IV. Ueber Benzylindol;

von *Otto Antrick*.

Nach den Versuchen von Emil Fischer und Otto Hefs *) lassen sich Alkylderivate des Indols ohne Schwierigkeit in beliebiger Menge aus den Verbindungen der secundären aromatischen Hydrazine mit Brenztraubensäure gewinnen.

Um die allgemeine Anwendbarkeit dieser Methode zu prüfen, habe ich auf Veranlassung des Herrn Prof. E. Fischer dieselbe beim Benzylphenylhydrazin versucht und dabei genau die nämlichen Erscheinungen beobachtet, wie sie von den genannten Herren für das Methyl-, Aethyl- und Phenylderivat angegeben sind.

Als Ausgangsmaterial wurde ein von der badischen Anilin- und Sodafabrik dargestelltes Benzylanilin benutzt, welches zunächst in das

Benzylphenylnitrosamin

übergeführt wurde. 10 g Benzylanilin wurden in 125 ccm Alkohol gelöst, die Lösung mit 6 g concentrirter Schwefelsäure angesäuert und nach und nach unter guter Kühlung die berechnete Menge Natriumnitrit hinzugegeben. Nach Beendigung der Reaction gießt man die alkoholische Lösung in das 3 bis 4fache Volumen Wasser und läßt einige Zeit stehen; hierdurch verwandelt sich das anfangs in Flocken ausgeschiedene Nitrosamin in eine feste Krystallmasse. Das Product ist, wenn man einen Ueberschuß von Nitrit vermeidet, fast chemisch rein, die Ausbeute nahezu quantitativ. Durch einmaliges Umrösten aus Alkohol wird dasselbe analysenrein erhalten.

*) Ber. d. deutsch. chem. Ges. **17**, 559.

0,8584 g über Schwefelsäure getrocknet gaben 42,5 chem N bei 20° und 744 mm Druck.

	Berechnet für	Gefunden
	$C_6H_5 \cdot CH_2-N(C_6H_5)-NO$	
N	13,2	13,27.

Das Nitrosamin löst sich leicht in Alkohol, Aether, Chloroform und Ligroin. Aus Alkohol krystallisirt es in derben, schwach gelblich gefärbten Nadeln, die bei 58° schmelzen.

Die Reduction desselben zu *Benzylphenylhydrazin* geht sehr glatt bei Anwendung von Zinkstaub und Eisessig und bei einer Temperatur von 25 bis 30° von statten. Man löst das Nitrosamin in der siebenfachen Menge Alkohol, giebt Zinkstaub im Ueberschuß und dann nach und nach Eisessig in kleinen Mengen hinzu, indem man nach jedesmaligem Zusatz des letzteren tüchtig schüttelt. Die Reaction ist beendet, wenn auf weiteren Zusatz von Eisessig keine Temperaturzunahme bemerkbar ist und eine heifs abfiltrirte Probe nach geeigneter Behandlung die Liebermann'sche Reaction nicht mehr zeigt.

Man erwärmt auf dem Wasserbad bis auf den Kochpunkt des Alkohols und trennt durch Coliren und Abpressen die alkoholische Lösung des Hydrazinsalzes von dem überschüssigen Zinkstaub. Nach dem Verdampfen der heifs filtrirten Lösung bis auf etwa $\frac{1}{4}$ ihres Volumens versetzt man mit wenig Wasser und giebt Alkali im Ueberschuß hinzu. Aether entzieht der alkalischen Flüssigkeit das Hydrazin, ein gelblich gefärbtes Oel, welches — wie alle secundären Hydrazine — wenn auch schwer, Fehling'sche Lösung und gelbes Quecksilberoxyd reducirt. Mit Ketonen und Aldehyden verbindet es sich sehr leicht und ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich. Das so dargestellte Hydrazin enthält wechselnde Mengen von Benzylanilin, dessen Anwesenheit jedoch für die Gewinnung der

Benzylphenylhydrazinbrenztraubensäure ohne Einfluß ist.

Es wurde daher das Hydrazin nicht in reinem Zustand dargestellt, sondern gleich mit der ungefähr berechneten Menge Brenztraubensäure nach und nach unter guter Abkühlung vermischt. Nach mehrstündiger Digestion bei gewöhnlicher Temperatur erhält man so ein rothbraunes Oel, welches hauptsächlich aus Benzylphenylhydrazinbrenztraubensäure besteht und welches man ohne Weiteres auf Benzylindolcarbonsäure verarbeiten kann. Ich habe die erstere bis jetzt noch nicht zur Krystallisation bringen können und daher von einer Reinigung und Analyse absehen müssen.

Benzylindolcarbonsäure.

Die Umwandlung der Benzylphenylhydrazinbrenztraubensäure in die Benzylindolcarbonsäure erfolgt in dem Sinn, wie sie von E. Fischer und O. Hefs a. a. O. beschrieben worden ist; sie läßt sich mit concentrirter Salzsäure bewirken, aber auch schon mit verdünnter gelingt dieselbe leicht und vollständig.

Uebergießt man die Benzylphenylhydrazinbrenztraubensäure mit der fünfzehnfachen Gewichtsmenge 20 procentiger Salzsäure und erwärmt gelinde auf dem Wasserbad, so löst sich dieselbe vollständig auf und nach kurzer Zeit fällt die Benzylindolcarbonsäure fast quantitativ aus. Bei Anwendung concentrirter Salzsäure löst sich nur wenig von der Hydrazinbrenztraubensäure; der größte Theil wird direct, ohne zuvor in Lösung gegangen zu sein, in die Carbonsäure des Benzylindols umgewandelt. In beiden Fällen erhält man mehr oder weniger röthlich gefärbte Nadeln, die durch einmaliges Umkrystallisiren aus Eisessig farblos erhalten werden.

Die Säure gab nach dem Trocknen im Vacuum bei der Analyse Zahlen, welche für die Formel $C_{16}H_{13}NO_2$ stimmen.

0,212 g Substanz gaben 0,5918 CO_2 und 0,1030 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	76,49	76,13
H	5,18	5,39.

Die Säure ist in kaltem Wasser fast unlöslich, in heissem schwer löslich; von Aether wird sie leicht aufgenommen. Heisser Alkohol und Eisessig lösen sie leicht; aus letzterem krystallisirt sie beim Erkalten in derben, fast farblosen Nadeln, die bei 195° unter Gasentwicklung schmelzen. Von Chloroform und Ligroin wird sie schwer gelöst; in Benzol ist sie fast unlöslich. In Alkalien und Ammoniak löst sie sich sehr leicht und wird aus ihren Salzen durch verdünnte Säuren unverändert wieder abgeschieden. Erhitzt man sie einige Grad über ihren Schmelzpunkt, so verliert sie Kohlensäure und geht in

Benzyldiol

über. Zur Gewinnung desselben kann man die rohe Carbonsäure benutzen. Man erhitzt dieselbe im Oelbad anfangs auf 200 bis 205°. Die Carbonsäure schmilzt und giebt einen Theil ihrer Kohlensäure ab; sobald die heftige Gasentwicklung nachgelassen, steigert man die Temperatur auf 212 bis 215° und erhitzt noch einige Zeit bis zur Beendigung der Reaction. Der Rückstand ist ein rothbraunes, schwach aromatisch riechendes Oel, welches neben wenig unveränderter Carbonsäure noch etwas Harz enthält, zum grössten Theil aber aus Benzyldiol besteht. Man versetzt denselben mit wenig Wasser und leitet einen kräftigen Dampfstrom hindurch. Das Benzyldiol geht mit den Wasserdämpfen über und erstarrt schon theilweise im Kühler, während der andere Theil sich als farbloses Oel in der Vorlage sammelt. Nach dem Abkühlen des Destillats auf 0° erstarrt auch das Oel zu einer festen Krystallmasse. Wenn auch das Benzyldiol sehr schwer flüchtig ist, so empfiehlt sich doch diese Art der Reinigung, da man

dasselbe auf diesem Weg sofort fast chemisch rein erhält. Zur Analyse wurde das so erhaltene Benzylindol aus absolutem Alkohol umkrystallisirt und in vacuo über Schwefelsäure getrocknet.

0,2439 g Substanz gaben 0,7774 CO₂ und 0,1403 H₂O.

	Berechnet für C ₁₆ H ₁₅ N	Gefunden
C	86,95	86,92
H	6,28	6,38.

Das reine Benzylindol besitzt einen ganz schwachen Geruch, löst sich leicht in Benzol, Ligroin, Chloroform, Aether und Alkohol. Aus letzterem krystallisirt es in derben, schwach gelblich gefärbten Nadeln, die bei 44,5° schmelzen. Bringt man die alkoholische Lösung desselben auf einen Fichtenspahn und befeuchtet diesen mit Salzsäure, so wird derselbe sofort intensiv rothviolett gefärbt. Gegen selpetrige Säure verhält es sich ähnlich wie das Indol und giebt mit Pikrinsäure eine in rothen Nadeln krystallisirende Doppelverbindung.

Benzylpseudisatin.

Durch geeignete Oxydationsmittel läßt sich das Benzylindol in Benzylpseudisatin überführen. Am besten geht man von der Benzylindolcarbonsäure aus. Man suspendirt dieselbe in Wasser und bringt sie durch möglichst wenig Alkali in Lösung; diese Lösung giebt man dann zu einer kalt gehaltenen, ganz schwach alkalischen Lösung von unterchlorigsaurem Natron. Das Chlorid fällt in schwach gelblich gefärbten Flocken aus; durch gelindes Erwärmen ballt es sich zusammen und läßt sich dann leicht filtriren.

Bringt man dasselbe mit überschüssiger alkoholischer Natronlauge zusammen und erwärmt gelinde auf dem Wasserbad, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelgrün und scheidet reichliche Mengen von Kochsalz ab. Das letztere bringt man

durch Zusatz von Wasser in Lösung und destillirt den Alkohol ab.

Die resultirende Flüssigkeit scheidet auf Zusatz von Salzsäure ein rothbraunes Oel ab, welches beim Abkühlen krystallinisch erstarrt. Zum größten Theil besteht dasselbe aus Benzylpseudisatin, dem wenig Harz beigemengt ist. Extrahirt man dasselbe mit Aether, so bleibt dieses vollständig zurück, während das Isatin in Lösung geht. Der ätherische Auszug hinterläßt nach dem Verdampfen dasselbe im krystallinischen Zustand. Zur Reinigung kocht man die wässerige Lösung des Isatins kurze Zeit mit Thierkohle; aus dem Filtrat krystallisirt es beim Erkalten in langen seidenglänzenden, roth gefärbten Nadeln, die nach der Formel $C_{15}H_{11}NO_2$ zusammengesetzt sind.

0,2259 g Substanz gaben 0,627 CO_2 und 0,1000 H_2O .

	Berechnet	Gefunden
C	75,94	75,7
H	4,64	4,91.

Das Benzylpseudisatin ist in Aether und Alkohol leicht löslich, schwer in heißem Wasser, in kaltem ist es fast unlöslich. Aus Alkohol krystallisirt es in feinen Nadeln, die bei 131° schmelzen und mit Steinkohlentheerbenzol und concentrirter Schwefelsäure die bekannte Indopheninreaction geben.

V. Ueber einige Verbindungen des Diacetonamins mit Aldehyden;

von Denselben.

Wie zuerst Heintz *) gezeigt hat, entsteht bei der Darstellung von Diacetonamin aus aldehydhaltigem Aceton eine

*) Diese Annalen 189, 214.