

Einwirkung von Chlorschwefel auf Indol-magnesiumbromid.

Indol-magnesiumbromid aus 12 g Indol in 100 ccm Äther werden unter Turbinieren mit 5.5 g Chlorschwefel, $S\text{Cl}_2$, 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 Weith¹⁾ *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

¹⁾ B. 4, 384 [1871].

Verbindung zu acetylieren oder benzoyleieren. Daß die Verbindung trotzdem eine Konstitution besitzt, die den Indolkern irgendwie enthält, dafür spricht der Umstand, daß bei der Oxydation mit konzentrierter Salpetersäure Isatin erhalten wurde (Indophenin-Reaktion).

Über die Konstitution der Verbindung kann man bis jetzt nur Vermutungen äußern. Nach der analytischen Zusammensetzung könnte sie ein Anilino-indol sein, und es wäre nach dem sonstigen Verhalten der Indole zu vermuten, daß der Substituent in den Pyrrolkern eingetreten ist. In diesem Falle könnte der Anilinoest aber nur am Stickstoff sitzen, da weder α - noch β -Anilino-indol mit der Verbindung identisch ist. Man müßte andernfalls schon annehmen, daß ein Indolkern mit der Gruppe C_6H_4NH einen neuen Ring bildet, doch müßte in diesem Falle der stickstoff-haltige Ring wohl hydroaromatische Eigenschaften erhalten, was mit dem Mangel basischer Eigenschaften kaum vereinbar ist.

Es sei übrigens noch erwähnt, daß eine der beschriebenen analoge Reaktion bei Homologen des Indols wie α -Methyl-indol nicht gelungen ist.

Eine überraschend leichte Aufspaltung des Indols wurde beobachtet bei dem Versuche, das Anil des Indolons darzustellen, durch dessen Reduktion β -Anilino-indol erhalten werden sollte ¹⁾. Bei den Homologen des Indols können die entsprechenden Verbindungen sehr leicht und in nahezu quantitativer Ausbeute erhalten werden, indem man erstere nach den Angaben von Angeli und Morelli ²⁾ mit den äquimolekularen Mengen Nitrosobenzol unter Zusatz weniger Tropfen alkoholischer Kalilauge kondensiert.

Bei dem Versuch, in derselben Weise ein Anil des nicht substituierten Indolons von der Formel $C_6H_4 \begin{array}{c} C : NC_6H_5 \\ \diagdown \quad \diagup \\ N \end{array} CH$ darzustellen,

verlief die Reaktion in ganz eigenartiger Weise. Zwar tritt auch in diesem Falle schon bei gewöhnlicher Temperatur eine Reaktion ein, unter Gelbfärbung des Gemisches, doch scheidet sich keine Spur der erwarteten Verbindung aus, die nach Analogie zu den Reaktionsprodukten der Homologen sehr schwerlöslich hätte sein müssen. Statt dessen zeigt der charakteristische Geruch nach Phenyl-carbylamin die Bildung dieser Verbindung an. Das Reaktionsgemisch wurde nach genauem Neutralisieren im Vakuum fraktioniert und der das Phenyl-carbylamin enthaltende Anteil für sich aufgefangen. Ein höher sie-

¹⁾ Diese Verbindung wurde inzwischen von Hrn. Wilhelmi durch Einwirkung von Anilin auf β -Aminoindol-chlorhydrat erhalten.

²⁾ R. A. L. (5) 17, I, 697.

dender Bestandteil war, jedenfalls durch sekundäre Reaktion entstandenes, Azobenzol. Der Phenylcarbylamin-enthaltende Teil wurde mit Salzsäure erwärmt und das entstandene Anilin durch Überführung in Benzanilid identifiziert.

Die beschriebene Reaktion dürfte dahin zu deuten sein, daß als erstes Reaktionsprodukt in der Tat das erwartete Anil des Indolons entsteht. Diese Verbindung ist aber im Gegensatz zu ihren Homologen unbeständig und zerfällt schon bei gewöhnlicher Temperatur in zwei gleiche Teile, nämlich Phenyl-carbylamin. Dieses auffallende Verhalten erweist aufs neue die außerordentliche Mannigfaltigkeit der Reaktionen innerhalb der Indolgruppe.

Experimentelles.

Einwirkung von Schwefel auf Indol.

10 g Indol und 4 g Schwefel werden in einem Reagensglase 2 Stunden lang auf 180—190° erhitzt. Nach dem Erkalten wird die Schmelze fein zerrieben und mit Aceton aufgenommen. Der größte Teil des Schwefels bleibt ungelöst, doch geht ein kleiner Teil mit in Lösung. Um ihn zu entfernen, wird mit einer wäßrigen Natriumsulfidlösung ausgefällt, in der der Schwefel gelöst bleibt. Das ausgefällte Reaktionsprodukt (etwa 3 g) wird zweimal aus wenig Aceton umkrystallisiert. Man erhält es in Nadelchen, die bei langsamen Erhitzen bei 319° unter teilweiser Zersetzung, bei schnellem Erhitzen erst bei 326° schmelzen. Die Verbindung ist in Aceton, Eisessig, Alkohol und Pyridin leicht, in Äther, Benzol und Xylol schwerer löslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich mit gelber Farbe, die beim Erwärmen grün wird.

0.1835 g Sbst.: 0.5413 g CO₂, 0.0906 g H₂O. — 0.1198 g Sbst.: 0.3548 g CO₂, 0.0628 g H₂O. — 0.1262 g Sbst.: 15.8 ccm N (30°, 746 mm).

C₁₄H₁₂N₂. Ber. C 80.77, H 5.77, N 13.46.

Gef. > 80.45, 80.77, > 5.52, 6.00, > 13.28.

Mol.-Gew., kryoskopisch in Naphthalin:

C₁₄H₁₂N₂. Ber. 208. Gef. 206.