

Über die Einwirkung von Ammoniak auf arylsubstituierte Indone in Abwesenheit von Metallsalzen

Von

Tsch. P. Ivanov und Al. Draganov

Aus dem Lehrstuhl für organische Chemie des Chemisch-technologischen Instituts, Sofia

(Eingegangen am 22. März 1968)

Die optimalen Reaktionsbedingungen der Einwirkung von Ammoniak auf substituierte Indone unter Druck in Abwesenheit von Metallsalzen, die zur Bildung dunkelblauer Verbindungen führen, werden festgestellt. Die Reaktion ist auf Diarylindone beschränkt; als Nebenprodukte werden Benzoesäure (in äquivalenter Menge zur dunkelblauen Verbindung) und 1-Benzal-2,3-diphenylindene gebildet. Oxydativer Abbau der dunkelblauen Verbindungen liefert die entsprechende aromatische Säure und das Amid der Aroylbenzoesäure im Molverhältnis 1 : 2. Für die dunkelblauen Verbindungen ergibt sich die Struktur der (1-Aryl-3-isoindolyl)-(1-aryl-3-pseudoisoindolenyliden)-arylmethane, die durch Synthese aus 1-Phenyl-isoindol und Benzaldehyd bestätigt wird. Es wird ein Mechanismus für die Bildung der dunkelblauen Verbindungen und der Nebenprodukte vorgeschlagen.

Dark-blue compounds can be isolated from the reaction of substituted indones with ammonia under pressure and in the absence of metal salts. Optimum conditions, scope and limitations of this reaction were determined. It was established, that the dark-blue products were formed only from diarylindones. An amount of benzoic acid comparable to that of the dark-blue compound, and 1-benzylidene-2,3-diphenylindene were isolated as by-products in the reaction of diphenylindone with ammonia. Oxidative degradation of the dark blue compounds obtained from different diarylindones yielded the corresponding aromatic acids and aroylbenzoic acid amides, respectively, in a 1 : 2 ratio. On the grounds of the evidence obtained, a (1-aryl-3-isoindolyl)-(1-aryl-3-pseudoisoindolenylidene)aryl methane structure for the dark blue compounds is proposed. This structure was confirmed by the synthesis of the dark-blue product, obtained from di-

phenylindone and ammonia, from 1-phenylindone and benzaldehyde. Mechanisms both for the formation of the dark-blue compounds as well as for the by-products are suggested.

In einer früheren Arbeit haben wir festgestellt, daß bei der Einwirkung von Ammoniak auf 2,3-Diphenylindon, 2-Phenyl-3-p-tolyindon und das Natriumsalz des 2-p-Sulfophenyl-3-phenylindons unter Druck in Abwesenheit von Metallsalzen dunkelblaue kristalline Verbindungen **A** erhalten werden, die Stickstoff, aber keinen Sauerstoff enthalten¹. Wenn diese Reaktion in Anwesenheit gewisser Metallsalze durchgeführt wird, erhält man andere dunkelblaue kristalline Verbindungen **B**, die einen sehr hohen Schmelzpunkt aufweisen, schwer löslich sind und das entsprechende Metall enthalten.

Bei der ausführlichen Untersuchung des Produktes, das aus Diphenylindon in Abwesenheit von Salzen entsteht, erwies es sich als ziemlich beständig gegenüber chemischen Einwirkungen, doch entfärbte es sich schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr schnell beim Behandeln seiner Acetonlösung mit 20proz. Salpetersäure. Nachdem Analysen und Molekulargewichtsbestimmungen die Bruttoformel $\text{C}_{33}\text{H}_{24}\text{N}_2$ zu ergeben schienen, stellten wir an sorgfältig gereinigten Proben die Zusammensetzung $\text{C}_{35}\text{H}_{24}\text{N}_2$ fest; daraus folgt für die aus 2-Phenyl-3-p-tolyindon erhaltene dunkelblaue Verbindung die Formel $\text{C}_{37}\text{H}_{28}\text{N}_2$.

Die dunkelblauen Verbindungen **A** sind also keine Abkömmlinge der Indone, sondern haben ein anderes Kohlenstoffgerüst; ihre Entstehung ist mit einer größeren Veränderung des Indonmoleküls verbunden.

Bei der Darstellung der dunkelblauen Verbindungen **A** hat zunächst die Erhitzungstemperatur Einfluß: die Ausbeute wächst zwischen 160 und max. 200° schnell von 5 auf 31,5%; die Erhitzungsdauer ist dabei 8 Stunden. Lösungsmittel wirken sich nicht aus, Oxydationsmittel (Nitrobenzol, H_2O_2 , CrO_3) steigern die Ausbeute um 6—7%. Erhöhte Konzentration des Ammoniaks steigert die Ausbeute, Druckerhöhung — die Reaktionsgeschwindigkeit. Auf diese Weise wurden als optimale Arbeitsbedingungen eine Temperatur von 200°, eine Erhitzungsdauer von 8 Stunden und eine Ammoniakkonzentration von 25% festgelegt.

Wir haben ferner eine neue Methode zur Darstellung dieser Verbindungen bei gewöhnlichem Druck ausgearbeitet, und zwar durch Kochen der essigsäuren Indonlösung mit Ammoniumacetat und nachfolgendes allmähliches Abdestillieren der Essigsäure, bis die Temperatur der Reaktionsmischung 240° erreicht. Die Ausbeute bei dieser Methode ist dieselbe wie beim Arbeiten unter Druck.

Die Lösungen der dunkelblauen Verbindungen **A** sind lichtempfindlich; sie werden im direkten Sonnenlicht allmählich rotbraun. Beim Konzen-

¹ Tsch. Ivanov und Al. Draganov, Jb. Chem. Technol. Inst. [Sofia] 2, Nr. 1, 151 (1955); Chem. Abstr. 52, 14 578 e.

trieren wird die Farbe wieder dunkelblau und durch Chromatographieren an einer verdunkelten Säule isoliert man eine gewisse Menge der dunkelblauen Ausgangsverbindung.

Um über den Aufbau und den Bildungsmechanismus der dunkelblauen Verbindungen Schlußfolgerungen zu ziehen, haben wir in Stellung 2 und 3 des Indons mit anderen Arylresten substituierte Verbindungen (in Abwesenheit von Metallsalzen) herangezogen, und zwar 2-p-Bromphenyl-3-phenyl-, 2-Phenyl-3- α -naphthyl-, 2-Phenyl-3-äthyl- und 2-Methyl-3-phenylindon.

Beim Erhitzen aller dieser Indone mit Ammoniak im Autoklaven unter den bewährten Arbeitsbedingungen konnte aus 2-p-Bromphenyl-3-phenylindon die analoge dunkelblaue Verbindung A glatt und mit normaler Ausbeute erhalten werden. Beim 2-Phenyl-3- α -naphthylindon erhielten wir die dunkelblaue Verbindung mit niedrigerer Ausbeute und mußten bei höherer Temperatur arbeiten; daneben erhielten wir mit guter Ausbeute ein farbloses Produkt C, Schmp. 239—241° das der Formel $C_{18}H_{13}ON$ entsprach.

Aus 2-Phenyl-3-äthyl- und 2-Methyl-3-phenylindon erhält man dunkelrot-violette Schmelzen, aus welchen keine kristallinen Produkte durch Umkristallisieren oder Chromatographieren auf neutralem Al_2O_3 erhalten werden können. Die Bildung der dunkelblauen Verbindungen A gelingt nur mit Ammoniak; Versuche mit Methylamin ergaben nicht kristallisierbare gelbe Harze, während mit Anilin das bekannte Anil des Diphenylindons erhalten wurde².

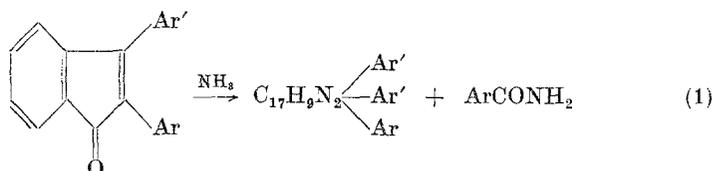
Durch Vergleich der Bruttoformel des Diphenylindons mit der daraus erhaltenen dunkelblauen Verbindung A stellt man fest, daß die Bildung letzterer mit einer Spaltung des Indonmoleküls verbunden ist. Wir versuchten deshalb zunächst, die eventuell sich bildenden flüchtigen Verbindungen zu isolieren. Zu diesem Zweck wurde der Verdampfungsrest der ersten Mutterlauge und die ammoniakalische Lösung aus einem Versuch mit 3,0 g Indon mit 20proz. Schwefelsäure gekocht und anschließend längere Zeit mit Wasserdampf destilliert. Aus dem Destillat wurden 0,192 g Benzoesäure isoliert; sie war wahrscheinlich als Benzamid gebunden, da sie nicht isoliert werden kann, falls die Mischung nicht mit Mineralsäure gekocht wird.

Addiert man die Zahl der Kohlenstoffatome der Benzoesäure zu der der dunkelblauen Verbindung A (35), so ergibt sich C_{42} , d. i. die Anzahl der Kohlenstoffatome zweier Diphenylindonmoleküle ($2 \times C_{21}$); man kann daher annehmen, daß die Bildung der dunkelblauen Verbindung A durch Abspalten eines Moleküls Benzoesäure bzw. Benzamid aus 2 Molekülen Diphenylindon vor sich geht. Dabei möge unterstrichen werden, daß die

² W. Schlenk und E. Bergmann, Ann. Chem. **463**, 219 (1928).

Menge der isolierten Benzoesäure (0,203 g) fast genau der für die Ausbeute (31,5%) bei der Darstellung der dunkelblauen Verbindung berechneten entspricht. Da in 2 Molekülen Diphenylindon 4 Phenylreste enthalten sind, muß man annehmen, daß im Molekül der dunkelblauen Verbindung 3 Phenylreste enthalten sind.

Aus der Zusammensetzung der Verbindungen, die bei der Reaktion von 2-p-Sulfophenyl-3-phenyl-, 2-p-Bromphenyl-3-phenyl-, 2-Phenyl-3- α -naphthyl- und 2-Phenyl-3-p-tolyldon mit Ammoniak entstehen, folgt aber, daß im Molekül der dunkelblauen Verbindungen 2 Reste aus Stellung 3 und einer aus Stellung 2 des Indonmoleküls stammen; mit anderen Worten, bei der Darstellung der dunkelblauen Verbindungen A spaltet sich ein Arylrest Ar aus Stellung 2 als aromatische Säure ab:



Als nicht flüchtiges Nebenprodukt der Reaktion haben wir aus der Mutterlauge der dunkelblauen Verbindung A durch Säulenchromatographie (Aluminiumoxid, Brockmann I, in verdunkelter Säule, CCl_4) eine gelbe Verbindung mit Schmp. $179\text{--}180^\circ$ isoliert (etwa 0,20 g aus 3,0 g Diphenylindon). Die Verbindung wurde als 1-Benzal-2,3-diphenylindon, das wir aus 2,3-Diphenylindon und Magnesylnatriumphenylacetat darstellten³, identifiziert.

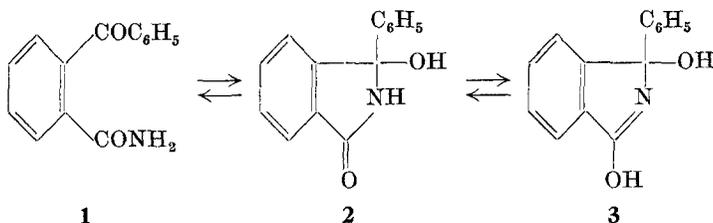
Um weiteren Einblick in die Struktur der dunkelblauen Verbindungen A zu erhalten, studierten wir — da die aus Diphenylindon erhaltene Verbindung A sich bei der Behandlung mit verd. Salpetersäure verändert — die Oxydation der dunkelblauen Verbindung A, die auch von anderen Oxydationsmitteln (KMnO_4 , H_2O_2) oxydiert wird.

Die Oxydation der dunkelblauen Verbindung A (aus Diphenylindon) mit geringen Mengen KMnO_4 gab eine grau-weiße Verbindung, die beim Kochen mit hochsiedenden Lösungsmitteln wieder in die dunkelblaue Verbindung A übergeht; die Analysen des Rohproduktes machten wahrscheinlich, daß es sich um ein Peroxid oder Hydroperoxid des Ausgangsproduktes handelt.

Energische Oxydation der dunkelblauen Verbindung A (aus Diphenylindon) mit KMnO_4 oder HNO_3 gab neben kleinen Mengen neutraler stickstoffhaltiger Verbindungen Benzoesäure und ein Produkt $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$, Schmp. $164\text{--}165^\circ$; dieses letztere Produkt löst sich leicht in verd. KOH ,

³ *Tsch. Ivanov*, unveröffentlichte Ergebnisse.

aber nicht in Na_2CO_3 . Durch Kochen mit 20proz. Schwefelsäure wandelt es sich in Benzoylbenzoesäure um, mit Essigsäureanhydrid gibt es ein Monoacetylderivat, Schmp. $158\text{--}159^\circ$. Alle diese Befunde zeigen, daß hier Benzoylbenzoesäureamid (**1**) vorliegt, für das *Haller* und *Guyot*⁴ Schmp. 165° angeben. **1** wandelt sich leicht in die cyclischen Formen **2** bzw. **3** um⁴, welche Abkömmlinge des Isoindols sind.



Analog wurde durch Oxydation der dunkelblauen Verbindung A (aus 2-Phenyl-3-p-tolylyndon) mit HNO_3 Benzoesäure und ein in KOH lösliches Produkt mit Schmp. $174\text{--}175^\circ$ isoliert, das beim Kochen mit verd. Schwefelsäure o-(p-Toluylyl)-benzoesäure bildete; das Amid der o-(p-Toluylyl)-benzoesäure schmilzt nach *Kippenberg*⁵ bei $175\text{--}176^\circ$. Bei einer analogen Oxydation der dunkelblauen Verbindung A aus 2-p-Bromphenyl-3-phenylindon wurden p-Brom-benzoesäure und das Amid der Benzoylbenzoesäure, bei der Oxydation der dunkelblauen Verbindung A aus 2-p-Sulfophenyl-3-phenylindon p-Sulfobenzoesäure und das Amid der Benzoylbenzoesäure isoliert. In allen Fällen ist das Molverhältnis zwischen dem Amid der Aroylbenzoesäure und der aromatischen Säure nahezu 2 : 1.

Aus der Struktur der Oxydationsprodukte schließen wir, daß das farblose Nebenprodukt C, $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{ON}$, bei der Darstellung der dunkelblauen Verbindung A aus Phenyl-naphthylindon, das also 1 Sauerstoffatom weniger als das Amid der o-(α -Naphthoyl)-benzoesäure hat, wahrscheinlich das 1-Keto-3- α -naphthyl-dihydroisoindol oder das Lactam der o-(1-Amino-1- α -naphthylmethyl)-benzoesäure darstellt, das sich bei dem teilweisen Zerfall der zugehörigen dunkelblauen Verbindung A unter den Reaktionsbedingungen bilden kann.

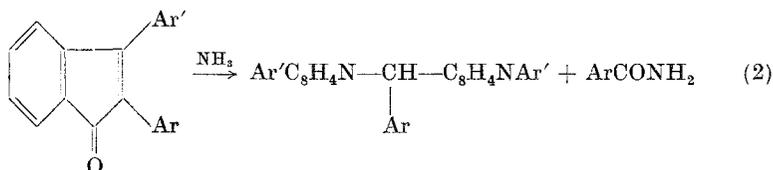
Diese Ergebnisse der Oxydation der dunkelblauen Verbindungen A stimmen damit überein, daß die aromatische Säure aus dem C-Atom 2 samt dem Arylrest in Stellung 2 des Ausgangsindons stammt.

Die glatte und gleichzeitige Bildung zweier Amidmoleküle der Aroylbenzoesäure und eines Moleküls aromatischer Säure bei der Oxydation der dunkelblauen Verbindung A beweist, daß die Verbindung A sym-

⁴ A. *Haller* und A. *Guyot*, Bull. Soc. chim. France [3] **25**, 53 (1901).

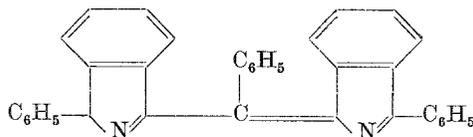
⁵ H. *Kippenberg*, Ber. dtsch. chem. Ges. **30**, 1132 (1897).

metrisch zu dem Kohlenstoffatom, welches sich mit dem Arylrest als aromatische Säure abspaltet, gebaut ist. Schema (1) kann man also in folgender Weise erweitern:

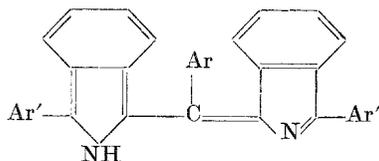


Da bei Oxydation die Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_8\text{H}_4\text{N}-$ das Amid der *o*-Benzoylbenzoesäure ergibt, muß in dem bisher strukturell nicht aufgeklärten Molekelteil ($\text{C}_8\text{H}_4\text{N}$) ein *o*-Phenylenrest enthalten sein. Die Bildung dieses Amids zeigt, daß der Phenylenrest mit seinen beiden Bindungen mit den zwei Kohlenstoffatomen verbunden ist, wie auch, daß das Stickstoffatom an diese Kohlenstoffatome gebunden ist. Der Rest $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}-$ ist also der Isoindolkern. Wie schon erwähnt, nehmen *Haller* und *Guyot* für das Amid der *o*-Benzoylbenzoesäure die cyclische Form an, die ebenfalls einen Isoindolring enthält⁴.

Auf Grund dieser Überlegungen sind wir der Meinung, daß wir für die dunkelblaue Verbindung **A** aus Diphenylindon und Ammoniak die Strukturformel **4** oder die tautomere Formel **5 a** vorschlagen können:



4 (A)



5 a: Ar = C_6H_5 , Ar' = C_6H_5

5 b: Ar = C_6H_5 , Ar' = $\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_3(\text{p})$

5 c: Ar = $\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}(\text{p})$, Ar' = C_6H_5

5 d: Ar = $\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}(\text{p})$, Ar' = C_6H_5

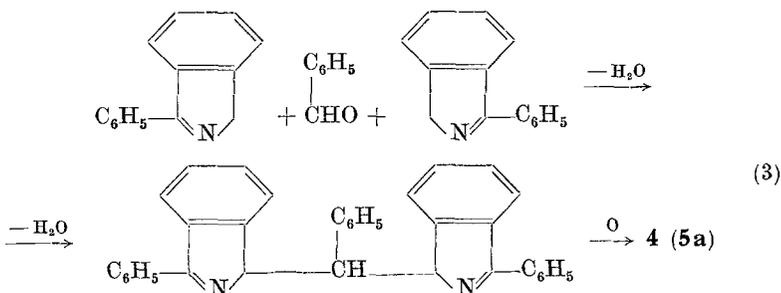
5 e: Ar = C_6H_5 , Ar' = $\text{C}_{10}\text{H}_7-\alpha$

Die dunkelblaue Verbindung **A** aus Diphenylindon ist also (1-Phenyl-3-isoindolylyl)-(1-phenyl-3-pseudoisoindolenyliden)-phenylmethan. Die dunkelblauen Verbindungen **A** aus anderen Indonen sind Analoga der oberen Verbindung, wobei der Arylrest, der in Stellung 2 des Ausgangsindons steht, an den mittleren Kohlenstoff gebunden ist, während mit den

Isoindolkernen je ein Rest, der sich in Stellung 3 des Ausgangsindons befindet, verbunden ist (5 b—5 e).

Die von uns synthetisierten Verbindungen sind zu einem gewissen Grade den Triarylmethan- wie auch den Polymethinfarbstoffen analog. Am nächsten stehen sie aber den Dipyrrromethenen, besonders den Tetraaryldipyrrromethenen, die sich von den von uns erhaltenen Verbindungen dadurch unterscheiden, daß sie (statt der Isoindolringe) Pyrrolringe enthalten⁶. Ein unseren Verbindungen analoger Stoff, der kein Isoindol, sondern ein Indolsystem enthält, ist von *Fischer* und *Wagner* untersucht worden. Er bildet sich aus 2-Methylindol und Benzaldehyd und wurde Rosindol genannt⁷.

Zur Bestätigung der vorgeschlagenen Struktur der dunkelblauen Verbindungen A versuchten wir, die aus Diphenylindon auf einem anderen Wege zu synthetisieren. Unter Berücksichtigung der Synthese des Rosindols⁷ versuchten wir eine analoge Synthese der aus Diphenylindon erhaltenen dunkelblauen Verbindung A aus 1-Phenyl-isoindol (6) und Benzaldehyd nach Schema (3).



Das (unbekannte) 1-Phenylisoindol versuchten wir aus 2-Methylbenzophenon über 2-Chlormethylbenzophenon und 2-Aminomethylbenzophenon darzustellen. Da sich nach Angaben von *Thörner* und *Zincke* das 2-Chlormethylbenzophenon leicht⁸ zersetzt, haben wir versucht, es durch Chromatographie zu reinigen. Der Austausch des Chloratoms gegen die Aminogruppe wurde durch Erhitzen mit 25proz. NH₃ unter Druck durchgeführt. Das nach der chromatographischen Reinigung erhaltene gelbe Öl haben wir mit Benzaldehyd und Zinkchlorid erhitzt und aus dem erhaltenen blau-grünen Harz durch Chromatographie auf Aluminiumoxid dunkelblaue Kristalle isoliert, die bei 213—214° schmolzen

⁶ *S. Gabriel*, Ber. dtsch. chem. Ges. **41**, 1138 (1908); *Rogers* and ICI, engl. Pat. 562 754-61; Amer. Pat. 2 410 604; *Goodings*, *Rogers* and ICI, Amer. Pat. 2 422 667-8, 2 434 039, 2 437 465.

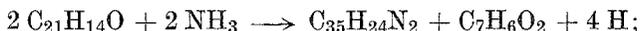
⁷ *E. Fischer* und *Ph. Wagner*, Ber. dtsch. chem. Ges. **20**, 815 (1887).

⁸ *W. Thörner* und *Th. Zincke*, Ber. dtsch. chem. Ges. **10**, 1477 (1877).

und den Schmelzpunkt der aus Diphenylindon erhaltenen dunkelblauen Verbindung A nicht erniedrigten.

Über den Bildungsmechanismus der dunkelblauen Verbindungen A

In der Gleichung der Bildung der dunkelblauen Verbindungen A aus Diphenylindon stehen auf der rechten Seite 4 Wasserstoffatome, die nicht in den Produkten aufscheinen:



die Bildung der dunkelblauen Verbindung A ist also ein Oxydationsprozeß. Die Menge Sauerstoff, die zur Bildung der dunkelblauen Verbindung A (0,8 g aus 3,0 g Diphenylindon) benötigt wird, beträgt 40 ml; der im Autoklavenraum enthaltene Luft-Sauerstoff genügt vollkommen zur Oxydation des Wasserstoffs (wir arbeiteten mit einem 300-ml-Autoklaven). Wie schon gesagt, wirken Oxydationsmittel günstig auf die Ausbeute an den dunkelblauen Verbindungen A.

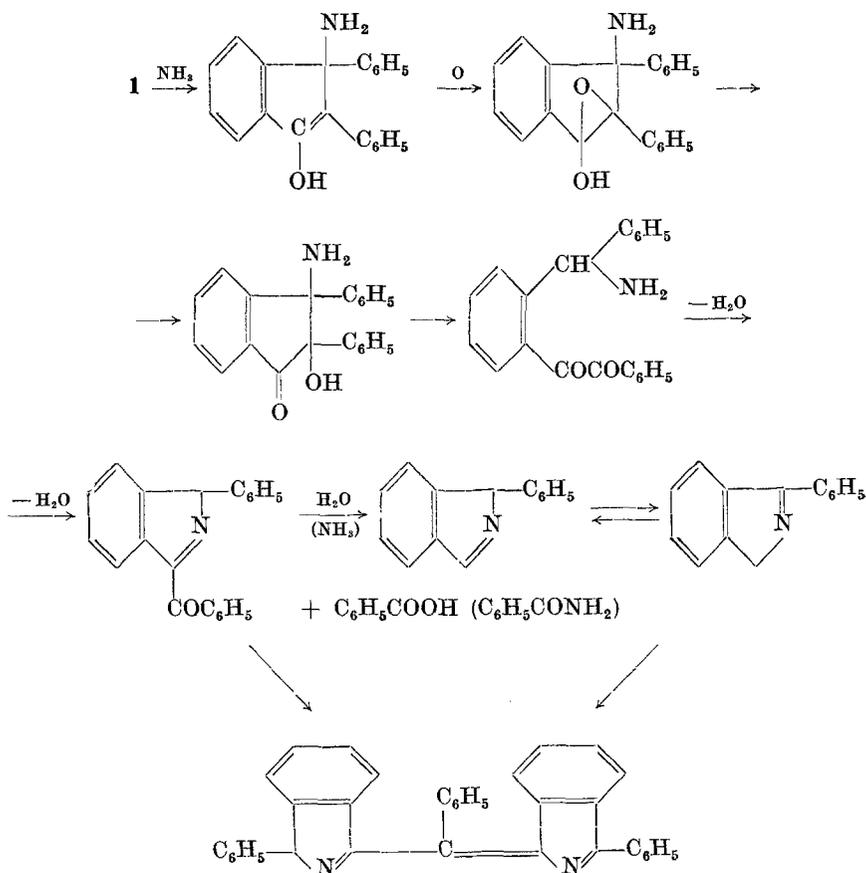
Da bei der Darstellung der dunkelblauen Verbindungen A die Indone bei hoher Temperatur der Wirkung des Ammoniaks (bei diesen Bedingungen eine ziemlich starke Base) ausgesetzt sind, haben wir, um den Bildungsmechanismus der dunkelblauen Verbindungen A erklären zu können, die Umsetzung der Indone mit Alkali untersucht.

Allen und *van Allan*⁹ haben festgestellt, daß Diphenylindon mit Alkali-Reagentien oxydativ in 1,3-Diphenylisobenzofuran umgewandelt wird, und schlugen ein ziemlich gut begründetes Reaktionsschema dafür vor. Dieselben Autoren stellten fest, daß sich bei anderen Oxydationsbedingungen 2,3-Diphenyl-2,3-dihydroxy-hydrindon als Hauptprodukt bildet, welches unter der Wirkung von Alkali nach einem analogen Schema in 1-Phenyl-3-benzoyl-isobenzofuran übergeht.

Da also bei der Reaktion des Diphenylindons mit Alkali der Sauerstoff der Luft (oder der angewandten Oxydationsmittel) teilnimmt und da die Darstellung der dunkelblauen Verbindungen A auch ein Oxydationsprozeß ist, nahmen wir an, daß bei der Umsetzung der Indone mit Ammoniak auch analoge Prozesse verlaufen. Für die Bildung der dunkelblauen Verbindungen schlagen wir aus diesem Grunde folgendes Reaktionsschema vor (s. Formelschema S. 1998.)

Zweifellos sind die in diesem Schema ausgedrückten Prozesse nicht die einzigen, die in die Reaktionsmischung verlaufen. Dafür spricht einerseits die verhältnismäßig niedrige Ausbeute an dunkelblauer Verbindung A

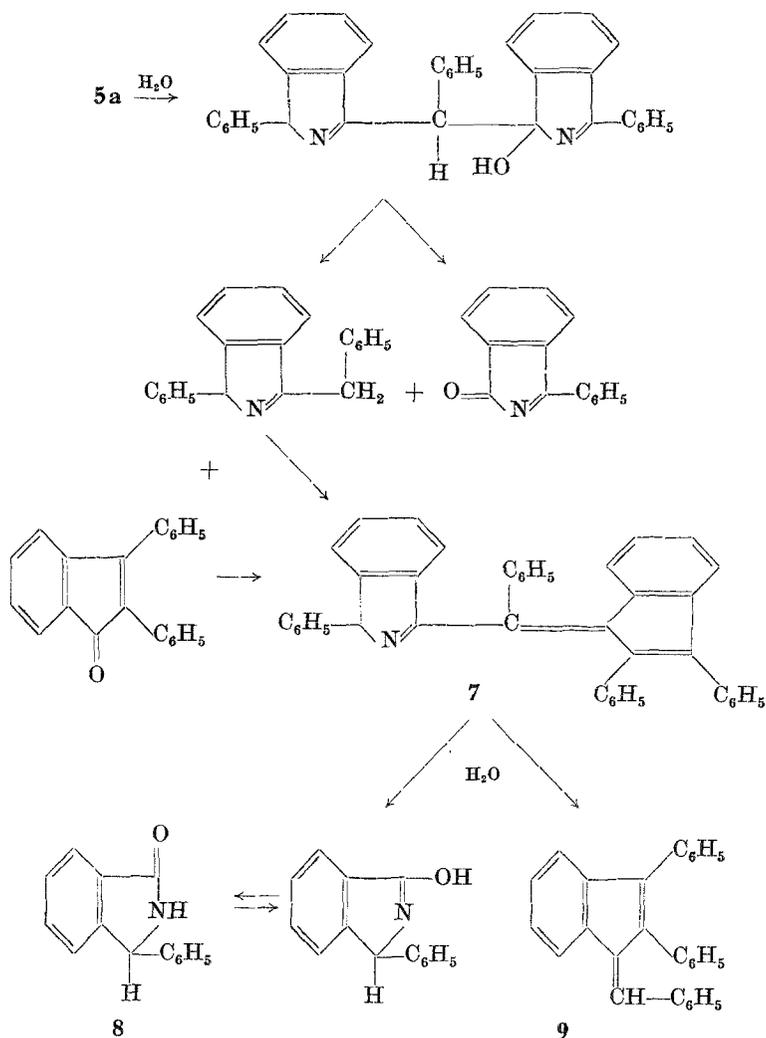
⁹ *C. F. H. Allen* und *J. A. Van Allan*, *J. Amer. Chem. Soc.* **70**, 2069 (1948).



und andererseits die Isolierung einiger Nebenprodukte, wie des z. B. 1-Benzal-2,3-diphenylindens und des farblosen Stoffes C, bei dem Versuch mit Phenyl-naphthylindon.

Wir sind der Meinung, daß die vorgeschlagene Struktur für die dunkelblauen Verbindungen auch die Bildung obiger Nebenprodukte erklären kann und daß die Prozesse, unter welchen sich diese Verbindungen bilden, folgendermaßen auszudrücken sind (s. Formelschema S. 1999).

Wegen der Analogie zur Bildung von Cyaninfarbstoffen aus alkylierten fünfgliedrigen Heterocyclen ist die von uns angenommene Kondensation des 1-Phenyl-3-benzyl-isoindols mit Diphenylindon, wie auch der Zerfall des gebildeten Kondensationsproduktes (Cyaninfarbstoff **7**) unter der Wirkung des Wassers als ziemlich wahrscheinlich anzusehen. Das andere sich dabei bildende Produkt ist 1-Keto-3-phenyl-dihydroisoindol **8**, also das Phenylderivat des farblosen Stoffes, der bei der Umsetzung des Phenyl-naphthylindons mit Ammoniak gebildet wird.



Experimenteller Teil

1. *Versuche zur Untersuchung des Einflusses der Reaktionsbedingungen auf die Ausbeute an dunkelblauen Verbindungen*

In einem Erlenmeyerkolben wurden 3,0 g fein verriebenes 2,3-Diphenylindon mit 20 ml NH_3 übergossen; der Kolben wurde in einen Autoklaven von 300 ml Rauminhalt eingesetzt, welcher 50 ml NH_3 enthielt. Der Autoklav wurde auf einem Nitrat/Nitrit-Salzbad erhitzt. Am nächsten Tag wurde die wäßrig-ammoniakal. Lösung abgegossen, die feste blaue Schmelze aus dem Kolbenboden herausgenommen, zerrieben und getrocknet. 0,200 g davon wurden in 10 ml CCl_4 gelöst, die erhaltene Lösung mit Na_2SO_4 getrocknet und

an 8 g Aluminiumoxid (Brockmann I) mit CCl_4 chromatographiert; die blau gefärbten Eluate wurden eingedampft, bei 100° getrocknet und gewogen.

Ähnliche Versuche wurden mit 25proz. NH_3 bei einer Reaktionsdauer von 8 Stdn. und Erhitzungstemperaturen von $170, 180$ usw. bis 250° durchgeführt; mit 25proz. NH_3 bei 200° und Erhitzungsdauer von 2, 4, 6 usw. bis 16 Stdn.; bei 200° durch 8 Stdn. mit Ammoniakkonzentrationen von 5, 10, 20 und 25%.

2. Darstellung der dunkelblauen Verbindung aus Diphenylindon und Ammoniumacetat in essigsaurer Lösung

In einem 50-ml-Destillationskolben wurden unter Rückfluß 3 g Diphenylindon, 6,0 g Ammoniumacetat und 30 ml Eisessig 3 Stdn. erhitzt. Dann wurde der Rückflußkühler gegen ein Thermometer, dessen Hülse in die Flüssigkeit tauchte, ausgetauscht und die Essigsäure langsam abdestilliert, bis die Temp. der Reaktionsmischung 240° erreichte und die Destillation von Acetamid anfang. Der Rückstand wurde mit Wasser ausgekocht, getrocknet und in Benzol gelöst. Nach Zugabe des gleichen Volumens Alkohol schieden sich beim Stehen 0,820 g dunkelblaue Kristalle (4, 5a) ab, die bei $214\text{--}215^\circ$ schmolzen und keine Schmelzpunkterniedrigung mit dem im Autoklaven erhaltenen Produkt zeigt.

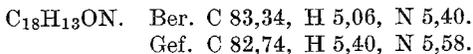
3. Einwirkung von NH_3 auf 2-p-Bromphenyl-3-phenylindon

In einem kleinen Erlenmeyerkolben wurden 3,0 g 2-p-Bromphenyl-3-phenylindon mit 0,5 g KNO_3 8 Stdn. auf 200° im Autoklaven, welcher 50 ml 25proz. NH_3 enthielt, erhitzt. Die blaue Schmelze wurde in Benzol gelöst und 10 ml heißer Alkohol hinzugegeben; 0,840 g Kristalle (5d), die bei $239\text{--}240^\circ$ schmolzen.



4. Einwirkung von NH_3 auf 2-Phenyl-3- α -naphthylindon

3,0 g 2-Phenyl-3- α -naphthylindon und 2 g Ammoniumacetat, in 10 ml Essigsäure gelöst, wurden wie im Versuch 1 in einem Autoklaven, welcher 50 ml 25proz. NH_3 enthielt, 8 Stdn. auf 250° erhitzt. Man erhielt eine blaue Bodenkruste, deren Oberfläche mit weißen Kristallen bedeckt war; letztere wurden auf mechanischem Wege von den Plättchen getrennt. Nach Abwaschen mit Äther und Umkristallisieren aus verd. Essigsäure erhielt man 0,980 g weiße Nadeln (C), die bei $239\text{--}241^\circ$ schmolzen (s. S. 1994).



Die blauen Plättchen wurden in Benzol gelöst und durch eine verdunkelte Säule mit 20 g Aluminiumoxid (Brockmann I) mit Benzol chromatographiert. 0,210 g eines dunkelblauen Produktes, das nach Umkristallisieren aus Benzol und Alkohol bei $278\text{--}280^\circ$ schmolz (5e).



5. Isolierung der Benzoesäure aus der Reaktionsmischung bei Einwirkung von Ammoniak auf Diphenylindon

Zu der ersten Mutterlauge aus einem Versuch zur Darstellung der dunkelblauen Verbindung aus 3,0 g Diphenylindon und NH_3 unter Druck fügten

wir die wäbr. ammoniakal. Lösung aus demselben Versuch hinzu und verdampften auf dem Wasserbad zu kleinem Volumen. Die erhaltene Masse kochten wir 3 Stdn. mit 50 ml 25proz. H_2SO_4 . Anschließend destillierten wir 500 ml Destillat mit Wasserdampf ab und extrahierten es mit Äther; Rückstand von 0,192 g, woraus nach Umkristallisieren aus Wasser farblose Kristalle mit Schmp. (und Mischschmp. mit Benzoesäure) 121—122° erhalten wurden.

6. Isolierung von 1-Benzal-2,3-diphenylindon aus der Reaktionsmischung

Die Mutterlauge der dunkelblauen Verbindung aus einem Versuch mit 3,0 g Diphenylindon wurde fast zur Trockne eingedampft, der Rückstand in CCl_4 gelöst und nach Eluieren mit CCl_4 an einer verdunkelten Säule, enthaltend 60 g Aluminiumoxid (Brockmann I), trennte sich vor dem dunkelblauen Streifen ein gelber Streifen ab. Bei weiterem Eluieren floß eine intensiv gelb gefärbte Lösung ab, woraus 0,155 g zitronengelbe Kristalle (9) isoliert wurden; Schmp. (aus Alkohol) und Mischschmp. mit dem Produkt, erhalten aus 2,3-Diphenylindon und Magnesyl-Natrium-Phenylacetat: 179—180°.

$C_{28}H_{20}$. Ber. C 94,33, H 5,67. Gef. C 94,54, H 5,62.

7. Oxydation der dunkelblauen Verbindung aus Diphenylindon mit verd. HNO_3

Im Scheidetrichter wurden 1,000 g (2,12 mMol) der dunkelblauen Verbindung aus Diphenylindon in 20 ml Aceton gelöst und zu der Lösung unter Schütteln portionsweise 8—10 ml 20proz. HNO_3 hinzugegeben. Nach Verschwinden der dunkelblauen Farbe wurde die Lösung auf 7 g $NaHCO_3$ getropft, wobei auf die saure Reaktion der Lösung geachtet wurde. Die wäbr. Lösung extrahierte man mit Äther und diese äther. Auszüge mit 5proz. $NaOH$. (Aus der Ätherlösung erhielt man 0,200 g gelbbraunes Harz, aus welchem kein kristallines Produkt isoliert werden konnte.)

Die alkal. Auszüge wurden nach Ansäuern mit Äther extrahiert. Die äther. Lösung lieferte 0,920 g gelbbraune kristalline Masse. Letztere haben wir einer Wasserdampfdestillation unterzogen, wobei 500 ml Destillat gesammelt wurden. Das Destillat extrahierte man mit Äther, wobei 0,230 g Benzoesäure erhalten wurden, Schmp. (aus Wasser) und Mischschmp.: 121—122°.

Die Lösung wurde nach Durchblasen von Dampf auch mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung ergab 0,690 g 1, das (aus Wasser) Nadeln mit Schmp. 164—165° bildete.

$C_{14}H_{11}O_2N$. Ber. C 74,65, H 4,92, N 6,22.
Gef. C 74,63, H 4,96, N 6,22.

8. Hydrolyse des Produktes mit Schmp. 164—165°

In 20 ml 20proz. H_2SO_4 wurden 0,200 g 1 8 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Beim Abkühlen schieden sich weiße kleine Kristalle mit Schmp. (und Mischschmp. mit o-Benzoylbenzoesäure) 126—127° aus.

9. Acetylierung von 1

In 5 ml Essigsäureanhydrid wurden 0,500 g 1 gelöst, 0,500 g geschmolz. Natriumacetat hinzugefügt und 20 Min. unter Rückfluß gekocht. Die Reaktionsmischung versetzte man mit 25 ml Wasser, neutralisierte mit $NaHCO_3$

und extrahierte mit Äther. Die Ätherlösung wurde zur Beseitigung nicht umgesetzten Produktes mit 5proz. NaOH ausgeschüttelt und abdestilliert. Der Rückstand, ein blaßgelbes Harz, ergab nach Umkristallisieren aus schwach verd. Alkohol weißes Acetylderivat mit Schmp. 158—159°. Vermischt mit dem Ausgangsprodukt, ergab es eine bedeutende Schmelzpunktniedrigung.

$C_{16}H_{13}O_3N$. Ber. N 5,24. Gef. N 5,04.

10. *Oxydation der dunkelblauen Verbindung 5b aus 2-Phenyl-3-p-tolylyndon mit HNO_3*

Im Scheidetrichter wurde 1,000 g (2,00 mMol) der dunkelblauen Verbindung aus Phenyltolylindon in 50 ml Aceton suspendiert. Zu der Suspension wurden in Portionen zu 1 ml HNO_3 ($d = 1,40$) beigefügt. Nach Zugabe jeder Portion wurde das Gemisch 5—10 Min. geschüttelt; die blaue Verbindung löste sich dabei langsam. Nach derselben Aufarbeitung wie bei Versuch 7 wurden 0,070 g neutrale Produkte, 0,180 g farblose Kristalle mit Schmp. (und Mischschmp. mit Benzoesäure) 121—122° und 0,710 g eines Produktes mit Schmp. 174—175° (aus Wasser) erhalten.

11. *Oxydation der dunkelblauen Verbindung 5d aus 2-p-Bromphenyl-3-phenylindon mit HNO_3*

Der Versuch wurde auf dieselbe Weise wie oben mit 1,000 g (1,81 mMol) dunkelblauer Verbindung aus 2-p-Bromphenyl-3-phenylindon durchgeführt. Die Behandlung der Reaktionsmischung war dieselbe, doch dauerte die Wasserdampfdestillation viel länger. Aus dem Destillat wurden 0,310 g Kristalle mit Schmp. (und Mischschmp. mit p-Brombenzoesäure) 249—250° isoliert. Der Rückstand im Destillationskolben ergab 0,610 g eines Produktes (**1**) mit Schmp. (und Mischschmp. mit dem Produkt, das durch die Oxydation der dunkelblauen Verbindung aus Diphenylindon erhalten wurde): 164—165°.

12. *Oxydation der dunkelblauen Verbindung 5c aus dem Natriumsalz des 2-p-Sulfophenyl-3-phenylindons mit HNO_3*

Hier wurde wieder wie oben mit 1,000 g (1,74 mMol) der dunkelblauen Verbindung aus dem Natriumsalz des 2-p-Sulfophenyl-3-phenylindons, das in einer Mischung von 10 ml Wasser und 40 ml Aceton gelöst wurde, gearbeitet. Das Aceton wurde ohne vorherige Neutralisation beseitigt. Es schieden sich weiße Kristalle ab, die mit Äther extrahiert wurden. Die Ätherlösung ergab einen Rückstand von 0,550 g, woraus durch Umkristallisieren aus Wasser Kristalle (**1**), die bei 164—165° schmolzen und identisch sind mit denjenigen, die durch Oxydation der dunkelblauen Verbindung aus Diphenylindon erhalten wurden.

Die wäsr. Lösung wurde nach dem Ausschütteln mit Äther fast zur Trockne eingedampft, der Rückstand getrocknet und mit absol. Alkohol extrahiert. Der alkohol. Auszug ergab 0,260 g Rückstand mit Schmp. (und Mischschmp. mit p-Sulfobenzoessäure) 257—258°.

13. *Darstellung von 2-Chlormethylbenzophenon*

In einem kleinen, mit Thermometer, Rückflußkühler und Gasableitungsrohr versehenen Dreihalskolben wurden 20,0 g 2-Methylbenzophenon bei 75—80° bis zu einer Gewichtserhöhung um 3,5 g chloriert. Es wurde ein braunes Öl erhalten, das wir in Benzol lösten und durch 10 g aktives Alu-

miniumoxid filtrierten. Beim Eluieren mit Benzol ging der größere Produktanteil durch die Säule hindurch. Nach Beseitigung des Benzols unter vermindertem Druck hinterblieb ein rotbraunes Öl, welches intensive Beilsteinprobe (Halogen) zeigte.

14. *Darstellung von o-Benzoyl-benzylamin (1-Phenylisoindol)*

6,0 g des Öles, erhalten durch Chlorieren des 2-Methylbenzophenons, wurden 6 Stdn. bei 180° im Autoklaven mit 50 ml 25proz. NH₃ erhitzt; das Öl wurde blaugrün. Mittels Chromatographie (durch 3 g Aluminiumoxid) wurde ein gelbbraunes Öl, das keine positive Reaktion auf Halogene gab, erhalten.

15. *Kondensation von 1-Phenylisoindol(o-Benzoyl-benzylamin) mit Benzaldehyd*

2,0 g des gelbbraunen Öles von Versuch 14 wurden mit 0,500 g Benzaldehyd und 0,500 g wasserfr. ZnCl₂ 4 Stdn. auf dem Wasserbad erhitzt. Der nicht umgesetzte Benzaldehyd wurde durch Wasserdampfdestillation beseitigt. Bei Versuch, das Öl in verd. HCl zu lösen, ging es in ein blaugrünes Harz über. Beim Durchmischen und Behandeln mit konz. Säure zeigte das Harz eine homogene blaugüne Farbe. Wir lösten es in einer Mischung aus Äther und Benzol, wuschen gut mit einer Lösung von NaHCO₃ und verdampften die Lösungsmittel. Durch Chromatographieren an aktivem Aluminiumoxid und Eluieren mit Benzol wurden 0,060 g dunkelblaue Kristalle mit Schmp. (und Mischschmp. mit dem Produkt A aus Diphenylindon und NH₃ unter Druck) 214—215° erhalten.