

sehen einer sehr viscosen Flüssigkeit, beim Erhöhen der Temperatur wurde sie wieder undurchsichtig, um bei 127—128° zu einer beweglichen Flüssigkeit zu schmelzen.

I. 0.4973 g Sbst.: 0.0738 g Cu. — 0.2701 g Sbst.: 0.1481 g AgJ. — 0.2454 g Sbst.: 0.2689 g BaSO<sub>4</sub>.

II. 0.2550 g Sbst.: 0.1393 g AgJ. — 0.1807 g Sbst.: 0.1977 g BaSO<sub>4</sub>. — 0.3249 g Sbst.: 0.0479 g Cu.

(CH<sub>3</sub>.O.CO.CH<sub>2</sub>.S)<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CuJ (428).

Ber. Cu 14.83, J 29.61, S 14.96.

Gef. I. » 14.84, II. 14.74, » 29.64, 29.53, » 15.05, 15.03.

Äthylester. 0.95 g (0.005 Mol.) Kupferjodür und 2.10 g (0.01 Mol.) Äthylthioglykolsäure in 30 ccm Äthylalkohol. Ausbeute 1.85 g (81 % der Theorie) nach 10 Stdn. Farblose, mikroskopische Blättchen. Beim langsamen Erhitzen im Capillarrohre wurde die Substanz bei 66—69° durchsichtig und zeigte das Aussehen einer sehr viscosen Flüssigkeit, beim Erhöhen der Temperatur wurde sie wieder undurchsichtig, um bei 111—112° zu einer beweglichen Flüssigkeit zu schmelzen.

0.3046 g Sbst.: 0.1557 g AgJ. — 0.5121 g Sbst.: 0.0710 g Cu. — 0.2502 g Sbst.: 0.2545 g BaSO<sub>4</sub>.

(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>.O.CO.CH<sub>2</sub>.S)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, CuJ (456.8). Ber. Cu 13.92, J 27.78, S 14.04.

Gef. » 13.86, » 27.63, » 13.97.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Lund, Universitätslaboratorium, Juni 1916.

## 215. W. Madelung und F. Hager: Über neue Derivate des Diindolyls.

[Mitteilung aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 27. Juli 1916.)

Das Diindolyl kann als Muttersubstanz des Indigos unter den verschiedenen Indolderivaten ein besonderes Interesse beanspruchen. Wir wollen im Folgenden einige neue Derivate dieser Verbindung beschreiben, bei denen besonders die Neigung hervortritt, neue Ringsysteme zu bilden. Diese Neigung wurde bereits von dem einen von uns bei der Reduktion der Mononitrosoverbindung zur Iminoverbindung beobachtet, wobei ebenfalls Ringbildung eintritt<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> A. 405, 75 [1914].

Ebenso wie andere Indole reagiert auch das Diindolyl gegenüber Acetylierungsmitteln auf zweierlei Weise, indem einmal Acetylgruppen an den Kohlenstoff, im anderen Falle an den Stickstoff treten. Dabei wurde im ersten Falle nur eine Verbindung erhalten, bei der ein Acetylrest eingetreten war; im zweiten Falle wurde eine Mono- und eine Diacetylverbindung erhalten. Die drei Acetylierungsprodukte bilden sich beim Behandeln des Diindolyls mit Essigsäureanhydrid je nach den verschiedenen Bedingungen in verschiedenen Mengenverhältnissen. Die *C*-Acetylverbindung wurde auch durch Einwirkung von Acetylchlorid auf Diindolylmagnesiumbromid (darstellbar aus Diindolyl mit Äthylmagnesiumbromid) nach dem von Oddo<sup>1)</sup> für die Darstellung von *C*-Acylverbindungen der Indole angegebenen Verfahren erhalten.

Es zeigte sich nun, daß sowohl die *C*-Acetylverbindung als auch die *N*-Monoacetylverbindung nicht mehr imstande waren, noch weitere Acetylgruppen aufzunehmen. Ferner konnten wir beobachten, daß die drei bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid entstehenden Acetyl-derivate sich nur direkt bilden, daß dabei aber keines als Zwischenprodukt des anderen auftritt, oder in ein anderes übergeführt werden konnte. Welches der drei Acetyl-derivate sich als Hauptprodukt bildet, hängt von der Wahl des Acetylierungsmittels und der Art der Ausführung der Acetylierung ab.

Die *N*-Diacetylverbindung bildet sich nur dann in erheblichen Mengen, wenn man Essigsäureanhydrid bei gewöhnlicher Temperatur lange Zeit einwirken läßt. Die *C*-Acetylverbindung bildet sich nur bei stärkerem Erhitzen, während die *N*-Monoacetylverbindung immer nebenher entsteht und als Hauptprodukt erhalten wurde, wenn man auf mäßige Temperatur erhitze. Es gelang jedoch auch durch mehrstündiges Erhitzen mit Essigsäureanhydrid nicht, eine der Verbindungen in eine andere überzuführen. Nach dem Verfahren Oddos, durch Einwirkung von Acetylchlorid auf die Magnesiumverbindung konnte nur die *C*-Verbindung erhalten werden. In ihrem Verhalten zeigten sich die *N*-Acetylverbindungen ähnlich den entsprechenden Verbindungen der einfachen Indole: sie ließen sich durch Kochen mit Mineralsäuren leicht wieder verseifen, während die *C*-Acetylverbindung gegen Säuren sowohl wie gegen Alkalien sich als beständig erwies. Charakteristisch für die *C*-Acetylverbindung ist ihre lebhaft gelbe Farbe, die *N*-Verbindungen sind farblos.

Der Umstand, daß die *N*-Monoacetylverbindung sich nicht weiter acetylieren läßt, zwingt zu der Auffassung, daß hier nicht eine einfache Acetylverbindung vorliegen kann; es nicht einzusehen, warum in die-

<sup>1)</sup> G. 41, I, 234 [1911]; 43, II, 190, 362 [1913].

sem Falle nicht eine zweite Acetylgruppe mit derselben Leichtigkeit sollte eintreten können. Auch müßte ein unveränderter Indolylrest mit salpetriger Säure reagieren, was ebenfalls nicht eintritt.

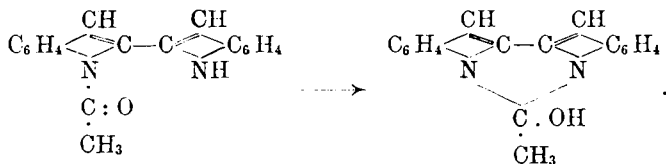
Es ist nun bekannt, daß unter günstigen Konfigurationsbedingungen zwei Aminogruppen durch einen Acylrest zu einem Ringgebilde vereinigt werden können. So werden die aromatischen *o*-Diamine bei der Einwirkung von Acylierungsmitteln bekanntlich in cyclische Anhydrobasen oder Benzimidazole übergeführt.

Als Zwischenprodukte werden meist nur die entsprechenden Monoacylverbindungen der *o*-Diamine bezeichnet; es ist aber klar, daß vor der Bildung der entsprechenden Imidazolderivate als weitere Zwischenprodukte durch einfache Umlagerung noch die Bestandteile des Wassers enthaltende cyclische Verbindungen, die Imidazolinole, entstehen müssen:



Faßbar werden diese Verbindungen allerdings nur dann, wenn beide Aminogruppen nur je ein freies Wasserstoffatom enthalten. So erhält man durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf das symmetrische Dimethyl-*o*-phenylendiamin  $\mu, \nu$ -Trimethylbenzimidazolinol<sup>1)</sup>.

Eine ganz analoge Bildungsweise und Konstitution nehmen wir nun auch für das erwähnte Monoacetylderivat des Diindolyls an, in dem danach drei verschiedene Ringsysteme, die des Benzols, Pyrrols und Imidazolinols, vereinigt sind:

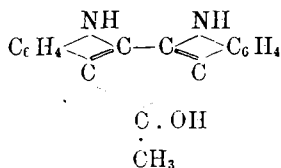


Entsprechend dieser Auffassung wollen wir die Verbindung *N*-Cyclo-acetyl-diindolyl nennen.

Die gleiche Annahme einer neuen Ringbindung müssen wir nun auch bei der *C*-Acetylverbindung machen, da auch hier sonst kein Grund vorliegt, warum nicht eine zweite Acetylgruppe eintreten könnte, besonders im Hinblick auf den Umstand, daß, wie des weiteren ausgeführt wird, eine *C*-Dibenzoylverbindung leicht erhalten werden kann. Ebenso läßt sich die Verbindung auch nicht in eine Isonitrosoverbindung überführen, woraus ebenfalls hervorgeht, daß in

<sup>1)</sup> O. Fischer und E. Fussenegger, B. 34, 938 [1901].

ihr kein unveränderter Indolylrest enthalten sein kann. Im  $\beta, \beta'$ -Cycloacetyl-diindolyl ist also Ringschluß zu einem Derivat des Oxy-methyl-cyclo-pentadiens, entsprechend folgender Formel:



anzunehmen.

Daß in dieser Verbindung keine Carbonylgruppen enthalten sind, wird auch dadurch wahrscheinlich gemacht, daß sie nicht wie ein Keton, z. B. unter Bildung eines Oximes, zu reagieren vermag. Eine Stütze findet unsere Annahme ferner in der Zusammensetzung des nachher zu besprechenden Reduktionsproduktes dieser Verbindung.

Im Hinblick auf die ausgeführte Annahme neuer Ringbindungen ist es vielleicht auch von Interesse, daß nur ein Molekül Äthylmagnesiumbromid mit Diindolyl reagiert; wir können das vielleicht dadurch erklären, daß sich das Magnesium mit zwei Affinitätsanteilen an die beiden Hälften des Diindolyls anlagert, wobei wir die Frage offen lassen wollen, in welcher Weise die Atomverknüpfung im einzelnen stattfindet. Ähnliches gilt wohl auch von den Anlagerungsprodukten von Mineralsäuren an Diindolyl, bei denen auch immer nur eine Säuremolekel auf eine Molekel Diindolyl kommt<sup>1)</sup>.

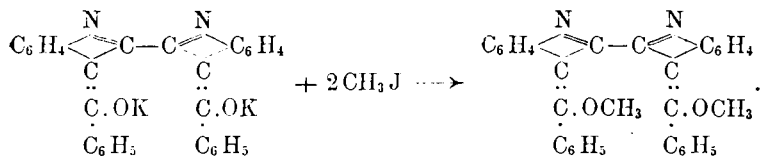
Während eine C-Diacetylverbindung leicht erhalten werden konnte, gelang es umgekehrt nicht, eine C-Monobenzoylverbindung zu erhalten; dagegen bildet sich die C-Dibenzoylverbindung mit großer Leichtigkeit. In glattester Reaktion erfolgt die Bildung dieser Verbindung bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Magnesiumverbindung des Diindolyls; weniger glatt verläuft die direkte Einwirkung von Benzoylchlorid auf Diindolyl. N-Benzoylderivate des Diindolyls wurden nicht erhalten. Das verschiedene Verhalten des Benzoyl- und Acetylrestes ist recht auffallend; wir können es nur auf sterische Gründe zurückführen.

Diese Dibenzoylverbindung zeigt, verglichen mit dem Diindolyl, wesentlich stärker saure Eigenschaften; sie bildet ein gut krystallisierendes Kaliumsalz beim Lösen in heißem, alkoholischem Kali, indem zwei Atome Wasserstoff durch Kalium ersetzt werden. Dieses Kalium-

<sup>1)</sup> Die üblichen Strukturformeln dürften solche Affinitätsbeziehungen nur in sehr unzulänglicher Weise zum Ausdruck bringen. Diese schon von A. Werner, A. Kauffmann und anderen Forschern vertretene Ansicht hofft der eine von uns demnächst ausführlich in einer etwas abweichenden Weise begründen zu können.

salz reagiert mit Jodalkylen, indem das Kalium durch je eine Alkylgruppe ersetzt wird. Auch andre Metallverbindungen konnten dargestellt werden.

Wir nehmen an, daß diese Verbindungen nicht als Analoge der bekannten Natriumverbindung des Diindolyls aufzufassen sind, sondern als Verbindungen der Dienolform des Dibenzoyldiindolyls, und dementsprechend folgende Konstitution besitzen:



Auch bei andern Keto- und Aldoderivaten des Pyrrols und Indols hat man eine entsprechende Enolform schon wiederholt in Betracht gezogen. Indessen scheinen noch keine direkten Derivate der Enolverbindungen erhalten worden zu sein.

Die Dibenzoylverbindung ist hellorangegelb gefärbt; bei der Salzbildung findet eine Farbabschwächung statt, indem die Salze nur noch blaßgelbe Farbe aufweisen; die Enoläther sind vollständig farblos.

Wir wollen im Anschluß an den Bericht über die Acylverbindungen des Diindolyls noch über Derivate eines 4-fach hydrierten Diindolyls berichten, bei denen wir eine ähnliche Konstitution annehmen, wie beim C-Cyclo-acetyl-diindolyl.

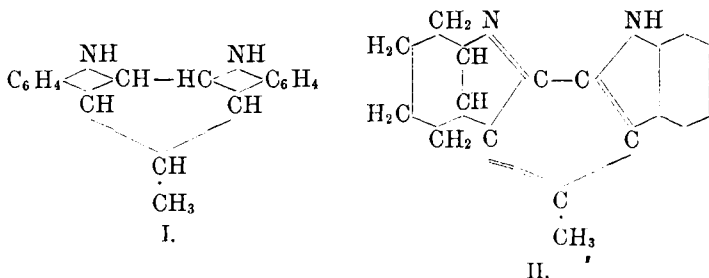
Wir haben uns vielfach bemüht, Hydrierungsprodukte des Diindolyls zu erhalten, besonders im Hinblick darauf, daß, wie in Meyer-Jacobsons Lehrbuch<sup>1)</sup> betont wird, das Diindolyl noch nicht als »nächste« Stammsubstanz des Indigoblaus zu betrachten ist, diese vielmehr zwei Wasserstoffatome mehr enthalten müßte. Es gelang uns jedoch nicht, eine derartige Verbindung oder andre Reduktionsprodukte des Diindolyls zu fassen, trotz vielfacher Versuche nach verschiedenen Reduktionsverfahren. Daß eine Reduktion z. B. bei der Behandlung mit Zink und Salzsäure stattfindet, war an dem Verschwinden der Reaktion mit salpetriger Säure und an den stärker basischen Eigenschaften des Reaktionsproduktes zu erkennen. Es gelang aber leider nicht, eine krystallisierbare Verbindung zu erhalten. Von Interesse ist, daß bei der Einwirkung von Luft auf die saure Lösung des Reaktionsproduktes die Rotfärbung mit salpetriger Säure wieder eintrat. Die nach der Beobachtung von C. Heß<sup>2)</sup> bei Pyrrol

<sup>1)</sup> Zweiter Band, dritter Teil, erste Abteilung, S. 280.

<sup>2)</sup> B. 46, 3120, 4109 [1913].

leicht erfolgende Hydrierung mit Wasserstoff und Platin- oder Palladiummohr versagte in unserm Falle völlig.

Dagegen erhielten wir eine krystallisierte Verbindung, als Diindolyl mit Eisessig und Jodwasserstoff im Bombenrohr erhitzt wurde. Die Analyse dieser Verbindung ergab, daß einerseits Wasserstoff in die Verbindung eingetreten war, anderseits aber auch der Gehalt an Kohlenstoff zugenommen hatte. Diese Erscheinung konnte nur durch die Teilnahme des Eisessigs an der Reaktion eine Erklärung finden. In der Tat zeigte sich denn auch, daß die gleiche Verbindung bei der entsprechenden Behandlung des *C*-Cyclo-acetyl-diindolyls entstand. Wir können uns danach den Reaktionsverlauf in der Weise vorstellen, daß zunächst diese Verbindung entsteht, und daß dann durch die reduzierende Wirkung des Jodwasserstoffs vier Wasserstoffatome sich anlagern und die Hydroxylgruppe durch Wasserstoff ersetzt wird. Bei der Annahme, daß die vier ungesättigten Kohlenstoffatome der Pyrrolringe je ein Wasserstoffatom anlagern, kämen wir zu folgender Formel (I.) für diese Verbindung, die wir danach als Cyclo-äthylidentetrahydro-diindolyl bezeichnen können:



Die als freie Base farblose Verbindung ist stark basisch und bildet gut krystallisierende, beständige, in trockenem Zustande braune, in Lösung gelbe Salze. Die Salze mit Halogenwasserstoffsäuren enthalten auf eine Molekel der Base eine Molekel Halogenwasserstoff, das Pikrat enthält zwei Molekel Pikrinsäure. Auffallend wäre bei der Annahme obiger Konstitutionsformel (I) der Umstand, daß bei der Einwirkung von Acetylchlorid und Benzoylchlorid sich nur lockere Additionsprodukte bilden, die stark gelb gefärbt und in Wasser löslich sind und durch kalte, verdünnte, wäßrige Alkalien wieder unter Rückbildung der Base gespalten werden.

Da nun auch die starke Färbung der Salze bei einer Ableitung der Verbindung von Indolin sehr auffallend erscheinen müßte, ist vielleicht noch wahrscheinlicher eine andere Formel (II), nach der ein Benzolring hydriert ist, alle andern Ringsysteme sich aber noch im aromatischen Sättigungszustand befinden.

## Experimentelles.

*N*-Cyclo-acetyl-diindolyl (*N*-Monoacetyl-diindolyl) und *N*-Diacetyl-diindolyl.

Man bereitet eine Lösung von Diindolyl in Essigsäureanhydrid von solcher Konzentration, daß sich beim Abkühlen auf 40—50° gerade nichts mehr abscheidet, und läßt sie dann bei dieser Temperatur 4—5 Stunden lang stehen, kühlt darauf mit Eis gut ab und saugt schließlich den nach mehrstündigem Stehen in Eis gebildeten Niederschlag ab. Er enthält neben unverändertem Diindolyl hauptsächlich die Monoacetylverbindung. Er wird mit wenig heißem Alkohol ausgekocht und die heiße Lösung schnell abgesaugt. Beim Erkalten krystallisiert *N*-Monoacetyl-diindolyl in blendend weißen, glänzenden Täfelchen aus und wird zur weiteren Reinigung aus Alkohol nochmals umkrystallisiert.

Bei weiterem Stehen des ersten Filtrats scheidet sich häufig ein Niederschlag ab, der nunmehr ein Gemisch der Mono- und Diacetylverbindung ist, meist aber in der Hauptsache noch Monoacetyl-diindolyl enthält, während die Diacetylverbindung sich größtenteils in Lösung befindet. Nach dem Abdestillieren des größten Teiles des Essigsäureanhydrids scheidet sie sich in krystallisierter Form ab; gleichzeitig erhält man auch eine geringe Menge der  $\beta$ -Acetylverbindung. Der ausgeschiedene Krystallbrei wird aus Alkohol fraktioniert krystallisiert; dabei scheidet sich beim Erkalten zuerst die schwer lösliche *N*-Monoacetylverbindung ab und erst beim stärkeren Abkühlen (Kältemischung) fällt auch die Diacetylverbindung aus. Die erstere läßt sich zweckmäßig aus Essigester umkrystallisieren. Die beim Fraktionieren zurückbleibende alkoholische Lösung enthält noch wesentlich Diacetyl-diindolyl, welches durch Einengen daraus gewonnen werden kann. Um es zu reinigen, löst man es in Alkohol von 35°, bei welcher Temperatur die Monoacetylverbindung als in Alkohol fast ganz unlöslich zurückbleibt, und kühlt in einer Kältemischung ab.

0.0834 g Sbst.: 0.2400 g CO<sub>2</sub>, 0.0406 g H<sub>2</sub>O. — 0.0772 g Sbst.: 7.3 ccm N (20°, 735 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 78.79, H 5.15, N 10.22.

Gef. » 78.48, » 5.45, » 10.41.

0.0936 g Sbst.: 0.2599 g CO<sub>2</sub>, 0.0446 g H<sub>2</sub>O. — 0.0720 g Sbst.: 5.7 ccm N (14°, 736 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 75.91, H 5.10, N 8.86.

Gef. » 75.73, » 5.33, » 8.97.

*N*-Monoacetyl-diindolyl schmilzt bei 212°, *N*-Diacetyl-diindolyl bei 208°. *N*-Diacetyl-diindolyl krystallisiert in farblosen Nadeln, *N*-Monoacetyl-diindolyl aus Alkohol in charakteristischen, farblosen Täfel-

chen, aus anderen Lösungsmitteln meist in Prismen. Die Diacetylverbindung ist leichter löslich; sie löst sich in fast allen organischen Lösungsmitteln leicht, so besonders in Alkohol, Eisessig, Essigester, Essigsäureanhydrid; schwer dagegen in Äther. Die Monoverbindung ist in allen den genannten Lösungsmitteln schwerer löslich, namentlich in der Kälte. Sie hat ein großes Krystallisationsvermögen und scheidet sich beim Abkühlen bereits dicht unter dem Siedepunkt der genannten Lösungsmittel wieder aus, während die Diacetylverbindung sich nur allmählich und erst bei stärkerem Abkühlen ausscheidet. Hierauf beruht die Möglichkeit ihrer Trennung.

*$\beta, \beta'$ -Cyclo-acetyl-diindolyl ( $\beta$ -Monoacetyl-diindolyl).*

1. Darstellung auf direktem Wege aus Diindolyl und Essigsäureanhydrid.

Eine heißgesättigte Lösung von Diindolyl in Essigsäureanhydrid wird 4 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Die Lösung färbt sich allmählich dunkel, und wenn man einen Tropfen von ihr auf eine kalte Glasplatte bringt, so scheiden sich schließlich keine Krystalle von Diindolyl mehr ab. Man hat jetzt in der Lösung neben verharzten Anteilen hauptsächlich die  $\beta$ -Monoacetylverbindung, daneben auch etwas *N*-Monoacetyldiindolyl. Nach beendeter Reaktion destilliert man das Essigsäureanhydrid größtenteils ab, wobei ein öliges Rückstand bleibt, der beim Erkalten zu einem Krystallbrei erstarrt. Man versetzt diesen mit etwas Äther, filtriert ab und wäscht mit Äther nach. Die abgeschiedenen Krystalle werden aus Alkohol oder Eisessig umkrystallisiert. Oft bildet sich bei der Reaktion eine größere Menge der *N*-Acetylverbindung. In diesem Falle empfiehlt es sich, zur Trennung der beiden Bestandteile aus Essigsäureanhydrid fraktioniert zu krystallisieren.

2. Darstellung über die Magnesiumverbindung des Diindolyls.

1 g Diindolyl wird in Äther suspendiert und unter stetigem Umschütteln mit 6—8 ccm einer 25-prozentigen Äthylmagnesiumbromidlösung versetzt. Zu dem entstehenden, in Äther unlöslichen Körper gibt man dann allmählich eine Lösung von 1.5 g Acetylchlorid in der 10-fachen Menge Äther, wobei man in einer Kältemischung gut kühlt. Die Umsetzung tritt sofort ein und das Reaktionsprodukt scheidet sich alsbald aus. Man filtriert dann sofort ab, weil bei längerer Einwirkung leicht alles verharzt und sich dunkel färbt. Den gelbgefärbten Filtrerrückstand löst man in wenig Alkohol, dem einige Tropfen verdünnter Salzsäure zugesetzt sind, um  $Mg(OH)_2$  zu lösen.



Aus der alkoholischen Lösung krystallisiert, wenn nicht zu viel Alkohol angewandt wurde, beim Erkalten das  $\beta$ -Acetyldiindolyl in glänzenden, gelben Nadeln aus. Andernfalls setzt man der alkoholischen Lösung etwas Wasser zu und läßt dann auskrystallisieren. Die Verbindung wird aus Alkohol oder Eisessig oder einer Mischung beider umkrystallisiert. Besonders schön ausgebildete, lange, glänzende Nadeln erhält man auch aus Essigsäureanhydrid. Die Ausbeute war wechselnd zwischen 10 und 20 % der Theorie; dabei konnte jedoch der größte Teil des nicht umgesetzten Diindolyls zurückgewonnen werden. Die Verbindung schmilzt bei 217°.

0.1017 g Sbst.: 0.2930 g CO<sub>2</sub>, 0.0501 g H<sub>2</sub>O. — 0.0866 mg Sbst.: 7.8 ccm N (23°, 745 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 78.79, H 5.15, N 10.22.

Gef. » 78.58, » 5.51, » 9.90.

### $\beta, \beta'$ -Dibenzoyl-diindolyl.

Man kann Benzoylchlorid auf Diindolyl direkt einwirken lassen. Man erwärmt Diindolyl mit etwas mehr als der berechneten Menge Benzoylchlorid auf einer kleinen Flamme so lange, bis alles in Lösung gegangen ist und nimmt nach dem Erkalten in Alkohol auf. Das Reaktionsprodukt krystallisiert allmählich aus, wird abgesaugt und mit Alkohol gewaschen.

In sehr glatter Weise bildet sich jedoch das Dibenzoyldiindolyl bei Anwendung der Magnesiumverbindung. Zu einer wie oben angegeben hergestellten ätherischen Suspension von Diindolylmagnesiumbromid gibt man allmählich eine Lösung von Benzoylchlorid in trockenem Äther, wobei man etwa das Doppelte der berechneten Menge anwendet. Es entsteht zunächst eine rot gefärbte Lösung, oft scheidet sich auch ein rotes Harz ab. Die Lösung wird, ohne vorher filtriert zu werden, mit dem gleichen Volumen Alkohol versetzt, wobei die Farbe in Gelb umschlägt und sich allmählich ein schön krystallisierter, gelber Körper abscheidet. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 80 % der Theorie; die Umsetzung geschieht hier also bei weitem glatter und vollständiger als die Einführung des Acetylrestes. Geringe Mengen Diindolyl wurden auch hier zurückgebildet. Das Dibenzoyldiindolyl ist in fast allen organischen Lösungsmitteln schwer löslich; leicht nur in Benzol und in Pyridin. Zur Reinigung wird es daher in wenig heißem Pyridin gelöst und Alkohol zugesetzt, beim Erkalten scheiden sich schöne Krystalle vom Schmp. 267° ab. Sehr schöne Krystalle erhält man auch aus Essigsäureanhydrid.

0.0839 g Sbst.: 0.2524 g CO<sub>2</sub>, 0.0355 g H<sub>2</sub>O. — 0.1267 g Sbst.: 7.8 ccm N (24°, 738 mm).

C<sub>30</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Ber. C 81.79, H 4.58, N 6.37.

Gef. » 82.05, » 4.73, » 6.67.

## Kaliumsalz des Dibenzoyl-diindolyls.

1 g Dibenzoyldiindolyl wird mit konzentriertem alkoholischem Kali übergossen, so daß es eben davon bedeckt wird und kurze Zeit auf dem Wasserbad erwärmt. Dann wird das Salz abfiltriert und mit absolutem Alkohol gewaschen. Es bildet hellgelbe, rhombische Täfelchen, ist in Alkohol leicht löslich, in Wasser fast vollkommen unlöslich und wird von diesem beim Kochen zersetzt.

0.1059 g Sbst.: 0.0362 g  $K_2SO_4$ .

$C_{30}H_{18}O_2N_2K_2$ . Ber. K 15.14. Gef. K 15.34.

## Dienoläther des Dibenzoyl-diindolyls.

Am leichtesten und glattesten bildet sich der Dimethyläther. Man kocht am Rückflußkühler 1 g Dibenzoyldiindolyl mit 20 ccm Alkohol und 1 g KOH, bis sich alles gelöst hat und gibt dann 3 g Jodmethyl hinzu. Nach 1 Stunde ist die Umsetzung vollständig; die ausgeschiedenen farblosen Krystallnadeln werden abfiltriert und mit Alkohol gewaschen, in dem sie fast vollständig unlöslich sind. Das gebildete Jodkalium wird mit Wasser entfernt. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Rein erhält man den Äther aus Pyridin und Alkohol. Die Verbindung schmilzt bei  $290^\circ$ .

0.1076 g Sbst.: 0.3229 g  $CO_2$ , 0.0526 g  $H_2O$ . — 0.1072 g Sbst.: 6 ccm N ( $16^\circ$ , 732 mm).

$C_{32}H_{24}N_2O_2$ . Ber. C 82.01, H 5.17, N 5.99.

Gef. » 81.84, » 5.47, » 6.25.

Zur Bildung des Diäthyläthers übergießt man Dibenzoyldiindolyl mit wenig Alkohol, erhitzt und versetzt die heiße Lösung mit alkoholischem Kali, bis alles in Lösung gegangen ist und die Lösung schwach alkalisch reagiert. Dazu gibt man Jodäthyl im Überschuß und erwärmt gelinde auf dem Wasserbade unter Aufsetzen eines Rückflußkühlers. Nach einiger Zeit scheiden sich weiße, glänzende Krystalle ab. Man erhitzt noch etwa 1 Stunde und läßt dann mehrere Stunden bei geringer Temperatur stehen, kühlt zuletzt in einer Kältemischung gut ab und filtriert die ausgeschiedenen Krystalle ab. Es bildet sich stets eine geringe Menge Diindolyl zurück, man behandelt daher die abgesaugten Krystalle zunächst mit heißem, kaliumhydroxydhaltigen Alkohol, dann mit gewöhnlichem Alkohol und zuletzt mit Wasser. Zur Analyse wurde das Rohprodukt umkrystallisiert aus Pyridin und Alkohol. Es ist in Alkohol leichter löslich als der Methyläther. Der Schmelzpunkt liegt bei  $258^\circ$ .

0.0718 g Sbst.: 0.2160 g  $CO_2$ , 0.0381 g  $H_2O$ . — 0.0757 g Sbst.: 3.8 ccm N ( $17^\circ$ , 726 mm).

$C_{34}H_{28}N_2O_2$ . Ber. C 82.22, H 5.69, N 5.65.

Gef. » 82.05, » 5.94, » 5.53.

## Cyclo-äthyliden-tetrahydro-diindolyl.

In einem Bombenrohr erhitzt man 2 g Diindolyl mit 15 g wäßriger Jodwasserstoffsäure vom spez. Gewicht 2.0 und 30 ccm Eisessig während 8 Stunden auf 125°. Nach dem Öffnen der Bombe erhält man eine braun gefärbte Lösung und einen stark verharzten, festen Rückstand. Die Lösung gießt man ab und versetzt sie mit schwefeliger Säure, um das darin vorhandene Jod zu binden; dann gibt man Natronlauge zu bis zur alkalischen Reaktion. Dabei scheidet sich ein gelb gefärbter Niederschlag aus, der nach dem Erkalten filtriert und in Alkohol gelöst wird. Man verdampft nun den Alkohol bis zur beginnenden Krystallisation und kühlt die eingeeengte Lösung in einer Kältemischung gut ab. Dabei scheidet sich das Reaktionsprodukt oft schon in krystallisierter Form ab, manchmal jedoch auch amorph. Man muß es dann nochmals reinigen. Zu diesem Zweck löst man es in verdünnter, wäßriger Salzsäure, filtriert und macht die Lösung alkalisch. Die Base scheidet sich ab und wird nun nochmals aus Alkohol umkrystallisiert. Manchmal muß man dieses Verfahren noch einmal wiederholen, um zu einem krystallisierenden Stoff zu gelangen. Man erhält dann farblose, glänzende Täfelchen, die sich in Eisessig, Alkohol, Essigester, Benzol, Pyridin, sowie in wäßrigen Mineralsäuren leicht lösen. Der Schmelzpunkt liegt bei 214°.

Der feste, harzige Rückstand aus der Bombe enthält meist auch noch größere Mengen des Reaktionsprodukts in Form seines jodwasserstoffsäuren Salzes, das in Eisessig schwer löslich ist. Man löst diesen Rückstand in Alkohol, wobei das unveränderte Diindolyl zurückbleibt und gießt die Lösung in viel mit Salzsäure angesäuertes Wasser, filtriert und macht alkalisch. Die Base scheidet sich aus und wird, wie angegeben, gereinigt.

0.1005 g Sbst.: 0.3046 g CO<sub>2</sub>, 0.0647 g H<sub>2</sub>O. — 0.1104 g Sbst.: 10.4 ccm N (14°, 742 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 82.39, H 6.92, N 10.69.

Gef. » 82.66, » 7.20, » 10.76.

Ein Chlorhydrat der Base bildet sich beim Auflösen in wäßriger Chlorwasserstoffsäure und krystallisiert daraus beim Eindampfen. Es ist in salzsäurehaltigem Wasser leicht, in reinem schwerer löslich und krystallisiert in derben, dunkelbraunen Nadeln.

0.1100 g Sbst.: 0.2914 g CO<sub>2</sub>, 0.0600 g H<sub>2</sub>O. — 0.1236 g Sbst.: 10.4 ccm N (18°, 749 mm). — 0.0998 g Sbst.: 0.0119 g Cl (nach Dennstedt).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>, HCl. Ber. C 72.33, H 6.41, N 9.38, Cl 11.87.

Gef. » 72.25, » 6.10, » 9.53, » 11.93.

Ein Pikrat ist darstellbar durch Versetzen einer heißgesättigten alkoholischen Lösung der Base mit einer starken alkoholischen Pi-

krinsäurelösung, wobei es ausfällt. Es wurde zur Analyse aus Alkohol und Wasser umkrystallisiert. Braune Nadeln vom Schmp. 165°.

0.1069 g Sbst.: 15.2 ccm N (18°, 748 mm).

$C_{18}H_{18}N_2 + 2C_6H_3O_7N_3$ . Ber. N 15.56. Gef. N 16.08.

#### Anlagerungsprodukte von Benzoyl- und Acetylchlorid an Cyclo-äthyliden-tetrahydro-diindolyl.

Man löst die Base in Benzoylchlorid auf und läßt einige Zeit stehen. Es scheiden sich gelbe Krystalle ab, die aus Methylalkohol und Essigester umkrystallisiert werden. In Wasser leicht ohne Zersetzung löslich, werden sie bei Zusatz von Natronlauge wieder zersetzt.

0.1112 g Sbst.: 8.45 ccm N (16°, 750 mm). — 0.0800 g Sbst.: 0.0034 g Cl (nach Dennstedt).

Ber. N 8.43, Cl 5.33.

Gef. » 8.70, » 4.24.

Die Acetylchlorid-Verbindung ist in entsprechender Weise darstellbar und zeigt dieselben Reaktionen.

### 216. J. Lifschitz: Zur Kenntnis der Chinhydrone. (Vorläufige Mitteilung.)

(Eingegangen am 8. August 1916.)

Gelegentlich einer Studie über die farbigen Salze aus *p*-Nitrobenzylcyanid teilten F. Jenner und der Verfasser<sup>1)</sup> die Durchlässigkeitskurven einiger alkoholischer Lösungen von Benzochinhydron mit. Obgleich diese Lösungen, wie natürlich auch uns bekannt war — und aus der Unstimmigkeit von Beers Gesetz deutlich aus der betreffenden Tafel hervorgeht —, ein Gleichgewicht enthalten, schien es auffallend, wie sehr sich die Lichtabsorption des Chinhydrons danach von der der Farbstoffe einerseits, derjenigen der halochromen und *meri*-chinoiden Additionsverbindungen andererseits unterschied. Wir bemerkten schon damals, daß dieses Resultat in Widerspruch mit der von P. Pfeiffer<sup>2)</sup> aufgestellten Theorie zu stehen scheine, wonach bekanntlich alle diese Stoffe als Chromophor einzelne stark ungesättigte Atome enthalten sollen. Danach wäre auch bei den Spektren aller dieser Stoffe eine charakteristische Analogie zu erwarten gewesen.

<sup>1)</sup> J. Lifschitz und F. W. Jenner, B. 48, 1730 [1915].

<sup>2)</sup> P. Pfeiffer, A. 404, 1.