

Iminbase erfolgt nur unter Abspaltung einer Alkylgruppe, so daß die Iminbase des um ein Alkyl ärmeren Farbstoffs entsteht.

Es gelingt bei diesen also nicht, durch die erwähnte Operation des Ausschüttelns der Farbbase aus der alkalischen Lösung den Farbstoff unverändert zurückzuerhalten. Diese Tatsache kann auch für den analytischen Chemiker beim Nachweis dieser Farbstoffe von erheblicher Bedeutung sein.

Weiter ergibt sich die wichtige Tatsache, daß die Kluft, die man zwischen den *ortho*-chinoiden und *para*-chinoiden Formen annahm, tatsächlich nicht besteht; die beiden Formeln stellen gewissermaßen nur die Grenzzustände dar, zwischen denen die Verbindung sich hin und her bewegen kann. Die Verbindung wird unter bestimmten Verhältnissen eben der Form entsprechen, die sich als am günstigsten erweisen wird. Es ist also genau dasselbe Verhalten wie dasjenige anderer tautomerer Verbindungen, deren Form durch die äußeren Bedingungen in weitgehendem Maße beeinflusst wird.

Weitere Konsequenzen, die sich aus der Salzbildung ergeben, insbesondere die Farbvertiefung, die hierbei auftritt, sollen an anderer Stelle erläutert werden. Aber auch diese Phänomene sprechen vollkommen für die von uns vertretene Ansicht über die Konstitution der Farbbasen.

Was nun die dritte Gruppe der Chinonimid-Farbstoffe, die Oxazine, anbelangt, so sind die Versuche über deren Farbbasen im Gang, und wir hoffen in der Lage zu sein, darüber später zu berichten, sowie die vorliegenden Ausführungen durch weiteres experimentelles Material belegen zu können.

Lausanne, Org. Laboratorium der Universität.

Mülhausen i. Els., Org. Laboratorium der Höher. Chemieschule.

## 272. M. Scholtz: Das Verhalten des $\alpha$ -Methyl-indols gegen Aldehyde und Ameisensäure.

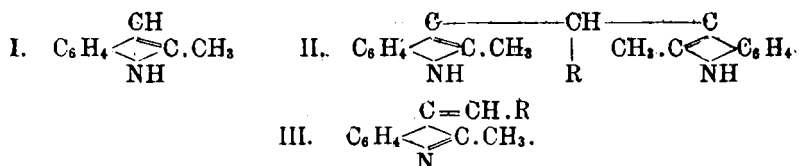
[Aus dem Chem. Institut der Universität Greifswald, pharmazeut. Abteilung.]

(Eingegangen am 17. Juni 1913.)

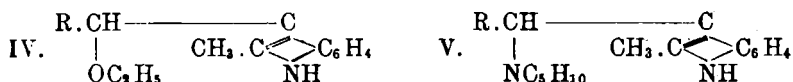
Das durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf  $\alpha$ -Picolin entstehende Picolid<sup>1)</sup> kondensiert sich in alkalischer Lösung mit zwei Molekeln aromatischer Aldehyde, besitzt aber nur einmal den Atomkomplex  $\text{CO}\cdot\text{CH}_3$ . Die zweite Aldehydmolekel reagiert nach der dem Picolid zugeschriebenen Formel mit einem Methyl, das nicht an ein Carbonyl gebunden ist, sondern an ein Kohlenstoffatom, das an einer Äthylenbindung beteiligt ist. Zu dem Versuche, für die Wahrscheinlichkeit einer solchen Reaktion weitere Beispiele zu finden,

<sup>1)</sup> M. Scholtz, B. 45, 734, 1718 [1912]; M. Scholtz und W. Fraude, B. 46, 1069 [1913].

schien das durch seine Reaktionsfähigkeit bekannte  $\alpha$ -Methyl-indol (I) geeignet, bei dem das Methyl ebenfalls an einem Kohlenstoffatom, das an einer Doppelbindung beteiligt ist, steht. Das Verhalten dieser Verbindung gegen Aldehyde ist schon wiederholt untersucht worden, aber stets in neutralem oder saurem Reaktionsgemisch, wobei sich das Methyl indifferent verhält, während das Methin-kohlenstoffatom in Reaktion tritt. Nach E. Fischer<sup>1)</sup> entstehen hierbei Diindyl-methan-Verbindungen (II), nach Freund und Lebach<sup>2)</sup> in stark saurer, absolut alkoholischer Lösung Indoliden-Verbindungen (III)



Für Verbindungen mit der Atomgruppe  $\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{CH}_3$  ist von Goldschmiedt und Krczmar<sup>3)</sup>, sowie von Harries und Müller<sup>4)</sup> nachgewiesen worden, daß bei der Kondensation mit aromatischen Aldehyden unter dem Einfluß alkalischer Kondensationsmittel das Methyl, in saurer Lösung hingegen das Methylen reagiert. Vermag daher die Doppelbindung zwischen zwei Kohlenstoffatomen denselben Einfluß auszuüben, wie die zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff, so wäre auch beim  $\alpha$ -Methyl-indol zu erwarten, daß in alkalischer Lösung das Methyl mit Aldehyden in Reaktion tritt. Der Versuch zeigte nun zwar, daß auch in natronhaltiger Lösung der Methinwasserstoff mit dem Aldehydsauerstoff austritt, doch nimmt die Reaktion einen unerwarteten Verlauf, indem sich der als Lösungsmittel dienende Alkohol an ihr beteiligt unter Bildung von Verbindungen der Formel IV. Dient Methylalkohol als Lösungsmittel, so entstehen die entsprechenden Methylverbindungen. Wiederum anders ist der



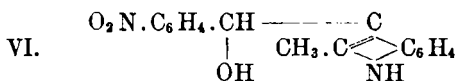
Reaktionsverlauf, wenn, ebenfalls in alkoholischer Lösung, an Stelle von Natronlauge Piperidin als Kondensationsmittel dient. Dann tritt dieses in die entstehende Verbindung ein und es bilden sich Verbindungen der Formel V. Andre sekundäre Basen wirken ver-

<sup>1)</sup> B. 19, 2988 [1886]. Vergl. ferner Renz und Loew, B. 36, 4326 [1903], v. Walter und Clemen, J. pr. [2] 61, 249 [1900].

<sup>2)</sup> B. 38, 2640 [1905]. <sup>3)</sup> M. 22, 659 [1901]. <sup>4)</sup> B. 35, 966 [1902]

mutlich ebenso, doch wurden mit ihnen nur ölige Produkte erhalten. Die im experimentellen Teil beschriebenen Verbindungen sind sämtlich in reinem Zustande sehr krystallisationsfähig, scheiden sich aber aus dem Reaktionsgemisch zuerst ölig ab und erstarren dann häufig erst im Laufe mehrerer Tage. In feuchtem Zustande besitzen sie fast alle die Neigung, sich an der Oberfläche rot zu färben, trocken sind sie luftbeständig.

Anders als die andern aromatischen Aldehyde verhält sich *o*-Nitrobenzaldehyd, der sich sowohl in natronalkalischer wie in piperidin-haltiger Lösung mit  $\alpha$ -Methyl-indol unter einem der Aldolkondensation entsprechenden Vorgang zu der Verbindung VI vereinigt. Durch die



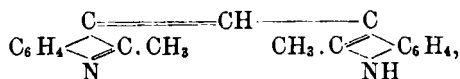
*ortho*-Stellung des Substituenten dürfte dieses abweichende Verhalten nicht zu erklären sein, denn sowohl Salicylaldehyd wie *o*-Chlorbenzaldehyd reagieren wie die nichtortho-substituierten Aldehyde, indem sie Verbindungen der Formeln IV und V liefern.

Daß allen diesen Verbindungen die durch die obigen Formeln ausgedrückte Konstitution zukommt, daß also nicht das Methyl in Reaktion getreten ist, ergibt sich daraus, daß sie in neutraler oder saurer Lösung nicht mehr fähig sind, nochmals mit Aldehyden zu reagieren, woraus zu schließen ist, daß das Methin-kohlenstoffatom schon an der ersten Reaktion beteiligt ist.

Es läßt sich aber auch direkt nachweisen, daß das zum Stickstoff  $\beta$ -ständige Kohlenstoffatom des Pyrrolringes seine Reaktionsfähigkeit auch in alkalischer Lösung keineswegs verloren hat, denn zuweilen werden die in neutraler Lösung entstehenden Diindyl-Verbindungen (Formel II) in geringer Menge als Nebenprodukte erhalten, und in zwei Fällen, beim Zimtaldehyd und beim *p*-Oxy-benzaldehyd, entstanden sie sogar ausschließlich.

Auch die Ameisensäure verleugnet gegenüber dem  $\alpha$ -Methyl-indol ihre Aldehydnatur nicht. Eine Lösung des  $\alpha$ -Methyl-indols in chemisch reiner Ameisensäure färbt sich allmählich rot, und am nächsten Tage läßt sich aus ihr sowohl durch Wasser wie durch Äther ein roter Krystallbrei fällen, der ein ameisen-saures Salz darstellt. Durch Ammoniak wird aus ihm eine orangefarbene Base der Zusammensetzung  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2$  abgeschieden. Da sich die Kondensation in saurer Lösung vollzieht, so reagiert das  $\alpha$ -Methyl-indol in der Indolenin-Form,  $\text{C}_6\text{H}_4 \text{---} \text{CH}_2 \text{---} \text{N} \text{---} \text{C} \cdot \text{CH}_3$ , aber gleichzeitig tritt das Hydroxyl der

Ameisensäure mit einer zweiten Molekel Methyl-indol in Reaktion, so daß  $[\alpha\text{-Methyl-indyl}]\text{-}[\alpha\text{-methyl-indoliden}]\text{-methan}$  entsteht:



Von dieser Verbindung leitet sich durch Ersatz des am mittleren Kohlenstoffatom stehenden Wasserstoffs durch Phenyl das von E. Fischer und Wagner<sup>1)</sup> aus Benzoylchlorid und  $\alpha$ -Methyl-indol gewonnene Dimethyl-rosindol ab, dem sie auch in ihren Eigenschaften sehr nahe steht.

Gibt man zu der Lösung des  $\alpha$ -Methyl-indols in Ameisensäure eine Mineralsäure, so krystallisiert das entsprechende Salz des Methyl-indyl-methylindoliden-methans aus. Da das Indol nur in der Indoliden-Form zur Bildung beständiger Salze befähigt ist, so ist zu erwarten, daß sich das Methylindyl-methylindoliden-methan nur mit einem Äquivalent Säure vereinigt. Während dies bei den Salzen mit Mineralsäuren zutrifft, enthält das bei Abwesenheit von Mineralsäuren entstehende ameisen-saure Salz merkwürdigerweise zwei Äquivalente Ameisensäure. Die Salze sind feurig rot und färben Wolle und Seide orangefarben, die freie Base ist orangegelb. Durch Reduktionsmittel wird sie leicht entfärbt unter Bildung des von v. Walther und Clemen<sup>2)</sup> aus Formaldehyd und  $\alpha$ -Methyl-indol dargestellten Di- $[\alpha\text{-methyl-indyl}]\text{-methans}$ ,  $\text{CH}_2(\text{C}_6\text{H}_7\text{N})_2$ .

#### Experimenteller Teil.

Die Darstellung der Verbindungen aus Aldehyden, Alkoholen und  $\alpha$ -Methyl-indol erfolgte stets in derselben Weise, sie soll daher nur für die Verbindung aus Benzaldehyd beschrieben werden.

Phenyl-äthoxy- $\alpha$ -methylindyl-methan,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ .

2.6 g  $\alpha$ -Methyl-indol (1 Mol.) und 2.1 g Benzaldehyd (1 Mol.) wurden in 10 g Alkohol gelöst und 2 g zehnprozentige Natronlauge hinzugegeben. Nach 24 Stunden wurde die Lösung bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt, worauf sich im Laufe eines Tages eine reichliche Menge Krystalle abschied. Diese sind in heißem Alkohol sehr leicht löslich und krystallisieren aus ihm in farblosen Blättchen vom Schmp. 123°.

0.1659 g Sbst.: 0.4974 g  $\text{CO}_2$ , 0.1025 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1554 g Sbst.: 7.5 ccm N (20°, 754 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{ON}$ . Ber. C 81.5, H 7.2, N 5.3.  
Gef. » 81.7, » 6.9, » 5.6.

<sup>1)</sup> B. 20, 815 [1887].

<sup>2)</sup> J. p. [2] 61, 240 [1900].

*p*-Tolyl-äthoxy- $\alpha$ -methylindyl-methan,  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ .

Aus *p*-Tolylaldehyd, Äthylalkohol und  $\alpha$ -Methylindol. Auf Wasserzusatz scheidet sich aus der Lösung ein Öl ab, das erst im Laufe mehrerer Tage bei häufigem Schütteln erstarrt. In Alkohol ist es sehr leicht löslich und krystallisiert aus ihm in farblosen Prismen vom Schmp. 101°.

0.1786 g Sbst.: 0.5361 g  $\text{CO}_2$ , 0.1249 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{ON}$ . Ber. C 81.7, H 7.5.

Gef. » 81.9, » 7.8.

*p*-Tolyl-methoxy- $\alpha$ -methylindyl-methan,  
 $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3) \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ .

Aus *p*-Tolylaldehyd, Methylalkohol und  $\alpha$ -Methylindol. Aus Alkohol in farblosen, sternförmig zusammenstehenden Prismen. Schmp. 153°.

1780 g Sbst.: 0.5298 g  $\text{CO}_2$ , 0.1135 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{ON}$ . Ber. C 81.5, H 7.2.

Gef. » 81.2, » 7.1.

Furfuryl-äthoxy- $\alpha$ -methylindyl-methan,  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ .

Aus Furfurol, Äthylalkohol und  $\alpha$ -Methylindol. Diese Verbindung ist das einzige der hier besprochenen Aldehyd-Derivate, das sich aus dem Reaktionsgemisch freiwillig ausscheidet. Nach einigen Stunden beginnt die Krystallisation, die nach einem Tage beendet ist. Aus Alkohol farblose Nadeln vom Schmp. 158°. Die Verbindung löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit orangegelber Farbe.

0.1762 g Sbst.: 0.4869 g  $\text{CO}_2$ , 0.1114 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1651 g Sbst.: 8.15 ccm N (17°, 759 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{O}_2\text{N}$ . Ber. C 75.3, H 6.6, N 5.5.

Gef. » 75.4, » 7.0, » 5.8.

Furfuryl-methoxy- $\alpha$ -methylindyl-methan,  $\text{C}_4\text{H}_3\text{O} \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3) \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ .

Aus Furfurol, Methylalkohol und  $\alpha$ -Methylindol. Die Verbindung ist in Methylalkohol außerordentlich leicht löslich und wird aus ihm durch Wasser in anfangs schwach gelben, sich aber bald grau färbenden Prismen gefällt. Schmp. 108°.

0.1762 g Sbst.: 0.4850 g  $\text{CO}_2$ , 0.1026 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}$ . Ber. C 74.7, H 6.2.

Gef. » 75.0, » 6.4.

*p*-Methoxyphenyl-äthoxy- $\alpha$ -methylindyl-methan,  
 $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ .

Aus Anisaldehyd, Äthylalkohol und  $\alpha$ -Methylindol. Aus Alkohol farblose Tafeln vom Schmp. 133°.

0.1850 g Sbst.: 0.5262 g  $\text{CO}_2$ , 0.1235 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}_2\text{N}$ . Ber. C 77.3, H 7.1.

Gef. » 77.5, » 7.4.

*p*-Methoxyphenyl-methoxy- $\alpha$ -methylindyl-methan,  
 $\text{CH}_3\text{O} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3) \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ .

Aus Anisaldehyd, Methylalkohol und  $\alpha$ -Methyl-indol. Krystallisiert aus Methylalkohol, in dem es sehr leicht löslich ist, in farblosen, sich an der Luft rötenden Blättchen vom Schmp.  $151^\circ$ .

0.1635 g Subst.: 0.4579 g  $\text{CO}_2$ , 0.1002 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{N}$ . Ber. C 76.8, H 6.8.

Gef.  $\approx 76.4$ ,  $\approx 6.8$ .

*o*-Chlorphenyl-äthoxy- $\alpha$ -methylindyl-methan,  
 $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ .

Aus *o*-Chlor-benzaldehyd, Äthylalkohol und  $\alpha$ -Methyl-indol. Aus Alkohol farblose Tafeln vom Schmp.  $122^\circ$ .

0.1879 g Subst.: 0.4977 g  $\text{CO}_2$ , 0.1073 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{ONCl}$ . Ber. C 72.1, H 6.0.

Gef.  $\approx 72.2$ ,  $\approx 6.3$ .

*p*-Chlorphenyl-äthoxy- $\alpha$ -methylindyl-methan,  
 $\text{Cl} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ .

Aus *p*-Chlor-benzaldehyd, Äthylalkohol und  $\alpha$ -Methyl-indol. Das aus der Lösung der Reagenzien durch vorsichtigen Wasserzusatz ausgeschiedene Öl erstarrte erst nach mehreren Tagen. Aus Alkohol krystallisiert die Verbindung in farblosen Nadeln vom Schmp.  $91^\circ$ .

0.1786 g Subst.: 0.4730 g  $\text{CO}_2$ , 0.1023 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{ONCl}$ . Ber. C 72.1, H 6.0.

Gef.  $\approx 72.2$ ,  $\approx 6.4$ .

*m*-Nitrophenyl-äthoxy- $\alpha$ -methylindyl-methan,  
 $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5) \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ .

Aus *m*-Nitro-benzaldehyd, Äthylalkohol und  $\alpha$ -Methyl-indol. Aus Alkohol gelbe Blättchen vom Schmp.  $130^\circ$ .

0.1844 g Subst.: 0.4723 g  $\text{CO}_2$ , 0.1017 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$ . Ber. C 69.7, H 5.8.

Gef.  $\approx 69.8$ ,  $\approx 6.1$ .

*m*-Nitrophenyl methoxy- $\alpha$ -methylindyl-methan,  
 $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OCH}_3) \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ .

Aus *m*-Nitro-benzaldehyd, Methylalkohol und  $\alpha$ -Methyl-indol. Aus Alkohol in gelben rhombischen Prismen. Schmp.  $155^\circ$ .

0.1807 g Subst.: 0.4545 g  $\text{CO}_2$ , 0.0806 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{N}_2$ . Ber. C 68.9, H 5.4.

Gef.  $\approx 68.6$ ,  $\approx 5.3$ .

*o*-Nitrophenyl- $\alpha$ -methylindyl-carbinol,  
 $\text{O}_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{OH}) \cdot \text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ .

Das abweichende Verhalten des *o*-Nitro-benzaldehyds wurde vorhin erwähnt. Sowohl in äthyl- wie in methylalkoholischer Lösung,

und sowohl unter dem Einfluß von Natronlauge wie von Piperidin entsteht hier dieselbe Verbindung, das in orangeroten Blättchen kristallisierende und bei 138° schmelzende *o*-Nitrophenyl- $\alpha$ -methylindyl-carbinol. Die Verbindung fällt auf Wasserzusatz zum alkoholischen Reaktionsgemisch sofort in Krystallen aus.

0.1800 g Sbst.: 0.4503 g CO<sub>2</sub>, 0.0841 g H<sub>2</sub>O. — 0.1680 g Sbst.: 14.7 ccm N (20°, 758 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>O<sub>3</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 68.1, H 5.0, N 9.9.

Gef. » 68.3, » 5.2, » 10.2.

*o*-Oxyphenyl-piperidino- $\alpha$ -methylindyl-methan,  
HO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH(NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>).C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N.

Die Darstellung einer Verbindung aus Salicylaldehyd,  $\alpha$ -Methyl-indol und Alkohol gelingt nicht, denn wenn man zu der alkoholischen Lösung des Salicylaldehyds und  $\alpha$ -Methyl-indols Natronlauge gibt, so scheidet sich das Natriumsalz des Salicylaldehyds aus. Verdünnt man nun mit soviel Wasser, daß dieses Salz wieder in Lösung geht, so fällt allmählich das von Freund und Lebach<sup>1)</sup> aus Salicylaldehyd und  $\alpha$ -Methyl-indol in schwach saurer Lösung gewonnene *o*-Oxyphenyl-di- $\alpha$ -methylindyl-methan, HO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH(C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N)<sub>2</sub> aus.

Zur Darstellung der Piperidinoverbindung wurden 2.6 g  $\alpha$ -Methyl-indol und 2.4 g Salicylaldehyd in 20 g Alkohol gelöst, worauf 1 g Piperidin hinzugefügt wurde. Die intensiv gelbe Lösung wurde am nächsten Tage bis zur beginnenden Trübung mit Wasser versetzt, worauf sehr allmählich Krystallausscheidung erfolgt. Die Verbindung ist in Alkohol nur wenig löslich, leichter in heißem Aceton, aus dem sie aber beim Erkalten nicht ausfällt. Wasserzusatz fällt farblose Prismen vom Schmp. 201°, die sich in feuchtem Zustande an der Luft schnell rosa färben.

0.1818 g Sbst.: 0.5238 g CO<sub>2</sub>, 0.1277 g H<sub>2</sub>O. — 0.1761 g Sbst.: 13.2 ccm N (17°, 761 mm).

C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 78.7, H 7.5, N 8.7.

Gef. » 78.6, » 7.8, » 8.8.

[*o*-Oxy-*m*-methyl-phenyl]-piperidino- $\alpha$ -methylindyl-methan,  
<sup>2</sup> <sup>5</sup> <sup>1</sup>  
(HO)(CH<sub>3</sub>)C<sub>6</sub>H<sub>3</sub>.CH(NC<sub>5</sub>H<sub>10</sub>).C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>N.

Wird aus *p*-Homosalicylaldehyd, Piperidin und  $\alpha$ -Methyl-indol auf dieselbe Weise dargestellt wie die vorige Verbindung. Es findet auf Wasserzusatz zu der gelben, alkoholischen Lösung der Ausgangsmaterialien zunächst Abscheidung eines Öls statt, das allmählich erstarrt. Aus heißem Alkohol, in dem sie leicht löslich ist, kristallisiert die Verbindung in farblosen Nadeln. Schmp. 132°.

<sup>1)</sup> B. 38, 2650 [1905].

0.1846 g Sbst.: 0.5361 g CO<sub>2</sub>, 0.1278 g H<sub>2</sub>O. — 0.1634 g Sbst.: 11.9 ccm N (19°, 758 mm).

C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 79.0, H 7.8, N 8.4.

Gef. » 79.2, » 7.7, » 8.5.

Diese beiden Piperidinverbindungen sind die einzigen, die krystallisiert erhalten werden konnten, die anderen Aldehyde lieferten mit  $\alpha$ -Methyl-indol und Piperidin ölige Produkte.

*p*-Oxyphenyl-bis- $\alpha$ -methylyndyl-methan, HO.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.CH(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>.

Anders wie Salicylaldehyd verhält sich *p*-Oxy-benzaldehyd. Wird dieser zusammen mit  $\alpha$ -Methyl-indol in Alkohol gelöst und Piperidin hinzugefügt, so scheint dieses die Reaktion sehr zu verlangsamen, denn noch am folgenden Tage fällt auf Wasserezusatz unverändertes  $\alpha$ -Methyl-indol aus. Nach längerer Einwirkung fällt Wasser einen weißen, amorphen Niederschlag, der sich in Alkohol sehr leicht löst und durch vorsichtigen Wasserezusatz als sehr fein krystallisiertes, weißes Pulver, das eine starke Neigung zur Rotfärbung besitzt, gefällt wird. Schmp. 237°. Dieselbe Verbindung entsteht sehr schnell, wenn man der alkoholischen Lösung des Aldehyds und Methyl-indols einige Tropfen Salzsäure hinzufügt. Sie ist durch Kondensation einer Molekel Aldehyd mit zwei Molekeln Methylindol entstanden, gehört also der Reihe der schon lange bekannten Diindyl-methan-Derivate an.

0.1851 g Sbst.: 12.6 ccm N (19°, 758 mm).

C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. N 7.6. Gef. N 7.9.

Cinnamyliden-di-[ $\alpha$ -methylyndol] ( $\alpha$ -Phenyl- $\gamma$ , $\gamma$ -[di- $\alpha$ -methylyndyl]- $\alpha$ -propylen), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.CH:CH.CH(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N)<sub>2</sub>.

Auch Zimtaldehyd reagiert in alkalischer (natronhaltiger) Lösung ebenso wie in neutraler oder schwach saurer, indem er mit zwei Molekeln  $\alpha$ -Methyl-indol zusammentritt. In heißem Alkohol ist die Verbindung leicht löslich und fällt beim Erkalten in gelblichen Nadeln vom Schmp. 226°. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit intensiv roter Farbe.

0.1884 g Sbst.: 0.5936 g CO<sub>2</sub>, 0.1141 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 86.2, H 6.4.

Gef. » 85.9, » 6.7.

$\alpha$ -Methylyndyl- $\alpha$ -methylyndoliden-methan, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.CH:C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N.

Löst man  $\alpha$ -Methyl-indol in der fünffachen Menge chemisch-reiner Ameisensäure, so färbt sich die Lösung in kurzer Zeit intensiv rot. Versetzt man nach einigen Stunden vorsichtig mit Wasser, so fällt ein rotes, in langen Nadeln krystallisierendes Salz, das ameisen-saure Methylyndyl-methylyndoliden-methan, C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>N.CH:C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>N, 2H.COOH, das bei 104° schmilzt. Es löst sich leicht in Alkohol,



aus dem es durch Wasser oder durch Äther wiederum in Nadeln gefällt wird.

0.1796 g Sbst.: 0.4584 g  $\text{CO}_2$ , 0.0937 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1854 g Sbst.: 13.0 ccm N ( $20^\circ$ , 748 mm).

$\text{C}_{21}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_2$ . Ber. C 69.2, H 5.5, N 7.7.

Gef. » 69.6, » 5.8, » 8.0.

Versetzt man die Lösung des  $\alpha$ -Methyl-indols in Ameisensäure mit einer starken Mineralsäure, so erhält man das betreffende Salz des Methylindyl-methylindoliden-methans. Das salzsaure Salz konnte nicht in konstanter Zusammensetzung erhalten werden, es scheinen sich wechselnde Mengen von Salzsäure mit der Base zu vereinigen. Völlig einheitlich ist hingegen das bromwasserstoffsäure und das überchlorsaure Salz.

Zur Darstellung des Methylindyl-methylindoliden-methan-Hydrobromids,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}.\text{CH}:\text{C}_9\text{H}_7\text{N}.\text{HBr}$ , wurden 2 g  $\alpha$ -Methyl-indol in 10 g Ameisensäure gelöst und 5 g 25-prozentige Bromwasserstoffsäure hinzugegeben. Aus der dunkelroten Lösung krystallisiert das Hydrobromid am folgenden Tage auf Äther- oder auf Wasserzusatz in feurig-roten Nadeln aus. Das Salz färbt sich oberhalb  $180^\circ$  allmählich dunkel und schmilzt bei  $236^\circ$ . In heißem Alkohol ist es leicht löslich.

0.1878 g Sbst.: 0.4427 g  $\text{CO}_2$ , 0.0887 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1817 g Sbst.: 12.35 ccm N ( $28^\circ$ , 759 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{Br}$ . Ber. C 64.6, H 4.8, N 7.9.

Gef. » 64.3, » 5.2, » 7.8.

Das Methylindyl-methylindoliden-perchlorat,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}.\text{CH}:\text{C}_9\text{H}_7\text{N}.\text{HClO}_4$ , krystallisiert freiwillig aus der mit Überchlorsäure versetzten Lösung des  $\alpha$ -Methyl-indols in Ameisensäure aus. Es bildet lebhaft rote Nadeln. Oberhalb  $200^\circ$  färbt sich das Salz dunkel, bei  $230^\circ$  beginnt es zu sintern, aber erst bei  $260^\circ$  erfolgt plötzliche Zersetzung unter starkem Aufschäumen. In Alkohol ist es leicht löslich.

0.1840 g Sbst.: 0.4151 g  $\text{CO}_2$ , 0.0813 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{N}_2\text{ClO}_4$ . Ber. C 61.2, H 4.6.

Gef. » 61.5, » 4.9.

Die freie Base, das  $\alpha$ -Methylindyl- $\alpha$ -methylindoliden-methan,  $\text{C}_9\text{H}_8\text{N}.\text{CH}:\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ , erhält man durch Verreiben dieser Salze mit Ammoniak als orangegelbes, in Alkohol, Äther, Aceton, Chloroform und Benzöl schwer lösliches Pulver, das bei  $230^\circ$  schmilzt. Leicht löst es sich in Eisessig mit dunkelroter Farbe. Die färbenden Eigenschaften der Verbindung sind schon früher erwähnt worden.

0.1151 g Sbst.: 0.3529 g  $\text{CO}_2$ , 0.0637 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1875 g Sbst.: 17 ccm N ( $28^\circ$ , 761 mm).

$\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{N}_2$ . Ber. C 83.8, H 5.9, Br 10.3.

Gef. » 83.6, » 6.2, » 10.4.