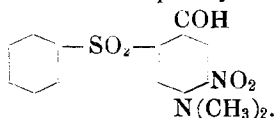


0.1167 g Stbst.: 14.4 ccm N (14°, 725 mm).

$C_{15}H_{14}N_2O_2Cl$. Ber. N 13.84. Gef. N 13.88.

4-Nitro-dimethylamino-1-diphenylsulfon-2-aldehyd ¹⁾,



Dieses Sulfon entsteht beim Erhitzen unter Druck auf 150° während drei Stunden von 8 g Chlornitrodimethylaminobenzaldehyd mit 5 g Benzolsulfinsäure, 2 g Natriumacetat und etwas Alkohol. Beim Erkalten haben sich in der Röhre gelbe Blättchen ausgeschieden, die filtrirt, mit Wasser gewaschen und getrocknet werden. Durch Auskochen mit Alkohol werden kleine Mengen Chlornitrodimethylaminobenzaldehyd entfernt, und es hinterbleiben 8.6 g Nitrodimethylaminodiphenylsulfonaldehyd. Durch Krystallisation aus siedendem Eisessig erhält man denselben in schönen, goldgelben Blättchen. Dieselben schmelzen bei 196°; sie sind unlöslich in Alkohol, löslich in Benzol und Eisessig in der Siedehitze.

0.1850 g Stbst.: 0.3751 g CO₂, 0.0765 g H₂O. — 0.1822 g Stbst.: 14.2 ccm N (20°, 730 mm). — 0.2235 g Stbst.: 0.1590 g BaSO₄.

$C_{15}H_{14}O_2N_2S$. Ber. C 55.55, H 4.32, N 8.64, S 9.56.

Gef. » 55.29, » 4.59, » 8.56, » 9.75.

Genf, Februar 1904. Universitätslaboratorium.

134. Carl Hell und H. Cohén: Ueber indolartige Condensationsproducte aus Anethol.

(Eingegangen am 22. Februar 1904.)

Bekanntlich ist das von Möhlau²⁾ aus Bromacetophenon (Phenacylbromid) und Anilin erhaltene Condensationsproduct ein *Pr*-Phenyl-indol, wie dies von L. Wolff³⁾ nach Analogie mit dem aus Anilin und β -Bromlävulinsäure erhaltenen Indol vermuthet und von E. Fischer und Schmidt⁴⁾ bestätigt wurde, und ebenso gehen andere halogenirte Ketone und Aldehyde, welche das Halogenatom an dem der Ketogruppe benachbarten Kohlenstoffatom enthalten, in In-

¹⁾ Dargestellt von G. Pastermadjan, Thèse, Genève 1900. F. Ullmann und G. Pastermadjan, Ueber eine neue Synthese aromatischer Sulfone, diese Berichte 34, 1150 [1901].

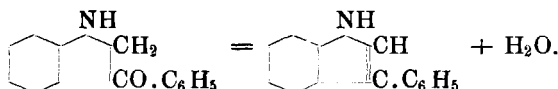
²⁾ Diese Berichte 15, 2482 [1882].

³⁾ Diese Berichte 21, 123 [1888].

⁴⁾ Diese Berichte 21, 1071 [1888].

dole über. Vergl. die Beobachtungen von Nencki und Berlinerblau¹⁾ über die Einwirkung von Anilin auf Chloraldehyd und Chloraceton, von Bischler und Fireman²⁾ auf Desylbromid.

Das bei der Möhlau'schen Synthese entstehende Phenylindol ist aber *Pr*-2-Phenylindol und nicht *Pr*-3-Phenylindol, wie man erwarten konnte, wenn nach der Auffassung von Wolff das als Zwischenproduct entstandene Phenacylanilid unter Ringschliessung Wasser abspaltet:



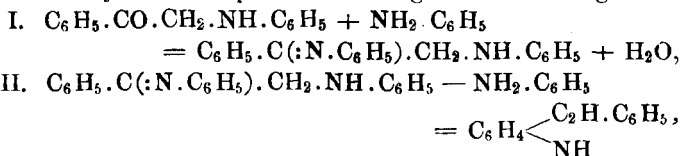
E. Fischer und Schmidt³⁾ haben zwar die interessante Tatsache aufgefunden, dass das auf anderem Wege dargestellte *Pr*-3-Phenylindol beim Erhitzen mit Chlorzink in das *Pr*-2-Phenylindol umgelagert werde, aber diese Umlagerung findet nur bei Gegenwart von Chlorzink statt, nicht aber bei Gegenwart von Anilin und bromwasserstoffsäurem Anilin, die bei dem Möhlau'schen Verfahren allein zugegen sein konnten.

E. Fischer und Schmidt traten daher schliesslich der Auffassung bei, dass das *Pr*-3-Phenylindol bei der Reaction sich überhaupt nicht bilde, sondern dass das *Pr*-2-Phenylindol das primäre Umsetzungsproduct sei. Nach ihrer Anschauung verbindet sich das Anilin mit gebromtem Keton unter Wasseraustritt zu dem Zwischen-

product: $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{C}\cdot\text{CH}_2\text{Br}$
 $\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, aus dem dann unter Bromwasserstoffabspaltung unmittelbar das *Pr*-2-Phenylindol entsteht.

Gegen diese Auffassung spricht aber der Umstand, dass Möhlau⁴⁾ sein Indol auch beim Kochen von Phenacylanilid, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{NH}\cdot\text{CH}_2\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_5$, mit überschüssigem Anilin erhielt, und dass somit als Zwischenproduct dieser interessanten Reaction das Phenacylanilid nicht entbehrt werden kann.

A. Bischler⁵⁾ erklärt daher die Entstehung substituierter Indole durch Anlagerung und darauf folgende Abspaltung an das primär gebildete Phenacylanilid entsprechend den folgenden Reaktionsgleichungen:



¹⁾ Diese Berichte 20, Ref. 753 [1887].

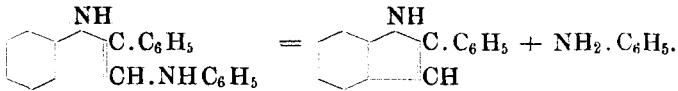
²⁾ Diese Berichte 26, 1336 [1893].

³⁾ Diese Berichte 21, 1811 [1888].

⁴⁾ Diese Berichte 15, 2485 [1882].

⁵⁾ Diese Berichte 25, 2860 [1892].

ein Vorgang, der sich wahrscheinlich in der tautomeren Form abspielt:



Diese Auffassung, wonach der zuerst an Stelle des Broms eintretende Anilinrest bei der späteren Indolbildung wieder zur Abspaltung gelangt, wird dadurch gestützt, dass Bischler und Brion¹⁾ nachweisen konnten, dass bei der Einwirkung von Anilin auf Phenacetyloluid ebenfalls das *Pr*-2-Phenylindol entsteht, sowie dadurch, dass Collet²⁾ beim Kochen des aus Bromäthylphenylketon erhaltenen Anilids, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{CH}_3$, mit Anilin ein *Pr*-Methylphenylindol erhielt, das isomer ist mit dem von Trenkler³⁾ beim Erhitzen von Methylbenzylketon-phenylhydrazon, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}(\text{N}_2\text{H} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{C}_6\text{H}_5$, mit starker, alkoholischer Salzsäure dargestellten und das seiner Bildung nach als *Pr*-2-Methyl-3-Phenylindol (I) angesprochen werden muss, sodass für das von Collet erhaltene nur die Formel eines *Pr*-3-Methyl-2-phenyl-indols (II), übrig



bleibt. Wäre die Reaction nach der Annahme von Wolff vor sich gegangen, so hätte man hier das Trenkler'sche *Pr*-2-Phenyl-3-methyl-indol erwarten müssen. Eine Umlagerung bei höherer Temperatur erscheint hier, da der Methinwasserstoff fehlt, aber ausgeschlossen. Trenkler selbst hat gezeigt, dass bei der Destillation seines Indols keine Umlagerung vor sich geht.

Francis Japp und Murray⁵⁾ haben dann noch nachgewiesen, dass bei der Bildung der Indole durch Einwirkung von Anilin etc. auf Ketonanilide, $\text{R} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5) \cdot \text{R}_1$, z. B. auf das Desylanilid, nicht das freie Amin allein die Condensation bewirkt, sondern dass dieselbe herbeigeführt wird durch die Anwesenheit von etwas chlorwasserstoffsaurem Anilin. Für die Darstellung der Indole nach dem Möhlau'schen Verfahren ist diese Erkenntniss ohne Belang, da durch die Umsetzung mit dem halogenirten Keton genügend von dem Haloïdsalz des aromatischenamins geliefert wird.

Gebromte Ketone, welche sich zu einer Ueberführung in Indole eignen, lassen sich nun verhältnissmässig leicht aus den Dibromiden

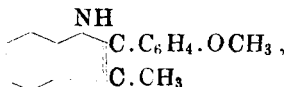
¹⁾ Diese Berichte 25, 2864 [1892].

²⁾ Chem. Centralblatt 1897, I, 372.

³⁾ Ann. d. Chem. 248, 110.

⁴⁾ Diese Berichte 26, 2638 [1893].

des Anethols und des Isoeugenoläthers erhalten, und wir haben daher verschiedene Amine, wie Anilin, *p*- und *o*-Toluidin, α -Naphthylamin, zunächst auf das aus dem Anetholdibromid entstehende Anisyl-brom-äthyl-keton, $C_6H_4(OCH_3).CO.CHBr.CH_3$, einwirken lassen, und sind dabei zu gut krystallisirten Producten gelangt, welche gemäss den in dem Voranstehenden enthaltenen Darlegungen als *Pr*-3-Methyl-2-anisyl-indole,



zu betrachten sind.

Die Einwirkung des Anilins auf das Anisylbromäthylketon ist schon früher von dem Einen von uns und v. Günthert¹⁾ untersucht worden, ohne zu einem brauchbaren Resultat zu führen. Es wurden damals beim Erhitzen mit Anilin in alkoholischer oder ätherischer Lösung nur harzige Producte erhalten, indem wahrscheinlich sich die Reaction nur auf die Bildung des Anilids,



beschränkte, und die erst bei höherer Temperatur eintretende Indolcondensation sich noch nicht vollzogen hatte.

Eine Acetylrirung der erhaltenen Indolderivate auszuführen, gelang nicht. Es darf dies übrigens nicht wundernehmen, da auch bei anderen Indolen, welche an den beiden Kohlenstoffatomen keine ersetzbaren Wasserstoffatome mehr enthalten, wie es auch bei unseren Indolen der Fall ist, keine Acetyl-derivate bekannt sind. So geben Bischler und Fireman²⁾ an: »Eine Acetylverbindung scheint das α, β -Diphenylindol nicht bilden zu können; jedenfalls verliefen die von uns angestellten Versuche negativ.« Ebenso erhielt Lachowicz³⁾ bei der Behandlung von disubstituirten Indolen mit Essigsäureanhydrid und Acetylchlorid nur »dunkel gefärbte, schmierige Producte, aus denen keine krystallinische Verbindung ausgeschieden werden konnte«.

Experimentelles.

Die Darstellung des Anetholdibromids wurde nach bekanntem Verfahren durch langsames Eintröpfeln von Brom in die Aetherlösung des Anethols unter fortwährendem Umrühren mit einem Witt'schen Rührer vorgenommen. Die Ueberführung in das Keton wurde, da die von Hell und v. Günthert angewandte Methode (Oxydation des Dibromids mit Chromsäure in Eisessiglösung) wegen des Umstandes,

¹⁾ Journ. für prakt. Chem. [2] 52, 200.

²⁾ Diese Berichte 26, 1342 [1893]. ³⁾ Monatsh. f. Chem. 14, 282.

dass das bei der Oxydation frei werdende Brom grösstentheils von dem Dibromid zu einem Monobromanetholdibromid aufgenommen wurde, hauptsächlich das Monobromanisylbromäthylketon lieferte, nach dem von Wallach und P'ond¹⁾ und gleichzeitig von Hell und Holtenberg²⁾ aufgefundenen Verfahren (Einwirkung von Natriumäthylat auf das Dibromid und darauf folgendes Bromiren) ausgeführt — ein Verfahren, das zwar auch etwas umständlich ist, aber eine befriedigende Ausbeute liefert.

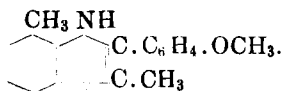
Einwirkung von Anilin auf Anisyl-bromäthyl-keton; *Pr*-2-Anisyl-3-methyl-indol.

Erhitzt man 1 Mol.-Gew. Keton mit 2 Mol.-Gew. Anilin³⁾ in alkoholischer Lösung 8 Stunden am Rückflusskühler und destillirt dann den Alkohol ab, so erhält man ein roth gefärbtes Oel, das nach einiger Zeit zu erstarren beginnt. Die Ausbeute an krystallisirtem Product ist jedoch eine geringe. Wurde aber das Erhitzen im Einschmelzrohre auf 120° vorgenommen, so zeigte sich, dass sich schon nach 3 Stunden eine reichliche Menge einer rein weissen, aus schimmernden Blättchen bestehenden Krystallmasse abgeschieden hatte, welche nach dem Auskochen mit verdünnter Salzsäure aus Alkohol umkrystallisirt wurde und dann schöne, grosse, perlmutterglänzende Blätter darstellte. Aus Petroläther, worin sie sehr viel schwerer löslich ist, krystallisirt sie in büschelförmig angeordneten, feinen Nadeln; in Aether ist sie leicht löslich. Schmp. 123°.

0.0939 g Sbst.: 0.2789 g CO₂, 0.0549 g H₂O. — 0.1586 g Sbst.: 0.4690 g CO₂, 0.0919 g H₂O. — 0.1767 g Sbst.: 9.2 ccm N (17°, 742 mm). — 0.2456 g Sbst.: 13.1 ccm N (18.5°, 736 mm).

C₁₆H₁₅NO. Ber. C 81.01, H 6.32, N 5.90.
Gef. » 80.93, 80.70, » 6.49, 6.36, » 5.93, 5.90.

Einwirkung von *o*-Toluidin; *Bz*-1-Methyl-*Pr*-2-anisyl-3-methyl-indol,



Auch hier erhält man beim Erhitzen am Rückflusskühler von 1 Mol.-Gew. Keton und 2 Mol.-Gew. *o*-Toluidin kein gutes Resultat, auch wenn

¹⁾ Diese Berichte 28, 2714 [1895].

²⁾ Diese Berichte 28, 2088 [1895]; 29, 682 [1896].

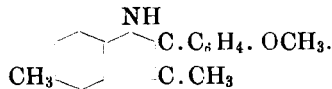
³⁾ Der grosse Ueberschuss von Anilin, der von M'ohlau, Bischler und auch Japp angewandt wurde, ist nach unseren Versuchen nicht nothwendig.

man 8 Stunden lang das Kochen fortsetzt. Erhitzt man dagegen im Einschlussrohr nur 3 Stunden auf 120°, so scheidet sich ein weisser, krystallinischer Körper ab, der, abgesaugt, mit Salzsäure und Wasser gewaschen, beim Umkrystallisiren aus Alkohol in feinen, weissen Nadeln vom Schmp. 127° erhalten werden kann.

0.1024 g Sbst.: 0.4911 g CO₂, 0.1652 g H₂O. — 0.1874 g Sbst.: 9.7 ccm N (16°, 743 mm).

C₁₇H₁₇NO. Ber. C 81.27, H 6.77, N 5.57.
Gef. » 81.05, » 6.83, » 5.89.

Einwirkung von *p*-Toluidin; *Bz*-3-Methyl-*Pr*-2-anisyl-
3-methyl-indol,



1 Mol.-Gew. Keton und 2 Mol.-Gew. *p*-Toluidin werden mit Alkohol im Einschmelzrohr auf 120° erhitzt, das ausgeschiedene Product mit Salzsäure und Wasser gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt. Schöne, glänzende Blättchen vom Schmp. 134°, leicht löslich in Chloroform und Aether, schwer löslich in Petroläther, mässig in Alkohol.

0.1739 g Sbst.: 0.5176 g CO₂, 0.1069 g H₂O. — 0.1760 g Sbst.: 8.6 ccm N (15.2°, 755 mm).

C₁₇H₁₇NO. Ber. C 81.27, H 6.77, N 5.57.
Gef. » 81.13, » 6.84, » 5.74.

Einwirkung von α -Naphthylamin.

Ebenso verlief die Einwirkung von α -Naphthylamin auf das Keton, nur schied sich das Product schwieriger aus der alkoholischen Lösung ab. Aus Schwefelkohlenstoff umkrystallisirt, erhält man die Verbindung in weissen, kleinen Nadeln, welche zu flockigen Aggregaten vereinigt sind, und im getrockneten Zustand das Aussehen von zerfasertem Filtrirpapier besitzen. Die Verbindung schmilzt bei 210°, ist in Chloroform und Aether sehr leicht, in Petroläther sehr schwer löslich.

Durch Kochen mit Essigsäureanhydrid oder Chloracetyl lassen sich aus diesen Indolen keine Acetylderivate darstellen, entweder erhält man, wie bei der Anwendung von Essigsäureanhydrid, das Ausgangsmaterial unverändert zurück, oder es tritt, wie mit Acetylchlorid, eine theilweise weitergehende Zersetzung und Verharzung ein.

Die Oxydation mit Kaliumpermanganat, welche mit dem aus Anilin erhaltenen Indol genauer durchgeführt wurde, ergab in der Hauptsache Anissäure vom Schmp. 185°, und eine zweite Säure,

welche etwa bei 228° schmolz und beim Erhitzen mit Salzsäure im Einschmelzrohr Phenol als Spaltungsproduct lieferte, wegen ihrer geringen Menge aber nicht rein erhalten werden konnte.

Stuttgart, Laborat. für allgem. Chemie, Techn. Hochschule,
Febr. 1904.

135. C. Hell und H. Bauer: Ueber indolartige Condensationsproducte des Aethylisoeugenols.

(Eingegangen am 22. Februar 1904.)

Im Anschluss an die in der vorstehenden Mittheilung ausgeführten Untersuchungen über die Einwirkung des aus dem Anethol erhältlichen Anisylbromäthylketons auf primäre Amine, wurde die gleiche Einwirkung auch mit dem aus dem Aethylisoeugenol herstellbaren Aethyleugenyl-bromäthylketon ausgeführt, wobei sich volle Analogie zwischen den beiden Verbindungen zeigte.

Die Darstellung des gebromten Ketons wurde nach der Vorschrift von Hell und Portmann¹⁾ durch Einwirkung von überschüssigem Natriumäthylat auf das Aethylisoeugenoldibromid und directes Bromiren des bei dieser Reaction erhaltenen Ketons hergestellt. Die Bromirung des Aethylisoeugenols wurde am vortheilhaftesten in Chloroformlösung, statt wie seither in ätherischer Lösung ausgeführt. Ausserdem ist für eine gute Ausbeute wesentlich von Bedeutung, dass das Aethylisoeugenol in absoluter Reinheit verwendet wird. Bei der Behandlung dieses Dibromids mit überschüssigem Natriumäthylat erhält man zuerst einen Propenyläther, welcher sich aber unter dem Einfluss von Säuren hydrolysiert und zugleich in ein Keton umwandelt. Behandelt man den Propenyläther mit Brom, so gewinnt man dasselbe gebromte Keton, welches sich auch bei der Einwirkung von Brom auf das als Umwandelungsproduct des Propenyläthers auftretende bromfreie Keton bildet. Es lässt sich der Vorgang folgendermaassen formuliren:



Das Aethyleugenyl- β -bromäthylketon bildet, aus Alkohol unkrySTALLISIRT, weisse, verfilzte Nadeln vom Schmp. 79°.

¹⁾ Diese Berichte 28, 2088 [1895].