

Beitrag zur Chemie des 2-Phenyl-indols. III¹⁾

Über hydroxylierte 2-Phenyl-indole und ihre Reaktivität

VON GERHARD BUCHMANN und PETER TRAUTMANN

Mit 2 Abbildungen

Inhaltsübersicht

Es wird das Reaktionsverhalten von 3-Hydroxy-alkylverbindungen des 2-Phenyl-indols und seiner 1-Alkylderivate untersucht. 3-Formyl-verbindungen der 1-Alkyl-2-phenyl-indole und deren Oxime werden dargestellt. Die Kondensation der Aldehyde mit 2-Aminoäthanol führt zu den N-(2'-Hydroxyäthyl)-1-alkyl-2-phenyl-indolyl-3-azomethinen. Durch IR- und UV-Spektroskopie wird eine mögliche Oxazolidin-Struktur nicht bestätigt. Oxime und Azomethine ergeben mit Phenyl-isocyanat unter Addition Carbanilate; das in der Isonitrosostruktur vorliegende nitrosierte 2-Phenyl-indol ergibt mit Phenyl-isocyanat ebenfalls ein Carbanilat und aus dem durch eine GRIGNARD-Reaktion erhaltenen 1,3-Di-(2'-hydroxy-äthyl)-2-phenyl-indol wird ein Dicarbanilat dargestellt.

Strukturen der Carbanilate sind durch IR- und UV-Spektroskopie festgelegt worden.

1. Einleitung

Durch eine VILSMAYER-Reaktion erfolgte die Formylierung am C₃-Atom des am Stickstoffatom alkylierten 2-Phenyl-indols, welches als Enamin reagiert; die Einführung einer endständigen Hydroxylgruppe konnte über die Oxim- bzw. Azomethinstruktur und über eine GRIGNARD-Verbindung bearbeitet werden. In Abhängigkeit der 1-Alkylierung des 2-Phenyl-indols wurde die Reaktionsfähigkeit der am C₃-Atom eingeführten Seitenkette überprüft. Die hydroxylierten Verbindungen sollten mit Phenylisocyanat zu Carbanilaten umgesetzt werden.

2. Kondensationen der 1-Alkyl-2-phenyl-3-formyl-indole mit primären Aminverbindungen

Gegenüber dem Indol erfolgt beim 2-Phenyl-indol die Bildung des Natriumsalzes wesentlich leichter, da der Phenylkern als -I-Substituent die

¹⁾ Beitrag zur Chemie des 2-Phenyl-indols II. Über acylierte 2-Phenyl-indole und ihre Reaktivität; G. BUCHMANN u. D. ROSSNER, J. prakt. Chem. [4] **25**, 117 (1964).

Basizität des Indols herabsetzt; das Natriumsalz bildet sich durch Einwirkung von Natriumamid in flüssigem Ammoniak²⁾. Die Umsetzung mit Alkylhalogeniden führte zu 1-Alkyl-2-phenyl-indolen (I) neben etwas unverändertem Ausgangsstoff.

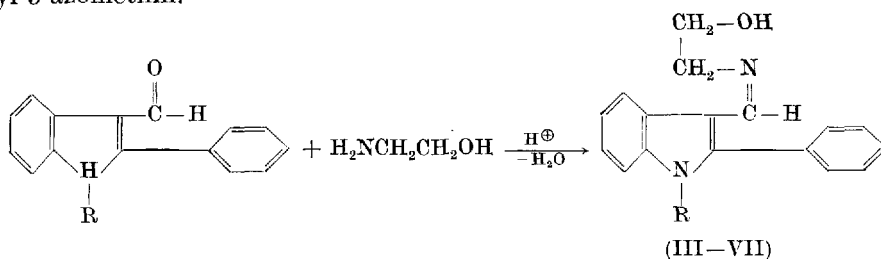
Diese 1-substituierten Indole besitzen die Eigentümlichkeit, sich in der Hitze in C₃-Derivate umzulagern.

Bei den durchgeführten Reaktivitätsstudien bewährte sich zur Darstellung der 1-Alkyl-2-phenyl-3-formyl-indole die VILSMAYER-Synthese mit Dimethylformamid und Phosphoroxotrichlorid am besten; Formyl-derivate vom 1-n-Propyl- und 1-n-Butyl-2-phenyl-indol (II) wurden synthetisiert.

Die Darstellung von Oximen der 1-alkylierten Formylverbindungen erfolgte mit überschüssigem Hydroxylamin-hydrochlorid in Äthanol bei einem pH-Wert 6–7.

Zur Darstellung der Ketoxime ist eine längere Reaktionszeit erforderlich.

1-Alkyl-2-phenyl-3-formyl-indol in Äthanol ergab mit 2-Amino-äthanol als Kondensationsprodukt das N-(2'-Hydroxyäthyl)-1-alkyl-2-phenyl-indolyl-3-azomethin.



- R = H (III)
 = CH₃ (IV)
 = C₂H₅ (V)
 = n-C₃H₇ (VI)
 = n-C₄H₉ (VII)

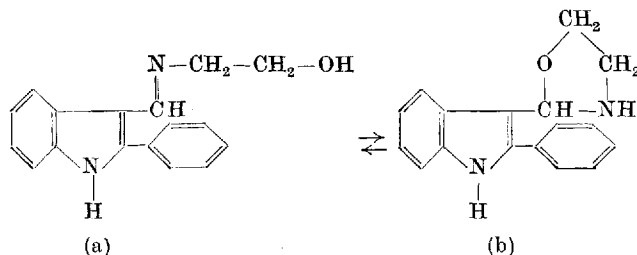
Voranstehende Reaktion verlief auch ohne Zusatz von geringen Mengen Säure, da das betreffende Amin eines der stärksten nucleophilen Agenzien ist.

Die Kondensation von Aldehyden mit 2-Aminoäthanol kann zum Azomethin (a) oder zum isomeren Oxazolidin (b) führen. Es mußte geklärt werden, welches Kondensationsprodukt bei den 1-Alkyl-2-phenyl-3-formyl-indolen mit 2-Amino-äthanol vorlag.

Die chemischen Eigenschaften der SCHIFFSchen Basen und der Oxazolidine sind so ähnlich, daß chemische Methoden zur Unterscheidung zwischen beiden Strukturen nicht anwendbar sind. Es fanden physikalische Methoden,

²⁾ A. F. AMES, D. E. AMES, C. R. COYNE, T. F. GREY, I. M. LOCKHART u. R. S. RALPH, J. chem. Soc. (London) 1959, 3388.

wie IR- und UV-Spektroskopie, Verwendung, um zwischen diesen beiden Formen zu entscheiden.



So sind für die Oxazolidinstruktur folgende zwei Merkmale von Bedeutung:

1. Die $-O-C-N$ -Bindung wird durch ein Triplett von Banden im Bereich von $1080-1200\text{ cm}^{-1}$ charakterisiert.
2. Ein weiteres Kriterium für die Oxazolidinstruktur besteht in der Abwesenheit der Hydroxyl-Absorptionsbande.

Im Gegensatz dazu zeigt die Azomethinform folgende charakteristische Banden:

1. Die $C=N$ -Bande bei 1640 cm^{-1} tritt besonders stark hervor.
2. Ein weiteres Merkmal besteht in der Absorptionsbande der alkoholischen Hydroxylgruppe bei $3240-3350\text{ cm}^{-1}$.

Den IR-Spektren wurde entnommen, daß diese Verbindungen in der Azomethin-Form vorliegen; auch bei Substitution am Stickstoffatom konnte keine Strukturänderung festgestellt werden.

N-(2'-Hydroxyäthyl)-2-phenyl-indolyl-3-azomethin:

C=N-Bande	1635 cm^{-1}
OH-Bande	3245 cm^{-1}

N-(2'-Hydroxyäthyl)-1-methyl-2-phenyl-indolyl-3-azomethin:

C=N-Bande	1641 cm^{-1}
OH-Bande	3225 cm^{-1}

G. N. WALKER und M. A. MOORE³⁾ erhielten aus Indol-3-aldehyd ähnliche Azomethine.

Ein weiterer Beweis für die Struktur konnte auch durch die UV-Spektroskopie geführt werden. So sind für das Kondensationsprodukt aus Indol-3-aldehyd mit 2-Aminoäthanol folgende Maxima für die Strukturen entscheidend.

Azomethin-Form	Oxazolidin-Form
259 nm	238 nm
292 nm	289 nm
	298 nm

³⁾ G. N. WALKER u. M. A. MOORE, J. org. Chem. **26**, 432 (1961).

Beim Vergleich mit dem UV-Spektrum des Kondensationsproduktes vom 2-Phenyl-3-formyl-indol mit 2-Aminoäthanol wurde beobachtet, daß ebenfalls zwei Banden vorliegen.

Eine Bande davon lag bei 261 nm; es war also ein C=N-Chromophor vorhanden; die zweite Bande wurde bei etwa 315 nm gefunden. Im Spektrum des 2-Phenyl-indols war diese Bande auch anwesend. Sie konnte als typische Eigenbande des 2-Phenyl-indols erkannt werden. Beim Indol lag sie nahe 290 nm. Durch den Phenylkern trat eine bathochrome Verschiebung nach längeren Wellenlängen ein.

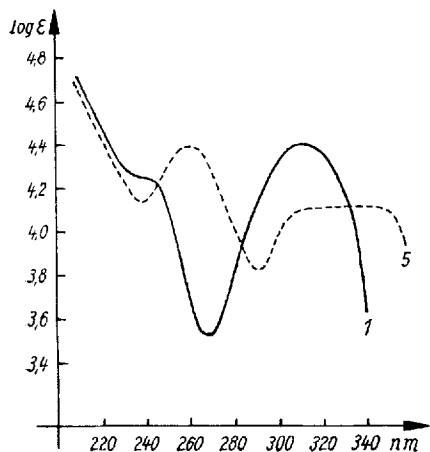


Abb. 1. UV-Spektrum des 2-Phenyl-indols [1] und des N-(2'-Hydroxyäthyl)-2-phenyl-indolyl-3-azomethins [5] in Methanol

3. Darstellung von 2-Phenyl-3-hydroxy-alkyl-indolen

Nach QU. MINGOIA⁴⁾ soll 3-Hydroxymethyl-indol und sein 2-Methyl-derivat durch Reaktion von Paraformaldehyd mit Indolyl-magnesiumhalogenid bzw. mit seinem 2-Methylderivat entstehen.

Jedoch deuten die hohen Schmelzpunkte seiner Produkte an, daß er 3, 3'-Diindolylmethane oder polymeres Material erhalten hat. E. LEETE und L. MARION⁵⁾ teilen mit, daß sie beim Nacharbeiten der Methode von QU. MINGOIA nur amorphe Produkte erhielten. Auch J. THESING⁶⁾ hat diese Angaben überprüft; er isolierte bei mehreren Versuchen in etwa 20proz. Ausbeute 3, 3'-Diindolylmethan.

Reaktionen von 2-Phenyl-indolyl-magnesium-jodid mit Paraformaldehyd und Acetaldehyd in Diäthyläther und auch in Anisol fanden nicht statt; lediglich mit Propionaldehyd trat eine Umsetzung zum 1-(1',1''-Dimethyl-2',2''-diphenyl-diindolyl-3',3''-)propan (VIII) ein.

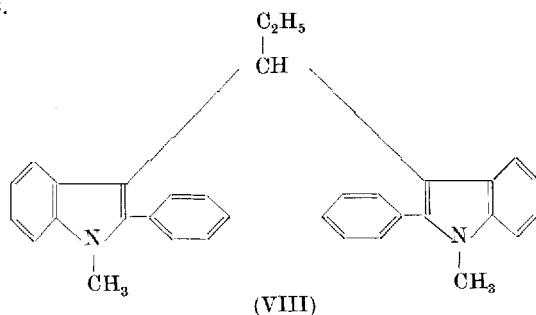
Eine Umsetzung des 2-Phenyl-indolyl-magnesium-jodids in ätherischer Lösung mit Äthylenoxid führte auch zu keinem Hydroxyalkyl-derivat. 3-Hydroxyalkyl-2-phenyl-indole können aus Indolyl-magnesiumjodiden wahrscheinlich deshalb nicht entstehen, weil die Elektronendichte am C₃-Atom

⁴⁾ QU. MINGOIA, Gazz. chim. ital. **62**, 844 (1932).

⁵⁾ E. LEETE u. L. MARION, Canad. J. chem. **31**, 775 (1953).

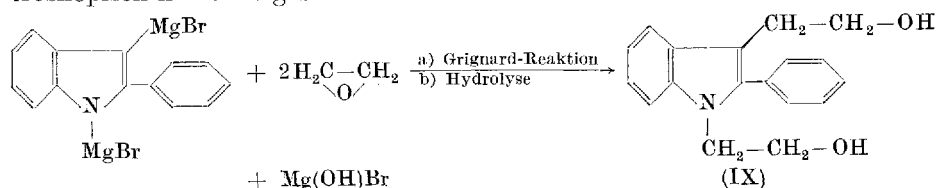
⁶⁾ J. THESING, Chem. Ber. **87**, 692 (1954).

wegen des $-I$ -Effektes des Phenylrestes für diese elektrophile Reaktion nicht ausreicht.



Es zeigte sich jedoch bei dieser Reaktion, daß im Gegensatz zum Indolylmagnesiumjodid-derivat die entsprechende Bromverbindung ein 1,3-Di-(2'-hydroxyläthyl)-2-phenyl-indol (IX) ergab.

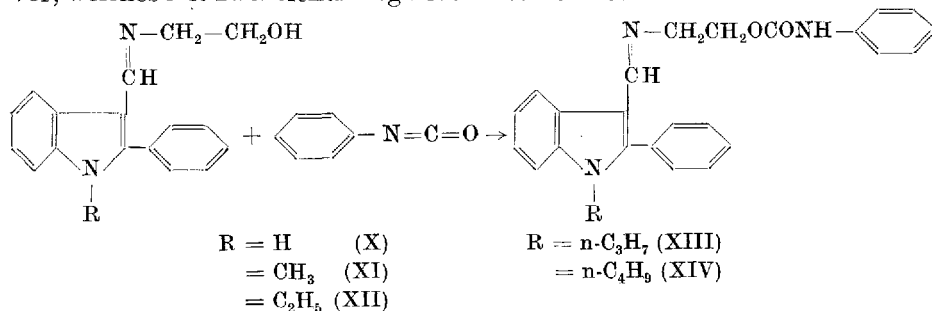
Ein möglicherweise entstandenes Indoleninderivat konnte infrarotspektroskopisch nicht festgestellt werden.



Das IR-Spektrum des diprimären Alkohols ließ die Anwesenheit einer Hydroxylfunktion erkennen. Im IR-Spektrum des „Dialkohols“ sind bei 1032 cm^{-1} und 1059 cm^{-1} zwei sehr stark Banden zu beobachten. Die OH-Valenzschwingungen, die meist um 3600 cm^{-1} liegen, sind hier bereits bei 3250 bis 3400 cm^{-1} zu finden.

4. Carbanilate aus hydroxylierten 2-Phenyl-indolen

Die erhaltenen hydroxylierten 2-Phenyl-indol-derivate wurden auf ihre weitere Reaktionsfähigkeit gegenüber Phenylisocyanat zu Carbanilaten überprüft; im Isocyanat liegt ein besonders elektrophiles Kohlenstoffatom vor, welches mit zwei elektronegativen Atomen verbunden ist.



Eine Reaktion des Phenylisocyanats mit dem Indolstickstoff der Grundverbindung war auszuschließen, da Phenylisocyanat mit 2-Phenyl-indol nicht reagierte.

Fast sämtliche Addukte von Isocyanaten weisen nach S. PETERSEN ⁷⁾ die Tendenz auf, bei höherer Temperatur umgekehrt wieder in die Ausgangskomponenten zu zerfallen. Dies wird dadurch bestätigt, daß die Carbanilate der Azomethine unter Zersetzung schmelzen.

H. GOLDSCHMIDT ⁸⁾ gelang es, Oxime mit Phenylisocyanat umzusetzen; er synthetisierte das Carbanilido-benzaldoxim.

Die Umsetzung der 1-Alkyl-2-phenyl-indolyl-3-aldoxime mit Phenylisocyanat war wegen leichter Abspaltung des Wasserstoffatoms in den Oximen möglich (XV – XIX).

Auch das am C₃ nitrosierte 2-Phenyl-indol gleicht in struktureller Hinsicht einem Oxim; diesem Derivat und dem Carbanilat (XX) liegt die Indolenstruktur zugrunde.

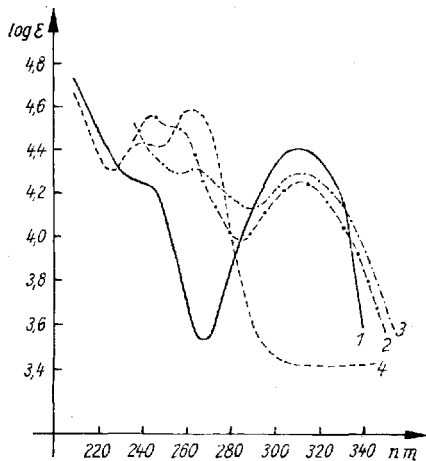
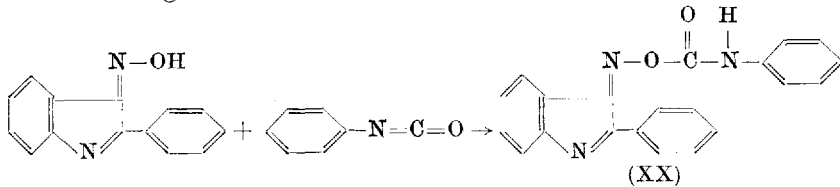
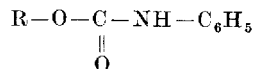


Abb. 2. UV-Spektrum des 2-Phenylindols [1], des N-Phenyl-carbanilates vom N-(2'-Hydroxyäthyl)-2-phenyl-indolyl-3-azomethin [2], vom 2-Phenylindolyl-3-aldoxim [3] und vom 3-Isonitroso-2-phenyl-indol [4]

Beim Erhitzen des 3-(N-Phenylcarbamyl)-oximino-2-phenyl-indolens (XV) trat bei 140/41 °C Zersetzung unter Abspaltung von Phenylisocyanat und Rückbildung des 3-Isonitroso-2-phenylindols ein; erst bei etwa 278 °C schmolz das Produkt. Von einigen dargestellten Carbanilaten wurden IR-Spektren aufgenommen und auf ihre charakteristischen Banden überprüft. So ist nach L. J. BELLAMY ⁹⁾ für alle Carbanilate der Struktur



⁷⁾ S. PETERSEN, Liebigs Ann. (Chem.) **562**, 205 (1949).

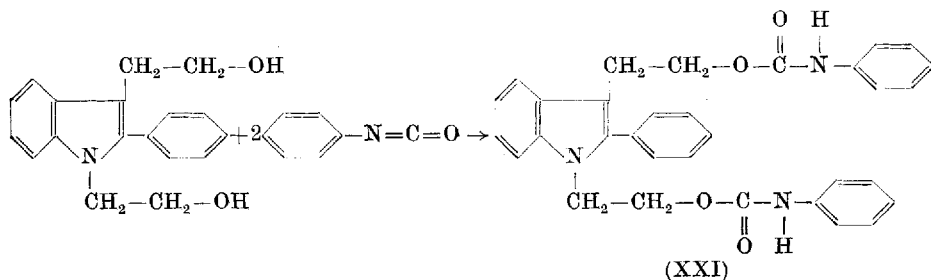
⁸⁾ H. GOLDSCHMIDT, Ber. dtsch. chem. Ges. **22**, 3101 (1889).

⁹⁾ L. J. BELLAMY, Ultrarotspektrum und chemische Konstitution, Darmstadt 1954.

typisch, daß sie eine sehr starke Bande im Bereich $1630\text{--}1680\text{ cm}^{-1}$ aufweisen.

Neben den IR-Spektren wurden UV-Spektren der Carbanilate bearbeitet (s. Abb. 2). Die Carbanilate des Azomethins und des Oxims sind in Chloroform aufgenommen, da diese sich nicht in Äthanol lösten. Das UV-Spektrum des „Nitrosocarbanilates“ (XX) wurde in Äthanol erhalten; zum Vergleich wurde das UV-Spektrum des 2-Phenyl-indols eingezeichnet¹⁰⁾.

Das 1,3-Di-(2'-hydroxyäthyl)-2-phenyl-indol reagierte an beiden Hydroxyl-Gruppen mit je einem Molekül Phenylisocyanat.



Es entstand bei dieser Additionsreaktion ein „Dicarbanilat“.

5. Experimenteller Teil

1-n-Butyl-2-phenyl-indol (I)

Zu einer Lösung von Natriumamid, dargestellt aus 10,0 g (0,4 Mole) Natrium und etwa 450 ml flüssigem Ammoniak, werden 38,5 g (0,2 Mole) 2-Phenyl-indol gegeben. Diese Mischung wurde 30 Minuten gerührt und 69,0 g (0,5 Mole) n-Butylbromid zugesetzt. Nach Verdampfung des Ammoniaks wurden 500 ml Wasser zugegeben, um das gebildete Natriumbromid herauszulösen. Man extrahierte das Reaktionsprodukt aus der wäßrigen Suspension mit 500 ml Benzol (in Anteilen) und trocknete es. Von der so erhaltenen Lösung des 1-n-Butyl-2-phenyl-indols, neben etwas unverändertem 2-Phenyl-indol, wurden zunächst etwa 250 ml Benzol abdestilliert. Nach dem Erkalten schieden sich Kristalle von 2-Phenyl-indol ab (etwa 7 g), die abgesaugt und mit sehr wenig Benzol nachgewaschen wurden. In der verbleibenden Lösung wurde durch eine Säule von Aluminiumoxid (etwa 250 g) 2-Phenyl-indol chromatographisch entfernt.

Nach Entfernung des überschüssigen Benzols vom 1-n-Butyl-2-phenyl-indol verblieben etwa 50 ml einer dunkelgelben viskosen Flüssigkeit. Diese wurde anschließend einer Vakuumdestillation unterworfen; Kp. 165 bis 175 °C bei 1,5 Torr.

Ausbeute: 31,2 g (62,9% d. Th.).

$C_{18}H_{19}N$ (249,34)

ber.: C 86,70; H 7,68; N 5,62;
gef.: C 86,66%; H 8,02; N 5,68.

Löslich in organischen Lösungsmitteln; unlöslich in Wasser.

¹⁰⁾ Für die IR- und UV-Aufnahmen bin ich Herrn Dipl.-Chem. HAUPE zu Dank verpflichtet.

1-n-Butyl-2-phenyl-3-formyl-indol (II)

2 ml (0,022 Mole) Phosphoroxychlorid wurden unter Rühren und Eiskühlung zu 7 ml (0,06 Mole) Dimethylformamid bei 5–10 °C gegeben.

Die Zersetzung des Reaktionsproduktes erfolgte durch 150 ml Eiswasser, wobei die Lösung bis zur einsetzenden Kristallisation gerührt wurde. Die Säure wurde mit 5n-Natronlauge neutralisiert und alkalisiert. Zur Zersetzung des Komplexes wurde die Mischung auf den Siedepunkt erhitzt und rasch abgekühlt. Das 1-n-Butyl-2-phenyl-3-formyl-indol wurde mehrmals mit Wasser gewaschen und getrocknet.

Fp. (Äthanol) 86–87 °C; farblose Nadeln.

Ausbeute: 5,0 g (87,9% d. Th.).

$C_{19}H_{19}NO$ (277,35)

ber.: C 82,28; H 6,91; N 5,05;

gef.: C 82,58; H 6,93; N 5,25.

1-n-Butyl-2-phenyl-indolyl-3-aldoxim; Fp. (verd. Äthanol) 179–180 °C.

N-(2'-Hydroxyäthyl)-1-alkyl-2-phenyl-indolyl-3-azomethine (III–VIII)

0,01 Mol 2-Phenyl-3-formyl-indol bzw. die 1-alkylierten Derivate wurden mit 1 ml (0,017 Mole) 2-Aminoäthanol und 10 ml Äthanol 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt; nach dem Erkalten der Reaktionsmischung setzte Kristallisation ein. Die abgesaugten Kristalle wurden mehrere Male mit Wasser gewaschen. Der Rückstand wurde getrocknet und aus absolutem Benzol umkristallisiert, wobei die N-(2'-Hydroxyäthyl)-1-alkyl-2-phenyl-indolyl-3-azomethine in langen farblosen Nadeln kristallisierten.

Verbindung	N-Substituent	Molgewicht	Summenformel	Fp. °C	Ausbeute % d. Th.	Analyse	
						ber. %	gef. %
III	H	264,31	$C_{17}H_{16}N_2O$	148/49	83,4	C 77,25	C 77,50
						H 6,10	H 6,14
						N 10,59	N 10,59
IV	CH ₃	278,34	$C_{18}H_{18}N_2O$	168/69	82,9	C 77,67	C 77,74
						H 6,52	H 6,29
						N 10,06	N 10,26
V	C ₂ H ₅	292,37	$C_{19}H_{20}N_2O$	149/50	78,5	C 78,05	C 78,53
						H 6,89	H 6,61
						N 9,58	N 9,75
VI	n-C ₃ H ₇	306,39	$C_{20}H_{22}N_2O$	122/24	76,9	C 78,40	C 78,45
						H 7,24	H 7,31
						N 9,14	N 9,11
VII	n-C ₄ H ₉	320,42	$C_{21}H_{24}N_2O$	91/94	74,8	C 78,71	C 78,50
						H 7,55	H 7,60
						N 8,74	N 8,82

1-(1',1''-Dimethyl-2',2''-diphenyl-diindolyl-3',3'')-propan (VIII)

0,5 g (0,02 Mole) Magnesium in 20 ml Äther wurden langsam mit 3,1 g (0,02 Mole) Äthylodid versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde eine Lösung von 4,15 g (0,02 Mole) 1-

Methyl-2-phenyl-indol in 60 ml Äther innerhalb von 10–15 Minuten zugetropft und anschließend noch eine Stunde gerührt. Es wurden 1,2 g (0,02 Mole) Propionaldehyd hinzugefügt, welcher in 10 ml Äther gelöst war. Nach Abdestillation des Äthers wurde das Reaktionsgemisch noch 6 Stunden auf 100 °C erhitzt. Es erfolgte Zersetzung mit Eis und Äther unter Hindurchleiten von Kohlendioxid. Nach Umkristallisation der sich abscheidenden Kristalle aus Dimethylformamid wurde das Indol-derivat erhalten.

Fp. 251 °C; farblose Nadeln.

Ausbeute: 0,9 g (10,1% d. Th.).

$C_{33}H_{30}N_2$ (454,59) ber.: C 87,18; H 6,66; N 6,19;
gef.: C 87,21; H 6,76; N 6,58.

Löslich in Dimethylformamid, unlöslich in Äther und Wasser.

1,3-Di-(2'-hydroxyäthyl)-2-phenyl-indol (IX)

2,4 g (0,1 Mol) Magnesium in 50 ml Äther wurden mit 12 g (0,11 Mole) Äthylbromid versetzt. Nach Beendigung der Reaktion wurde eine Lösung von 9,65 g (0,05 Mole) 2-Phenyl-indol in 200 ml abs. Äther innerhalb von 1/2–1 Stunde zugetropft; es fiel das 2-Phenyl-indolyl-magnesiumbromid aus. Zu dieser Suspension wurde unter starkem Rühren und Eiskühlung eine Lösung von 4,4 g (0,1 Mol) Äthylenoxid in 15 ml abs. Benzol zugegeben; es bildete sich ein gelber Niederschlag. Nach Abdestillation des Äthers wurde das Gemisch 6 Stunden auf etwa 100 °C erhitzt. Zum abgekühlten Produkt wurden Eis, Äther und ammoniakalische Ammonchloridlösung (12 g in 65 ml Wasser) hinzugefügt. Die wäßrige Lösung wurde noch einige Male mit Äther extrahiert (insgesamt 300 ml). Gegen Ende der Abdestillation des Äthers fiel das 1,3-Di-(2'-Hydroxyäthyl)-2-phenyl-indol in farblosen Nadeln aus. Anhaftendes 2-Phenyl-indol wurde entfernt, indem in Essigester gelöst und Petroläther gefällt wurde; 2-Phenyl-indol blieb dabei in Lösung, während das Reaktionsprodukt kristallisierte.

Fp. (abs. Benzol) 171–172 °C (Zers.); farblose Nadeln.

Ausbeute: 6,8 g (48,5% d. Th.).

$C_{18}H_{19}NO_2$ (281,34) ber.: C 76,84; H 6,81; N 4,97;
gef.: C 76,85; H 6,81; N 4,90.

Löslich in Äther, in Essigester; unlöslich in Wasser.

Carbanilate der N-(2'-Hydroxyäthyl)-1-alkyl-2-phenyl-indolyl-3-azomethine (X–XIV)

Zu 1,5 g (0,013 Mole) Phenylisocyanat in 5 ml absolutem Benzol wurden 0,01 Mol der trockenen N-(2'-Hydroxyäthyl)-1-alkyl-2-phenyl-indolyl-3-azomethine in 20 ml des gleichen Lösungsmittels gegeben und 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurden die Kristalle abgesaugt und mit kaltem absoluten Äther nachgewaschen. Die Umkristallisation erfolgte aus absolutem Benzol.

Verbindung	N-Substituent	Molgewicht	Summenformel	Fp. °C	Ausbeute % d. Th.	Analyse	
						ber. %	gef. %
X	H	383,43	C ₂₄ H ₂₁ N ₃ O ₂	191	87,3	C 75,18 H 5,52 N 10,96	C 75,02 H 5,57 N 10,81
XI	CH ₃	397,46	C ₂₅ H ₂₃ H ₃ O ₂	179/80	88,2	C 75,54 H 5,84 N 10,57	C 75,66 H 5,95 N 10,62
XII	C ₂ H ₅	411,48	C ₂₆ H ₂₃ H ₃ O ₂	187/88	87,7	C 75,89 H 6,12 N 10,21	C 75,98 H 5,90 N 10,57
XIII	n-C ₃ H ₇	425,51	C ₂₇ H ₂₇ N ₃ O ₂	175/77	84,4	C 76,21 H 6,39 N 9,87	C 76,42 H 6,27 N 9,64
XIV	n-C ₄ H ₉	439,54	C ₂₈ H ₂₉ N ₃ O ₂	165/66	82,2	C 76,55 H 6,67 N 9,56	C 75,94 H 6,79 N 9,56

Carbanilate der 1-Alkyl-2-phenyl-indolyl-3-aldoxime (XV—XIX)

Zu 1,5 g (0,013 Mole) Phenylisocyanat in 5 ml absolutem Benzol wurden 0,01 Mol der trockenen 1-Alkyl-2-phenyl-indolyl-3-aldoxime in 20 ml des gleichen Lösungsmittels gegeben, und die Reaktionslösung wurde eine Stunde erhitzt; beim Erkalten schieden sich farb-

Verbindung	N-Substituent	Molgewicht	Summenformel	Fp. °C	Ausbeute % d. Th.	Analyse	
						ber. %	gef. %
XV	H	355,37	C ₂₂ H ₁₇ N ₃ O ₂	187	90,6	C 74,25 H 4,83 N 11,81	C 73,75 H 4,91 N 11,72
XVI	CH ₃	369,41	C ₂₃ H ₁₉ N ₃ O ₂	150	91,7	C 74,79 H 5,18 N 11,38	C 74,96 H 4,98 N 11,39
XVII	C ₂ H ₅	383,43	C ₂₄ H ₂₁ N ₃ O ₂	142	88,7	C 75,18 H 5,52 N 10,95	C 75,32 H 5,54 N 10,86
XVIII	n-C ₃ H ₇	397,46	C ₂₅ H ₂₃ N ₃ O ₂	130/32	88,2	C 75,54 H 5,84 N 10,56	C 75,25 H 5,92 N 10,43
XIX	n-C ₄ H ₉	411,48	C ₂₆ H ₂₅ N ₃ O ₂	129/30	89,2	C 75,89 H 6,12 N 10,21	C 76,08 H 6,07 N 10,53

lose Kristalle ab, die abgesaugt und mit Äther nachgewaschen wurden. Die Oximcarbanilate wurden aus Aceton oder verdünntem Äthanol umkristallisiert. Sämtliche Oximcarbanilate schmelzen unter Zersetzung, sind lichtunbeständig und alkaliempfindlich.

Carbanilat des 3-Isonitroso-2-phenyl-indols (XX)

Zu einer Suspension von 2,2 g (0,01 Mol) 3-Isonitroso-2-phenyl-indol in Benzol wurden 1,5 g (0,013 Mole) Phenylisocyanat zugesetzt. Hierbei färbte sich die Lösung zunächst gelb und später beim Erhitzen dunkelrot. Während des 5stündigen Erhitzens unter Rückfluß trat Lösung ein, und die heiße Lösung wurde filtriert. Nach dem Erkalten schieden sich karminrote Nadeln ab, die abgesaugt wurden. Nachgewaschen wurde mit sehr wenig absolutem Benzol.

Sp. (Äther) 278 °C; Zp. 140—141 °C.

Ausbeute: 2,8 g (82,6% d. Th.).

$C_{21}H_{15}N_3O_2$ (341,33) ber.: C 73,89; H 4,43; N 12,31;
gef.: C 73,65; H 4,55; N 12,63.

Carbanilat des 1,3-Di-(2'-hydroxyäthyl)-2-phenyl-indols (XXI)

Zu 1,5 g (0,013 Mole) Phenylisocyanat in 5 ml absolutem Benzol wurden 2,8 g (0,01 Mol) 1,3-Di-(2'-hydroxyäthyl)-2-phenyl-indol in 20 ml des gleichen Lösungsmittels gegeben; unter geringer Erwärmung erfolgte Reaktion. Zur Vervollständigung wurde noch 2 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Nach Erkalten wurden die ausgeschiedenen nadelförmigen Kristalle abgesaugt und mit Äther nachgewaschen, um das überschüssige Phenylisocyanat zu entfernen.

Sp. (abs. Benzol) 169/170 °C; farblose Nadeln.

Zp. 130—133 °C.

Ausbeute: 4,2 g (81,0% d. Th.).

$C_{32}H_{29}N_3O_4$ (519,58) ber.: C 73,96; H 5,62; N 8,09;
gef.: C 73,80; H 5,77; N 8,39.

Löslich in Benzol, unlöslich in Wasser; zersetzt sich mit Äthanol und Alkalien.

Merseburg, Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule für Chemie „Carl Schorlemmer“.

Bei der Redaktion eingegangen am 28. Januar 1965.