

188. Emil Fischer und Theodor Schmitt:
Ueber Pr-2-Phenylindol.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]
(Wingegangen am 17. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Vor einiger Zeit machte Herr L. Wolff¹⁾ die interessante Mittheilung, dass aus Anilin und Bromlävulinsäure Dimethylindol entstehe; er knüpfte an diese Beobachtung die Schlussfolgerung, dass das von Möhlau aus Anilin und Bromacetophenon gewonnene sogenannte Diphenyldiisindol ebenfalls als ein Abkömmling des Indols und zwar wahrscheinlich als Pr-3 Phenylindol zu betrachten sei. Da der eine von uns früher²⁾ die vorläufige Angabe gemacht hatte, dass das letztere Phenylindol aus der Verbindung des Phenylhydrazins mit Phenylacetaldehyd durch die Chlorzinkschmelze entstehe, ohne dasselbe näher zu beschreiben, da ferner Herr Wolff uns schon vor seiner Publication brieflich in freundlichster Weise ersuchte, seine Ansicht experimentell zu prüfen, so haben wir sofort das Indol aus Phenylacetaldehyd mit dem Möhlau'schen Product verglichen und die völlige Identität derselben festgestellt. Als wenige Tage darauf Herr Möhlau uns ebenfalls privatim bat, diesen Vergleich anzustellen, theilten wir ihm das bereits erhaltene Resultat als eine Bestätigung der Ansicht von Wolff mit. Leider hat Herr Möhlau in etwas voreiliger Weise unsere private Nachricht sofort publicirt³⁾, um bei dieser Gelegenheit seine frühere irrthümliche Angabe über die Dampfdichte des sogenannten Diphenyldiisindols zu berichtigen. Denn unsere damalige wohlbegründete Ansicht, dass das Product aus Phenylacetaldehyd Pr-3-Phenylindol sei, hat sich bei näherer Untersuchung nicht bestätigt. Die Verbindung ist vielmehr identisch mit dem Pr-2-Phenylindol, und dasselbe gilt nun auch für Möhlau's Diphenyldiisindol. Wir haben die 3 Präparate, welche

- 1) aus Acetophenonphenylhydrazon⁴⁾,
- 2) aus Phenylacetaldehydphenylhydrazon durch die Chlorzinkschmelze,
- 3) aus Anilin und Bromacetophenon gewonnen waren, neben einander untersucht. Sie schmelzen alle drei bei 186°, sie liefern dieselbe violett-blaue Fichtenspanreaction, sie geben mit Salpetrigsäure dasselbe Nitrosoprodukt und aus dem letzteren wurde durch Reduction in allen drei Fällen dasselbe Amidophenylindol vom Schmelzpunkt 174° erhalten.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 123.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 236, 135.

³⁾ Diese Berichte XXI, 510.

⁴⁾ Ann. Chem. Pharm. 236, 133.

Pr-2-Phenylindol aus Phenylacetaldehyd.

Vermischt man gleiche Gewichtstheile Phenylhydrazin und Phenylacetaldehyd, welcher nach der Methode von Erlenmeyer und Lipp¹⁾ gewonnen und durch die Bisulfitverbindung gereinigt ist, so erwärmt sich die Masse und trübt sich durch Abscheidung von Wasser. Zur Vollendung der Reaction erwärmt man etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade und wäscht dann das Oel zur Entfernung des überschüssigen Hydrazins mit verdünnter Essigsäure; hierbei erstarrt die Masse in der Regel sofort krystallinisch; das Product wird zwischen Fließpapier gepresst und in warmem niedrig siedendem Ligroïn gelöst; beim Erkalten scheidet sich das Phenylacetaldehydphenylhydrazon in fast farblosen prismatischen Krystallen ab, welche bei 58° schmelzen und welche nach der Stickstoffbestimmung die Zusammensetzung $C_{14}H_{14}N_2$ besitzen:

	Gefunden	Berechnet
N	13.2	13.3 pCt.

Das Product ist mithin ganz verschieden von dem isomeren Acetophenonphenylhydrazon (Schmelzpunkt 105°) und hat nach der Entstehungsweise unzweifelhaft die Formel:

$C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH : N_2H \cdot C_6H_5$. In Alkohol, Aether, Benzol ist es leicht löslich.

Wird dieses Hydrazon mit der fünffachen Menge von Chlorzink 5—10 Minuten auf 180—185° erhitzt, so entsteht eine rothbraune Schmelze, welche bei Behandlung mit verdünnter Salzsäure das Phenylindol zurücklässt.

Aus heissem Alkohol und schliesslich aus Benzol umkrystallisirt bildet dasselbe feine Blättchen, welche bei 186° (uncorr.) schmelzen und bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

	Berechnet	Gefunden
C	87.1	87.18 pCt.
H	5.7	6.0 »
N	7.2	7.4 »

Die Entstehung des Pr-2-Phenylindols aus dem Hydrazon des Phenylacetaldehyds steht im Widerspruch mit den früheren Beobachtungen über die Indolbildung aus den Hydrazonen. Die entsprechende Verbindung des Propylaldehyds liefert bei der Chlorzinkschmelze nur Pr-3-Methylindol (Scatol) und keine Spur des isomeren Methylketols. Man ist deshalb gezwungen, im ersteren Falle eine moleculare Umlagerung anzunehmen, welche vielleicht durch die Höhe der Temperatur bei der Schmelze veranlasst wird.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm 219, 179.

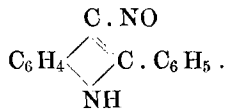
In der That scheint die Indolbildung aus dem Hydrazon des Phenylacetaldehyds bei Anwendung von alkoholischer Salzsäure anders zu verlaufen; wir erhielten so ein Product, welches viel niedriger schmilzt, die Indolreaction zeigt und vielleicht das gesuchte Pr-3-Phenylindol ist; seine Untersuchung ist indessen noch nicht abgeschlossen.

Nitroso-Pr-2-Phenylindol.

Das Product ist bereits von Möhlau¹⁾ als Nitrosoderivat des Diphenyläusindols beschrieben; es ist ferner von dem einen von uns in der früheren²⁾ Abhandlung über Pr-2-Phenylindol erwähnt. Man stellt es am besten dar, indem man eine Lösung des Indols in Eisessig mit einer sehr concentrirten wässrigen Lösung von Natriumnitrit versetzt. Aus Eisessig umkrystallisirt, hat dasselbe die Zusammensetzung $C_{14}H_{10}N_2O$ (Möhlau giebt die verdoppelte Formel $C_{28}H_{20}N_4O_2$).

Beim raschen Erhitzen färbt es sich gegen 250° dunkler und schmilzt nicht ganz constant bei etwa 258° unter Zersetzung. Möhlau giebt den Schmelzpunkt zu ungefähr 244° an; die Differenz mag wohl auf der verschiedenen Art des Erhitzens beruhen, da die Verbindung sich gleichzeitig zersetzt. Charakteristisch ist für den Nitrosokörper seine Löslichkeit in Alkali; er wird von Natron- und Kalilauge beim Erwärmen in grosser Menge aufgenommen und durch Säuren wieder abgeschieden. Die Liebermann'sche Reaction zeigt er nicht, ist mithin kein Nitrosamin; dagegen wird er durch nasirenden Wasserstoff leicht in eine Amidobase verwandelt, deren Existenz schon von Möhlau angegeben ist und welche nach unseren Versuchen die grösste Aehnlichkeit mit dem Amidomethylketol³⁾ besitzt. Diese Beobachtungen genügen, um die Constitution des Nitrosokörpers zu beurtheilen.

Beim Methylketol ist der Wasserstoff Pr-3 besonders leicht substituierbar, dasselbe darf man erwarten beim entsprechenden Phenylindol. Wir geben deshalb dem Nitrosokörper die Formel:



Die Löslichkeit in Alkalien ist nicht auffällig; denn dieselbe Beobachtung haben O. Fischer und E. Hepp⁴⁾ bei dem *p*-Nitrosomonomethylanilin und analogen Nitrosobasen gemacht.

¹⁾ Diese Berichte XV, 2487.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 236, 134.

³⁾ Wagner, Ann. Chem. Pharm. 242, 385.

⁴⁾ Diese Berichte XX, 1251.

Amido-Pr-2-Phenylindol.

Suspendirt man den Nitrosokörper in der funfzigfachen Menge heissen Alkohol, fügt einen Ueberschuss von Zinkstaub und dann allmählich conc. Salzsäure zu, so verschwinden langsam die gelben Blättchen und lösen sich als salzsaures Salz der Amidobase. Die letztere wird aus dem Filtrat durch Zusatz von Wasser und überschüssigem Ammoniak in feinen bräunlich gefärbten Blättchen gefällt.

Beim Umkrystallisiren aus heissem Benzol wird sie farblos und bildet dann feine glänzende Schuppen, welche bei 174° (uncorr.) schmelzen.

	Berechnet	Gefunden
C	80.77	80.86 pCt.
H	5.76	5.97 »
N	13.46	13.48 »

In Wasser ist die Base fast unlöslich, dagegen wird sie von Alkohol, Aether und heissem Benzol ziemlich leicht aufgenommen. In verdünnten Säuren löst sie sich ebenfalls leicht. Sie reducirt beim Kochen die Fehling'sche Lösung und färbt den Fichtenspan orange. Durch oxydirende Agentien, schon durch den Sauerstoff der Luft wird sie im feuchten Zustande angegriffen unter Bildung eines violetten Farbstoffes; sie gleicht in der Beziehung dem allerdings noch empfindlicheren Amidomethylketol. Nach den obigen Betrachtungen entspricht ihre Constitution der Formel:



Benzyliden-Pr-2-Phenylindol.

Aehnlich dem Methylketol verbindet sich auch das Pr-2-Phenylindol äusserst leicht mit dem Bittermandelöl. Erhitzt man 2 Theile des Indols mit 1 Theil Benzaldehyd auf dem Wasserbade, so erstarrt die anfangs flüssige Masse nach etwa einer halben Stunde krystallinisch. Das rothbraun gefärbte Product wird beim Auskochen mit Alkohol farblos und krystallisirt dann aus heissem Aceton in feinen, glänzenden Blättchen, welche bei 262—263° (uncorr.) schmelzen und die Zusammensetzung $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH} < \begin{array}{l} \text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N} \\ \text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N} \end{array}$ besitzen.

	Berechnet	Gefunden
C	88.6	88.3 pCt.
H	5.5	5.59 »
N	5.91	5.99 »

Die Verbindung ist also ganz analog dem Benzylidenmethylketol¹⁾ zusammengesetzt. Sie ist in heissem Alkohol sehr schwer, in Aceton bedeutend leichter löslich.

Hydro- Pr-2-Phenylindol.

Dass das Phenylindol ähnlich dem Methylketol durch nascirenden Wasserstoff in eine Hydrobase verwandelt wird, ist bereits von Pictet²⁾ angegeben. Wir haben die Verbindung näher untersucht. Um dieselbe darzustellen, wird das Indol in heissem Alkohol gelöst und die Flüssigkeit so lange mit Zinkstaub und Salzsäure gekocht, bis eine Probe den Fichtenspan nicht mehr blauviolett sondern rein orange färbt. Die filtrirte alkoholische Lösung wird dann verdampft, der Rückstand mit Alkali übersättigt und mit Aether extrahirt. Beim Verdampfen des letzteren bleibt die Base ölig zurück. Dieselbe wird zunächst im Vacuum destillirt, wobei sie erstarrt, dann mit verdünnten Säuren aufgenommen, vom Ungelösten filtrirt, mit Alkali wieder gefällt und abermals mit Aether extrahirt. Beim Verdampfen bleibt dann ein Oel zurück, welches bald krystallinisch erstarrt. Zur völligen Reinigung wird das Product aus niedrig siedendem Ligroin umkrystallisirt. Die Base bildet fast farblose Krystalle, welche bei 46° schmelzen und die Zusammensetzung $C_{14}H_{13}N$ haben.

	Berechnet	Gefunden
C	86.15	86.26 pCt.
H	6.66	7.10 »
N	7.18	7.30 »

Sie löst sich leicht in verdünnten Mineralsäuren und färbt den Fichtenspan orange. Durch salpetrige Säure wird sie in ein Nitrosamin verwandelt.

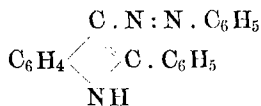
Der Vergleich des Pr-2-Phenylindols mit dem Methylketol ergibt einen bemerkenswerthen Unterschied nur in dem Verhalten gegen salpetrige Säure, wobei die erste Verbindung ein einfaches Nitrosoderivat, die letztere dagegen ein complicirtes, stickstoffhaltiges Product liefert. Die übrigen Reactionen beider Indole sind dagegen ganz gleich. Das gilt z. B. auch für die Wirkung der Diazoverbindungen; denn die Producte, welche Möhlau als Azofarbstoffe des Diphenylindols³⁾ beschrieben hat, sind unzweifelhaft die Abkömmlinge des

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 242, 373.

²⁾ Diese Berichte XIX, 1065.

³⁾ Diese Berichte XV, 2490.

Phenylindolazobenzols, welches dem Methylketolazobenzol¹⁾ entspricht und höchst wahrscheinlich die Constitutionsformel



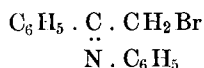
besitzt.

Für das Pr-2-Phenylindol sind bis jetzt nicht weniger als 5 Bildungsweisen bekannt; es entsteht:

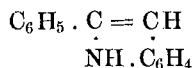
- 1) durch Reduction von Orthonitrodesoxybenzoïn²⁾,
- 2) durch Glühen von Benzylidenorthotozoluidin²⁾,
- 3) aus Acetophenonphenylhydrazon durch Schmelzen mit Chlorzink³⁾,
- 4) aus Phenylacetaldehydphenylhydrazon durch Schmelzen mit Chlorzink, wobei eine moleculare Umlagerung anzunehmen ist,
- 5) aus Anilin und Bromacetophenon⁴⁾.

Die letzte Reaction lässt sich in verschiedenem Sinne deuten. Aehnlich wie Hr. Wolff die Entstehung des Dimethylindols aus Bromlävulinsäure und Anilin erklärt, kann man auch hier annehmen, dass zunächst Acetophenonanilid entstehe, dass dieses dann unter Wasserabspaltung in Indol übergehe, wobei gleichzeitig eine Verschiebung des Phenyls stattfindet.

Einfacher ist jedoch die Anschauung, dass das Anilin sich mit dem Keton zunächst unter Abscheidung von Wasser verbindet zu dem Producte



und dass aus dem letzteren durch Abspaltung von Bromwasserstoff direct das Phenylindol entstehe:



Jedenfalls entspricht die Reaction der Bildung von Indol und Methylketol aus Anilin und Monochloraldehyd bzw. Monochloraceton, welche Nencki und Berlinerblau⁵⁾ vor einiger Zeit beobachtet haben.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 242, 383.

²⁾ Pictet, diese Berichte XIX, 1063.

³⁾ E. Fischer, Ann. Chem. Pharm. 236, 133.

⁴⁾ Möhlau, diese Berichte XV, 2480, vergleiche auch Wolff, diese Berichte XXI, 124.

⁵⁾ Diese Berichte XX, R. 753.

Von den erwähnten Bildungsweisen sind für die Darstellung des Pr-2-Phenylindols die dritte und die fünfte wohl am meisten zu empfehlen, da beide Prozesse sehr glatt verlaufen und das Acetophenon jetzt ein ziemlich billiges Handelsproduct ist. Wer die lästige Darstellung des Bromacetophenons vermeiden will, der wird endlich der dritten Methode allein den Vorzug geben.

189. Fritz Blau: Die Destillation pyridinmonocarbonsaurer Salze.

(Vorläufige Mittheilung.)

[Eingegangen am 17. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.]

Bei der trockenen Destillation von picolinsaurem Kupfer geht unter Entweichen von Gasen und Auftreten von Blausäure ein Oel über, das etwa den dritten Theil des angewandten Salzes wiegt.

Das Rohproduct, das bei gelindem Abkühlen theilweise erstarrt, enthält viel Pyridin; es giebt selbst in grosser Verdünnung mit Wasser eine intensiv rothe Färbung mit Eisenvitriol, ferner Fällungen mit Platin- Gold- Silber- und Quecksilbersalzen.

Das Oel wurde, nachdem durch Erwärmen seiner vorher angesäuerten concentrirten wässrigen Lösung mit Salzsäure die Cyanwasserstoffsäure ziemlich entfernt worden war, alkalisch gemacht und mit Wasserdämpfen destillirt. Aus der nach dem Pyridin übergehenden wässrigen Lösung schieden sich Krystalle aus, die abgesaugt ohne weiteres ein nahezu völlig reines Product vom Schmelzpunkt 70⁰ darstellten.

Aus dem Filtrat lässt sich noch eine weitere Menge in etwas weniger reinem Zustande gewinnen.

Die Substanz vom Schmelzpunkt 70⁰ giebt die Eisenreaction um so schwächer, je reiner sie ist, ohne dass die Färbung ganz unterdrückt werden könnte.

Sie ist eine starke Base, schwer löslich in Wasser, leicht in den anderen gebräuchlichen Lösungsmitteln.

Die Analyse lässt sie als ein Dipyridyl erscheinen.

	Gefunden	Ber. für C ₁₀ H ₈ N ₂
C	76.71	76.88 pCt.
H	5.29	5.14 »
N	18.37	17.99 »