

»Bisdiphenylbutadiën« wahrscheinlich identisch ist. Die genannten Forscher beschreiben Letzteren als ein dickflüssiges, farb- und geruchloses, nicht fluorescirendes Oel, welches unter 17 mm Druck bei 221° siedet, Brom addirt und von Kaliumpermanganatlösung angegriffen wird.

Die Bildung eines Tribromids aus dem Kohlenwasserstoff $C_{20}H_{20}$ ist zu erklären durch Abspaltung eines Moleküls Bromwasserstoff aus dem zunächst gebildeten Tetrabromid, $C_{20}H_{20}Br_4$. Der Kohlenwasserstoff müsste dann zwei Doppelbindungen enthalten, aber in seiner Structur von dem gesättigten, isomeren Kohlenwasserstoff Diphenylcyclooctadiën, welchem die Formel $C_6H_5.C\dot{H}.CH:CH.C\dot{H}_2$ beigelegt wurde, durch $C_6H_5.C\dot{H}.CH:CH.C\dot{H}_2$ aus verschieden sein. Unter den verschiedenen Formeln, welche für das Diphenyldibutadiën in Betracht gezogen werden könnten, hat vielleicht die Auffassung desselben als ein



einige Wahrscheinlichkeit für sich, da die Derivate des Dihydrobenzols besonders leicht 4 Bromatome addiren und durch Permanganat sehr leicht oxydirt werden.

727 Carl Renz und K. Loew: Ueber α -Methyl-indol.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 9. December 1903.)

Nachdem die Methyl-²⁾derivate des Indols durch E. Fischer's¹⁾ Synthese aus den aromatischen Hydrazinen leichter darstellbar wurden, sind deren Eigenschaften namentlich auch durch Fischer selbst²⁾ genauer studirt worden.

Wir haben die Einwirkung von verschiedenen Aldehyden der aromatischen und der Fett-Reihe, sowie von Säureanhydriden auf das α -Methylindol eingehender untersucht.

Condensationen von α -Methyl-indol mit Aldehyden.

α -Methyl-indol und Propionaldehyd.

2 Mol. α -Methylindol und 1 Mol. Propionaldehyd werden im Einschmelzrohr 5 Stdn. lang auf 100° erhitzt. Das feste, gelbe, krystalli-

¹⁾ Diese Berichte 19, 1563 [1886]. ²⁾ Ann. d. Chem. 242, 372.

sirte Reactionsproduct wird mit warmem Alkohol gewaschen, wobei ein vollkommen weisser Rückstand bleibt, der, aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, glänzende, farblose Prismen liefert. Löslich in Aceton, Chloroform, Aether und Eisessig; unlöslich in Wasser. Schmp. 180°.

Die Bildung des erhaltenen neuen Körpers verläuft nach folgender Gleichung:



0.1933 g Subst.: 0.5879 g CO₂, 0.1335 g H₂O.

C₂₁H₂₂N₂. Ber. C 83.38, H 7.33.

Gef. » 82.94, » 7.67.

α-Methyl-indol und Isobutyraldehyd.

2 Mol.-Gew. α-Methylindol werden mit 1 Mol.-Gew. Isobutyraldehyd 6 Stdn. auf 100° erhitzt. Der Inhalt der Einschmelzröhre ist von einer gelben Krystallmasse erfüllt, die, mit kaltem Alkohol behandelt, grosse, wasserhelle Krystalle liefert. Diese Verbindung bildet, aus Aceton umkrystallisirt, prächtige, farblose, prismatische Tafeln vom Schmp. 207°. Schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in Benzol, unlöslich in Wasser.

0.1854 g Subst.: 0.5608 g CO₂, 0.1334 g H₂O. — 0.2314 g Subst.: 18 ccm N (21°, 753 mm).. — 0.1867 g Subst.: 0.5671 g CO₂, 0.1350 g H₂O. — 0.3050 g Subst.: 23 ccm N (21°, 750 mm).

C₂₂H₂₄N₂. Ber. C 83.47, H 7.65, N 8.87.

Gef. » 82.49, 82.84, » 7.99, 8.03, » 8.76, 8.46.

α-Methyl-indol und Furfurol.

2 Mol.-Gew. α-Methylindol und 1 Mol.-Gew. Furfurol werden 6 Stdn. im Einschmelzrohr auf 100° erwärmt. Der Röhreninhalt ist hart und grau und wird gepulvert mit Alkohol geschüttelt. Es bleibt ein grauer Rückstand, der, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, kleine Prismen liefert, die in Aceton leicht, in Aether und Chloroform schwer und in Wasser unlöslich sind. Schmp. 220°.

0.1493 g Subst.: 0.4425 g CO₂, 0.0880 g H₂O.

C₂₃H₂₀N₂O. Ber. C 81.12, H 5.92.

Gef. » 80.83, » 6.54.

α-Methyl-indol und p-Toluylaldehyd.

Die Componenten (2 Mol. α-Methylindol, 1 Mol. p-Toluylaldehyd) werden mit wenig Chlorzink im zugeschmolzenen Rohr 6 Stdn. lang auf 120—130° erhitzt. Die feste, dunkelrothe, durchweg krystallisirte Masse wird mit Alkohol ausgelaugt, wobei ein fast weisser Rückstand ungelöst zurückbleibt. Nach dem Umkrystallisiren desselben aus heissem Alkohol wird die neue Verbindung C₂₆H₂₁N₂ in schön hellgelben, tetragonalen Prismen erhalten. Schmp. 217—218°.

0.2226 g Sbst.: 0.6550 g CO₂, 0.1312 g H₂O.

C₂₆H₂₄N₂. Ber. C 85.65, H 6.64.

Gef. » 85.15, » 6.54.

Leicht löslich in Aceton und Benzol, schwer löslich in Aether und Chloroform, unlöslich in Wasser.

α-Methyl-indol und o-Nitrobenzaldehyd.

2 Mol.-Gew. α-Methylindol und 1 Mol.-Gew. o-Nitrobenzaldehyd werden unter Zusatz von wenig Chlorzink 5 Stdn. auf 130—140° erwärmt. Das Reactionsproduct, eine feste braune, z. Th. krystallisirte Masse wird mit Alkohol gewaschen. Der gelbe Rückstand wird in Aceton gelöst und mit Wasser bis zur eintretenden Trübung versetzt. Nach längerem Stehen krystallisiren gelbe, prismatische Blättchen aus, die in Alkohol und Aether schwer löslich und, wie alle diese Körper, in Wasser unlöslich sind. Schmp. 230°.

0.2375 g Sbst.: 0.6578 g CO₂, 0.1172 g H₂O.

C₂₅H₂₁N₃O₂. Ber. C 75.90, H 5.31.

Gef. » 75.53, » 5.48.

α-Methyl-indol und p-Nitrobenzaldehyd.

Das Condensationsproduct bildet sich ganz analog der Ortho-Verbindung und hat dieselben Eigenschaften. Kleine, gelbe Krystalle vom Schmp. 233°.

C₂₅H₂₁N₃O₂. Ber. C 75.90, H 5.31.

Gef. » 75.48, » 5.88.

α-Methyl-indol und Salicylaldehyd.

Die Componenten (2 Mol. α-Methylindol, 1 Mol. Salicylaldehyd) werden 5 Stunden auf 130—140° erhitzt, und der feste, schwach roth gefärbte Röhreninhalt mit warmem Alkohol ausgelaugt. Der ungelöst gebliebene, weisse Rückstand wird in Aceton gelöst und krystallisirt hieraus auf Wasserzusatz in weissen, tafelförmigen Krystallen vom Schmp. 230—231°.

Die neue Verbindung ist schwer löslich in Alkohol und Aether, löslich in Chloroform und Eisessig, unlöslich in Wasser.

0.1437 g Sbst.: 0.4302 g CO₂, 0.0827 g H₂O.

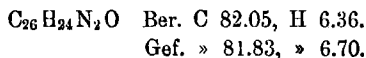
C₂₅H₂₂N₂O. Ber. C 81.91, H 6.05.

Gef. » 81.40, » 6.40.

α-Methyl-indol und Anisaldehyd.

2 Mol.-Gew. α-Methylindol werden mit 1 Mol.-Gew. Anisaldehyd 5 Stdn. im Einschmelzrohr auf 120—130° erwärmt. Die feste, dunkel gefärbte Masse wird nach Behandeln mit Alkohol aus heissem Alkohol

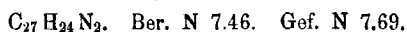
umkrystallisirt und in weissen Nadeln erhalten, die schon in der Kälte in Aceton löslich sind und bei 211—212° schmelzen. Die Löslichkeitsverhältnisse sind sonst dieselben, wie bei den übrigen Körpern.



α -Methyl-indol und Zimmtaldehyd.

Das 6 Stunden auf 110° gehaltene Reactionsproduct (2:1) bildet eine feste, harte, hellgrüne Masse. Der fein pulverisirte Röhreninhalt wird nach dem Schütteln mit Alkohol aus siedendem Alkohol, in welchem er sich allerdings nur sehr schwierig löst, umkrystallisirt. Weisse, glänzende Krystalle, die in Aceton leicht, in Benzol schwerer und in Aether fast unlöslich sind. Schmp. 206°.

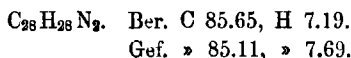
0.2378 g Sbst.: 16 ccm (19.5⁰, 756 mm).



α -Methyl-indol und Cuminol.

Die Componenten (2:1) werden wie bei der vorhergehenden Verbindung behandelt. Die gelbe Reactionsmasse wird durch Waschen mit Alkohol weiss. Grosse, weisse Krystalle aus Alkohol, die sich in Aceton leicht lösen und bei 218—219° schmelzen.

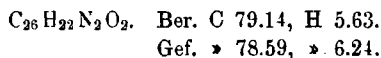
0.2041 g Sbst.: 0.6370 g CO₂, 0.1413 g H₂O.



α -Methyl-indol und Piperonal.

Das Reactionsgemisch (2:1), während 5 Stunden auf 100° gehalten, ist roth gefarbt und zähflüssig. Aus der Lösung in Alkohol scheiden sich nach mehreren Tagen grosse, blättrige Krystalle ab, die mit kaltem Alkohol gewaschen werden. Aus Aceton krystallisiren auf Wasserzusatz nach einiger Zeit schöne Krystalblättchen aus, die in Alkohol und Aether nunmehr schwer löslich sind, während sie sich in Benzol und Chloroform leicht lösen. In Wasser unlöslich. Schmp. 215°.

0.1685 g Sbst.: 0.4856 g CO₂, 0.0947 g H₂O.

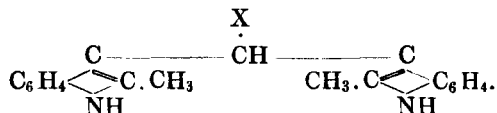


Sämmtliche Condensationen wurden im Einschmelzrohr ausgeführt; ausgetretenes Wasser wurde nach Beendigung der Reaction stets in der Röhre beobachtet; Druck war niemals vorhanden.

Die ausgeführten Versuche haben gezeigt, dass das α -Methylindol ein sehr reaktionsfähiger Körper ist, und dass die Condensationen noch

weit leichter erfolgen als bei den gewöhnlichen tertiären, aromatischen Basen. Die Ausbeuten sind fast stets quantitativ und die erhaltenen neuen Körper meist prachtvoll krystallisirt.

Wie schon Fischer zeigte¹⁾, condensiren stets 2 Mol. α -Methylindol mit 1 Mol. Aldehyd; die Wasserstoffe der Methingruppe beider Indolringe treten demnach mit dem Sauerstoff des Aldehyds zusammen, sodass diesen Körpern wohl die schon von Fischer aufgestellte Constitutionsformel zukommt:



Salze konnten nicht erhalten werden, da schon beim Versuch des Lösens in Säuren oder beim Zusatz von Platinchlorid Zersetzung der sonst sehr beständigen Körper eintritt.

Durch Oxydationsmittel entstehen prachtvoll roth bis violett gefärbte Farbstoffe, Homologe des von E. Fischer dargestellten Dimethylrosindols²⁾, die noch eingehender untersucht werden.

729. Carl Renz und K. Loew: Condensationsreactionen des Zimmtaldehyds und Protocatechualdehyds.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 9. December 1903.)

Nachdem wir vor einiger Zeit die Condensation des Zimmtaldehyds mit dem allerdings sehr leicht reagirenden α -Methylindol ausgeführt haben, werden wir im Folgenden die Einwirkung desselben Aldehyds, sowie des Protocatechualdehyds³⁾ auf Chinolinbasen beschreiben.¹

Condensation von [Zimmtaldehyd und Chinaldin.

Molekulare Mengen von Zimmtaldehyd und Chinaldin werden im zugeschmolzenen Rohr 6 Stunden auf 150° erhitzt.

Das Reactionsproduct bildet eine feste, zum Theil krystallinische Masse, das abgespaltene Wasser ist in der Röhre sichtbar; beim Oeffnen ist kein Druck vorhanden. Der Röhreninhalt wird mit ver-

¹⁾ Ann. d. Chem. 242, 373. ²⁾ Diese Berichte 20, 815 [1887].

³⁾ Nencki erwähnt, diese Berichte 27, 1974 [1894], ein Condensationsproduct des Protocatechualdehyds mit Chinaldin; macht jedoch darüber keine näheren Angaben.