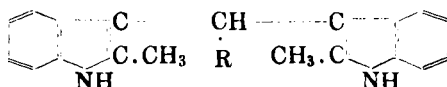


459. Martin Freund und Gustav Lebach¹⁾:
Ueber Indolfarbstoffe²⁾.

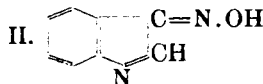
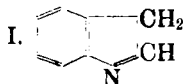
[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium des phys. Vereins zu Frankfurt a/M.]

(Eingegangen am 3. Juli 1905.)

Vor einiger Zeit beobachtete Hr. Geheimrath Professor Dr. P. Ehrlich, dass eine intensive Rothfärbung eintritt, wenn man zu der alkoholischen Lösung von Methylketol und Dimethylamidobenzaldehyd etwas Salzsäure zufügt³⁾. Auf seine Anregung haben wir die Erscheinung näher untersucht und festgestellt, dass sie auf der Bildung eines Rosindols beruht. Mit diesem Namen haben E. Fischer und Wagner⁴⁾ die Farbstoffe belegt, deren zugehörige Leukoverbindungen aus einem Molekül eines Aldehyds und zwei Molekülen Indol oder Derivaten desselben unter Wasserabspaltung entstehen. Für die mit Methylketol erhältlichen Condensationsproducte hat Fischer⁵⁾ die Formel:



sehr wahrscheinlich gemacht, und die Resultate der vorliegenden Untersuchung bestätigen dieselbe. Es ist uns nämlich gelungen, zu zeigen, dass Aldehyde auch in dem molekularen Verhältniss von 1:1 mit Methylketol unter Austritt von Wasser zu reagiren vermögen, wenn man in absoluter alkoholischer Lösung bei Gegenwart von Chlorwasserstoff arbeitet. Die Bildung dieser Condensationsproducte, welche als »Monoketole« bezeichnet werden sollen zum Unterschied von den schon länger bekannten »Diketolen«, erklärt sich ohne weiteres, wenn man annimmt, dass das Methylketol unter diesen Umständen nicht in der Iminform⁶⁾, sondern als Indolenin (I) reagirt.



Die Körper würden sich dieser Auffassung zufolge den von Spica und Angelico⁷⁾ studirten Nitrosoderivaten, z. B. II, zur Seite stellen

¹⁾ Mein talentvoller und eifriger Mitarbeiter, welcher nach Abschluss der vorliegenden Versuche in die Technik übergetreten war, hat leider bei einem beklagenswerthen Unfall durch Einathmen von Schwefelwasserstoff sein Leben verloren. Fr.

²⁾ Vergl. diese Berichte 36, 308 [1903]; 37, 322 [1904].

³⁾ Vergl. auch Zeitschr. für phys. Chem. 44, 161 [1905].

⁴⁾ Diese Berichte 20, 815 [1887] und Ann. d. Chem. 242, 372.

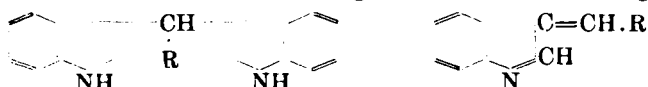
⁵⁾ Diese Berichte 19, 2988 [1889].

⁶⁾ Vergl. Plancher, diese Berichte 31, 1892 [1898].

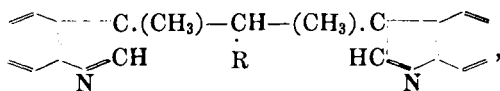
⁷⁾ Vergl. Spica und Angelico, Chem. Centralblatt 1899, II, 717.

und sollten wie dieses basische Eigenschaften besitzen. In der That werden sie bei der Darstellung in Form ihrer chlorwasserstoffsaurer Salze gewonnen. Als weitere Bestätigung der angenommenen Constitution dient der Umstand, dass, wenn man von einem am Stickstoff substituirten Indol ausgeht, bei welchem Umlagerung in die Indolenin-form nicht möglich ist, auch die Condensation mit einem Molekül Aldehyd sich nicht durchführen liess. Die Beziehungen der beiden Reihen von Condensationsproducten erwiesen sich als sehr enge, indem es gelang, einige derselben in einander überzuführen.

Diesem Verhalten tragen die folgenden Formeln Rechnung:



Die Fischer'schen Körper leiten sich demzufolge von der gewöhnlichen Indolform ab und besitzen, wie zu erwarten, keine basischen Eigenschaften. Eine Ausnahme dürfte das von Wenzing¹⁾ beschriebene Benzylidendiskatol machen, welches auf Grund der Formel:

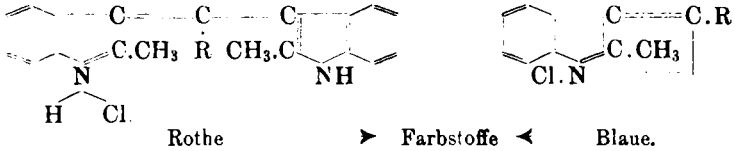


zur Salzbildung befähigt sein müsste, worüber sich leider in der Abhandlung keine Angabe vorfindet.

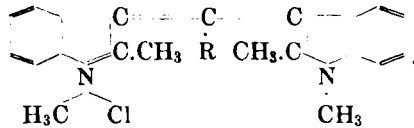
Wie E. Fischer gezeigt hat, geht das Benzylidendiketol beim Oxydiren in einen rothen Farbstoff über. Dies gilt allgemein für sämtliche Diketole; Substitution im Benzolkern bewirkt keine wesentliche Aenderung des Farbtones. Auch die Monoketole liefern nach unseren Beobachtungen bei der Oxydation Farbstoffe, die aber fast durchgängig eine blaue Nuance zeigen. Die Darstellung beider Reihen von Farbstoffen erfolgt stets in der Weise, dass das in Alkohol oder Aceton gelöste Condensationsproduct mit circa der Hälfte seines Gewichtes an Chloranil und wenig alkoholischer Salzsäure so lange digerirt wurde, bis keine Veränderung des Farbtones mehr eintrat. Dann wurde zur Trockne verdampft und durch Extraction mit Aether Chloranil und dessen Umwandlungsproducte entfernt. Die Farbstoffe sind in Wasser und verdünnten Säuren entweder garnicht oder sehr schwer löslich. Die Ausfärbungen auf Seide, Wolle und tannirte Baumwolle wurden in stark mit Wasser verdünnter alkoholischer Lösung vorgenommen. Von den blauen, aus den Monoketolen erhaltenen Farbstoffen wurde keiner analysirt, weil es nicht gelang, sie krystallisirt zu erhalten; man wird aber nicht fehlgehen, wenn man sie zu

¹⁾ Ann. d. Chem. 239, 239.

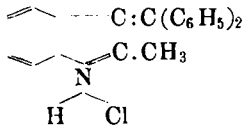
den rothen Farbstoffen in nahe Beziehung bringt, wie folgende Formeln es darthun:



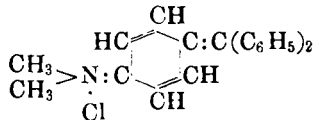
Diese Schreibweise der rothen Farbstoffe entspricht der chinoiden Form und steht zu der lactonartigen Auffassung, welche Fischer und Wagner in Vorschlag gebracht haben, in keinerlei Gegensatz. Bei der Reduction lagern sich zwei Wasserstoffatome an die Endpunkte der conjugirten Doppelbindung, wobei unter Bildung einer neuen Doppelbindung der Indolenincomplex in den Indolrest übergeht. Die Condensationsproducte, welche aus 1 Mol. Aldehyd und 2 Mol. eines stickstoffalkyilirten Indols erhalten werden, liefern ebenfalls Farbstoffe, die analog zu formuliren sind, z. B.:



Die Farbstoffe aus den Diketolen sind, worauf schon E. Fischer hingewiesen hat, den Triphenylmethanstoffen vergleichbar. Es ist beachtenswerth, dass die Anwesenheit nur eines Indolenincomplexes im Molekül der Verbindung schon genügt, um Letzterer Farbstoffcharakter zu verleihen. Wie wir gefunden haben, besitzt der aus Benzophenon und Methylketol entstehende Körper,



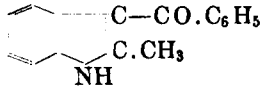
färberische Eigenschaften, während die damit vergleichbaren Salze des Dimethylamido-diphenylcarbinol,



nicht färben.

Wie das Benzophenon, so lassen sich auch andere aromatische Ketone mit Indolen leicht zu Farbstoffen condensiren. Die von E. Fischer aus Benzoylchlorid und Methylketol ausgeführte Synthese

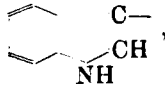
des Dimethylrosindols vollzieht sich jedenfalls auf dem Umweg über das Keton:



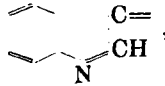
welches mit einem Mol. Methylketol den Farbstoff liefert.

Eine grosse Zahl analoger Synthesen aus verschiedenen aromatischen Ketonen und substituirten Indolen ist in einer Reihe von Patenten der Farbenfabriken vorm. Bayer & Co. in Elberfeld beschrieben worden¹⁾.

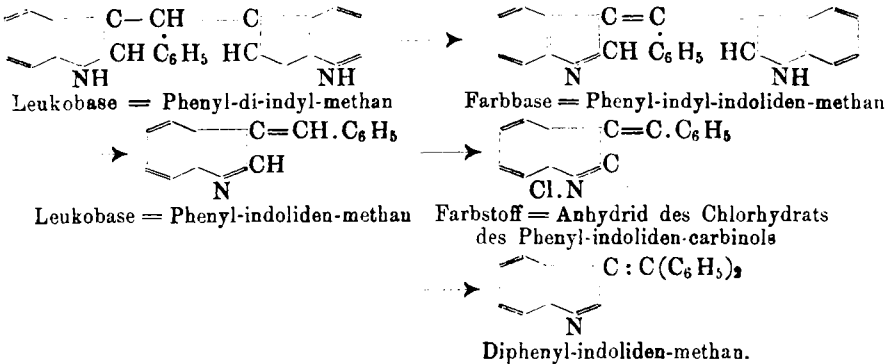
Es dürfte angezeigt sein, für die hierher gehörenden Verbindungen eine einheitliche Nomenclatur einzuführen und wir möchten vorschlagen, den einwerthigen Indolrest,



als »Indyl«, den vom Indolenin sich herleitenden zweiwerthigen Complex,



als »Indolenylden« oder abgekürzt »Indoliden« zu benennen. Es würden sich dann z. B. folgende Bezeichnungen ergeben:



p-Dimethylamido-di- α -methylindyl-methan,
 $(\text{CH}_3)_2\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}(\text{C}_9\text{H}_8\text{N})_2$.

1.5 g Dimethylamidobenzaldehyd und 2.6 g Methylketol werden in ca. 30 ccm einer Mischung von 2 Vol. Aceton und 1 Vol. Alkohol gelöst. Zur Condensation fügt man 4–5 Tropfen 20-procentiger Salz-

¹⁾ Vergl. Friedländer, Fortschritte der Theerfarbenindustrie 6, 235 ff.

säure hinzu und versetzt, nach kurzem Stehenlassen, mit etwas Alkali und Wasser, wobei gewöhnlich zunächst ein Oel ausfällt, das allmählich krystallinisch erhärtet. Wenn man aus Alkohol + Aceton umkrystallisirt, erhält man weisse Nadeln vom Schmp. 240—242°. Löslich in Benzol, Chloroform, schwer in Alkohol und Aether, leicht in Aceton und Eisessig, unlöslich in Ligroin und Wasser.

0.1415 g Sbst.: 0.4264 g CO₂, 0.0898 g H₂O. — 0.1972 g Sbst.: 18.7 ccm N (19.5°, 758 mm).

C₂₇H₂₇N₃. Ber. C 82.44, H 6.87, N 10.68.

Gef. » 82.18, » 7.05, » 10.84.

Zur Darstellung des Farbstoffes wurden 2 g dieser Substanz, gelöst in 25 ccm Aceton mit 1 g Chloranil, gelöst in 15 ccm Aceton und etwas alkoholischer Salzsäure einige Zeit gekocht und die tief dunkelrothe Lösung eingedampft. Der Rückstand, mehrfach mit Aether extrahirt, bildet ein braunviolettes Pulver, fast unlöslich in Wasser, löslich in Salzsäure mit rother Farbe, die auch durch Säureüberschuss nicht verändert wird. In Alkohol und Aceton ist der Farbstoff leicht löslich; durch Zusatz von Salzsäure und Zinkstaub tritt beim Erwärmen Entfärbung ein. Die mit Ammoniak oder Alkali aus dem Sauerstoff abgeschiedene Base löst sich in Alkohol mit brauner Farbe. Der Farbstoff zieht intensiv roth auf.

p-Dimethylamidophenyl- α -methylindoliden-methan,
(CH₃)₂N.C₆H₄.CH:C₉H₇N.

In die Lösung von 1.5 g Dimethylamidobenzaldehyd und 1.3 g Methylketol in ca. 12 ccm absolutem Alkohol wird ohne Kühlung Chlorwasserstoff bis zur Sättigung eingeleitet, dann verdunstet und der Rückstand mit Ammoniak verrieben, wobei das Condensationsproduct als bräunliches, krystallinisches Pulver erhalten wird. Zur Reinigung löst man in Aceton und fällt fractionirt mit Wasser, wobei die zuerst abgeschiedenen Antheile verworfen werden. Das Product, auf Thon getrocknet und dann mit Aether ausgekocht, bildet ein bräunlich-violettes Pulver, welches gegen 295° erweicht und bei 305° schmilzt. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Chloroform, Benzol und besonders in Aceton, unlöslich in Aether und Ligroin.

0.1121 g Sbst.: 0.3364 g CO₂, 0.0744 g H₂O.

C₁₈H₁₈N₂. Ber. C 82.44, H 6.87.

Gef. » 81.84, » 7.37.

Die Lösung des Körpers (2 Gewichtstheile) in Aceton färbt sich beim Erwärmen mit Chloranil (1 Gewichtstheil) und etwas alkoholischer Salzsäure intensiv dunkelblau. Der Farbstoff bildet ein dunkelbraunes Pulver mit metallischem Reflex, schwer löslich in heissem Wasser, leicht in Alkohol. Durch Zinkstaub und Eisessig

entfärbt sich die Lösung beim Erwärmen. Das Filtrat färbt sich durch Chloranil wieder blau. Die freie Base, durch Alkali aus dem Farbstoff abgeschieden, ist unlöslich in Wasser, löslich in Alkohol mit brauner Farbe. Der Farbstoff zieht violettstichig blau auf.

Jodmethylat des *p*-Dimethylamidophenyl-di-
 α -methylindyl-methan, $J(CH_3)_3 : N.C_6H_4.CH(C_9H_8N)_2$.

Molekulare Mengen der Componenten wurden in concentrirter, alkoholischer Lösung mit einigen Tropfen Salzsäure versetzt, und nach einigem Stehen das Condensationsproduct durch Wasser gefällt. Durch nochmaliges Aufnehmen in Alkohol und Wasserzusatz bis zur Trübung scheiden sich allmählich weisse Nadelchen, Schmp. 181—182°, ab, leicht löslich in Alkohol, Aceton, Aether, Chloroform und Eisessig, schwer in Benzol, unlöslich in Ligroin und Wasser.

0.2225 g Sbst.: 0.4943 g CO₂, 0.1198 g H₂O. — 0.4820 g Sbst.: 0.2095 g AgJ.

C₂₈H₃₀N₃J. Ber. C 60.93, H 5.6, J 23.74.
 Gef. » 60.58, » 5.98, » 23.48.

Der aus dem Jodmethylat erhaltliche Farbstoff zieht rosa-violett auf.

Chlor-*p*-dimethylamido-phenyl-di- α -methylindyl-methan,
 $(CH_3)_2N \begin{matrix} \text{Cl} \\ \diagup \\ \diagdown \end{matrix} C_6H_4.CH(C_9H_8N)_2$.

3.5 g *o*-Chlor-*p*-dimethylamido-benzaldehyd und 5 g Methylketol wurden in ca. 50 ccm Alkohol gelöst, 10 ccm Salzsäure (20 pCt.) zugefügt und nach kurzem Stehen aus der stark gefärbten Lösung durch Zusatz von Wasser und etwas Alkali das Condensationsproduct ausgefällt. Aus Acetonlösung durch Wasser ausgespritzt, werden weisse Nadeln, Schmp. 236°, erhalten. Leicht löslich in Aceton, etwas schwerer in Chloroform und Benzol und Eisessig, sehr wenig in Alkohol.

0.1300 g Sbst.: 0.3628 g CO₂, 0.0750 g H₂O. — 0.1319 g Sbst.: 0.3674 g CO₂, 0.0779 g H₂O.

C₂₇H₂₆N₃Cl. Ber. C 75.78, H 6.08.
 Gef. » 76.1, 75.95, » 6.4, 6.56.

Der bei der Oxydation entstehende Farbstoff zieht violettstichig roth auf.

o-Chlor-*p*-dimethylamido-phenyl- α -methylindoliden-
 methan, $(CH_3)_2N.C_6H_3Cl.CH.C_9H_7N$.

2.8 g *o*-Chlor-*p*-dimethylamidobenzaldehyd und 2 g Methylketol wurden in 16 ccm ganz absolutem Alkohol gelöst und Chlorwasserstoff bis zur

Sättigung eingeleitet. Die rothbraune Farbe der Lösung schlug beim Eindampfen in blauviolett um. Der Rückstand wurde mit Ammoniak zerlegt, die erhaltene Base in Aceton gelöst und mit Wasser zunächst eine unreine, dann eine reinere Fraction gefällt. Letztere, nochmals mit Aether ausgekocht, fing gegen 270° an zu sintern und war gegen 282° geschmolzen. Die Substanz ist schwach gelbbraun, leicht löslich in Aceton und Chloroform, schwer in Alkohol und sehr schwer in Aether.

0.1905 g Sbst.: 0.5045 g CO_2 , 0.095 g H_2O . — 0.1352 g Sbst.: 0.3584 g CO_2 , 0.068 g H_2O . — 0.2402 g Sbst.: 0.1144 g AgCl . — 0.1584 g Sbst.: 13.8 ccm N (22.5° , 755 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{Cl}$. Ber. C 72.85, H 5.73, N 9.44, Cl 11.97.
Gef. » 72.23, 72.29, • 5.5, 5.58, • 9.78, • 11.77.

Der mit Chloranil daraus gewonnene Farbstoff färbt die Faser blauviolett.

o-Chlor-*p*-dimethylamidophenyl-di-(*N*)-äthyl- α -methylindyl-methan, $(\text{CH}_3)_2\text{N}\cdot\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}\cdot\text{CH}(\text{C}_8\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{N}\cdot\text{C}_2\text{H}_5)_2$.

0.92 g Aldehyd und 1.59 g *n*-Aethyl- α -methylindol¹⁾ wurden in 6 ccm Alkohol gelöst, 6 Tropfen 20-procentiger Salzsäure hinzugefügt, wobei die Condensation eintrat. Auf Wasserzusatz scheidet sich das Product krystallinisch aus; durch Lösen in Aceton und Ausspritzen mit Wasser werden feine, weisse Nadeln vom Schmp. 219° erhalten. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, ziemlich leicht in Eisessig, schwerer in Aceton, sehr wenig in Alkohol und Aether, unlöslich in Ligroin und Wasser.

0.1164 g Sbst.: 0.3294 g CO_2 , 0.076 g H_2O .

$\text{C}_{31}\text{H}_{34}\text{N}_3\text{Cl}$. Ber. C 76.95, H 7.03.
Gef. » 77.18, » 7.25.

Beim Oxydiren bildet sich ein violettblau aufziehender Farbstoff.

Farbstoff aus Phenyl- α -methyl-indoliden-methan.

Das Diketol, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{C}_9\text{H}_8\text{N})_2$, sowie der daraus entstehende rothe Farbstoff ist bereits von E. Fischer beschrieben worden. Die Isolirung des Monoketols, $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$, in reinem Zustande ist uns trotz mehrfacher Versuche nicht geglückt. Wir haben daher den Farbstoff direct dargestellt.

4 g Benzaldehyd, gelöst in 15 ccm gesättigter, alkoholischer Salzsäure wurde vermischt mit 5.2 g Methylketol, gelöst in 15 ccm alkoholischer Salzsäure. Unter starker Erwärmung trat Braunfärbung ein und beim Erkalten schied sich eine halb feste Masse ab; durch Zusatz von 50 ccm Aceton wurde

¹⁾ Wir verdanken dies Präparat den Farbwerken vorm. Baeyer & Co., Elberfeld.

wieder Alles in Lösung gebracht, dann 5 g Chloranil zugegeben, einige Zeit im Sieden erhalten, wobei intensive Blaufärbung eintrat. Der beim Eindampfen verbleibende Rückstand wurde mehrmals mit Aether extrahirt und bestand dann aus einem schwarzblauen Pulver, unlöslich in Wasser und Salzsäure, löslich in Alkohol mit blauer Farbe. Die alkoholische, mit Wasser stark verdünnte und mit etwas Essig versetzte Lösung zog auf Seide grau-blau, auf dem Wasserbade.

o-Chlorphenyl-di- α -methylindyl-methan,
Cl. C₆H₄.CH[C₈H₅(CH₃)N]₂.

3 g *o*-Chlorbenzaldehyd und 5.5 g Methylketol wurden in der erforderlichen Menge Alkohol gelöst und 2–3 Tropfen Salzsäure zugefügt, wonach sich bald ein Krystallbrei ausscheidet. Das Product krystallisirt aus Alkohol in weissen Nadeln, welche bei 230° sintern und bei 240° geschmolzen sind. Löslich in Alkohol, Aceton, Chloroform, Eisessig, Aether, ziemlich schwer in Benzol, Ligroin, unlöslich in Wasser.

0.2994 g Sbst.: 0.1098 g AgCl. — 0.2386 g Sbst.: 16.8 ccm N (16°, 764 mm).

C₂₃H₂₁ClN₂. Ber. N 7.28, Cl 9.23.
Gef. » 7.61, » 9.07.

Der daraus erhaltene Farbstoff zieht himbeerroth auf.

o-Chlorphenyl- α -methylindoliden-methan,
Cl. C₆H₄.CH:C₈H₄(CH₃)N.

2.82 g *o*-Chlorbenzaldehyd werden in 10 ccm mit Chlorwasserstoff gesättigtem, absolutem Alkohol gelöst, und 2.62 g Methylketol unter Kühlung hineingerührt, wobei eine reichliche Ausscheidung von Krystallen eintritt, die man sofort auf Thon bringt. Sie bilden goldglänzende, schwach hellbräunlich gefärbte, feine Schuppen, welche gegen 185° sintern und bei 194–195° unter Zersetzung schmelzen und die Zusammensetzung eines Chlorhydrats zeigen. Löslich in Alkohol, Aceton, Aether, Chloroform, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser.

0.2352 g Sbst.: 0.5716 g CO₂, 0.098 g H₂O. — 0.2096 g Sbst.: 0.2050 g AgCl.

C₁₆H₁₃NCl₂. Ber. C 66.20, H 4.48, Cl 24.44.
Gef. » 66.28, » 4.63, » 24.19.

Der Farbstoff lässt sich ohne Isolirung dieses Condensationsproductes darstellen; er giebt eine intensiv blaue Lösung, die mit grau-blauer Farbe aufzieht.

o-Nitrophenyl-di- α -methylindyl-methan,
 $\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}[\text{C}_8\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{N}]_2$.

Molekulare Mengen von *o*-Nitrobenzaldehyd und α -Methylketol verflüssigen sich beim Verreiben und die Mischung erhärtet nach kurzem Erwärmen. Das mit warmem Alkohol verriebene und gewaschene Product wird in Aceton gelöst und mit Wasser ausgespritzt. Aus viel absolutem Alkohol lässt es sich umkrystallisiren; schwach hellgelbe Nadelchen, Schmp. 244° , schwer löslich in Alkohol, Aether, Chloroform, leicht in Aceton und Eisessig. Der Körper lässt sich auch aus dem Chlorhydrat des unten beschriebenen Monoketols erhalten, indem man es in Aceton-Alkohol löst, die berechnete Menge Methylketol und einige Tropfen wässrige Salzsäure zufügt. Nach einiger Zeit fällt man mit Wasser, unter Zusatz von etwas Ammoniumhydroxyd und krystallisirt den Niederschlag um.

0.2547 g Sbst.: 0.7116 g CO_2 , 0.1280 g H_2O .

$\text{C}_{25}\text{H}_{21}\text{N}_3\text{O}_2$. Ber. C 75.94, H 5.31.

Gef. » 76.20, » 5.58.

Der Eintritt der Nitrogruppe in *o*-Stellung verursacht eine etwas hellere Rothfärbung, mit einem Stich in's Violet.

o-Nitrophenyl- α -methylindoliden-methan,
 $(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}:\text{C}_8\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{N}$.

3 g *o*-Nitrobenzaldehyd und 2.6 g Methylketol wurden in je 20 ccm absolut-alkoholischer Salzsäure gelöst und zusammengewaschen. Es scheiden sich hellbräunliche, goldschimmernde Krystalle aus, welche durch Waschen mit alkoholischer Salzsäure leicht rein erhalten werden. Schmp. 150° , vorher schon sich dunkelfärbend.

0.1960 g Sbst.: 0.4588 g CO_2 , 0.0824 g H_2O . — 0.3509 g Sbst.: 0.1701 g AgCl. — 0.2090 g Sbst.: 18.3 ccm N (26° , 743 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2\text{HCl}$. Ber. C 63.89, H 4.32, N 9.3, Cl 11.81.

Gef. » 63.68, » 4.67, » 9.49, » 11.99.

Der Körper ist ein Chlorhydrat, welches in Wasser unlöslich ist und beim Erwärmen damit in die freie Base und Salzsäure zerfällt. Er löst sich leicht in Aceton, Chloroform und Alkohol. Die freie Base, durch Verreiben mit Ammoniumhydroxyd bereitet, ist hellgelbbraun gefärbt, schmilzt gegen 210° , vorher sinternd, und löst sich in heissem Aether und Ligroin, im Gegensatz zum Chlorhydrat.

0.2036 g Sbst.: 19.1 ccm N (24° , 766 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. N 10.6. Gef. N 10.61.

Der Farbstoff zeigt einen bräunlichen Thon.

o-Nitrophenyl-di-*N*-äthyl- α -methylindyl-methan,
 $(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}[\text{C}_8\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)]_2$.

Bringt man 1 Mol. des Aldehyds und 1 Mol. *N*-äthyl-methylketol, beide in alkoholischer Salzsäure gelöst, zusammen, so tritt nur die Hälfte des angewandten Aldehyds in Reaction und es scheidet sich das Diketol krystallinisch aus, welches aus Aceton durch Ausspritzen mit Wasser in hellgelben Nadelchen, Schmp. 222–221° erhalten wird. Schwer löslich in Aceton, Alkohol und Aether, leicht in Chloroform, mässig in Benzol und Eisessig.

0.1245 g Sbst.: 0.3518 g CO₂, 0.0739 g H₂O.

C₂₉H₂₉N₃O₂. Ber. C 77.16, H 6.43.

Gef. » 77.06, » 6.59.

Der Farbstoff färbt lebhaft röthlich-violett.

p-Nitrophenyl-di- α -methylindyl-methan,
 $(\text{NO}_2)\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}[\text{C}_8\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{N}]_2$.

1 Mol. *p*-Nitrobenzaldehyd und 2 Mol. Methylketol condensiren sich in alkoholischer Lösung, bei Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure, momentan unter Abscheidung von gelben Krystallen, welche bei 238° schmelzen. Leicht löslich in Aceton, schwer in Alkohol.

0.2150 g Sbst.: 0.5980 g CO₂, 0.1009 g H₂O. — 0.2370 g Sbst.: 22 ccm N. (21°, 754 mm).

C₂₅H₂₁N₃O₂. Ber. C 75.94, N 10.63.

Gef. » 75.85, » 10.48.

Der Farbstoff färbt rothviolett.

m-Oxyphenyl-di- α -methylindyl-methan,
 $(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}[\text{C}_8\text{H}_5(\text{CH}_3)\text{N}]_2$.

Molekulare Mengen der Componenten in 50-procentigem Alkohol gelöst, condensiren sich auf Zusatz von wenig Salzsäure. Das mit Wasser ausgefällte zersetzliche Product wurde mit Wasser und wenig Schwefelammon erwärmt, wobei es zunächst zusammenschmilzt, dann aber krystallinisch wird und bei 222° schmilzt. Leicht löslich in Alkohol, Aether, Aceton, weniger in Chloroform und Benzol. Unlöslich in Wasser, löslich in verdünntem Alkali.

0.2096 g Sbst.: 0.633 g CO₂, 0.124 g H₂O. — 0.27 g Sbst.: 17.3 ccm N. (17°. 753 mm).

C₂₅H₂₂N₂O. Ber. C 81.96, H 6.00, N 7.65.

Gef. » 82.36, » 6.57, » 7.36.

m-Oxyphenyl- α -methylindolyden-methan,
 $(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}(\text{C}_8\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{N})$.

Zur Lösung von 4.88 g *m*-Oxybenzaldehyd in 25 ccm absoluter alkoholischer Salzsäure wurden 5.2 g Methylketol zugegeben, wobei

unter Braunfärbung und Erwärmung sich das Chlorhydrat in gelbbraunen, goldschimmernden Schuppen ausschied, welche mit Ligroin gewaschen wurden. Es schwärzt sich von 160° ab und zersetzt sich bei 210—220°. Leicht löslich in Alkohol, schwerer in Aceton, Aether Chloroform, Benzol, unlöslich in Wasser.

0.1570 g Sbst.: 0.406 g CO₂, 0.0771 g H₂O.

C₁₆H₁₄ONCl. Ber. C 70.71, H 5.15.

Gef. » 70.52, » 5.45.

Der Farbstoff färbt braunviolett.

o-Oxyphenyl-di- α -methylindyl-methan,



Aus einer Lösung von 12 g Salicylaldehyd und 26.2 g Methylketol, in 100 ccm Alkohol scheidet sich nach Zusatz von 2 Tropfen Salzsäure eine reichliche Menge von Nadeln aus, Schmp. 226°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, ziemlich schwer in Alkohol.

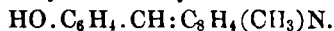
0.1551 g Sbt.: 0.4662 g CO₂, 0.084 g H₂O.

C₂₅H₂₂N₂O. Ber. C 81.96, H 6.01.

Gef. » 81.97, » 6.01.

Der Farbstoff zieht gelblich-roth auf.

o-Oxyphenyl- α -methylindoliden-methan,



1.3 g Methylketol wurden gelöst in 12 ccm absoluter alkoholischer Salzsäure und 1.2 g Salicylaldehyd zugefügt, wobei unter Dunkel-färbung und freiwilliger Erwärmung sich sehr bald ein Brei rothbrauner Krystalle abschied. Durch Lösen in Alkohol und Zusatz von alkoholischer Salzsäure erhält man die Substanz in röthlichen, goldschimmernden Blättchen, die bei 190° sich bräunen und bei 202° schmelzen. Der Körper ist unlöslich in Wasser.

0.1656 g Sbst.: 0.4259 g CO₂, 0.081 g H₂O.

C₁₆H₁₃ON.HCl. Ber. C 70.71, H 5.15.

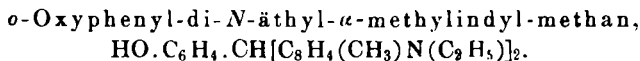
Gef. » 70.14, » 5.42.

Dieses Chlorhydrat wird auch erhalten, wenn man das vorangehend beschriebene Diketol in alkoholischer Salzsäure anflöst. Es krystallisirt dann bald das Chlorhydrat aus, während das abgespaltene Methylketol in Lösung bleibt. — Das Chlorhydrat liefert beim Verreiben mit Ammoniumhydroxyd die zugehörige Base als gelbliches Pulver vom Schmp. 185°, leicht löslich in Alkohol, mässig in Chloroform, schwer in Aether.

0.3016 g Sbst.: 17 ccm N (22°, 757 mm).

C₁₆H₁₃ON. Ber. N 5.95. Gef. N 6.36.

Wird diese Base in wenig Alkohol gelöst, mit der berechneten Menge Methylketol und einem Tropfen Salzsäure versetzt, so entsteht der Diketol. Der Farbstoff aus dem *o*-Oxy-monoketol färbt violettstichig roth.



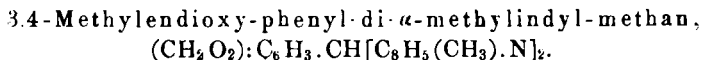
Salicylaldehyd (1 Mol.) und *N*-Aethyl-methylketol (2 Mol.) condensiren sich in alkoholischer Lösung mittels Salzsäure zu einem Product, das bei Wasserzusatz sich erst ölig ausscheidet, bald aber krystallinisch erhärtet, und aus aceton-alkoholischer Lösung mit Wasser ausgespritzt, in Nadeln vom Schmp. 229^o sich abscheidet.

0.1100 g Sbst.: 0.333 g CO₂, 0.0742 g H₂O.

C₂₇H₃₀N₂O. Ber. C 82.46, H 7.1.

Gef. » 82.56, » 7.45.

Der Farbstoff färbt roth mit schwachem Violettsschimmer.



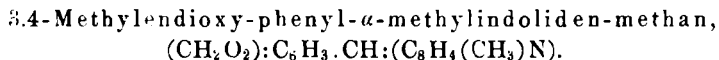
Piperonal (1 Mol.) und Methylketol (2 Mol.) vereinigen sich, wenn man der alkoholischen Lösung einige Tropfen Salzsäure zusetzt und es scheiden sich Nadeln aus, die aus Alkohol-Aceton umkrystallisirt, zwischen 206 – 212^o unter Zersetzung schmelzen. Leicht löslich in Aceton, Benzol, Eisessig, schwer in Alkohol.

0.121 g Sbst.: 0.352 g CO₂, 0.0639 g H₂O.

C₂₈H₂₂N₂O₂. Ber. C 79.18, H 5.38.

Gef. » 79.33, » 5.86.

Beim Verreiben mit alkoholischer Salzsäure geht der Körper unter Abspaltung von Methylketol in die nachfolgend beschriebene Substanz über. — Der Farbstoff färbt roth mit einem Stich in's Bräunliche.



Giesst man molekulare Mengen der Componenten, in wenig alkoholischer Salzsäure gelöst, zusammen, so erstarrt die Flüssigkeit zu einem Brei brauner Schuppen, die sich von 150^o ab dunkel färben und bei 194^o sich zersetzen und das Chlorhydrat des Condensationsproductes sind. Leicht löslich in Alkohol und Aceton.

0.150 g Sbst.: 0.3726 g CO₂, 0.061 g H₂O.

C₁₇H₁₃NO₂ · HCl. Ber. C 68.11, H 4.67.

Gef. » 67.74, » 4.51.

Der Farbstoff zieht braun mit einem Stich in's Violette auf.

3. 4-Methylendioxyphenyl-di-N-äthyl- α -methylindylmethan, $(\text{CH}_2\text{O}_2):C_6\text{H}_3\cdot\text{CH}[C_8\text{H}_4(\text{CH}_3)\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)]_2$.

Die Componenten, im molekularen Verhältnis 1 : 2, condensiren sich in alkoholischer Lösung durch wenig Salzsäure. Der beim Ausspritzen mit Wasser erhaltene Körper lässt sich aus wässrigem Aceton in Nadeln, Schmp. 175°, erhalten. Schwer löslich in Alkohol, leicht in Aceton, Chloroform, Benzol.

0.1172 g Sbst.: 0.3456 g CO_2 , 0.0699 g H_2O .

$\text{C}_{20}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2$. Ber. C 80.00, H 6.66.

Gef. » 80.03, » 6.62.

Der Farbstoff färbt lebhaft braunroth.

Chlorhydrat des Diphenyl- α -methyl-indoliden-methan,
 $(C_6H_5)_2C:C_8H_4(CH_3)N.HCl$.

1.82 g Benzophenon und 1.3 g Methylketol wurden zusammen in ca. 5 ccm Alkohol gelöst, dann 5 ccm alkoholische Salzsäure zugegeben und bis fast zur Trockne eingekocht. Der dickflüssige Rückstand erstarrt auf Zusatz von Aether zu einer gelben, krystallinischen Masse, welche aus concentrirter alkoholischer Lösung braune Nadeln, Schmp. 205—206°, absondert.

0.1859 g Sbst.: 0.5446 g CO_2 , 0.0921 g H_2O .

$\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{NCl}$. Ber. C 79.64, H 5.43.

Gef. » 79.94, » 5.50.

Dieses Chlorhydrat färbt Seide intensiv braun; durch Alkali wird daraus die Base in öligem Zustande erhalten.

460. Martin Freund und Fritz Mayer: Ueber α -Methyl-tetrahydroberberin.

[Mittheilung aus d. chem. Laboratorium des physik. Vereins zu Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 13. Juli 1905.)

Durch ein Referat im Chem. Centralblatt sind wir jetzt erst auf eine im April erschienene Abhandlung von Gadamer ¹⁾ aufmerksam geworden, in welcher Versuche über das von M. Freund und H. Beck ²⁾ dargestellte α -Methyldihydroberberin in Aussicht gestellt werden. Hierauf bezugnehmend, möchten wir bemerken, dass un-

¹⁾ Arch. d. Pharm. 1905, 154.

²⁾ Diese Berichte 37, 4673 [1904].