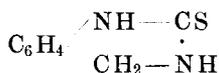


Tetrahydrothiochinazolin aus *o*-Amidobenzylamin und Schwefelkohlenstoff



Dieses Thioderivat ist bedeutend leichter löslich in Alkohol, wie das vorhin beschriebene, man muss deshalb die Reactionsflüssigkeit nach dem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs mit Wasser verdünnen, damit das Reactionsproduct vollständig ausfällt. Aus concentrirter alkoholischer Lösung erhält man dasselbe in feinen, zu kugeligen Aggregaten vereinigten Blättchen, aus verdünnterer Lösung nach längerem Stehen in glänzenden farnkrautartig verzweigten Blättern, die schwach röthlich gefärbt sind und bei 210—212° schmelzen. Dieses Tetrahydrochinazolin, das als die Stammsubstanz der vorhin angeführten Thioverbindungen betrachtet werden muss, verhält sich wie seine Derivate vollkommen indifferent gegen Säuren und Alkalien.

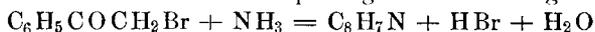
	Ber. für C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> S	Gefunden
N	17.07	17.00 pCt.
S	19.51	19.85 »

Der Semesterschluss nöthigte mich, die Untersuchung hier abbrechen, und hoffe ich demnächst weiter über dieselbe berichten zu können.

#### 430. Aug. Bischler: Ueber die Entstehung einiger substituierter Indole.

(Eingegangen am 13. August.)

Phenacylbromid giebt leicht Condensationsproducte mit Ammoniak und Anilin. Während aber Ammoniak und Phenacylbromid sich nach den Untersuchungen von Staedel<sup>1)</sup> direct zu dem sog. Isoindol unter Bromwasserstoff- und Wasser-Abspaltung nach Gleichung:



umsetzen, entsteht nach Möhlau<sup>2)</sup> beim Zusammenreiben von Phenacylbromid mit Anilin zunächst unter Bromwasserstoff-Abspaltung Phenacylanilid C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>COCH<sub>2</sub>NHC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, welches erst beim Kochen mit Anilin Wasser abgiebt und in das sog. Diphenyldiisindol verwandelt wird. Man bekommt nur die letztgenannte Verbindung beim Eintragen von Phenacylbromid in überschüssiges siedendes Anilin.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XIII, 836.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XV, 2480.

Entgegen den Annahmen von Staedel besitzt das Isoindol nicht die Moleculargrösse  $C_8H_7N$ , sondern das zweifache davon, was V. Meyer und Treadwell<sup>1)</sup> ermittelt haben.

Umgekehrt ist es beim Diphenyldiisindol. Möhlau fand für diesen Körper nicht die nach der Umsetzungsgleichung mögliche einfache Formel  $C_{14}H_{11}N$ , sondern die verdoppelte,  $C_{28}H_{22}N_2$ ; die Verbindung wäre demnach ein Piperazinderivat. Dies erwies sich später als unrichtig.

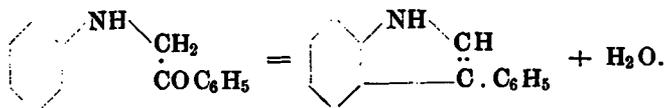
Nach den Arbeiten von L. Wolff<sup>2)</sup> reagirt  $\beta$ -Bromlävulinsäure mit Ammoniak und Anilin analog dem Phenacylbromid. Nur kam er alsbald zu dem Resultat, dass  $\beta$ -Bromlävulinsäure mit aromatischen Aminen nicht Verbindungen vom Typus des Diphenyldiisindols giebt, sondern Körper, denen nur die halbe der erwarteten Moleculargrösse zukommt; es entstehen nicht Piperazine, sondern Indole.

L. Wolff<sup>3)</sup> übertrug die hierbei erzielten Resultate auf das Möhlau'sche Diphenyldiisindol und sprach die Vermuthung aus, es käme dieser Verbindung auch nur die halbe Moleculargrösse zu und sie wäre demnach ein Phenylindol.

L. Wolff ersuchte E. Fischer den Vergleich des Diphenyldiisindols mit den von diesem Gelehrten dargestellten Phenylindolen vorzunehmen.

Wie aus der von E. Fischer und Schmidt<sup>4)</sup> alsbald erfolgten Mittheilung zu ersehen ist, ist das Möhlau'sche Diisindol in der That ein Phenylindol; merkwürdiger Weise aber nicht mit  $\beta$ -Phenylindol, sondern mit  $\alpha$ -Phenylindol identisch.

Dieser Befund war überraschend, weil man bei der Entstehung eines Indols aus Phenacylbromid und Anilin nur an das  $\beta$ -Phenylindol denken konnte; man war berechtigt anzunehmen, dass das von Möhlau als Zwischenproduct erhaltene Phenylacylanilid unter Ringschliessung Wasser abspaltet nach folgendem Schema:



Sollte diese Gleichung dem wirklichen Verlauf der Reaction entsprechen, so müsste sich das  $\beta$ -Phenylindol in das  $\alpha$ -Phenylindol unter den bei der Reaction stattfindenden Bedingungen, umlagern.

E. Fischer und Schmidt<sup>5)</sup> theilen auch die sehr interessante Thatsache mit, dass das  $\beta$ -Phenylindol beim Erhitzen mit Chlorzink in das  $\alpha$ -Phenylindol umgelagert werden kann.

1) Diese Berichte XVI, 342.

2) Diese Berichte XX, 428.

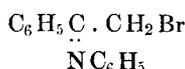
3) Diese Berichte XXI, 123.

4) Diese Berichte XXI, 1071.

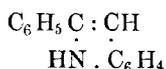
5) Diese Berichte XXI, 1811.

Bei der Entstehung von Möhlau's Phenylindol ist aber kein Chlorzink zugegen. Nach Möhlau's Verfahren haben auch E. Fischer und Schmidt dieses Indol dargestellt, indem sie in kochendes Anilin Phenacylbromid eintrugen. Umlagernd konnte hier auf das sich eventuell zuerst gebildete  $\beta$ -Phenylindol nur Anilin resp. bromwasserstoffsaurer Anilin wirken. Das nach einem anderen Verfahren dargestellte  $\beta$ -Phenylindol wurde von ihnen in dieser Hinsicht mit Anilin resp. Bromwasserstoffanilin erhitzt, dabei aber keine Umlagerung erzielt.

Da hier somit eine Umlagerung ausgeschlossen ist, so blieben E. Fischer und Schmidt schliesslich bei der Anschauung stehen, dass das  $\beta$ -Phenylindol sich bei der Reaction überhaupt nicht bilde, sondern dass das  $\alpha$ -Phenylindol das unmittelbare Umsetzungsproduct sei. Nach ihrer Ansicht verbindet sich Anilin mit dem Bromketon zunächst unter Wasserabscheidung zu dem Körper:



aus welchem unter Bromwasserabspaltung direct das  $\alpha$ -Phenylindol entsteht:



Dieses Schema ist bis in die neue Auflage des Lehrbuches von Richter gekommen.

Es muss E. Fischer wahrscheinlich entgangen sein, dass Möhlau<sup>1)</sup> sein Indol auch beim Kochen von Phenacylanilid mit Anilin erhielt, eine Thatsache, welche die Fischer'sche Hypothese unmöglich macht, da sie ein anderes intermediäres Product voraussetzt.

Man war somit gezwungen, für die Erklärung dieser interessanten Reaction eine neue Hypothese zu suchen; sie muss den Bedingungen genügen, dass das Phenacylanilid als Zwischenproduct auftritt und die Entstehung des  $\beta$ -Phenylindols nach der Untersuchung von E. Fischer und Schmidt ausschliesst.

Es war von vorneherein unwahrscheinlich, dass Anilin auf Phenacylanilid einfach wasserentziehend wirkt, da eine solche Wirkung des Anilins noch nicht beobachtet wurde; viel wahrscheinlicher war es, dass Anilin mit dem Phenacylanilid in Reaction tritt, unter Wasserabscheidung ein zweites Zwischenproduct giebt, aus welchem dann erst  $\alpha$ -Phenylindol entsteht.

Wir können das Gesagte durch folgende zwei Gleichungen formuliren:

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2485.



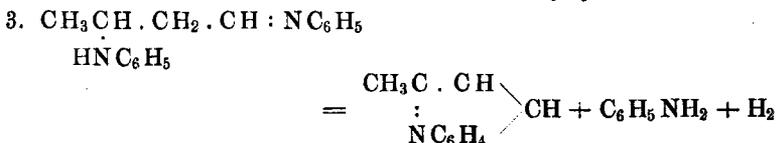
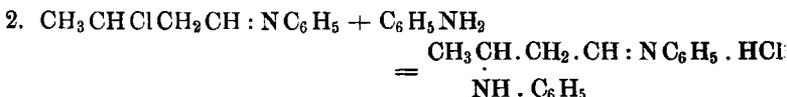
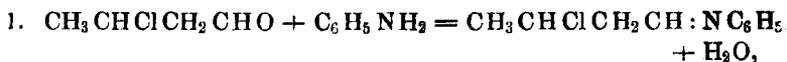
acetophenon und Methylanilin ähnliche Vermuthungen geäußert hat. Er hat sich auch das Studium über die Einwirkung von Phenacylbromid auf secundäre und tertiäre Amine vorbehalten, seitdem darüber aber nichts veröffentlicht.

Die Erkennung des wirklichen Verlaufes der Condensation von Phenacylbromid mit Anilin kann auch bei der Erklärung der Chinaldinsynthese von Doebner und v. Miller in Betracht gezogen werden.

Nach C. Beyer's Auffassung entstehen bei dieser bekannten Synthese aus den Aldehyden zunächst Aldole, resp. Chloraldehyde, welche mit Anilin Verbindungen vom Typus des Acetonamins geben und dann unter Wasser- und Wasserstoffabspaltung Chinaldine bilden.

v. Miller<sup>1)</sup> betont mit Recht, dass C. Beyer die Entstehung der Schiff'schen Basen nicht berücksichtigt, deren Auftreten bei diesen Reactionen nachgewiesen wurde.

Die Aldole, resp. Chloraldehyde könnten mit Anilin analog dem Phenacylbromid reagiren; zunächst unter Bildung eines Monoanilids, dann eines Dianilides, aus dem unter Ringschliessung Anilin abgespalten wird.



Siehe übrigens die Abhandlungen von Miller<sup>2) 3)</sup>.

Die vorliegende Untersuchung wurde von Hrn. Dr. H. Brion auf meine Veranlassung und unter meiner Leitung ausgeführt.

Ich lasse die von ihm erhaltenen und in seiner Inaugural-Dissertation aufgeführten Resultate folgen:

Prüfung der theoretischen Voraussetzungen. H. Brion.

Zur besseren Uebersichtlichkeit referire ich zunächst über die Phenacylanilide mit Derivaten, und komme dann zur Beschreibung der Phenylindole.

<sup>1)</sup> Journ. f. pract. Chem., N. F. 33, 423.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XXIV, 1720.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XXV, 2072.

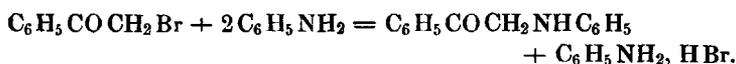
Phenacylanilid,  $C_6H_5COCH_2NHC_6H_5$ .

Möhlau benutzte für die Darstellung dieser Verbindung folgendes Verfahren: 1 Molekül Anilin wurde mit 1 Molekül Phenacylbromid vermischt, wobei eine heftige Reaction eintrat; nach dem Erkalten erstarrte die Masse zu einem krystallinischen Kuchen, welcher gepulvert und in warmer Salzsäure gelöst auf Zusatz von Natronlauge das Phenacylanilid ausschied.

Nach dieser Angabe kann man höchstens 5 g Phenacylbromid auf einmal verarbeiten, aber auch da entsteht sehr leicht das Indol selbst; bei grösseren Mengen ist fast gar kein Anilid zu isoliren.

Wesentlich leichter gewinnt man das Phenacylanilid bei der Einwirkung von 1 Molekül Phenacylbromid auf 2 Moleküle Anilin und zwar in alkoholischer Lösung; das Phenacylderivat fällt gleich rein aus, während das bromwasserstoffsäure Anilin in Lösung bleibt.

Die Reaction verläuft nach der Gleichung:



10 g Phenacylbromid in 40 g Alkohol werden mit 10 g Anilin versetzt. Beim Umrühren löst sich das Bromketon unter Abkühlung. Nach ca.  $\frac{1}{4}$  Stunde beginnt die Einwirkung unter schwacher Erwärmung und gleichzeitiger Ausscheidung eines gelben Niederschlages. Nach etwa 1 Stunde ist die Reaction beendet; die breiartig erstarrte Masse wird abfiltrirt und mit Alkohol und Wasser ausgewaschen.

Das so dargestellte Phenacylanilid stimmt mit demjenigen von Möhlau überein. Ausbeute fast quantitativ.

Nach dem skizzirten Verfahren wurden mit Leichtigkeit auch andere Phenacylamine erhalten, so das

Phenacyl-*o*-toluid,  $C_6H_5COCH_2NHC_7H_7$ .

Beim Zerreiben von 1 Molekül Phenacylbromid und 2 Molekülen *o*-Toluidin im doppelten Volumen Alkohol fand zuerst Lösung und dann unter Erwärmung Reaction statt. Die Flüssigkeit färbte sich goldgelb und schied gelbe, flache Krystalle aus, die nach dem Umkrystallisiren aus Benzol den constanten Schmp.  $89^{\circ}C$ . zeigten.

Die Analyse ergab:

Ber. für $C_{15}H_{15}NO$		Gefunden		
C	80.00	79.58	80.10	— pCt.
H	6.66	6.67	6.56	— „
N	6.22	—	—	6.44 „

Flache, gelb gefärbte Nadeln, die in kaltem Alkohol und Benzol ziemlich leicht löslich sind; in den warmen Flüssigkeiten sehr leicht

löslich; in Aether und Schwefelkohlenstoff lösen sie sich ebenfalls reichlich. Ausbeute sehr gut. Das Phenacyl-*o*-toluid ist, wie auch die andere Phenacylamine, ein schwach basischer Körper und giebt leicht Salze mit Mineralsäuren. Untersucht wurde das

Salzsaure Salz,  $C_6H_5COCH_2NHC_7H_7 \cdot HCl$ .

Phenacyl-*o*-toluid wurde in wenig Alkohol gelöst und mit etwas mehr als der berechneten Menge concentrirter Salzsäure versetzt. Das beim Erkalten sich ausscheidende Salz wurde aus salzsäurehaltigem Alkohol umgelöst.

	Berechnet	Gefunden
Cl	13.57	13.23 pCt.

Farblose Nadeln, welche sich beim Erwärmen mit reinem Wasser rasch zersetzen. Der Körper ist in warmem Alkohol und concentrirter Salzsäure reichlich löslich. Verharzt beim Aufbewahren. Das am Stickstoff bei den Phenacylaniliden noch vorhandene Wasserstoffatom kann durch Säureradiale ersetzt werden. Am besten gebraucht man dafür Säureanhydride, Säurechloride wirken leicht verharzend.

Vom Phenacyl-*o*-toluid wurde dargestellt die

Acetylverbindung,  $C_6H_5COCH_2N \cdot C_7H_7$   
 $COCH_3$ .

Das *o*-Toluid wurde unter Rückfluss mit überschüssigem Essigsäureanhydrid 3 Stunden lang schwach gekocht. In viel Wasser gegossen schied die rothbraune Flüssigkeit gelbliche Flocken aus, die durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt den Schmp.  $92^{\circ} C$ . zeigten.

	Ber. für obige Formel	Gefunden
N	5.24	5.27 pCt.

Die Acetylverbindung krystallisirt in weissen Nadeln, mitunter beim langsamen Auskrystallisiren aus Alkohol in langen Prismen. Löst sich in Alkohol und Benzol in der Kälte leicht, beim Erhitzen sehr leicht, in Eisessig ausgiebig.

Ebenso leicht, wie mit *o*-Toluidin, reagirt Phenacylbromid mit *p*-Toluidin unter Entstehung des

Phenacyl-*p*-toluids,  $C_6H_5COCH_2NHC_7H_7$ .

10 g Bromacetophenon und 11 g *p*-Toluidin lösten sich leicht in ca. 20 g Alkohol unter Temperaturabnahme. Nach wenigen Minuten erwärmte sich die Flüssigkeit beinahe bis zum Sieden, wobei aus der dunkelrothen Lösung ein gelber, blättriger Körper anschoss, der durch Umlösen in Alkohol gereinigt wurde. Schmelzp.  $127^{\circ}$ . Analyse:

	Ber. für $C_{15}H_{15}NO$	Gefunden	
C	80.00	80.16	— pCt.
H	6.66	6.76	— >
N	6.22	—	6.57 >

Das *p*-Toluid, hellgelbe, prismenförmige Krystalle, löst sich in kaltem Alkohol ausgiebig, in der Hitze sehr leicht, in kaltem Benzol nur wenig, in heissem leicht, etwas schwerer in Eisessig. Ausbeute sehr gut. Phenacyl-*p*-toluid löst sich beim Erwärmen ziemlich leicht in verdünnter Salzsäure; beim Erkalten der Flüssigkeit scheidet sich das salzsaure Salz,  $C_6H_5COCH_2NH C_7H_7HCl$ , in Nadeln aus.

	Berechnet	Gefunden
Cl	13.57	13.37 pCt.

Es krystallisirt in weissen, vereinzelt Nadeln, die in kaltem Wasser spärlich, in warmem leicht löslich sind; in Alkohol und verdünnter Salzsäure nur beim Erwärmen, in concentrirter Salzsäure dagegen schon in der Kälte löslich. Zersetzt sich beim Aufbewahren.

Die Acetylverbindung,  $C_6H_5COCH_2N C_7H_7$   
 $COCH_3$ , bildet sich beim

Kochen des Phenacyl-*p*-toluids mit Essigsäureanhydrid.

Beim Verdünnen der erhaltenen schwach braun gefärbten Lösung mit Wasser scheidet sich ein brauner Kuchen aus; derselbe wurde einige Male aus Alkohol umkrystallisirt. Schmp. 89°.

	Ber. für $C_{17}H_{17}O_2N$	Gefunden.
C	76.40	76.43 pCt.
H	6.37	6.48 »

Die Acetylverbindung krystallisirt aus Alkohol in weissen, büschelförmig gruppirt Nadeln, aus Benzol in schönen, ausgebildeten Prismen. Löst sich in kaltem Alkohol und Benzol leicht, in Eisessig wenig; bei der Siedehitze in beiden ersten Lösungsmitteln sehr leicht, in dem letzten ausgiebig.

Ausser den Homologen des Phenacylanilids wurde noch das Phenacyl-*m*-chloranilid,  $C_6H_5COCH_2NH C_6H_4Cl$ , untersucht. Mengenverhältnisse: 10 g Bromacetophenon, 20 g Alkohol und 14 g *m*-Chloranilin. Die Reaction tritt nur nach und nach ein, ohne grosse Temperaturerhöhung. Aus der braungefärbten Flüssigkeit setzt sich ein schwerer, krystallinischer Niederschlag ab, der aus Alkohol umgelöst wurde. Schmp. 138°.

	Ber. für $C_{14}H_{12}ONCl$	Gefunden
C	68.43	68.16 — pCt.
H	4.88	4.99 — »
N	5.70	— 6.06 »

Das Chloranilid krystallisirt in seideglänzenden, verfilzten Nadeln, die einen Stich ins gelbliche besitzen; lösen sich: wenig in kaltem, leicht in warmem Alkohol oder Benzol, ausgiebig in Aether und Schwefelkohlenstoff.

Salzsaures Salz,  $C_6H_5COCH_2NHC_6H_4Cl, HCl$ .

Beim Einleiten von Salzsäuregas in die ätherische Lösung von Phenacyl-*m*-chloranilid schied sich sofort ein mikrokrystallinisches Pulver aus, das aus angesäuertem Alkohol in weissen, büschelförmig angeordneten Nadeln krystallisirt.

	Berechnet	Gefunden
Cl	12.34	12.23 pCt.

Es ist fast unlöslich in kaltem Wasser, womit es sich beim Erwärmen zersetzt; in kaltem Alkohol wenig, in der Siedehitze dagegen leicht löslich; wenig in concentrirter Salzsäure.

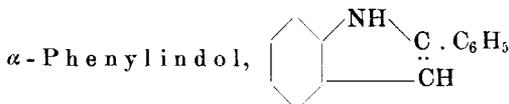
Acetylverbindung. Aus Phenacyl-*m*-chloranilid und Essigsäureanhydrid. Krystallisirt aus Benzol in farblosen Nadeln, schmilzt bei  $82^{\circ}C$ .

	Ber. für $C_{16}H_{14}NO_2Cl$	Gefunden	
C	66.78	66.45	— pCt.
H	4.87	4.73	— »
N	4.87	—	5.20 »

Löst sich in kaltem Alkohol und Aether ziemlich leicht, sehr leicht beim Erwärmen; sehr leicht löslich in warmem Benzol.

Aus Phenacylanilid und aus obigen drei neu dargestellten Phenacylamiden wurde auf variirte Weise  $\alpha$ -Phenylindol,  $\alpha$ -Phenyl-*o*- und *p*-Toluindol und  $\alpha$ -Phenylchlorindol gewonnen.

Zunächst über das schon bekannte



Das  $\alpha$ -Phenylindol erhält man beim Kochen sowohl des Phenacylanilids als auch des Phenacyl-*o*-toluids mit Anilin.

1) aus Phenacylanilid mit Anilin.

Möhlau bekam sein Diphenyldiisindol bei der Einwirkung von Bromacetophenon auf siedendes Anilin; ferner auch beim Eintragen von Phenacylanilid in das gleiche Gewicht siedendes Anilin und nachherigem Entfernen des Ueberschusses an Anilin durch verdünnte Salzsäure.

Das auf die letzte Weise dargestellte Indol erstarrt nicht immer leicht. Zweckmässiger trägt man das Anilid in etwa das vierfache Gewicht siedendes Anilin ein; dabei scheidet sich das Condensationsproduct beim Eingiessen in verdünnte Salzsäure in Form schwach gelb gefärbten Flocken aus. Die Reinigung des Indols durch Umkrystallisiren gelingt nicht leicht; es wird vortheilhafter nach dem Vor-

gehen von Möhlau unter vermindertem Druck fractionirt. (Die Ansatzkolben von Anschütz eignen sich vortrefflich für das Destilliren fester Körper im Vacuum).

Bei ca. 250° ging unter 10 mm Druck ein schwach gefärbtes Oel über, welches beim Erkalten erstarrte und nach zweimaligem Umlösen aus Alkohol den constanten Schmelzpunkt 186° zeigte.

Löslichkeit bei 14°: 1 Theil des Indols in 38 Theilen Alkohol (94 pCt.) und in 47.8 Theilen Benzol.

Dasselbe Indol bildet sich auch

2) aus Phenacyl-*o*-toluid mit Anilin.

10 g Phenacyl-*o*-toluid wurden mit etwa 50 g Anilin zum ruhigen Sieden erhitzt. Die Lösung war hellgelb. Beim Behandeln mit Salzsäure schied sich eine braungelbe Masse aus, welche zerrieben und mit Wasser ausgewaschen wurde. Erhalten ca. 10 g Reactionsproduct.

Beim darauffolgenden Vacuum-Destilliren ging unter 10 mm Druck gegen 100° eine Spur Oel über, sodann bei 240--250° eine schwach gefärbte Flüssigkeit, welche beim Abkühlen sehr rasch erstarrte. Aus Alkohol umkrystallisirt zeigte sie übereinstimmend mit dem Möhlau'schen Körper den Schmelzpunkt 186°. Analyse für Phenylindol:

	Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> N	Gefunden	
C	87.04	87.17	— pCt.
H	5.69	5.73	— »
N	7.25	—	7.11 »

Die Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult war nicht gut ausführbar, da die Substanz in der Kälte in dazu geeigneten Lösungsmitteln nicht genügend löslich ist; es wurde deshalb die Dampfdichte ermittelt und zwar unter vermindertem Druck nach Schall's<sup>1)</sup> Angaben. Heizsubstanz-Anthracen.

Moleculargewicht ber. für C <sub>14</sub> H <sub>11</sub> N	Gefunden
M 193	— 204.67.

Dieses Indol bildet, wie der Möhlau'sche Körper, glänzende Schüppchen. Löst sich in kaltem Alkohol und Benzol ausgiebig, leicht in Aether; bei der Siedehitze in Alkohol leicht, in Benzol etwas weniger leicht und sehr leicht in Aether; auch in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Eisessig beim Erwärmen reichlich löslich.

Es giebt die gleiche Fichtenspahnreaction wie das Indol aus Phenacylanilid; eine alkoholische Lösung davon färbt einen mit Salzsäure getränkten Fichtenspahn fast sofort blau-violett.

1 Theil des Indols löst sich bei 14° C. in 39 Theilen Alkohol (94 pCt.) oder in 47 Theilen Benzol.

<sup>1)</sup> Diese Berichte XXIII, 919 u 1701.

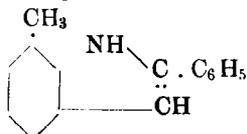
Vergleichen wir die für das Indol aus Phenacyl-*o*-toluid mit Anilin erhaltenen Resultate mit denjenigen des  $\alpha$ -Phenylindols aus Phenacylanilid mit Anilin, so finden wir für beide Präparate — gleiches Aussehen, gleichen Schmelzpunkt, gleiche Zusammensetzung, gleiche Moleculargröße und gleiche Löslichkeit. Es stellen beide Präparate ein und denselben Körper dar — das  $\alpha$ -Phenylindol.

Es wurden aus dem  $\alpha$ -Phenylindol [aus Phenacyl-*o*-toluid] noch einige Derivate dargestellt, welche in ihren Eigenschaften mit den von Möhlau beschriebenen Derivaten vollständig correspondiren. Notirt wurden nur die Schmelzpunkte. Nitrosoverbindung dargestellt nach Möhlau's Angabe, gab den Schmelzpunkt  $247^{\circ}$  C. unter Zersetzung (Möhlau  $244^{\circ}$ , Fischer  $258^{\circ}$ ). Das Pikrat zeigte übereinstimmend mit Möhlau den Schmelzpunkt  $127^{\circ}$ . Die Benzylidenverbindung bildete ein bei  $258^{\circ}$  schmelzendes Pulver (Möhlau  $262^{\circ}$  C.) Es ist somit bewiesen, dass beim Erwärmen des Phenacylanilids oder des Phenacyl-*o*-toluids mit Anilin dasselbe Indol entsteht, dass das Anilin hier nicht etwa wasserentziehend auf die Phenacylkörper wirkt, sondern mit ihnen in Reaction tritt.

Aus der Darstellung der nachfolgend beschriebenen drei Indole ergibt sich dasselbe: nur das zum Kochen dienende Amin bedingt den Indolkern.

Beim Kochen von 1) Phenacyl-*o*-toluid mit *o*-Toluidin und 2) Phenacylanilid mit *o*-Toluidin bekommt man in beiden Fällen das

$\alpha$ -Phenyl-*o*-toluidol,



1) aus Phenacyl-*o*-toluid und *o*-Toluidin.

Beim Erhitzen von 10 g Phenacyl-*o*-toluid mit 40 g *o*-Toluidin färbte sich die Schmelze nach und nach dunkelroth unter gleichzeitiger Wasserabscheidung. Sie wurde nach ca. 1stündigem schwachen Sieden in mit Salzsäure angesäuertes Wasser gegossen, wobei das Indol in Form gelbgrüner Flocken ausfiel.

Nach dem Trocknen wurde das Product unter einem Druck von 10 mm destillirt, wobei es um  $250^{\circ}$  C. als ein fast farbloses, zu langen Säulen erstarrendes Oel übersiedete. Aus Alkohol umkrySTALLISIRT zeigt es den Schmelzpunkt  $118$ — $119^{\circ}$  C. Analyse:

Ber. für $C_{15}H_{13}N$	Gefunden
C 86.95	86.61 pCt.
H 6.28	6.23 „

Es wurde von diesem Körper eine Moleculargewichtsbestimmung nach der Methode von Raoult ausgeführt.

Moleculargewicht ber. für $C_{15}H_{13}N$	Gefunden	
207	174.2	175.1 pCt.

Das  $\alpha$ -Phenyl-*o*-toluindol krystallisirt aus Alkohol in säulenförmigen, weissen Nadeln, aus Benzol in warzenförmigen Aggregaten, aus Aether in flachen Prismen.

Es löst sich in Alkohol, Aether und Benzol in der Wärme sehr leicht, reichlich in der Kälte; in kochendem Petroläther wenig löslich.

Giebt eine violettblaue Fichtenspahnreaction.

1 Theil des Indols bedarf bei  $14^{\circ}$  zur Lösung: 8.8 Theile Alkohol (94 pCt.) oder 5.9 Theile Benzol.

Analog wie beim  $\alpha$ -Phenylindol sind auch für andere Indole dieser Reihe leicht Pikrate und Nitrosoverbindungen zu erhalten.

Pikrat,  $C_{15}H_{13}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ .

1 g des  $\alpha$ -Phenyl-*o*-toluindols (1 Mol) in heisser alkoholischer Lösung wurde mit 1.2 g (1 Mol.) Pikrinsäure versetzt. Die Lösung färbte sich sofort blutroth. Beim Erkalten erstarrte die ganze Masse in purpurrothen Nadeln, welche aus einem Gemisch von Benzol und Petroläther umkrystallisirt wurden. Schmelzpunkt  $126^{\circ}$ . Analyse:

Ber. für $C_{21}H_{16}O_7N_4$	Gefunden	
N 12.78	12.77 pCt.	

Das Pikrat, purpurrothe Nadeln, ist in der Kälte in Alkohol, Aether und Benzol wenig, in der Siedehitze sehr leicht löslich. Mit Wasser wird es leicht zersetzt.

Nitrosoverbindung,  $C_{15}H_{12}N \cdot NO$ .

1 g des Indols wurde in Eisessig gelöst und die berechnete Menge einer concentrirten wässrigen Lösung von Natriumnitrit langsam zugegeben. Die Flüssigkeit färbte sich sofort ockergelb und schied ein gelbrothes Pulver aus, welches im trockenen Zustande den Schmelzpunkt  $232^{\circ}$  unter Zersetzung zeigte.

Ber. für $C_{15}H_{12}N_2O$	Gefunden	
N 11.86	12.19 pCt.	

Der Nitrosokörper bildet ein ockergelbes, mikrokrySTALLINISCHES Pulver, das in Alkohol, Aether und Benzol so gut wie unlöslich ist ausgiebig löslich in warmem Eisessig, noch leichter in Anilin.

2 Mol.  $\alpha$ -Phenacyl-*o*-toluid verbinden sich mit 1 Mol. Benzaldehyd beim halbstündigen Erhitzen auf dem Wasserbade unter Wasseraustritt zu der

Benzylidenverbindung,  $C_6H_5CH(C_{15}H_{12}N)_2$ .

Während des Erwärmens erstarrt das Anfangs flüssige Product zu einer krystallinischen, braunen Masse; nach dem Auskochen mit

Alkohol hinterbleibt ein weisser Kuchen, der aus Aceton umgelöst wurde. Schmelzpunkt 255—256° C. Analyse:

Ber. für $C_{37}H_{30}N_2$	Gefunden
N 5.57	5.52 pCt.

Die Benzylidenverbindung krystallisirt in weissen, warzenförmig angeordneten Nadeln; sie ist in kaltem Alkohol unlöslich, sehr wenig löslich in heissem; in Aether, Benzol und Chloroform auch in der Siedehitze fast unlöslich; dagegen löst sie sich leicht in warmem Aceton.

Das soeben beschriebene und durch einige Derivate charakterisirte  $\alpha$ -Phenyl-*o*-toluidol entsteht auch

2) aus Phenacylanilid mit *o*-Toluidin.

Mengenverhältnisse: 10 g Phenacylanilid und 40 g *o*-Toluidin.

Nachdem das abgespaltene Wasser verdampft war, wurde noch eine Stunde lang gekocht. Die rothbraun gefärbte Flüssigkeit wurde nun mit verdünnter Salzsäure behandelt und sowohl das abgespaltene Anilin wie das überschüssige *o*-Toluidin entfernt. Nach dem Auswaschen und Trocknen wurde das zurückgebliebene gelbbraune Reactionsproduct unter 10 mm Druck destillirt. Bei ca. 250° ging ein fast farbloses Oel über, das beim Erkalten sofort krystallinisch erstarrte. Aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt der Körper bei 118—119° C.

Die Analysenergebnisse stimmen für die erwartete Verbindung:

Ber. für $C_{15}H_{13}N$	Gefunden
C 86.95	87.15 — pCt.
H 6.28	6.37 — „
N 6.76	— 7.05 „

Moleculargewichtsbestimmung nach Raoult.

Berechnet für $C_{15}H_{13}N$	Gefunden
207	187.4 179.2

Das Indol bildet weisse, säulenförmige Nadeln. Die Löslichkeitsverhältnisse sind denen beim Phenyl-*o*-toluidol beschriebenen gleich. Auch giebt es eine gleiche Fichtenspahnreaction.

Bei der quantitativen Bestimmung ergab sich die Löslichkeit: 1 Theil des Indol bei 14° C. in 8.8 Theilen Alkohol (94 pCt.) oder 5.1 Theile Benzol.

Es ist eigentlich durch das Angegebene die Identität dieses Indols mit dem  $\alpha$ -Phenyl-*o*-toluidol bewiesen, da Uebereinstimmung in allen Punkten vorhanden ist. Zum Ueberfluss wurden aus ihm noch folgende parallele Derivate dargestellt.

Nitrosoverbindung,  $C_{15}H_{12}N \cdot NO$ .

Das Indol in Eisessig wurde mit Natriumnitritlösung versetzt und der entstandene rothgelbe Niederschlag getrocknet. Schmelzpunkt  $232^{\circ} C$ . unter Zersetzung.

Ber. für $C_{15}H_{12}N_2O$	Gefunden
N 11.86	12.10 pCt.

Das Nitrosoproduct, ein rothgelbes mikrokrySTALLINISCHES Pulver, ist unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Eisessig, löst sich ausgiebig in Anilin.

Es stimmt also mit dem Nitrosokörper des Phenyl-*o*-toluindols überein; dasselbe gilt für das

Pikrat,  $C_{15}H_{13}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ .

Eine warme alkoholische Lösung des zuletzt dargestellten Indols färbt sich mit Pikrinsäure dunkelroth und erstarrt beim Erkalten zu einem dunkelrothen Krystallbrei, der aus Benzol-Ligroin umkrystallisirt wurde. Schmelzpunkt  $126^{\circ} C$ .

Ber. für $C_{21}H_{16}N_4O_7$	Gefunden
N 12.78	13.21 pCt.

Wie aus dem Mitgetheilten zu ersehen ist, sind beide, aus Phenacyl-*o*-toluid und Phenacylanilid beim Kochen mit *o*-Toluidin entstehende Indole ein und derselbe Körper; Moleculargrösse, Schmelzpunkt, Löslichkeit und die anderen Eigenschaften harmoniren vollständig. Auch bei den Nitrosoproducten und Pikraten findet man dieselbe Uebereinstimmung.

Es wurde versucht dasselbe  $\alpha$ -Phenyl-*o*-toluindol aus Phenacyl-*p*-toluid und *o*-Toluidin zu erhalten. Der Verlauf der Reaction war derselbe, wie bei den anderen Indolen; nur verflüchtete sich bei  $160^{\circ} C$ . eine Spur von einem leicht sublimirbaren Körper, von dem wahrscheinlich etwas dem bei  $250^{\circ}$  siedenden (unter 10 mm Druck) Indol anhaftet, da der Schmelzpunkt dieses Körpers bei  $112.5^{\circ}$  also  $6^{\circ}$  zu tief gefunden wurde.

3) Phenacyl-*p*-toluid und *o*-Toluidin.

5 g Phenacyl-*p*-toluid wurden mit 20 g *o*-Toluidin 1 Stunde lang gekocht, dann mit verdünnter Salzsäure behandelt und der gelbbraune Kuchen nach dem Trocknen im Vacuum destillirt. Unter 10 mm Druck sublimirte bei  $160^{\circ}$  ein wenig einer höchst flüchtigen Substanz, die nicht untersucht werden konnte. Bei  $250$ — $260^{\circ}$  destillirte ein dunkel gefärbtes Oel, welches zu einer braunen Krystallmasse erstarrte.

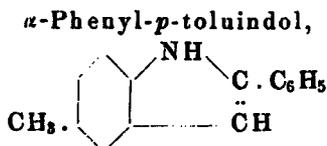
Durch mehrmaliges Umkrystallisiren wurde der Körper gereinigt und erhielt den constanten Schmelzpunkt  $112.5^{\circ}$ , während das reine *o*-Toluindol glatt bei  $118$ — $119^{\circ}$  schmilzt. Analyse:

Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N		Gefunden
C	86.95	87.09 pCt.
H	6.28	6.26 »

Der Körper krystallisirt in Nadeln, die sich in kaltem Alkohol und Benzol reichlich, in warmem sehr leicht auflösen.

Er giebt eine violettblaue Fichtenspahnreaction.

Bei der Einwirkung von 1) Phenacyl-*p*-toluid auf *p*-Toluidin und 2) Phenacyl-*o*-toluid auf *p*-Toluidin entsteht das



1) aus Phenacyl-*p*-toluid und *p*-Toluidin.

Zur Darstellung dieser dem *o*-Toluindol isomeren Verbindung wurden 10 g Phenacyl-*p*-toluid mit 40 g *p*-Toluidin zum Sieden erwärmt. Nach dem Entfernen des überschüssigen *p*-Toluidins und Trocknen hatte das Reactionsproduct ein gelbgrünes, lockeres Aussehen; es wurde im Vacuum fractionirt.

Bei ca. 200° gingen unter 25 mm Druck kleine Mengen von einem weissen, sehr leicht sublimirenden Körper über, welcher getrennt aufgefangen wurde (Näheres darüber weiter unten). Die Hauptmenge destillirte bei ca. 250° als dunkelgelbes Oel, das im Ansatzrohr sofort krystallinisch erstarrte. Aus Benzol und Alkohol umkrystallisirt schmolz die Verbindung bei 213°. Analyse:

Ber. für C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N		Gefunden
C	86.95	86.73 — pCt.
H	6.28	6.33 — »
N	6.76	— 6.86 »

Moleculargewichtsbestimmung nach Dr. Schall's Methode. Als Heizflüssigkeit Anthracen.

Moleculargewicht ber. für C <sub>15</sub> H <sub>13</sub> N		Gefunden
M	207	211

Das *α*-Phenyl-*p*-toluindol krystallisirt in weissen, mikrokrystallinischen Blättchen, die in kaltem Alkohol oder Benzol ausgiebig, in der Siedehitze sehr leicht löslich sind; auch in Aether und Eisessig lösen sie sich beim Erwärmen reichlich, in Ligroin so gut wie unlöslich.

Zur Lösung bedarf 1 Theil Indol bei 14°: 59.6 Theile Alkohol (94 pCt.) und 59.9 Theile Benzol.

Das vor dem Indol bei 200° übergegangene Sublimat zeigte nach dem Umlösen aus Benzol den Schmelzpunkt 176°. Die Resultate einer vollständigen Analyse davon stimmen auf das Phenyltoluindol, sodass es vielleicht ein unreines  $\alpha$ -Phenyl-*p*-toluindol ist.

Von dem Indol wurde das Pikrat und die Nitroverbindung dargestellt.

Pikrinsaures Salz,  $C_{15}H_{13}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ .

Beim Auflösen von Pikrinsäure in einer alkoholischen Lösung von *p*-Toluindol färbt sich die Flüssigkeit schwarzroth, während ein rother Krystallbrei entsteht. Der Schmelzpunkt der umkrystallisirten Verbindung liegt bei 135°. Analyse:

	Berechnet	Gefunden
N	12.78	12.79 pCt.

Das Pikrat krystallisirt beim langsamen Erkalten seiner alkoholischen Lösung in granatrothen Nadeln, beim raschen Erkalten entsteht ein mikrokrySTALLINISCHES Pulver.

$\alpha$ -Phenyl-*p*-toluindol in Eisessig und eine wässrige Kaliumnitritlösung geben die Nitroverbindung,  $C_{15}H_{12}N \cdot NO$  in Form eines gelbrothen Pulvers mit dem Schmelzpunkt 262°. Analyse:

	Berechnet	Gefunden
N	11.86	11.73 pCt.

In Alkohol, Aether, Benzol ist der Körper nur spärlich löslich, ausgiebig in Eisessig und leicht in warmem Anilin.

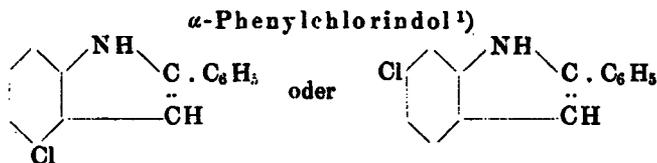
Wie schon oben angeführt, entsteht dasselbe  $\alpha$ -Phenyl-*p*-toluindol beim Kochen

2) aus Phenacylanilid mit *p*-Toluidin.

Es wurde so in weissen Blättchen vom Schmelzpunkt 213° erhalten. Analyse:

	Ber. für $C_{15}H_{13}N$	Gefunden
C	86.95	87.09 pCt.
H	6.28	6.72 „

Völlig identisch mit dem Präparat aus Phenacyl-*p*-toluid und *p*-Toluidin: gleiche Schmelzpunkte, Löslichkeitsverhältnisse u. s. w. Beide Körper zeigen die gleiche violettblaue Fichtenspahnreaction.



<sup>1)</sup> Es ist vor der Hand noch nicht zu entscheiden, ob das nachfolgend besprochene  $\alpha$ -Phenylchlorindol des Näheren als *m*- oder aber als  $\alpha$ -Chlorindol aufgefasst werden muss.

Dieses Chlorindol wurde dargestellt durch Kochen von

- 1) 12 g Phenacyl-*m*-chloranilid mit 12 g *m*-Chloranilin und
- 2) 15 g Phenacyl-*o*-toluid mit 60 g *m*-Chloranilin.

Die Reactionsproducte wurden mit verdünnter Salzsäure behandelt, getrocknet und unter 10 mm Druck destillirt; in beiden Fällen ging bei ca. 260° ein farbloses Oel über, das beim Erkalten erstarrte.

Um einen glatten Schmelzpunkt zu erzielen, mussten die Destillate mehrere Mal mit kochendem Ligroïn ausgezogen werden; die ungelöst gebliebenen weissen Pulver wurden aus Benzol umkrystallisirt. Beide Präparate schmolzen bei 181—182°.

(Aus den Ligroïn-Mutterlaugen konnte eine viel tiefer schmelzende Verbindung isolirt werden — sie findet weiter unten Erwähnung).

Die Analyse gab für das Phenylchlorindol stimmende Werthe.

	Ber. für C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> NCl	Gefunden		
C	73.84	73.93	74.12	— pCt.
H	4.40	4.51	4.65	— »
N	6.15	—	—	— »
Cl	15.60	—	—	15.34 »

Bei der Analyse (I) wurde das Indol aus Phenacyl-*m*-Chloranilid, bei (II) und (III) dasjenige aus Phenacyl-*o*-toluid und *m*-Chloranilin angewandt.

Die Dampfdichtebestimmung nach Dr. Schall ergab:

	Moleculargewicht ber. für C <sub>14</sub> H <sub>10</sub> NCl	Gefunden	
M	227	182.7	215.6

Als Heizflüssigkeit diente in I Diphenylamin, in II Anthracen.

Das  $\alpha$ -Phenylchlorindol bildet kleine Blättchen und löst sich in Alkohol in der Kälte ausgiebig, in der Wärme sehr leicht, in warmem Benzol reichlich; in Aether, Chloroform, Eisessig beim Erwärmen ausgiebig löslich, dagegen fast unlöslich in Petroläther.

Giebt eine violettblaue Fichtenspahnreaction.

Bei der quantitativen Löslichkeitsbestimmung ergab sich: 1 Theil Indol löslich bei 14° in 57.5 Theilen Alkohol (94 pCt.) oder 97.6 Theilen Benzol.

Wie oben angegeben, werden aus den nach beiden Verfahren gewonnenen Destillaten mit kochendem Ligroïn tiefer schmelzende Producte ausgezogen.

Durch vielfaches Umkrystallisiren aus Ligroïn resultirte zuletzt übereinstimmend ein nicht glatt bei 104—105° schmelzendes Präparat.

Bei der Elementaranalyse wurde gefunden:

C	83.98	84.47 pCt.
H	6.04	5.77 »

Weisse Schüppchen, die sich in Alkohol und Benzol leicht lösen. Die Quantität der Substanz war eine zu geringe, um sie weiter zu untersuchen.

Mit Kaliumnitrit liefert das  $\alpha$ -Phenylchlorindol ein pulvriges, gelbrothes Nitrosoderivat vom Schmelzpunkt 228—229°.

Stickstoffgehalt: Ber. für $C_{14}H_9N_2OCl$	Gefunden
N 10.90	11.12 pCt.

Es ist in der Wärme in Eisessig ausgiebig, in Anilin leicht löslich.

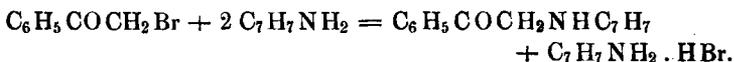
Die Pikrinsäureverbindung wurde analog den anderen Pikraten dargestellt. Schmelzpunkt 127°.

Ber. für $C_{20}H_{13}N_4O_7Cl$	Gefunden
N 12.43	12.73 pCt.

Es bildet rothbraune Nadeln, die in kaltem Alkohol, Aether, Benzol wenig, ausgiebig in den warmen Flüssigkeiten löslich sind.

#### Zusammenfassung.

1 Mol. Phenacylbromid reagirt in alkoholischer Lösung mit 2 Mol. Anilin, Toluidin etc. im Sinne folgender typisch zu nehmender Gleichung:



Die Reaction tritt unter Erwärmung ein, während zugleich die Phenacylverbindung ausfällt; das bromwasserstoffsäure Salz bleibt in Lösung.

So wurde erhalten: 1. Phenacyl-*o*-toluid,  $C_6H_5COCH_2NHC_7H_7$ .

Gelbe, flache Prismen, die sehr leicht löslich sind in warmem Alkohol und Benzol, weniger in Eisessig. Schmp. 89°. Davon die Derivate: Salzsäures Salz in farblosen Nadeln, Acetylverbindung weisse Nadeln vom Schmp. 92°.

2. Phenacyl-*p*-toluid,  $C_6H_5COCH_2NHC_7H_7$ , hellgelbe, prismenförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 127°, die in der Kälte in Alkohol ausgiebig, in Benzol nur wenig löslich sind. Das salzsäure Salz krystallisirt in vereinzelt Nadeln, die Acetylverbindung in büschelförmig gruppirten Nadeln vom Schmelzpunkt 89°.

3. Phenacyl-*m*-Chloranilid,  $C_6H_5COCH_2NHC_6H_4Cl$ , seidenglänzende, verfilzte Nadeln, die sich wenig in kaltem, leicht in warmem Alkohol oder Benzol lösen, Schmelzpunkt 138°.

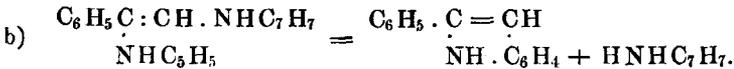
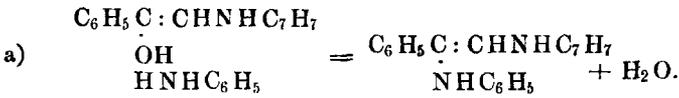
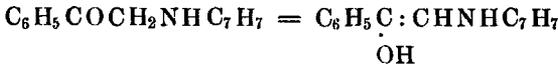
Salzsaures Salz in büschelförmig angeordneten Nadeln, die Acetylverbindung in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 82°.

4. Phenacylanilid,  $C_6H_5COCH_2NHC_6H_5$ , das schon von Möhlau dargestellt war.

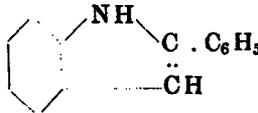
Beim Kochen dieser Phenacylamide mit primären aromatischen Aminen entstehen unter Wasserabspaltung Indole.

Die Reaction ist so zu denken, dass

a) das zum Kochen dienende Amin auf den Sauerstoff der Phenacylgruppe in seiner tautomeren Form, als Hydroxyl, unter Bildung von Wasser einwirkt, und nun b) die in der Phenacylverbindung vorhandene Amidogruppe (Anilidogruppe) in Form einesamins abgespalten wird und in Begleit dazu sich die Bildung des Indols durch Ringschliessung vollzieht.



So bekommt man beim Erhitzen von Phenacyl-*o*-toluid mit Anilin das bei 186° schmelzende Möhlau'sche Phenylindol,



welches unter anderem auch aus Phenacylanilid und Anilin entsteht. Beide Präparate haben die gleiche procentuale Zusammensetzung, gleiche quantitative Löslichkeitsverhältnisse und krystallisiren in glänzenden Schüppchen.

Mit Pikrinsäure geben sie ein rothbraunes Pikrat vom Schmelzpunkt 127° (Möhlau 127—128°), in Eisessiglösung mit Kaliumnitrit die gleiche rothgelbe Nitrosoverbindung vom Schmelzpunkt 247—248° (Möhlau giebt 244° an, Fischer 258°).

Beim Kochen von

1. Phenacyl-*o*-toluid mit *o*-Toluidin und
2. Phenacylanilid mit *o*-Toluidin

bekommt man, nach der Trennung von dem überschüssigen, wie auch abgespaltenem Amin, zwei bei 118—119° schmelzende Präparate,

welche im Aussehen ganz gleich, dieselbe Fichtenspahnreaction liefern, gleiche Löslichkeitsverhältnisse zeigen, in der Kälte in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig reichlich löslich sind.

Beide gaben gelbe Nitrosoverbindungen vom Schmelzpunkt  $232^{\circ}$  und Pikrate in dunkelrothen Nadeln vom Schmelzpunkt  $126^{\circ}$ .

Offenbar sind die beiden Präparate ein und derselbe Körper, das  $\alpha$ -Phenyl-*o*-toluindol.

Bei der Einwirkung von

1. *p*-Toluidin auf Phenacyl-*p*-toluid und
2. *p*-Toluidin auf Phenacylanilid

bildet sich das  $\alpha$ -Phenyl-*p*-toluindol in kleinen Blättchen vom Schmelzpunkt  $213^{\circ}$ . Beide Präparate sind gleich leicht löslich in Alkohol, Benzol, Eisessig, geben dieselbe Fichtenspahnreaction und sind jedenfalls identisch.

Das *p*-Toluindol giebt ein in granatrothen Nadeln krystallisirendes Pikrat vom Schmelzpunkt  $135^{\circ}$  und eine Nitrosoverbindung vom Schmelzpunkt  $262^{\circ}$ .

Bei der Reaction von

1. Phenacyl-*m*-chloranilid mit *m*-Chloranilin und
2. Phenacyl-*o*-toluid mit *m*-Chloranilin

entsteht ein und dasselbe Phenylchlorindol (nicht zu entscheiden, ob Phenyl-*m*-, oder Phenyl- $\alpha$ -chlorindol) in weissen Schüppchen vom Schmelzpunkt  $181$ — $182^{\circ}$ .

Beide Präparate sind in Alkohol, Aether, Benzol in der Kälte ausgiebig, in der Wärme leicht löslich und spärlich löslich in Petroläther; sie geben die gleiche Fichtenspahnreaction.

Das  $\alpha$ -Phenylchlorindol liefert ein braunrothes Pikrat vom Schmelzpunkt  $127^{\circ}$ , ausgiebig löslich in heissem Alkohol und Benzol, und ein gelbrothes, pulveriges Nitrosoderivat vom Schmelzpunkt  $228$ — $229^{\circ}$ , das in warmem Eisessig ausgiebig, in heissem Anilin leicht löslich ist.

Universitätslab. Zürich. Abtheilung des Hrn. Prof. V. Merz.