

wir, daß ein Mononitroderivat recht glatt gebildet wird, wenn man die Verbindung unter Eis-Kochsalzkühlung in die vierfache Menge Salpetersäure vom spez. Gew. 1.47 eintropfen läßt. Durch Wasser wird ein angenehm riechendes, gelbes Öl gefällt, das nach dem Trocknen, etwas Harz hinterlassend, bei 162—169° (13 mm) destilliert und auch bei mehrwöchentlichem Stehen nicht fest wird.

0.1210 g Sbst.:

$\text{NO}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{C}_3\text{H}_5$. Ber. N 7.33. Gef. N 7.01.

Die Verbindung dürfte im wesentlichen das *p*-Nitroderivat darstellen, dem vielleicht noch ganz geringe Mengen der *ortho*-Verbindung anhaften. Sie wird ein geeignetes Ausgangsmaterial für weitere aromatische Derivate des Phenyl-cyclopentans bilden.

161. J. v. Braun: Zur Kenntnis der cyclischen Imine. V. Über das Dihydro-*p*-indol und das *p*-Indol.

(Mitarbeitet von W. Gawrilow.)

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 6. April 1912.)

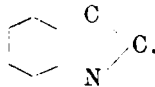
Die Frage, ob es möglich ist, zwei nicht *ortho*-ständige Wasserstoffatome des Benzols durch eine Brücke mit einander zu verknüpfen, ist meines Wissens bis jetzt nur in ganz vereinzelt Fällen experimentell in Angriff genommen worden: so vor längerer Zeit¹⁾ von Kipping, welcher ohne Erfolg versucht hat, die Dinatriumverbindung des *p*- und *m*-Xylylen-dimalonsäureesters, $(\text{C}_2\text{H}_5\text{OOC})_2\text{CNa} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CNa}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$, durch Einwirkung von Jod in cyclische Produkte zu verwandeln und ferner aus der *p*- und *m*-Phenylendiessigsäure, $\text{CO}_2\text{H} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CO}_2\text{H}$, die Anhydride zu erhalten, und im Jahre 1901 von Manoukian²⁾, dem es ebenso wenig gelang, im *p*-Xylylenbromid, $\text{Br} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{Br}$, die zwei Methylengruppen durch den Rest $>\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ des Anilins oder durch sekundäre Basen mit einander zu verknüpfen. Es entstand so allmählich die Ansicht, daß an einen aromatischen Ring nur in *ortho*-Stellung ein zweiter Ring angegliedert werden kann. Zu einer erneuten Inangriffnahme der Frage, ob nicht doch auch andere als *ortho*-ständige Wasserstoffatome des Benzolrings überbrückt werden können, bin ich durch die immer mehr sich befestigende Überzeugung angeregt worden, daß im Gebiete der Ringschließung neben der Gliederzahl so viele andere

¹⁾ B. 21, 28 [1888].

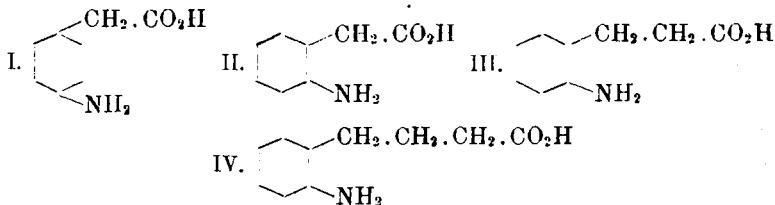
²⁾ B. 34, 2082 [1901].

Faktoren ihre Hand im Spiel haben, daß aus einigen wenigen negativen Versuchen durchaus keine allgemeinen Schlüsse gezogen werden können, daß vielmehr kleine Änderungen in der zu schließenden Kette und geringe Variationen in den Versuchsbedingungen¹⁾ für die Frage, ob ein gewünschter Ringschluß stattfindet oder nicht, von ausschlaggebender Bedeutung sein können. Und gerade der Wunsch, ein für derartige Versuche geeignetes Material zu beschaffen, war es, der mich — neben anderen Gesichtspunkten — vor drei Jahren veranlaßt hat, das Gebiet der fettaromatischen Verbindungen einer genaueren Bearbeitung zu unterziehen und nach neuen Darstellungsmethoden darin zu suchen.

Am aussichtsvollsten schien es mir, mit der Untersuchung stickstoffhaltiger Verbindungen zu beginnen; denn nachdem von mir früher gerade in ganz einfachen Fällen der Existenzbeweis für *N*-haltige Ringe mit mehr als sechs Gliedern erbracht worden war²⁾, nachdem sich insbesondere die überraschend leichte Bildung des siebengliedrigen Homohydrocarbostyrils, $C_6H_4 \begin{matrix} (CH_2)_3 \cdot CO \\ \diagdown \\ \text{---NH} \end{matrix}$ (über dessen Reduktion zum *o*-freien Imin demnächst berichtet werden soll), gezeigt hatte³⁾, lag es nahe, zu versuchen, die aliphatische Kette dieses *N*-haltigen Ringes zu verkürzen und dafür seinen aromatischen Teil zu verlängern. Die ersten nach dieser Richtung unternommenen und im folgenden beschriebenen Versuche bezweckten die Synthese gleichfalls siebengliederiger Ringgebilde mit dem Komplex



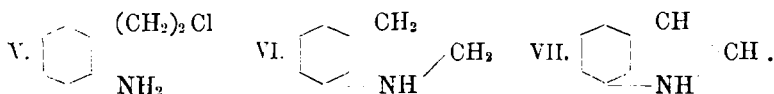
Daß die *p*-Amino-phenylessigsäure (I) im Gegensatz zur *o*-Amino-phenylessigsäure (II), *o*-Amino-hydrozimtsäure (III) und *o*-Amino- γ -phenylbuttersäure (IV) keine intramolekulare Wasserabspaltung erleidet, ist bekannt; das schien mir aber nicht auszuschließen, daß diejenige Reaktion, die nach meinen Erfahrungen mit besonderer Leich-




¹⁾ Vergl. dazu z. B. die vorübergehende Abhandlung.

²⁾ B. 38, 3083 [1905]; 43, 2853 [1910]. ³⁾ B. 40, 1334 [1907].

tigkeit zu einem Ring-Imin führt, nämlich die intramolekulare Alkylierung einer offenen, chlorhaltigen Base $[Cl.X.NH_2 \rightarrow X \langle \rangle NH, HCl]$, doch vielleicht erlauben würde, hier das Ziel zu erreichen. Es mußte demnach versucht werden: 1. ganz reines *p*-Amino- β -chloräthylbenzol (V) darzustellen, 2. zu ermitteln, ob und unter welchen Bedingungen es in Dihydro-*p*-indol, wie ich die Base VI kurz nennen will, übergeht, und 3. wenn der gewünschte Ringschluß stattfinden sollte, festzustellen, ob der einmal gebildete *para*-Ring genügend Festigkeit besitzt, um weitere chemische Umwandlungen, insbesondere die Oxydation zum *p*-Indol (VII), zu erleiden.



Die Lösung der Aufgabe in dem geschilderten Umfang ist mir nun nach Überwindung mancher Schwierigkeiten in der Tat geglückt. Das gechlorte *p*-Äthyl-anilin wurde aus β -Chloräthylbenzol, $Cl(CH_2)_2.C_6H_5$, durch Nitrierung und Reduktion des $Cl.(CH_2)_2.C_6H_4.NO_2$ erhalten: daß es in der Tat der *para*- und nicht der *ortho*-Reihe angehört, konnte schon daraus geschlossen werden, daß es Barger vor drei Jahren gelungen ist, die gechlorte Nitroverbindung in Hordenin, $(CH_3)_2N.(CH_2)_2.C_6H_4.OH$, zu verwandeln¹⁾; als zweiten Beweis fügte ich den recht glatt sich vollziehenden Übergang des gechlorten Amins V in das aus Tyrosin entstehende²⁾ Tyrosol, $OH.(CH_2)_2.C_6H_4.OH(p)$, hinzu, und drittens konnte ich feststellen, daß die Salze und Derivate der gechlorten Base verschieden sind von den entsprechenden Verbindungen des *o*- β -Chloräthyl-anilins,  $(CH_2)_2Cl$, die ich — als Vorarbeit zu dieser Untersuchung — im vergangenen Jahr aus gewöhnlichem Indol gemeinsam mit W. Sobocki³⁾ gewonnen hatte.

Der weniger glatt als in der *ortho*-Reihe sich vollziehende Ringschluß des *p*-Chloräthyl-anilins führt zu einem dem gewöhnlichen Dihydroindol außerordentlich ähnlichen, sekundären Ringimin, dessen Zugehörigkeit zur *para*-Reihe sich dadurch beweisen ließ, daß es rückwärts zum *p*-Chloräthyl-anilin aufgespalten werden konnte. Bei der Oxydation mit Silbersulfat konnte endlich aus dem recht beständigen Dihydro-*p*-indol ein um zwei Wasserstoffatome ärmeres Imin gewonnen werden, welches seiner Entstehung nach kaum anders als *p*-Indol (VII) gedeutet werden kann, das aber wiederum eine so außer-

¹⁾ Soc. 105, 2193 [1909].

²⁾ F. Ehrlich, B. 44, 139 [1911].

³⁾ B. 44, 2158 [1911].

ordentliche Ähnlichkeit mit dem gewöhnlichen Indol zeigt, daß ich die Möglichkeit, es sei mit diesem identisch, doch nicht ganz außer Betracht lassen möchte, bis sich nicht Mittel und Wege haben finden lassen, um ähnlich wie beim wasserstoffreicheren Produkt den Sitz der Kette CH:CH.NH im Benzolmolekül mit absoluter Sicherheit festzulegen.

Daraus, daß es gelungen ist, mit Hilfe der dreigliedrigen Kette C.C.N. zwei *para*-ständige Wasserstoffatome des Benzols mit einander zu verbinden, ist man natürlich noch nicht zu der Hoffnung berechtigt, daß das unendlich große Gebiet der *ortho*-ringförmigen, aromatischen Verbindungen eine Wiederholung in der *para*-Reihe zulassen wird; dazu sind die Verhältnisse doch zu verschieden, wie ja schon aus früheren erfolglosen Bemühungen und auch einigen in der vorliegenden Arbeit mitzuteilenden Beobachtungen [Nichtbildung der *para*-Analoge des Cumarans und Chromans aus $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}(p)$ und $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}(p)$] hervorgeht; immerhin ist es wahrscheinlich, daß passend gewählte Versuchsbedingungen in noch weiteren Fällen zur Ringbildung führen können, so daß für die experimentelle Forschung ein recht dankbares Gebiet hier noch offen liegt.

Was an dem Dihydro-*p*-indol und *p*-Indol am meisten auffällt, das ist ihre verblüffende Ähnlichkeit mit den entsprechenden *ortho*-Verbindungen, eine Ähnlichkeit, die in der Kekulé'schen Formulierung des Benzols kaum einen Ausdruck findet. Mehr, wenn auch nicht vollständig gerecht wird ihr die Claus-Armstrong'sche Formulierung, namentlich wenn man — abweichend von den letzthin von Willstätter¹⁾ entwickelten Ansichten — wirkliche *para*-Bindungen im Benzolring annimmt und mit dieser Formulierung wird



man sich einstweilen zufrieden geben müssen. Eingehender gedenke ich übrigens bei späterer Gelegenheit auf diese Frage zurückzukommen.

Experimenteller Teil.

p- β -Chloräthyl-anilin, $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{NH}_2$.

Zum Ausgangspunkt der Arbeit diente reines β -Chloräthylbenzol²⁾, welches in das bereits von Barger³⁾ dargestellte *p*-Nitro- β -chloräthylbenzol übergeführt wurde.

Beim Eintropfen des Chlorids in Salpetersäure vom spez. Gewicht 1.5 bei -15° erhielt Barger ein unter 18 mm bei $165-179^\circ$ destillierendes Produkt,

¹⁾ B. 44, 3428 [1911].

²⁾ Vergl. die vorhergehende Mitteilung.

³⁾ l. c.

dessen höher (175—179°) siedender Teil fest wurde, nach dem Abpressen auf Ton bei 49° schmolz und durch Umwandlung in Hordenin, $\text{OH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_2)_2$, (die allerdings nur mit recht geringer Ausbeute gelang) als *para*-Verbindung erkannt wurde. In dem nicht festwerdenden, niedriger (165—175°) siedenden Teil vermutete er die Gegenwart des *o*-Nitrokörpers. Unsere eigenen Versuche über die Nitrierung des Chloräthyl-benzols, die zu wiederholten Malen und mit sehr variierenden Mengen Chloräthyl-benzol ausgeführt worden sind, decken sich im allgemeinen mit Bargers Angaben, nur zeigte sich, 1 daß das Siedintervall des beim Nitrieren erhaltenen Produktes kleinen Schwankungen unterliegt, und 2. daß die *ortho*-Verbindung, wenn man beim Nitrieren die tiefe Temperatur von -15° innehält, nicht in nachweisbarer Menge gebildet wird. Bei den am günstigsten verlaufenen Versuchen lag der Siedepunkt der Gesamtmenge unter 13 mm bei 167—172°, und der bei 170—172° siedende, beim Erkalten vollständig erstarrende Teil betrug annähernd die Hälfte; er zeigte nach gutem Abpressen auf Ton den Schmp. 48° (Barger 49°) und siedete beim nochmaligen Fraktionieren unter 8 mm völlig konstant bei 160°. Bei den ungünstigsten Versuchen fanden wir den Siedepunkt z. B. 158—180° (9 mm), wobei noch ein kleiner Rückstand im Kolben zurückblieb; weder dieser Rückstand (der wahrscheinlich ein klein wenig durch die Dinitroverbindung verunreinigt ist), noch die Fraktion 158—165° wurden fest, die Fraktion 165—180° erstarrte dagegen beim Abkühlen fast vollständig, zeigte den richtigen Schmp. 48°, ihre Menge betrug aber bloß 20—25%.

Die weiteren Versuche wurden nun ausschließlich mit der einheitlichen festen Nitroverbindung ausgeführt, so daß für die im folgenden beschriebenen weiteren Umwandlungsprodukte schon durch ihre Entstehung eine Beimengung der isomeren *ortho*-Verbindungen ausgeschlossen ist. Dies um so mehr, als wir auch in den niederen, nicht fest werdenden Fraktionen des Nitrierungsproduktes die Gegenwart des *o*-Nitro-chloräthylbenzols nicht nachweisen konnten (vergl. weiter unten). Das in der Seitenkette gechlorte Äthylbenzol schließt sich also in seinem Bestreben, bei tiefer Temperatur nur in *para*-Stellung nitriert zu werden, dem Benzylchlorid an, von dem vor längerer Zeit Strakosch¹⁾ gezeigt hat, daß es bei -15° »fast nur« *p*-Nitrobenzylchlorid liefert, und noch mehr dem γ -Chlorpropylbenzol, welches, wie demnächst gezeigt werden soll, bei -15° keine Spur der *ortho*-Verbindung ergibt, während die chlorfreien Kohlenwasserstoffe selbst bei niedriger Temperatur die Nitrogruppe zum Teil in die *ortho*-Stellung dirigieren.

Die Reduktion des Chloräthyl-nitro-benzols versuchten wir ursprünglich mit Zinn und Salzsäure durchzuführen; wir fanden aber, daß hierbei zum Teil eine mehrmals schon bei Anwendung von Zinn und Salzsäure beobachtete Chlorierung des Benzolkerns stattfindet und

¹⁾ B. 6, 1056 [1873].

man zu einer ganz reinen monogechlorten Base nicht gelangen kann. Leicht läßt sich das Ziel aber mit Zinnchlorür erreichen. Trägt man die Nitroverbindung portionsweise in eine Lösung der 4-fachen Menge Zinnchlorür in der 10-fachen Menge konzentrierter Salzsäure ein, erwärmt die allmählich klar werdende Flüssigkeit noch etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade, und versetzt unter sorgfältigster Kühlung mit überschüssiger Natronlauge, so scheidet sich das rohe, etwas campherartig riechende *p*- β -Chloräthyl-anilin als gelbbraunes Öl ab, das sich vollständig in Äther löst. Bei Zimmertemperatur ist die ätherische Lösung ziemlich beständig, denn auch nach 2-tägigem Stehen zeigt sie keine Spur von Trübung; sie verträgt sogar mehrstündiges Trocknen mit Kaliumcarbonat, ohne sich zu verändern. Sobald aber bei höherer Temperatur der Äther abdestilliert oder gar die Base für sich erhitzt wird, treten die weiter unten beschriebenen Umwandlungen ein. Mit Hilfe von Salzsäure kann der ätherischen Lösung des rohen Reduktionsproduktes das einheitliche salzsaure Salz der gechlorten Base entzogen und aus diesem die reine Base in Freiheit gesetzt werden.

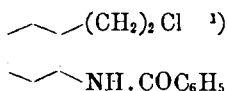
Das Chlorhydrat des *p*- β -Chloräthyl-anilins scheidet sich auf Zusatz konzentrierter Salzsäure zur ätherischen Lösung in weißer, krystallinischer Form ab und kann direkt abgesaugt werden. Einen kleinen Rest gewinnt man noch durch Konzentrieren der wäßrig-salzsäuren Schicht. Die Gesamtausbeute beträgt 40 g aus 50 g Nitrokörper, d. h. etwas über 75 %. Das Salz löst sich in der Kälte nicht ganz leicht in Wasser und Alkohol, sehr leicht dagegen in der Wärme, und scheidet sich aus Alkohol in schönen, farblosen Nadeln ab, die bei 205° schmelzen.

0.2254 g Sbst.: 0.4414 g CO₂, 0.1211 g H₂O. — 0.3178 g Sbst.: 0.4740 g AgCl.

C₈H₁₁NCl₂. Ber. C 50.00, H 5.73, N 36.98.

Gef. » 49.78, » 6.01, » 36.88.

Fast identisch in Bezug auf Löslichkeit und Form der Krystalle erweist sich das Salz der isomeren *o*-Chloräthyl-base, das aus *o*-Dihydroindol durch Aufspaltung zum *o*- β -Chloräthyl-benzanilid



und Verseifung dieses letzteren (durch 6-stündiges Erhitzen mit konzentrierter Salzsäure auf 120°) gewonnen wurde. Sein Schmelzpunkt fällt sogar mit dem der *para*-Base vollständig zusammen (205°); daß die Salze trotzdem verschieden sind, merkt man sehr leicht an der

¹⁾ Vergl. B. 44, 2158 [1911].

Mischprobe: Das durch etwas *ortho*-Salz verunreinigte salzsaure *p*- β -Chloräthyl-anilin sintert bereits bei 150° und ist bei 160° geschmolzen.

Etwas größer erweisen sich die Differenzen zwischen den beiden Reihen bei den Platinsalzen und bei den Benzoylverbindungen.

Das Platinsalz der *para*-Base fällt als orangeroter Niederschlag aus, löst sich in heißem Wasser leicht und ohne Zersetzung auf und krystallisiert beim Erkalten in feinen, roten Nadeln, die bei 192° schmelzen.

0.3418 g Sbst.: 0.0915 g Pt.

(C₈H₁₁NCl₂)₂PtCl₄. Ber. Pt 27.09. Gef. Pt 26.77.

Das *o*-Platinsalz hingegen ist zwar auch in kaltem Wasser kaum löslich, zersetzt sich aber sofort, sobald man versucht, es aus warmem Wasser umzukrystallisieren. Es schmilzt bei 195°; ein Gemisch der beiden Salze schwärzt sich bei 170° und ist bei 190° geschmolzen.

Die aus Dihydroindol dargestellte Benzoyl-Verbindung des *o*- β -Chloräthyl-anilins schmilzt bei 120°. Wenn man das salzsaure Salz der *para*-Base in Wasser löst, unter guter Kühlung Alkali zusetzt und mit Benzoylchlorid schüttelt, so scheidet sich das *p*- β -Chloräthyl-benzanilid in fester, weißer Form ab; es ist in Alkohol etwas leichter als die *ortho*-Verbindung, sehr schwer in Ligroin löslich und kann aus Äther-Ligroin leicht rein in Form von miteinander verwachsenen Nadeln erhalten werden.

0.1123 g Sbst.: 0.2849 g CO₂, 0.0522 g H₂O. — 0.2236 g Sbst.: 0.0971 g AgCl.

C₁₅H₁₄NOCl. Ber. C 69.36, H 5.27, Cl 13.73.
Gef. » 69.19, » 5.50, » 13.83.

Es schmilzt 8° höher als die *ortho*-Verbindung, nämlich bei 128°. Ein Gemisch der beiden Verbindungen erweicht dagegen bereits bei 103° und ist bei 105° geschmolzen.

Bei Kenntnis dieser Tatsachen war es nun leicht nachzuweisen, daß die bei der Darstellung des *p*-Nitro-chloräthyl-benzols erhaltenen niedriger siedenden Fraktionen keine *o*-Nitroverbindungen enthalten und ihren flüssigen Zustand anderen geringen Verunreinigungen — vielleicht kleinen Mengen von Chloräthylbenzol — verdanken. Wenn man sie nämlich in der oben beschriebenen Weise reduziert, erhält man stets ein salzsaures Salz vom Schmp. 205° und eine Benzoylverbindung vom Schmp. 128°, die wohl eine Schmelzpunktsdepression mit den entsprechenden Verbindungen der *ortho*-Reihe, gar keine dagegen mit denen der *para*-Reihe geben.

Von den Salzen des *p*-Chloräthyl-anilins haben wir noch das Pikrat dargestellt, das sich durch große Schwerlöslichkeit in kaltem Alkohol auszeichnet und bei 155° schmilzt.

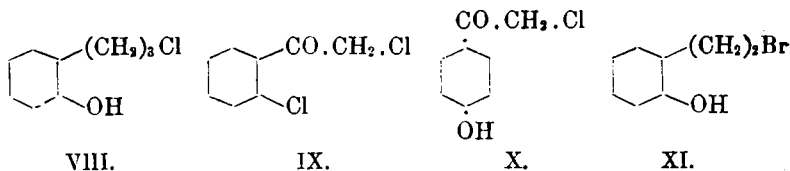
0.1805 g Sbst.: 0.2866 g CO₂, 0.0565 g H₂O.

C₈H₁₀NCl.C₆H₃N₃O₇. Ber. C 43.69, H 3.38.
Gef. » 43.30, » 3.50.

p-β-Chloräthyl-phenol, Cl.(CH₂)₂.C₆H₄.OH.

Wie oben bemerkt, ist es Barger nur mit einer ganz schlechten Ausbeute gelungen, vom Chloräthyl-nitro-benzol zum Hordenin zu gelangen. Unsere Absicht, mit etwas besserer Ausbeute ein zweites, bestimmt der *para*-Reihe angehörendes Derivat, nämlich das Ehrlichsche Tyrosol, zu erhalten, führte uns zunächst zu dem den Chloräthyl-anilin entsprechende Phenol, dessen Verhalten, ganz unabhängig von dem im vorhergehenden Abschnitt erwähnten Versuchen, den Beweis lieferte, daß unsere Verbindungen frei von Körpern der *ortho*-Reihe sind.

Wird das salzsaure *p*-Chloräthyl-anilin unter sehr guter Kühlung mit Alkali versetzt, die abgeschiedene Base mit Äther ausgeschüttelt und zur ätherischen Lösung verdünnte Schwefelsäure gegeben, so scheidet sich teils in der wäßrigen, teils in der ätherischen Schicht das Sulfat der Base in krystallinischer Form ab. Um eine reine wäßrige Lösung des Salzes zu erhalten, ist es am einfachsten, den Äther, ohne das Salz zu filtern, direkt durch Erwärmen zu vertreiben: in dem Maße wie er sich verflüchtigt, geht das Salz in Lösung, Man setzt nun noch etwas Schwefelsäure zu, erhitzt bis fast zum Sieden und läßt unter Rühren eine Lösung von Natriumnitrit (1 Mol.) zutropfen. In bekannter Weise scheidet sich unter Stickstoffentwicklung ein oben aufschwimmendes braunes Öl ab, während die schwefelsaure Lösung ziemlich farblos bleibt. Im Gegensatz zum *o*-Chlorpropylphenol¹⁾ (VIII), und zu den *o*-Oxy-chlor-acetophenonen²⁾ mit dem Komplex IX, und analog zu den *p*-Oxy-chlor-acetophenonen (X),



ist das neugebildete Phenol mit Wasserdampf ganz außerordentlich schwer flüchtig und läßt sich, im Gegensatz zum *o*-Chlorpropylphenol, im Vakuum, ohne auch nur spurenweise Chlorwasserstoff abzuspalten, destillieren. Das mit Äther aufgenommene und mit Natriumsulfat getrocknete Rohprodukt geht unter 10 mm im wesentlichen bei 156—165° als gelbes Öl über, zum Schluß kommt bis 170° noch ein kleiner Nachlauf; dann steigt die Temperatur schnell bis über 200°, und es bleibt im Kolben ein nicht destillierbarer, harziger, schwarzer Rückstand, ganz ähnlich wie bei der Darstellung von *o*-Chlorpropyl-

¹⁾ J. v. Braun und A. Steindorff, B. 38, 850 [1905].

²⁾ Fries und Finck, B. 41, 4271 [1908].

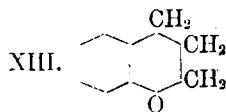
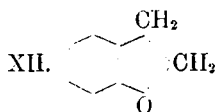
phenol aus *o*-Chlorpropyl-anilin. Das Übergegangene siedet beim nochmaligen Destillieren, ohne daß sich durch Chlorwasserstoff-Abspaltung die geringsten Manometerschwankungen bemerkbar machen, unter 10 mm bei 158—163° und stellt eine gelbe, nicht festwerdende Flüssigkeit von schwachem Geruch dar. Die Ausbeute beträgt 8 g aus 12 g Chloräthyl-anilinchlorhydrat, d. h. 80% der Theorie, sie ist also viel größer als beim Übergang von Chlorpropylanilin in das zugehörige Phenol (rund 50%).

0.2045 g Sbst.: 0.4579 g CO₂, 0.1093 g H₂O. — 0.2472 g Sbst.: 0.2240 g AgCl.

C₈H₉OCl. Ber. C 61.34, H 5.75, Cl 22.68.

Gef. » 61.07, » 5.98, » 22.40.

Während das *o*-β-Bromäthyl-benzol (XI) nach Versuchen von Störmer und Kahlert¹⁾ und das *o*-γ-Chlorpropyl-phenol nach J. v. Braun und Steindorff²⁾ nur im ersten Augenblick sich in wäßrigen Alkali klar lösen, dann aber sofort unter Trübung die mit Wasserdampf flüchtigen cyclischen Oxyde XII resp. XIII (Cumaran und



Chroman) abscheiden, verhält sich unser gechlortes Phenol ganz anders: in Natronlauge löst es sich ohne Rückstand zu einer rotgelben Flüssigkeit, und die Lösung bleibt bei Zimmertemperatur lange Zeit klar; auch auf dem Wasserbade ist zunächst keine Veränderung wahrzunehmen; erst nach etwa 1/2 Stunde beginnt sich eine Trübung bemerkbar zu machen, und es setzt sich ein fester Körper ab, dessen Abscheidung erst nach längerem Erwärmen eine vollständige wird. Treibt man Wasserdampf durch die ganz geruchlose Flüssigkeit, so verflüchtigt sich gar nichts; im Rückstand bleibt ein amorpher, fester, gelb-roter Körper, der chlorfrei ist, sich in organischen Lösungsmitteln nur spurenweise löst, nach dem Auskochen mit Alkohol und Chloroform recht unscharf über 120° schmilzt und wahrscheinlich dadurch zustande kommt, daß mehrere Komplexe — O. C₆H₄. (CH₂)₂ — zusammentreten. In ganz analysenreiner Form ließ sich die Verbindung nicht fassen. — Daß *o*-Chloräthyl-phenol in dem von uns dargestellten chlorhaltigen Phenol nicht enthalten ist, daß also auch unser Chloräthyl-anilin ganz frei von der *ortho*-Verbindung ist, das wird in Übereinstimmung mit den Angaben des vorbergehenden Abschnitts durch die eben geschilderten Versuche in ganz sicherer Weise bestätigt. Befremdend mag

¹⁾ B. 34, 1806 [1901].

²⁾ l. c.

es auf den ersten Blick erscheinen, daß bei der großen Analogie, die sonst zwischen dem Ringschluß stickstoff- und sauerstoffhaltiger Verbindungen besteht, das *p*-Cumaran (das der *ortho*-Verbindung sehr ähnlich sein müßte) sich im Gegensatz zum Dihydro-*p*-indol nicht hat fassen lassen. Eine, wenn nicht Erklärung, so doch Analogie dazu findet sich im übernächsten Abschnitt, in dem wir zeigen, daß auch die intramolekulare Chlorwasserstoffabspaltung aus dem Chloräthyl-anilin, die beim schwachen Erwärmen der Base für sich in großem Umfang stattfindet, vollständig ausbleibt und durch die extramolekulare ersetzt wird, sobald bei Gegenwart von Alkali gearbeitet wird. Es ist daher einstweilen noch zweifelhaft, ob es gelingen wird, Versuchsbedingungen ausfindig zu machen, die den Ringschluß in der sauerstoffhaltigen *para*-Reihe zulassen werden.

Ganz ähnlich dem *p*- β -Chloräthyl-phenol verhält sich, wie wir flüchtig erwähnen möchten, das γ -Produkt, $\text{Cl} \cdot (\text{CH}_2)_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ (*p*), das in analoger Weise aus γ -Phenyl-propylchlorid aufgebaut werden kann und gemeinsam mit anderen γ -gechlorten Verbindungen in einer späteren Arbeit beschrieben werden soll: es siedet, ohne ein Spur Chlorwasserstoff abzuspalten, und geht mit Alkali in ein festes hochschmelzendes Produkt von der empirischen Zusammensetzung des Chromans, aber von viel höherem Molekulargewicht über.

Synthese des Tyrosols, $\text{OH} \cdot (\text{CH}_2)_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{OH}$ (*p*).

Das leicht in größerer Menge darzustellende β -Chloräthylphenol läßt sich in sehr einfacher Weise durch Austausch des Chlors gegen Hydroxyl, in das interessante, von F. Ehrlich¹⁾ durch Vergärung des Tyrosins mit Hefe entdeckte *p*- β -Oxyäthyl-phenol (Tyrosol) überführen. Man erhitzt das gechlorte Produkt mit der doppelten Menge frisch geschmolzenen Natriumacetats und der dreifachen Menge Eisessig 4 Stunden zum gelinden Sieden, setzt zu der dunklen Masse Wasser, äthert die braungefärbte Acetyl-Verbindung aus und erwärmt mehrere Stunden auf dem Wasserbad mit etwas überschüssiger Natronlauge. Die dunkelrote, fast klare, alkalische Lösung wird von ganz geringen Verunreinigungen filtriert, deutlich sauer gemacht, wobei die Farbe in hellgelb umschlägt, mit Natriumcarbonat übersättigt und mit Äther mehrere Mal ausgeschüttelt. Die ätherischen Auszüge hinterlassen nach dem Abdestillieren des Äthers ein beim Erkalten völlig zu einem Haufwerk kleiner Nadeln erstarrendes, bräunlich gefärbtes Öl. Seine Ausbeute betrug beim fünfmaligen Ausschütteln mit Äther 60% (auf das Chloräthylphenol bezogen) und wird sich sicher bei Anwendung

¹⁾ l. c.

eines Extraktionsapparates, über den wir leider nicht verfügten, noch steigern lassen.

Nach dem Reinigen mit Tierkohle und Umkrystallisieren aus Äther-Ligroin zeigte das Produkt den richtigen Schmelzpunkt (93°) des Tyrosols.

0.2378 g Subst.: 0.6051 g CO₂, 0.1596 g H₂O.

C₉H₁₀O₂. Ber. C 69.56, H 7.24.

Gef. » 69.40, » 7.51.

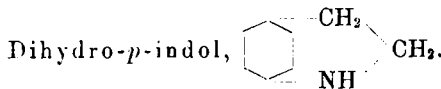
Es besaß dessen charakteristisch bitteren Geschmack und lieferte mit Benzoylchlorid die von Ehrlich beschriebene, bei 111° schmelzende Dibenzoyl-Verbindung.

0.2154 g Subst.: 0.6018 g CO₂, 0.1057 g H₂O.

C₂₂H₁₈O₄. Ber. C 76.30, H 5.20.

Gef. » 76.20, » 5.45.

Die Synthese des Tyrosols ergänzt wegen der guten Ausbeute, mit der sie gelingt, wie schon einleitend bemerkt, in sehr erwünschter Weise die Überführung des Chloräthyl-nitrobenzols in das Hordenin.



Wenn man aus dem salzsauren *p*-Chloräthylanilin die chlorhaltige Base mit Alkali in Freiheit setzt, in Äther aufnimmt, mehrere Stunden mit Kaliumcarbonat trocknet und den Äther bei gewöhnlicher Temperatur absaugt, so hinterbleibt ein gelbbraunes Öl, das sich fast ohne Trübung in Äther löst, die reine, bei 128° schmelzende Benzoylverbindung liefert und demnach so gut wie unverändertes Chloräthyl-anilin darstellt. Versucht man es aber zu destillieren, so findet sehr bald, nachdem die Temperatur über 100° gestiegen ist, auch im Vakuum, eine Umwandlung in eine feste, amorphe, in Äther und Wasser unlösliche Masse statt. — Etwas ganz Ähnliches fanden wir, als wir die Base mit wäßriger Kalilauge behandelten: sie verwandelt sich beim Erwärmen auf dem Wasserbade in eine zähe, chlorfreie, rötlichgelb gefärbte Masse und enthält gar keine mit Wasserdampf flüchtigen Bestandteile: ein intramolekularer Chlorwasserstoffaustritt scheint also unter diesen Bedingungen in nachweisbarem Umfang nicht einzutreten. Wir konnten ihn erst erzielen, als wir einerseits das Alkali ganz wegließen, und andererseits durch Verdünnen der Base mit Äther dafür Sorge trugen, daß die Einwirkung mehrerer Moleküle auf einander möglichst verhindert wird. Wir fanden es am zweckmäßigsten, die Base in der

etwa zwanzigfachen Menge Äther zu lösen, diesen auf dem Wasserbade langsam abzudestillieren und, nachdem sich der allergrößte Teil verflüchtigt hatte, $\frac{1}{2}$ Stunde auf ca. 80° zu erwärmen. Beim Abkühlen in Eis erstarrt dann der Kolbeninhalt zu einer von etwas Öl und Äther durchtränkten Krystallmasse, die man mit Äther verreibt und scharf absaugt (A.). Das Filtrat liefert, wenn es in derselben Weise behandelt wird, eine zweite, etwas dunkler gefärbte und klebrige Abscheidung (B.) und das Filtrat von dieser endlich eine noch geringere Menge (C.).

Bei einer vierten Wiederholung wird nach dem Verdunsten des Äthers, in dem sich allmählich die Produkte des nicht intramolekularen Chlorwasserstoffaustritts angereichert haben, nur noch eine zähe, zur weiteren Reinigung ungeeignete, dunkle Masse erhalten.

Die Menge von A beträgt in der Regel 25% vom Gewicht des angewandten Chloräthyl-anilins, A, B und C zusammen machen 50—60% aus. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol, der die Verbindung in der Kälte nicht ganz leicht löst, läßt sie sich rein weiß erhalten. Sie ist in Wasser leicht löslich, schmilzt bei 217° und zeigt genau den Chlorgehalt des zu erwartenden salzsauren Dihydro-*p*-indols.

0.1959 g Sbst.: 0.1805 g AgCl.

C_8H_9NH, HCl . Ber. Cl 22.79. Gef. Cl 22.73.

Das daraus mit Alkali in Freiheit gesetzte Dihydro-*p*-indol selbst siedet unter 15 mm völlig konstant bei 107° , bei gewöhnlichem Druck ganz wie die *ortho*-Verbindung bei 228 — 230° , zeigt denselben Geruch und stellt eine farblose, sich an der Luft schnell braun färbende Flüssigkeit dar.

0.1210 g Sbst.: 0.3572 g CO_2 , 0.0843 g H_2O . — 0.1477 g Sbst.: 15.4 ccm N (20° , 756 mm).

C_8H_9N . Ber. C 80.67, H 7.56, N 11.76.

Gef. » 80.51, » 7.79, » 11.87.

Wie der Siedepunkt, so zeigen auch Dichte und Lichtbrechung des Dihydro-*o*- und -*p*-indols sehr naheliegende Werte; für die *ortho*-Verbindung wurde nämlich gefunden: $d_4^{20} = 1.069$, $n_D^{20} = 1.5923$, für die *para*-Verbindung: $d_4^{20} = 1.0685$, $n_D^{20} = 1.5996$.

Die Salze, die Benzoylverbindungen und die quartären Jodmethyle zeigen, wie bei den offenen gechlorten Basen, große Ähnlichkeit im Schmelzpunkt und Löslichkeitsverhältnissen, ergeben aber bei Mischproben z. T. sehr deutliche Schmelzpunkts-Depressionen: Das bisher noch nicht beschriebene Chlorhydrat des Dihydro-*o*-indols

schmilzt nur 2° höher (219°), wie das der *p*-Base, ist aber in Alkohol leichter löslich.

0.1032 g Sbst.: 0.0939 g AgCl.

C_8H_9NH, HCl . Ber. Cl 22.79. Gef. Cl 22.51.

Ein Gemisch der beiden Salze beginnt bei 212° an zu sintern und schmilzt bei 214—215°.

Das Platindoppelsalz der *p*-Base erhält man als gelbe, in Wasser unlösliche Fällung; es schwärzt sich oberhalb von 200° und schmilzt bei 211° unter Aufschäumen.

0.1574 g Sbst.: 0.0478 g Pt.

Ber. Pt 30.1. Gef. Pt 30.36.

Ganz ähnlich verhält sich und schmilzt das Salz der *o*-Base; ein Gemisch der beiden schwärzt sich von 195° ab und ist bei 205° geschmolzen.

Das Pikrat der *p*-Base, welches wie das der *o*-Base in Alkohol schwer löslich ist, krystallisiert daraus in feinen, verfilzten Nadeln und schmilzt bei 177°:

0.1229 g Sbst.: 0.2164 g CO_2 , 0.0446 g H_2O .

$C_8H_9N, C_6H_3N_3O_7$. Ber. C 48.28, H 3.45.

Gef. » 48.02, » 4.06,

während der Schmelzpunkt des Pikrats der *o*-Base bei 174° liegt. Das Gemisch verflüssigt sich unscharf zwischen 166° und 170°.

Das in der üblichen Weise dargestellte quartäre Jodmethylat der *p*-Base krystallisiert aus Alkohol, worin es sich kalt schwer löst, in silberglänzenden Blättchen vom Schmp. 189°.

0.2350 g Sbst.: 0.2014 g AgJ.

$C_8H_9N(CH_3)_3J$. Ber. J 46.18. Gef. J 46.31.

Das analoge Produkt der *ortho*-Reihe:

0.1309 g Sbst.: 0.1122 g AgJ.

$C_8H_9N(CH_3)_2J$. Ber. J 46.18. Gef. J 46.33,

schmilzt bei 192°; ein Gemisch der beiden sintert kurz über 180° und ist bei 187° geschmolzen.

Die *para*-Benzoylverbindung endlich, die in Alkohol ebenso leicht löslich ist, wie die früher schon beschriebene, bei 118° schmelzende *ortho*-Benzoylverbindung, zeigt den Schmp. 115°:

0.1209 g Sbst.: 0.3569 g CO_2 , 0.0659 g H_2O .

$C_8H_9N.CO C_6H_5$. Ber. C 80.72, H 5.83.

Gef. » 80.51, » 6.09,

und bei einem Gemisch der beiden sinkt der Schmelzpunkt auf ca. 100°.

Endlich sei noch zur Charakteristik des Dihydro-*p*-indols erwähnt, daß seine Benzolsulfoverbindung — ganz so wie der *o*-Base — in Alkohol schwer löslich ist — und entsprechend der sekundären Natur des Amins von Alkali gar nicht aufgenommen wird. Der Schmelzpunkt liegt bei 130°, also wiederum sehr nahe dem der *ortho*-Reihe (133°).

0.1452 g Sbst.: 0.3445 g CO₂, 0.0668 g H₂O.

C₈H₈N.SO₂C₆H₅. Ber. C 64.87, H 5.02.

Gef. » 64.71, » 5.30.

Daß nun das aus dem *p*-Chloräthyl-anilin dargestellte cyclische Produkt in der Tat der *para*-Reihe angehört, daß beim Ringschluß nicht etwa eine Umlagerung stattgefunden hat, ließ sich leicht durch Behandlung der Benzoylverbindung mit Phosphorpentachlorid zeigen. Verfäht man in genau derselben Weise, wie dies für das Benzoyl-dihydro-*o*-indol gezeigt worden ist, so erhält man — und zwar in noch besserer Ausbeute als dort, nämlich zu 60% — ein festes, chlorhaltiges Aufspaltungsprodukt, das nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol, dann aus Äther-Ligroin bei 128° schmolz, die Zusammensetzung eines Chloräthyl-benzanilids besaß:

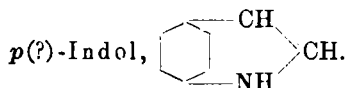
0.2453 g Sbst.: 0.6226 g CO₂, 0.1195 g H₂O.

C₁₅H₁₄NO Cl. Ber. C 69.36, H 5.27.

Gef. » 69.22, » 5.27,

und keine Schmelzpunktsdepression beim Vermischen mit dem reinen *p*-Chloräthyl-benzanilid, wohl aber mit der *ortho*-Verbindung zeigte. Man kann nach alledem nichts anderes annehmen, als daß man es in der Tat mit dem hydrierten *p*-Indol zu tun hat.

Einmal gebildet, ist der Dihydro-*p*-indol-Ring von recht großer Beständigkeit: wir haben die Base bis zu 6 Stunden mit konzentrierter Salzsäure auf 180° erhitzt und konnten beim Eindampfen des Rohr-inhalts unverändertes cyclisches Amin (in Form des salzsauren Salzes) wiedergewinnen.



Wird das Dihydro-*p*-indol genau so wie es vor Jahren Tafel und Kann¹⁾ für die hydrierten Indole der *ortho*-Reihe gezeigt haben, mit Kieselgur und Silbersulfat vermischt und aus einem Kölbchen destilliert, so findet energische Reaktion unter Schwefeldioxyd-Entwicklung statt, und es destilliert neben Wasser ein dunkelgelbes Öl über, das sich auf Zusatz verdünnter Schwefelsäure zum Teil löst. Das Ungelöste wird bald fest, und man erhält es, wenn man es in Äther aufnimmt, die Lösung mit verdünnter Säure ausschüttelt und den Äther verdunsten läßt, in fast farbloser Form. Die Ausbeute ist weit geringer als in der *ortho*-Reihe, denn sie beträgt nur 15%. Nach dem Abpressen auf Ton wird die Verbindung schneeweiß und

¹⁾ B. 27, 826 [1894].

schmilzt bei 51°, während gewöhnliches Indol am selben Thermometer bei 52° schmolz. Der Schmelzpunkt änderte sich nicht, als die Verbindung, die ganz so wie das gewöhnliche Indol in Alkohol und Äther spielend leicht löslich war, aus Petroläther umkrystallisiert wurde.

0.1298 g Subst.: 0.3892 g CO₂, 0.0707 g H₂O.

C₈H₇N. Ber. C 82.05, H 5.98.

Gef. » 81.78, » 6.09.

Nicht nur die Löslichkeitsverhältnisse und der Schmelzpunkt sind bei der neuen Verbindung mit denen des *o*-Indols fast identisch, sondern es zeigte sich, daß ein Gemisch der beiden Körper ohne merkliche Depression bei 51–53° schmolz und daß die Fichtenholz-Färbung nicht den geringsten Unterschied erkennen ließ. Ferner zeigte sich, daß das Pikrat des neuen Körpers sich genau so in roten Nadeln in alkoholischer Lösung abschied, wie das gewöhnliche Indolpikrat, genau so schwer löslich in kaltem Benzol war und bei 174–175° schmolz, während das Indolpikrat am selben Thermometer den Schmp. 175–176° zeigte. Allerdings war an einem Gemisch der beiden eine deutliche, wenn auch kleine Depression zu erkennen, denn es verflüssigte sich unscharf zwischen 170° und 174°.

Was endlich den Geruch des neuen Indolkörpers betrifft, so fanden wir ihn entschieden angenehmer, blumiger, als an zwei Proben von gewöhnlichem Indol, wir möchten aber auf diesen Unterschied zunächst noch keinen besonderen Wert legen, da ja die Provenienz des Indols für seinen Geruch sehr maßgebend ist¹⁾.

Alles in allem ist es schwer zu sagen, ob das Oxydationsprodukt des unzweifelhaft zur *para*-Reihe gehörenden Dihydroindols noch wirklich derselben Reihe angehört, oder ob bei der Wasserstoffentziehung eine Umlagerung zur *ortho*-Reihe stattgefunden hat. Gegen die letztere Annahme spricht die Beständigkeit des einmal gebildeten *para*-Ringes, dafür das sonst kaum verständliche Zusammenfallen der Eigenschaften. Die definitive Entscheidung, zu der eine recht große Menge Material notwendig sein wird, hoffen wir erst in einiger Zeit zu treffen.

Hrn. Dr. H. Deutsch, der sich einer sorgfältigen Nachprüfung der vorstehend beschriebenen Versuche unterzogen hat, sei auch an dieser Stelle herzlichst gedankt.

¹⁾ Vergl. Hesse, B. 32, 2611 [1899].