

imins (VI) nachgewiesen, in welchem die ungesättigten Eigenschaften durch die Ringspannung bedingt sein sollen. Bei den Einwirkungsprodukten von 1.2-Brom-äthan-sulfochlorid auf Amine kann jedoch aus vorliegendem Material noch nicht zwischen den Ring- und den Vinyl-Formeln endgültig entschieden werden.

Beschreibung der Versuche ⁶⁾.

1 Äquivalent 1.2-Brom-äthan-sulfochlorid⁷⁾ wurde in ätherischer Lösung mit 2 Äquivalenten Anilin versetzt, nach dem Abfiltrieren des ausgeschiedenen Anilin-Chlor- und -Bromhydrats der Äther abgedunstet und der Rückstand mit Wasser bzw. verd. Salzsäure behandelt. Das hierbei verbleibende ölige Rohprodukt wurde in Äther aufgenommen und die mit Glaubersalz getrocknete ätherische Lösung nach dem Versetzen mit Petroläther bis zur Abscheidung eines mit Krystallen durchsetzten Öles eingedampft, welches nach dem Umkrystallisieren aus Benzin schließlich farblose Krystalle vom konst. Schmp. 53° lieferte. Die mit Ausnahme von Benzin und Petroläther in allen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln und auch in Alkalilauge leicht lösliche Verbindung entfärbte verd. alkalische Permanganat-Lösung und ergab Analysenwerte, welche auf die Formel $C_8H_9O_2NS$ eines Äthylen-sulfimidobenzols bzw. eines Vinyl-sulfanilids (III bzw. IV) stimmten.

4.576 mg Sbst.: 8.760 mg CO_2 , 1.990 mg H_2O . — 4.826 mg Sbst.: 0.334 ccm N (13°, 735 mm).

$C_8H_9O_2NS$. Ber. C 52.42, H 4.95, N 7.65. Gef. C 52.21, H 4.87, N 7.99.

293. Hermann Leuchs und Helmut Schulte Overberg: Über die Indolenine aus *asymm.* Dibenzyl- und Tribenzyl-aceton (Über Indolenine, IV.).

(Eingegangen am 13. Juni 1931.)

Das *asymm.* Dibenzyl-aceton war aus α, α -Dibenzyl-acetessigester mit Eisessig-Jodwasserstoffsäure¹⁾ glatt erhalten worden, während die übliche alkalische Keton-Spaltung in diesem Falle versagt. Wie wir nachträglich festgestellt haben, ist offenbar das neue Keton bereits auf einem anderen Wege dargestellt: aus Dibenzyl-essigsäureamid mit Methyl-magnesiumjodid von Mills und Akers²⁾, denen schon die Bereitung des Dibenzyl-acetessigesters Schwierigkeiten gemacht hatte. Allerdings ist der Ester nur bei sorgfältiger Vermeidung der Alkoholyse¹⁾ in einer Ausbeute von 58% d. Th. gewinnbar. Nach dem angegebenen Sdp.₁₆ 120—122° wären die Keton-Produkte zwar verschieden, denn wir bestimmten vielfach Sdp.₁₀ 186°, aber sicher liegt hier ein Versehen vor. Denn bei unserer Synthese des Tribenzyl-acetons kondensierten wir das Di-derivat zunächst mit Benzaldehyd, und der Schmelzpunkt von 64—65° stimmt genügend mit dem von Mills und Akers angegebenen: 66—67° für den ebenso bereiteten Körper überein.

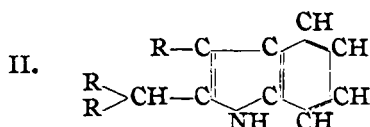
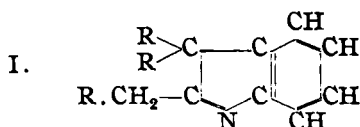
⁶⁾ Mitbearbeitet von Josef Riesz. ⁷⁾ Herstellung, vergl. E. Abderhalden u. E. Riesz, Fermentforschung 12, 198 [1930].

¹⁾ H. Leuchs u. A. Heller, B. 62, 872 [1929].

²⁾ Journ. chem. Soc. London 1925, 2475.

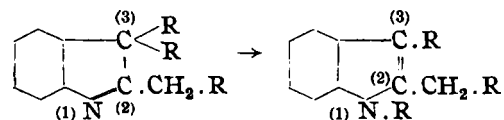
Das 3-Benzyliden-1,1-dibenzyl-aceton lagerte leicht Brom zu einem kristallisierten Dibromid an. Mit Phenyl-hydrazin entstand ein Körper von der Formel des Phenyl-hydrazons. Daß sich aber in der Tat unter Beteiligung der C:C-Bindung das isomere 1,5-Diphenyl-3-[dibenzyl-methyl]-pyrazolin gebildet hatte, zeigte seine Beständigkeit gegen Permanganat.

Die Reduktion des Benzalkörpers verlief in Alkohol mit Natrium-amalgam glatt, und mehr als 80% Tribenzyl-aceton erhielt man in farblosen Krystallen vom Schmp. 62°. Auch das Phenyl-hydrazon kristallisierte leicht; es wurde der Indolenin-Kondensation durch Erhitzen mit viel Zinkchlorid in alkohol. Lösung unterworfen. Die Aufarbeitung ergab aber wider Erwarten, daß das Hauptprodukt nicht wie sonst aus Äther in 5-n. HCl ging; der so behandelte Äther lieferte vielmehr 70% Krystalle vom Schmp. 124°, die nach der Analyse das gesuchte Indolenin $C_{30}H_{27}N$ oder ein Isomeres davon waren. Sie besaßen nämlich keinerlei basische Eigenschaften: weder mit Pikrinsäure in Äther noch mit 2-n. $HClO_4$ konnte Salzbildung nachgewiesen werden. Dieses Verhalten läßt sich auch durch die Annahme einer Indol-Bildung nach II statt I nicht erklären, da ja auch Indole Pikrate und andere, wenn auch unbeständige, Salze geben: $R=CH_2 \cdot C_6H_5$.



Deshalb wurde versucht, den Körper mit dem 3,3-Dibenzyl-2-methylindolenin¹⁾ aus *asymm.* Dibenzyl-aceton in Beziehung zu bringen. Das reaktionsfähige Methyl dieser Base konnte durch einfaches Erhitzen auf 140° mit Benzaldehyd kondensiert werden. Man gewann außer dem Stoff $C_{53}H_{46}N_2$ aus 1 Mol. Aldehyd und 2 Mol. Base reichlich farblose Nadeln des 2-Styryl-3,3-dibenzyl-indolenins, die mit *n*-HCl oder 2-n. $HClO_4$ leicht gelbe, kristallisierte Salze bildeten. Mit Platinoxid in Eisessig nahm die Base 4 H-Atome auf und wurde in einen Stoff verwandelt, der als salzsaures Salz aus Alkohol in farblosen Nadeln gefällt wurde. Nach der Analyse lag ihm die Base $C_{30}H_{29}N$, das 2-Phenäthyl-3,3-dibenzyl-indolin, zugrunde. Auch das Perchlorat kristallisierte gut.

Es gelang jedoch nicht, auch das fragliche Indolenin $C_{30}H_{27}N$ katalytisch zu diesem Stoff zu hydrieren. Man erhielt bei 2 Versuchen, wo 1.6 und 2.6 H-Atome aufgenommen waren, den Körper überwiegend unverändert zurück, so daß der Rest wohl in den Benzolkernen mehr oder weniger reduziert war. Dieses Verhalten macht ebenso wie die Passivität gegen Säuren das Vorliegen eines Indolenins unwahrscheinlich, auch die Formel $C_{30}H_{27}N$ des Anils des 3-Benzyliden-1,1-dibenzyl-acetons wird durch die

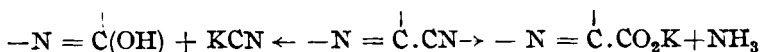


Beständigkeit gegen Permanganat und Hydrierung ausgeschlossen. Vielleicht kommt in Frage ein Indol, das durch Umlagerung eines Benzylrestes (R) von 3 nach 1 entstanden ist. Auf jeden Fall

handelt es sich hier entweder um einen Stoff von ungewöhnlichen Eigenschaften oder um einen unerwarteten Reaktionsverlauf.

Ähnlich dem Benzaldehyd ließ sich auch dessen *m*-Nitroderivat mit dem Indolenin $C_{23}H_{21}N$ kondensieren. Man gewann das *Pr*-2-[*m*-Nitro-styryl]-3.3-dibenzyl-indolenin und dessen Verbindung mit 4 Mol. HCl, beide in gelben Krystallen. Auch das Produkt aus 1 Mol. Aldehyd und 2 Mol. Base wurde isoliert. Es ist farblos und gegen Permanganat beständig, während das gelbe Derivat, in Aceton gelöst, dadurch leicht oxydiert wird. Als Spaltstücke wurden die *m*-Nitrobenzoe- und die 3.3-Dibenzyl-indolenin-2-carbonsäure isoliert. Man wird aus ihr wohl Kohlendioxyd abspalten und so das 3.3-Dibenzyl-indolenin erhalten können, das nach Analogie des 3.3-Dimethylderivates³⁾ Säureanhydride usw. leicht anlagern sollte.

Die 2-Carbonsäure wurde noch in anderer Weise gewonnen. Das Indolenin $C_{23}H_{21}N$ nahm im 2-Methyl leicht salpetrige Säure auf und bildete das gelbliche 2-Formoxim⁴⁾. Es zeigte das eigentümliche Verhalten, selbst nach dem Trocknen unter 12 mm bei 100° noch $\frac{1}{3}$ Mol. Alkohol zurückzuhalten, das erst bei 140° abgegeben wurde, und gab mit Benzoylchlorid und Soda-Lösung ein farbloses Monoderivat $C_{30}H_{24}O_2N_2$. Kochen mit Essigsäure-anhydrid führte das Oxim in das farblose Nitril der 3.3-Dibenzyl-indolenin-2-carbonsäure über. Alkoholische Kalilauge hydrolysierte dieses in zweierlei Sinn: nämlich zu Kaliumcyanid und dem 2-Indolinon $C_{22}H_{19}ON$ und zu Ammoniak und dem Salz der 3.3-Dibenzyl-indolenin-2-carbonsäure:



Die Arbeit enthält noch die Darstellung des Jodmethylats von $C_{23}H_{21}N$ und seine Umwandlung in das 3.3-Dibenzyl-2-methylen-1-methylindolin, ferner die Reduktion von $C_{23}H_{21}N$ mit Zink-amalgam, die offenbar zunächst das Indolin lieferte. Bei der Isolierung als Pikrat wurde aber das Indolenin zurückgebildet, wie dies in anderen Fällen⁵⁾ schon beobachtet ist. Hingegen gelang der sichere Nachweis des Indolins bei der katalytischen Hydrierung in starker Essigsäure. Nach Aufnahme von 2 H-Atomen acetylierte man das nicht krystallisierte Produkt sofort und gewann das Acetylderivat: $C_{25}H_{25}ON$ in zwei Formen vom Schmp. 102–103° und 119°. Der gleiche Körper konnte auch durch Hydrierung des 1-Acetyl-2-methylen-3.3-dibenzyl-indolins hergestellt werden, doch nicht so glatt, da offenbar auch hier ein Teil des Wasserstoffs für Kern-Hydrierung verbraucht wurde.

[Beschreibung der Versuche.]

1.1-Dibenzyl-propan-(1-Phenyl-2-benzyl-butan).

3 g Dibenzyl-aceton in 20 ccm Alkohol kochte man 5 Stdn. mit 50 ccm 5-n.HCl und 45 g Zink-amalgam, indem man nach und nach 25 ccm 12-n. HCl zufügte. Das isolierte Öl behandelte man mit einer alkohol. Lösung von 3 g freiem Semicarbazid 1 Stde. in der Hitze und trennte mit Äther und Petrol-

³⁾ B. 62, 879 [1929].

⁴⁾ Analoge Reaktionen: Gazz. chim. Ital. 28, II 406, 29, I 113, 32, II 428.

⁵⁾ Gazz. chim. Ital. 28, II 346; Monatsb. Chem. 18, 118 [1897].

äther 1.7 g Semicarbazon von dem Kohlenwasserstoff, der bei 166° unter 12 mm als farbloses Öl destillierte.

$C_{17}H_{20}$ (224). Ber. C 91.07, H 8.93. Gef. C 90.34, 91.09, H 8.86, 8.83.

3-Benzyliden-1.1-dibenzyl-aceton.

15 g Keton in 750 ccm Alkohol von 96% blieben mit 6.5 g Benzaldehyd und 15 ccm 10-proz. Natronlauge 6 Tage bei 20° stehen. Die eingegte verwässerte gelbe Lösung zog man 6-mal mit Äther aus und erhitzte dessen Rest kurz im Vakuum auf 120–130°, um Aldehyd zu entfernen. Das Übrige krystallisierte dann bei 0° und gab aus heißem Alkohol farblose prismatische Nadeln. Ausbeute: 15 g oder 73% d. Th.

$C_{24}H_{22}O$ (326). Ber. C 88.34, H 6.75. Gef. C 88.10, H 6.80.

Der Körper schmilzt bei 64–65°²⁾. Permanganat in Aceton oxydiert schnell.

Dibromid: 2 g gaben mit 0.2 g Brom in 10 ccm Eisessig bei 20° bald Krystalle, deren Menge nach Zugabe von Wasser 0.27 g betrug. Aus verd. Eisessig kamen lange, farblose Nadeln vom Schmp. 124°. Kein Verlust bei 80°, 12 mm.

$C_{24}H_{22}OBr_2$ (486). Ber. Br 32.92. Gef. Br 33.05.

Pyrazolin-Derivat: 1 g Benzalverbindung hielt man mit 0.5 g Phenyl-hydrazin in 3 ccm Eisessig $\frac{1}{2}$ Stde. bei 90°. Auf Reiben und Verdünnen mit 2 ccm Alkohol fielen 1.18 g Krystalle (90% d. Th.). Aus heißem Alkohol kamen farblose, einseitig zugespitzte Prismen vom Schmp. 88°, die in Äther und Chloroform leicht, in Petroläther schwer löslich sind. Kein Verlust bei 56°.

$C_{30}H_{28}N_2$ (416). Ber. C 86.54, H 6.73, N 6.73. Gef. C 86.14, H 6.85, N 6.84.

Gegen Permanganat in Aceton war der Körper ziemlich beständig: es liegt also das 1.5-Diphenyl-3-[dibenzyl-methyl]-pyrazolin vor.

Monobromderivat: 0.52 g Pyrazolin in 10 ccm Eisessig gaben mit 0.2 g Brom in 5 ccm eine unrein blaugrüne Fällung, die sich bald wieder löste. Wasser schied 0.45 g Krystalle ab, die aus Alkohol zu farblosen, langen Prismen vom Schmp. 114–115° umgelöst wurden. Kochen mit alkohol. Kalilauge lieferte keine Brom-Ionen und ließ den Körper unverändert.

$C_{30}H_{27}N_2Br$ (495). Ber. Br 16.16. Gef. Br 15.89.

1.1.3-Tribenzyl-aceton.

5 g Keton $C_{24}H_{22}O$ wurden in 200 ccm gew. Alkohol mit 50 g Natrium-amalgam von 2.3% über Nacht geschüttelt, die gelbliche Lösung mit 5-n. H_2SO_4 angesäuert, der meiste Alkohol abdestilliert, verwässert und ausgeäthert. Man trocknete mit Chlorcalcium und behielt als Äther-Rest 4.8 g gelbes Öl, das bald fest wurde. Aus 10 ccm warmem Alkohol kamen 4.05 g farblose, sechsseitige Säulen vom Schmp. 61–62°. Kein Verlust.

$C_{24}H_{24}O$. Ber. C 87.81, H 7.32, Mol.-Gew. 328.

Gef. „ 87.54, „ 7.30, „ 306 (in Benzol).

Das Keton löst sich leicht in Aceton, Äther, heißem Petroläther. Gegen Permanganat in Aceton ist es sehr beständig.

Die alkohol. Mutterlauge lieferte auch 50 mg farblose Nadelbüschel vom Schmp. 147°, ebenfalls unempfindlich gegen Permanganat.

Phenyl-hydrazon: 3.85 g Keton hielt man 2–3 Stdn. mit 1.5 g Phenyl-hydrazin bei 130–140°, wobei Wasser entwich. Das braune Gemisch gab mit 15 ccm Alkohol 4.4 g gelbliche Krystalle, nach dem Umlösen farblose schiefe Tafeln vom Schmp. 87–88°. Bei 56°, 12 mm, kein Verlust.

$C_{30}H_{30}N_2$ (418). Ber. C 86.12, H 7.18, N 6.70.
Gef. „ 85.68, 85.77, „ 7.33, 6.89, „ 6.69, 6.78.

Der Körper ist in Äther, heißem Alkohol leicht löslich.

Indolenin-Kondensation des Tribenzyl-aceton-phenylhydrazons.

3.2 g rohes (oder ganz reines) Derivat löste man mit 16 g geschmolzenem Zinkchlorid in 16 ccm absol. Alkohol und erhitzte im Bade von 110° bis 120° unter Durchleiten von trockenem Wasserstoff 20 Stdn. am Rückflußkühler. Man zerlegte bei 0° mit 50 ccm 13-n. NH_3 und Äther und schüttelte diesen öfters mit 5-n. HCl aus. Das Produkt war aber bis auf 0.1 g Harz im Äther geblieben. Man trocknete ihn mit Pottasche. Sein Rest gab mit Petroläther 2.1 g Krystalle. Aus heißem Ligroin mit Tierkohle kamen farblose, dünne Prismen, die im Vakuum bei 123–124° schmolzen. Kein Verlust bei 80°, 12 mm.

$C_{30}H_{27}N$ (401). Ber. C 89.78, H 6.73, N 3.49. Gef. C 90.02, H 6.70, N 3.52.

Der Stoff ist meist leicht löslich; aus Benzol kamen farblose, stark elektrische Nadeln mit 8% C_6H_6 ; er ist in Aceton gegen $KMnO_4$ beständig. Er vereinigte sich nicht mit ätherischer Pikrinsäure oder 2-n. $HClO_4$ zu einem Salz. Kochen mit Acetanhydrid ließ ihn unverändert.

Versuch der katalytischen Hydrierung.

Je 0.374 g in 50 ccm Eisessig schüttelte man mit 38 mg Platinoxid unter Wasserstoff bei 20° bzw. 60° 1½ Stdn. Es wurden stockend 1.6 und 2.6 Atome Wasserstoff aufgenommen. Das isolierte Produkt gab in 10 ccm Alkohol mit 0.2 ccm 5-n. HCl oder in Äther mit viel 5-n. HCl kein Salz. Durch Eindunsten gewann man 0.28 g Krystalle vom Schmp. 116°, die aus Ligroin in Nadeln kamen und im Vakuum getrocknet bei 121° (im Vakuum) schmolzen. Mischprobe. Verlust bei 56°, 12 mm: 7,6%.

$C_{30}H_{27}N$ (401). Ber. C 89.78, H 6.73. Gef. C 89.14, H 6.77.

Benzalderivat des 2-Methyl-3.3-dibenzyl-indolenins.

5.2 g Indolenin wurden mit 5.2 g Benzaldehyd (3 Mol.) 8 Stdn. im Wasserstoff-Strom auf 140–150° erhitzt. Das Gemisch kochte man mit 150 ccm Petroläther aus, der dunkles Harz zurückließ. Die Lösung gab neben wenig Schmiere 2.9 g Krystalle, die aus Petroläther mit Tierkohle als farblose, verdruste Nadeln kamen. Über P_2O_5 verloren sie bei 56°, 12 mm, unter Zusammenbacken 7.4% Petroläther.

$C_{30}H_{25}N$. Ber. C 90.23, H 6.27, N 3.51. Gef. C 89.67, H 6.27, N 3.77.
0.1841 g in 8.8 g Benzol: Erniedrigung 0.279°. — Mol.-Gew. ber. 399, gef. 382.

Die Base schmolz luft-trocken bei 75–80° (unter Gasabgabe), getrocknet bei 88–89°. Permanganat greift sie schnell an. Sie ging aus Äther nur unvollständig bei einmaligem Ausschütteln in 5-n. HCl. Doch ließ sich so auch das

Salz in gelben, rhombischen Blättchen vom Schmp. 145° abscheiden. Die gelben sechsseitigen Säulen des Perchlorats erhielt man aus alkohol. Lösung mit *z-n.* Säure.

Bei einem anderen Kondensationsversuch (4 g Base, 6 g Aldehyd, 6 Stdn. bei $130-140^{\circ}$) gab das Produkt mit Äther 0.65 g Krystalle. Aus Benzol kamen farblose Nadeln, die bei $100-140^{\circ}$, 12 mm, 14.3% C_6H_6 verloren und dann bei $245-246^{\circ}$ (im Vakuum) schmolzen. Sie waren gegen $KMnO_4$ in warmem Aceton lange beständig.

$C_{33}H_{46}N_3$ (710). Ber. C 89.58, H 6.48. Gef. C 90.06, H 6.41.

Hydrierung des 2. Styryl-3.3-dibenzyl-indolenins.

0.6 g nahmen in 50 ccm Eisessig mit 54 mg Platinosyd 4 H-Atome ziemlich schnell auf, dann nur sehr langsam. Man verdampfte, behandelte mit Ammoniak und Äther, löste die harzige Base in 10 ccm Alkohol und fällte mit 0.3 ccm *5-n.* HCl 0.42 g farblosen Stoff. Aus Äthanol kamen lange Nadeln vom Schmp. $251-253^{\circ}$ (im Vakuum). Sie waren stark elektrisch.

Kein Verlust bei 56° , 12 mm.

$C_{30}H_{29}N$, HCl (439.5). Ber. C 81.91, H 6.60. Gef. C 81.53, H 7.10.

Das Salz zerlegte man mit *n-NaOH* und Äther, unterschichtete diesen mit *n-HClO₄*. Das ausgefallene Perchlorat löste man aus Alkohol zu farblosen sechsseitigen Tafeln um, die sich bei $255-260^{\circ}$ schwärzten und dann zersetzten. Danach war es identisch mit dem Salz einer durch Natrium-Amylalkohol-Reduktion aus $C_{30}H_{25}N$ erhaltenen Base.

Pr-2-[m-Nitro-styryl]-3.3-dibenzyl-indolenin.

0.9 g Indolenin $C_{23}H_{21}N$ erhitzte man mit 0.5 g *m-Nitro-benzaldehyd* 5 Stdn. auf etwa 120° . Das bisweilen krystallisierte Produkt löste man in wenig Chloroform, gab die 50-100-fache Menge Äther zu und fällte mit ätherischer Salzsäure 1.26 g gelbes, amorphes Hydrochlorid. Man löste es in warmem Alkohol und schüttelte mit wäßriger starker Pottasche-Lösung. Die freie Base fiel hellgelb aus und wurde aus Alkohol zu derben polyedrischen gelblichen Krystallen umgelöst.

$C_{30}H_{24}O_2N_2$ (444). Ber. C 81.08, H 5.41, N 6.31.
Gef. „ 80.49, 80.49, „ 5.73, 5.22, „ 6.31.

Der Körper schmilzt bei $187-188^{\circ}$. Er ist in Chloroform, Aceton und heißem Alkohol leicht löslich, in Äther wenig.

Ein ebenso dargestelltes krystallisiertes Rohprodukt aus 3.5 g Indolenin wurde zuerst mit 5 ccm kaltem Chloroform ausgelaut, der Rest in 25 ccm warmem Chloroform aufgenommen, mit Äther verdünnt und über die braun werdende Lösung Chlorwasserstoff geleitet. Allmählich schied sich 4.1 g leuchtend gelbe, prismatische Nadeln ab, die aus Chloroform, das Salzsäuregas enthält, mit Äther ausgefällt wurden und dann bei $174-176^{\circ}$ (unt. Zers.) schmolzen.

Analysen der luft-trocknen Substanz:

$C_{30}H_{24}O_2N_2$, 4 HCl. Ber. C 61.02, H 4.75, Cl 24.07, N 4.75.
Gef. „ 61.32, „ 4.77, „ 24.06, 23.63, 24.09, „ 4.66.

Über P_2O_5 bei 56° und 12 mm verlor das Salz in $1\frac{1}{2}$ Stdn. 0.6% HCl. Es ist in Aceton leicht, in Chloroform, Alkohol mäßig, in Wasser schwer löslich.

1.3-Bis-[[β , β -dibenzyl- α (indolenyl)]-2-[*m*-nitro-phenyl]-propan.

Dieser Körper entstand in geringer Menge als Nebenprodukt. Mehr davon gewann man bei der $2\frac{1}{2}$ -stdg.

Umsetzung von 0.9 g Base mit 0.3 g Aldehyd bei 130° . Das fast ganz ölige Produkt gab mit 10 ccm Äther 70 bis 80% d. Th. farblose Prismen, die man aus Alkohol umlöst. Kein Verlust.

$C_{33}H_{45}O_2N_3$ (755). Ber. C 84.24, H 5.96, N 5.56.
Gef. „ 83.79, 83.83, „ 6.29, 6.44, „ 5.67.

Der Körper schmilzt bei $182-185^{\circ}$ (unt. Zers.) nach Sintern. Er ist in Chloroform, Aceton und heißem Alkohol leicht löslich. Er wird von Permanganat in Aceton nicht angegriffen.

Oxydation von $C_{30}H_{24}O_2N_2$.

0.8 g Base in 80 ccm Aceton reagierten bei 20° sofort mit 0.8 g Kaliumpermanganat in 80 ccm. Nach 3 Stdn. entfärbte man mit wenig schwefliger Säure, filtrierte, verdampfte das Aceton und zog den Rückstand mit heißer $n/_{10}$ -KOH aus. Das Filtrat (500 ccm) von etwas Harz gab mit 5-n. H_2SO_4 0.35 g festen Niederschlag, der aus wenig Äther zu länglichen Rechtecken vom Schmp. $147-149^{\circ}$ umkrystallisiert wurde. Nach der Mischprobe lag die 3.3-Dibenzyl-indolenin-2-carbonsäure vor (vergl. unten). Aus ihrer Lösung in warmer, ziemlich konzentrierter Kalilauge kam das Salz in farblosen dünner Prismen. Bei einem anderen Versuch wurde dieses aus dem Rohprodukt durch warmes Aceton entfernt und der Rückstand aus Alkohol-Äther krystallisiert.

Verlust: 100° , 12 mm: Ber. für 1 Mol. H_2O 8.1%. Gef. > 5.4%.
 $C_7H_4O_4NK$. Ber. C 40.96, H 1.95. Gef. C 40.76, H 2.25.

Es lag also das Salz der *m*-Nitro-benzoesäure vor, die bei dem ersten Verfahren in der schwefelsauren Mutterlauge bleibt.

Pr-3.3-Dibenzyl-indolenin-2-formoxim.

0.8 g Indolenin $C_{23}H_{21}N$ in 5 ccm Eisessig reagierten bei 20° mit 0.25 g Natriumnitrit (statt 0.18 g) in wenig Wasser von 0° unter Erwärmung. Das Produkt krystallisierte teils beim Reiben, teils bei vorsichtigem Verdünnen mit 20 ccm Wasser. Man gewann 90% grüngelbe Krystalle, die aus heißem Alkohol als hellgelbe, schiefe Tafeln und Säulen vom Schmp. $225-227^{\circ}$ (Aufschäumen) kamen.

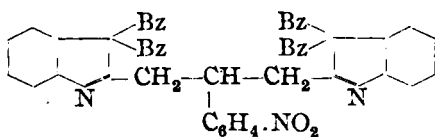
Bei 100° , 12 mm, trat kaum Verlust ein; aber die Verbrennung gab 1.6-2% C zu wenig. Nach der Zeisel-Analyse enthielt das Oxim 4.3% Äthoxyl, und in der Tat wurden bei $140-150^{\circ}$ im Vakuum noch 4.6% (etwa $\frac{1}{3}$ Mol. C_2H_5O) ohne Änderung des Schmelzpunktes abgegeben.

$C_{23}H_{20}ON_2$ (340). Ber. C 81.18, H 5.88, N 8.24.
Gef. „ 80.96, 81.07, „ 6.48, 5.97, „ 8.08.

Das Oxim löst sich leicht in Aceton, mäßig in Chloroform und Äther, schwer in Benzol und Eisessig.

Benzoylderivat: Durch Schütteln mit viel Benzoylchlorid und Soda-Lösung als gelbes Pulver erhalten (> 90% d. Th.), wurde es durch Umlösen aus Alkohol mit Tierkohle farblos und bildete derbe Prismen vom Schmp. 160° . Kein Verlust.

$C_{30}H_{24}O_2N_2$ (444). Ber. C 81.08, H 5.41, N 6.31. Gef. C 80.92, H 5.81, N 6.24.



Nitril der *Pr*-3.3-Dibenzyl-indolenin-2-carbonsäure.

2 g Oxim kochte man mit 40 ccm Acetanhydrid 2 Stdn. Man isolierte ein halbfestes Öl, das, mit 5 ccm Alkohol verrieben, bräunliche Krystalle zurückließ. Aus heißem Alkohol mit Tierkohle kamen 70% farblose Stäbchen vom Schmp. 122—123°. Kein Verlust.

$C_{22}H_{19}N$ (322). Ber. C 85.71, H 5.59, N 8.70. Gef. C 85.67, H 5.91, N 8.62.

Das Nitril löst sich leicht in Äther, Aceton, Benzol, schwer in Petroläther. Es geht, wenn auch schwierig, mit Wasserdampf über.

Verseifung des Nitrils zur 3.3-Dibenzyl-indolenin-2-carbonsäure und zum 2-Indolinon.

1.5 g Nitril kochte man über Nacht mit 20 ccm alkohol. Kalilauge von 20%, entfernte durch kurzes Einleiten von Dampf den Alkohol, während das von Kohlendioxyd Blausäure freimachte. Man trennte durch Ausschütteln mit Äther. Dieser ließ ein braunes, später krystallisierendes Öl zurück. Man preßte auf Ton ab (> 0.3 g) und löste aus verd. Essigsäure zu einseitig schief abgeschnittenen Prismen vom Schmp. 197—199° um.

$C_{22}H_{19}ON$ (313). Ber. C 84.35, H 6.07, N 4.47. Gef. C 83.96, H 6.05, N 4.73.

Das Indolinon ist in Aceton, Äther leicht, in Petroläther schwer löslich. Mit Wasserdampf geht es nur sehr langsam über. Mit Brom-Eisessig gewann man farblose Prismen vom Schmp. 235—237° eines Bromids. Die alkalische Schicht gab mit 9-n. Essig-, dann 5-n. Schwefelsäure 0.65 g z. T. krystallinische Fällung; mit wenig Äther verrieben, bildete sie farblose rechtwinklige Prismen vom Schmp. 147—149° unter Aufschäumen; sie waren in Chloroform, Äther, Alkohol leicht löslich, schwer in Petroläther.

Bei 56°, 12 mm, kein Verlust.

$C_{23}H_{19}O_2N$ (341). Ber. C 80.94, H 5.57, N 4.11. Gef. C 80.44, H 5.83, N 4.11.

Jodmethylat des 2-Methyl-3.3-dibenzyl-indolenins.

Es bildete sich mit 4 Mol. Methyljodid in Methanol bei 100° (2 Stdn.) und beim Stehen bei 20° (14 Tage) in guter Ausbeute. Man löste aus wenig Aceton zu eine Spur gelblichen schiefen oder aus heißem Wasser zu farblosen Tafeln um.

$C_{24}H_{24}NJ$ (453). Ber. J 28.04. Gef. J 28.24.

Das Salz ist in Wasser schwer, in den Alkoholen leicht löslich. Es schmilzt bei 152—153° braun.

2-Methylen-1-methyl-3.3-dibenzyl-indolin.

0.6 g Jodid schüttelte man mit 13.3-n. NH_3 und Äther, trocknete diesen mit Pottasche und dampfte ein. Es blieben sechsseitige Tafeln und Prismen, die man aus verd. Alkohol zu lanzenförmigen Krystallen vom Schmp. 118—119° umlöste.

$C_{24}H_{23}N$ (325). Ber. C 88.62, H 7.08, N 4.31. Gef. C 88.37, H 7.51, N 4.43.

Der Körper löst sich leicht in Äther, Aceton, schwerer in Petroläther, nicht in Wasser; er wird an der Luft rötlich.

2-Methyl-3,3-dibenzyl-indolin aus $C_{23}H_{21}N$.

Durch Kochen der Indolenin-Base in Alkohol ($\frac{1}{2}$ Stde.) mit 12-n. HCl und Zink-amalgam wurde die grünlich-braune Lösung farblos. Man isolierte 80% d. Th. Pikrat vom gleichen Schmp. wie das Ausgangssalz (Mischprobe, auch beim Acetylkörper und HCl-Salz). Die Analyse mit 0.44 g ergab 4.63% H statt 4.44% bzw. 4.80%.

Katalytische Hydrierung: 1.65 g Base in 7.5 ccm Wasser und 15 ccm Eisessig nahmen mit 55 mg Platinoxid langsam etwas mehr als 2 H-Atome auf. Nach Abdestillieren im Vakuum behandelte man 6 Stdn. mit 20 ccm Acetanhydrid und 0.2 g Acetat bei 100°. Das wie sonst isolierte Produkt wurde aus wenig Äther 2-mal umgelöst: sechsseitige Prismen vom Schmp. 103°, die mit dem Acetylkörper 97° gemischt bei 70–80° schmolzen.

$C_{23}H_{25}ON$ (355). Ber. C 84.51, H 7.04. Gef. C 84.54, H 7.34.

Der Körper kam aus Alkohol von 90% auch in rechteckigen Tafeln vom Schmp. 118–119°, die sich durch Animpfen stets gewinnen ließen. Den gleichen Stoff erhielt man, wenn auch weniger glatt, durch Hydrierung des 1-Acetyl-2-methylen-3,3-dibenzyl-indolins: 0.83 g in 40 ccm Eisessig nahmen mit 42 mg Platinoxid in 4 Stdn. 2 H-Atome auf, weiter nur sehr träge. Das Produkt lieferte aus wenig Alkohol von 90% 0.1 g vom Schmp. des Ausgangskörpers 97–98° (Mischprobe). Die 2. u. 3. Fraktion aus Petroläther, 0.2 g im ganzen, schmolzen bei 116–119° und gaben weder mit den Krystallen vom Schmp. 119° noch mit denen vom Schmp. 103° (Dimorphie) eine Erniedrigung.

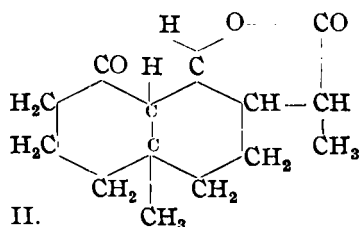
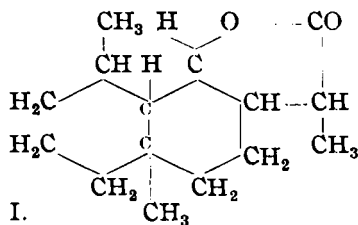
Der Rest war zumeist harzig und muß ein Gemenge weiter hydrierter Stoffe sein.

294. Karl Fr. W. Hansen: Zur Konstitution des Iso-alantolactons (III. Mitteilung über Bitterstoffe).

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Kiel.]

(Eingegangen am 3. Juni 1931.)

Die Alant-Bitterstoffe lassen sich durch Hydrierung auf das gesättigte System des Tetrahydro-alantolactons zurückführen, dem die Formel I zukommt¹⁾. Zweifelhaft ist noch die Stellung der Lacton-Gruppe, die ja auch β , β' -ständig (bezogen auf den Naphthalin-Kern) sein könnte, sowie die Lage der zwei Doppelbindungen im Alanto- und Iso-alantolacton resp. der einen Doppelbindung im Dihydro-iso-alantolacton vom Schmp. 174°.



¹⁾ Ruzicka u. van Melsen, *Helv. chim. Acta* 14, 397 [1931]; Hansen, *B.* 64, 943 [1931].