

C) Indin-Derivate.

1) β,β' -Diindolylen (XVIII): 50 g Indin geben durch Erhitzen mit 500 g Zinkstaub im Wasserstoffstrom 5.3 g leicht flüchtiges Sublimat und 5.9 g schwerer flüchtiges Destillat. Aus dem leichter flüchtigen, mit wenig Benzol von geringer Menge Indol befreiten Anteil werden 1.8 g β,β' -Diindolylen mit 5-proz. Essigsäure ausgezogen. Das in großen gelben Nadeln kristallisierende, in Wasser sehr leicht lösliche Acetat wird durch verd. Salzsäure in ein schwerer lösliches HCl-Salz verwandelt. Aus Wasser umkristallisiert hat es lufttrocken die Zusammensetzung $C_{16}H_{10}N_2, HCl + 2H_2O$.

Ber. Base 76,2, HCl 11.95. Gef. Base 76,2, HCl 12.1.

Die mit Ammoniak abgeschiedene Base ist in Alkohol leicht, in Benzol sehr schwer löslich. Schmp. 312°. Destilliert unzersetzt.

$C_{16}H_{10}N_2$. Ber. C 83.48, H 4.35, N 12.17. Gef. C 82.9, H 4.55, N 12.4.

Aus Essigsäureanhydrid wird die Base unverändert zurückerhalten. Konz. Schwefelsäure löst blaßgelb, beim Andunsten gelbe Krystalle eines Sulfates.

2) *peri*-Chinindolin (XVII): Der schwerer flüchtige Anteil der Zinkstaub-Destillation gibt mit 20-proz. Essigsäure und Aceton behandelt aus Eisessig kristallisiert 2.4 g reines *peri*-Chinindolin, Schmp. 343°, charakterisiert durch Acetylprodukt vom Schmp. 185°.

3) β,β' -Diindyl (XV): In die kochende Lösung von 2.4 g Indol und 18 g Indoxyl-Alkalischmelze mit 1.4 g Indoxyl in 1 l Wasser läßt man 100 ccm konz. Salzsäure fließen. 4 g abgeschiedenes Harz werden mit 5 ccm Eisessig verrieben und mit weiteren 5 ccm nachgewaschen. Zurück bleiben 0.7 g schwer lösliches, fast farbloses β,β' -Diindyl. Aus Alkohol (Löslichkeit 78°/20° = etwa 0.7%:0.35%) noch etwas rötliche Krystalle, von wenig beigemengtem Indirubin durch alkal. Hydrosulfitlösung zu befreien. Dann vollständig farblos schmilzt β,β' -Diindyl bei 286°¹⁶⁾.

$C_{16}H_{12}N_2$. Ber. C 82.76, H 5.17, N 12.07. Gef. C 82.67, H 5.18, N 12.1.

Reichlich löslich in Pyridin, beim Eindunsten große farblose Blätter. Löslich in Eisessig 118°/20° = etwa 0.15%:0.05%; Lösung färbt sich mit N_2O_5 olivbraun, bald rotbraun ohne Abscheidung, mit $FeCl_3$ tief blaugrün, bald grünliche Nadeln abscheidend, welche durch Wasser in kugelige Aggregate zerfallen. Konz. Schwefelsäure löst orange; beim Andunsten vorübergehend blaurote, schließlich farblose Krystalle.

140. Paul Seidel: Zur Nitrosierung des Indols.

(Aus Daisbach, Baden, eingegangen am 22. Juni 1944.)

Erstmalig hat die Einwirkung von Salpetriger Säure auf Indol Ad. Bayer untersucht¹⁾. Die sich hierbei abscheidenden roten Krystalle betrachtete er als salpetrig-saures Indol.

Im Jahre 1874 kennzeichnete Nencki²⁾ diese rote Verbindung unter der Bezeichnung Nitrosoindolnitrat als das Nitrat einer im folgenden als Indolrot bezeichneten Base $C_{16}H_{12}ON_2$. Durch ihre Reduktion mit Schwefelammonium erhielt er Nadeln einer gut luftbeständigen Base $C_{16}H_{12}N_2$, welche er „Hydrazoindol“ nannte. Er beobachtete ferner

¹⁾ A. Spl. 7, 59 [1870].

²⁾ B. 7, 1597 [1874]; B. 8, 337, 722, 1519 [1875]; Beilsteins Handb. d. organ. Chemie. Bd. 20, S. 308, Absatz 3 und 4.

deren Umwandlung in einen in Alkohol und Äther karmesinrot, in alkohol. Kali blau löslichen Farbstoff.

Dieser dunkelrote Farbstoff war 1877 auch von Schützenberger in unreinem Zustand durch Erhitzen von Indigo mit Zinkstaub und Barytwasser auf 180° erhalten worden³⁾. Er gab ihm die Zusammensetzung $C_{16}H_{12}ON_2$. Wiederholte Herstellungen nach Schützenbergers Vorschrift erbrachten die Identität mit dem von mir 1897 durch eine Art innerer Kondensation von 2 Mol. Indoxyl dargestellten und rein isolierten Indoxylrot ($C_{16}H_{10}ON_2$)⁴⁾. Für dieses war damals von den beiden zu jener Zeit als tautomer zu betrachtenden Formeln VII und VIII die erstere angegeben worden. Schmitz-Dumont hat sich gelegentlich seiner Arbeiten über die Polymerisation des Indols⁵⁾ für Formel VIII entschieden. Da nach meinen neueren Arbeiten⁶⁾ Formel VII dem aus Indoxylrot durch Pyridin-Umlagerung entstehenden Dehydro- α' -desoxy-indirubin zukommt, bleibt für das Indoxylrot tatsächlich nur Formel VIII übrig. Demzufolge ist für das Indolrot, für welches ich die Zusammensetzung $C_{16}H_{11}ON_2$ fand, die Formel I und für das Nenckische Hydrazoindol, welches nach meiner Feststellung mit Salzsäure und Eisenchlorid quantitativ in Indoxylrot übergeht, die Formel III des β -Amino- α,β' -diindyls anzunehmen. Indolrot nach Nencki aus Indol und Isonitroso- α,β' -diindyl nach Schmitz-Dumont aus Dinitrosodiindol mit alkohol. Kali⁷⁾ sind also identisch. Die Identität ist nachgewiesen durch die Analysen, durch das charakteristische, hellrote Diacetylprodukt, Schmp. 214—215⁸⁾ und durch beiderseitige Überführung in β -Amino- α,β' -diindyl (III) (Acetyl-Verb. Schmp. 200⁹⁾) und in Indoxylrot (VIII)⁸⁾ (Acetyl-Verb. Schmp. 185⁹⁾).

Madelung⁹⁾ gibt, worauf auch Schmitz-Dumont hinweist¹⁰⁾, die Formel III einer Verbindung, welche er aus Isonitrosoindol durch Reduktion mit kochender Natriumhydroxulfilösung erhielt und deren Acetylprodukt bei 245° schmilzt. Der Analyse nach entsteht die Madelungsche Base über das zunächst gebildete β -Amino-indol, indem sich 2 Mol. unter Austritt von 1 Mol. Ammoniak vereinigen. Da III aber für β -Amino- α,β' -diindyl aus Indolrot in Anspruch genommen ist, kann für die Madelungsche Base, welche mit Salzsäure und Eisenchlorid kein Indoxylrot, sondern einen blauen Farbstoff liefert, die Formel II des isomeren Di- β -indolyl-amins in Betracht gezogen werden. Es ist dies dieselbe Formel, welche seinerzeit Nencki für das Hydrazoindol vorgeschlagen hatte. Sie gewinnt an Wahrscheinlichkeit durch die Tatsache, daß auch durch Luftoxydation von β -Amino- α,β' -diindyl bei gewöhnl. oder erhöhter Temperatur oder durch Kondensation von 1 Mol. β -Amino- α,β' -diindyl und 1 Mol. Indoxylrot in Eisessig und Salzsäure oder am besten nach Schmitz-Dumont⁶⁾ durch Stehenlassen von β -Amino- α,β' -diindyl in Eisessiglösung während mehrerer Stunden in guter Ausbeute und großer Reinheit ebenfalls ein blauer Farbstoff gebildet wird, der unter Austritt von 1 Mol. Ammoniak bzw. 1 Mol. Wasser entsteht und dessen Konstitution analog der Bildung der Madelungschen Base und ihres Farbstoffes aus β -Amino-indol durch die Formel V auszudrücken wäre. Der Beweis für die Richtigkeit der genannten Formeln bleibt einer eingehenden Prüfung vorbehalten.

³⁾ Schützenberger, Compt. rend. Acad. Sciences 85, 147 [1877]; Beilsteins Handb. d. organ. Chemie, Bd. 24, S. 422, 424; Bad. Anilin- u. Soda-Fabr., Dtsch. Reichs-Pat. 255 691 (C. 1913 I, 481); vergl. Schmitz-Dumont, Hamann, Geller, A. 504, 4, 6 [1933].

⁴⁾ B. 77, 789 [1944], Formel VIII. ⁵⁾ Schmitz-Dumont, A. 504, 13 [1933].

⁶⁾ A. 504, 14 [1933]. ⁷⁾ A. 504, 16 [1933]. ⁸⁾ A. 504, 17 [1933].

⁹⁾ A. 405, 90, 94 [1914], Formel XV. ¹⁰⁾ A. 504, 7 [1933], Fußn. 1.

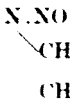
Im Vergleich zum β -Amino- $\alpha\alpha'$ -diindyl von Madelung¹¹⁾, welches mit Salzsäure und Eisenchlorid nicht das dem Indoxylrot entsprechende Madelungsche $\alpha\alpha'$ -Indolyl- β -indolon¹²⁾, sondern schwer lösliche grüne amorphe Produkte bildet¹¹⁾, besteht auch bei der Dehydrierung mit Bleiperoxyd in Benzol-Lösung insofern ein Unterschied, als beim β -Amino- $\alpha\alpha'$ -diindyl¹¹⁾ keine einheitliche Verbindung eines Indolonimides erhalten werden konnte, wohingegen β -Amino- $\alpha\beta'$ -diindyl glatt das $\alpha\beta'$ -Indolyl- β -indolonimid (VI) liefert, auf dessen mögliche Bildung Herr Prof. Madelung die Freundlichkeit hatte, mich unter Hinweis auf die von Kalb, Bayer¹³⁾ bewerkstelligte Überführung von Aminophenylindol in Phenylindolonimid aufmerksam zu machen.

Dimeres Nitrosoindol.

Im Jahre 1890 erhielten Zatti und Ferratini durch Nitrosieren von Indol in Eisessig¹⁴⁾ ein dimeres Nitrosoindol. Während Angeli¹⁵⁾ diese Verbindung für identisch mit seinem β -Nitroso-indol hielt, bemerkt Madelung¹⁶⁾ hierzu, daß sie bei der Reduktion kein β -Amino-indol liefere, sondern eine schwerer lösliche Verbindung und infolgedessen nicht identisch mit dem β -Nitroso-indol sei. Madelung spricht die Vermutung aus, daß die Verbindung analog der Konstitution des Diindols aufzufassen sei. Weiterhin stellt Schmitz-Dumont¹⁷⁾ fest, daß die Verbindung nicht identisch ist mit dem von ihm aus Diindol dargestellten Dinitrosodiindol.

Es wurde nun festgestellt, daß das Zattische Produkt mit Pyridin bei längerem Stehenlassen allmählich Indolrot (I) und beim Erwärmen mit Eisessig zu annähernd gleichen Teilen Indoxylrot (VIII) und Indolrot (I) liefert. Damit ist erwiesen, daß die Verbindung das Derivat eines Diindols der $\alpha\beta'$ -Reihe ist. Von den drei möglichen Diindolen X—XII ist die Formel X von Schmitz-Dumont¹⁸⁾ für das aus Indol durch Polymerisation entstandene Diindol in Anspruch genommen, so daß für das Diindol des Zattischen Produktes die Wahl zwischen den Formeln XI und XII übrigbleibt. XI verdient insofern den Vorzug, als bei ihr bereits Kern B derselbe ist wie bei den Umsetzungs-Produkten VIII und I und somit beim Kochen des Zattischen Produktes mit Eisessig eine Veränderung des Moleküls auf den Kern A beschränkt bleibt, in welchem die β -Gruppe CH_2 analog der leichten Oxydation von Oxindol zu Isatin von vornherein zur Umwandlung durch Oxydation besonders befähigt erscheint.

Der Vorgang bei der Bildung des Zattischen Produktes ist nunmehr

wie folgt zu erklären: Primär entsteht sehr schnell  , welches langsam zu Dinitroso- β -diindol (XIII) polymerisiert wird.

Einen weiteren Beweis für diese Konstitution des Zattischen Produktes ergibt sein Verhalten gegen Essigsäureanhydrid. Während Dinitroso- α -diindol

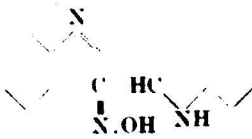
¹¹⁾ A. 405, 74, 75 [1914]. ¹²⁾ B. 57, 232 [1924]. ¹³⁾ B. 45, 2151 [1912].

¹⁴⁾ B. 23, 2299 [1890]; Beilsteins Handb. d. organ. Chemie Bd. 20, S. 308, Absatz 2.

¹⁵⁾ Neue Studien in der Indolgruppe, Festschr. Sammelzug, Bd. XVII, S. 18 [1911].

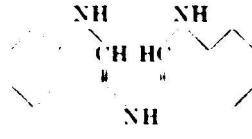
¹⁶⁾ A. 405, 88, 89 [1914]. ¹⁷⁾ A. 504, 2 [1933].

¹⁸⁾ B. 63, 323 [1930]; A. 504, 1 [1933]; A. 514, 267 [1931].



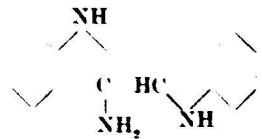
Indolrot
Isonitroso- α,β' -diindyl
 α,β' -Indolyl- β -indolon-oxim

I.



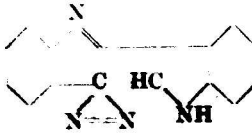
Formel von Nencki
für Hydrazoindol
Di- β -indolyl-amin

II.



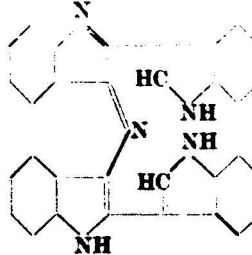
Hydrazoindol
 β -Amino- α,β' -diindyl

III.



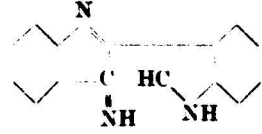
α,β' -Indolyl- β -indolon-diazid

IV.



Indolonimidblau

V.



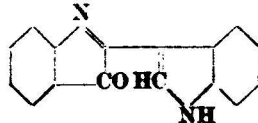
α,β' -Indolyl- β -indolon-imid

VI.



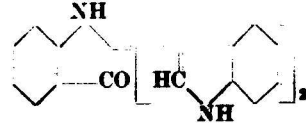
Dehydro- α' -desoxyindirubin

VII.



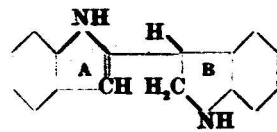
Indoxylnitrot
 α,β' -Indolyl- β -indolon

VIII.



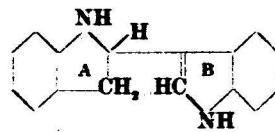
α -Diindyl-iatin

IX.



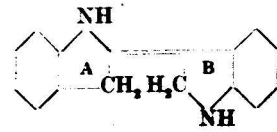
α -Diindol

X.



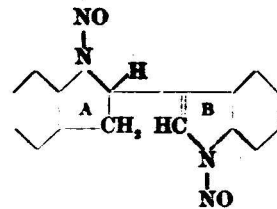
β -Diindol

XI.



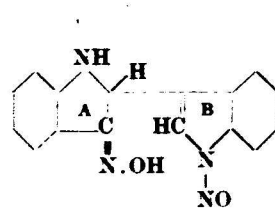
γ -Diindol

XII.



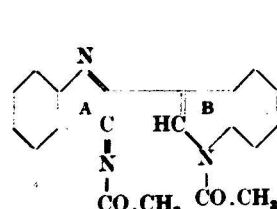
Nitrosoindol von
Zatti und Ferratini
Dinitroso- β -diindol

XIII.



Isonitroso-
nitroso- β -diindol

XIV.



Diacetyl-
 α,β' -Indolyl- β -indolonimid

XV.

nach Schmitz-Dumont¹⁹⁾ von Essigsäureanhydrid unverändert gelöst wird, bildet sich aus dem Zattischen Produkt eine gut krystallisierende Verbindung, welche 2 Acetylgruppen enthält und in Folge ihres glatten Übergangs mit konz. Salzsäure in Indoxylrot sich als ein Zwischenprodukt zu diesem erweist und demzufolge die Konstitution XV besitzt. Bei der Bildung aus Dinitroso- β -diindol hat in Kern B eine glatte, auch sonst vielfach beobachtete Herausnahme der NO-Gruppe stattgefunden, während im Indolinring A nach normaler Verlagerung der NO-Gruppe an die β -Stelle eine Reduktion durch die im Kern vorhandenen 3 H-Atome unter Austritt von 1 Mol. H₂O die Entstehung der Imino-Gruppe an der β -Stelle veranlaßt hat.

Verhalten von Dinitroso- β -diindol gegen alkohol. Kali: Während Dinitroso- α -diindol sich erst nach 12-stdg. Stehenlassen mit alkohol. Kali vollständig löst unter Bildung von α,β' -Diindyl und Isonitroso- α,β' -diindyl²⁰⁾, tritt beim Dinitroso- β -diindol mit alkohol. Kali sofortige Lösung ein, und man erhält durch Fällen mit Säure eine Verbindung, welche dieselbe Zusammensetzung wie XIII besitzt, aber unterschiedlich zu XIII in wäbr. Alkali leicht löslich ist. Dadurch ist nachgewiesen, daß im A-Kern die normale Umlagerung in die β -Isonitroso-Gruppe vor sich gegangen ist, im B-Kern dagegen die NO-Gruppe unverändert erhalten blieb. Die Verbindung ist sonach das Isonitroso-nitroso- β -diindol (XIV).

Behandlung von Indol mit einer zur Bildung von Nitrosoindol unzureichenden Menge Salpetriger Säure.

Geht man bei der Behandlung von Indol in wäbr. Lösung auf $\frac{1}{3}$ Mol. NaNO₂ zurück, so erhält man nach mehrtägig. Stehenlassen eine blaurote, sehr labile Verbindung, welche sich bei gelinder Wärme mit wenig Kalilauge in gelbe Krystalle verwandelt. Die Konstitution dieses durch ein großes Krystallisationsvermögen aus Aceton und Pyridin ausgezeichneten Stoffes ergibt sich durch seine Synthese. Man erhält ihn mit 90-proz. Ausb., wenn man Indoxylrot und Indol in äquiv. Menge in Eisessig-Lösung einige Zeit stehen läßt. Es zeigt sich, daß Indol infolge der großen Reaktionsfähigkeit seines β -H-Atoms die Eigenschaft hat, sich an Dehydro-Verbindungen unter Auflösung der Doppelbindung anzulagern. Dadurch entsteht im vorliegenden Fall α -Diindyl-isatin mit der Konstitution IX.

Beschreibung der Versuche.

1) Indolrot (I): Nach Nencki²⁾ erhält man diese Verbindung aus wäbr. Indol-Lösung mit roter rauchender Salpetersäure in guter Ausbeute. Die Reinigung durch Fällung aus Alkohol mit Äther gibt ein sehr reines Nitrat bei allerdings erheblich verringerter Ausbeute.

Sehr einfach gewinnt man ein reines Produkt wie folgt: 5 g Indol werden in 3 l Wasser bei 60° gelöst. Man läßt abkühlen und gibt noch 3 l Wasser und 3 kg Eis hinzu. Nach Zugabe von 1 Mol. NaNO₂ = 3 g läßt man unter gutem Rühren 2 l einer 3,5-proz. Schwefelsäure einfließen. Der rötliche Niederschlag wird nach 24-stdg. Stehenlassen abfiltriert und gut gewaschen, noch naß mit 60 ccm *n*-Lauge verrührt und dann schnell abgesaugt. Aus dem rötlich-braunen Rückstand gewinnt man nach dem Trocknen und Auswaschen mit

¹⁹⁾ A. 504, 8 [1933].

²⁰⁾ Schmitz-Dumont, A. 504, 12 [1933].

Alkohol 3 g fast farbloses Dinitroso- β -diindol. Aus dem Filtrat fällt man mit Essigsäure 2.2 g Indolrotacetat, welches noch naß durch Verrühren mit Bicarbonat-Lösung in die freie Base verwandelt wird. Aus Pyridin rubinrote Krystalle mit 1 Krystall-Pyridin (ber. 23.2, gef. 23.1), welche das Pyridin erst bei höherer Temp. verlieren. Löslichkeit in Pyridin 115°/20° = etwa 55%:10%. Schmp. 245°. Konz. Schwefelsäure: Tief blaugrün, beim Andunsten bald rote Krystalle.

$C_{16}H_{11}ON_3$. Ber. C 73.53, H 4.25, N 16.09. Gef. C 73.23, H 4.35, N 15.6.

Mono- und Diacetylindolrot: 1 g Indolrot gibt durch Kochen mit der 10-fachen Menge Essigsäureanhydrid beim Erkalten sofort rein zu 90% sich abscheidendes hellrotes Diacetylindolrot, Schmp. 214—215°.

$C_{20}H_{15}O_3N_3$. Ber. C 69.56, H 4.35, N 12.12. Gef. C 69.56, H 4.45, N 11.87.

1 g Diacetylindolrot wird mit 10 ccm konz. Schwefelsäure verrieben. Nach 1-stdg. Stehenlassen wird mit 100 ccm Wasser verdünnt, das in großen hellroten Krystallen abgeschiedene Sulfat abgesaugt und durch Verrühren mit Bicarbonat-Lösung in die hellorangefarbene Monoacetyl-Verbindung verwandelt. Löslichkeit in Pyridin 115°/20° = etwa 14%:7%. Große gelbe Krystalle mit 1 Krystall-Pyridin, welches erst bei höherer Temp. entweicht (ber. 20.7, gef. 20.8). Schmp. 220°.

$C_{18}H_{13}O_2N_3$. Ber. C 71.2, H 4.30, N 13.9. Gef. C 71.0, H 4.5, N 13.7.

2) β -Amino- α,β' -diindyl (III): Eine Lösung von 5 g Indolrot in 250 ccm *n*-Lauge wird mit einer alkal. Lösung von 10 g Natriumhydrosulfit in 100 ccm Wasser erwärmt. Die zunächst tiefrote Lösung wird unter Abscheidung von farblosen Krystallen von III bald hellgelb. Abgesaugt und bei gelinder Wärme getrocknet ziemlich luftbeständig. Ausb. 4.7 g = 99% d. Theorie. Verd. Schwefelsäure gibt ein gelbes, in der Säure sehr schwer lösliches Sulfat. Beim Erwärmen der Base von 140° an unter NH_3 -Entwicklung starke Blaufärbung, kein glatter Schmelzpunkt. Aus Benzol (Löslichkeit 80°/20° = etwa 0.2%:0.13%) farblose Krystalle. In Alkohol sehr schwer löslich, Lösung wird bald blau. In Eisessig leicht löslich, nach einigen Tagen reichliche Abscheidung eines violetten, krystallisierenden, in Eisessig fast unlöslichen sauren Acetates des Indolonimidblaus (V)⁸; in alkohol. Kali leicht löslich mit blauer Farbe, verd. Essigsäure fällt daraus Indolonimidblau-monoacetat.

$C_{32}H_{21}N_5, CH_3, CO_2H$. Ber. C 76.3, H 4.68, N 13.1. Gef. C 76.3, H 4.77, N 12.8.

Über Eigenschaften und Konstitution des Indolonimidblaus sowie des aus der Madelung'schen Base (II) entstehenden blauen, wahrscheinlich zu V analogen Farbstoffes wird eine spätere Mitteilung nähere Angaben bringen.

2a) α,β' -Indolyl- β -indolondiazid (IV): 12 g β -Amino- α,β' -diindyl in 200 ccm Eisessig werden bei 15° mit 60 ccm *n*- $NaNO_2$ versetzt. Nach 1-stdg. Stehenlassen verdünnt man mit 1 l Wasser und filtriert von wenig schwarzen Flocken ab. Man erhält nach Abstumpfen der Säure mit 10-proz. Lauge bis zu schwach saurer Reaktion eine braungelbe Fällung und nach Waschen des Rückstandes mit Wasser und Alkohol 8.5 g rein gelbes Diazid. Schwer löslich in Äther und Benzol. Aus diesen gelbe Krystalle. Sintert bei 205° unter Schwärzung und verpufft über 300°. Konz. Schwefelsäure färbt gelb unter Gasentwicklung. In alkohol. Kali wird mit Hydrosulfit das β -Amino- α,β' -diindyl zurückgebildet.

$C_{16}N_{10}N_4$. Ber. C 74.42, H 3.87, N 21.7. Gef. C 73.83, H 3.97, N 20.83.

2b) α,β' -Indolyl- β -indolonimid (VI): 8 g β -Amino- α,β' -diindyl werden mit 40 g Bleiperoxyd gut verrieben in 200 ccm Benzol unter Rühren $\frac{1}{2}$ Stde. auf 60–70° erwärmt. Aus der orangefarbenen Lösung scheiden sich beim Abkühlen dunkelrote, nach dem Trocknen fast schwarze Krystalle des Indolonimides ab. Durch wiederholte Behandlung des Rückstands mit der erkalteten Benzol-Lösung und nach Einengen derselben erhält man schließlich 6 g Indolonimid = 75% d. Theorie. Zum Unterschied von Indoxylrot, welchem eine fast schwarze Strichfarbe zukommt, zeigt das Indolonimid eine rötlich-braune Strichfarbe. Schmp. 198°. Löslichkeit in Benzol 80°/20° = etwa 1.5%:0.5%. Mit konz. Schwefelsäure tiefgrün, bald rot unter Abscheidung von braunen Krystallen Indoxylrotsulfat.

$C_{16}H_{11}N_3$. Ber. C 87.3, H 4.5, N 17.1. Gef. C 77.72, H 4.72, N 16.25.

Mit Essigsäureanhydrid kurze Zeit erwärmt entsteht die dunkelrote Diacetyl-Verbindung XV: Schmp. 218°.

$C_{22}H_{16}O_2N_2$. Ber. C 72.9, H 4.55, N 12.75. Gef. C 72.6, H 4.75, N 12.1.

Löst sich leicht in konz. Salzsäure mit brauner Farbe, welche beim Stehen allmählich, beim Erwärmen bald in Blaurot umschlägt. Mit Lauge fällt dann Indoxylrot (VIII) Schmp. 212°. Acetyl-Produkt Schmp. 185°.

2c) Umwandlung von β -Amino- α,β' -diindyl (III) in Indoxylrot (VIII): Das aus 5 g Indolrot wie oben erhaltene Amin wird feucht mit 5 ccm konz. Salzsäure in das salzsaure Salz verwandelt. Nach Zugabe einer Lösung der ber. Menge Eisenchlorid gehen in wenigen Augenblicken die farblosen Krystalle in tiefbraune des salzsauren Salzes VIII über, welche sich nach Auswaschen mit salzsäurehaltigem Wasser durch Sodalösung in das rötlich-schwarze Indoxylrot verwandeln. Aus 5 g Indolrot werden erhalten 4.5 g Indoxylrot = 95% d. Theorie. Bisulfit löst gelb, konz. Schwefelsäure blauschwarz, beim Andunsten bald rot und Abscheidung von braunen Indoxylrotsulfat-Krystallen. Mit Eisessig tiefrot, Löslichkeit 118°/20° = etwa 25%:8%. Mit Alkohol karmesinrot, Löslichkeit 78°/20° = etwa 5%:0.7%. Mit KOH-Alkohol blau, beim Erwärmen allmählich Zersetzung. Schmp. 212°.

$C_{14}H_{10}ON_2$. Ber. C 78.05, H 4.06, N 11.38. Gef. C 77.86, H 4.09, N 11.38.

Acetylintoxylrot: Aus Alkohol und Benzol dunkelrote Krystalle. Benzol-Löslichkeit 80°/20° = etwa 3.3%:0.4%. Schmp. 185°.

$C_{18}H_{12}O_2N_2$. Ber. C 75.0, H 4.17, N 9.7. Gef. C 74.8, H 4.47, N 9.6.

3) Dinitroso- β -diindol (XIII): Nach Zatti und Ferratini¹⁴) ist es ziemlich mühsam, XIII rein in etwas größerer Menge herzustellen. Neben viel Harz Rohausb. zunächst nur 40%, nach Umkrystallisieren aus viel Aceton noch wesentlich weniger. In guter Ausbeute und größerer Reinheit erhält man es schon nach der oben unter 1) für Indolrot (I) gegebenen Vorschrift. Die dort angegebene Ausbeute läßt sich noch steigern, wenn man einen Überschuß von Natriumnitrit verwendet und mit Salpetersäure ansäuert. Demgemäß werden in die eiskalte Lösung von 5 g Indol in 12 l Wasser 9 g (3 Mol.) $NaNO_2$ eingetragen. Unter gutem Umrühren läßt man dann mit 1.5 l Wasser verd. 50 ccm Salpetersäure einlaufen. Nach 24-stdg. Stehenlassen wird der Niederschlag abfiltriert und gut gewaschen, der Rückstand noch naß mit 60 ccm *n*-Lauge verrührt, schnell abgesaugt und gewaschen. Bei gelinder Wärme getrocknet und mit Alkohol ausgewaschen entstehen 3.9 g fast farbloses, zu weiteren Umsetzungen bereits gut verwendbares Dinitroso-Produkt (78%). Aus dem alkal. Filtrat können durch Ansäuern mit Essigsäure 1.1 g

Indolrotacetat gewonnen werden. Zur Darstellung eines vollständig reinen Dinitrosoproduktes krystallisiert man aus Pyridin um, in welchem es bei gewöhnl. Temp. zu etwa 25% löslich ist. Die bei 30° mit etwa 40% gesättigte Lösung wird vorsichtig mit 25% Wasser versetzt. Durch starkes Abkühlen scheiden sich bald große wasserhelle Krystalle aus. Längeres und namentlich höheres Erwärmen muß vermieden werden, da hierdurch Umwandlung in Indolrot eintritt. Schmp. 175°. Mit konz. Schwefelsäure oliv, beim Abdunsten violettbraune, amorphe Abscheidung.

$C_{14}H_{12}O_2N_4$. Ber. C 65.75, H 4.11, N 19.18. Gef. C 65.59, H 4.13,
(Zatti: C 65.89, H 4.54, N 19.04.)

3a) Umwandlung von Dinitroso- β -diindol (XIII) in Indolrot (I): 1 g XIII wird mit 5 ccm Pyridin mehrere Monate bei gewöhnl. Temp. stehen gelassen. Beim Verdünnen der dann tief dunkelroten Lösung mit 50 ccm Wasser fällt in zunächst öligen Tropfen ein fast schwarzes harziges Produkt aus. Mit 10-proz. Kalilauge in der Kälte behandelt löst sich ein Teil mit rotbrauner, bald gelbroter Farbe auf. Das Filtrat gibt mit Essigsäure eine Fällung, welche filtriert, gewaschen und mit Bicarbonat behandelt 0.5 g sehr reines Indolrot, Schmp. 245°, liefert. Mit Essigsäureanhydrid gekocht entsteht das charakteristische hellrote Diacetylintolrot, Schmp. 214° bis 215°⁶⁶).

3b) Umwandlung von Dinitroso- β -diindol (XIII) in Indoxylrot (VIII) und Indolrot (I): 1 g XIII wird in 10 ccm Eisessig 4 Min. gekocht. Unter Entwicklung von nitrosen Gasen färbt sich die Lösung tief dunkelrot. Mit 160 ccm Wasser verdünnt und schwach alkalisch gemacht erhält man eine schwarzrote Fällung: 0.3 g Indoxylrot, Schmp. 212°. Schmp. des Acetylproduktes 185°. Aus dem zunächst braunroten, an der Luft bald gelbrot werdenden Filtrat gibt Essigsäure eine rote Fällung, aus welcher durch Behandlung mit Bicarbonat 0.52 g Indolrot (I) erhalten werden. Schmp. 245°. Schmp. des Diacetylproduktes 214—215°.

3c) Umwandlung von Dinitroso- β -diindol (XIII) in Diacetyl- α,β -indolyl- β -indolonimid (XV): 3 g XIII werden mit 20 ccm Essigsäureanhydrid erwärmt. Noch vor Erreichen des Kochpunktes tritt unter heftiger, nach 10 Min. beendeter Gasentwicklung vollständige Lösung ein. Beim Erkalten scheiden sich 1.6 g eines dunkelrot krystallisierenden Acetylproduktes ab. Aus 50 ccm Benzol erhält man große Krystalle, Schmp. 218°.

$C_{20}H_{14}O_2N_2$. Ber. C 72.9, H 4.55, N 12.75. Gef. C 72.59, H 4.72, N 12.54.

Alkohol. Kalilauge löst gelblichgrün, konz. Schwefelsäure gelboliv, bald grün, dann rot und Abscheidung brauner Krystalle von Indoxylrotsulfat. Schmp. der Base 212°, des Acetylproduktes 185°. Die aus XIII erhaltene Verbindung besitzt (s. oben) die Konstitution XV; sie ist identisch mit der unter 2b aus α,β -Indolyl- β -indolonimid (VI) hergestellten Diacetylverbindung. Mischschmp. 218°.

3d) Umwandlung von Dinitroso- β -diindol (XIII) in Isonitroso-nitroso- β -diindol (XIV): 1 g XIII wird in 20 ccm Alkohol verrieben und mit 4 ccm Kalilauge 50° Bé versetzt. Nach der augenblicklich erfolgenden Lösung verdünnt man mit 200 ccm Wasser, filtriert und fällt mit Essigsäure. Der gut ausgewachsene hellrötliche Niederschlag mit Bicarbonat behandelt, mit 5 ccm Alkohol verrieben und nachgewaschen wiegt 0.72 g. Die Verbindung, welcher (s. oben) die Konstitution XIV zugesprochen

werden muß, bräunt sich über 100°, wird bei 200° schwarz und schmilzt dann über 300°.

$C_{16}H_{12}O_2N_4$. Ber. C 65.75, H 4.11, N 19.18. Gef. C 65.27, H 4.23, N 18.8.

Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid bildet die Verbindung unter Austritt von 1 Mol. Wasser eine aus der 100-fachen Menge Pyridin in großen gelben Krystallen anfallende, über 300° schmelzende Acetylverbindung.

$C_{18}H_{12}O_2N_4$. Ber. C 68.3, H 3.8, N 17.7. Gef. C 67.5, H 3.97, N 17.45.

4a) α -Diindyl-isatin (IX) aus Indol: In eine Lösung von 5 g Indol in 12 l eiskalten Wassers gibt man 1 g $NaNO_2$ und unter gutem Rühren 45 ccm auf 2 l verd. Schwefelsäure. Nach 2- bis 3-tägig. Stehenlassen wird der blauviolette Niederschlag abfiltriert, gewaschen und noch naß mit 40 ccm *n*-Kalilauge 24 Stdn. auf 30° erwärmt. Abfiltriert zeigt der Rückstand eine gelbbraune Färbung, welche durch Waschen mit kaltem Alkohol in reines Gelb übergeht. Man erhält 3 g nahezu reines α -Diindyl-isatin. Löslichkeit in Aceton 56°/20° = etwa 5%:2%. Gelbe Krystalle mit 1 Krystall-Aceton (ber. 13.8, gef. 14.1). Schmp. 245°. Beim Erhitzen auf >300° destilliert Indol ab. Konz. Schwefelsäure löst blaurot; beim Kochen mit Schwefelsäure 50° Bé unter blauroter Färbung Zersetzung.

$C_{24}H_{17}ON_3$. Ber. C 79.5, H 4.68, N 11.58, Mol.-Gew. 363.

Gef. C 79.6, H 4.8, N 11.5, Mol.-Gew. 369.377 (best. in Aceton).

4b) Synthese von α -Diindyl-isatin (IX) aus Indoxylrot (VIII) und Indol: 5 g Indoxylrot und 2.5 g Indol werden mit 50 ccm Eisessig unter schwachem Erwärmen gelöst. Nach kurzer Zeit beginnt eine Abscheidung von großen gelben Krystallen. Man saugt diese nach 2-tägig. Stehenlassen ab und erhält nach Waschen mit kaltem Eisessig 6.86 g reines α -Diindyl-isatin (IX) mit 92% d. Th. Ausbeute. Es stimmt in allen Eigenschaften mit dem aus Indol und Salpetriger Säure unter 4a erhaltenen Produkt überein. Mischschmp. 245°.

$C_{24}H_{17}ON_3$. Ber. C 79.5, H 4.68, N 11.58. Gef. C 79.24, H 5.1, N 11.5.

141. Walter Hückel: Die Beständigkeit der Toluolsulfonsäureester stereoisomerer Alkohole.

[Aus d. Chem. Institut d. Universität u. Techn. Hochschule Breslau.]

(Eingegangen am 29. August 1944.)

Bei den Untersuchungen über die Reaktionsfähigkeit stereoisomerer cyclischer Alkohole hat sich ein bemerkenswerter Parallelismus zwischen Bildungsbedingungen der Alkohole und der Stabilität ihrer Toluolsulfonsäureester herausgestellt: Die Ester der durch katalytische Hydrierung der Ketone erhaltlichen Alkohole waren unbeständiger als die der bei alkalischer Reduktion entstehenden, wie sich beim Kochen ihrer methyalkoholischen Lösung zeigte¹⁾. Die Stabilität der Toluolsulfonsäureester konnte daher ebenso wie schon früher die Bildungsbedingungen der Alkohole zur Konfigurationsbestimmung herangezogen werden: Instabil sind diejenigen Ester, die einen

¹⁾ A. 477, 136 (1930); 533, 134 (1937); 543, 227 (1940).