

HENNING VON DOBENECK und WOLFGANG LEHNERER

Zur Chemie des Indols, V¹⁾

ÜBER DIE OXYDATION VON INDOLDERIVATEN MIT EISEN(III)-CHLORID

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 15. Oktober 1956)

Durch Umsetzung von Skatol bzw. 2-Methyl-indol mit Eisen(III)-chlorid in Äther entstehen kristallisierte Farbstoffe, die aus sechs bzw. fünf Methylen-indolenin-Resten aufgebaut sind. Die bei der gleichen Reaktion, jedoch in Anwesenheit aliphatischer Amine entstehenden andersartigen Oxydationsprodukte, deren Natur von der Art des verwendeten Amins und des Indolderivates abhängt, werden beschrieben, und es wird eine Erklärung für ihre Genese gegeben.

Ausgangspunkt für die hier mitgeteilte Arbeit waren im Zusammenhang mit der Uroroseinfrage¹⁾ stehende Versuche zur Oxydation von Indolessigsäure. Indolderivate erleiden mit einer Reihe von Oxydationsmitteln Ringöffnung²⁻⁵⁾, während in anderen Fällen die Ringstruktur erhalten bleibt⁵⁻⁸⁾. Bei der Oxydation von Indolessigsäure mit Eisen(III)-chlorid machten kürzlich W. H. HOUFF und Mitarbb.⁹⁾ die Bildung von *N*-Hydroxy-indolessigsäure wahrscheinlich, konnten jedoch die Substanz nicht kristallisiert erhalten.

UMSETZUNGEN MIT EISEN(III)-CHLORID ALLEIN

Wir haben bereits vor einiger Zeit¹⁰⁾ Diindolylmethan durch Oxydation mit Eisen(III)-chlorid in wasserfreiem Äther in einen Methenfarbstoff übergeführt. Unter Anwendung dieser Methode prüften wir nun eine Beobachtung SASAKI¹¹⁾, nach der Skatol mit Eisen(III)-chlorid in schwefelsaurer Lösung Rotfärbung ergibt. Oxydiert man Skatol in Äther, so erhält man in 85-proz. Ausbeute einen roten kristallisierten Farbstoff. Die Farbstoffbildung erfolgt auch in anderen Lösungsmitteln, in polaren jedoch langsamer. Die Zusammensetzung C_9H_7N der gelben Farbstoffbase deutet auf die Bildung von 3-Methylen-indolenin hin.

¹⁾ Auszug aus der Dissertat. W. LEHNERER, Techn. Hochschule München 1955.
IV. Mitteil.: H. v. DOBENECK, W. LEHNERER und G. MARESCH, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 304, 26 [1956].

²⁾ O. R. JACKSON, Ber. dtsch. chem. Ges. 14, 885 [1881].

³⁾ C. F. KOELSCH, J. Amer. chem. Soc. 66, 1983 [1944].

⁴⁾ K. SCHOFIELD und R. S. THEOBALD, J. chem. Soc. [London] 1949, 798.

⁵⁾ a) B. WITKOP, Liebigs Ann. Chem. 556, 103 [1944]; b) B. WITKOP und H. FIEDLER, ebenda 558, 91 [1947]; B. WITKOP, ebenda 558, 98 [1947]; c) B. WITKOP und J. B. PATRICK, J. Amer. chem. Soc. 73, 713 [1951].

⁶⁾ A. ROBERTSON und Mitarbb., Nature [London] 164, 362 [1949].

⁷⁾ B. ODDO und L. RAFFA, Gazz. chim. ital. 69, 564 [1939].

⁸⁾ S. GABRIEL, W. GERHARD und R. WOLTER, Ber. dtsch. chem. Ges. 56, 1024 [1923].

⁹⁾ J. Amer. chem. Soc. 76, 5654 [1954].

¹⁰⁾ H. v. DOBENECK, W. LEHNERER und G. MARESCH, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 304, 28 [1956].

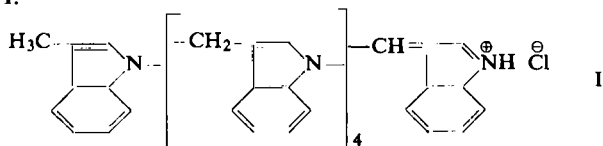
¹¹⁾ T. SASAKI, Biochem. Z. 29, 395 [1910].

Diese Verbindung tritt bekanntlich als nichtfaßbares Zwischenprodukt bei allen Reaktionen auf, die Gramin als Mannich-Base eingehen kann¹²⁾. Sie entsteht auch aus 3-Hydroxymethyl-indol unter Einfluß von Säuren und polymerisiert sich dabei zu einem farblosen Produkt¹³⁾.

Die Molekulargewichtsbestimmung der isolierten Farbstoffbase, die Analyse des Farbstoff-Hydrochlorids sowie die Äquivalentgewichtsbestimmung des Farbstoffes ergaben übereinstimmend, daß sich sechs Einheiten von 3-Methylen-indolenin zu einem Molekül verbunden hatten.

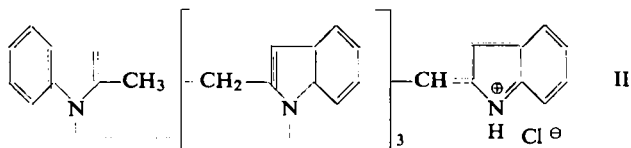
Der Farbstoff vermag kein Nitrosamin zu bilden und läßt sich bei der Behandlung mit Zink und Salzsäure in geringem Maß in Skatol zurück verwandeln. Die Möglichkeit, eine C—N-Bindung durch die Behandlung mit Zink und Salzsäure zu lösen, ist bekannt¹⁴⁾. Bei der Destillation mit Zinkstaub im Wasserstoffstrom, analog dem zur Konstitutionsaufklärung von Gramin angewendeten Verfahren¹⁵⁾, wurde aus dem Farbstoff ebenfalls Skatol erhalten.

Diese Befunde legen nahe, daß die Verknüpfung zweier Skatolreste im Farbstoffmolekül zwischen dem Stickstoffatom des einen und dem Methylenkohlenstoffatom des anderen Skatolrestes erfolgt. Das Kohlenstoffatom 2 scheidet als Verknüpfungsstelle schon aus sterischen Gründen aus. Es ergibt sich daher für den Farbstoff die Konstitution I.



Ihm entspricht in der Benzolreihe das Protoemeraldin, das aus acht Anilineinheiten aufgebaut ist¹⁶⁾. Bei der Einwirkung von Natronlauge auf Gramin und dessen quartäre Salze wurden polymere Substanzen erhalten, deren Bauprinzip von J. THESING¹⁷⁾ gedeutet werden konnte. Auch hier liegen Ketten von Indolkernen vor, die über 1.3-ständige Methylenbrücken verknüpft sind.

Bei analoger Behandlung von 2-Methyl-indol mit 2 Tln. Eisen(III)-chlorid entstand eine kupferfarbene kristallisierte Substanz, die sich tiefblau in Äther löste. Die Farbstoffbase war rot. Die Analyse des Farbstoff-Hydrochlorids ergab die Formel $(C_9H_7N)_5 \cdot HCl$; seine Konstitution dürfte daher in Analogie zu dem aus Skatol erhaltenen Produkt der Formel II entsprechen.



12) H. HELLMANN, *Angew. Chem.* **65**, 473 [1953].

13) E. LEETE und L. MARION, *Canad. J. Chem.* **31**, 775 [1953].

14) Dtsch. Reichs-Pat. 73 812; *Friedl.* **3**, 15.

15) TH. WIELAND und CHI YI HSING, *Liebigs Ann. Chem.* **526**, 188 [1936].

16) A. G. GREEN und S. WOLFF, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **44**, 2570 [1911].

17) *Chem. Ber.* **87**, 692 [1954].

Im Gegensatz zu I war der Farbstoff II gegen Anwendung von überschüssigem FeCl_3 oder CrO_3 sehr empfindlich. Er wurde dabei in eine braune Substanz verwandelt, die nicht rein zu isolieren war. Diese Empfindlichkeit von II erklärt auch die oft sehr geringen Ausbeuten. Mit alkoholischer Eisen(III)-chlorid-Lösung bildet sich II nicht.

Die entsprechende Umsetzung von Indol ergab ein nicht einheitliches eisenfreies grünbraunes Hydrochlorid, das sich nur teilweise in Alkohol löste. Die daraus gewonnene Farbstoffbase löste sich in Äther teilweise mit grüner Farbe und blauer Fluoreszenz.

Weiterhin wurde geprüft, ob andere Indolderivate mit wasserfreier ätherischer Eisen(III)-chlorid-Lösung zu farbigen Produkten oxydiert werden können, die sich durch Ausschütteln mit Wasser abscheiden lassen. Dies war der Fall bei 1-Methylindol, 1,2-Dimethylindol, 3-Diäthylaminomethylindol, 3-Piperidinomethylindol, Diskatol, 2,2'-Dimethyl-diindolyl-(3,3') und Indolyl-(3)-essigsäure. Das orangerote Oxydationsprodukt der letztgenannten Substanz unterschied sich sowohl im Farbwert als auch im chromatographischen Verhalten vom Urosoein.

Keine Oxydation erfolgt nach der beschriebenen Methode beim Tryptophan. Wäßrige Eisen(III)-chlorid-Lösung oxydiert in der Hitze allerdings Tryptophan zu Indolaldehyd-(3)¹⁸⁾. Über die Oxydation von Triskatolylmethan mit Eisen(III)-chlorid haben wir bereits berichtet¹⁹⁾.

UMSETZUNGEN MIT EISEN(III)-CHLORID IN GEGENWART VON ALIPHATISCHEN AMINEN

Zur Erklärung der im folgenden zu beschreibenden Ergebnisse muß auf unsere vor kurzem erschienene vorläufige Mitteilung²⁰⁾ hingewiesen werden. Nach dieser werden aliphatische sekundäre und tertiäre Amine außer Di- und Trimethylamin durch Eisen(III)-chlorid in wasserfreiem Äther unter Bildung tiefgefärbter Reaktionsgemische dehydriert. Bei Zusatz eines polaren Lösungsmittels, z. B. Wasser, tritt sofort Aufhellung ein, wobei sich Äther bilden.

Wir nehmen an, daß bei dieser Reaktion primär eine Dehydrierung des Amins an C-Atomen in Nachbarstellung zum Stickstoff stattfindet. So entsteht z. B. aus Di-n-propylamin das 1-Propylamino-propen-(1), das durch Abgabe eines Elektrons in ein Radikalkation übergeht:



Durch Umsetzung mit Wasser entsteht hieraus ein substituierter Vinyläther der Konstitution



Von besonderem Interesse ist nun die Tatsache, daß durch die Anwesenheit aliphatischer Amine die unter wasserfreien Bedingungen vorgenommene Oxydation oder Dehydrierung anderer stickstoffhaltiger Verbindungen „abgelenkt“, d. h. in neue Wege geleitet werden kann.

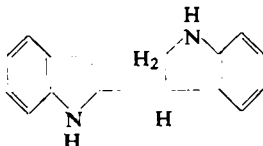
¹⁸⁾ A. ELLINGER, Ber. dtsh. chem. Ges. 39, 2518 [1906].

¹⁹⁾ H. v. DOBENECK und H. PRIETZEL, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. 299, 214 [1955].

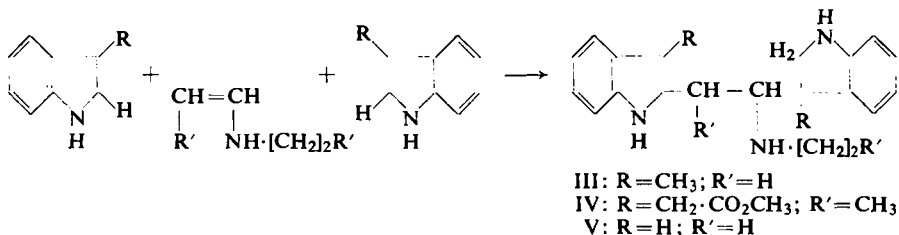
²⁰⁾ H. v. DOBENECK und W. LEHNERER, Angew. Chem. 68, 519 [1956].

Behandelt man z.B. 1 Tl. Skatol mit 5 Tln. Diäthylamin in wasserfreier ätherischer Lösung mit 2 Tln. Eisen(III)-chlorid, so färbt sich das Gemisch tiefblau. Bei Zusatz von Natronlauge verschwindet die blaue Farbe sofort. Aus einem Salzsäureauszug der ätherischen Lösung erhält man in 8-proz. Ausbeute eine schön kristallisierte Verbindung III, deren Analyse und Molekulargewichtsbestimmung eine Verknüpfung von 2 Moll. Skatol mit 1 Mol. dehydriertem Diäthylamin warscheinlich machen.

Beim Erhitzen mit wäßriger Salzsäure konnte keine Skatolabspaltung festgestellt werden. Auch konnte die Substanz III, ebenso wie die aus der ätherischen Lösung isolierte (VI), nicht bei der entsprechenden Umsetzung von Diskatol erhalten werden. Sie stellt also kein Diskatolderivat dar. Eine Nitrosaminbildung konnte qualitativ festgestellt werden. Die Substanz enthält also noch Wasserstoff an Stickstoff gebunden. O. SCHMITZ-DUMONT und Mitarbb.²¹⁾ haben gezeigt, daß Indol oder Skatol unter dem Einfluß von Säuren in Dimere bzw. Trimere übergehen können, wobei die Verknüpfung zweier Indolkerne über die 2.3'-Stellung erfolgt:



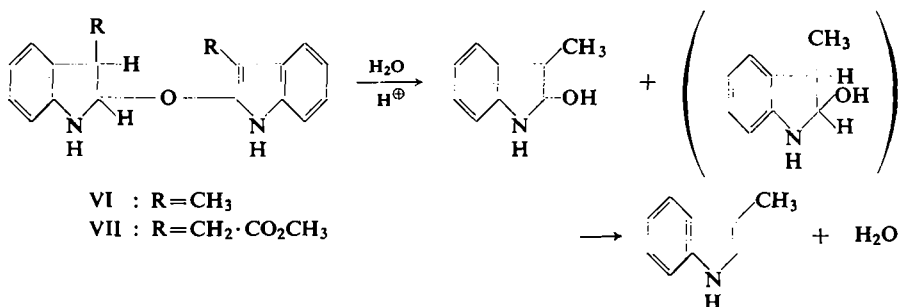
In ähnlicher Weise können 2 Moll. Skatol mit intermediär entstehendem Vinyl-äthylamin unter dem Einfluß der Lewis-Säure Eisen(III)-chlorid α -[2.3-Dihydro-skatolyl-(3)]- α -äthylamino- β -skatolyl-(2)-äthan (III) bilden.



Aus der von III befreiten ätherischen Lösung isoliert man außerdem in 34-proz. Ausbeute die krist. Verbindung VI, deren Analyse und Molekulargewichtsbestimmung der Formulierung C₁₈H₁₈ON₂ entspricht. VI bildet mit Salpetriger Säure eine krist. Nitroverbindung, mit ätherischer Salzsäure ein Hydrochlorid. Die Substanz reagiert nicht mit ammoniakalischer Silbernitratlösung und bleibt selbst bei langem Kochen mit alkoholischer Kalilauge unverändert. Bei kurzem Erwärmen mit verdünnten Säuren wird sie jedoch quantitativ in Skatol und 3-Methyl-oxindol gespalten.

Diese Reaktionen sprechen dafür, daß der Sauerstoff in der Substanz ätherartig mit 2 Skatolylresten verbunden ist, von denen der eine hydriert ist. Die Spaltung durch Säure verläuft also folgendermaßen:

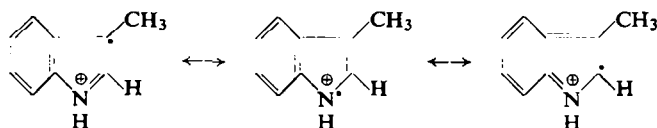
²¹⁾ a) O. SCHMITZ-DUMONT und J. TER HORST, Liebigs Ann. Chem. 538, 261 [1939];
 b) O. SCHMITZ-DUMONT, H. DIEBOLD und K. THÖMKE, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 2189 [1937];
 c) O. SCHMITZ-DUMONT, K. HAMANN und K. H. GELLER, Liebigs Ann. Chem. 504, 1 [1933].



Die Frage, ob die Ätherbrücke am C-2 oder C-3 des Dihydroskatolylrestes ansetzt, kann wegen der Alkalibeständigkeit von VI zugunsten der 2-Stellung beantwortet werden, da nach J. R. JOHNSON und J. H. ANDREEN²²⁾ Derivate des 3-Hydroxy-indolins beim Erhitzen mit Alkali in die entsprechenden Indolderivate zerfallen.

Die Reaktion zwischen Skatol, Diäthylamin und Eisen(III)-chlorid wurde bei wechselnden Mengenverhältnissen durchgeführt. Bei Vergrößerung der Amin- und der Eisen(III)-chloridmenge sank die Ausbeute an III zugunsten derjenigen an VI. Wurde die Eisen(III)-chloridmenge verringert, so war die Ausbeute an beiden Produkten kleiner. Bei einer Verringerung der Aminmenge und Vermehrung der Eisen(III)-chloridmenge (1 Tl. Skatol, 1 Tl. Amin, 4 Tle. FeCl_3) war die tiefblaue Färbung des Reaktionsgemisches nur während der Zugabe der ersten Hälfte des FeCl_3 zu beobachten. Beim Zutropfen der zweiten Hälfte entstand ein roter Niederschlag, der mit Wasser I ergab. Bei diesem Ansatz konnte VI in 26-proz. Ausbeute isoliert werden, während III nicht gefunden wurde. Bei der Reaktion ist also ein Aminüberschuß erforderlich.

Bei der beschriebenen Reaktion entsteht zuerst ein dunkelblauer, bei der Verwendung von mehr FeCl_3 schwarzer Niederschlag und eine blaue Lösung. Getrennte Aufarbeitung von Niederschlag und Lösung zeigt, daß man die beschriebenen Reaktionsprodukte ausschließlich aus dem Niederschlag isolieren kann, daß also in diesem Additionsprodukte des Skatols und desamins an Eisen(III)-chlorid vorliegen. Der in dem Äther VI vorliegende Sauerstoff kann nicht aus der Luft stammen, weil beim Arbeiten unter Luftausschluß die gleichen Reaktionsprodukte entstehen. Da eine derartige Reaktion von Wasser mit 3-Methylen-indolenin und mit Skatol nicht bekannt ist, muß die Oxydation des Skatols in diesem Fall über eine andere Zwischenstufe verlaufen. Analog der für die Amine dargelegten Auffassung ist dies ein resonanzstabilisiertes Radikalkation, das sich mit Wasser zu VI umsetzt.



Hierfür sprechen die bei der Umsetzung auftretenden Niederschläge, deren tiefe Farbe für Radikalsalze typisch ist, wie sie z. B. E. WEITZ²³⁾ aus Tri-*p*-tolylamin und FeCl_3 erhalten hat.

²²⁾ J. Amer. chem. Soc. 72, 2862 [1950].

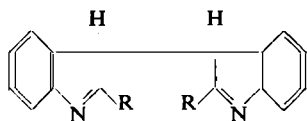
²³⁾ E. WEITZ, Angew. Chem. 66, 658 [1954].

Das IR-Spektrum, das in KBr gepreßt aufgenommen wurde, bestätigt unsere Auffassung des Äthers VI. Es zeigt eine sehr intensive Bande bei $7.95\ \mu$, die der $=C-O$ -Valenzschwingung der ungesättigten Äthergruppierung zugeordnet werden kann. Auffallend sind die Aufspaltungen der NH -Valenzschwingung ($2.94\ \mu$ und $2.98\ \mu$) und der CH_3 -Deformationsschwingung (7.24 und $7.28\ \mu$), was durch das Vorliegen der NH - bzw. CH_3 -Gruppen in zwei Fünfringen verschiedenen Sättigungsgrades zu deuten ist.

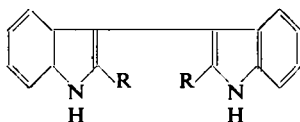
Mit Indol-essigsäure-(3)-methylester und Dipropylamin verläuft die Reaktion entsprechend. Es entstehen die zu III und VI analogen Verbindungen IV und VII, die von Herrn Dipl. chem. H. DEUBEL dargestellt worden sind. Schließlich sei noch hervorgehoben, daß sich der Äther VI, im Gegensatz zu III, bei der Umsetzung von Skatol mit $FeCl_3$ auch in Gegenwart primärer, sauerstoffhaltiger oder in der Seitenkette nur ein Kohlenstoffatom enthaltender Amine bildet (z. B. Äthyl-, Trimethyl- oder Diäthanolamin).

Einen VI entsprechenden Äther aus Indol zu erhalten, ist bisher nicht gelungen. Durch Umsetzung von 1 Tl. Indol und 4 Tln. Diäthylamin mit 2 Tln. $FeCl_3$ wurde jedoch in 3-proz. Ausbeute das dem Amin III entsprechend gebaute α -[2.3-Dihydroindolyl-(3)]- α -äthylamino- β -indolyl-(2)-äthan (V) isoliert.

Als besonders interessant erwies sich die „Ablenkung“ der Oxydation von 2-Methyl-indol mit Eisen(III)-chlorid. In Gegenwart von Diäthylamin erhält man in 3-proz. Ausbeute eine Substanz (VIII), deren Analyse und Molekulargewichtsbestimmung die Formel $(C_9H_8N)_2$ ergeben. Die Substanz löst sich in verd. Salzsäure. Mit Jodwasserstoff ergibt sie ein braunes Salz. Sie bildet kein Nitrosamin, enthält also am Stickstoff keinen Wasserstoff gebunden. WITKOP und PATRICK^{5c)} haben aus 2-Methyl-indol-kalium und Jod das 2.2'-Dimethyl-diindolyl-(3.3') (IX) dargestellt. Diese Substanz, die sich in ihren Löslichkeitseigenschaften und dem Misch-Schmelzpunkt von VIII unterscheidet, gibt beim Erhitzen mit Jodwasserstoff in Eisessig einen braunen kristallisierten Niederschlag, aus dem nach Behandlung mit Alkalien die Verbindung VIII erhalten wurde.



VIII: $R=CH_3$; XI: $R=H$



IX: $R=CH_3$; X: $R=H$

Obleich zahlreiche Reaktionen bekannt sind, bei denen Indol oder 2-Methyl-indol in der Indoleninform reagieren, konnte Indolenin oder 2-Methyl-indolenin bisher nicht dargestellt werden. GABRIEL und Mitarbb.⁸⁾ gelang es jedoch, neben dem Diindolyl-(3.3') (X) auch dessen tautomere Form, das Diindolenyl-(3.3') (XI) darzustellen.

XI bildet stabile Salze und kann aus X durch Erhitzen mit Jodwasserstoffsäure gewonnen werden. Die hier dargelegten Versuche zeigen also, daß auch das Methylhomologe IX zu einer derartigen Umlagerung in die tautomere Form befähigt ist.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir herzlich für die zweimalige Gewährung von Sachbeihilfen. Herrn Direktor Prof. Dr. REPPE und der BADISCHEN ANILIN- &

SODA-FABRIK danken wir für die Überlassung zahlreicher Amine und für die Aufnahme und die Interpretation der Infrarotabsorption.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Umsetzung von Skatol mit Eisen(III)-chlorid zu I: Versetzt man 13 g *Skatol*, in 20 ccm trockenem Äther gelöst, unter Eiskühlung mit einer Lösung von 32 g wasserfreiem Eisen(III)-chlorid, so entsteht sofort ein roter öligler Niederschlag. Dieser wurde nach Abgießen der orangefarbenen Ätherlösung mehrmals mit Äther und Wasser durchgeschüttelt. Der dabei fest gewordene Niederschlag wurde dann abfiltriert, mit verd. Salzsäure und Wasser mehrmals gewaschen, getrocknet und mit Äther extrahiert. Ausb. 11 g rotes Pulver (85 % d. Th.).

Nach mehrmaligem Umkristallisieren durch Methanolextraktion bildete er ein grün-schillerndes Kristallpulver, das über P_2O_5 und KOH getrocknet wurde. Der Farbstoff erweicht beim Erhitzen ab 240°*) und färbt sich schwarz ohne zu schmelzen. In Äther und Wasser ist er unlöslich, in Alkohol löst er sich mit oranger, in konz. Schwefelsäure mit gelber Farbe.

$(C_9H_7N)_6 \cdot CH_3OH \cdot H_2O \cdot HCl$ (861.5) Ber. C 76.67 H 5.74 N 9.76 Cl 4.12

Gef. C 76.27 H 6.02 N 9.50 Cl 4.22

Reaktion von I mit Salpetriger Säure: 300 mg *I*, in 10 ccm Methanol und 2 ccm Eisessig gelöst, wurden bei 0° mit 170 mg Natriumnitrit in wenig Wasser versetzt. Der gebildete gelbbraune Niederschlag gab keine positive Liebermannsche Reaktion und war in Wasser und Kalilauge unlöslich.

Reaktion von I mit Zink und Salzsäure: 2.5 g *I*, in 250 ccm Methanol gelöst, wurden mit 20 ccm Salzsäure und einem Überschuß von Zinkstaub 25 Min. gekocht, dann mit 750 ccm Wasser vermischt und mit Äther dreimal ausgeschüttelt. Der Ätherauszug wurde gewaschen, getrocknet, der Äther abgedampft und der nach *Skatol* riechende Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillat konnte in üblicher Weise mit wäßr. Pikrinsäurelösung eine kleine Menge rotes Pikrat abgeschieden und als *Skatolpikrat* identifiziert werden (Schmp. 168°, Misch-Schmp. 170°).

Reaktion von I mit Zink und Wasserstoff: 500 mg *I* wurden mit 5 g Zinkstaub vermischt und in einem 7 mm weiten, 40 cm langen Rohr aus schwer schmelzbarem Glas zwischen zwei Glaswollepfropfen eingefüllt. Durch das Rohr wurde ein Wasserstoffstrom geleitet. Nachdem die Luft verdrängt war, wurde die Rohrfüllung in Richtung des Gasstromes mit der Flamme erhitzt. Es destillierte eine Substanz, die am Ende des Rohrs erstarrte. Sie wurde (200 mg) in verd. Salzsäure suspendiert und mit Wasserdampf destilliert. Das Destillat wurde ausgeäthert, der Ätherauszug mit K_2CO_3 getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand, aus Petroläther umkristallisiert, ergab eine nach *Skatol* riechende Substanz. Schmp. 86°, Misch-Schmp. 94°. Weitere Identifizierung erfolgte durch Überführung in das Pikrat.

Farbstoffbase von I: Bei Zusatz von Alkali zur alkohol. Lösung des Farbstoff-hydrochlorids schlug die Farbe nach Gelb um, und die Farbstoffbase schied sich teilweise ab. Sie löst sich in geringer Menge, grün fluoreszierend in Äther. In Benzol und Alkohol ist sie schwer löslich, in Wasser unlöslich. Die Base konnte nicht kristallin erhalten werden. Sie färbte sich von 270° ab dunkel und war bis 540° nicht geschmolzen. Zur Analyse wurde 14 Tage über P_2O_5 getrocknet.

$(C_9H_7N)_6 \cdot 2H_2O$ (810.9) Ber. C 79.98 H 5.72 N 10.36 Gef. C 80.20 H 5.71 N 10.10

Mol.-Gew. 766 (nach Rast in Campher)

*) Alle angegebenen Schmelzpunkte sind korrigiert.

Bestimmung des ionogen gebundenen Chlors in I: Zu der Lösung von 485 mg *I* in Methanol wurden 5.0 ccm alkohol. Kalilauge gegeben, von der 5 ccm 20.70 ccm *n*/10 HCl verbrauchten. Die alkohol. Lösung wurde in 300 ccm Wasser gegossen, von der dabei ausfallenden Base wurde abfiltriert und die Base mehrmals mit Wasser gewaschen. Filtrat und Waschwasser verbrauchten 15.30 ccm *n*/10 HCl. Daraus ergibt sich: 897 g Farbstoff-hydrochlorid *I* enthalten 1 Mol HCl gebunden.

Umsetzung von 2-Methyl-indol mit Eisen(III)-chlorid zu II: Zu einer Lösung von 10 g 2-Methyl-indol in 50 ccm Äther wurden 40 g $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gegeben. Die Lösung färbte sich dunkelbraun. Nach 12 stdg. Stehenlassen bei Zimmertemperatur hatte sich Eisen(II)-chlorid abgeschieden. Das Reaktionsgemisch wurde nun mit Wasser geschüttelt, bis sich aus der Ätherphase kein dunkler Niederschlag mehr abschied. Der Niederschlag wurde mit Wasser und Äther gewaschen, getrocknet und zur Entfernung restlichen 2-Methyl-indols 1 Stde. mit Äther extrahiert. Ausb. 8.3 g (75% d. Th.) dunkelblaues Pulver (II).

In entsprechender Weise erfolgte die Bildung von II auch mit wasserfreiem Eisen(III)-chlorid in Äther. Es bildete sich dabei sogleich ein schwarzer öligler Niederschlag. Bei einigen Ansätzen entstand II aus nicht näher bekannten Ursachen nur in geringer Ausbeute neben einem gelbbraunen Produkt, das nicht kristallin erhalten werden konnte.

Der rohe blaue Farbstoff wurde durch viermaliges Extrahieren mit Methanol gereinigt. Bei der ersten Extraktion löste sich anfangs die Substanz schmutzig violett in Methanol. Dieser Anteil wurde verworfen. Aus Methanol schied sich der Farbstoff als kupferfarbenedes kristallines Pulver ab, das über P_2O_5 und KOH getrocknet wurde. II sintert ab 300° etwas, ohne zu schmelzen.

$(\text{C}_9\text{H}_7\text{N})_5 \cdot \text{HCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (700.2) Ber. C 77.19 H 5.47 N 10.01 Cl 5.06

Gef. C 77.65 H 5.66 N 10.22 Cl 5.33

II löst sich in konz. Schwefelsäure mit violetter Farbe. Die Farbstoffbase ist rot. Sie ist in Äther und Alkohol löslich und wird an der Luft rasch blau. Sie konnte nicht kristallin erhalten werden. Durch Zusatz der äquivalenten Menge Überchlorsäure zur äther. Lösung der Base erhält man das *Perchlorat* in kupferfarbenen Nadeln. Mit Zink und Salzsäure wurde die blaue Lösung des Hydrochlorids entfärbt.

Bei Zusatz von 0.1 g Natriumnitrit in wenig Wasser zu einer Lösung von 0.2 g II in 60 ccm Methanol und 8 ccm Eisessig konnte keine Reaktion festgestellt werden.

Oxydation von II: II ging beim Erhitzen mit Eisen(III)-chlorid in alkohol. oder essigsaurer Lösung oder bei der Einwirkung von Chromtrioxyd in Eisessig in der Kälte in eine braun-violette Substanz über, die nicht kristallin erhalten werden konnte. Bei Einwirkung von Eisen(II)-chlorid auf die äther. Lösung der Farbstoffbase wurde nach dem Ausschütteln mit Wasser ebenfalls eine braune Substanz erhalten. Die entsprechenden Produkte entstanden auch mit 2-Methyl-indol als Ausgangssubstanz.

Umsetzung von Skatol mit Eisen(III)-chlorid bei Anwesenheit von Diäthylamin zu III und VI: Zu der eisgekühlten Lösung von 3.9 g Skatol und 15 ccm Diäthylamin in 70 ccm getrocknetem Äther ließ man im Lauf von 20 Min. unter Schütteln 9.7 g wasserfreies Eisen(III)-chlorid, das in 70 ccm über Na getrocknetem Äther gelöst war, zutropfen (Mol.-Verh. 1:5). Die Farbe der Reaktionslösung und des entstehenden dichten teigigen Niederschlags war rotbraun, bis etwa 1/5 der Eisen(III)-chloridlösung zugetropft war; dann schlug sie in Tiefblau um. Zuletzt war der Niederschlag schwarz geworden. Das Reaktionsgemisch wurde sodann unter Kühlung mit einer konz. wäßr. Lösung von 10 g NaOH versetzt und gut durchgerührt und die äther. Lösung von dem abgeschiedenen schwarzen Eisenhydroxydniederschlag dekantiert; der Niederschlag wurde noch dreimal mit Äther durchgeschüttelt. Die ver-

einigten Ätherauszüge wurden mit Wasser gewaschen und dann dreimal mit je 100 ccm 2 *n* HCl ausgeschüttelt.

Der Salzsäureauszug wurde zweimal mit Äther durchgeschüttelt und kleine Mengen I abfiltriert. Durch Alkalisieren mit Natronlauge entstand ein hellgelber Niederschlag, der in Äther aufgenommen wurde. Die Ätherlösung wurde mit Wasser gewaschen, mit K₂CO₃ getrocknet und eingeeengt. Die braune Lösung schied farblose Kristalle des α -[2.3-Dihydro-skatolyl-(3)]- α -äthylamino- β -skatolyl-(2)-äthans ab (III). Der Rückstand wurde aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 0.4 g (8% d. Th.). Je zweimaliges Umkristallisieren aus Benzol und Methanol, Trocknen über P₂O₅, KOH und Paraffin ergab farblose, sublimierbare Nadeln, die sich ab 240° schwach braun färbten und bei 256° schmolzen.

C₂₂H₂₇N₃ (333.5) Ber. C 79.24 H 8.16 N 12.60

Gef. C 79.63 H 8.24 N 12.56 Mol.-Gew. 319 (nach Rast in Campher)

III ist in Alkohol, Äther, Benzol und wäßrigen Säuren löslich. Es bleibt bei 5 stdg. Erhitzen in 20-proz. Schwefelsäure unverändert und gibt keine Ehrlichsche Farbreaktion. Äther. Eisen(III)-chloridlösung wird nicht reduziert. Bei Zugabe von konz. Natriumnitritlösung zur Lösung von III in Eisessig tritt Gelbfärbung auf. Bei Wasserzusatz scheidet sich kein Nitrosierungsprodukt ab, erst mit überschüss. Natronlauge fällt ein gelber Niederschlag aus, der positive Liebermannsche Reaktionen ergibt. Der Niederschlag färbt sich mit konz. Schwefelsäure blau.

Die mit Salzsäure ausgeschüttelte Ätherlösung wurde mit Wasser gewaschen, mit K₂CO₃ getrocknet, filtriert und auf 5 ccm eingeeengt. Dabei kristallisierte der Skatolyl-(2)-[2.3-dihydro-skatolyl-(2)]-äther (VI) in farblosen Stäbchen aus. Die abgesaugten Kristalle wurden mit Äther gewaschen und aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 1.4 g (34% d. Th.). Zur Analyse wurde noch zweimal aus Benzol und zweimal aus Äthanol umkristallisiert und über P₂O₅, KOH und Paraffin getrocknet. VI sintert ab 200° und schmilzt bei 218° unter Braunfärbung und Gasentwicklung.

C₁₈H₁₈ON₂ (278.3) Ber. C 77.67 H 6.52 N 10.07

Gef. C 77.91 H 6.58 N 10.22 Mol.-Gew. 243 (nach Rast in Campher)

Der Äther VI ist in Alkohol, Äther und Benzol löslich (1 g lösen sich in etwa 300 ccm Äthanol oder Benzol bei Siedehitze). In einer Lösung von 35 g KOH in 25 ccm Wasser und 50 ccm Methanol ist er unlöslich und kann nach 3 stdg. Erhitzen mit alkohol. Kalilauge wieder unverändert zurückerhalten werden. Bei Behandlung mit ammoniakal. Silbersalzlösung tritt keine Braunfärbung auf. Gibt man zur Lösung von VI äther. Salzsäure, so fällt das Hydrochlorid aus, das bei 89° (Zers.) schmilzt.

Spaltung von VI mit Salzsäure: 0.6 g VI wurden mit 6 ccm *n* HCl und 25 ccm Methanol 5 Min. erhitzt. Der Äther löste sich dabei, und es trat Skatolgeruch auf. Beim Eingießen in verd. Natronlauge entstand ein farbloser Niederschlag, der abfiltriert, mit Wasser gewaschen und getrocknet wurde. Ausb. 270 mg. Schmp. 94–95°, Misch-Schmp. mit Skatol 94–95°. Das Filtrat der Skatolfällung wurde angesäuert und ausgeäthert, der Ätherauszug mit Na₂SO₄ getrocknet und eingeeengt. Es blieb ein schwach gelber öligler Rückstand, der beim Anreiben zu einem Kristallbrei erstarrte. Farblose Nadeln aus Wasser, Ausb. 210 mg. Schmp. 122°, Misch-Schmp. mit 3-Methyl-oxindol²⁴⁾ 122°. Mit ammoniakalischer Silbersalzlösung ergab die Substanz bei schwachem Erwärmen Braunfärbung.

Nitrosoverbindung von VI: Die Lösung von 0.2 g VI in 10 ccm Eisessig wurde mit einer konz. wäßrigen Natriumnitritlösung unter Kühlung versetzt. Nach einiger Zeit kristallisierten aus der Lösung gelbe rautenförmige Kristalle. Sie wurden abgetrennt und aus Methanol-

²⁴⁾ H. BEHRINGER und H. WEISSAUER, Chem. Ber. 85, 743 [1952].

Aceton umkristallisiert. Die Substanz sinterte ab 180°, Schmp. 192° (Zers.). Sie war in Kalilauge unlöslich. Die Liebermannsche Probe auf Nitrosamin war positiv.

Umsetzung von Indolyl-(3)-essigsäure-methylester mit Eisen(III)-chlorid in Gegenwart von Dipropylamin zu IV und VII: 8 g Ester und 12 g Di-n-propylamin wurden in analoger Weise mit 12 g Eisen(III)-chlorid umgesetzt. Aus den vereinigten Salzsäureauszügen wurden 0.7 g (4.5% d. Th.) vom Schmp. 114° erhalten. Nach der Analyse handelt es sich bei IV um eine zu III analoge Verbindung.

$C_{28}H_{35}O_4N_3$ (477.6) Ber. C 70.41 H 8.31 N 8.80 Gef. C 70.51 H 8.31 N 9.72

Aus der mit Wasser nachgewaschenen Ätherphase konnte die der Verbindung VI entsprechende Substanz VII vom Schmp. 232° isoliert werden. Ausb. 3.1 g (36% d. Th.).

$C_{22}H_{22}O_5N_2$ (394.4) Ber. C 66.99 H 5.62 N 7.10 Gef. C 66.63 H 5.74 N 7.02

Bei Umsetzung in Gegenwart von Triäthylamin oder Diäthanolamin konnte jeweils selbstverständlich nur der Äther isoliert werden.

Umsetzung von Indol zu V: 4.7 g Indol und 15 ccm Diäthylamin in 70 ccm Äther wurden mit 13 g wasserfreiem Eisen(III)-chlorid in 90 ccm Äther (Mol.-Verh. 1:4:2), wie oben beschrieben, umgesetzt. Dabei entstand ein Niederschlag, der zu Beginn der Eisen(III)-chloridzugabe braun, dann blau und zuletzt schwarz und ölig war. Das durch Zusatz von überschüss. konz. Natronlauge entstandene schwarze Eisenhydroxyd wurde dreimal mit Äther ausgezogen. Die braune Ätherlösung wurde mit Wasser gewaschen und mit 2 n HCl mehrmals durchgeschüttelt. Dabei entstand ein brauner Niederschlag. Die wäbr. Phase war rot, die Ätherphase fluoreszierte violett. Aus ihr konnte nach Waschen, Trocknen und Einengen nur Indol isoliert werden. Der Salzsäureauszug wurde filtriert und mit Natronlauge alkalisch gemacht. Dabei schied sich ein braunes Öl ab, das in Äther aufgenommen wurde. Die Ätherlösung wurde gewaschen, getrocknet und eingeeengt und der Rückstand aus Benzol umkristallisiert. Ausb. 180 mg gelbe Substanz (V) (3% d. Th.). V wurde in heißem Benzol gelöst und durch eine Nutsche, die 1 cm hoch mit Aluminiumoxyd gefüllt war, filtriert. Das Aluminiumoxyd wurde mit etwas heißem Benzol nachgespült. Das Filtrat wurde eingeeengt und die Operation nochmals wiederholt. Aus der Benzollösung kristallisierten nun farblose Nadeln von α -[2,3-Dihydro-indolyl-(3)]- α -äthylamino- β -indolyl-(2)-äthan, die viermal aus Benzol umkristallisiert wurden. Schmp. 220–221° (Zers.). Die Verbindung ist sublimierbar und in Alkohol, Äther, Benzol und verd. Säuren löslich. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit violetter Farbe. Bei Verdünnung mit Wasser tritt Farbumschlag nach Gelb ein.

$C_{20}H_{23}N_3$ (305.4) Ber. N 13.76 Gef. N 13.97 Mol.-Gew. 320 (nach Rast in Campher)

Umsetzung von 2-Methyl-indol mit Eisen(III)-chlorid bei Anwesenheit von Diäthylamin zu VIII: Der gleiche Ansatz wie beim Skatol führte zu einem dunkelgrünen Niederschlag. Der beim Verrühren des Reaktionsgemisches mit überschüss. konz. Natronlauge entstandene Eisenhydroxydniederschlag wurde dreimal mit Äther ausgezogen. Die braune Ätherlösung wurde mit Wasser gewaschen und mit 2 n HCl ausgeschüttelt. Dabei fiel ein brauner Niederschlag aus. Die gelbe Ätherschicht hinterließ beim Abdampfen etwas 2-Methyl-indol. Die braune Salzsäurelösung wurde filtriert, mit Äther gewaschen und mit Natronlauge alkalisch gemacht. Sodann wurde mit Äther ausgeschüttelt, die Ätherlösung mit Wasser gewaschen, mit K_2CO_3 getrocknet und eingeeengt. Dabei kristallisierten braune Nadeln von 2,2'-Dimethyl-diindolenyl-(3,3') (VIII) aus. Ausb. 120 mg (3% d. Th.). Die Substanz wurde in heißem Benzol gelöst und die Lösung über Aluminiumoxyd filtriert. Das Aluminiumoxyd wurde mit heißem Benzol nachgespült. Nach Einengen des Filtrats wurden farblose Nadeln erhalten, die dreimal aus Benzol umkristallisiert wurden. Es wurde über P_2O_5 , KOH und Paraffin getrocknet, Schmp. 239.5°. Der Misch.-Schmp. mit 2,2-Dimethyl-diindolyl-(3,3') liegt bei

210°. VIII ist in Alkohol, Äther und Benzol löslich. In verd. wäßrigen Säuren löst es sich mit gelbgrüner Farbe und schwacher grüner Fluoreszenz. Die Verbindung gibt keine Ehrlichsche Reaktion und keine Fichtenspanreaktion. Das dunkelbraune jodwasserstoffsäure Salz ist in Wasser schwer löslich.

$C_{18}H_{16}N_2$ (260.3) Ber. C 83.04 H 6.19 N 10.76

Gef. C 82.87 H 5.92 N 10.82 Mol.-Gew. 230 (nach Rast in Campher)

Darstellung von 2.2'-Dimethyl-diindolenyl-(3.3') (VIII) durch Umsetzung von 2.2'-Dimethyl-diindolyl-(3.3') (IX) mit Jodwasserstoffsäure: 0.4 g IX, das in wäßr. Säuren unlöslich ist, wurde in 6 ccm Eisessig mit 6 ccm Jodwasserstoffsäure (d 1.7) unter Rückfluß erhitzt. Dabei trat alsbald Lösung ein. Nach $\frac{1}{2}$ Stde. begann sich ein schwarzbrauner Niederschlag kristallin abzuscheiden. Das Gemisch wurde $1\frac{1}{2}$ Stdn. gekocht und nach dem Erkalten der Niederschlag abfiltriert. Ausb. 0.46 g. Die Substanz wurde in 40 ccm Methanol gelöst und die Lösung mit etwas konz. Ammoniak versetzt. Bei Einengen und Verdünnen mit Wasser fiel ein hellbrauner Niederschlag aus, der abfiltriert, getrocknet und aus Benzol umkristallisiert wurde. Es wurden Nadeln erhalten, die in verd. Salzsäure mit gelbbrauner Farbe löslich sind. Schmp. 239°, Misch-Schmp. mit auf obigem Wege erhaltenem VIII: 239°.

JOSEF GOUBEAU und ROLF EPPLE¹⁾

DIE THERMISCHE ZERSETZUNG VON TRIMETHYLBOR

Aus dem Laboratorium für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Stuttgart

(Eingegangen am 13. November 1956)

Bei der thermischen Zersetzung von Trimethylbor zwischen 400 und 600° entstehen neben Methan und Wasserstoff und weniger flüchtigen Substanzen vor allem feste, hellgelbe bis schwarze Produkte. Aus den flüchtigen Verbindungen wurde $(BC_2H_5)_4$ isoliert, dem die Struktur eines Tetra-*B*-methylcyclo-1.3.5.7-bor-octans zukommt. Die festen Substanzen haben die ungefähre Zusammensetzung $(B_2C_3H_6)_x$, $(BCH)_x$ bzw. $(BC)_x$. Aus dem Fehlen der monomeren Verbindung $CH_3-B=CH_2$ wird der Schluß gezogen, daß die Tendenz zur Ausbildung einer Bor-Kohlenstoff-Mehrfachbindung gering ist.

Im Rahmen unserer Untersuchungen über die Bindungsverhältnisse in der Borchemie interessierte die Frage, ob Bor mit Kohlenstoff Mehrfachbindungen eingehen kann.

Derartige Verbindungen waren bei der Methanabspaltung aus Trimethylbor nach $B(CH_3)_3 \rightarrow CH_3-B=CH_2 + CH_4$ zu erwarten. Eine derartige Reaktion ist sehr wahrscheinlich, da alle Methylverbindungen der Elemente der 1. Achterperiode vom Lithium²⁾ bis zum Sauerstoff bei höheren Temperaturen Methan abspalten.

Auch zahlreiche Borverbindungen, wie Methylborazane und Methylborazene³⁾ zeigen beim Erhitzen im Einschlußrohr dieselbe Reaktion. Weiterhin hatten wir schon bei der früher untersuchten Umsetzung von Trimethylbor mit Dibortrioxyd⁴⁾ bei

¹⁾ R. EPPLE, Dissertat. Techn. Hochschule Stuttgart 1955.

²⁾ K. ZIEGLER, K. NAGEL und M. PATHEIGER, Z. anorg. allg. Chem. **282**, 345 [1955].

³⁾ E. WIBERG, K. HERTWIG und A. BOLZ, Z. anorg. allg. Chem. **256**, 177 [1948].

⁴⁾ J. GOUBEAU und H. KELLER, Z. anorg. allg. Chem. **267**, 1 [1953].