

**329. Emil Fischer und Theodor Schmidt:
Ueber Pr. 3. Phenylindol.**

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 30. Mai.)

Wie wir vor Kurzem mitgetheilt¹⁾, entsteht aus dem Phenylacet-
aldehydphenylhydrazon durch Schmelzen mit Chlorzink das Pr. 2. Phe-
nylindol, dessen Bildung nur durch eine moleculare Umlagerung zu
erklären ist. Anders verläuft die Zersetzung des Hydrazons durch
alkoholische Salzsäure. Wir beobachteten dabei die Entstehung eines
Productes, welches uns das isomere Pr. 3. Phenylindol zu sein schien:
die nähere Untersuchung hat diese Vermuthung bestätigt.

Versetzt man die Lösung des Hydrazons in der fünffachen Menge
Alkohol mit $\frac{1}{5}$ Volumen concentrirter alkoholischer Salzsäure, so färbt
sich die Anfangs gelbe Flüssigkeit beim Erwärmen dunkel, und scheidet
nach kurzer Zeit Chlorammonium ab. Wird dieselbe jetzt mit Wasser
verdünnt, mit Ammoniak neutralisirt und dann der Alkohol weg ge-
kocht, so scheidet sich das Indol als dunkles Oel ab, welches beim
Erkalten erstarrt. Das Product wurde im Vacuum destillirt, wobei es
als hellgelbes, bald erstarrendes Oel übergeht. Aus der heissen Lösung
in Ligoïn krystallisirt es beim Erkalten in feinen weissen Blättchen,
welche bei 88—89° schmelzen und die Zusammensetzung $C_{14}H_{11}N$
besitzen.

	Berechnet	Gefunden
C	87.05	87.00 pCt.
H	5.70	6.05 »
N	7.20	7.31 »

Das Indol destillirt auch bei gewöhnlichem Druck grösstentheils
ohne Zersetzung; es ist im Wasser unlöslich, in Alkohol, Aether,
Benzol leicht, in Ligoïn selbst in der Hitze ziemlich schwer löslich.
Löst man dasselbe mit der äquivalenten Menge Pikrinsäure in wenig
Benzol, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelroth, und auf Zusatz von
Ligoïn scheidet sich das Pikrat in dunkelrothen Nadeln ab, welche
bei 107° schmelzen.

Imprägnirt man einen Fichtenspan mit der alkoholischen Lösung
des Indols und befeuchtet ihn dann mit kalter concentrirter Salzsäure,
so färbt er sich erst gelb und nach einiger Zeit tief blauviolett. Durch
dieses Verhalten erinnert die Verbindung an das Skatol, bei welchem
die Fichtenspanfärbung unter den gleichen Bedingungen ebenfalls erst
nach einiger Zeit eintritt.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1071.

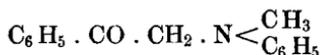
Dieselbe Analogie zwischen Skatol und Pr. 3. Phenylindol zeigt sich ferner in dem Verhalten gegen salpetrige Säure, wodurch beide Indole in ölige Nitrosoverbindungen verwandelt werden, welche die Liebermann'sche Reaction zeigen und in die Klasse der Nitrosamine gehören.

Die interessanteste Veränderung erfährt das Indol durch Schmelzen mit Chlorzink: Erhitzt man dasselbe mit der fünffachen Menge Chlorzink 15 Minuten im Oelbad auf 170° , so verwandelt es sich quantitativ in das isomere Pr. 2. Phenylindol.

Dadurch erklärt sich nun die Entstehung des Letzteren beim Schmelzen des Phenylacetaldehydphenylhydrazons mit Chlorzink. Vorübergehend wird dabei aller Wahrscheinlichkeit nach das Pr. 3. Phenylindol gebildet, aber unter diesen Bedingungen sofort weiter in die isomere Verbindung verwandelt.

Durch diese Beobachtung wird die nicht grosse Zahl der molecularen Umlagerungen, welche durch die Wanderung von Phenyl veranlasst werden, um ein neues und recht interessantes Beispiel vermehrt. Ferner ist dieses der erste Fall, in welchem eine Umlagerung bei der Bildung der Indole aus den Hydrazonen constatirt wurde. Man wird diesem Umstande bei der Synthese der Indole nach jener Reaction in Zukunft Rechnung tragen, und das Resultat der Chlorzinkschmelze womöglich durch die Zersetzung des Hydrazons mittelst alkoholischer Salzsäure controlliren.

Nach vorstehenden Versuchen lag die Vermuthung nahe, dass auch beim Erhitzen von Bromacetophenon und Anilin zuerst das Pr. 3. Phenylindol entstehe, und sich durch Wanderung des Phenyls in die isomere Verbindung verwandle. Wir haben uns jedoch durch einen besonderen Versuch überzeugt, dass diese moleculare Umlagerung nicht eintritt durch Kochen des Pr. 3. Phenylindols mit Anilin. Wir halten deshalb an der Anschauung fest, welche wir über den Verlauf dieses Processes in der früheren Abhandlung¹⁾ als die wahrscheinlichere geäußert haben, und wir hoffen den Beweis dafür bald liefern zu können durch Versuche über die Wechselwirkung zwischen Bromacetophenon und Monomethylanilin, wobei je nach den Bedingungen entweder die von Städel und Siepermann²⁾ beobachtete Base



oder ein neues Methylphenylindol entsteht.

¹⁾ a. a. O.

²⁾ Diese Berichte XIV, 983.