

Farbe, in Alkohol mit rotvioletter Farbe, in Aceton und in Alkalien mit burgunderroter Farbe löslich. Verdünnte Salzsäure löst bei gewöhnlicher Temperatur mit blauer Farbe. Fließpapier mit verdünnten Lösungen von Alloxan und *p*-Phenylendiamin getränkt, färbt sich nach einigen Stunden dunkelviolett. Diese unter Mitwirkung von Luftsauerstoff vor sich gehende Färbung zeigt deutlich, daß diese Verbindung zur Klasse der Ursolfarbstoffe zu zählen ist.

Alloxan-diammonium (V).

2.14 g Alloxan ($C_4H_2O_4N_2 + 4H_2O$) werden in 50 ccm absolutem Methylalkohol bei mäßiger Wärme gelöst und mit einer Lösung von 0.5 g Hydrazinhydrat in 10 ccm Methylalkohol versetzt. Es fällt ein weißer, amorpher Niederschlag aus, welcher schnell filtriert und mit Methylalkohol gewaschen, als eine Molekularverbindung von Alloxan + Hydrazin zu betrachten ist.



$C_4H_6O_4N_4$. Ber. C 27.6, H 3.4, N 32.2.

Gef. » 28.0, » 3.6, » 31.8.

Das Alloxan-diammonium scheidet sich, in größeren Mengen Methylalkohol gelöst, wieder amorph aus und zersetzt sich bei höherer Temperatur, ohne zu schmelzen. Bei Gegenwart größerer Mengen Feuchtigkeit erleidet die Verbindung, in Methylalkohol suspendiert, eine Umlagerung in dialursaures Diimin (VI), welches Salz bald in dialursaures Ammonium und freien Stickstoff zerfällt.

Karlsruhe i. B., Privatlaboratorium, Juli 1911.

283. J. v. Braun und W. Sobecki: Darstellung und Aufspaltung des Dihydro-indols.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 10. Juli 1911.)

Vor mehreren Jahren konnte der eine von uns im Anschluß an eine Untersuchung des Tetrahydrochinolins zeigen, daß auch das

isomere 2-Methyl-dihydroindol, $C_6H_7 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_3$, in Form seiner

Benzoylverbindung durch Chlorphosphor aufgespalten und in *o*- β -Chlorpropyl-benzanilid, $C_6H_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot C_6H_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHCl} \cdot \text{CH}_3$, übergeführt wird¹⁾. Von einer Übertragung der Reaktion auf das Dihydroindol selbst mußte, so verlockend diese Übertragung auch erschien, Abstand genommen werden, weil das Indol ein viel zu schwer zugänglicher Körper war, als daß damit Reduktions- und Aufspaltungsversuche hätten ausgeführt werden können.

¹⁾ B. 37, 4581 [1904].

Im Jahre 1908 zeigte nun Carrasco¹⁾, daß elektrolytischer Wasserstoff aus dem Indol das für die Aufspaltung erforderliche Di-

hydroindol, $C_8H_4 \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{NH} \end{array} \text{CH}_2$, (wenn auch in nicht guter Ausbeute) erzeugt,

und vor mehreren Monaten machte Weißgerber²⁾ die sehr interessante Beobachtung, daß sich das Indol aus dem Steinkohlenteer isolieren läßt und so wesentlich leichter, als zuvor, gewonnen werden kann. Wir benutzten die willkommene Gelegenheit, um die Halogenphosphor-Aufspaltungsmethode auf das einfachste Glied der Indolreihe zu übertragen und kamen, wie vorauszusehen war, mit gutem Erfolg zum Ziel.

Was zunächst die Reduktion des Indols betrifft, so zeigten uns unsere Versuche, daß die üblichen Reduktionsmittel (Natrium und Alkohol, Metalle und Säuren, Zinnchlorür usw.) nicht in nennenswertem Umfang eine Hydrierung des stickstoffhaltigen Kerns bewirken: z. T. bleibt das Indol unverändert, z. T. geht es in amorphe, höhermolekulare Produkte über. Elektrolytisch läßt sich dagegen in der Tat die erwünschte Aufnahme von Wasserstoff herbeiführen, und zwar, wie wir in einer Reihe von Versuchen fanden, in nicht unwesentlich besserer Ausbeute, als sie Carrasco angibt, wenn man in folgender Weise arbeitet:

Eine in einem Glastrog stehende, mit einem Rückflußkühler versehene Tonzelle wird mit einer Lösung von 15 g Indol in 200 ccm Alkohol, 70 ccm Wasser und 25 ccm konzentrierter Schwefelsäure gefüllt, während die im Glastrog befindliche Anodenflüssigkeit aus 20-prozentiger Schwefelsäure besteht. Man elektrolysiert nun 5 Stunden lang mit Bleielektroden, wobei die Größe der Kathode derart gewählt wird, daß die Stromdichte hier ca. 35 Amp. beträgt (Spannung 36 Volt) und kühlt die allmählich ins Sieden kommende Kathodenflüssigkeit nicht. Wird dann der gelb gefärbte Inhalt der Tonzelle mit Wasserdampf behandelt, so verflüchtigt sich neben dem Alkohol das unveränderte Indol (ca. 2 g), welches so leicht zurückgewonnen werden kann. Der Rückstand von der Wasserdampfdestillation scheidet auf Zusatz von Alkali ein Öl ab, das teils aus Dihydroindol, teils aus Polymerisationsprodukten besteht, die ihre Entstehung wahrscheinlich dem Zusammentritt mehrerer Indol- resp. Dihydroindolmoleküle verdanken und deren Bildung auch Carrasco beobachtet hat. Die Isolierung des Dihydroindols aus diesem Gemenge ist sehr einfach, denn es verflüchtigt sich leicht und vollständig mit Wasserdampf, während die Begleiter zurückbleiben. Die Ausbeute an dem Dihydroprodukt beträgt 5.5–6 g, also das anderthalbfache von dem, welches Carrasco bei der von ihm benutzten kathodischen Stromdichte von 7 Amp. beobachtet hat. Geht man mit der Stromdichte noch höher herauf, so sinkt die Ausbeute etwas, sie wird auch geringer, wenn man die Kathodenflüssigkeit durch Hindurchleiten von kaltem Wasser während der Elektrolyse kühlt.

¹⁾ G. 38, II, 301 [1908].

²⁾ B. 43, 3520 [1910].

Zieht man die zurückgewonnene Menge Indol in Betracht, so kann man sagen, daß unter den von uns gewählten Bedingungen rund 50 % an Dihydroprodukt gewonnen werden können, ein fürs erste ganz befriedigendes Resultat, wenn man bedenkt, wie mühelos sich die einzelnen Operationen durchführen lassen. Vielleicht wird es uns mit der Zeit gelingen, durch Konzentrationsänderungen oder Zusätze die Bildung der Polymerisationsprodukte etwas einzuschränken.

Das Dihydroindol stellt eine farblose Flüssigkeit dar, die dem Tetrahydrochinolin täuschend ähnlich riecht, bei 229—230° (korr.) völlig konstant siedet und in Wasser wenig löslich ist; für das schön krystallisierende Pikrat fanden wir den von Carrasco angegebenen Schmp. 174°.

Sehr charakteristisch und für die Identifizierung geringer Mengen des Dihydroindols geeignet ist die Benzolsulfoverbindung, die sich in bekannter Weise aus Benzolsulfochlorid bei Gegenwart wäßriger Natronlauge bildet, in kaltem Alkohol schwer löslich ist, in schönen Nadeln krystallisiert und bei 133° schmilzt.

0.2121 g Subst.: 10.2 ccm N (18°, 754 mm).

$C_8H_9N \cdot SO_2 \cdot C_6H_5$. Ber. N 5.41. Gef. N 5.49.

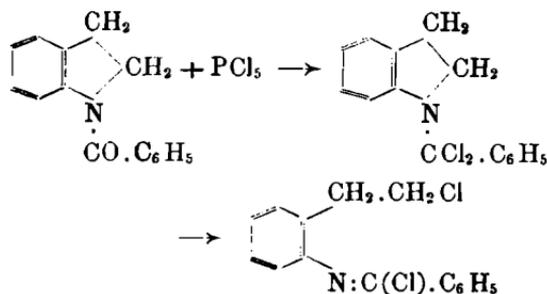
Das Benzoylderivat hingegen ist wenig krystallisationsfreudig und löst sich in Alkohol leicht; beim Verdunsten oder auf Zusatz von Wasser scheidet es sich in undeutlich krystallinischen Gebilden ab und schmilzt bei 118°.

0.2068 g Subst.: 11.4 ccm N (13°, 750 mm).

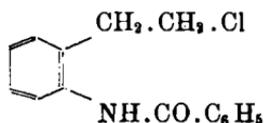
$C_8H_9N \cdot CO \cdot C_6H_5$. Ber. N 6.28. Gef. N 6.40.

Das Benzoyldihydroindol bildet sich auch, wenn man Benzoylindol, das nach Weißgerber (l. c.) aus Indolnatrium erhalten werden kann, direkt reduziert, aber die Isolierung ist wegen der Leichtlöslichkeit ungemein mühsam; wir haben uns einige Zeit bemüht, dieses für die Aufspaltung notwendige Derivat des Hydroindols auf diesem Wege zu gewinnen, haben die Methode aber schließlich verlassen, da sie viel weniger vorteilhaft ist, als die Reduktion des Indols und nachträgliche Benzoylierung.

Wird gut getrocknetes Benzoyldihydroindol mit 1 Mol. Phosphor-pentachlorid vermischt, die Masse bei 120° zusammengeschmolzen und dann 1 Stunde auf 135—140° erhitzt, so findet nach der Gleichung



Ringöffnung statt. Man setzt Eiswasser zu, erwärmt auf dem Wasserbade, bis das Phosphoroxchlorid zerstört ist und läßt erhalten. Dabei scheidet sich eine dunkle, zähe Masse ab, von der die wäßrige Flüssigkeit direkt abgossen werden kann. Löst man in heißem Alkohol und läßt langsam erkalten, so setzt sich aus der Lösung das *o*- β -Chloräthyl-benzanilid,



in derben Krystallen ab, die noch braun gefärbt sind, aber nur wenig Verunreinigungen enthalten. Durch Umlösen aus Alkohol, worin sie sich viel weniger leicht als die Ausgangs-Benzoylverbindung lösen, können sie fast farblos erhalten werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 120°.

0.1937 g Sbst.: 9.8 ccm N (20°, 754 mm). — 0.2230 g Sbst.: 0.1245 g AgCl.

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{ONCl}$. Ber. N 5.40, Cl 13.68.
Gef. » 5.71, » 13.80.

Die Ausbeute an dem neuen Derivat des Phenyläthylchlorids ist geringer als bei der Aufspaltung des Tetrahydrochinolins, denn sie übersteigt nicht 30%. Immerhin ist, selbst wenn sich die Ausbeute bei einiger Variation der Versuchsbedingungen nicht steigern lassen sollte, die Möglichkeit gegeben, mit relativ nicht allzuviel Mühe ein Material zu gewinnen, das für synthetische Zwecke ebenso wertvoll wie das γ -Chlorpropyl-benzanilid, vielleicht sogar noch wertvoller erscheint.

Hrn. Dr. R. Weißgerber, dank dessen freundlicher Vermittlung uns von der Gesellschaft für Teerverwertung in Duisburg-Meiderich ein größerer Posten Indol für unsere Versuche überlassen wurde, möchten wir auch an dieser Stelle unseren besten Dank sagen.