

in nicht zu viel heißem Alkohol und läßt erkalten, so krystallisiert in geringer Menge das bei 196° schmelzende, in Alkohol schwer lösliche, aus noch vorhandenem Jodacetonitril gebildete Trimethylcyanomethyl-ammoniumjodid,  $(\text{CH}_3)_3\text{N}(\text{CH}_2.\text{CN}).\text{J}$ , aus.

0.1285 g Sbst.: 14.2 ccm N (22°, 755 mm).

$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}_2\text{J}$ . Ber. N 12.4. Gef. N 12.38.

Aus dem Filtrat wird durch Äther das Hauptprodukt als ein in Alkohol sehr leicht lösliches Jodid gefällt, das bei 120° schmilzt und, wie eine Mischprobe ergab, identisch ist mit dem kürzlich<sup>1)</sup> beschriebenen Trimethyl-6.7-heptenyl-ammoniumjodid,  $\text{CH}_2:\text{CH}(\text{CH}_2)_5.\text{N}(\text{CH}_3)_3.\text{J}$ .

0.1648 g Sbst.: 0.1371 g AgJ.

$\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{J}$ . Ber. J 44.88. Gef. J 44.95.

Da das letztere aus Heptenyl-dimethylamin,  $\text{C}_7\text{H}_{13}.\text{N}(\text{CH}_3)_2$ , gewonnen wurde, das seinerseits aus Bistrimethylheptamethylen-diammoniumhydroxyd,  $\text{OH}(\text{CH}_2)_3\text{N}(\text{CH}_2)_7.\text{N}(\text{CH}_3)_3.\text{OH}$ , durch Destillation erhalten worden war, und aliphatische, beim Ammoniumhydroxyd-Zerfall entstehende Olefinbindungen keine Verschiebungen zu erleiden pflegen, so wird dadurch in hohem Grade wahrscheinlich gemacht, daß das Einwirkungsprodukt von Magnesium auf Tribromheptan,  $\text{BrMg}(\text{CH}_2)_5.\text{CH}:\text{CH}_2$  ist, das Tribromheptan die Bromatome in 1.6.7-Stellung enthält und der aus Phenoxybutyljodid, Magnesium und Allylbromid entstehende Äther die Doppelbindung am Ende der Kohlenstoffkette trägt.

Die ungesättigten Jodide, die nach den in dieser Mitteilung beschriebenen Methoden sich werden gewinnen lassen, dürften ein für vielseitige Untersuchungen geeignetes Material darstellen.

### 159. J. v. Braun und G. Kirschbaum: Die Chlorphosphor-Aufspaltung des Skatol-Ringes.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

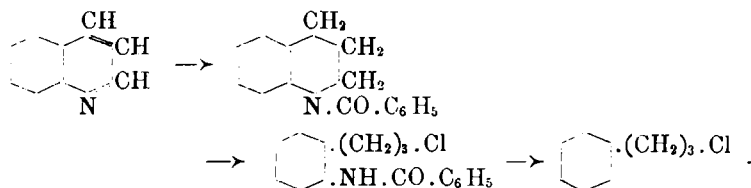
(Eingegangen am 3. April 1912.)

In der dritten Mitteilung über Synthesen in der fettaromatischen Reihe<sup>2)</sup> wies der eine von uns darauf hin, daß es zur Ergänzung der Beobachtungen über die Geruchseigenschaften der unverzweigten Alkohole und Aldehyde von der Formel  $\text{C}_6\text{H}_5.(\text{CH}_2)_x.\text{OH}$  resp.  $\text{C}_6\text{H}_5.(\text{CH}_2)_x.\text{CHO}$  u. a. erwünscht sei, auch eine Reihe von Gliedern mit

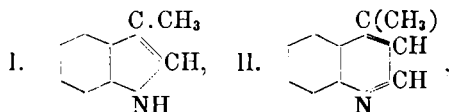
<sup>1)</sup> A. 386, 273 [1912].

<sup>2)</sup> B. 45, 384 [1912].

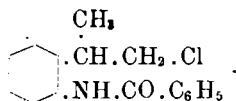
verzweigter Polymethylen-Kette kennen zu lernen. Während man nun, wie dies in der vorhergehenden Abhandlung gezeigt worden ist, vom Phenyl-äthyl- und Phenyl-propyl-bromid aus unschwer zum Phenyl-amylen,  $C_6H_5 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH:CH_2$ , und Phenyl-hexylen,  $C_6H_5 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH:CH_2$ , gelangen kann, daraus das 1-Methyl-4-phenyl-butylbromid,  $C_6H_5 \cdot (CH_2)_3 \cdot CH(CH_3) \cdot Br$ , und das 1-Methyl-5-phenyl-amylbromid,  $C_6H_5 \cdot (CH_2)_4 \cdot CH(CH_3) \cdot Br$ , aufzubauen vermag und mit deren Hilfe endlich die in Stellung 4 und 5 zum Benzol-Kern methylierten fett-aromatischen Verbindungen zu fassen imstande ist, ist die Synthese der Verbindungen mit einem näher zum Benzolring stehenden Methyl auf diese Weise nicht ausführbar. Es war uns nun von vornherein klar, daß man ein für die Synthese solcher Verbindungen recht geeignetes Material in die Hand bekommen würde, wenn es gelingen sollte, auf ein leicht zugängliches Methylderivat des Indols oder Chinolins die Reihe von Reaktionen anzuwenden, die vom Chinolin zum  $\gamma$ -Phenyl-propylchlorid führen<sup>1)</sup>:



Für die uns zunächst interessierende Synthese von  $\alpha$ -Methyl-Verbindungen kamen demnach Skatol (I) oder Lepidin (II),



in Betracht, von denen das erstere seiner größeren Billigkeit und leichteren Zugänglichkeit wegen bei weitem den Vorzug verdient. Wir konnten nun in der Tat feststellen, daß sein leicht darstellbares Dihydroderivat ungemein glatt — glatter als das Dihydroindol<sup>2)</sup> und das Dihydromethylketol<sup>3)</sup> — von Chlorphosphor aufgespalten wird, und da die Verseifung und Entamidierung des Aufspaltungsproduktes,



<sup>1)</sup> J. v. Braun, B. 43, 2837 [1910].

<sup>2)</sup> J. v. Braun und W. Sobecki, B. 44, 2158 [1911].

<sup>3)</sup> J. v. Braun und A. Steindorff, B. 37, 4581 [1904].

zweifellos in der gewohnten glatten Weise verlaufen werden, so dürfte im Skatol das geeignete Ausgangsmaterial für die Synthese der  $\alpha$ -methylierten, zum Teil voraussichtlich angenehm duftenden Verbindungen der fettaromatischen Reihe vorliegen.

### Benzoyl-dihydro-skatol.

Dihydro-skatol läßt sich, wie vor Jahren Wenzing<sup>1)</sup> in E. Fischers Laboratorium gezeigt hat, aus Skatol mit Zinkstaub und konzentrierter Salzsäure bei Gegenwart von Alkohol darstellen. Wir fanden, daß die Ausbeute, über die Wenzing nichts angibt, eine ausgezeichnete ist und fast regelmäßig der theoretischen nahekommt. Unter 14 mm Druck destilliert die hydrierte Base, völlig konstant und farblos bei 112° über.

Die nach Schotten-Baumann leicht zu erhaltende Benzoylverbindung unterscheidet sich vom Benzoyl-dihydroindol und Benzoyl-dihydromethylketol in sehr vorteilhafter Weise durch ihre Schwerlöslichkeit in kaltem Alkohol und große Krystallisationstendenz. Löst man das Rohprodukt der Benzoylierung in heißem, absolutem Alkohol und läßt erkalten, so scheidet sich fast alles in glänzenden, derben Kryställchen ab, während nur ganz geringe Mengen im Alkohol gelöst bleiben. Der Schmelzpunkt liegt bei 102°.

0.1636 g Sbst.: 9 ccm N (24°, 750 mm).

$C_{16}H_{15}NO$ . Ber. N 5.90. Gef. N 6.05.

*o*- $\beta$ -Chlorisopropyl-benzanilid,  
 $C_6H_5.CO.NH.C_6H_4.CH(CH_2).CH_2.Cl$ .

Die ersten Aufspaltungsversuche des Benzoyl-dihydro-skatols mit Phosphorpentachlorid führten wir in Anlehnung an die beim Tetrahydrochinolin<sup>2)</sup>, Dihydroindol<sup>3)</sup> und Dihydromethylketol<sup>3)</sup> gemachten Erfahrungen bei Temperaturen aus, die zwischen 140° und 155° lagen. Bei der Verarbeitung der Reaktionsmasse fanden wir aber, daß selbst bei kurzer Reaktionsdauer eine umfangreiche Verharzung eintritt und nur geringe Mengen des reinen Aufspaltungsproduktes sich isolieren lassen. Glücklicherweise zeigte sich aber, daß niedrigere Temperaturen, die bei den vorerwähnten Basen zu einer ergiebigen Ringöffnung nicht ausreichen, vollkommen genügen, um eine Sprengung des Dihydro-skatol-Komplexes herbeizuführen, und daß man mit der Wirkung des Chlorphosphors nicht höher als auf 115–120° zu gehen braucht. — Hat man das molekulare Gemenge von Benzoyl-dihydro-skatol und  $PCl_5$  eine halbe Stunde auf diese Temperatur erhitzt und

<sup>1)</sup> A. 239, 242 [1887].

<sup>2)</sup> B. 37, 2915 [1904].

<sup>3)</sup> l. c.

das gebildete Phosphoroxychlorid mit Eiswasser zersetzt, so erhält man das Reaktionsprodukt als zähe, am Boden des Gefäßes liegende Masse, die sich recht leicht in Alkohol löst, so daß die beim Tetrahydrochinolin und Dihydroindol angewandte Reinigungsmethode hier nur mit großen Verlusten zum Ziel führt. Nach mehreren Vorversuchen fanden wir aber, daß eine Kombination von Aceton und Ligroin, von denen das erste das Umsetzungsprodukt spielend leicht, das letztere fast gar nicht löst, eine sehr vollständige und schnelle Herausarbeitung des gechlorten Anilids zuläßt, wenn man in folgender Weise verfährt.

Man löst, nachdem das Wasser vom zähen Bodensatz möglichst vollständig abgesehen worden ist, in nicht allzu viel Aceton und setzt etwa das 20-fache Volumen Ligroin zu. Hierbei findet eine Trübung statt, die sich schon bei kurzem Durchschütteln in eine harzige, an den Wandungen festklebende Masse verwandelt. Man gießt die hellgelb gefärbte, klare Aceton-Ligroin-Lösung sofort ab, da sie alsbald das Aufspaltungsprodukt abzuschneiden beginnt, wiederholt dieselbe Operation noch zweimal mit dem harzigen Rückstand und vereinigt die drei Auszüge. Nach kurzem Stehen in Eis scheidet sich daraus die Hauptmenge des Aufspaltungsproduktes in fast farbloser Form ab, den Rest gewinnt man durch Eindunsten der Lauge und Aufstreichen des gelben, von wenig Öl durchtränkten Rückstandes auf Ton, wobei er schneeweiß wird.

Zur Analyse wurde die Verbindung noch einmal aus Aceton-Ligroin umkrystallisiert: sie schießt, wenn die Abscheidung nicht allzu schnell vor sich geht, in charakteristischen langen, zu Rosetten vereinigten Nadeln an und schmilzt bei 133°. Wie von Alkohol, so wird sie auch von Äther ziemlich leicht aufgenommen.

0.0998 g Sbst.: 4.5 ccm N (19°, 757 mm). — 0.1017 g Sbst.: 0.0544 g AgCl.

$C_{16}H_{16}NOCl$ . Ber. N 5.12, Cl 12.96.

Gef. » 5.16, » 13.23.

Die Ausbeute erreicht bei richtigem Arbeiten 50%, und da das Skatol selbst aus Phenylhydrazin und Propionaldehyd leicht in größerer Menge hergestellt werden kann, hoffen wir in nicht allzu ferner Zeit über genügende Mengen  $\beta$ -Chlorisopropylbenzol,  $C_6H_5 \cdot CH(CH_3) \cdot CH_2 \cdot Cl$ , zu verfügen.