 83.7, » 7.0, » 9.0.

Dimethyl-diindyl-methan, (CH₃)₂C(C₈H₅N)₂.

2 g Indol wurden mit 10 g Aceton und 20 g Eisessig eine Stunde gekocht. Nach dem Erkalten wurde stark mit Wasser verdünnt, wobei eine milchige Trübung entstand, die sich allmählich zu einem krystallinischen Niederschlag verdichtete. Die Verbindung ist in heißem Alkohol sehr leicht löslich und bildet, aus diesem umkristallisiert, farblose Prismen vom Schmp. 165°.

0.1863 g Sbst.: 0.5678 g CO₂, 0.1147 g H₂O. — 0.1104 g Sbst.: 10.0 ccm N (17°, 771 mm).

C₁₉H₁₈N₂. Ber. C 83.2, H 6.6, N 10.2.

Gef. » 83.1, » 6.9, » 10.6.

Triindol-hydrochlorid, (C₈H₇N)₃HCl.

Löst man 2 g Indol in 20 g Alkohol und gibt 5 g starke Salzsäure hinzu, so findet innerhalb 24 Stunden eine geringe Krystallausscheidung statt. Die Krystalle, mit Alkohol gewaschen, schmelzen bei 183°. Die Mutterlauge gibt auf Wasserzusatz eine reichliche flockige Fällung, die, abgesaugt und mit Alkohol gekocht, in darin schwer lösliche Prismen übergeht, die mit den direkt ausgefallenen Krystallen vom Schmp. 183° identisch sind. Die Verbindung lässt sich nicht gut umkristallisieren. Sie ist in Wasser kaum löslich, in heißem Alkohol löst sie sich nur wenig und fällt beim Erkalten nicht wieder aus. Zur Analyse dienten daher die durch Auswaschen mit Alkohol gereinigten Krystalle.

0.1417 g Sbst.: 0.3879 g CO₂, 0.0782 g H₂O. — 0.1820 g Sbst.: 17.2 ccm N (17°, 767 mm). — 0.3136 g Sbst.: 0.1123 g AgCl.

(C₈H₇N)₃HCl. Ber. C 74.3, H 5.7, N 10.8, Cl 9.1.

Gef. » 74.6, » 6.1, » 11.0, » 8.8.

Diindol-hydrobromid, (C₈H₇N)₂HBr.

Werden 3 g Indol in 10 g Alkohol gelöst und 5 g 25-prozentige Bromwasserstoffsäure hinzugefügt, so beginnt nach kurzer Zeit eine reichliche Ausscheidung feiner Nadeln. Im Gegensatz zum Triindol-

hydrochlorid ist die Verbindung in heißem Alkohol leicht löslich, fällt aber beim Erkalten nicht wieder aus, Äther fällt sie aus der alkoholischen Lösung in feinen, farblosen Nadeln.

0.1904 g Sbst.: 0.4261 g CO₂, 0.0858 g H₂O. — 0.1834 g Sbst.: 0.1100 g AgBr.

(C₆H₇N)₂, HBr. Ber. C 60.9, H 4.8, Br 25.4.
Gef. » 61.0, » 5.0, » 25.5.

181. W. Manchot: Über die Einwirkung von Ozon auf flüssiges Ammoniak.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 18. März 1913.)

Die kürzlich von W. Traube¹⁾ publizierten Versuche über die Einwirkung des Ozons auf die Alkalihydroxyde, in welchen dieser Forscher für das Kaliumhydroxyd auf anderem Wege meine Schlußfolgerung bestätigt, daß die Ozon-Verbindungen der Alkalihydroxyde verschieden sind von den Alkalitetroxyden, geben mir Veranlassung, auf die von mir entdeckte eigentümliche Reaktion des flüssigen Ammoniaks mit dem Ozon²⁾ zurückzukommen und über die Fortsetzung dieser Versuche zu berichten.

Leitet man Ozon bei tiefer Temperatur in flüssiges Ammoniak ein, so färbt sich dieses intensiv orangerot. Die Färbung erinnert in auffallender Weise an die Färbung des Kaliumhydroxydes durch Ozon.

Von besonderem Interesse erscheint es deshalb, festzustellen, welche Bedeutung die Gegenwart von Wasser für das Zustandekommen dieser charakteristischen Färbung hat. Zu diesem Zwecke wurde das teils einer Bombe entnommene, teils durch Zerlegung von reinem Ammoniumchlorid gewonnene Ammoniak über gebrannten Kalk geleitet und mittels Aceton-Kohlensäure-Mischung in einem U-Rohr kondensiert, welches wiederum durch gebrannten Kalk gegen Feuchtigkeit geschützt war. Dieses Ammoniak wird in einem lebhaften Strom von starkem Ozon (10—11%) gegen — 70° orangerot. Beim Erwärmen außerhalb des Ozonstromes verblaßt die Farbe von — 65° bis gegen — 60° hin stark. Oberhalb — 60° wird die Flüssigkeit nahezu farblos bis auf einen länger verbleibenden Rest eines gelblichen Scheins. Auch im Ozonstrom ist der Abfall der Färbung

¹⁾ B. 45, 2201, 3319 [1912]. ²⁾ B. 40, 4984 [1907].