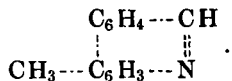


225. Amé Pictet: Ueber  $\alpha$ -Phenylindol.

(Eingegangen am 24. April.)

Vor ungefähr 4 Jahren theilte Etard<sup>1)</sup> mit, dass das Benzyliden-*o*-toluidin beim Durchleiten durch eine glühende Röhre sich einerseits in Benzonitril und Toluol, andererseits in Wasserstoff und eine Base,  $C_{14}H_{11}N$ , zersetzt. Diesen letzten Körper nannte er Methylphenanthridin, indem er ihn als ein Methylphenanthren auffasste, in welchem eine CH-Gruppe durch ein Atom Stickstoff ersetzt sei:

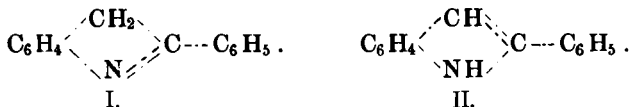


Die Verbindung würde also nach Etard durch Condensation zwischen den beiden Phenylresten des Benzyliden-*o*-toluidins entstehen.

Ist diese Auffassung richtig, so sollte das Benzylidenanilin unter denselben Bedingungen das Phenanthridin selbst liefern. Dies ist aber nicht der Fall, wie schon Hr. Prof. Graebe<sup>2)</sup> gelegentlich seiner Synthese des Acridins aus *o*-Tolylanilin gezeigt hat. Wird der Dampf des Benzylidenanilins durch eine glühende Röhre geleitet, so bekommt man nur Benzol, Benzonitril, Anilin und unverändertes Benzylidenanilin.

Ebenso wenig liefert Benzyliden-*p*-toluidin eine dem Methylphenanthridin analoge Base<sup>3)</sup>.

Unter diesen Umständen lag die Vermuthung nahe, dass das in der Orthostellung sich befindende Methyl eine Rolle in der oben erwähnten Condensation spielt und dass sich eine dem Methylketol oder  $\alpha$ -Methylindol ähnliche Verbindung bilde, in der an Stelle des Methyls sich Phenyl befindet, entsprechend einer der beiden folgenden Formeln:



Um dies zu prüfen, habe ich versucht, denselben Körper, den Etard aus Benzyliden-*o*-toluidin erhielt, nach der Synthese darzustellen, die Baeyer und Jackson<sup>4)</sup> zur Auffindung des Methylketols geführt hatte. Es musste an Stelle des von diesen Chemikern benutzten Nitrophenylaceton ein nitrirtes Desoxybenzoïn angewandt werden.

<sup>1)</sup> Compt. rend. 95, 730. — Diese Berichte XV, 2917.

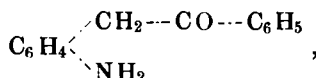
<sup>2)</sup> Diese Berichte XVII, 1370.

<sup>3)</sup> Benzyliden-*p*-toluidin siedet bei 326°, Benzyliden-*o*-toluidin bei 316.5° (Thermometer ganz im Dampf, Barometerstand 723 mm.)

<sup>4)</sup> Diese Berichte XIII, 187 und XIV, 879.

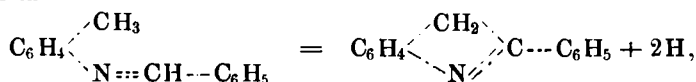
Das Desoxybenzoïn wurde nach der Vorschrift von Graebe und Bungener<sup>1)</sup> durch Behandlung eines Gemisches von Phenyllessigsäurechlorid und Benzol mit Chloraluminium dargestellt. Diese Operation liefert eine fast quantitative Ausbeute, so dass sie als die beste Darstellungsmethode dieses Körpers empfohlen werden kann. Das Desoxybenzoïn wurde dann unter Eiskühlung in 4 Theile rauchender Salpetersäure eingetragen und die Lösung in Wasser gegossen, wobei die gebildeten Producte sich als öliger Niederschlag abschieden. Dieselben wurden abgetrennt und mit Aether behandelt. Es blieb ein weisses Pulver, welches noch untersucht werden soll, ungelöst, während aus der ätherischen Lösung nach dem Abdestilliren des Lösungsmittels ein Oel erhalten wurde, das zum grössten Theil aus *o*-Nitrodesoxybenzoïn besteht. Dieses Oel wurde direct mit Ammoniak und Zinkstaub versetzt, wobei bald in der Kälte eine heftige Reaction eintrat. Nachdem dieselbe aufgehört hatte, wurde das Ganze mit Aether ausgezogen und dann die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure geschüttelt. Als der Aether nachher abdestillirt wurde, blieb eine Substanz zurück, welche mit dem Körper aus Benzylidentoluidin vollkommen identisch ist.

Nach der Entstehung dieser Verbindung aus dem unbeständigen *o*-Amidodesoxybenzoïn:



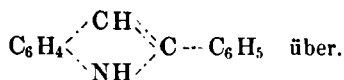
durch Abspaltung von Wasser, kann ihr nur eine der beiden oben gegebenen Formeln zukommen. Ihre vollkommene Analogie, sowohl in den Eigenschaften als in der Bildungsweise, mit dem Methylketol, in welchem die Existenz der Imidogruppe von Baeyer und Jackson bewiesen worden ist, lässt die Formel II als wahrscheinlicher erscheinen. Zwar ist es mir noch nicht gelungen, ein Acetylderivat zu erhalten, doch scheint mir dies kein Beweis gegen Formel II zu sein, denn bekanntlich lassen sich das Indol und das Methylketol, welche doch eine basischere Natur besitzen als der in Rede stehende Körper, ungemein schwer acetyliren.

Die pyrogene Condensation des Benzyliden-*o*-toluidins erfolgt also nicht, wie Etard meinte, zwischen den beiden Phenylresten, sondern zwischen dem Methyl und der CH-Gruppe. Es bildet sich offenbar zuerst nach folgender Gleichung ein Körper, dem die Formel I zukommt:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1079.

und dieser geht dann in die stabilere Form



Die Darstellung des Phenylindols aus dem Benzyliden-*o*-toluidin ist sehr einfach. Das letztere wird durch eine zur schwachen Rothgluth erhitzte Glasröhre geleitet und die übergegangene, hellbraune, halb feste Masse der Destillation unterworfen. Es gehen zuerst Toluol und Benzonitril über, dann eine kleine Menge eines im Kühler erstarrenden Körpers, welcher aus Alkohol in Nadeln vom Schmelzpunkt 209° krystallisirt. Nachher steigt das Thermometer rasch bis über 300°. Alles was alsdann überdestillirt, wird in siedendem Schwefelkohlenstoff gelöst; beim Erkalten scheidet sich das Phenylindol in farblosen Blättchen aus. In der Mutterlauge bleibt ein Oel zurück, welches noch untersucht werden soll. Die Ausbeute an Phenylindol beträgt 30 pCt. des angewandten Benzylidentoluidins.

Das  $\alpha$ -Phenylindol stellt, aus verdünntem Alkohol oder besser aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt, farblose Blättchen dar, die bei 187° schmelzen, über 360° sieden und leicht sublimiren. Es ist mit Wasserdämpfen schwer flüchtig und löst sich wenig in heissem, fast gar nicht in kaltem Wasser, sehr leicht in Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig, etwas schwieriger in Alkohol und Schwefelkohlenstoff. Sein Geruch erinnert an denjenigen des Indols, ist aber mehr aromatisch. Seine alkoholische Lösung färbt einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspann intensiv violett. Mit Pikrinsäure in Benzol-lösung verbindet es sich zu einem rothen, unbeständigen Pikrat. Es löst sich ohne Färbung in concentrirter Schwefelsäure; diese Lösung wird durch Zusatz eines Tropfens Salpetersäure roth. In Alkalien ist es unlöslich, wird von schmelzendem Kali nicht angegriffen und verbindet sich nicht mit Jodäthyl bei 100°.

Das  $\alpha$ -Phenylindol besitzt äusserst schwach basische Eigenschaften. Es ist in verdünnten Mineralsäuren ganz unlöslich. Von concentrirter Salzsäure wird es aufgenommen, aber durch Wasser wieder abgeschieden. Jedoch habe ich ein Chloroplatinat durch Vermischen seiner Lösung in concentrirter Salzsäure mit ebenfalls in concentrirter Salzsäure gelöstem Platinchlorid erhalten. Dieses Doppelsalz bildet kleine, hochrothe Nadeln, die aber von Wasser oder Alkohol sofort zersetzt werden.

Wie das Methylketol, lässt sich das  $\alpha$ -Phenylindol durch Zinn und Salzsäure reduciren. Es entsteht eine flüssige Dihydroverbindung, welche mit Wasserdämpfen leicht flüchtig ist, eine ziegelrothe Fichtenspannreaction zeigt, sich leicht in Mineralsäuren löst und ein Nitroso-derivat giebt. Sein Chloroplatinat stellt breite, gelbrothe, in Alkohol

unlösliche Nadeln dar, die wasserfrei sind und bei 191° unter Zersetzung schmelzen.

Der grösste Unterschied zwischen Methylketol und  $\alpha$ -Phenylindol liegt im Verhalten beider Verbindungen gegen Oxydationsmitteln. Während die erstere, wie Jackson gezeigt hat, vom Kaliumpermanganat sehr leicht angegriffen wird und Acetyl-*o*-amidobenzoësäure liefert, widersteht das Phenylindol der Oxydation sehr energisch. Durch 5stündiges Erhitzen mit Chromsäure und Eisessig am Rückflusskühler wird es nicht verändert. Kaliumpermanganat und Chromsäuregemisch greifen es trotz tagelanger Einwirkung fast gar nicht an.

Zum Schluss will ich noch bemerken, dass Acetyl-*o*-toluidin, durch eine glühende Röhre geleitet, ebenfalls Indolderivate liefert, deren Untersuchung bereits in Angriff genommen worden ist. Ich beabsichtige, auch die Einwirkung hoher Temperatur auf das Benzyliden-*o*-tolylhydrazin zu studiren.

Genf. Universitätslaboratorium.

## 226. Hugo Jaekel: Notiz zur Thiophendisulfosäure.

(Eingegangen am 20. April.)

Wie ich in einer früheren Abhandlung<sup>1)</sup> anführte, erstarrte die freie Thiophendisulfosäure nur zum Theil krystallinisch. Auch nach monatelangem Stehen über Schwefelsäure und im Vacuum blieb dies unverändert. Die Säure ist überdies sehr stark hygroskopisch. Ich verwandte sie zur Darstellung von zwei weiteren Salzen.

Thiophendisulfosaures Kupfer,  $C_4SH_2 \llcorner \begin{matrix} SO_3 \\ SO_3 \end{matrix} \gg Cu + 4 H_2O$ .

Die freie Disulfosäure wurde mit Kupfercarbonat abgesättigt und das gebildete Kupfersalz in Lösung haltende Filtrat zur Krystallisation eingeengt. Aus der grünen Lösung schied sich das Salz in schönen Nadeln aus, die, je reiner sie waren, eine desto mehr ins Blaue überspielende Farbe zeigten. Das Salz ist leicht in Wasser löslich. Die Analyse ergab:

Wasserbestimmung:

0.2428 g Salz verloren bei 170° 0.046 g Wasser.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 184.