

## Über die bei der Indolbildung aus Bichloräther und aromatischen Aminin entstehenden Zwischenproducte.

Von J. Berlinerblau und H. Polikiev.

(Vorgelegt in der Sitzung am 17. März 1887.)

In Folgendem wollen wir die Darstellung und Eigenschaften der bei der Einwirkung des Bichloräthers auf Anilin und *p*-Tolnidin intermediär entstehenden Producte kurz beschreiben. Eine eingehendere Untersuchung dieser und ähnlicher Verbindungen beabsichtigen wir im nächsten Sommer fortzusetzen.

### Monochloräthylidenanilid.

Zur Darstellung dieser Substanz werden zweckmässig auf 1 Gewichttheil Bichloräther 2 Gewichttheile Anilin angewendet, beides in  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{3}{4}$  Procent wässriger Lösung. Der Bichloräther wird zunächst mit gleichem Volumen Wasser tüchtig geschüttelt, bis unter Wärmeentwicklung Lösung eintritt, hierauf noch mit der nöthigen Quantität Wasser versetzt und etwa 15 bis 30 Minuten gekocht, sobald die Lösung erkaltet, was zweckmässig durch Kühlen beschleunigt wird, giesst man die wässrige Anilinslösung hinzu. Nach wenigen Augenblicken tritt Trübung ein und nach 10 bis 24 Stunden je nach der angewandten Menge, hat sich der Niederschlag vollständig abgesetzt. Das Filtrat kann wieder zur Lösung des Anilins für die nächste Operation verwendet werden.

Nimmt man reines rectificirtes Anilin und frischen Bichloräther (von Kahlbaum), so resultirt ein analysenreines Product. Dasselbe wird zunächst mit ein wenig HCl-haltigem Wasser und hierauf mit destillirtem kalten Wasser so lange gewaschen, bis keine Reaction auf Chlor mehr eintritt. Die Ausbeute ist fast

theoretisch. Dieser neue Körper ist amorph, frisch dargestellt, weiss, läuft aber mit der Zeit gelb an. Schmelzpunkt 86 bis 87°. Unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, schwieriger in Äther. Troknet man ihn im Luftkasten bis zum constanten Gewicht, so bildet es ein rothbraunes Pulver, von Schmelzpunkt 135° bis 136°, welches etwas schwieriger in Alkohol löslich ist. Die Analyse der so getrockneten Verbindung ergab, Zahlen die mit der Formel  $C_8H_8NCl$  übereinstimmen.

0·2065 Grm. Substanz gaben 0·4758  $CO_2$  und 0·1048  $H_2O$  oder 62·84 % C und 5·63 % H.

0·5081 Grm. Substanz im Zulkowsky'schen Apparate gaben 41·5 CC. N-gas bei 16° und 714 Mm. Bestimmung über 25 % Kalilauge oder 9·46 % N.

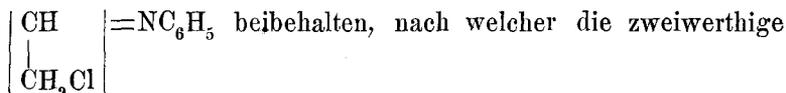
0·4105 Grm. Substanz mit  $NO_3H$  und  $NO_3Ag$  in zugeschmolzenen Rohre erhitzt gaben 0·3788 Grm.  $AgCl$  oder 22·83 % Cl.

Theorie:	Gefunden:
C . . . . . 62·54	62·84
H . . . . . 5·21	5·63
N . . . . . 9·12	9·46
Cl . . . . . 23·13	22·83

Es liegt hier wahrscheinlich eine Polymerisation vor, welche durch Erhitzen über den Schmelzpunkt vor sich zu gehen scheint; denn operirt man in concentrirteren Verhältnissen und unter Anwendung von Wärme, so resultirt direct bei der Einwirkung des Bichloräthers auf Anilin die bei 135° bis 136° schmelzende Modification.

Die Versuche zur genaueren Ermittlung der Costitution dieser Verbindung haben, wie schon in der vorhergehenden Mittheilung angedeutet, keine positiven Resultate ergeben. Auffallend ist nur die Thatsache, dass durch Behandlung mit  $KNO_2$  und verdünnter  $HCl$  in der Kälte sich ein gelbgrauer amorpher Körper bildet, der mit Phenol und concentrirter  $H_2SO_4$  anfänglich grüne und dann eine schön grünblaue Lösung gibt; diese Farbe verändert sich auch nach langem Stehen nicht mehr. Durch Verdünnen mit Wasser geht sie in roth über, neutralisirt man aber diese saure Lösung mit Alkali, so erscheint wieder die grüne Farbe. Obwohl nun diese Reaction auf eine Nitroverbindung

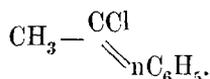
hindeutet, so können wir, da ja dieses Product noch nicht untersucht und analysirt wurde, nicht ohne Weiters behaupten, es sei diese Reaction ein Beweis dafür, dass eine Imidoverbindung  $\geq\text{CNHC}_6\text{H}_5$  vorliegt. Vielmehr wollen wir die einfache Formel



Monochloräthylidengruppe, zwei Wasserstoffe im Anilin vertritt.

Aus diesem Körper Indol ohne Anwendung aromatischer Amine darzustellen, gelang uns nur in einem Falle. Wir haben in diesem zum Schmelzen erhitzten Körper trockenes Ammoniak eingeleitet; es entwickelten sich alsbald dicke Wolken von Salmiak. Diese Einwirkung hörte aber nach wenigen Augenblicken auf. Alsdann haben wir bei starker Überhitzung der Schmelze mit Wasserdampf destillirt. Es sind nur geringe Spuren von Indol übergegangen.

Es sei noch erwähnt, dass diese Verbindung isomer ist mit der von Wallach<sup>1</sup> aus Acetanilid und  $\text{PCl}_5$  erhaltenen:



### Anilidoäthylidenanilid.

Zur Darstellung dieses Körpers haben wir ein Molekül (4 Grm.) des Monochloräthylidenanilids mit zwei Molekülen (5 Grm.) Anilin in einem kleinem Kolben auf dem Sandbade erhitzt; zunächst bildet sich eine klare Lösung und bei  $140^\circ$  bis  $150^\circ$  tritt eine ziemlich lebhaft Reaction ein. Man erwärmt nur noch kurze Zeit. Nach dem Erkalten bleibt eine dunkelbraunroth gefärbte zähe Masse, welche sich in wenig heissem Alkohol vollständig löst, und in der Kälte theilweise wieder als ein amorpher brauner Niederschlag ausscheidet.

Dieser Niederschlag wurde nun mit wässrigem Alkohol gewaschen und im Exsiccator getrocknet. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

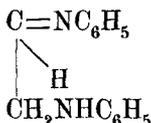
<sup>1</sup> Ann. 1884, 86.

0·1784 Grm. Substanz gaben 0·5237 CO<sub>2</sub> und 0·1115 H<sub>2</sub>O  
oder 80·06 % C und 6·94 % H.

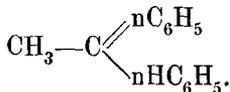
0·2257 Grm. Substanz im Zulkowsky'schen Apparate gaben  
25·9 CC. N-gas bei 13·7° und 711 Mm. Bestimmung über  
25 % Kalilauge oder 13·21 % N.

	Theorie für $C_{14}H_{14}N_2$	Gefunden
C . . . . .	80·00	80·06
H . . . . .	6·66	6·94
N . . . . .	13·34	13·21

Somit stimmen die Zahlen auf die Verbindung

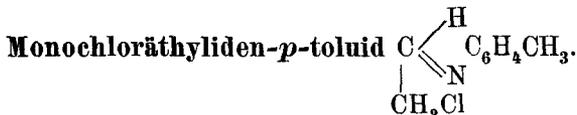


Der Körper ist ziemlich leicht löslich in Alkohol und Äther;  
Schmelzpunkt 103° bis 105°. Derselbe ist isomer mit Äthylen-  
diphenylamin:<sup>1</sup>



Diese Verbindung haben wir auch direct durch Einwirkung  
von 1 Theil Bichloräther auf 4 Theile Anilin in der Wärme  
erhalten; das so dargestellte Product schmolz bei 105°.

Um von diesem Körper aus zum Indol zu gelangen, haben  
wir 2 Grm. desselben in einer Retorte unter vermindertem Druck  
über 200° erhitzt, es fand sich etwas Indol und Anilin in der  
Vorlage; reichlicher haben wir noch Indol erhalten durch nach-  
herige Destillation des Retortenrückstandes mit überhitztem  
Wasserdampf.



Mit der Darstellung dieser Verbindung hat sich speciell Herr  
stud. phil. Reich er im hiesigen Laboratorium befasst.

<sup>1</sup> *ibid.*; A. W. Hofmann, Zeitschr. f. Chem. 1866, 161 und Lipp-  
mann, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 7, 541.

22 Grm Bichloräther werden mit 20 CC., Wasser unter kräftigem Schütteln gelöst, hierauf mit noch 180 CC. Wasser versetzt und auf dem Wasserbade 20 bis 30 Minuten gekocht. Andererseits werden 33 Grm. *p*-Tolnidin in wenig Alkohol gelöst, in 1 Liter Wasser suspendirt und hierauf sofort in die obige Lösung von Bichloräther unter Umschwenken nach und nach gegossen. Im Anfang ist die Lösung klar, in dem Moment aber, wo sich deutliche Trübung zeigt, wird der Rest schnell hineingebracht und durch ein Faltenfilter möglichst rasch filtrirt. Das Filtrat trübt sich immer mehr und nach etwa 4 bis 5 Stunden ist ein reichlicher weisser Niederschlag vorhanden; derselbe wurde wie oben gereinigt und im Exsiccator getrocknet. Die Analyse ergab folgende Zahlen:

Angewendete Substanz: 0·127. Gefunden  $\text{CO}_2 = 0·3015$   
 $\text{H}_2\text{O} = 0·0726$ .

Zur N-Bestimmung angewendete Substanz = 0·1416

Vol = 11CC.

t = 20°

B = 712Mm.

Theorie für $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{Cl}$	Gefunden
C. . . . . 64·47	64·7
H. . . . . 5·97	6·3
N. . . . . 8·35	8·4
Cl . . . . . 21·21	

Dieser Körper ist äusserlich nicht von Monochloräthylidenanilid zu unterscheiden und in Alkohol und Äther ebenfalls löslich.

Schmelzpunkt 58°. Auch diese Verbindung ist bis jetzt noch nicht genauer untersucht worden; sie bildet mit Anilin wie auch mit Toluidin chlorfreie Producte. Mit überschüssigem Anilin längere Zeit auf 200° bis 230° erhitzt, bildet sie eine dunkelrothbraune Schmelze, aus der mit Wasserdampf gewöhnliches Indol überdestillirt.