

478. Julius Culmann: Ueber die Einwirkung secundärer, aromatischer Amine und Hydrazine auf Bromacetophenon.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Würzburg.]

(Eingegangen am 13. August.)

Bromacetophenon und Monomethylanilin.

Im Anschluss an ihre Versuche über das Pr 3-Phenylindol haben E. Fischer und Th. Schmitt vor Kurzem die Beobachtung¹⁾ gemacht, dass aus Bromacetophenon und Monomethylanilin unter gewissen Bedingungen ein neues Methylphenylindol entstehe. Auf Veranlassung von Hrn. Prof. Fischer habe ich diese Reaction näher untersucht und theile meine Resultate mit, weil Hr. Staedel²⁾ dieselbe Arbeit in Angriff genommen hat.

Ein Gemisch von 1 Molekül Bromacetophenon und 2 Molekülen Methylanilin erwärmt sich von selbst und erstarrt dann beim Erkalten krystallinisch. Hierbei entsteht neben salzsaurem Methylanilin nur die von Staedel und Siepermann³⁾ längst beschriebene Base, das Phenacylmethylanilid.

Erwärmt man aber das obige Gemisch von Bromid und Methylanilin bis zum Sieden, so tritt eine heftige Reaction ein. Die Flüssigkeit bräunt sich und erstarrt beim Erkalten zu einem Harz. Wird dieses Product mit verdünnter Salzsäure ausgekocht, so bleibt eine dunkle, zähe Masse ungelöst, welche sehr stark die Fichtenspanreaction der Indole zeigt.

¹⁾ Diese Berichte XXI, 1812.

²⁾ Diese Berichte XXI, 2196. — Am Schusse dieser Mittheilung reclamirt Herr Staedel die Darstellung von Indolen aus Bromacetophenon und secundären oder tertiären Aminen als sein Arbeitsgebiet. Ich bemerke dazu, dass die Publication von Staedel und Siepermann über das sog. Methylphenacylanilid vor 7 Jahren erschienen ist und dass darin von der Bildung eines Indolderivates keine Rede ist.

Zur Unterstützung seiner Ansprüche fügt Hr. Staedel bei, dass in der Inaugural-Dissertation von Siepermann eine hochschmelzende Verbindung erwähnt sei, welche bei der Einwirkung von Bromacetophenon auf Dimethylanilin als Nebenproduct entsteht. Hr. Siepermann hat aber sicherlich keine Ahnung davon gehabt, dass dieser Körper ein Indol sei; ferner kann eine solche Notiz, welche in einer Dissertation versteckt ist, doch unmöglich als eine Publication angeführt werden, mit welcher die Fachgenossen zu rechnen hätten.

Ich kann deshalb die Reclamation des Hrn. Staedel nicht als begründet ansehen; sie kommt ausserdem zu spät, da die Versuche von Culmann bereits definitive und über die Mittheilung von Staedel hinausgehende Resultate ergeben haben.

E. Fischer.

³⁾ Diese Berichte XIV, 983.

Dieses Product besteht zum Theil aus Pr 2-Phenylindol, enthält aber aller Wahrscheinlichkeit nach auch das später zu erwähnende Methylphenylindol. Die völlige Reinigung des letzteren ist mir noch nicht gelungen.

Destillirt man die ganze Masse bei gewöhnlichem Druck, so geht ein hellgelbes Oel über, welches sehr bald krystallinisch erstarrt. Aus Ligroïn umkrystallisirt lieferte dasselbe reines Pr 2-Phenylindol, welches durch die Analyse, den Schmelzpunkt und die Umwandlung in das sehr charakteristische Nitrosoderivat identificirt wurde.

Die Verbindung entsteht aus dem zuerst gebildeten Phenacylmethylanilid durch einen complexen Process, d. h. durch die gleichzeitige Loslösung von Methyl und die Bildung des Indolringes. Der Vorgang erinnert an die Entstehung des Pr 2-Phenylindols aus Anilin und Bromacetophenon.

Um das in dem oben erwähnten Rohproduct neben Pr 2-Phenylindol enthaltene andere, leichter schmelzbare und deshalb schwer zu reinigende Indol zu gewinnen, habe ich das aus Bromacetophenon und Methylanilin zuerst entstehende Phenacylmethylanilid zunächst isolirt und dann durch Schmelzen mit Chlorzink in Indol verwandelt. Derselbe Versuch ist schon im letzten Heft dieser Berichte von Staedel kurz erwähnt; aber meine Resultate sind unabhängig von Hrn. Staedel gewonnen und weiter ausgeführt. Phenacylmethylanilid wird mit der fünffachen Menge Chlorzink gemischt und einige Zeit im Oelbad auf 180° erhitzt. Die roth gefärbte Schmelze hinterlässt beim Auskochen mit verdünnter Säure ein rothbraunes Oel, das beim Erkalten erstarrt. Dasselbe wird mit Aether aufgenommen und nach dem Verdunsten des Aethers im Vacuum destillirt. Das hellgelbe Oel erstarrt in der Vorlage zum allergrössten Theil. Die Krystallmasse wird zunächst mit kaltem Ligroïn ausgewaschen und dann aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Sie bildet farblose Prismen, welche bei 101° schmelzen. Eine Stickstoffbestimmung ergab folgendes Resultat:

Ber. für $C_{15}H_{13}N$	Gefunden
N 6.76	6.82 pCt.

Diese Verbindung ist längst bekannt, was Hr. Staedel übersehen hat. Sie wurde von Degen¹⁾ aus dem Acetophenonmethylphenylhydrazon durch die Chlorzinkschmelze gewonnen. Schmelzpunkt und alle übrigen Eigenschaften meines Productes sind dieselben, wie bei dem Präparat von Degen. Die Verbindung ist mithin das Pr 1n, 2-Methylphenylindol²⁾. Ihre Entstehung entspricht durchaus der Bildung von Pr 2-Phenylindol aus Bromacetophenon und Anilin.

¹⁾ Annal. d. Chem. 236, 155.

²⁾ Das isomere Pr 1n, 3-Methylphenylindol besitzt ganz andere Eigenschaften. Nach den Versuchen des Hrn. Walther Ince entsteht dasselbe aus dem Phenylacetaldehyd-Methylphenylhydrazon durch alkoholische Salz-

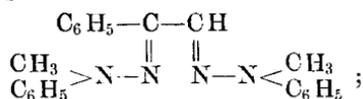
Bromacetophenon und Methylphenylhydrazin.

Durch Combination von Bromacetophenon mit Phenylhydrazin erhielt O. Hess eine schön krystallisirende Verbindung $C_{14}H_{12}N_2$, welche aus gleichen Molekülen der Componenten durch Austritt von Wasser und Bromwasserstoff entsteht. Um Aufschluss über die Natur dieser eigenthümlichen Substanz, mit deren Untersuchung ich zur Zeit beschäftigt bin, zu gewinnen, habe ich Bromacetophenon mit Methylphenylhydrazin combinirt. Der Vorgang ist jedoch hier ein ganz anderer.

3 Moleküle der Base werden in der fünffachen Menge eiskaltem Alkohol gelöst und 1 Molekül Bromacetophenon zugegeben. Die mit Eis gekühlte Flüssigkeit färbt sich nach einigen Stunden dunkelroth. Lässt man dieselbe dann bei gewöhnlicher Temperatur stehen, so scheidet sich im Verlauf von acht Tagen eine reichliche Menge von rothen Krystallen, gemengt mit einem dunklen Harz, ab. Die Masse wird filtrirt, der harzige Theil durch Waschen mit Aether entfernt und der Rückstand aus heissem Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so gelbrothe Prismen, welche bei 151° schmelzen und die Zusammensetzung $C_{22}H_{22}N_4$ besitzen.

	Berechnet	Gefunden	
		I.	II.
C	77.20	77.14	77.18 pCt.
H	6.43	6.71	6.67 »
N	16.37	16.38	— »

Die Verbindung ist offenbar ein Osazon von der Formel:



und wäre hiernach als Phenylglyoxalmethylphenylosazon zu bezeichnen. Ihre Bildung erfolgt somit offenbar in ähnlicher Weise, wie die Entstehung der Osazone aus den Aldehyd- oder Ketonalkoholen. Die entsprechende nicht methylirte Verbindung ist in dieser Weise aus Benzoylcarbinol und Phenylhydrazin von Laubmann¹⁾ gewonnen worden.

säure. Es schmilzt bei 65° , destillirt im Vacuum unzersetzt und verwandelt sich beim Schmelzen mit Chlorzink auf 220° in die isomere Verbindung vom Schmelzpunkt 101° .

E. Fischer.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 243, 247.