

säure (1:1) 1.5 g *p*-Nitro-benzoësäure gewinnen. Aus heißem Wasser umkrystallisiert, schmolz die Säure scharf bei 234° (unkorr.).

0.1005 g Sbst. verbrauchten 11.9 ccm  $n/_{20}$ -NaOH.

$C_7H_5O_4N$  (einbas.). Ber. Äquiv.-Gew. 167.0. Gef. Äquiv.-Gew. 168.9.

Moskau, Laboratorium von Prof. Dr. S. S. Nametkin.

## 69. O. Schmitz-Dumont und E. Motzkus: Über die Nebenvalenzkräfte des Indol-Stickstoffs.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Bonn.]

(Eingegangen am 8. Januar 1929.)

In einer kürzlich erschienenen Arbeit von O. Schmitz-Dumont<sup>1)</sup> wurde über die Additionsfähigkeit des Pyrrol-Stickstoffs berichtet. Dem Pyrrol sehr nahe steht das Indol, dessen Verbindungen oft an Stelle von Pyrrol-Verbindungen zu Modellversuchen verwendet wurden. Wir haben zur Ergänzung auch die Nebenvalenzkräfte einiger Indol-Derivate untersucht. In der Hauptsache dienten hierfür die Additionsreaktionen mit Zinn(IV)-chlorid und -bromid; jedoch wurde in einigen Fällen auch das Verhalten der Indole gegenüber Titan(IV)-chlorid und Aluminiumbromid studiert.

Der Grundkörper, das Indol, verhält sich gegenüber Zinn(IV)-chlorid vollkommen anders als Pyrrol, indem er die normale Verbindung (I)  $SnCl_4 \cdot 2C_8H_7N$  bildet, aus der das Indol fast restlos regeneriert werden kann. Auffällig ist die blaugrüne Farbe, die das Reaktionsprodukt besitzt. Es ist nicht anzunehmen, daß dieser Farbeffekt durch die Addition von Zinn(IV)-chlorid an den Indol-Stickstoff hervorgerufen wird. Die Verbindung sollte höchstens gelb gefärbt sein. In der Tat entsteht bei der Vereinigung der Komponenten zuerst ein gelber Niederschlag, der aber sehr bald eine blaugrüne Farbe annimmt. Die Versuche wurden in den verschiedensten Lösungsmitteln und auch bei tiefen Temperaturen von  $-60^\circ$  ausgeführt, ohne daß sich das Reaktionsbild änderte. Der Farbeffekt wird jedenfalls durch die Bildung eines intensiv blau gefärbten Nebenproduktes bedingt<sup>2)</sup>. In der Existenz einer stabilen Indol-Zinn(IV)-chlorid-Verbindung kommt die bedeutend größere Additionsfähigkeit des Indol-Stickstoffs gegenüber dem Pyrrol-Stickstoff zutage; dieses ist gleichbedeutend mit einer stärkeren Basizität des ersteren. Sie reicht jedoch nicht aus, um das schwächer addierende Zinn(IV)-bromid zu einer stabilen Verbindung an den Indol-Stickstoff zu binden.

Mit Titan(IV)-chlorid und Aluminiumbromid bildet dagegen Indol die normal zusammengesetzten Verbindungen (II)  $TiCl_4 \cdot 2C_8H_7N$  und (III)  $AlBr_3 \cdot C_8H_7N$ , in denen das Indol-Molekül ohne Zweifel eine Koordinationsstelle einnimmt. Aus beiden Substanzen kann das Indol unverändert regeneriert werden. Während die Aluminiumbromid-Verbindung

<sup>1)</sup> B. 62, 226 [1929].

<sup>2)</sup> Die Isolierung des blauen Nebenproduktes gelang durch Behandeln mit Nitrobenzol; die Additionsverbindung geht vollkommen in Lösung, während die blaue Substanz als unlöslicher Rückstand verbleibt. Hierüber wird in einer späteren Arbeit ausführlich berichtet.

als fast weißes, krystallines Pulver erhalten wird, besitzt das Additionsprodukt mit Titan(IV)-chlorid eine tiefviolette Farbe. Es ist unwahrscheinlich, daß dieser Farbeffekt auf analoge Weise erklärt werden muß wie bei der Indol-Zinn(IV)-chlorid-Verbindung. Die Reaktions-Erscheinungen deuten in keiner Weise darauf hin. Eine Reduktion zu 3-wertigem Titan kommt auch nicht in Frage, da durch Einwirkung von wäßrigen Alkalien sofort weißes Titan(IV)-hydroxyd gebildet wird, während Titan(III)-hydroxyd braun gefärbt ist. Da Rosenheim<sup>3)</sup> aus Pyridin und Titan(IV)-chlorid auch eine tief gefärbte Verbindung erhielt, kann angenommen werden, daß sich Indol an Titan(IV)-chlorid zu einer normalen Molekülverbindung addiert. Die intensive Farbe muß dem speziellen Valenzzustand des Titans in dieser Substanz zugeschrieben werden.

Durch Polymerisation wird das Additionsvermögen des Pyrrol-Stickstoffs sehr gesteigert. Das gleiche trifft für den Indol-Stickstoff zu. Triindol addiert nicht nur Zinn(IV)-chlorid, sondern vereinigt sich auch mit Zinn(IV)-bromid zu einer stabilen Verbindung. Der Zinn(IV)-bromid-Verbindung kommt die Formel (IV)  $\text{SnBr}_4 \cdot 2(\text{C}_8\text{H}_7\text{N})_3$  zu; sie hat also die analoge Zusammensetzung wie die entsprechende Tripyrrol-Verbindung<sup>4)</sup>. Trotz seiner drei N-Atome vermag das Molekül der organischen Komponente nur eine Koordinationsstelle des Zinn(IV)-bromides auszufüllen. Anders verhält sich dagegen Triindol wieder in Analogie zum Tripyrrol gegenüber Zinn(IV)-chlorid. Hier scheint ein Triindol-Molekül zweizählig auftreten zu können, denn es wurde eine Verbindung isoliert, welcher die Formel (V)  $\text{SnCl}_4 \cdot (\text{C}_8\text{H}_7\text{N})_3$  zukommt. Allerdings konnte durch spezielle Wahl der Darstellungsmethode das der Zinn(IV)-bromid-Verbindung entsprechende Produkt von der Formel (VI)  $\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{C}_8\text{H}_7\text{N})_3$  gewonnen werden.

Ebenfalls einzählig ist Triindol in der Titan(IV)-chlorid-Verbindung von der Formel (VII)  $\text{TiCl}_4 \cdot 2(\text{C}_8\text{H}_7\text{N})_3$  und in der Aluminiumbromid-Verbindung, welche die Zusammensetzung (VIII)  $\text{AlBr}_3 \cdot (\text{C}_8\text{H}_7\text{N})_3$  besitzt.

Während die Aluminiumbromid-Verbindung nicht und die Additionsprodukte mit den Zinn(IV)-halogeniden nur schwach gelb gefärbt sind, besitzt wiederum die Titan(IV)-chlorid-Verbindung eine tief violett-schwarze Farbe.

Die Substitution des Imido-Wasserstoffs durch Methyl erhöht das Additionsvermögen des Stickstoffs nicht, was im Einklang mit den Erfahrungen steht, die beim Pyrrol gemacht wurden. Eher besitzt das *N*-Methyl-indol noch geringere Restaffinitäten als Indol selbst, denn mit Zinn(IV)-chlorid konnte unter den beim Indol eingehaltenen Bedingungen kein normales Additionsprodukt, aus dem sich die Indol-Komponente regenerieren ließ, gewonnen werden. Aluminiumbromid addiert sich dagegen unter Bildung der normalen Verbindung (IX)  $\text{AlBr}_3 \cdot \text{CH}_3 \cdot \text{NC}_8\text{H}_6$ , aus der das *N*-Methyl-indol unverändert regeneriert werden kann.

Im Gegensatz zu den bisher beschriebenen einfachen Additionsreaktionen steht die Einwirkung von Zinn(VI)-chlorid auf  $\alpha$ -Methyl-indol, die unerwarteter Weise nicht zu einer normalen Verbindung  $\text{SnCl}_4 \cdot 2\text{C}_9\text{H}_8\text{N}$  führt. Es konnten zwei Reaktionsprodukte isoliert werden von der Zusammensetzung: (X)  $\text{C}_9\text{H}_8\text{N} \cdot \text{SnCl}_3$  und (XI)  $\text{SnCl}_5\text{H} \cdot 2\text{C}_9\text{H}_8\text{N}$ .

<sup>3)</sup> Ztschr. anorgan. Chem. **26**, 245 [1901].

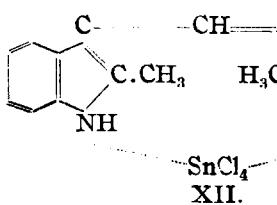
<sup>4)</sup> Nach Tschelinzew, C. 1916, I 1247, entspricht die Konstitution des Triindols der des Tripyrrols.

Die nachfolgende Tabelle gibt ein Bild von der Verschiedenartigkeit beider Substanzen.

Verb.	Schmp.	Nitro-benzol	konz. Ameisensäure	Aceton	Pyridin
X	149°	sehr leicht löslich	sehr leicht löslich	sehr leicht löslich	sofortige Umwandlung in ein weißes Produkt
XI	207°	schwer löslich	schwer löslich	Umwandlung in ein gelbes Produkt	zuerst vollkommene Lösung, dann allmähliche Abscheidung eines weißen Niederschlages

Verbindung X muß der Formel entsprechend als [ $\alpha$ -Methyl-indyl]-zinntrichlorid bezeichnet werden. Da dieses Produkt durch Zersetzen mittels wäßrigen Ammoniaks sofort reines  $\alpha$ -Methyl-indol liefert, ist es nicht zweifelhaft, daß in der Verbindung der Imido-Wasserstoff durch Zinn substituiert ist. Durch Einwirkung von Pyridin auf Verbindung XI läßt sich sämtliches Zinn als Dipyrind-Zinn(IV)-chlorid isolieren. Damit ist der Beweis geliefert, daß eine reine Additionsverbindung vorliegt. Die Konstitution läßt sich dementsprechend durch die Formel (XII)  $C_9H_9N \cdot SnCl_3 \cdot H$ , in der die Indol-Komponente koordinativ einwertig auftritt ausdrücken. Es handelt sich hier um eine  $\alpha$ -Methyl-indol-pentachlorozinnsäure, die noch 1 Mol.  $\alpha$ -Methyl-indol salzartig gebunden hat. Die Einwirkung von Zinn(IV)-chlorid auf  $\alpha$ -Methyl-indol läßt sich, von einer primären Addition abgesehen, also in folgende Phasen zerlegen: 1. Es findet zunächst ein Substitutionsvorgang statt unter Bildung von [ $\alpha$ -Methyl-indyl]-zinntrichlorid:  $C_9H_9N + SnCl_4 = C_9H_8NSnCl_3 + HCl$ . 2. Der freiwerdende Chlorwasserstoff addiert 1 Mol.  $\alpha$ -Methyl-indol<sup>5)</sup>, und dieses Hydrochlorid lagert sich, zusammen mit einem weiteren Molekül  $\alpha$ -Methyl-indol, an das Zinn(IV)-chlorid an:  $C_9H_9N + SnCl_4 + ClH, NC_9H_9 = C_9H_8N \cdot SnCl_3 \cdot H, NC_9H_9$ .

Von besonderem Interesse mußte die Untersuchung eines Di-indyl-methens in bezug auf seine Additionsfähigkeit sein. Das untersuchte Methen der Pyrrolreihe ist imstande, zwei Koordinationsstellen in der Zinn(IV)-chlorid-Verbindung auszufüllen. Das von uns verwandte Bis-[ $\alpha$ -methyl-indyl]-methen reagiert in voller Analogie zu dem Dipyrind-



methen gegenüber Zinn(IV)-chlorid zweiseitig trotz der in der Formel zum Ausdruck kommenden Verschiedenartigkeit der beiden N-Atome. Wir können also die Konstitution der Zinn(IV)-chlorid-Verbindung durch die Formel XII ausdrücken<sup>6)</sup>. Das Additionsverhältnis ist auch deshalb bemerkenswert, weil

<sup>5)</sup> Im Gegensatz zu Indol ist  $\alpha$ -Methyl-indol nach Oddo, C. 1913, I 2038, befähigt ein beständiges Hydrochlorid zu bilden.

<sup>6)</sup> Das Di-indyl-methen ist ein  $\beta$ -Methen und deshalb streng genommen kein vollkommenes Analogon zu dem untersuchten Di- $\alpha$ -pyrrol-methen. Während die

das Di-indyl-methen ebenso wie die Di-pyrryl-methene nur als einsäurige Basen reagieren.

Die Darstellung einer Zinn(IV)-bromid-Verbindung des Di-indyl-methens gelang nicht. Es konnte überhaupt keine Reaktion zwischen dem Zinnhalogenid und dem Methen festgestellt werden.

Zum Schluß soll noch erwähnt werden, daß auch ein Di-indyl-methan auf sein Additionsvermögen untersucht wurde. Wir brachten das Bis-[ $\alpha$ -methyl-indyl]-dimethyl-methan in Chloroform-Lösung mit Zinn(IV)-chlorid zur Reaktion und dampften im Vakuum das Lösungsmittel und überschüssiges Zinnhalogenid ab. Es blieb eine orange gefärbte Zinn(IV)-chlorid-Verbindung zurück, welche der Analyse nach die Komponenten im Verhältnis 1:1 enthielt. Die Regeneration lieferte jedoch nicht das Ausgangsmaterial zurück, sondern eine gelbe, zähe Masse. Ob es sich hierbei um ein Polymerisationsprodukt handelt, muß noch festgestellt werden. Es wurde auch versucht, ein Additionsprodukt des Methans nach der Vereinigung der Komponenten durch sofortige Fällung mit Ligroin zu isolieren. Hierdurch wird jedoch in der Hauptsache unverändertes Bis-[ $\alpha$ -methyl-indyl]-dimethyl-methan gefällt. Aus diesem negativen Ergebnis kann geschlossen werden, daß die beiden N-Atome des Methans geringeres Additionsvermögen als das N-Atom des Indols selbst besitzen.

Die Untersuchungen wurden mit Unterstützung der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft ausgeführt, wofür wir auch an dieser Stelle bestens danken.

### Beschreibung der Versuche.

Zur Darstellung der Additionsverbindungen wurden die gleichen Methoden angewendet, wie sie zur Gewinnung der Pyrrol-Verbindungen dienten<sup>1)</sup>.

#### Indol und Zinn(IV)-chlorid.

Darstellung nach Methode A: Zu einer Lösung von 0.45 ccm SnCl<sub>4</sub> in Schwefelkohlenstoff wurde eine ebensolche Lösung von 0.5 g Indol bei guter Kühlung gegeben. Es schied sich sofort ein gelber Niederschlag ab, der sich momentan in ein dunkelblaues Produkt verwandelte. Nach den Abdunsten des Lösungsmittels im Vakuum, wurde die noch immer blaue Substanz zur Analyse gebracht. Sie beginnt bei 133° zu erweichen und ist bei 153° unt. Zers. durchgeschmolzen. An der Luft färbt sie sich hellgrün, und mit Wasser tritt sofortige Zersetzung unter Entfärbung ein. In Nitro-benzol ist die Substanz leicht löslich.

0.3349 g Sbst.: 0.1024 g Sn, 0.3921 g AgCl.

SnCl<sub>4</sub>, 2(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>N). Ber. Sn 23.99. Gef. Sn 24.08. — Sn:Cl = 1:4.020.

Die Reaktion zwischen Indol und Zinn(IV)-chlorid wurde in Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff und Toluol verfolgt und verlief immer gleichartig, d. h. es entstand zuerst ein gelber Niederschlag, der sehr bald in einen blauen überging.

Regeneration: Durch Zersetzen der in Tetrachlorkohlenstoff suspendierten Verbindung mit Ammoniak und Kalilauge wurde nach dem Abdunsten der Tetrachlorkohlen-

SnCl<sub>4</sub>-Verbindung des letzteren einen 6-gliedrigen Nebenvalenzring enthält, würde sich bei der Addition von SnCl<sub>4</sub> an das Di-indyl-methen ein 8-gliedriger Nebenvalenzring bilden. Die Möglichkeit ist nicht von der Hand zu weisen, daß Formel XII verdoppelt werden muß, so daß ein 16-gliedriger Nebenvalenzring vorläge; vergl. W. Hieber A. 439, 97 [1924], 444, 249 [1925].

stoff-Lösung im Vakuum ein braunes, zähflüssiges Produkt erhalten. Aus diesem konnten mittels Petroläthers bis zu 90 % Indol extrahiert werden. Der Extraktions-Rückstand bildete ein gelbes Pulver, das nur zum Teil in Benzol löslich war.

### Indol und Titan(IV)-chlorid.

Zu einer Lösung von 3.5 g Indol in Chloroform wurde unter Kühlung mit Kältemischung langsam eine Lösung von 5.4 g  $TiCl_4$  in Chloroform zufüßen gelassen. Es schied sich sofort ein violettblauer Niederschlag ab, der im Filtrationsapparat filtriert, mit Chloroform gewaschen und im Vakuum-Exsiccator getrocknet wurde. Das Reaktionsprodukt verblaßt sehr rasch an der Luft und färbt sich hellgrün; mit Wasser reagiert es äußerst heftig unter sofortiger Entfärbung und Bildung von weißen Nebeln. Ebenso heftig reagiert die Substanz mit Alkohol; es entsteht eine bräunliche Lösung mit hellblauer Fluoreszenz. Die Verbindung löst sich in Nitro-benzol und Pyridin mit rubinroter Farbe.

0.4623 g Sbst.: 0.0893 g  $TiO_2$ , 0.4864 g Ag.

$TiCl_4$ ,  $(C_8H_7N)_2$ . Ber. Ti 11.34. Gef. Ti 11.60.  $\therefore Ti:Cl = 1:4.05$ .

**Regeneration:** Durch Zersetzen der Verbindung in ätherischer Suspension mit Ammoniak und Kalilauge wurde Indol regeneriert.

### Indol und Aluminiumbromid.

3 g  $AlBr_3$  in Benzol wurden zu einer ebensolchen, mit Eis gekühlten Lösung von 1.3 g Indol langsam zufüßen gelassen, wobei lediglich eine schwache Gelbfärbung auftrat. Als auch nach längeren Stehen bei Eiskälte kein Niederschlag entstand, wurde langsam unter Schwenken die 3-fache Menge Ligroin zugegeben. Es fiel allmählich ein hellgelber, krystalliner Niederschlag aus. Nach 15 Min. wurde im Filtrationsapparat filtriert, mit Ligroin gewaschen und im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Ausbeute 1.87 g; gelbliche Nadelchen, die sich mit der Zeit rötlich färben. Die Substanz beginnt bei  $130^\circ$  unter Dunkelfärbung zu schmelzen und ist bei  $140^\circ$  mit orangefarbener Farbe durchgeschmolzen.

0.3282 g Sbst.: 0.0454 g  $Al_2O_3$ , 24.90 ccm  $n_{D^20}^{20}$ -Ag.

$AlBr_3$ ,  $(C_8H_7N)_2$ . Ber. Al 7.06. Gef. Al 7.34.  $\therefore Al:Br = 1:2.8$ .

**Regeneration:** Durch Zersetzen der in Chloroform suspendierten Verbindung mit Ammoniak und Kalilauge wurde nach dem Abdampfen der Chloroform-Lösung unverändertes Indol erhalten.

### Triindol und Zinn(IV)-chlorid.

1. Darstellung nach Methode A: 0.55 g Triindol wurden in möglichst wenig warmem Benzol gelöst und nach dem Erkalten mit einer ebensolchen, gekühlten Lösung von 0.3 ccm  $SnCl_4$  versetzt. Aus der orangegelben Lösung schied sich bald ein schwach gelblicher Niederschlag ab. Nach 12-stdg. Evakuieren wurde der fast weiße Rückstand aus dem Reaktionsgefäß genommen. Die oberen Partien der Substanz an der Gefäßwandung waren grün gefärbt und wurden nicht mitverwendet. Schmp. 166—168°, dunkelrotbraune Schmelze; unlöslich in kaltem Nitro-benzol, in Nitromethan und Acetonitril.

0.3263 g Sbst.: 0.0828 g  $SnO_2$ , 0.2294 g Ag.

$SnCl_4$ ,  $(C_8H_7N)_3$ . Ber. Sn 19.47. Gef. Sn 19.99.  $\therefore Sn:Cl = 1:3.87$ .

**Regeneration:** Die Substanz wurde in Benzol suspendiert und mit wäßrigem Ammoniak und Natronlauge geschüttelt. Das regenerierte Triindol löste sich nur zum Teil in dem Benzol. Dieses wurde, ohne von der Lauge zu trennen, abgedunstet. Das ausgeschiedene Triindol wurde abfiltriert, mit Wasser gewaschen und auf Ton getrocknet. Ausbeute quantitativ; Schmp.  $158^{\circ}$ , nach 1-maligem Umkristallisieren aus Alkohol  $167^{\circ}$ .

**II. Darstellung nach Methode B:** 1.6 g Triindol wurden mit 0.65 ccm  $\text{SnCl}_4$  in benzolischer Lösung versetzt. Zu der orangegelben Lösung wurde sofort etwa das 6-fache Vol. Ligroin zugefügt. Der entstandene Niederschlag wurde abfiltriert, mit Ligroin gewaschen und im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Ausbeute: 2.4 g; hellgelbe Nadelchen; Schmp.  $150^{\circ}$  unscharf, bei  $130^{\circ}$  Erweichen; löslich in Nitro-benzol, leicht löslich in Acetonitril, unlöslich in Nitro-nethan.

0.4036 g Sbst.: 0.0619 g  $\text{SnO}_2$ , 0.1839 g Ag.

$\text{SnCl}_4 \cdot 2(\text{C}_8\text{H}_7\text{N})_3$ . Ber. Sn 12.33. Gef. Sn 12.11. — Sn:Cl = 1:4.14.

**Regeneration:** Durch Zersetzen der Substanz mit wäßrigem Ammoniak und Natronlauge wird Triindol quantitativ regeneriert. Schmp.  $161^{\circ}$ , nach 1-maligem Umkristallisieren aus Alkohol,  $167^{\circ}$ .

#### Triindol und Zinn(IV)-bromid.

Eine benzolische Lösung von 1.5 g Triindol wurde zu einer stark gekühlten Lösung von 1.9 g  $\text{SnBr}_4$  in Benzol gegeben. Es entstand lediglich eine orangerote Färbung. Auf Zusatz von Ligroin fielen orangegelbe Flocken aus, die im Filtrationsapparat abfiltriert, mit Ligroin gewaschen und im Vakuum-Exsiccator getrocknet wurden. Gelbes Pulver, Schmp.  $120-133^{\circ}$  unt. Zers., unlöslich in Tetrachlorkohlenstoff und Benzol; leicht löslich in Nitro-benzol; mit Pyridin Umsatz zu einem weißen, amorphen Produkt.

0.3182 g Sbst.: 0.0416 g  $\text{SnO}_2$ , 0.2036 g AgBr.

$\text{SnBr}_4 \cdot 2(\text{C}_8\text{H}_7\text{N})_3$ . Ber. Sn 10.44. Gef. Sn 10.30. — Sn:Br = 1:3.93.

Durch Zersetzen der Verbindung mit Ammoniak und Natronlauge wird Triindol regeneriert.

#### Triindol und Titan(IV)-chlorid.

2.5 g Triindol wurden in der Wärme in Chloroform gelöst. In diese mit einer Kältemischung gekühlte Lösung wurden 2.2 g  $\text{TiCl}_4$  in Chloroform langsam unter Schwenken tropfen gelassen. Aus der tief violetten Lösung schied sich allmählich ein violettschwarzer Niederschlag ab, der im Filtrationsapparat filtriert, mit Chloroform gewaschen und im Vakuum-Exsiccator getrocknet wurde. An feuchter Luft entfärbt sich das Reaktionsprodukt sehr bald und wird rötlich-weiß. Es ist leicht löslich in Nitro-benzol und Pyridin.

0.7804 g Sbst.: 0.0818 g  $\text{TiO}_2$ , 0.4409 g Ag.

$\text{TiCl}_4 \cdot 2(\text{C}_8\text{H}_7\text{N})_3$ . Ber. Ti 5.39. Gef. Ti 6.29. — Ti:Cl = 1:4.00.

**Regeneration:** Wäßriges Ammoniak zersetzt die Substanz sofort unter Abscheidung von weißem Titan(IV)-hydroxyd und Triindol. Letzteres wird nach dem Trocknen des Niederschlags mit Alkohol herausgelöst. Aus der alkohol. Lösung krystallisiert beim Verdunsten direkt reines Triindol aus.

#### Triindol und Aluminiumbromid.

2.2 g Triindol wurden in heißem Benzol gelöst und nach dem Erkalten unter guter Kühlung tropfenweise mit einer benzolischen Lösung von 1.7 g

$\text{AlBr}_3$  versetzt. Mittels der 3-fachen Menge Ligroin wurde ein weißer, flockiger Körper gefällt, der im Filtrationsapparat filtriert, mit Ligroin gewaschen und im Vakuum-Exsiccator über Paraffin getrocknet wurde.

0.6435 g Sbst.: 0.0524 g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 0.3254 g Ag.

$\text{AlBr}_3 \cdot (\text{C}_8\text{H}_8\text{N})_3$ . Ber. Al 4.38. Gef. Al 4.31. — Al: Br = 1:2.94.

Durch Zersetzen des Reaktionsproduktes mit Ammoniak und Natronlauge wird Triindol regeneriert.

#### Einwirkung von $\alpha$ -Methyl-indol auf Zinn(IV)-chlorid.

Eine Lösung von 3 g  $\alpha$ -Methyl-indol in Chloroform wurde mit einer ebensolchen Lösung von 15 g  $\text{SnCl}_4$  bei Kühlung mit einer Kältemischung vereinigt. Es setzte sich zunächst ein zähes, gelbes Öl ab. Nach 6 Min. wurde vorsichtig Ligroin zugegeben, wodurch sich feine, weiße Nadelchen aus der Lösung abschieden. Es wurde sofort von dem Öl abgegossen, das nun krystallin erstarnte (Produkt I). Dieses wurde durch Abschlämmen mittels Chloroforms von den anhaftenden, weißen Nadelchen befreit und darauf im Vakuum-Exsiccator getrocknet. Das durch Zusatz von Ligroin ausgefällt Produkt II wurde im Filtrationsapparat abfiltriert, mit Ligroin gewaschen und im Vakuum-Exsiccator getrocknet.

Produkt I: Eigenschaften siehe Tabelle auf S. 468.

0.6530 g Sbst.: 0.1831 g  $\text{SnO}_2$ , 0.8676 g  $\text{AgCl}$ .

$\text{SnCl}_3 \cdot \text{H}_2(\text{C}_8\text{H}_8\text{N})$ . Ber. Sn 21.22. Gef. Sn 22.34. — Sn:Cl = 1:4.93.

Regeneration: Durch Zersetzen der in Chloroform aufgeschlämmt Verbindung mit Ammoniak und Kalilauge wird reines  $\alpha$ -Methyl-indol regeneriert.

Umsatz mit Pyridin: Die Verbindung wurde in gekühltes Pyridin eingetragen, worin sie sich zunächst löste. Sehr bald trat Abscheidung eines amorphen, weißen Niederschlages ein. Nach 14 Tagen wurde durch einen Sintertiegel bei Feuchtigkeits-Ausschluß filtriert und mit Pyridin gewaschen. Der Niederschlag wurde mit Äther nachgewaschen und im Vakuum-Exsiccator getrocknet.

0.1671 g Sbst.: 0.0573 g  $\text{SnO}_2$ , 0.1630 g Ag.

$\text{SnCl}_3 \cdot 2(\text{C}_8\text{H}_8\text{N})$ . Ber. Sn 28.3. Gef. Sn 27.0. — Sn:Cl = 1:3.98.

Produkt II: Eigenschaften siehe Tabelle auf S. 468.

0.3278 g Sbst.: 0.1320 g  $\text{SnO}_2$ , 0.3998 g  $\text{AgCl}$ .

$\text{C}_8\text{H}_8\text{N} \cdot \text{SnCl}_3$ . Ber. Sn 33.42. Gef. Sn 31.73. — Sn:Cl = 1:3.18.

Berechnet man den Zinngehalt eines Gemisches, das außer dem Hauptbestandteil „II“ noch eine dem zu hohen Cl-Wert entsprechende Verunreinigung durch „I“ enthält, so ergibt sich ein Sn-Gehalt von 32.75% Sn.

Regeneration: Durch Zersetzen der Verbindung mit wäßrigem Ammoniak und Natronlauge wird reines  $\alpha$ -Methyl-indol regeneriert.

#### N-Methyl-indol und Zinn(IV)-chlorid.

Wird N-Methyl-indol, in Chloroform gelöst, mit Zinn(IV)-chlorid zur Reaktion gebracht, so färbt sich die Flüssigkeit allmählich grün unter gleichzeitiger Trübung. Nach längerem Stehen beginnt sich ein braungrünes Harz auszuscheiden, aus dem das Ausgangsmaterial nicht regeneriert werden kann.

Wird nach „Methode A“ in Schwefelkohlenstoff-Lösung gearbeitet, so resultiert eine blasige, spröde Masse von grüner Farbe, aus der sich die Indolbase nur in minimaler Menge wiedergewinnen läßt.

#### *N*-Methyl-indol und Aluminiumbromid.

1 g *N*-Methyl-indol, in Ligroin gelöst, wurde mit einer ebensolchen Lösung von 2.8 g AlBr<sub>3</sub> unter Kühlung tropfenweise versetzt. Es schied sich sofort ein rötlichweißer Niederschlag ab, der unter Feuchtigkeits-Ausschluß abgesaugt, mit Ligroin gewaschen und im Vakuum-Exsiccator getrocknet wurde. Ausbeute 2 g.

0.4263 g Sbst.: 0.0552 g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.3452 g Ag.

AlBr<sub>3</sub>, (C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>N). Ber. Al 7.08. Gef. Al 6.87. — Al: Br = 1:2.96.

Durch Zersetzen der in Benzol aufgeschlämmten Additionsverbindung mit Kalilauge wurde eine gelbliche Benzol-Lösung erhalten, aus der mittels Pikrinsäure das Pikrat des *N*-Methyl-indols gefällt werden konnte.

#### Bis-[ $\alpha$ -methyl- $\beta$ -indyl]-methen und Zinn(IV)-chlorid.

Darstellung nach Methode A: Die feingepulverte Substanz wurde in Schwefelkohlenstoff aufgeschlämmt und mit einer Lösung von SnCl<sub>4</sub> in Schwefelkohlenstoff versetzt. Nach 90-stdg. Stehen im Eisschrank wurde das Lösungsmittel im Vakuum bei gewöhnlicher Temperatur abgedampft. Das orangerote Reaktionsprodukt schnielt scharf bei 201°.

0.5794 g Sbst.: 0.1665 g SnO<sub>2</sub>, 0.4588 g Ag.

SnCl<sub>4</sub>, (C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>). Ber. Sn 22.88. Gef. Sn 22.63. — Sn: Cl = 1:3.85.

Durch Zersetzen der Additionsverbindung mit Ammoniak und Kalilauge wurde der unveränderte Methenkörper regeneriert.

## 70. Ad. Grün: Zur quantitativen Bestimmung der Aceton-Gruppe.

(Eingegangen am 17. Dezember 1928.)

In Heft 10 des Jahrgangs 1928 dieser „Berichte“ beschreibt Hr. Horst Elsner<sup>1)</sup> eine Bestimmung der Aceton-Gruppe in Aceton-Zuckern darin bestehend, daß die zu analysierende Verbindung gespalten, das Aceton abdestilliert und im Filtrat nach Messinger titriert wird. Er gibt an, daß eine analoge Atomgruppen-Bestimmung für die Derivate der mehrwertigen Alkohole bereits von mir und Limpächer<sup>2)</sup> ausgearbeitet wurde, bei der nach der Spaltung des Substrats das Aceton direkt, d. h. ohne vorhergehendes Abdestillieren, auf Grund der quantitativen Überführung in Jodoform titriert werden kann. Der betreffende Passus lautet:

„Allein die direkte Anwendung dieser Methode in einer Form, wie sie von A. Grün und R. Limpächer für die Aceton-Gruppen-Bestimmung in den Aceton-Derivaten mehrwertiger Alkohole vorgeschlagen ist, war ausgeschlossen, da ja das zur Verwendung gelangende Hypojodit nach R. Willstätter und G. Schudel auf Aldosen in definierter Weise einwirkt.“

<sup>1)</sup> B. 61, 2304 [1928].

<sup>2)</sup> B. 59, 695 [1926].