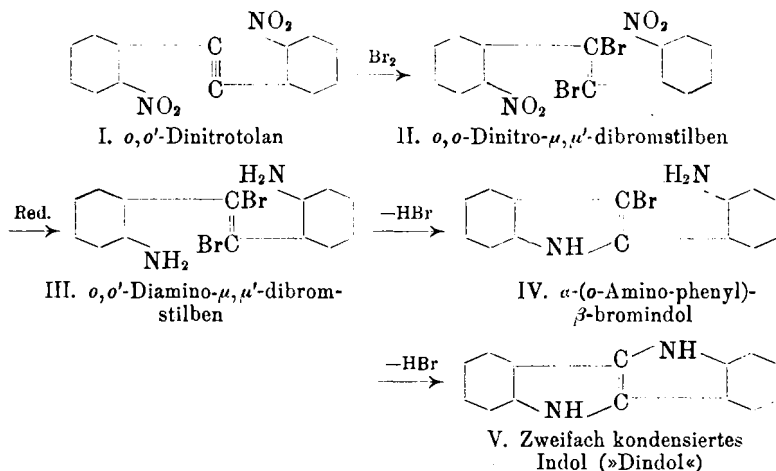


127. Paul Ruggli: Über die Bildung eines zweifach kondensierten Indols.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Straßburg i. E.]

(Eingegangen am 7. März 1917.)

Wie man bei der Indol-Synthese nach A. Lipp¹⁾ vom *o*-Amino- ω -chlorstyrol beim Erhitzen mit Natriumalkoholat unter Chlorwasserstoff-Abspaltung zum Indol gelangt, so ist zu erwarten, daß man analog vom *o,o'*-Diamino- μ,μ' -dibromstilben (Formel III) durch zweimalige Bromwasserstoff-Abspaltung unter doppeltem Ringschluß zu einem zweifach kondensierten Indol (Formel V) gelangt:



Derartige doppelt kondensierte Indole scheinen noch nicht bekannt zu sein; nur in der Pyrrolreihe sind einige ähnlich gebaute Ketoderivate hydrierter Systeme beschrieben²⁾, die sich aber mehr als innere Säureamide verhalten; sie entstehen aus Diaminodicarbonsäuren durch Wasser-Abspaltung.

Als Ausgangsmaterial diente *o,o'*-Dinitrotolan³⁾ (Formel I), dessen Dibromid (II) durch Behandeln mit Zinnchlorür in Eisessig-Chlorwasserstoff zu *o,o'*-Diamino- μ,μ' -dibromstilben (Formel III) reduziert wird.

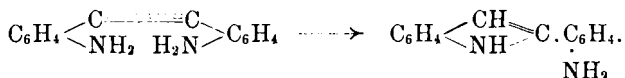
¹⁾ B. 17, 1067 [1884].

²⁾ Vergl. Emery, A. 295, 99 ff., 113 [1897]; W. Traube, B. 35, 4122 [1902]; A. 332, 111, 112, 127 [1904]; W. Köhl, B. 36, 172 [1903].

³⁾ A. Kliegl und K. Haas, B. 44, 1214 [1911]; P. Pfeiffer, B. 45, 1829 [1912]; P. Ruggli, A. 392, 95 [1912].

Der erste Indol-Ringschluß unter Bromwasserstoff-Abspaltung gelang nun auffallend leicht, während der zweite auf wesentliche Schwierigkeiten stieß. Als versucht wurde, durch Behandeln mit alkoholischer Pikrinsäure ein Pikrat der Diaminoverbindung herzustellen, wurden Verbindungen von sehr unscharfen Zersetzungspunkten und wechselnder Zusammensetzung erhalten. Die Analysen verschiedener Präparate ließen auf teilweise Bromwasserstoff-Abspaltung schließen, und in der Lösung waren reichlich Bromionen nachweisbar. Die Untersuchung der Reaktion ergab, daß bereits durch 20 Minuten langes Kochen mit alkoholischer Pikrinsäurelösung ein Molekül Bromwasserstoff unter Ringschluß glatt abgespalten wird; das Diamino-dibromstilben (III) geht hierbei in α -(*o*-Amino-phenyl)- β -bromindol (Formel IV) über. Die Konstitution dieser Verbindung wird dadurch bewiesen, daß man durch Wegreduzieren des β -ständigen Bromatoms mit Natriumamalgam in Alkohol zu dem bereits bekannten α -(*o*-Amino-phenyl)-indol¹⁾ gelangt.

Eine ähnliche Umwandlung haben Kliegl und Haas²⁾ bei dem *o,o'*-Diaminotolan beobachtet, dessen Pikrat beim Schmelzen bezw. Erhitzen auf 140° in das Pikrat des isomeren Aminophenyl-indols übergeht:



Allerdings eignet sich die Pikratschmelze nicht zur präparativen Darstellung, welche letztere daher von den Autoren durch halbstündiges Erwärmen mit konzentrierter Schwefelsäure auf 100° ausgeführt wurde.

Auch die Mehrzahl der andern bekannten Indol-Ringschlüsse erfordern verhältnismäßig energische Einwirkung³⁾; am leichtesten, schon beim Belichten, verläuft die Bildung der Isatogene aus *ortho*-nitrierten Tolanen bezw. Chlorstilbenen nach P. Pfeiffer⁴⁾.

Neben den bisherigen Methoden dürfte das Kochen mit alkoholischer Pikrinsäurelösung als mildes Ringschluß-Mittel einigen Wert haben, besonders wenn es sich um empfindliche Substanzen handelt. Bis jetzt wurde in dieser Hinsicht noch festgestellt, daß auch das bromfreie *o,o'*-Diaminotolan schon beim Kochen mit Pikrinsäurelösung in Aminophenyl-indol übergeht. Allerdings verläuft die Reaktion hier

¹⁾ Kliegl und Haas, B. 44, 1211, 1217 [1911].

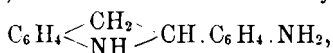
²⁾ B. 44, 1212 [1911].

³⁾ Vergl. Lipp, B. 17, 1067 [1884]; J. Thiele und O. Dimroth, B. 28, 1411 [1896].

⁴⁾ A. 411, 72 [1916].

langsamer als bei dem Dibromid; nach einer halben Stunde ist erst ein kleiner Teil, nach fünf Stunden der größte Teil in das Pikrat des Aminophenyl-indols übergegangen.

Ein Versuch, aus *o,o'*-Diamino-stilben ein Dihydro-indol-Derivat,



zu erhalten, welches als Zwischenprodukt der Thiele-Dimrothschen Indolsynthese¹⁾ in Betracht käme, scheiterte an der Schwerlöslichkeit des Diaminostilben-pikrats in Alkohol; bei längerem Kochen in Eisessig bildete sich eine amorphe, hochschmelzende Substanz.

Ob bei den Umlagerungen der *ortho*-amidierten Tolane mit Pikrinsäure eine Addition der letzteren an die dreifache Bindung und Wiederabspaltung des Pikrinsäure-Restes mit einem Amino-Wasserstoffatom stattfindet, wie es Kliegl und Haas²⁾ für die Pikratschmelze des *o,o'*-Diaminotolans in Betracht ziehen, scheint mir vorläufig insofern zweifelhaft, als das Additionsvermögen der Acetylenbindung in Tolan an sich für Pikrinsäure sehr gering ist. So läßt sich das nicht substituierte Tolan aus gesättigter alkoholischer Pikrinsäure unverändert umkrystallisieren; beim vorsichtigen Zusammenschmelzen mit Pikrinsäure entsteht zwar eine hellbraune Schmelze, deren Farbe auf Addition hinweist, beim Erstarren geht sie aber wieder zum Hellgelb der Pikrinsäure zurück; auch der unscharfe Schmelzpunkt (etwa 59–110°) der wiedererstarten Schmelze läßt nicht auf eine Verbindung schließen. Das Pikrat des Stilbens dagegen ist nach Reddelien³⁾ eben noch isolierbar⁴⁾.

Immerhin könnten die Aminogruppen rein »stabilisierend« auf das Additionsprodukt wirken, doch wird man dann kaum mehr von einem bestimmten Orte der Anlagerung sprechen können⁵⁾.

Übrigens scheint es sich bei der Umlagerung nicht um eine ganz spezifische Wirkung der Pikrinsäure zu handeln; wenigstens gab eine

¹⁾ B. 28, 1411 [1896].

²⁾ B. 44, 1212 [1911].

³⁾ J. pr. [2] 91, 244 [1915].

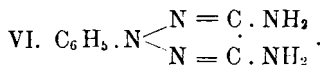
⁴⁾ Hier liegt eines der Beispiele vor, in welchen die dreifache Bindung weniger ungesättigt reagiert als die Doppelbindung. Ähnliche Andeutungen finden sich bei der »Chinhydron«-Bildung: Tolan gibt beim Erwärmen mit äquimolekularen Mengen Chloranil eine rotbraune Schmelze, Stilben nach Haakh (B. 42, 4594 [1909]) eine dunkelvioletten Schmelze. Vergl. auch die optischen Untersuchungen von Ley und v. Engelhardt, Ph. Ch. 74, 31 [1910]; B. 50, 247 [1917]; Stobbe und Ebert, B. 44, 1289, 1294 [1911]. Vielleicht gehört hierher auch die Tatsache, daß *o,o'*-Diaminotolan ein Monopikrat, *o,o'*-Diaminostilben ein Dipikrat bildet. Vergl. Exp. Teil.

⁵⁾ Vergl. auch die Arbeiten von P. Pfeiffer, A. 404, 1 [1914]; 412, 253 [1916].

Probe des reinen *o,o'*-Diamino- μ,μ' -dibromstilbens in Aceton auch schon mit ein paar Tropfen verdünnter Salpetersäure und Silbernitrat beim Stehen allmählich eine Bromsilber-Fällung.

Die Versuche, aus α -(*o*-Amino-phenyl)- β -bromindol (IV) ein zweites Molekül Bromwasserstoff abzuspalten, um zu dem zweifach kondensierten Indol (V) zu gelangen, stießen [auf erhebliche Schwierigkeiten. Gegen weiteres Kochen [mit alkoholischer Pikrinsäure ist Aminophenyl-bromindol recht beständig. Zwar findet bei tagelangem Kochen eine sehr langsame Bromwasserstoff-Abspaltung statt, doch wurden bei einem Dauerversuch nur amorphe Substanzen erhalten. Auf eine Reihe weiterer ergebnisloser Versuche mit trockner Pikrinsäure, konzentrierter Schwefelsäure, Triäthylamin ist im experimentellen Teil kurz hingewiesen. Schließlich führten mehrfach variierte Versuche mit alkoholischem Kali, wenn auch mit minimaler Ausbeute, zum Ziele. Kocht man mit berechneten Mengen alkoholischen Kalis im Wasserstoffstrom mehrere Stunden, so scheidet sich das zweifach kondensierte Indol (V) neben Bromkalium als sandiges, schweres Krystallpulver ab. Es besteht aus hochschmelzenden, schwer löslichen, rhombischen Krystallen, welche aus hochsiedenden Lösungsmitteln umkrystallisierbar sind. Leider beträgt die Ausbeute kaum 5 %, so daß die Substanz aus Mangel an Material bisher nicht vollkommen gereinigt werden konnte. Die Hauptmenge geht in harzige bezw. amorphe Produkte über.

Daß der zweite Indol-Ringschluß so unverhältnismäßig viel schwerer verläuft als der erste, wird hauptsächlich auf räumlichen oder konstitutionellen Schwierigkeiten beruhen. Es scheint eine gewisse Abneigung gegen die naphthalinartige Kondensierung zweier aromatischer Fünfringe mit einander zu bestehen¹⁾, wie schon Thiele und Schleußner²⁾ bei der Untersuchung des Diamino-phenyl-osotriazols (Formel VI) an einer Reihe von Beispielen festgestellt haben.



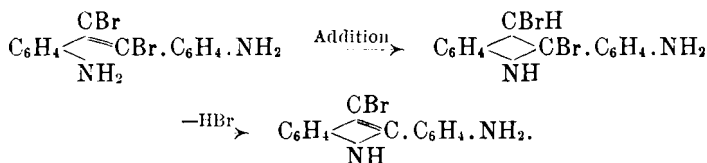
Während bekanntlich *o*-Diamine der Benzolreihe bei der Einwirkung von Eisessig, Aldehyd, salpetriger Säure usw. unter »Orthokondensation« leicht Fünfringe angliedern, zeigten diese Autoren, daß das Diamino-phenyl-osotriazol z. B. mit Eisessig **keinen** Imidazolring schließt, sondern Acetylderivate bildet, welche bisher in keiner Weise in Imidazole übergeführt werden konnten. Analog entsteht mit Benz-

¹⁾ Vergl. dagegen das Diphenyl-diphensuccindadien von Brand, B. **45**, 3073, 3075 [1912].

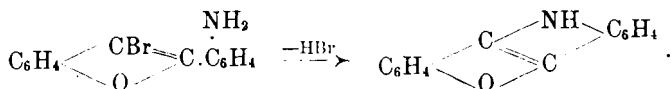
²⁾ A. **295**, 129 [1897].

aldehyd keine ringförmige Anhydrobase, sondern eine wahre Dibenzalverbindung, welche nicht in eine Anhydrobase überführbar war. Desgleichen entsteht mit salpetriger Säure zunächst kein Azimid-Fünfring, sondern eine einfache, merkwürdig beständige Diazoverbindung, welche bei gewöhnlicher Temperatur erst in einer Woche (rascher beim Erwärmen mit Natriumacetat) einen Azimid-Fünfring schließt, der aber auffallend leicht wieder gesprengt wird. Dem Anschluß eines Sechsrings steht dagegen kein Hindernis im Wege (Chinoxalin-Bildung).

Ähnliche Verhältnisse werden auch im vorliegenden Falle des Aminophenyl-bromindols den zweiten Fünfring-Schluß sehr erschweren. Vielleicht kommt als weiterer Grund noch die mangelhafte Additionsfähigkeit der Indol-Doppelbindung hinzu, in folgender Weise: Für den leicht verlaufenden ersten Ringschluß scheint mir eine primäre Addition der *o*-Aminogruppe an die Stilben-Doppelbindung sehr wahrscheinlich, ähnlich wie ja bei der Isatogenbildung¹⁾ aus *ortho*-nitrierten Tolanen sich die Nitrogruppe an die ungesättigte Seitenkette anlagert. Erst nachträglich wird der Bromwasserstoff abfallen:



Die primäre Addition der Aminogruppe mag hierbei noch durch die Anwesenheit der Bromatome begünstigt worden sein, da ja die Umlagerung des bromfreien Diaminotolans erheblich langsamer verläuft. Ist die Doppelbindung aber erst ein Bestandteil eines Indolkernes geworden, so ist ihr Additionsvermögen so geschwächt, daß eine Anlagerung der anderen *o*-Aminogruppe kaum mehr stattfinden kann. Da aber das Brom am doppelt gebundenen Kohlenstoff an sich wenig reaktionsfähig ist, so erfolgt der zweite Ringschluß unter Bromwasserstoff-Abspaltung sehr schwer. Möglicherweise könnte die analoge Reaktion bei der additionsfähigeren Doppelbindung eines entsprechenden Cumarons leichter verlaufen:



Für das zweifach kondensierte Indol schlage ich den aus »Diindol«²⁾ gleichfalls »kondensierten« Namen »Dindol« vor, da andere

¹⁾ P. Pfeiffer, A. 411, 72 [1916].

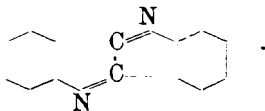
²⁾ »Diindol« ist bekanntlich schon für $(\text{C}_8\text{H}_7\text{N})_2$ in Gebrauch, wäre übrigens im vorliegenden Falle auch unkorrekt.

Bezeichnungen zur Kollision mit bereits bekannten Körperklassen führen würden. Der hohe Zersetzungs-Schmp. 320—325° erinnert an den Schmp. 302° des Diindyls (Diindolyls) von Madelung¹⁾, zu welchem es sich verhält wie das Naphthalin (Schmp. 80°) zum Diphenyl (Schmp. 70°).

Kliegl und Haas²⁾ haben seinerzeit auf die Möglichkeit hingewiesen, daß das sog. »Diiminotolan«, welches Golubeff³⁾ durch Reduktion von »Isodinitrobenzil« (= *o, o'*-Dinitrobenzil) erhielt, ein zweifach kondensiertes Indol sein könne. Soweit an meinem knappen Material ein Vergleich mit Golubeffs »Diiminotolan« nach seiner Beschreibung möglich war, scheinen mir die Stoffe, trotz einiger Ähnlichkeit, verschieden zu sein; doch soll ein exakter Vergleich noch durchgeführt werden, falls die Beschaffung des Materials möglich ist. Einige Eigenschaften sind im Folgenden zum Vergleich zusammengestellt.

| »Diiminotolan« nach Golubeff ⁴⁾ | Dindol nach Ruggli |
|--|--|
| Rhombische Tafeln (Blättchen) | Rhombische Tafeln |
| Sublimiert vollständig bei etwa 250°, ohne zu schmelzen; Schmelzpunkt (gegen 380°) nur im geschlossenen Röhrchen bestimmbar. | Schmilzt unter Zersetzung ziemlich scharf bei 320—325°, ohne zu sublimieren. |
| Gibt mit Salpetersäure (sp. G. 1.3) charakteristische Blaufärbung. | Wird in braunes Harz verwandelt. |
| Konzentrierte Schwefelsäure gibt grünlich-braune Farbe. | Grünlich-braune Farbe. |

Von den weiter zu erforschenden Eigenschaften des Dindols erscheint namentlich die Oxydation bzw. Dehydrierung interessant, welche voraussichtlich zu einem farbigen Körper der Formel:



führen sollte.

Experimentelles.

o, o'-Dinitro-*μ, μ'*-dibrom-stilben (*o, o'*-Dinitro-tolan-dibromid)
(Formel II).

Die Substanz wurde von P. Pfeiffer⁵⁾ aus Dinitrotolan und überschüssigem Brom in Äther durch mehrtägiges Stehen im Sonnenlicht

¹⁾ A. 405, 61 [1914]. ²⁾ B. 44, 1213 [1911].

³⁾ Referate: Beilstein III, 282; B. 17c, 581 [1884]; J. 1884, 1056.

⁴⁾ Nach den Referaten zitiert. ⁵⁾ B. 45, 1829 [1912].

erhalten. Glatter und rascher, mit einer Ausbeute von 90—95% der Theorie erhält man sie, wenn man eine abgewogene Menge Brom, etwa 2 g, in 40 ccm gereinigtem Tetrachlorkohlenstoff mit der 1.7-fachen Menge ganz reinen, fein gepulverten *o,o'*-Dinitrotolans (1 Mol.:1 Mol.) an einem hellen Tage an der Maschine schüttelt. Meist ist schon in einigen Stunden die Bromaddition zu Ende, die Bromfarbe fast ganz und der Geruch ganz verschwunden. Das Ende der Reaktion erkennt man auch daran, daß der Niederschlag nicht mehr schwimmt, sondern sich absetzt. Das schwere, sandige, nahezu farblose Krystallpulver ist nach Absaugen und Waschen mit etwas Tetrachlorkohlenstoff für präparative Zwecke meist genügend rein; aus dem Filtrat erhält man beim Verdunsten noch einen kleinen, weniger reinen Anteil, welcher aus Eisessig umkrystallisiert wird. Größere Mengen werden zweckmäßig in kleineren Einzelportionen hergestellt.

Bei ungünstigem Licht kann man die Reaktion in der Wärme ausführen, indem man die Komponenten in berechneten Mengen mit Tetrachlorkohlenstoff im geschlossenen Rohr (zugeschmolzenes Reagensrohr) einige Stunden im Wasserbad erhitzt, doch verläuft die Reaktion dann nicht ganz so glatt (geringe Bromwasserstoff-Entwicklung), und das Produkt ist nicht sogleich rein. Kleine Mengen krystallisieren auch fast momentan beim Zusatz von überschüssigem Brom zur heißen Eisessiglösung des Dinitrotolans; doch wird in diesem Falle die Ausbeute durch Bildung hochschmelzender, oranger bis rotbrauner Nebenprodukte stark beeinträchtigt.

Aus Eisessig umkrystallisiert, lag der Schmp. bei 214° (unkorr.) (nach Pfeiffer 217°); die Substanz färbt sich am Licht dunkler.

0.1858 g Sbst.: 0.1627 g AgBr.

$C_{14}H_8O_4N_2Br_2$ (428). Ber. Br 37.38. Gef. Br 37.26.

o,o'-Diamino- μ,μ' -dibrom-stilben (Formel III).

4.28 g *o,o'*-Dinitro- μ,μ' -dibromstilben werden feingepulvert in 40 ccm Zinnchlorürlösung in Eisessig-Chlorwasserstoff (ein Mol. Zinnchlorür in 600 ccm) unter Umschwenken eingetragen. Man läßt stehen oder erwärmt gelinde, bis die ziemlich mäßige Reaktion einsetzt, welche am eingetauchten Thermometer verfolgt wird. Erforderlichenfalls verhindert man durch gelinde Kühlung, daß die Temperatur wesentlich über 100° steigt, dann läßt man über Nacht stehen. Das scharf abgesaugte Zinndoppelsalz wird durch Verreiben mit überschüssiger Natronlauge zerlegt. Der verbleibende Niederschlag wird abgesaugt und durch Auskochen mit Aceton das Amin von beigemengter Zinnsäure befreit; aus der Acetonlösung wird es durch Abdestillieren des Lösungsmittels oder Ausspritzen mit Wasser gewonnen und aus Toluol umkrystallisiert.

Farblose Blättchen oder flache Nadeln. Die Ausbeute beträgt etwa 2.6 g.

Die Substanz ist in Pyridin oder Aceton heiß sehr leicht, kalt ziemlich leicht löslich, in Äther oder heißem Alkohol ziemlich schwer,

in kaltem Alkohol sehr schwer löslich. Zur Analyse wurde sie aus Toluol umkrystallisiert, dann aus Aceton mit Wasser ausgespritzt und schließlich noch aus viel Alkohol umkrystallisiert.

0.1087 g Sbst.: 0.1808 g CO₂, 0.0308 g H₂O. — 0.2277 g Sbst.: 16.0 ccm N (12°, 738 mm). — 0.1994 g Sbst.: 0.2023 g AgBr.

C₁₄H₁₂N₂Br₂. Ber. C 45.66, H 3.29, N 7.61, Br 43.44.

Gef. » 45.36, » 3.17, » 8.09, » 43.18.

Die Lösungen des Diamins färben sich an der Luft dunkel; die trockne Substanz ist beständig. Sie ist diazotierbar und gibt mit β -Naphthol einen zinnoberroten Azofarbstoff.

Verhalten beim Erhitzen: Bei ziemlich raschem Erhitzen erfolgt bei 168–169° stürmische Zersetzung; bei langsamem Erwärmen sintert die Substanz und schmilzt dann erst bei etwa 260°. Zur Gewinnung des Umwandlungsproduktes wurden Proben von je 0.2 g einige Zeit auf 125–140° erhitzt; es entstand ein rotbraunes, zerreibliches Pulver von amorphem Charakter, das nicht krystallinisch erhalten werden konnte.

α -(*o*-Amino-phenyl)- β -brom-indol (Formel IV).

2 g *o,o'*-Diamino- μ,μ' -dibromstilben werden mit 4 g Pikrinsäure in 140 ccm Alkohol 20–30 Minuten gekocht. Erst nach einigen Minuten tritt völlige Lösung ein, indem sich die anfangs gelbe Flüssigkeit dunkelbraun färbt. Man läßt über Nacht stehen, macht die nötigenfalls filtrierte Lösung mit etwa 20 ccm wäßrigem Ammoniak alkalisch und läßt eine Viertelstunde stehen; ein etwaiger farbloser Niederschlag, wie er sich bei kürzerem Kochen mit Pikrinsäure stets bildet, würde aus unverändertem Diamino-dibromstilben bestehen; zuweilen fällt auch gelbes Ammoniumpikrat aus. Die klare Lösung wird hierauf durch allmählichen Zusatz von viel Wasser unter Umschwenken und Reiben mit einem Glasstab gefällt; die Rohausbeute beträgt 1.8–1.9 g.

Das Aminophenyl-bromindol zeigt, mehrmals aus wenig verdünntem Alkohol, eventuell unter Zusatz von Tierkohle, umkrystallisiert, den Schmp. 146–147° (Dunkelfärbung). Es krystallisiert in farblosen Nadelbüscheln.

20.490 mg Sbst.: 43.805 mg CO₂, 7.215 mg H₂O. — 0.0417 g Sbst.: 0.0275 g AgBr. — 0.1230 g Sbst.: 0.0820 g AgBr.

C₁₄H₁₁N₂Br (287). Ber. C 58.53, H 3.86, Br 27.85.

Gef. » 58.31, » 3.94, » 28.06; 28.37.

Verhalten: Nach viertelstündigem Kochen mit methylalkoholischem Kali wurde nur unverändertes Ausgangsmaterial zurückgewonnen. Bei mehrstündigem Kochen wird etwas Dindol gebildet (vergl. unten).

Halbstündiges Erhitzen mit Triäthylamin im geschlossenen Rohr auf 100° gab neben Ausgangsmaterial nur ein harziges Öl. — Aminophenyl-bromindol löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit olivgrüner Farbe; gießt

man nach 3—5 Minuten langem Stehen bei Zimmertemperatur oder 0° in Eiswasser und setzt Ammoniak zu, so entsteht ein weißer Niederschlag, aus welchem neben Harz nur Ausgangsmaterial zurückgewonnen wird. Bei 20-stündigem Kochen mit alkoholischer Pikrinsäure waren 6—7 % des Broms abgespalten, d. h. fällbar geworden; ein vierzehntägiger ununterbrochener Versuch mit alkoholischer Pikrinsäure gab ein amorphes Pulver vom Zersetzungspunkt etwa 50—100°, welches in Berührung mit Lösungsmitteln verharzte; auch bei langsamem Erwärmen mit trockner Pikrinsäure auf 140° wurden nur Zersetzungsprodukte erhalten.

Reduktion zu Aminophenyl-indol: 0.6 g Aminophenylbromindol wurden in warmem Alkohol gelöst und allmählich unter oftmaligem Schütteln mit 10 g 4½-prozentigem Natriumamalgam versetzt, wobei von Zeit zu Zeit erwärmt wurde. Am andern Tage hatten sich Krystalle vom Schmp. 152—154° abgeschieden; durch Zusatz von wenigen Kubikzentimetern Wasser wurde aus der Mutterlauge ein weiterer Anteil gefällt. Aus Alkohol umkrystallisiert, war diese Substanz völlig bromfrei, schmolz bei 153—154° und wurde durch die Mischprobe mit einem nach Kliegl und Haas¹⁾ dargestellten Präparat von α -(*o*-Amino-phenyl)-indol (Schmp. 154°) identifiziert, während sie mit Aminophenylbromindol starke Depression gab (Mischschmelzpunkt etwa 123°, unscharf).

Aus der ursprünglichen alkoholischen Reaktionslösung wurde durch mehr Wasser noch eine niedriger schmelzende Substanz gefällt, welche, aus verdünntem Methylalkohol umkrystallisiert, bei 123—125° schmolz und einheitlich zu sein scheint; ihre Untersuchung ist noch nicht abgeschlossen.

Dindol (zweifach kondensiertes Indol, Formel V).

1 g α -(*o*-Amino-phenyl)- β -bromindol wird mit etwa 0.195 g Ätzkali in ungefähr 10 ccm Alkohol (hergestellt durch Verdünnen von konzentriertem methylalkoholischem Kali mit Äthylalkohol; Verhältnis 1 Mol:1 Mol) im Wasserstoffstrom etwa 6—7 Stunden auf dem Wasserbade am Rückflußkühler gekocht. Die Reaktion wird nicht neutral. Es scheidet sich am Boden eine ziemlich feste Kruste von Dindol und Bromkalium ab, die nach Dekantieren des Alkohols mehrfach mit Alkohol gewaschen wird. Dann verreibt man den Niederschlag mehrfach mit Wasser, um das Bromkalium zu lösen; aus einer solchen wäßrigen Lösung wurden durch Silbernitrat 0.152 g Bromsilber, d. h. 55 % der Theorie gefällt, wobei allerdings im Alkohol noch etwas enthalten sein muß. Das rohe Dindol ist ein schweres, hellbraunes Krystallpulver; auf Ton gebracht 0.08—0.10 g. Es enthält aber noch merkliche Mengen anorganischer Substanz eingeschlossen (Rückstand

¹⁾ B. 44, 1217 [1911].

beim Verbrennen) und wird daher aus heißem Anisol oder Nitrobenzol umkrystallisiert; es bildet nahezu farblose, schwach gelbliche, rhombische Krystalle. In Alkohol, Äther und Eisessig ist es schwer löslich. Der Zersetzungspunkt liegt ziemlich scharf zwischen 320—325° (unkorr.) Von einer Sublimation, wie sie für Golubeffs »Diiminotolan« charakteristisch zu sein scheint (vergl. theoret. Teil), ist nichts zu bemerken. Die Substanz ist vollkommen bromfrei. Die Analysenpräparate entstammen verschiedenen Darstellungen und waren einmal aus Anisol umkrystallisiert.

4.285 mg Sbst.: 12.525 mg CO₂, 2.215 mg H₂O. — 6.750 mg Sbst.: 19.620 mg CO₂, 3.230 mg H₂O. — 3.530 mg Sbst.: 0.44 ccm N (14°, 712 mm). — 3.930 mg Sbst.: 0.49 ccm N (20°, 716 mm).

C₁₄H₁₀N₂ (206). Ber. C 81.55, H 4.89, N 13.60.
Gef. » 79.72, 79.27, » 5.78, 5.35, » 13.89, 13.68.

Weitere Analysen, die mit einem Rohprodukt ausgeführt waren, gaben unter Berücksichtigung des Aschengehaltes exakte Zahlen für H (5.27, 5.10 %) und N (13.4 %). Der Kohlenstoffgehalt der schwer verbrennlichen Substanz zeigt ein Minus; eine völlige Reinigung war leider infolge der minimalen Ausbeute bisher nicht möglich, soll aber ausgeführt werden, falls das erforderliche Ausgangsmaterial beschafft werden kann.

Wird die ursprüngliche, dekantierte, alkoholische Reaktionslösung mit Wasser oder Chlorcalciumlösung gefällt, so erhält man 0.57 g eines hellen Niederschlags, der in Berührung mit den meisten Lösungsmitteln verharzt, mit Äther vorübergehend pulverig wird, aber auf Ton gleichfalls wieder verharzt. Zuweilen lassen sich hier noch Spuren des Ausgangsmaterials isolieren.

Dindol wird von Salpetersäure (spez. Gew. 1.3) unter Braunfärbung verharzt; konzentrierte Schwefelsäure ruft eine grünlich-braune Färbung hervor.

Umlagerung von *o,o'*-Diamino-tolan in α -(*o*-Amino-phenyl)-indol mit alkoholischer Pikrinsäure¹⁾.

2 g *o,o'*-Diaminotolan wurden mit 4 g Pikrinsäure und 140 ccm Alkohol eine halbe Stunde gekocht; über Nacht schieden sich 0.05 g Aminophenyl-indolpikrat in den charakteristischen braunroten Krystallen ab, welche identifiziert wurden; aus dem Filtrat krystallisierten 2.05 g strohgelbe Nadelbüschel des Diamino-tolanpikrats und weiterhin 0.68 g eines Gemisches von ungefähr gleichen Teilen beider Pikrate. Aus einem andern Versuch wurden nach 5-stündigem Kochen etwa $\frac{2}{3}$ der

¹⁾ Vergl. auch Kliegl und Haas, B. 44, 1217 [1911].

Substanz als Aminophenyl-indolpikrat, der Rest als Diamino-tolauipikrat gewonnen. Die Trennung der charakteristischen Pikrate ist hier leichter als die der freien Amine, welche unter einander gleiche Schmelzpunkte besitzen.

o,o'-Diamino-stilben-Dipikrat. Beim Zusammengeben der Lösungen von *o,o'*-Diaminostilben und Pikrinsäure in Eisessig oder Alkohol krystallisiert es sofort in braunen schwer löslichen Kryställchen vom Zersetzungspunkt etwa 209° aus; die größeren Krystalle zeigen einen violetten Oberflächenschimmer.

20.310 mg Subst.: 34.570 mg CO₂, 5.380 mg H₂O. — 4.040 mg Subst.: 0.64 ccm N (19.5°, 715 mm). — 0.1273 g Subst.: 18.1 ccm N (15°, 751 mm).

C₁₄H₁₄N₂, 2 C₆H₃O₇N₃ (668). Ber. C 46.71, H 3.02, N 16.78.

Gef. » 46.42, » 2.96, » 17.39, 16.66.

Beim Kochen von *o,o'*-Diaminostilben mit Pikrinsäure in Alkohol war nach 23 Stunden das schwer lösliche Pikrat noch unverändert. Beim Kochen in Eisessig blieb zunächst ein Teil des Pikrats suspendiert, ging aber innerhalb einer Stunde mit brauner Farbe klar in Lösung. Es wurde in Ammoniakwasser gegossen; der ausgeschiedene Niederschlag zeigte den Schmelzpunkt ca. 260°. Beim Behandeln mit Lösungsmitteln wurden teils Harze, teils ein amorphes helles Pulver vom Zersetzungspunkt 260—270° erhalten.

Straßburg i. E., 1. März 1917.

128. C. N. Riiber und E. Berner: Die Spaltung der Phenylglycerinsäure vom Schmp. 122° in ihre optisch-aktiven Komponenten.

[Aus dem Chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Drontheim.]

(Eingegangen am 18. April 1917.)

Vor zwei Jahren hat der eine von uns mitgeteilt, wie man die Phenylglycerinsäure vom Schmp. 141° in ihre Komponenten mittels Morphins spalten kann¹⁾.

Die raumisomere, bei 122°²⁾ schmelzende Phenylglycerinsäure behaupten Plöchl und Mayer³⁾ schon vor 20 Jahren gespalten zu haben.

Bei unserer Wiederholung dieser Versuche sind wir zu dem überraschenden Ergebnis gekommen, daß diese Annahme auf einer Täuschung beruhen muß. Die wahren aktiven Komponenten der Säure

¹⁾ B. 48, 823 [1915].

²⁾ Dieser Schmelzpunkt, 122°, dürfte richtiger sein, als der in der Literatur früher angegebene, 121°.

³⁾ B. 30, 1608 [1897].