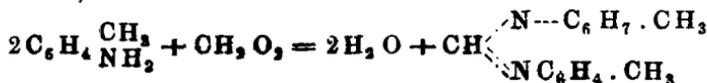
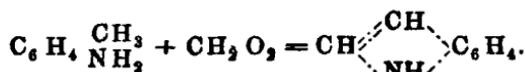


Beiläufig will ich hier erwähnen, dass ich aus Orthotoluidin, Eisessig und  $\text{PCl}_3$  auch das Aethenyldiorthotoluidiamin gewonnen habe. Dieses krystallisirt in schönen farblosen Nadeln, löst sich leicht in in verdünnter Salzsäure, schmilzt bei  $140^{\circ}.5$ , gab bei der Analyse 81.2 pCt. C und 8.1 pCt. H, während die Formel  $\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_2$ , 80.7 C und 7.6 H verlangt.

Schliesslich möchte ich hier noch auf die Beziehungen des Methenylditolyldiamins zu Indol hinweisen. Während ersteres nämlich sich ableitet von 2 Molekülen Toluidin und 1 Molekül Ameisensäure durch Austritt von 2 Mol. Wasser, d. h. als ein äusseres Condensationsprodukt betrachtet werden kann, ist das letztere vielleicht als aus 1 Mol. Toluidin und 1 Mol. Ameisensäure durch Verlust von 2 Mol.  $\text{H}_2\text{O}$  entstehend, aufzufassen. Man hat



Und



Nachdem sich vorläufig die Hoffnung nicht realisirt hat, Indol aus Formotoluid zu gewinnen, will ich jetzt versuchen, ob nicht der dem Formotoluid isomere die Formylgruppe in Kohlenstoffbindung enthaltende Orthoamido- $\alpha$ -toluylsäurealdehyd zu dem Indol führt.

### 327. Adolf Baeyer u. Heinrich Caro: Ueber die Synthese des Indols aus Abkömmlingen des Anilins.

(Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akademie der Wissenschaften in München.)

(Eingegangen am 2. Juli.)

In einer früheren Mittheilung haben wir angekündigt, dass beim Durchleiten von Aethylänilindämpfen durch ein glühendes Rohr Indol entsteht. Weitere Versuche haben nun gezeigt, dass auch andere ähnliche Abkömmlinge des Anilins Indol liefern und zwar in sehr verschiedenen Mengen:

Monoäthylanilin . . .	Spuren,
Diäthylanilin . . .	} etwas bessere Ausbeute,
Methyläthylanilin . . .	
Acetyläthylanilin . . .	
Dimethylorthotoluidin .	ziemlich gute Ausbeute,
Diäthylorthotoluidin .	reichliche Ausbeute
Diäthylparatoluidin	liefert dagegen gar kein Indol.

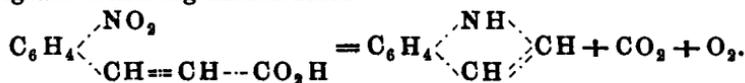
Das beste Ausgangsmaterial ist hiernach das Diäthylorthotoluidin, welches in folgender Weise verarbeitet wurde. Durch ein mit Bimsteinstücken gefülltes und auf eine Strecke von etwa 40 Cm. in einem Kohlenofen zur Rothgluth erhitztes Porzellanrohr werden die Dämpfe von dieser Substanz möglichst schnell hindurchgeleitet. Es entweichen Ströme eines brennbaren Gases, welches übrigens bisher noch nicht untersucht worden ist, und in der Vorlage sammelt sich ein braunes stark nach Blausäure riechendes Oel an. Dasselbe wird mit verdünnter Natronlauge versetzt und im Dampfstrom destillirt, bis das Uebergehende mit einer angesäuerten Lösung von Kaliumnitrit nicht mehr eine rothe Fällung giebt, und das Destillat mit Aether extrahirt. Das so erhaltene Oel enthält ausser Indol im wesentlichen unzersetztes Aethyltoluidin, ein Nitril — wohl das der Orthotoluylsäure — und eine harzige Substanz. Zur Reinigung des Indols kann man nun zwei Wege einschlagen.

Man destillirt das Oel mit verdünnter Salzsäure, wodurch das Aethyltoluidin und die harzige Substanz zurückgehalten werden. Dieser letztere Körper ist noch nicht näher untersucht, verdient aber wohl Beachtung. Er ist mit Wasserdämpfen, allerdings ziemlich schwer, flüchtig und verdichtet sich dabei zu einer farblosen Masse. Beim Kochen mit Salzsäure wird er roth und verliert die Flüchtigkeit, ein Verhalten, welches auf einen aromatischen Abkömmling des Pyrrols hinweist. Das Destillat wird nun von neuem mit Aether aufgenommen und mit Kali lange Zeit gekocht bis das Nitril zerstört ist, der Rückstand endlich mit Ligroin extrahirt, nach dessen Verdunsten das Indol krystallinisch zurückbleibt.

Sehr viel schneller gelangt man zum Ziel, wenn man die schönen Eigenschaften der Pikrinsäureverbindung des Indols zu Hilfe nimmt. Bringt man Indol und Pikrinsäure, beide in Benzol gelöst, zusammen, so scheiden sich lange, rothe, stark glänzende Nadeln dieser Verbindung ab, welche in kaltem Benzol schwer, in heissem leicht löslich sind und gut daraus umkrystallisirt werden können. Ein Zusatz von Benzonnitril verhindert die Abscheidung, setzt man aber Ligroin hinzu, so fällt die Substanz in Form eines gelbrothen Niederschlages heraus. Demnach wurde folgendermassen verfahren. Das aus 150 Gr. erhaltene Rohprodukt wurde mit verdünnter Natronlauge destillirt, das Aetherextract des Destillats mit verdünnter Salzsäure geschüttelt und die gesammte Masse mit Ligroin extrahirt. Der auf Zusatz der Benzolpikrinsäurelösung entstandene reichliche Niederschlag wurde nun mit Ligroin gewaschen und aus Benzol umkrystallisirt. Die oben erwähnte harzige Substanz wird auf diese Weise entfernt, sie geht zwar in den ersten Pikrinsäureniederschlag über, bleibt aber beim Umkrystallisiren in der Mutterlauge. Auf diese Weise wurden aus 150 Gr. Aethyltoluidin 20 Gr. der allerdings noch nicht ganz reinen Pikrinsäureverbindung erhalten.

Zur Zersetzung derselben bedient man sich des Ammoniaks, weil Kali und Natron, besonders beim Erwärmen, verändernd einwirken, und kann dann entweder im Dampfstrom destilliren oder mit Ligroin ausschütteln. Das so erhaltene Produkt wird wenn nöthig noch einmal mit wenig verdünnter Salzsäure behandelt und dann entweder aus kochendem Wasser oder durch Behandeln mit Ligroin umkrystallisirt. Aus Wasser krystallisirt das so erhaltene Indol in den bekannten Blättchen, welche genau bei  $52^{\circ}$  schmelzen und alle Eigenschaften der aus Indigo gewonnenen Substanz zeigen. Aus Ligroin krystallisirt es beim Verdunsten desselben in grossen, gekrümmten Blättern von prachtvollem Atlasglanz. Die Ausbeute an reinem Indol hat bis jetzt ungefähr 3—5 pCt. betragen, indessen ist zu erwarten, dass dieselbe durch genaueres Studium der Bedingungen seines Entstehens noch vergrössert werden wird.

Die hier beschriebene Reaction steht in nahem Zusammenhange mit der von Baeyer und Emmerling <sup>1)</sup> beobachteten Bildung des Indols beim Erhitzen von Nitrozimmtsäure mit Kali und Eisenfeilspänen. Zunächst hat bekanntlich Beilstein <sup>2)</sup> nachgewiesen, dass dieselben, wie sie auch vermuthet, wirklich Orthonitrozimmtsäure in den Händen gehabt haben. Der Vorgang selbst ist, wenn die von Baeyer a. a. O. aufgestellte Formel des Indols richtig ist, durch folgende Gleichung auszudrücken:



Es ist also Kohlensäure abgespalten worden und die zurückbleibende Styrolseitenkette hat sich mit dem in der Orthostellung befindlichen Stickstoff verbunden, wie es die schon im Jahre 1866 von Baeyer ausgesprochene Theorie der Indigokörper verlangt <sup>3)</sup>.

Die Bildung des Indols aus Aethylanilin ist gewissermassen das Gegenstück zu dieser Reaction, hier steht die  $\text{C}_2$ -Gruppe im Zusammenhange mit dem Stickstoff und greift in der Orthostelle in das Benzol ein. Die Entstehung aus dem Orthotoluidin endlich gleicht wieder mehr der Zimmtsäurereaction, da das am Benzol sitzende Methyl sich durch Vermittelung des am Stickstoff befindlichen Methyls mit dem schon in der Orthostellung befindlichen Stickstoff verbindet. Man könnte in dieser Beziehung zweifelhaft sein, ob bei der Zersetzung des Diäthylorthotoluidins das Aethyl die Methylgruppe im Benzol verdrängt, so dass die letztere gewissermassen nur Platz anweisend wirken würde, oder ob die Aethylgruppe in 2 Theile zerfällt und mit der einen

<sup>1)</sup> Dicsc Berichte II, 679.

<sup>2)</sup> Ann. 168, 141.

<sup>3)</sup> Vergl. einerseits Ann. 140, 4 und diese Berichte II, 679 und andererseits Ladenburg diese Berichte X, 1127 und 1181.

Hälfte mit dem Methyl im Benzol in Verbindung tritt. Letztere Ansicht wird durch die Indolbildung aus Methyltoluidin wahrscheinlicher, wir möchten aber noch einiges experimentelle Material sammeln, ehe wir diesen Punkt, sowie den Einfluss, welchen die Anzahl und die Natur der fetten Kohlenwasserstoffgruppen auf den Verlauf des Vorganges ausübt, und endlich die Constitution des Indols einer theoretischen Betrachtung unterworfen.

Hrn. Suida, welcher uns bei der Ausführung dieser Arbeit auf das eifrigste unterstützt hat, sagen wir unsern besten Dank und behalten uns die weitere Verfolgung des Gegenstandes vor.

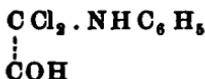
### 328. C. O. Cech: Ueber das Dichloracetanilid.

(Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCXXXIII.)

In einer vor Kurzem veröffentlichten Arbeit<sup>1)</sup> erwähnen die HH. Pinner und Fuchs einen bei der Einwirkung von essigsaurem Anilin auf Chloralacetylcyamid erhaltenen Körper



der, wie sie alsbald erkannten, identisch ist mit dem von mir vor einiger Zeit<sup>2)</sup> durch Einwirkung von Anilin auf Chloralcyanidcyanat gewonnenen. Die genannten Chemiker fassten diese Substanz — gerade wie ich selbst dies gethan habe, als ein Anilid des Chlorals



auf; ein eingehenderes Studium der Spaltungsproducte des Chloralacetylcyamids liess sie jedoch in dieser Verbindung das Anilid der Dichloressigsäure



erkennen.

Die Interpretation, welche die HH. Pinner und Fuchs für das von mir entdeckte Anilid gelten lassen, hat, wenn man sich an die von H. Wallach beobachtete interessante Verwandlung des Chlorals in Dichloressigsäure durch Cyankalium erinnert — vieles für sich, gleichwohl könnte man einwenden, dass die Bildung von Isocyanphenyl beim Kochen der Verbindung mit Alkali, sowie das gleichzeitige Auftreten von Acetanilid neben Isocyanphenyl bei der Destillation mit Kalk, auch aus einem Anilid des Chlorals hergeleitet werden kann.

<sup>1)</sup> Diese Berichte X, 1068.

<sup>2)</sup> Ebendas. IX, 887.