

zu einem Olefin-Gemisch  $C_{15}H_{13}Cl$ , dessen Sdp. unter 12 mm Druck bei 200–202° lag.

0.1488 g Sbst.: 0.4283 g  $CO_2$ , 0.0758 g  $H_2O$ . — 0.1342 g Sbst.: 0.0826 g  $AgCl$ .

$C_{15}H_{13}Cl$ . Ber. C 78.76, H 5.69, Cl 15.54. Gef. C 78.50, H 5.70, Cl 15.23.

$d_4^{21} = 1.1110$ ;  $n_D^{21} = 1.6070$ ; Mol.-Ref. ber. 71.34, gef. 71.02.

Nach der Ozonisierung und  $H_2SO_4$ -Behandlung des von 60–115° (12 mm) siedenden Aldehyd-Gemisches wurde ein mit Wasserdampf flüchtiges Gemisch von Benz- und *m*-Chlor-benzaldehyd erhalten, dessen bei 219 bis 221° schmelzendes Semicarbazon bei der Analyse C 51.34, H 5.12, N 22.13, Cl 14.66 ergab, was ungefähr den bei der *p*-Chlorverbindung erhaltenen Werten entspricht.

### 306. Hermann Leuchs, Gerhard Wulkow und Heinz Gerland: Anlagerung von Säurehalogeniden an Indolenine (Über Indolenine, V. Mittel.).

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

(Eingegangen am 6. September 1932.)

In den früheren Arbeiten ist festgestellt, daß eine Reihe von Indoleninen Phenyl-hydrazin und Ammoniak, Bisulfit oder organische Säure-anhydride zu zumeist sehr beständigen Körpern anlagert. Schon vorher war bekannt, daß bei der Benzoylierung solcher Basen nach Schotten-Baumann nicht immer einfache Monacylderivate entstanden, sondern bisweilen noch 1 Mol. Wasser fester gebunden wurde. Diese Reaktion wurde von uns so gedeutet<sup>1)</sup>, daß nicht etwa Benzoesäure oder ihr Anhydrid aufgenommen wird, weil ja Alkali zugegen ist, bzw. unsere gegen Lauge ziemlich beständigen Dibenzoylkörper entstehen müßten. Sondern es sollte Benzoylchlorid an die Gruppe  $N:\dot{C}$  gehen und  $C_6H_5.CO.N(Cl):\dot{C}$  durch Bindungswechsel  $C_6H_5.CO.N.CCl$  bilden. Der Rest  $:\dot{C}.Cl$  kann dann zu  $C(OH)$  verseift werden oder sich bei Vorliegen von  $:CCl.CH_3$  in  $:C:CH_3$  verwandeln. Die Analogie zur Anlagerung der Anhydride besteht darin, daß man ja auch etwa das Benzoylchlorid als Anhydrid der Benzoe- und HCl-Säure ansehen kann.

Zur Prüfung dieser Theorie ließen wir auf vier Indolenine Säurechloride in berechneter Menge bei Abwesenheit von Laugen und Wasser einwirken. Das 3.3-Dimethyl-indolenin ( $C_{10}H_{11}N$ )<sub>3</sub> reagierte mit Benzoylchlorid in der Tat unter Erwärmung, und freie Base war nicht mehr nachzuweisen. Zwar krystallisierte das erwartete 1-Benzoyl-2-chlor-3.3-dimethyl-indolin nicht, aber daß es wirklich und quantitativ entstanden war, wurde durch die glatten Umsetzungen zu bekannten Körpern: mit Wasser zu 93 % des 2-Indolinols, mit Methylat zu 74 % 2-Methoxy-indolin, mit Ammoniak zu 63 % 2-Aminobase, und mit Silberbenzoat zu 88 % 1-*O*<sup>2</sup>-Dibenzoyl-3.3-dimethyl-2-indolinol sichergestellt. Silberacetat lieferte einen gemischten 1-Benzoyl-*O*<sup>2</sup>-acetylkörper.

Auch die Umsetzung des Indolenins mit Acetylchlorid ergab ein harziges Produkt, das als 2-Chlorderivat durch die Verwandlung in die

<sup>1)</sup> B. 62, 873 [1929]; dort Zitate.

bekannten 1-Acetyl-2-oxy- und -2-amino-indoline gekennzeichnet wurde.

Ein krystallisierter Stoff entstand hingegen mit *p*-Nitro-benzoylchlorid: er ließ sich gut aus Benzol umlösen und entsprach genau der Formel des 1-Nitrobenzoyl-2-chlor-3,3-dimethyl-indolins. Erst durch Erwärmen mit Wasser gab er das 2-Indolinol. Das Produkt aus Base und Chlor-kohlensäure-ester krystallisierte aber wieder nur nach der Verseifung zum 1-Carbäthoxy-3,3-dimethyl-2-indolinol.

Als Beispiel eines Säurebromids ließen wir das *m*-Brom-benzoylbromid mit dem Indolenin reagieren. Auch hier war die erste Verbindung  $C_{17}H_{15}ONBr_2$  krystallisiert.

Ein besonderes Interesse besitzt ferner die Anlagerung von Arylsulfochloriden, weil diese D. Vorländer und Kauffmann<sup>2)</sup> mit Trimethylamin und ähnlichen Basen Verbindungen  $Ar.SO_2.N(R)_3.Cl$  geliefert haben, die als quartäre Salze aufgefaßt werden. Man könnte auch unsere Chlor-derivate als analoge Körper und erst ihre Umsetzungsprodukte als 2-Derivate ansehen. Doch sprechen die Löslichkeiten gegen Salznatur; eher möchten die Indolenin-Hydrochloride, die aus 5-*n*. HCl in Chloroform gehen, als sehr schwach basische 2-Chlor-indoline mit der Gruppe  $-NH.C.Cl$  erscheinen.

Als weitere Basen für Anlagerungen benützten wir aus Hydrindonen dargestellte: das 3-Methyl-, das 3-Äthyl- und das 3-Phenyl-3,2-*o*-benzylen-indolenin<sup>3)</sup>. Davon wurde das erste aus 2-Methyl-hydrindon neu bereitet: es blieb harzig, aber das Pikrat krystallisierte gut. Wie die beiden anderen, lagerte es leicht Acetanhydrid an, und man gewann so das 1-Acetyl-2-acetyloxy-, das -2-oxy- und das -2-amino-indolin.

Auch dieses Indolenin verband sich glatt mit Benzoyl- und *p*-Nitro-benzoylchlorid. Die amorphen 2-Chlor-derivate gaben, mit Wasser verseift, die krystallisierten 2-Indolinole.

An die 3-Äthylbase lagerte man Acetyl-, Benzoyl-, *p*-Nitro-benzoyl- und Benzolsulfochlorid an. Die harzigen Produkte führte man in die krystallisierten 2-Indolinole und andere Derivate über.

Erst beim 3-Phenyl-benzylen-indolenin krystallisierten schon die ersten Produkte mit Benzoyl- und *p*-Nitro-benzoylchlorid, nicht das mit Acetylchlorid. Die ersten beiden ließen sich merklich schwerer zu den 2-Indolinolen verseifen.

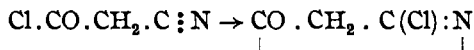
Auf jeden Fall zeigen die bisherigen Versuche, daß in den 1-Acyl-2-halogen-indolinen das 2-Chlor- oder -Bromatom sehr reaktionsfähig ist. Man wird es sicher auch mit anderen Silbersalzen, wie  $AgCN$ ,  $AgNO_2$ , mit Natrium-malonester, metallorganischen Verbindungen, mit Mercaptanen, Phenolaten umsetzen oder tertiäre Basen zu quartären Salzen einlagern können.

Die Anlagerung von Säurechloriden an die N:C-Gruppe scheint noch nicht beobachtet zu sein. In einigen anderen Fällen konnten wir auch keine analogen Reaktionen nachweisen. Eine ähnliche, intramolekulare Bindung

<sup>2)</sup> B. 43, 2741 [1910], 46, 3212 [1913], 64, 1739 [1931].

<sup>3)</sup> A. 461, 32, 37 [1928].

wird von G. Schroeter<sup>4)</sup> für die Polymerisation des Cyan-acetylchlorids angenommen, wobei sich nach dem Schema:



Malonimidchlorid als Zwischenstufe bilden soll.

Nach der Theorie der Friedel-Crafts'schen Reaktion von H. Wieland, Darzens und Böseken müßten auch aromatische und aliphatische C:C-Bindungen zunächst Säurechloride anlagern. Wieland und Bettag<sup>5)</sup> gelang in der Tat die Isolierung entsprechender Stoffe beim Cyclohexan und Trimethyl-äthylen. Da aber neuerdings<sup>6)</sup> festgestellt wurde, daß auch gesättigte Kohlenwasserstoffe mit Säurechloriden nach Friedel-Crafts reagieren, hat die Deutung jener in mäßiger Ausbeute gewinnbaren chlorierten Ketone als Primärprodukte an Sicherheit verloren. Bei unseren Chlor-indoleninen handelt es sich hingegen um quantitative Bildungen, die bei Abwesenheit von Chlorwasserstoff und von Katalysator erfolgen.

Die Arbeit enthält noch die wenig ergiebige Darstellung des 3.3-Dibenzyl-2-phenyl-indolenins aus  $\omega$ -Dibenzyl-acetophenon. Das Keton war aus Dibenzyl-acetamid und Phenyl-magnesiumbromid bereitet.

### Beschreibung der Versuche.

(Bearbeitet von G. Wulkow.)

3.3-Dimethyl-1-benzoyl-2-chlor-, -2-oxy-, -2-methoxyl-, -2-amino-, -2-benzoyl-oxy- und -2-acetyloxy-indolin.

1 g Base ( $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}$ )<sup>7)</sup> mischte man mit 1 ccm Benzoylchlorid, wobei die Temperatur um 10° stieg. Mit 5 ccm Benzol verschwanden die letzten Krystalle. Mit Petroläther fiel nichts mehr, auch blieb Pikrat-Bildung aus. Man gab noch 10 ccm Benzol zu.

I. Einen solchen Ansatz schüttelte man 4 Stdn. mit 50 ccm Wasser, trennte und isolierte als aus Äther fallend 1.56 g 2-Indolinol statt 1.68 g vom Schmp. 202—204° (Mischprobe<sup>7)</sup>).

II. Man trug in eine Auflösung von 0.42 g Natrium (3 At.) in 15 ccm Methanol ein, goß nach 1 Stde. in 15 ccm *n*-KHCO<sub>3</sub> und schüttelte mit Benzol aus. Dessen Rest krystallisierte aus wenig Petroläther: 1.31 g statt 1.77 g. Schmp. 71—72°. Mischprobe<sup>7)</sup>).

III. Einen Ansatz goß man zu 30 ccm Methanol-Ammoniak, erhitze nach 1 Stde. noch zum Sieden, nahm in Benzol und 4-*n*. NH<sub>3</sub> auf, wusch jenes mit Wasser, verdampfte und fällte aus Äther mit 1 g Pikrinsäure 1.96 g (statt 3.11 g) Pikrat vom Schmp. 191—194°. Auch die freie 2-Amino-Base (Schmp. 116°) ließ sich isolieren. Das Salz löste man aus Methanol um.

$\text{C}_{23}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{N}_5$  (495). Ber. C 55.75, H 4.24. Gef. C 55.46, H 4.38.

IV. Man schüttelte mit 3 Mol. Silberbenzoat (4.3 g) und mehr Benzol mit Glasperlen über Nacht auf der Maschine, filtrierte heiß und nahm den

<sup>4)</sup> B. 65, 434 [1932].

<sup>5)</sup> B. 55, 2247 [1922]; Darzens, Compt. rend. Acad. Science 150, 707 [1910].

<sup>6)</sup> H. Hopff, B. 64, 2739 [1931]; C. D. Nenitzescu u. Mitarb., A. 491, 189 [1931]; B. 65, 807 [1932]; Unger, B. 65, 467 [1932].

<sup>7)</sup> B. 62, 879 [1929].

Benzolrest in wenig Äther auf: 2.05 g Krystalle statt 2.33 g. Schmp. 147—148°. Mischprobe<sup>7)</sup>).

V. Wie zuvor behandelte man mit 3.4 g Silberacetat (3 Mol.). Der krystallisierte Benzolrest kam aus Petroläther in Oktaedern vom Schmp. 156—157°.

$C_{16}H_{19}O_3N$  (309). Ber. C 73.78, H 6.14. Gef. C 73.40, H 6.53.

### 3.3-Dimethyl-1-acetyl-2-chlor-, -2-oxy- und -2-amino-indolin.

1 g Base löste sich in 1 ccm Acetylchlorid unter Erwärmung: Nach  $\frac{1}{2}$  Stde. nahm man in 20 ccm Benzol auf, schüttelte über Nacht mit Wasser und isolierte reichlich das 2-Indolinol vom Schmp. 118° (Mischprobe<sup>7)</sup>). Nach der Umsetzung eines anderen Ansatzes mit Methanol-Ammoniak gewann man durch Äther derbe Nadeln des 2-Amins: Schmp. 78—80°.

### 3.3-Dimethyl-1-[*p*-nitro-benzoyl]-2-chlor- und -2-oxy-indolin.

0.62 g *p*-Nitro-benzoylchlorid ( $\frac{1}{300}$  Mol.) und 0.53 g Base lösten sich bei Zugabe von 2 ccm Benzol zuerst rötlich, dann gelb. Bald fielen 0.9—1 g farblose Krystalle statt 1.25 g, die aus wenig warmem Benzol als dünne, 6-seitige Prismen oder Blättchen kamen. Sie enthielten Chlor und gaben wie das 1. Filtrat kein Pikrat. Der Schmelzpunkt schwankt. Bei 105° beginnt Sintern, Verflüssigung gegen 143°. Dort schmilzt auch die bei 100°, 12 mm getrocknete Substanz.

Verlust 20°, 15 mm: 0%; 100°: 10.4 %, 10.5 %. Ber. für  $\frac{1}{2}C_6H_5$  10.56 %.

$C_{17}H_{15}O_3N_2Cl$  (330.5). Ber. C 61.72, H 4.54. Gef. C 61.77, 61.46, H 4.82, 4.57.

Es wurde auch eine benzol-freie Form — Nadeln vom Schmp. 147° bis 148° — beobachtet.

0.37 g Chlorkörper kochte man in Benzol 1 Stde. mit Wasser. Den isolierten Stoff löste man aus 20—25 R.-Tln. Benzol zu länglichen, fast rechtwinkligen Tafelchen um. Schmp. 165—167° nach Sintern; bei Einbringen in ein Bad von 150° Schmelzen unter Gasabgabe. Schmp.: benzol-frei: 167—169°.

Ber. für  $\frac{1}{2}C_6H_6$ : 11.1 %. Gef.: 10.3, 9.6 % (100°, 15 mm).

$C_{17}H_{15}O_4N_2$  (312). Ber. C 65.38, H 5.13. Gef. C 65.54, H 5.12.

Der Körper löst sich leicht in Aceton, schwer in Methanol, Äther (6-seitige Tafeln), nicht in Petroläther, Wasser, 4-*n*.  $NH_3$ , *n*-HCl.

### 3.3-Dimethyl-1-carbäthoxyl-2-chlor- und -2-oxy-indolin.

0.4 g Base und 0.4 g Chlorkohlensäure-ester gaben unter Erwärmung ein gelbes Harz. Man verseifte mit 10 ccm Wasser nach Zugabe von 10 ccm Benzol. Dieses enthielt dann ein fluorescierendes Öl, das, mit Äther angerieben, krystallisierte. Aus Petroläther verwachsene Stäbchen. Schmp. 84°.

$C_{13}H_{17}O_3N$  (235). Ber. C 66.38, H 7.23. Gef. C 65.99, H 7.43.

Schwefelsäure löst grün bis tiefblau.

### 3.3-Dimethyl-1-[*m*-brom-benzoyl]-2-brom-indolin.

Das *m*-Brom-benzoylbromid gewann man aus 3 g Säure mit 9 g Phosphorpentabromid als farbloses Öl vom Sdp.<sub>38</sub> 156°. Ausbeute 3.15 g

oder 80 %. 0.5 g Base und 1.1 g Bromid erstarrten nach Verflüssigung zu derben Krystallen, die man auf der Tonplatte abpreßte und mit Petroläther auswusch. Schmp. im Vak. 114–115°.

$C_{17}H_{15}ONBr_2$  (409). Ber. Br 39.1. Gef. Br 38.6.

### 3.3-Dibenzyl-2-phenyl-indolenin.

9 g Dibenzyl-acetamid ( $\frac{1}{24}$  Mol.) vom Schmp. 129° in Äther fügte man unter Kühlung zur Lösung von 4.1 g Magnesium ( $\frac{4}{24}$  At.) in 26.2 g Brom-benzol und 100 ccm Äther und kochte 20 Stdn. Man zersetzte mit Eis und 50 ccm 6-n. HCl. Der Äther enthielt 22–54 % Niederschlag, den man aus Methanol umkrystallisierte. Das chlor-freie Keton schmolz bei 78° (Angabe der Literatur für  $\omega$ -Dibenzyl-acetophenon).

$C_{22}H_{20}O$  (300). Ber. C 88.0, H 6.67. Gef. C 87.78, H 6.74.

Das Phenyl-hydrazon stellte man bei 100° dar; es krystallisierte aus Eisessig und wurde aus Methanol zu derben, gelblichen Platten umgelöst, die bei 92–94° schmolzen.

$C_{28}H_{26}N_2$  (390). Ber. C 86.1, H 6.67, N 7.18. Gef. C 85.9, H 6.84, N 7.84.

Das Semicarbazon entstand nicht, man gewann das Keton zurück.

2 g Phenyl-hydrazon hielt man mit 6 g geschmolzenem Zinkchlorid und 8 ccm absol. Alkohol unter Einleiten von  $H_2$ -Gas 20 Stdn. bei 105° im Sieden, worauf man bei 0° mit 4-n.  $NH_3$ -Äther zersetzte. Diesem entzog man die Basen durch 5-n. HCl, der Säure das Indoleninsalz durch Chloroform. Da es nicht krystallisierte, isolierte man die freie Base, die halbfest zurückblieb. Man löste sie aus Äther-Petroläther 1:4 zu farblosen Nadeln um: 0.2 g vom Schmp. 123–125°. Der Körper gab ein Pikrat und Perchlorat.

$C_{29}H_{23}N$  (373). Ber. C 90.08, H 6.17, N 3.75. Gef. C 90.50, H 6.02, N 3.85.

(Bearbeitet von H. Gerland.)

### 3-Methyl-3.2-o-benzylen-indolenin.

$\frac{1}{100}$  Mol. 2-Methyl-1-hydrindon-Phenyl-hydrazon kochte man mit 40 ccm 12-n. HCl 30 Min. Man zog mit Äther, dann Chloroform aus, und gewann nach dessen Durchschütteln mit Ammoniak die freie Base, die ebensowenig wie das Hydrochlorid krystallisierte und sich im Vakuum nicht destillieren ließ. Deshalb fällte man sie aus Äther als Pikrat: 60 %. Dieses wurde aus Aceton-Äther zu gelben Prismen vom Schmp. 146° umgelöst.

$C_{28}H_{18}O_7N_4$  (448). Ber. C 58.91, H 3.59, N 12.49. Gef. C 58.84, H 3.74, N 12.61.

Auch die Base aus reinem Pikrat blieb ein hellgelbes Öl.

### 3-Methyl-3.2-o-benzylen-1-acetyl-2-acetyloxy-, -2-oxy- und -2-amino-indolin.

0.5 g Indolenin hielt man  $1\frac{1}{2}$  Stdn. mit 7 ccm Acetanhydrid und Acetat bei 100°. Mit Äther isolierte man ein bald erstarrendes Öl: Derbe, farblose Sechsecke vom Schmp. 122°. Ausbeute 60 %.

$C_{20}H_{19}O_3N$  (321). Ber. C 74.75, H 5.92, N 4.36. Gef. C 74.60, H 6.10, N 4.55.

Man verseifte mit 15 Tln. Eisessig-12-n.-HCl (2:1) 10 Min. bei 70° und isolierte mit Chloroform unter Entsäuern 80 % Krystalle, die aus Äther als Prismen vom Schmp. 199° kamen.

$C_{18}H_{17}O_2N$  (279). Ber. C 77.40, H 6.11, N 5.02. Gef. C 77.11, H 6.38, N 5.18.

0.5 g Diacetylkörper erhitze man mit 10 ccm Methanol-Ammoniak 4 Stdn. auf 100°. Verwässern, Ausziehen mit Äther und Einengen gab > 200 mg farblose Prismen, die, nochmals aus Äther umgelöst, bei 137° schmolzen.

$C_{18}H_{18}ON_2$  (278). Ber. C 77.75, H 6.47, N 10.04. Gef. C 77.74, H 6.67, N 9.60.

### 3-Methyl-3.2-*o*-benzylen-1-benzoyl-2-chlor- und -2-oxy-indolin.

0.5 g Base vermischte man mit 0.35 g Benzoylchlorid in wenig Benzol. Da das Produkt nicht krystallisierte, schüttelte man mit mehr Benzol und Wasser 2 Stdn. auf der Maschine. Man gewann dann ein braunes Öl, das fest wurde. Man löste aus viel Äther zu verdrusten Prismen vom Schmp. 177° um: 68 %.

$C_{23}H_{19}O_2N$  (341). Ber. C 81.00, H 5.57. Gef. C 81.32, H 5.90.

### 3-Methyl-3.2-*o*-benzylen-1-[*p*-nitro-benzoyl]-2-chlor- und -2-oxy-indolin.

1 g Indolenin und 0.85 g *p*-Nitro-benzoylchlorid reagierten unter Erwärmung. Das 2-Chlorderivat krystallisierte nicht, man hydrolysierte deshalb wie zuvor. Nun gewann man 65 % Krystalle. Aus viel Äther kamen derbe, gelbliche Prismen vom Schmp. 197°; leicht löslich in warmem Benzol.

$C_{23}H_{18}O_4N_2$  (386). Ber. C 71.50, H 4.66, N 7.26. Gef. C 71.21, H 4.70, N 7.60.

### 3-Äthyl-3.2-*o*-benzylen-1-benzoyl-2-chlor-, -2-oxy- und -2-benzoyloxy-indolin.

Man brachte 0.4 g destilliertes Indolenin<sup>7)</sup> mit 0.24 g Benzoylchlorid zusammen. Das Produkt enthielt nur sehr wenig Krystalle, weshalb man auf das 2-Indolinol hin arbeitete. Aus Äther kam es in derben Rhomben vom Schmp. 145—146° und wurde mit dem Stoff aus dem Dibenzoylkörper<sup>3)</sup> identifiziert. Durch Umsetzung des 2-Chlorderivats mit Silberbenzoat gewann man diesen Stoff selbst. Schmp. 179° (Mischprobe).

### 3-Äthyl-3.2-*o*-benzylen-1-[*p*-nitro-benzoyl]-2-chlor- und -2-oxy-indolin.

Aus 0.5 g Base und 0.4 g Chlorid entstand ein grünliches Öl, das, mit wenig Benzol ausgewaschen, sich dann in mehr davon gelb löste, aber nicht krystallisierte. Das 2-Indolinol erhielt man jedoch in gelben Lanzetten vom Schmp. 156—157°. Ausbeute 75 %.

$C_{24}H_{20}O_4N_2$  (400). Ber. C 72.00, H 5.00, N 7.25. Gef. C 72.11, H 5.27, N 7.04.

### 3-Äthyl-3.2-*o*-benzylen-1-benzolsulfo-2-chlor- und -2-oxy-indolin.

Da das Produkt aus 0.5 g Base und 0.4 g Chlorid nicht fest wurde, schüttelte man es in Benzol mit 10 ccm *n*-NaOH einige Stdn. Das Benzol hinterließ 55 % verfilzte Nadeln, die man daraus umlöst. Sie sinterten bei 77° und schmolzen von 83—87° unter Aufschäumen, getrocknet gegen 120°.

Der Verlust bei 56°, 15 mm war 17.1 %; ber. für  $C_8H_8$  16.6 %.

$C_{23}H_{21}O_3NS$  (391). Ber. C 70.60, H 5.37. Gef. C 70.37, H 5.39.

Der Körper enthielt Schwefel; er ist in Alkohol leicht, in Äther nicht löslich.

### 3-Äthyl-3.2-o-benzylen-1-acetyl-2-chlor-, -2-oxy-, -2-acetoxy- und -2-amino-indolin.

Das Produkt aus 0.3 g Base und 0.11 g Acetylchlorid krystallisierte nicht. Mit Benzol und Wasser verwandelte man es in das 2-Indolinol: Schmp. 160°<sup>3)</sup> (Mischprobe).

Einen anderen Ansatz schüttelte man in Benzol mit 3 Mol. trockenem Silberacetat und Glasperlen über Nacht. Der Rest des Benzol-Filtrats gab aus Äther Prismen des Diacetylkörpers der Überschrift<sup>3)</sup> vom Schmp. 125° (Mischprobe). Eine weitere Menge Chlorkörper führte man mit Methanol-Ammoniak in das 2-Amin über: Aus Äther 68% Tafeln und Polyeder vom Schmp. 138°<sup>3)</sup> (Mischprobe). In analoger Weise gewann man aus dem zuvor beschriebenen 1-Benzoyl-2-chlor-körper das 2-Amin, das als Hydrochlorid vom Schmp. 231–233° abgeschieden wurde: Nadeln aus Alkohol-Äther<sup>3)</sup>. 73% Ausbeute.

### 2-Phenyl-1-hydrindon und dimeres Produkt.

Dieses Keton diente zur Bereitung des den anderen Indoleninen analogen 3-Phenyl-Derivates. Es wird am besten aus der  $\alpha$ -Phenyl-hydrozimtsäure durch schnelles Lösen in 10 Tln. Schwefelsäure von 140°<sup>8)</sup> und Gießen auf Eis erhalten. Ausbeute bis 35%.

Bei dem Wege über das Chlorid ist zu beachten, daß die aus verd. Alkohol krystallisierte Säure 1 Mol. Wasser enthält, so daß 1.2 Mol.  $\text{PCl}_5$  nicht oder die vorgeschriebene Menge Thionylchlorid<sup>9)</sup> kaum genügt. Es bilden sich dann das Säure-anhydrid und ein schwer flüchtiger Körper vom Schmp. 238°.

$\text{C}_{30}\text{H}_{24}\text{O}_2$ . Ber. C 86.50, H 5.76, Mol.-Gew. 416. Gef. C 86.36, H 5.91, Mol.-Gew. 389 (Rast).

Feine Nadeln aus 100 Tln. heißem Eisessig oder 8 Tln. Anilin. Sie wurden durch 5-stdg. Erhitzen mit 100 R.-Tln. Methanol-Ammoniak auf 100° gelöst. Man verdampfte und krystallisierte den Rest aus wenig Äther bei 0°: 50% Nadeln, auch in Alkohol ziemlich leicht löslich, vom Schmp. 132–133° des  $\alpha$ -Phenyl-hydrozimtsäure-amids. Diese Umsetzung spricht gegen die von O. Blum-Bergmann<sup>10)</sup> vorgeschlagene 6-Ring-

Formel. Wir halten die des 1.3-Cyclobutan-  

$$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}---\text{CO}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5 \\ \diagup \quad \quad \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2-\text{CO}-\text{C}-\text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$$
 dions für wahrscheinlich, zumal der Körper einem anderen<sup>11)</sup> sehr ähnlich ist, der sich von der  $\alpha$ -Benzyl-hydrozimtsäure ableitet. Doch ist die analoge Spaltung mit alkohol. Lauge, die dort zum *symm.* Tetrabenzyl-aceton führt, hier nicht gelungen. Der Stoff blieb unverändert.

### 3-Phenyl-3.2-o-benzylen-1-benzoyl-2-chlor- und -2-oxy-indolin.

0.4 g wasser-freies Indolenin<sup>3)</sup> gab mit 0.2 ccm Benzoylchlorid in 2 ccm Benzol nach dem Eindampfen 60% Krystalle, die man aus wenig Benzol zu 6-seitigen Tafeln vom Schmp. 169–170° umlöst: 0.4 g.

$\text{C}_{28}\text{H}_{20}\text{ONCl}$  (421). Ber. C 79.68, H 4.74, Cl 8.43. Gef. C 79.41, H 5.01, Cl 8.49.

Der Körper löst sich schwer in Äther, leichter in Alkohol und Chloroform.

<sup>8)</sup> v. Miller u. Rhode, B. 25, 2096 [1892].

<sup>9)</sup> v. Auwers u. Auffenberg, B. 52, 107 [1919].

<sup>10)</sup> B. 65, 116 [1932].

<sup>11)</sup> H. Leuchs u. Mitarb., B. 46, 2206 [1913].

0.35 g Chlorkörper wurden durch 4-stdg. Schütteln in 30 ccm Benzol mit 10 ccm Wasser oder *n*-NaOH nur zum Teil verseift, erst beim Kochen (5 Stdn.) dieser Mischung war die Reaktion beendet. Das isolierte braune Öl erstarrte bald: 90 %. Aus Benzol kamen chlorfreie, farblose, feine Nadeln vom Schmp. 192–193°.

$C_{28}H_{21}O_2N$  (403). Ber. C 83.35, H 5.20. Gef. C 83.18, H 5.29.

### 3-Phenyl-3.2-*o*-benzylen-1-[*p*-nitro-benzoyl]-2-chlor- und -2-oxy-indolin.

Das Produkt aus 0.4 g Base und 0.27 g *p*-Nitro-benzoylchlorid krystallisierte erst, als man 4 Stdn. mit Wasser geschüttelt hatte, beim Anreiben des Benzolrestes mit Äther, dann aber auch ohne diese Behandlung auf Impfen. Aus Benzol kamen 80 % Drusen vom Schmp. 185–186°.

$C_{28}H_{29}O_3N_2Cl$  (467). Ber. C 72.00, H 4.07, N 5.99, Cl 7.61.

Gef. „ 71.86, „ 4.36, „ 5.92, „ 7.43.

0.5 g Chlorkörper hydrolysierte man wie zuvor in der Hitze. Das Benzol gab ein gelbes Öl, das mit Äther zu 85 % rhombischen Tafeln erstarrte, die ebenso umgelöst wurden. Sie schmolzen bei 198–200°.

$C_{28}H_{29}O_4N_2$  (448). Ber. C 75.00, H 4.46. Gef. C 75.28, H 4.76.

Das 3-Phenyl-indolenin schien mit Benzol-sulfochlorid nicht oder nicht leicht zu reagieren. Das Anlagerungsprodukt von Acetylchlorid krystallisierte nicht. Verseifung wie zuvor ging gleich zum Indolenin. Durch Schütteln der Benzol-Lösung mit Wasser (24 Stdn.) erhielt man aber das bekannte 3-Phenyl-3.2-*o*-benzylen-1-acetyl-2-indolino<sup>1)</sup> in polyedrischen Tafeln vom Schmp. 184° (Mischprobe).

## 307. M. H. Palomaa und K. K. Kantola: Studien über äther-artige Verbindungen, VII. Mitteil.<sup>1)</sup>: Darstellung niederer Misch-formale.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Universität Turku, Suomi (Finnland).]

(Eingegangen am 20. August 1932.)

Von den niederen Misch-formalen ist nur das Methyl-äthyl-formal,  $CH_3.O.CH_2.O.CH_2.CH_3$ , und auch dieses nur in weniger reiner Form bekannt<sup>2)</sup>. Um die Beweglichkeit verschiedener Alkyle in den Misch-formalen zu untersuchen, haben wir zunächst eine Anzahl dieser Verbindungen von befriedigendem Reinheitsgrad dargestellt.

Es wurden nach Cocker, Lapworth und Walton<sup>3)</sup> Chlormethyl-alkyl-äther, Alkohole und Pyridin als Ausgangsmaterialien benutzt. Das Verfahren wurde nach einigen Vorversuchen so gestaltet, daß der Chlormethyl-alkyl-äther einem Gemisch des Alkohols mit dem Pyridin unter Eiskühlung und Turbinieren langsam zugetropft und das darauf folgende

<sup>1)</sup> VI. Mitteil.: Palomaa u. Järvenkylä, B. 65, 923 [1932].

<sup>2)</sup> Henry, Bull. Acad. roy. Belgique, Classe d. Sciences 1908, 6–8; nach C. 1908, I 2014. Skrabal, Brunner u. Airoldi, Ztschr. physikal. Chem. 111, 112 [1924].

<sup>3)</sup> Journ. chem. Soc. London 1930, 451. Weitere Mitteilungen über höhere und kompliziertere Misch-formale: Hoering u. Baum, C. 1909, I 1680.; Sabetay u. Schving, Bull. Soc. chim. France [4] 43, 1341 [1928] u. C. 1929, II 2829; Blanchard, Bull. Soc. chim. France [4] 49, 281 [1931].