

0.2 ccm 0.1 *n*-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> entsprechend einer Schwefelsäuremenge von 0.001 g gaben hiernach einen Ausschlag von 5.2 Skalenstrichen. Da man eine Genauigkeit bis auf 1 Skalenstrich erzielen kann, so ist auch diese Methode gewiß für viele Zwecke genügend empfindlich. Auch hier wird man die Empfindlichkeit möglicherweise durch Anwendung von Salzen noch höherer Fettsäuren, wie Capronsäure usw. steigern können.

### 113. W. Madelung und M. Tencer: Über schwefelhaltige Derivate des Indols und Methyl-indols.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 5. Mai 1915.)

Die im Folgenden beschriebenen Versuche bezweckten die Darstellung eines  $\beta$ -Mercapto-indols, dessen Untersuchung im Hinblick auf die Eigenschaften der dieser hypothetischen Verbindung analogen Verbindungen Indoxyl und  $\beta$ -Amino-indol ein gewisses Interesse haben mußte, da man hoffen konnte, wie aus letzteren Verbindungen auch aus ihr durch vorsichtige Oxydation ein Derivat des Indigblaus zu gewinnen. In dieser wäre dann der Sauerstoff der Carbonylgruppen durch Schwefel ersetzt zu denken.

Eine Reihe von Versuchen zur Synthese der gesuchten Verbindung durch Ringschluß mißlingen; dagegen gelang es, Schwefel und schwefelhaltige Reste in die Verbindungen Indol und Methylindol einzuführen. Leider glückte es bisher nicht, das eigentliche Ziel der Einführung einer Mercaptogruppe zu erreichen. Immerhin dürfte die Beschreibung schwefelhaltiger Derivate eine nicht unwesentliche Erweiterung unserer Kenntnisse in dieser Reihe bringen.

B. Oddo hat zuerst auf die Verwendbarkeit der magnesiumorganischen Verbindungen des Indols und Pyrrols für Synthesen in der Indol- und Pyrrolreihe hingewiesen. Die durch Einwirkung Grignardscher Lösungen auf Indol entstehenden Indolmagnesiumhalogenide verhalten sich bei ihren Umsetzungen mit organischen Halogeniden nach Oddos Untersuchungen in der Regel so, wie wenn die  $\beta$ -Stellung durch den Halogenmagnesiumrest substituiert wäre. So erhält man durch Umsetzung mit Alkyl- oder Acylhalogeniden  $\beta$ -Alkyl- bzw.  $\beta$ -Acylindole<sup>1)</sup>. Die Homologen des Indols verhalten sich ebenso

<sup>1)</sup> G. 41, I, 221, 234.

Es lag daher nahe, zu versuchen, das oben genannte Ziel durch Einwirkung von Schwefel auf Indolmagnesiumbromid zu erreichen. Aromatische Organomagnesiumverbindungen reagieren nämlich nach den Untersuchungen von Taboury und Wuyts<sup>1)</sup> recht glatt mit Schwefel unter Bildung der entsprechenden Thiophenole. Die Erwartung, auf dieselbe Weise aus Indolmagnesiumbromid ein Mercaptoindol zu erhalten, erfüllte sich jedoch nicht. Schwefel reagiert zwar mit dieser wie mit anderen magnesiumorganischen Verbindungen leicht bei Zimmertemperatur. Bei der Aufarbeitung des Reaktionsprodukts konnte aber neben unangegriffenem Indol nur ein indifferentes Produkt gewonnen werden, dessen Molekül sich aus zwei durch ein Atom Schwefel verbundene Indolylreste<sup>2)</sup> zusammensetzt und das dementsprechend  $\alpha, \alpha'$ -Diindolylsulfid genannt sein mag. Ganz analog reagiert auch  $\alpha$ -Methylindol unter Bildung eines  $\alpha, \alpha'$ -Dimethyldiindolylsulfids. In keinem Falle war eine Andeutung für die Bildung eines alkalilöslichen Produkts erkennbar, das sich doch jedenfalls bei Gegenwart eines Mercaptans hätte finden lassen müssen.

Die neuen Verbindungen zeigen ein nach ihrer Zusammensetzung auffällig indifferentes Verhalten gegenüber chemischen Reagenzien. So gelang es nicht, irgend welche Additionsprodukte mit Säuren zu isolieren, und es ist auch in den meisten Fällen kein Anzeichen dafür vorhanden, daß eine Anlagerung stattfinden kann; selbst Pikrinsäure und Überchlorsäure, mit denen man sonst die schwächsten basischen Eigenschaften nachweisen kann, sind wirkungslos, nur konzentrierte Schwefelsäure zeigte durch das Auftreten von Orangefärbung, im Falle der Schwefelverbindung des Methylindols vorübergehende Blaufärbung eine Einwirkung an. Versuche zum Nachweis von Iminogruppen waren ebenfalls erfolglos. Weder durch Einwirkung von salpetriger Säure noch durch mehrstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid konnte eine Veränderung erzielt werden. Auch gegen oxydierende Einflüsse wie gegen Übermangansäure sind die Verbindungen relativ widerstandsfähig und es gelang nicht, die Sulfide in Sulfone überzuführen. Alkoholische Kalilauge verursacht beim Kochen nur geringe Zersetzung. Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt zersetzen sich die Sulfide unter Auftreten von Indol bzw. Methylindol.

<sup>1)</sup> A. ch. [8] 15, 5; Bl. [3] 29, 689; [4] 5, 505.

<sup>2)</sup> Mit der Bezeichnung Indolyl für das vom Indol abgeleitete Radikal folgen wir dem Vorschlag P. Jacobsons in V. Meyers und P. Jacobsons Lehrbuch der organischen Chemie, 2. Bd., 3. Tl., S. 220, diese statt der früher gewählten Bezeichnung Indyl zu benutzen.

Da die Einwirkung von Schwefel auf Indolmagnesiumbromid nicht zur Gewinnung des gesuchten Mercaptans geführt hatte, wurde versucht, ob vielleicht die Behandlung jener Verbindung mit Schwefeldioxyd zu der entsprechenden Sulfinsäure führen möchte, durch deren Reduktion dann das Mercaptan hätte erhalten werden können. Die Möglichkeit einer solchen Reaktion wäre begründet durch die Untersuchung von Rosenheim und Singer<sup>1)</sup>, nach der Sulfinsäuren sich leicht beim Einleiten von Schwefeldioxyd in Grignardsche Lösungen bilden. Allein auch in diesem Falle wurde nur ein indifferentes Produkt erhalten, das sich bei weiterer Untersuchung als das dem Sulfid entsprechende Sulfoxyd erwies. Durch Reduktion mit Zinkstaub und Eisessig konnte es nämlich glatt in erstere Verbindung übergeführt werden.

Das Sulfoxyd zeigt im allgemeinen die gleiche Indifferenz gegenüber Reagenzien wie das Sulfid, es ist aber unbeständiger als dieses und seine Lösungen zersetzen sich bei längerem Kochen zum Teil unter Auftreten von Indol und schwefliger Säure.

Als eine weitere, wenn auch weniger glatte Methode zur Einführung von Schwefel in den Indolrest wurde die Einwirkung von Chlorschwefel,  $S_2Cl_2$ , auf Indolmagnesiumbromid gefunden, die ebenfalls zur Bildung von Diindolylsulfid führt. Ein Versuch, durch Anwendung von  $S_2Cl_2$  das entsprechende Disulfid zu erhalten, ergab keine isolierbaren Produkte.

Für die Konstitution der Schwefelverbindungen des Indols bestehen zwei Möglichkeiten. Entweder werden die zwei Indolreste durch das Schwefelatom am Stickstoff oder am  $\beta$ -ständigen Kohlenstoffatom mit einander verbunden. Die vergeblichen Versuche, Iminogruppen nachzuweisen, sprechen wohl eher für die Bindung am Stickstoff. Jedenfalls steht die Indifferenz dieser Verbindungen in erheblichem Gegensatz zu der großen Reaktionsfähigkeit der meisten anderen Verbindungen der Indolreihe.

### Experimentelles.

#### Diindolyl-sulfid.

Zu einer Lösung von Äthylmagnesiumbromid aus 2.5 g Magnesium und 11 g Bromäthyl in 100 g wasserfreiem Äther werden 12 g Indol zugesetzt. Nach Beendigung der Äthan-Entwicklung wird turbiert und allmählich 3.2 g feinstes Schwefelpulver zugesetzt. Der Schwefel scheint sich im ersten Moment zu lösen, doch alsbald scheiden sich feste Massen aus, die vom weiter zugesetzten Schwefel nicht zu unter-

<sup>1)</sup> B. 37, 2, 2152 [1904].

scheiden sind. Man läßt einige Stunden stehen, filtriert vom Äther ab, behandelt zur Entfernung von Magnesiumverbindungen mit Salzsäure und krystallisiert aus Alkohol um. Ausbeute etwa 5 g. Nach weiterem Umkrystallisieren aus Xylol ist die Verbindung rein. Sie krystallisiert in farblosen Nadeln und schmilzt bei 232°. Die Verbindung ist in den meisten üblichen Lösungsmitteln mäßig, in Aceton leicht löslich.

0.1696 g Sbst.: 0.4514 g CO<sub>2</sub>, 0.0736 g H<sub>2</sub>O. — 0.1775 g Sbst.: 0.1582 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. C 72.73, H 4.65, S 12.12.  
Gef. » 72.59, » 4.86, » 12.24.

#### α, α'-Dimethyldiindolyl-sulfid.

Zur Darstellung dieser Verbindung verfährt man ganz ebenso wie für das Diindolylsulfid angegeben wurde, indem man die entsprechende Menge (13 g) α-Methylindol anwendet. Das erhaltene Produkt hat im allgemeinen die gleichen Eigenschaften wie obige Verbindung. Die Verbindung schmilzt bei 226°.

0.2148 g Sbst.: 0.1713 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. S 10.96. Gef. S 10.96.

#### Diindolyl-sulfoxyd.

Indolmagnesiumbromid wird in gleicher Weise wie für Diindolylsulfid angegeben, dargestellt und unter Turbinieren überschüssige ätherische Schwefeldioxyd-Lösung zutropft. Ein unlösliches Produkt scheidet sich aus, das nach dem Behandeln mit Salzsäure in Alkohol aufgenommen wird. Auf Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung fallen farblose Nadelchen. Die Substanz schmilzt nach abermaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 157° unter Zersetzung.

0.1303 g Sbst.: 0.3282 g CO<sub>2</sub>, 0.0512 g H<sub>2</sub>O. — 0.1280 g Sbst.: 0.1022 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>SO. Ber. C 68.57, H 4.29, S 11.42.  
Gef. » 68.70, » 4.41, » 10.97.

#### Reduktion des Diindolyl-sulfoxyds.

0.5 g Diindolylsulfoxyd werden in Eisessiglösung einige Zeit unter Zusatz von Zinkstaub auf dem Wasserbad erwärmt, dann wird vom Zinkstaub abfiltriert und das Reduktionsprodukt mit Wasser ausgefällt. Nach Trocknen und Umkrystallisieren aus Toluol erwies es sich durch Schmelzpunkt und Mischprobe als Diindolyl-sulfid.

### Einwirkung von Chlorschwefel auf Indol-magnesiumbromid.

Indol-magnesiumbromid aus 12 g Indol in 100 ccm Äther werden unter Turbinieren mit 5.5 g Chlorschwefel,  $SCl_2$ , versetzt. Eine halb-feste, grünliche Masse scheidet sich aus. Beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure geht alles bis auf wenig Harz in den Äther, aus dem nach Trocknen und Abdestillieren öldurchtränkte Krystalle erhalten werden, die sich nach mehrfachem Umkrystallisieren durch Schmelzpunkt und Mischprobe als Diindolyl-sulfid erweisen.

### 114. W. Madelung und M. Tencer: Über einige Reaktionen des Indols.

[Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Freiburg i. Br.]

(Eingegangen am 5. Mai 1915.)

Beim Erhitzen von Anilin mit Schwefel erhält man nach Merz und Weith<sup>1)</sup> *p*-Diaminophenyl-sulfid. Da beabsichtigt wurde, schwefelhaltige Indolderivate darzustellen (vergl. die vorhergehende Mitteilung), wurden auch Versuche angestellt, dieses Ziel in analoger Weise durch direkte Einwirkung von Schwefel auf Indol zu erreichen. Beim Erhitzen von Indol mit Schwefel tritt bei 180—190° tatsächlich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff Reaktion ein. Beim Aufarbeiten der Schmelze erhält man eine farblose Verbindung, die bei schnellem Erhitzen bei 326° unter Zersetzung schmilzt.

Die Verbindung ist stickstoffhaltig, aber überraschenderweise schwefelfrei. Analyse und Molekulargewichtsbestimmung ergaben eine Zusammensetzung, die der Formel  $C_{14}H_{12}N_2$  entspricht, d. h. also, die neue Verbindung ist aus zwei Molekülen Indol unter Verlust je zweier Atome Kohlenstoff und Wasserstoff entstanden. Bei Einwirkung von schwachen Oxydationsmitteln wie Eisenchlorid, verdünnten Lösungen von Jod oder Brom entsteht ein grünes, schwer lösliches Oxydationsprodukt, das nicht in krystallinischem Zustand erhalten werden konnte. Die stark fluoreszierenden Lösungen der Verbindung sind auch gegen den Sauerstoff der Luft nicht unempfindlich und färben sich beim Stehen allmählich grünlich. Außer ihrer Oxydierbarkeit zeigt die Verbindung wenig charakteristische Eigenschaften. So zeigt sie auch keine basischen Eigenschaften oder Neigung zur Bildung additioneller Verbindungen, etwa mit Pikrinsäure wie Indol oder substituierte Indole. Ebenso wenig gelang es, die

<sup>1)</sup> B. 4, 384 [1871].