

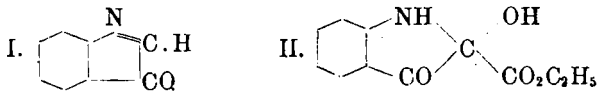
**268. Ludwig Kalb und Joseph Bayer: Über 2-Phenylindolon und Phenyl-indoxyl.**

[Mitteilung a. d. Chem. Lab. d. Kgl. Akademie d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 27. Juni 1912.)

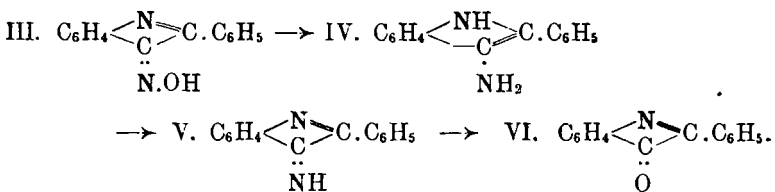
Die abnormen Reaktionen der Azomethin-Gruppen im Dehydroindigo und die in der Konstitution seines Chlorhydrates noch herrschende Unsicherheit ließen es wünschenswert erscheinen, ähnlich gebaute, aber weniger komplizierte Verbindungen kennen zu lernen.

Als am nächsten liegend kamen hierfür Derivate des einfachen, noch hypothetischen Indolons (I), als deren Verdopplung man sich das Dehydroindigo-Molekül vorstellen kann, in Betracht. Während von der Grundsubstanz selbst nur geringe Stabilität zu erwarten sein



dürfte, zeigt schon der Indoxanthinsäureester A. von Baeyers<sup>1)</sup> (II), welcher sich vom Hydrat des Indolons ableitet, daß der Ersatz des 2-Pyrrol-Wasserstoffs durch einen Kohlenstoffrest zu relativ beständigen Derivaten führt. Gerade die Beständigkeit dieser Hydratform ließ ein gesteigertes Additionsvermögen der Azomethingruppe wasserfreier Indolone vermuten.

Wir haben eine derartige Verbindung, nämlich das 2-Phenylindolon (VI), dargestellt und schlugen hierfür, vom 2-Phenylindol ausgehend, den durch folgende Formeln gekennzeichneten Weg ein:



Die beiden ersten Phasen, das 3-Isonitroso- und das 3-Amino-2-phenylindol (III und IV) sind in der Literatur bereits mehrfach beschrieben<sup>2)</sup>. Ihre Darstellungsmethoden haben wir der Verarbeitung größerer Mengen angepaßt. Für die Reduktion des Isonitroso-Körpers

<sup>1)</sup> B. 15, 775 [1882].

<sup>2)</sup> Besonders E. Fischer und Th. Schmitt, B. 21, 1071 [1888]; V. Castellana und A. d'Angelo, R. A. L. [5] 14, II, 145; C. 1905, II, 899.

erwies sich die Anwendung von Hydrosulfit in alkalischer Lösung als vorteilhaft.

### Bildung und Eigenschaften von Imino-phenyl-indol und Phenyl-indolon.

Oxydiert man Amino-phenyl-indol (IV) in wäßriger Lösung z. B. mit Eisenchlorid in heißer, verdünnter Salzsäure, so erhält man unreines Phenyl-indolon (VI) als gelbrote, ölige Ausscheidung, die den Wasserdämpfen, mit denen es schwer flüchtig ist, einen charakteristischen, chinonähnlichen Geruch verleiht. Die Gewinnung der reinen krystallisierten Substanz gelang erst, als wir in indifferenten Mitteln arbeiteten und die Base durch Oxydation mit Bleidioxyd in Benzol zunächst in das Imino-phenyl-indol (V) verwandelten. Dieses ließ sich dann mittels ätherischer Oxalsäure glatt zum Indolon ver-seifen.

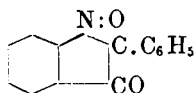
Auf eine bequemere Darstellungsweise kamen wir später. Sie beruht auf der Behandlung des Phenyl-indolon-Chlorhydrates mit gepulvertem Kalk in indifferentem Mittel. Dieses Chlorhydrat entsteht leicht beim Übergießen des Imins mit kalter, rauchender Salzsäure unter Salzbildung und gleichzeitiger Abspaltung von Ammoniak.

Das in Substanz orange-gelb, in Äther rein gelb gefärbte Imino-phenyl-indol<sup>1)</sup> zeigt das Verhalten eines Chinondiimins und besitzt ziemlich kräftiges Oxydationsvermögen. Aus verdünnter Jodwasserstoffsäure setzt es sofort Jod in Freiheit. Hierbei, wie durchweg bei saurer Reduktion, liefert es nicht Amino-phenyl-indol zurück, sondern wird als unlösliches, tief indigoblaues Salz eines Farbstoffes gefällt, den wir nach vorläufigen Beobachtungen für ein Kondensationsprodukt von Amin und Imin halten. Er entsteht auch aus Phenyl-indolon mit Amino-phenyl-indol. Die Farbstoffbase ist violett, ihre Lösung in Eisessig grün. Es handelt sich um denselben Körper, welcher das Amino-phenyl-indol leicht als Verunreinigung, hervorgerufen durch Luftoxydation, begleitet und den bei dieser Gelegenheit bereits E. Fischer (l. c.) erwähnt hat.

Phenyl-indolon bildet tief scharlachrote Krystalle. Verdünnte Lösungen sind orange-gelb. Es schmilzt bei 102°. Weiter erhitzt, verflüchtigt es sich anscheinend unzersetzt zu gelbroten Dämpfen, welche die Atmungsorgane heftig angreifen. Auch mit indifferenten Mitteln, wie Benzol, ist die Substanz etwas flüchtig.

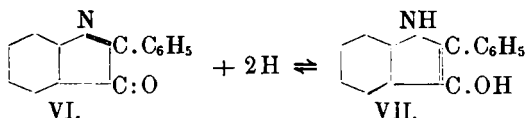
<sup>1)</sup> Das am Stickstoff phenylierte Derivat desselben erhielten Angeli und Morelli aus 2-Phenylindol mit Nitrosobenzol nach der Ehrlich-Sachsschen Reaktion; R. A. L. [5] 17, 697 [1908].

Das Verhalten des Körpers zeigt weitgehende Ähnlichkeit mit einer nahestehenden interessanten Verbindung der Formel



welche Angeli und Angelico<sup>1)</sup> beschrieben haben und zu deren Substitutionsprodukten kürzlich Pfeiffer<sup>2)</sup> durch eine merkwürdige Licht-Synthese gelangte.

Der chinoide Charakter des Phenyl-indolons kommt in der Hydrierbarkeit des konjugierten Systemes  $O:\dot{C}:\dot{C}:\dot{N}$  zum Ausdruck. Das Reduktionsprodukt ist das bisher noch nicht bekannt gewesene Phenyl-indoxyl:



Das Oxydationsvermögen des Ketons ist nur schwach und dürfte das des Naphtho-*o*-chinons nur wenig übertreffen. Auffallenderweise ist es geringer als das des Imino-phenyl-indols. Aus verdünnter Jodwasserstoffsäure setzt das Phenyl-indolon nur spurenweise Jod in Freiheit (nur mittels der Stärkereaktion nachweisbar).

Die Entstehung von Phenyl-indoxyl ist bereits in wiederholten Fällen vermutet worden. Das amorphe Produkt, welches Laubmann<sup>3)</sup>, beschrieb, kann schon nach der dort durchgemachten Behandlung unmöglich dieser empfindliche Körper gewesen sein. Unsere Verbindung ist auch gänzlich verschieden von derjenigen, welche E. Fischer und Hütz<sup>4)</sup> in Händen hatten, und für die E. Fischer<sup>5)</sup> später neben der Formel des Phenyl-indoxyls auch die eines *N*-Oxyphenyl-indols in Betracht zog. Durch die neueren Arbeiten von Angeli und Angelico<sup>6)</sup> dürfte ohnehin schon für die zweite Formel entschieden worden sein. Endlich kann auch der von letzteren Forschern als Phenyl-indoxyl angesprochenen Verbindung vom Schmp. 225° nicht mehr diese Konstitution zugestanden werden.

Reines Phenyl-indoxyl ist in Substanz (Blättchen) wie in Lösung farblos. Die Ätherlösung zeigt blauviolette Fluorescenz. Es schmilzt

<sup>1)</sup> R. A. L. [5] 13, I, 255.

<sup>2)</sup> B. 45, 1819 [1912].

<sup>3)</sup> A. 243, 246.

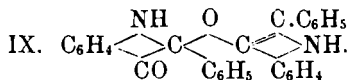
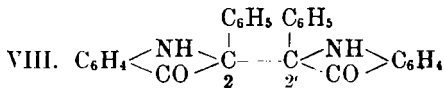
<sup>4)</sup> B. 28, 585 [1895].

<sup>5)</sup> B. 29, 2062 [1896]. Über vergebliche Versuche zur Darstellung von Phenylindoxyl berichtet Henze, B. 32, 3055 [1899].

<sup>6)</sup> R. A. L. [5] 13, I, 226 [1904], 15, II, 761 [1906].

teilweise unter Rotfärbung zwischen 140–145°. An der Luft oxydiert es sich sehr leicht zu einem gelben Körper, einer beständigen Oxydationszwischenstufe vom Indoxyl zum Indolon, die durch energischere Oxydationsmittel vollends in Phenyl-indolon übergeht. Momentan tritt die Luftydation zum gelben Körper ein bei Lösung des Phenyl-indoxyls in Natronlauge. Eine farblose, alkalische Lösung ist nur bei Anwendung von Zinnoxidul-Alkali erhältlich. Sie verhält sich wie eine Kúpe, indem sie von der Oberfläche her gelben Körper abscheidet.

Diese letztere, schön krystallisiert erhältliche Verbindung entspricht in ihrer Zusammensetzung einem Additionsprodukt von je einem Molekül Phenyl-indolon und Phenyl-indoxyl. Was ihre Konstitution anlangt, so erscheint sowohl die Bildung von 2.2'-Diphenyl-indigweiß (VIII) als auch die einer Anlagerungs-Verbindung (IX) nach Art des später zu besprechenden Alkoholadditionsproduktes an Phenyl-indolon als möglich:



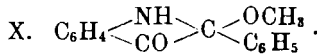
Die Untersuchung hierüber ist noch nicht abgeschlossen. Beim Erhitzen in indifferenten Mitteln, z. B. Xylol, geht die unzersetzt nur wenig lösliche Substanz unter Dissoziation und Orangefärbung in Lösung. Beim Erkalten krystallisiert unter Aufhellung der Farbe wieder der gelbe Körper aus. Nach Formel VIII wäre an eine Methyl-Dissoziation zwischen den Kohlenstoffatomen 2 und 2' zu denken, IX spricht für eine Spaltung in die ursprünglichen Komponenten Indolon und Indoxyl. Da die optische Untersuchung der dissoziierten Lösung nur auf die Anwesenheit von Phenyl-indolon schließen ließ, so nehmen wir vorläufig für den gelben Körper die Formel IX an.

#### Additionsprodukte und Salze.

Das Hauptinteresse bot die Frage, inwieweit Phenyl-indolon ähnlich abnorme Additionsfähigkeit zeigen würde, wie Dehydroindigo. Die Untersuchung ergab, daß diese Eigenschaft auch hier stark ausgeprägt ist, wenngleich nicht in dem Maße, wie bei jener Verbindung. Hingegen macht sich beim Phenyl-indolon eine deutliche Basizität bemerkbar, indem es mit Mineralsäuren unverkennbar wahre Salze liefert.

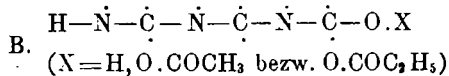
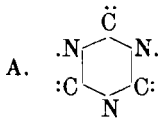
Neben der Anlagerung von Bisulfit, die nicht weiter auffällt, beobachteten wir eine solche von Wasser, Ammoniak, Anilin,

Alkohol, Phenol<sup>1)</sup>, und schwachen organischen Säuren wie Essigsäure und Propionsäure. Diese Additionsprodukte sind sämtlich hellgelb gefärbt. Sie entsprechen in ihrem ganzen Verhalten der gleichen Gruppe von Dehydroindigo-Derivaten und dürften daher ebenfalls unter Aufrichtung der Azomethin-Doppelbindung zu formulieren sein, z. B. das schwer dissoziierende Methylalkoholat in folgender Weise:



Analoge Zusammensetzung haben die leichter dissoziierenden basischen Additionsprodukte und die Bisulfitverbindung. Hydrat, Acetat und Propionat enthalten hingegen auf je 1 Mol. der Addenden 3 Mol. Phenyl-indolon, leiten sich also vermutlich von einem Trimeren<sup>2)</sup> des Ketons ab. Dies schließt unserer Anschauung nach ihre Konstitution als Kohlenstoff-Additionsprodukte nicht aus. Die Säuren sind sehr fest gebunden. Kochendes Wasser und Toluol bewirkt keine merkliche Veränderung. Sicher liegen keine Salze vor. Erst beim Kochen mit Eisessig, Benzaldehyd oder Nitrobenzol erhält man gelbrote Lösungen von Phenyl-indolon. Dämpfe dieser freien Verbindungen geben alle Additionsprodukte beim trocknen Erhitzen.

Bezüglich der Konstitution des trimeren Ketons würde eine Verkettung der Moleküle mittels der Azomethingruppen nach Schema A, wie sie auch z. B. im Anhydroformaldehydanilin angenommen wird, die Dissoziationsfähigkeit zur einfachen Verbindung gut erklären. Dem Hydrat, Acetat und Propionat wäre dann das offene Schema B zugrunde zu legen.



<sup>1)</sup> Nicht analysiert.

<sup>2)</sup> Polymerisation von Derivaten des Indolenins  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{CH}_2 \end{array} \right\rangle \text{CH}$ , der tautomeren Form des Indols, ist auch anderweitig beobachtet worden. Wagner (A. 242, 387) vermutet in einem Oxydationsprodukt des 3-Amino-methylketols das Polymere vom 2-Methyl-indolon:  $\left[ \text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{CO} \end{array} \right\rangle \text{C} \cdot \text{CH}_3 \right]_n$ . Die physikalischen Eigenschaften des Körpers machen dies angesichts derjenigen unseres einfachen Phenylindolons zur Gewißheit. — Brunner (M. 16, 849) beobachtete die Umwandlung des 3-Dimethylindolenins:  $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{array}{l} \text{N} \\ \text{C} \end{array} \right\rangle \text{C} \cdot \text{H}$   
 $\text{CH}_3 \quad \text{CH}_3$   
in ein Trimolekulares.

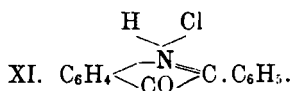
Scharf unterschieden von dieser Reihe gelber Additionsprodukte sind die äußerst leicht dissoziierenden, tiefgefärbten Verbindungen des Phenyl-indolons mit starken Säuren.

Das Chlorhydrat ist in Pulverform braunrot. Seine Lösung in Chloroform, welches bei Zusatz von etwas ätherischer Salzsäure geringe Mengen undissoziiert aufnimmt, zeigt ein reines tiefes Rot. Ohne Säurezusatz dissoziiert der Körper mit indifferenten Mitteln schon in der Kälte <sup>1)</sup>, und man erhält nur orangefarbene Lösungen des freien Ketons. Wasser zersetzt zu Salzsäure und Indolon-hydrat <sup>2)</sup>, Alkohol gibt momentan Alkoholat.

Dieselbe tiefrote Farbe, wie das undissoziiert gelöste Chlorhydrat, besitzt auch die Lösung des Ketons in konzentrierter Schwefelsäure <sup>3)</sup>.

Während Eisessig und Propionsäure wie indifferente Mittel, nämlich mit oranger Farbe lösen — die Ausscheidung der entsprechenden C-Additionsprodukte beginnt erst nach einiger Zeit —, ist die Lösung des Ketons in der starken Ameisensäure rot und diejenige in einer Chloroformlösung von Trichloressigsäure gleich in der Farbtiefe fast vollständig dem Sulfat und Chlorhydrat. Verdünnen mit Äther bewirkt Dissoziation unter Orangefärbung.

Dissoziationserscheinungen und Halochromie weisen also eindeutig darauf hin, daß mit starken Säuren wahre Salze entstehen, dem Chlorhydrat beispielweise folgende Konstitution zuzuschreiben ist:



Diese Tatsachen bilden eine wichtige Stütze derjenigen Argumente, welche für die Auffassung des Dehydro-indigo-Chlorhydrates als Kohlenstoff-Additionsprodukt sprachen (vorausgehende Abhandlung), und darin bestanden, daß Dehydroindigo in diesem Salzsäurederivat ebenso wie in seinen anderen Additionsprodukten keine Halochromie zeigt, währenddessen die Salzbildung

<sup>1)</sup> Nur Phenol löst unzersetzt mit tief bräunlichroter Farbe; beim Erhitzen tritt Umschlag in Gelb ein, wohl unter Bildung von Phenylindolon-C-Phenolat.

<sup>2)</sup> Wahrscheinlich entsteht hier das (in Wasser etwas lösliche) Hydrat der monomolekularen Verbindung. Näheres über Hydrate vergl. experim. Teil.

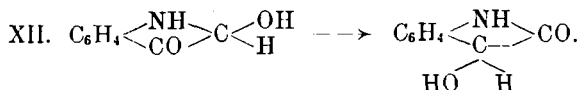
<sup>3)</sup> Auf Zugabe von Eis scheidet sich zunächst das in verdünnter Säure schwer lösliche Phenylindolonsulfat in rotbraunen Nadeln aus. Bei weiterem Verdünnen Dissoziation zu hellgelbem Hydrat.

des Dehydroindigos mit konzentrierter Schwefelsäure von Halochromie begleitet ist.

Die Farbe des Phenyl-indolon-Chlorhydrates beweist jetzt, daß bei der Bildung wahrer Salze von Indolon-Derivaten, also auch vom Dehydroindigo, mit gutem Grunde Halochromie erwartet werden kann. Die Gleichartigkeit der Farbvertiefung beim Phenyl-indolon-Chlorhydrat und -Sulfat zeigt ferner, daß im Falle des Dehydroindigos der Hinweis auf seine blaue Schwefelsäure-Reaktion und auf deren Gegensatz zur gelben Farbe des Chlorhydrates berechtigt war.

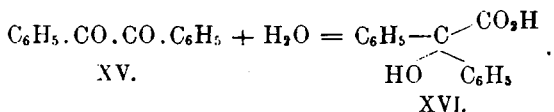
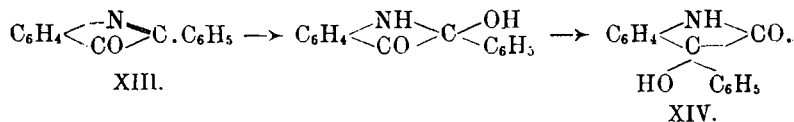
#### Phenylwanderung im Pyrrolkern.

Vor Jahresfrist wurde die Beobachtung mitgeteilt<sup>1)</sup>, daß bei den Spaltungen des Dehydroindigos durch Säuren und Alkalien statt des zu erwartenden 2-Oxy-indoxyls (XII) Dioxindol erhalten wird. Die hier anzunehmende Umlagerung beruht auf der Wanderung eines Wasserstoffatoms aus der 2-Stellung des Pyrrolkernes in die 3-Stellung:



Im weiteren Verlauf jener Arbeit wurde gefunden, daß bei Ersatz des fraglichen Wasserstoffatoms durch die Carboxylgruppe, auch diese, selbst wenn sie mit schweren Resten verbunden ist, die gleiche Wanderung vollführt.

Nach diesen Ergebnissen schien es nicht unwahrscheinlich, daß auch im Phenyl-indolon die Phenylgruppe zur Wanderung befähigt sei. Tatsächlich löst sich der Körper beim Erwärmen mit verdünnter alkoholhaltiger Natronlauge allmählich unter Entfärbung auf. Säuert man eine solche Lösung an, so fällt das von M. Kohn<sup>2)</sup> beschriebene 3-Phenyl-dioxindol in farblosen Nadeln aus (XIII  $\rightarrow$  XIV):



Die Analogie dieser Wanderung mit der »Benzilsäure-Umlagerung« (XV  $\rightarrow$  XVI), auf die schon früher hingewiesen wurde, ist

<sup>1)</sup> B. 44, 1455 [1911].

<sup>2)</sup> M. 81, 747 (1910).

hier vollkommen; denn das Phenyl-indolon ist im Grunde nichts anderes als ein cyclisches Derivat des Benzils selbst.

### Experimenteller Teil.

#### Ausgangsmaterial.

a) 3-Isonitroso-2-phenyl-indol (Formel III)<sup>1)</sup>. Das Phenyl-indol wird zweckmäßig als Rohprodukt so, wie man es nach dem Verfahren von E. Fischer<sup>2)</sup> aus Acetophenon-phenylhydrazon erhält, der Nitrosierung unterworfen. Man löst es in heißem Eisessig kühlt rasch ab und trägt in den entstandenen Krystallbrei unter Eiskühlung und Rühren festes Natriumnitrit in geringem Überschuß ein. Nach halbstündigem Stehen wird mit viel Wasser verdünnt und abgesaugt. Zur Reinigung löst man in heißer verdünnter Natronlauge, filtriert die erkaltete Lösung von den sich ausscheidenden Schmierem und fällt das Filtrat mit Essigsäure. Nötigenfalls werden die Schmierem nochmals mit Natronlauge ausgekocht. Ausbeute aus 500 g Acetophenon-phenylhydrazon 320 g reines Isonitroso-phenyl-indol.

b) 3-Amino-2-phenyl-indol (Formel IV)<sup>3)</sup>. 70 g Isonitroso-phenyl-indol werden in einer Mischung von 400 ccm doppeltnormaler Natronlauge und 200 ccm Spirit bei Wasserbadtemperatur gelöst und unter ständigem Umschütteln 150 g Natriumhydrosulfit allmählich zugesetzt, wobei sich das Reduktionsprodukt in farblosen bis gelblichen Flocken abscheidet. Man kühlt nach Beendigung der Reduktion schnell ab, saugt ab und wäscht mit Wasser. Während des Trocknens färbt sich die Substanz leicht grünlich. Man kann dies aber vermeiden, wenn man den Trockenprozeß durch vorheriges Waschen mit Alkohol beschleunigt. Die Ausbeute ist dann etwas geringer (92 bzw. 84% der Theorie).

#### 3-Imino-2-phenyl-indol (Formel V).

50 g Amino-phenyl-indol werden in 800 ccm Benzol fein verteilt, 200 g Bleidioxid<sup>4)</sup> zugegeben und unter zeitweiligem Eintauchen des Kolbens in heißes Wasser so lange geschüttelt, bis eine abfiltrierte Probe beim Erwärmen mit Eisessig keine Grünfärbung mehr gibt (Acetat des violetten Farbstoffs; vergl. allgemeinen Teil). Man saugt dann vom Bleischlamm ab und wäscht mit heißem Benzol nach. Das intensiv gelbe Filtrat wird unter vermindertem Druck bis zur beginnenden Krystallisation eingengt. Beim Erkalten erstarrt es zu einer

<sup>1)</sup> Literatur vergl. allgemeinen Teil.

<sup>2)</sup> A. 236, 133 [1886].

<sup>3)</sup> Literatur vergl. allgemeinen Teil.

<sup>4)</sup> Bleisuperoxyd II der Firma Kahlbaum.



Krystallmasse, die bei Anwendung von farblosem oder fast farblosem Amino-phenyl-indol orange-gelb, sonst etwas dunkler gefärbt ist. Ausbeute 42 g (85% der Theorie).

Die Substanz bildet glänzende Blättchen vom Schmp. 114.5°. Sie ist unlöslich in Wasser und Gasolin, sehr schwer in verdünnten Mineralsäuren ohne Farbveränderung<sup>1)</sup>, leicht in Äther und Benzol.

Beim Erwärmen mit verdünnten Säuren tritt Verseifung der Iminogruppe ein, wobei sich Phenyl-indolon als rotes Öl ausscheidet. Rauchende Salzsäure und konzentrierte Schwefelsäure verseifen schon in der Kälte unter Bildung von rotbraunen Indolon-Salzen.

0.1347 g Sbst.: 0.4022 g CO<sub>2</sub>, 0.0595 g H<sub>2</sub>O. — 0.1034 g Sbst.: 12.6 ccn N (14°, 711 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 81.55, H 4.85, N 13.59.  
Gef. » 81.47, » 4.94, » 13.52.

### 2-Phenyl-indolon C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>ON (Formel VI).

20 g rohes Phenyl-indolon-Chlorhydrat (s. u.) werden in fein gepulvertem Zustand einige Zeit mit etwa 1 l Benzol gekocht, wobei sich unter Dissoziation bereits ein großer Teil der Salzsäure verflüchtigt. Zur Vervollständigung der Abspaltung fügt man etwa 4 g gepulverten Kalk zu. Die filtrierte Lösung dampft man auf ein kleines Volumen ein und versetzt mit etwa der doppelten Menge Gasolin. Hierdurch werden geringe Mengen von nebenbei gebildetem Wasser-Additionsprodukt des Phenyl-indolons zur Abscheidung gebracht. Man saugt von diesem gelben Pulver ab und engt das Filtrat wiederum stark ein. Beim Erkalten erstarrt die Flüssigkeit zu einem intensiv roten Krystallaggregat des Ketons, das nach Absaugen mit Gasolin gewaschen wird. Ausbeute ca. 10 g reines Produkt. Zur Analyse wurde aus Äther umkrystallisiert.

Gasolin löst das Indolon schwer, Äther leicht (daraus flache Spieße), Benzol und Chloroform sehr leicht. Beim langsamen Verdunsten seiner Lösungen setzt es sich an den Gefäßwänden in baumförmigen Gebilden an. Wasser und verdünnte Säuren lösen die Verbindung sehr schwer mit gelber Farbe als Hydrat. Schwefelsäure gibt eine intensiv dunkelrote Färbung.

0.1351 g Sbst.: 0.4016 g CO<sub>2</sub>, 0.0530 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>ON. Ber. C 81.12, H 4.34.  
Gef. » 81.07, » 4.38.

2-Phenyl-indolon-N-Chlorhydrat, C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>ON, HCl (Formel XI). Man erhält das Salz in rotbraunen Nadeln beim Versetzen einer konzentrierten Phenyl-indolon-Lösung in Chloroform mit ätherischer

<sup>1)</sup> Wohl unter Bildung von  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown C \end{matrix} C_6H_5$ .  
NH, HCl

Salzsäure (Analysenpräparat); ferner beim Übergießen von Phenylindolon oder auch, wie schon erwähnt, von Imino-phenyl-indol mit rauchender Salzsäure. Zur Darstellung der auf letztere Art bequem zugänglichen Verbindung verreibt man Imin gründlich mit wenig Salzsäure, wobei alsbald ein dicker Brei des tiefbraunroten Keton-Chlorhydrates entsteht. Das Produkt wird direkt, ohne zu waschen, auf Ton abgepreßt, bis die Masse pulverig wird, und im Vakuum über Natronkalk vom Rest anhaftender Säure befreit. Der geringe Gehalt an Chlorammonium ist für die meisten Zwecke belanglos.

Zur Bestimmung des Salzsäuregehaltes wurde die Verbindung in Äther suspendiert und mit ammoniakhaltigem Wasser durchgeschüttelt, wobei sofort eine ätherische Indolon-Lösung entstand; die Salzsäure wurde in der wäßrigen Schicht nach dem Ansäuern mit Salpetersäure als Chlorsilber gefällt.

0.1814 g Sbst.: 0.1034 g AgCl. — 0.1500 g Sbst.: 7.5 ccm N (18.5°, 726 mm).

$C_{14}H_{10}O.NCl$ . Ber. Cl 14.02, N 5.73.  
Gef. » 14.25, » 5.55.

C-Acetat des trimeren 2-Phenyl-indolons, (Schema B, S. 2154).  
 $3 C_{14}H_9ON, CH_3.CO_2H$ .

Phenyl-indolon verwandelt sich bei mehrtägigem Stehen mit Eisessig in ein gelbes, schweres Krystallpulver obigen Additionsproduktes. Zur Isolierung saugt man von der dunkelgefärbten Mutterlauge ab und wäscht mit Äther. Chloroform löst die Substanz schwer, Aceton ziemlich leicht. Aus letzterem krystallisiert sie in hellgelben Nadeln, welche um 168° schmelzen (vorher Sintern und Rotfärbung).

0.1654 g Sbst.: 0.4700 g  $CO_2$ , 0.0727 g  $H_2O$ . — 0.1761 g Sbst.: 10.2 ccm N (14°, 714 mm). — 0.1546 g Sbst.: 0.4384 g  $CO_2$ , 0.0658 g  $H_2O$ .

$C_{44}H_{31}O_5N_3$ . Ber. C 77.50, H 4.59, N 6.17.  
Gef. » 77.50, 77.34, » 4.91, 4.76, » 6.47.

C-Propionat des trimeren 2-Phenyl-indolons,  
(Schema B, S. 2154).  $3 C_{14}H_9ON, C_2H_5.CO_2H$ .

Die Verbindung entsteht etwas leichter als das Acetat beim Stehen von Phenylindolon mit Propionsäure. Das hellgelbe Krystallpulver wurde nach Waschen mit Äther direkt analysiert. Die Löslichkeit entspricht derjenigen des Acetats. Schmp. 204° (von ca 180° an Rotfärbung).

0.1610 g Sbst.: 9.2 ccm N (18°, 719 mm).

$C_{45}H_{32}N_3O_5$ . Ber. 6.04. Gef. 6.34.

Hydrat des trimeren 2-Phenyl-indolons (Schema B, S. 2154).  
 $3 C_{14}H_9ON, H_2O$ .

Bei Behandlung des Phenyl-indolons und seines Chlorhydrates mit verdünntem Pyridin oder des Chlorhydrates mit Wasser allein wurde

nur entweder ein sehr zersetzliches Hydrat oder auch ein beständigeres Produkt erhalten, das aber bereits weniger Wasser enthielt als einem normalen, monomolekularen Hydrat entspräche. Gewichtskonstanz scheint erst bei Erreichung obiger Zusammensetzung einzutreten. Direkt wurde dieses trimere Hydrat als Nebenprodukt bei der Darstellung des Ketons erhalten, ferner überraschenderweise, als wir dieses, in der Absicht, ein Jodmethylat zu gewinnen, einige Tage mit Jodmethyl stehen ließen. Die Substanz ist sehr schwer löslich in Benzol und Äther, leicht in Chloroform, aus dem wir es zur Analyse umkrystallisierten (gelbe Nadelchen). Schmp. 168°. Dissoziiert nicht mit kochendem Wasser (darin unlöslich) oder Toluol, wenig mit Xylol, leicht mit Eisessig, Nitrobenzol und Benzaldehyd.

0.1220 g Sbst.: 0.3495 g CO<sub>2</sub>, 0.0518 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>42</sub>H<sub>39</sub>O<sub>4</sub>N<sub>3</sub>. Ber. C 78.56, H 4.51.

Gef. » 78.31, » 4.75.

## 2-Phenyl-indolon-Methylalkoholat, C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>ON, CH<sub>3</sub>.OH (Form. X).

Phenyl-indolon wird im Reagensglas mit sehr wenig Methylalkohol und einer Spur Ätzkali verrieben. Unter Umschlagen der Farbe nach Gelb erhält man sofort eine Lösung, die bei genügender Konzentration bald zu einem ölig-krystallinischen Brei erstarrt. Man läßt im Vakuum eintrocknen und krystallisiert das Produkt aus wenig Methylalkohol um, indem man die Lösung bei gewöhnlicher Temperatur verdunsten läßt. Nach mehrtägigem Stehen setzen sich vierseitige Blättchen ab. Auch die ölige Form, in welcher der Körper beim Verdünnen seiner alkoholischen Lösung auf Wasser ausfällt, wird bei längerem Stehen fest, dies kann allerdings Wochen in Anspruch nehmen. Die Verbindung ist spielend löslich in Alkohol, leicht in Äther und Benzol, fast unlöslich in Gasolin, unlöslich in Wasser. Beim Kochen mit Toluol findet keine merkliche Dissoziation statt.

0.1800 g Sbst.: 0.4988 g CO<sub>2</sub>, 0.0890 g H<sub>2</sub>O. — 0.1168 g Sbst.: 6.20 ccm N (20°, 720 mm).

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 75.31, H 5.44, N 5.86.

Gef. » 75.56, » 5.53, » 5.83.

## 2-Phenyl-indolon-Ammoniak (analog Formel X), C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>ON, NH<sub>3</sub>.

Aus einer mit Ammoniakgas gesättigten Ätherlösung des Phenyl-indolons setzt sich obiges Produkt in prachtvollen, gelben, prismatischen Krystallen ab.

Das aus Äther umgelöste Produkt beginnt bei 93° sich rötlich zu färben und schmilzt gegen 168°. Ziemlich leicht löslich in Äther und Benzol unter teilweiser Dissoziation. Beim Kochen mit Toluol oder Wasser vollständige Spaltung. Verdünnte Säuren zersetzen schon in der Kälte.

0.1610 g Sbst.: 18.2 ccm N (19°, 420 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. N 12.44. Gef. N 12.52.

2-Phenylindolon-Anilin (analog Formel X),  $C_{14}H_{11}ON$ ,  $C_6H_5.NH_2$ .

Das Keton wird mit sehr wenig Anilin verrieben, bis die Masse gelb wird. Das halbfeste Produkt wird mit Äther verrieben und aus demselben Mittel umkrystallisiert. Ziemlich leicht löslich hierin wie in Benzol. Schmp. ca.  $134^{\circ}$ . Dissoziation ähnlich wie beim Ammoniak-Additionsprodukt.

0.2665 g Sbst.: 22.8 ccm N ( $18^{\circ}$ , 720 mm).

$C_{20}H_{18}ON_2$ . Ber. N 9.49. Gef. N 9.50.

2-Phenyl-indolon-Kaliumbisulfid (analog Formel X),  $C_{14}H_9ON$ ,  
 $KHSO_3, 2H_2O$ .

Die durch Behandlung von Phenyl-indolon mit Natriumbisulfid erhaltliche gelbe Lösung wird filtriert und mit Chlorkalium ausgesalzen. Das Kaliumsalz, gelbe Blättchen, ist leicht löslich in Wasser, sehr schwer in Chlorkaliumlösung. Es wurde mit Eiswasser bis zum Verschwinden der Chlorreaktion gewaschen und an der Luft zur Konstanz getrocknet. Mit rauchender Salzsäure entsteht unter Abspaltung schwefliger Säure Phenyl-indolon-Chlorhydrat.

0.1654 g Sbst.: 0.2916 g  $CO_2$ , 0.0588 g  $H_2O$ . — 0.3167 g Sbst.: 0.0788 g  $K_2SO_4$ .

$C_{14}H_{14}O_6NSK$ . Ber. C 48.19, H 4.06, K 11.17.

Gef. » 48.09, » 3.97, » 11.11.

2-Phenyl-indoxyl  $C_{14}H_{11}ON$  (Formel VII).

3 g Phenyl-indolon-Chlorhydrat werden mit etwa 50 ccm einer starken, salzsauren Zinnchlorürlösung verrieben, wobei, ohne daß Lösung eintritt, die rotbraune Farbe des Salzes schnell verschwindet. Das entstehende Roh-Phenylindoxyl soll grauweiß bis ganz schwach gelblich aussehen. Bei stärkerer Gelbfärbung (Zwischenkörper) erhitzt man vorübergehend auf dem Wasserbade. Man saugt nun unter möglichst raschem Arbeiten ab, preßt, ohne zu waschen, auf Ton, bis die Masse eben pulverig wird, und bringt sie in einen bereitstehenden Kolben, welcher etwa  $\frac{1}{2}$  kg siedenden Tetrachlorkohlenstoff und als Trockenmittel Natriumsulfat enthält, und aus dem die Luft durch einen Kohlensäurestrom abgehalten wird. Sobald Lösung erfolgt ist, filtriert man in ein eisgekühltes Gefäß, durch dessen Inneres ebenfalls Kohlensäure streicht. Aus der einfließenden Lösung krystallisiert alsbald das reine Phenyl-indoxyl in farblosen Blättchen. Nach einigermaßen vollständiger Abscheidung saugt man rasch ab, wäscht mit Petroläther, bringt sofort in einen mit Kohlensäure gefüllten Exsiccator und evakuiert. Ausbeute etwa 1 g. Das Produkt wurde nach  $\frac{1}{2}$  Stunde analysiert.

Phenyl-indoxyl färbt sich bei  $140-145^{\circ}$  unter teilweisem Schmelzen rot. Tetrachlorkohlenstoff löst ziemlich schwer, Ligroin schwer, Petroläther sehr schwer, Äther sehr leicht. Andere Lösungsmittel

(z. B. Benzol) bewirken beim Erhitzen starke Gelbfärbung (Bildung von Oxydationszwischenprodukt); auch die trockne Substanz oxydiert sich rasch. Solche Präparate sind nicht mehr klar und farblos in Äther löslich.

0.0942 g Sbst.: 0.2784 g CO<sub>2</sub>, 0.0466 g H<sub>2</sub>O. — 0.19.66 g Sbst.: 11.8 ccm N (15°, 714 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>ON. Ber. C 80.39, H 5.26, N 6.88.

Gef. » 80.60, » 5.53, » 6.66.

2-Phenyl-indolon-2-Phenyl-indoxyl (wahrscheinlich Formel IX auf S. 2153) C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>ON.C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>ON.

Die Verbindung entsteht bei Vereinigung der Lösungen beider Komponenten. Als deren schwerlösliche Oxydationszwischenstufe tritt sie leicht bei Reduktion von Phenyl-indolon oder Oxydation von Phenyl-indoxyl auf. Zur Darstellung behandelt man am besten rohes, mit Wasser gewaschenes und auf Ton abgepreßtes Phenyl-indoxyl einfach mit einer ziemlich großen Menge kochenden Benzols. Es löst sich darin unter Orangefärbung, was auf teilweiser Antoxydation zu Phenyl-indolon beruht. Aus der heiß filtrierten, stark eingeeengten Flüssigkeit krystallisiert das Indolon-indoxyl in gelben Nadelchen aus. Die gewonnene Substanz ist direkt rein; sie färbt sich von ca. 178° an rot und schmilzt bei 180—181°. Unzersetzt ist sie in indifferenten Mitteln sehr wenig bis nicht löslich. Höher siedende, wie Toluol und Xylol, lösen leicht unter Dissoziation und Orangefärbung; beim Erkalten Rückbildung des gelben Körpers. Beständig gegen Kochen mit Wasser und verdünnten Säuren. Auch heiße verdünnte Natronlauge greift nur äußerst schwer an.

0.1202 g Sbst.: 0.3554 g CO<sub>2</sub>, 0.0556 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 80.72, H 4.80.

Gef. » 80.64, » 5.17.

3-Phenyl-dioxindol aus 3-Imino-2-phenyl-indol oder aus 2-Phenyl-indolon (Formel XIV).

Das Keton oder dessen Imin<sup>1)</sup> wird einige Zeit mit verdünnter Natronlauge unter Zusatz von etwas Alkohol gekocht und die bald entstehende farblose Lösung nach dem Erkalten angesäuert. Weiße Nadeln vom Schmp. 213°. Identisch mit der von M. Kohn (l. c.) beschriebenen Verbindung.

0.1551 g Sbst.: 0.4244 g CO<sub>2</sub>, 0.0685 g H<sub>2</sub>O. — 0.1814 g Sbst.: 10.2 ccm N (17°, 712 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 74.66, H 4.89, N 6.08.

Gef. » 74.62, » 4.96, » 6.18.

<sup>1)</sup> Hier erfolgt gleichzeitig Ammoniakabspaltung.