

pro 1 Si 110—180 Mole Wasser immobilisiert werden. Denkt man sich die Waben kugelig, mit einer Wandstärke von 5—7 Angström (monomolekulare Schicht) und nimmt ferner an, dass ausserhalb der Waben noch ein „Porenraum“ von 47,6 Prozent (lockerste Kugelpackung) vorhanden sei, so käme man auf Waben von 260 bis 440 m μ Durchmesser.

Bei der Eichung des Viskosimeters und den Molekulargewichtsbestimmungen haben die Herren cand. chem. K. *Pfäehler* und F. *Vanotti* aufs eifrigste mitgewirkt.

Laboratorium für anorganische Chemie der Eidg. Tech.
Hochschule, Zürich.

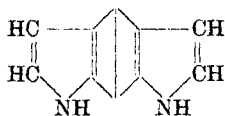
Synthese eines Isatogens und Indoxyls der Benzo-dipyrrol-Reihe

(10. Mitteilung über Isatogene ¹⁾)

von Paul Ruggli und Arthur Zimmermann.

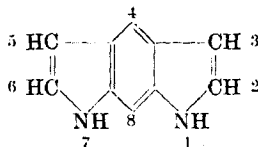
(13. XII. 32.)

Den Namen Benzo-dipyrrol schlagen wir für eine Substanz vor, welche an den Benzolkern eines Indolsystems einen weiteren Pyrrolkern mittels zweier gemeinsamer Kohlenstoffatome angliedert enthält. Eine solche vorläufig noch hypothetische Grundsubstanz kann durch die Formel I oder unter Vermeidung der p-Bindung wohl besser durch II wiedergegeben werden.



I

Benz-dipyrrol



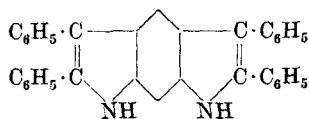
II

Die einzige bisher bekannte Substanz, welche sich vielleicht von diesem Ringsystem ableitet, scheint das Kondensationsprodukt von zwei Mol Benzoin mit m-Phenylendiamin zu sein, welches F. R. *Japp* und A. N. *Meldrum*²⁾ im Jahre 1899 als schwerlöslichen Körper vom Smp. 282° erhielten und als m-Benzo-tetraphenyl-dipyrrol bezeichneten. Da *Japp* und *Murray*³⁾ zuvor aus Benzoin und Anilin 2,3-Diphenyl-indol erhalten hatten, kommen für das Produkt aus m-Phenylendiamin die Formeln III oder IV in Betracht, doch scheint die Frage nicht weiter verfolgt worden zu sein.

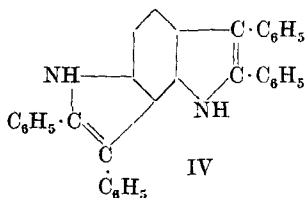
¹⁾ 9. Mitteilung Helv. **15**, 865 (1932).

²⁾ Soc. **75**, 1044 (1899); Proc. **1899**, 169; C. **1899**, II. 251, 1027.

³⁾ Soc. **65**, 892, 889 (1894); weiter ausgearbeitet von M. B. *Richards*, Soc. **97**, 978 (1910).

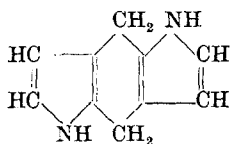


III

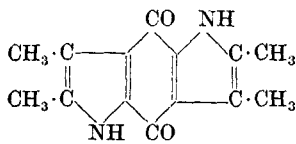


IV

Als nächste Verwandte eines ähnlichen Systems sind noch einige von *O. Piloty* und seinen Mitarbeitern¹⁾ dargestellte Verbindungen bekannt, die man als (alkylierte) Dihydro- und Diketo-dihydroderivate einer „trans-Form“ bezeichnen kann. Die hypothetische Grundsubstanz V wurde von dem genannten Forscher als Hydro-pyrrindol bezeichnet.



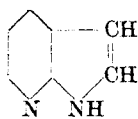
V



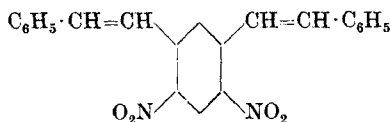
VI

Auf Grund der Annahme, dass solche Systeme im Blutfarbstoff enthalten seien, synthetisierte *O. Piloty*²⁾ einige Derivate dieser Dihydroverbindung. Durch Kondensation von zwei Mol Amino-aceton mit Succinyl-bernsteinsäure-ester erhielt er in geringer Ausbeute ein Dimethylderivat des Hydro-pyrrindols als eine stark zur Polymerisation neigende Substanz, die mit Oxydationsmitteln rote, grüne und violette Farbstoffe gibt. Durch Kochen von 2,3-Dimethyl-pyrrol-4-carbonsäure in Essigsäure-anhydrid — oder späterhin besser mit Phosphortrichlorid — entstand unter Selbstkondensation ein Tetramethyl-pyrrindochinon VI als sehr schwer lösliches schokoladebraunes Pulver bzw. (aus viel Pyridin) rote sublimierbare Tafelchen. Wegen der weitgehenden Ähnlichkeit mancher Reaktionen mit denen des Anthrachinons wurde letztere Substanz später³⁾ als Tetramethylderivat des „Pyrranthrachinons“ und die hypothetische aromatische Grundsubstanz (V minus 2 H) als „Pyrranthracen“ umbenannt.

Die letzteren Bezeichnungen scheinen uns bei dem heutigen umfangreichen Ausbau der wahren Anthracen- und Anthrachinonderivate nicht mehr empfehlenswert. Aber auch die ursprüngliche Benennung „Pyrrindol“ könnte heute zu Verwechslungen führen, nachdem der beinahe gleich klingende Name Pyrrindol inzwischen von *F. Reindel*⁴⁾ für das noch unbekannte „Indol“ des Pyridins (VII) vorgeschlagen ist.



VII



VIII

Unsere Versuche, einen Abkömmling des Benzo-dipyrrols der Formel I bzw. II darzustellen, haben zu einer Substanz der Formel XIII geführt, welche zugleich den Charakter eines Isatogens hat.

¹⁾ Vgl. *V. Meyer* und *P. Jacobson*, Lehrbuch der org. Chemie II, 3. Teil, S. 348.

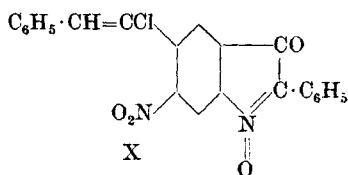
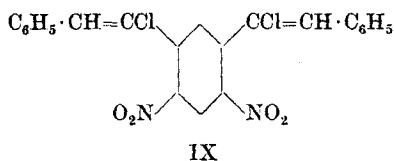
²⁾ *O. Piloty*, B. **43**, 489 (1910); *O. Piloty* und *K. Wilke*, B. **46**, 1597 (1913).

³⁾ *O. Piloty*, *K. Wilke* und *A. Blömer*, A. **407**, 1 (1915).

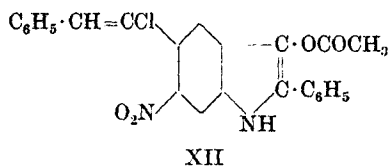
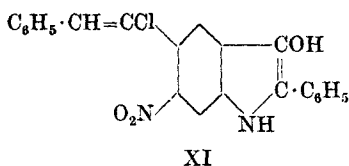
⁴⁾ B. **57**, 1382 (1924); die Substanz wird andererseits von *E. Sucharda* (C. **1924**, II, 695) als (Pyrrolo-4',5')-2,3-pyridin bezeichnet.

Auch das zugehörige „Doppel-Indoxyl“ wurde als Acetylderivat XIV gefasst.

In früheren Studien¹⁾ über die Halogenderivate des 1,3-Distyryl-4,6-dinitro-benzols (Formel VIII) wurde gezeigt, dass aus seinem Tetrachlorid durch Kochen mit Pyridin ein Di-chlorstyryl-dinitro-benzol (IX) erhältlich ist, das beim Belichten seiner Pyridinlösung einen Isatogenring schliesst und in 2-Phenyl-5-chlorstyryl-6-nitro-isatogen (X) übergeht. Da das Ausgangsmaterial symmetrisch gebaut war, wäre schon hier formell die Möglichkeit zu beidseitigem Ringschluss gegeben, doch blieb die andere Seite der Molekel offen.



Wir gingen daher bei weiteren Versuchen von der Vermutung aus, dass vielleicht der vorhandene chinoiden Isatogenring der Ausbildung eines zweiten chinoiden Systems hinderlich sei, und untersuchten das Reduktionsprodukt dieses Isatogens, das 2-Phenyl-5-chlorstyryl-6-nitro-indoxyl XI. Dass derartige Indoxyle durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf Isatogene ohne Veränderung der Nitrogruppe in glatter Reaktion erhalten werden können, hatten uns schon frühere Erfahrungen²⁾ gezeigt.



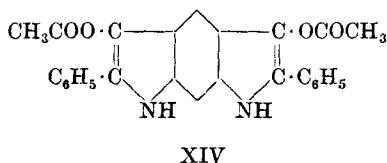
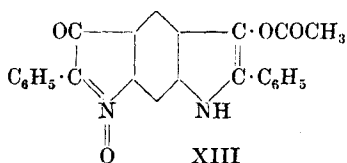
Das granatrote Indoxyl XI ist immer noch beständig gegen Licht. Als aber sein gelbes Acetylderivat³⁾ XII dargestellt wurde,

¹⁾ P. Ruggli und R. Thouway, *Helv.* **14**, 1256 (1931); P. Ruggli und A. Zimmermann, *Helv.* **15**, 865 (1932). Vgl. hierzu auch P. Ruggli, A. Zimmermann und R. Thouway, *Helv.* **14**, 1250 (1931).

²⁾ Vgl. P. Ruggli und A. Bolliger, *Helv.* **4**, 637 (1921); P. Ruggli und R. Thouway, *Helv.* **14**, 1259 (1931).

³⁾ Wir formulieren die Acetyl-indoxyle als O-Derivate, obwohl vom gewöhnlichen Indoxylein O-Acetyl-, N-Acetyl- und Diacetylderivat bekannt sind. Wir folgen dabei der Formulierung von P. Pfeiffer (*A.* **411**, 78 (1916)), der ähnliche Mono-acetyl-derivate als O-Derivate anspricht. Experimentell stellten wir vorläufig folgendes fest: Unser freies Indoxyl (XI) ist nach Befeuchten mit wenig Alkohol in verdünnten wässrigen Alkalien mit schwarzgrüner Farbe löslich und wird durch Säuren (verändert?) wieder ausgefällt. Die Acetylverbindung (XII) ist bei gleicher Behandlung in Alkali fast unlöslich, d. h. beim Ansäuern des Filtrates entsteht nur eine Trübung. Dieses Verhalten spricht für O-Acetylierung, doch ist eine genauere Untersuchung im Gang.

fiel schon am trockenen Pulver die grosse Lichtempfindlichkeit auf, indem es bereits im diffusen Tageslicht in einigen Stunden oberflächlich braun wurde. Ob dieser Unterschied einer chemischen Wirkung der Acetylgruppe zuzuschreiben ist, erscheint fraglich; vielleicht gestattet die gelbe Farbe des Acetylderivates ein besseres Eindringen des Lichtes. Als die kalte Pyridinlösung dem Sonnenlicht ausgesetzt wurde, trat der erwünschte Ringschluss in der Tat schon in wenigen Stunden ein. Die frisch bereitete Lösung erstarrt zunächst einmal unter Abscheidung einer krystallisierten Pyridinverbindung des Ausgangsmaterials, die sich im Licht bald wieder löst und nach einiger Zeit schwarz-violette Nadeln der Verbindung XIII abscheidet, die wir mit Bezug auf die bei Formel II gegebene Bezifferung als 2,6-Diphenyl-3-acetoxy-5,7-chino-benzo-dipyrrol bezeichnen wollen.



Für die Konstitution sprechen neben der Analyse die folgenden Tatsachen: Die Substanz ist halogenfrei, also unter Abspaltung von Chlorwasserstoff entstanden. Erfahrungsgemäss findet eine derartige Abspaltung aus Monohalogen-stilbenen durch Pyridin im Licht nur unter Isatogenbildung statt. Ein isomeres „Tolan“, welches nur durch Anwendung stärkerer Alkalien entstehen könnte, müsste gelb sein. Die schwarzviolette Farbe beruht darauf, dass hier ein „inneres Chinhydron“ vorliegt. Intermolekulare Chinhydrone aus zwei Komponenten (Isatogen und Indoxyl) sind in mehreren Fällen dargestellt worden¹⁾; im vorliegenden Fall ist aber die Chinhydronbildung intramolekular, wobei die Indoxylseite, ebenfalls abweichend von früheren Fällen, in acetylierter Form vorliegt.

Durch Zusammengeben von Acetyl-indoxyl (versucht mit dem leichter zugänglichen Acetylderivat des 2-Phenyl-6-nitro-indoxyls) mit dem zugehörigen Isatogen haben wir bis jetzt kein Chinhydron erhalten, während das entsprechende freie Indoxyl ohne weiteres ein dunkelfarbiges Chinhydron gibt. Ob sich intermolekulare Chinhydrone isolieren lassen, ist eine Frage der Löslichkeit und der Nebenvaleanzbetätigung. Im Prinzip ist eine freie Phenolgruppe nicht erforderlich, da auch Amine und sogar Kohlenwasserstoffe in gewissen Fällen die Phenolkomponente ersetzen können²⁾.

Die Reduktion der tricyclischen Substanz XIII führt zu verschiedenen, teilweise empfindlichen Körpern. In krystallisierter Form haben wir bis jetzt bei der Reduktion mit Zinkstaub, Eisessig

¹⁾ P. Pfeiffer, A. 411, 86, 87 (1916); P. Ruggli und A. Bolliger, Helv. 4, 641 (1921).

²⁾ Über die Erweiterung des Begriffes „Chinhydron“ in diesem Sinn vgl. P. Pfeiffer, „Organische Molekülverbindungen“, S. 274 (2. Aufl., Stuttgart 1927).

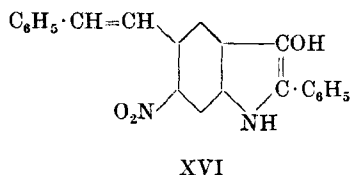
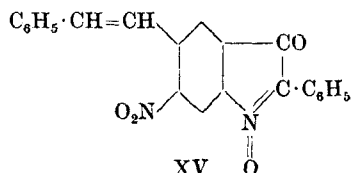
und Essigsäure-anhydrid das entsprechende „Doppel-indoxyl“ als gelbes Di-acetylderivat XIV isoliert.

Wir sind zur Zeit mit der weiteren Untersuchung dieser Substanzen beschäftigt und haben auch Versuche zur Darstellung anderer Benzo-dipyrrol-Systeme im Gang.

Anschliessend berichten wir noch kurz über die weitere Bearbeitung des halogenfreien 2-Phenyl-5-styryl-6-nitro-isatogens (XV).

Versuche zur Anlagerung von Chlor und Brom an die ungesättigte Seitenkette führten bisher nur zu Mono-halogenderivaten, die vorläufig weniger Interesse boten und daher zurückgestellt wurden.

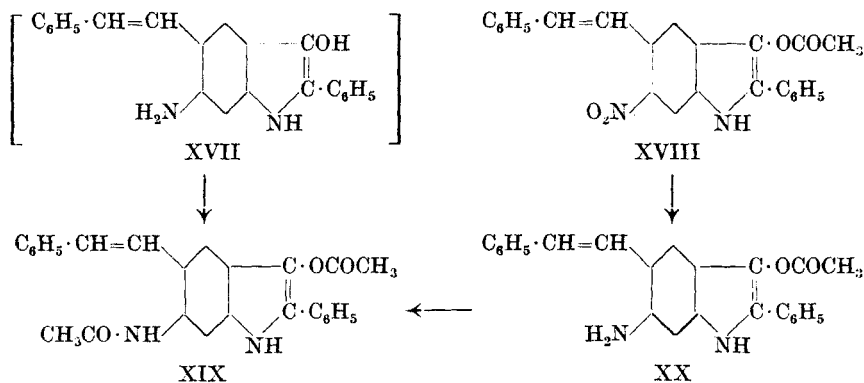
Hingegen soll an dieser Stelle noch über die Reduktion des Isatogens (XV) berichtet werden. Die milde Reduktion mit Phenylhydrazin führt zum tiefroten 2-Phenyl-5-styryl-6-nitro-indoxyl XVI.



Das Indoxyl wurde weiter durch ein Acetylderivat (XVIII) charakterisiert, welches in einer gelben und einer orangen Form von gleichem Schmelzpunkt existiert (Smp. 203°; die Mischprobe gibt keine Depression). Die orange Form wird beim Krystallisieren aus hydroxylhaltigen Lösungsmitteln (Alkohol, Eisessig, Amylalkohol), die gelbe aus Kohlenwasserstoffen (Benzol, Xylol) erhalten. Letztere enthält Krystallbenzol und geht daher auch beim Erhitzen auf 150° in die orange Form über.

Die Bromierung des Indoxyls (XVI) und seines Acetylderivates (XVIII) wurde bis jetzt nur in kleinen Vorversuchen geprüft. Das freie Indoxyl verharzt mit kaltem, verdünntem Brom, wie zu erwarten war, unter Substitution. Beim Acetylderivat führte die Einwirkung von Brom in kaltem Tetrachlorkohlenstoff anscheinend zu einer tiefgreifenden Veränderung, indem eine sauerstofffreie Substanz mit hohem Bromgehalt (51%) erhalten wurde.

Die weitere Reduktion wurde mit dem freien Indoxyl und seinem Acetylderivat parallel vorgenommen. Die kräftige Reduktion des freien Indoxyls (XVI) mit Zinkstaub in heissem Eisessig führt unter Reduktion der Nitrogruppe zu einem Amino-indoxyl (XVII), das in freier Form schwer zu fassen ist und daher am besten nach Kochen mit Essigsäure-anhydrid als farbloses Diacetylderivat (XIX) isoliert wird. Bei der analogen Reduktion des Acetyl-indoxyls (XVIII) mit Zinkstaub gelingt leicht die Isolierung der freien Amino-verbindung (XX) in grünstichig gelblichen Krystallen, deren Lösung Fluoreszenz zeigt. Die Amino-verbindung (XX) geht bei nachträglichem Kochen mit Essigsäure-anhydrid ebenfalls in das Di-acetylderivat (XIX) über.



Experimenteller Teil.

A) Versuche mit 2-Phenyl-5-chlorstyryl-6-nitro-isatogen.

2-Phenyl-5-chlorstyryl-6-nitro-isatogen (Formel X).

Das Di-styryl-dinitro-benzol¹⁾ (VIII) wird in sein Tetrachlorid²⁾ übergeführt und dieses eine Stunde mit Pyridin verkocht. Hierbei erhält man aus 60 g Tetrachlorid 36 g reines Di-chlorstyryl-dinitro-benzol³⁾ (IX). Dasselbe krystallisiert bisweilen in braun-gelben Nadelchen, bisweilen in Blättchen; seine Reinheit wurde durch nochmalige Analyse bestätigt.

36 g Di-chlorstyryl-dinitrobenzol werden in 140 cm³ Pyridin bei Zimmertemperatur gelöst, auf sechs Reagensgläser verteilt und drei Tage bei guter Sonne, andernfalls länger, belichtet. Die Isatogenbildung geht rascher als bei den Bromderivaten vor sich. Der braunrote Niederschlag wird abgesaugt, mit Alkohol-Aceton (1 : 1) gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet; die Ausbeute beträgt 10 g Isatogen (X) oder 33% der Theorie. In neueren Versuchen wurden 66% erhalten (vier Wochen Belichtung im Winter bei veränderlichem Wetter). Die Pyridin-Mutterlauge wird mit der fünffachen Menge 75-proz. Alkohol versetzt, wobei noch eine reichliche Menge Di-chlorstyryl-dinitro-benzol pulvrig oder (bei langer Belichtung) harzig ausfällt. Es wird durch Verreiben mit Alkohol-Aceton gereinigt und kann nach dem Umkrystallisieren aus Eisessig zu einer neuen Belichtung verwendet werden.

2-Phenyl-5-chlorstyryl-6-nitro-indoxyl (Formel XI).

Die Reduktion des Isatogens zum Indoxyl geschah nach *P. Ruggli und R. Thouway*⁴⁾ in Portionen von 10 g mit der Abänderung, dass man zur Vervollständigung der Reaktion zum Schluss auf 60° erwärmte. Anstatt die Lösung verdunsten zu lassen, versetzte man sie heiss mit Wasser bis zur beginnenden Trübung. Beim Erkalten krystallisieren 8,2 g Indoxyl, die in 200 cm³ Äthylalkohol gelöst, filtriert und mit etwa 100 cm³ heissem Wasser bis zur Trübung versetzt werden. So erhält man 6,5 g reines Produkt vom Smp. 203—204°, bei raschem Erhitzen 207—208°.

Acetylderivat des 2-Phenyl-5-chlorstyryl-6-nitro-indoxyls (Formel XII).

17,3 g des Indoxyls werden im Kölbchen mit 80 cm³ heissem Essigsäure-anhydrid übergossen, wobei sie vollständig in Lösung

¹⁾ *P. Ruggli, A. Zimmermann und R. Thouway, Helv. 14, 1251, 1253 (1931).*

²⁾ *P. Ruggli und R. Thouway, Helv. 14, 1258, 1261 (1931).*

³⁾ *P. Ruggli und R. Thouway, Helv. 14, 1262 (1931).*

⁴⁾ *Helv. 14, 1264 (1931).*

gehen. Man kocht noch zehn Minuten am Steigrohr und giesst in ein Becherglas aus. Beim Erkalten erstarrt die Masse zu einem gelben Krystallbrei.

Die abgesaugten Nadeln zeigen nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen auf dem Wasserbad bereits den richtigen Smp. 224°; Ausbeute 13,5 g. Eine Probe wurde zur Analyse aus viel Eisessig umkrystallisiert (1 g : 45 cm³). Aus dem ursprünglichen Essigsäureanhydrid-Filtrat kann man mit 50-proz. Alkohol weitere 7 g weniger reine Substanz fällen, die beim Umkrystallisieren aus Eisessig ebenfalls das reine Acetylderivat ergeben. Die Gesamtausbeute beträgt roh 93% der Theorie.

4,695 mg Subst.	gaben 11,520 mg CO ₂	und 1,795 mg H ₂ O		
4,175 mg Subst.	gaben 0,2553 cm ³ N ₂	(20°, 713 mm)		
6,175 mg Subst.	gaben 1,940 mg AgCl			
C ₂₄ H ₁₇ O ₄ N ₂ Cl	Ber. C 66,58	H 3,96	N 6,48	Cl 8,19%
	Gef. „ 66,93	„ 4,28	„ 6,68	„ 7,77%

Gelbe verfilzte Nadeln, die auch in fester Form recht lichtempfindlich sind. Schon beim Stehen im diffusen Tageslicht färben sie sich oberflächlich orange; am direkten Sonnenlicht werden sie auch in trockenem Zustand bald dunkelbraun und violettbraun. Die präparative Überführung in den Doppelring erfolgt durch Belichten in Pyridinlösung (vgl. unten).

Die Reduktion der Nitrogruppe wurde bisher nur in einem kleinen Versuch mit Zinkstaub und Eisessig bei 60—75° versucht und festgestellt, dass dabei reichlich Chlorionen in Lösung gehen. In welcher Art der Angriff auf die Chlorstyryl-Seitenkette erfolgt, muss noch festgestellt werden.

2,6-Diphenyl-3-acetoxy-5,7-chino-benzodipyrrol (Isatogen der Benzodipyrrols, Formel XIII).

Bei der präparativen Belichtung des Acetylderivats des 2-Phenyl-5-chlorstyryl-6-nitro-indoxyls (voriges Präparat) hat sich die gute Reinigung der Vorprodukte als wesentlichstes Erfordernis zur Erzielung einer guten Ausbeute und eines analysenreinen Präparates herausgestellt; namentlich scheint das Umkrystallisieren des freien Indoxyls wesentlich zu sein.

Je 5 g des Acetylderivates werden in 20 cm³ reinem Pyridin im Reagensglas bei Zimmertemperatur durch Rühren mit dem Glasstab gelöst. Die olivfarbene Lösung erstarrt zunächst zu einem Krystallbrei einer Pyridinverbindung, die sich beim Belichten rasch wieder löst. Schon nach einer halben Stunde ist die Lösung dunkelbraun. Zweckmässig wird eine Reihe solcher Reagensgläser auf einem Belichtungsgestell 30 Stunden bei guter Sonne exponiert und dann mit Eiswasser gekühlt. Der abgesaugte dunkle Krystallfilz wiegt nach dem Waschen mit Alkohol und Trocknen auf dem Wasserbad 0,6 g (Smp. 200—210°). Das Filtrat wird mit der sechsfachen Menge Alkohol versetzt und über Nacht im Eisschrank belassen, wobei

man weitere 0,5 g reinere Krystalle (Smp. über 220°) erhält. Die Gesamtausbeute beträgt also etwa 1,1 g, stieg aber in einzelnen Fällen bis 1,9 g.

Die schwarzvioletten verfilzten Nadeln sind recht schwerlöslich. Sie werden am besten aus Nitrobenzol (1 g : 12 cm³, dunkelrote Lösung), Eisessig (1 g : 180 cm³, violettstichig rot) oder Xylol (1 g : 250 cm³, rot) umkrystallisiert. Das Analysenpräparat war aus allen drei Lösungsmitteln umgelöst und zeigte den scharfen Smp. 242°.

4,860 mg Subst. gaben 12,960 mg CO₂ und 1,785 mg H₂O

4,851 mg Subst. gaben 12,870 mg CO₂ und 1,790 mg H₂O

5,010 mg Subst. gaben 0,3288 cm³ N₂ (20°, 713 mm)

4,610 mg Subst. gaben 0,2945 cm³ N₂ (23°, 721 mm)

3,336 mg Subst. gaben 0,202 cm³ N₂ (23°, 750 mm)

C₂₄H₁₆O₄N₂ Ber. C 72,71

H 4,07

N 7,07%

Gef. „ 72,75; 72,38 „ 4,11; 4,13 „ 7,17; 6,99; 6,89%

Ausbeuten: 20 g Phenyl-chlorstyryl-nitro-isatogen (X) geben bei der Reduktion mit Phenylhydrazin 17,5 g rohes bzw. 13,5 g umkrystallisiertes Indoxyl (XI). Hieraus erhält man 17 g rohes bzw. 13,6 g einmal aus Eisessig umkrystallisiertes Acetylderivat (XII), die etwa 3 g Doppelring (XIII) ergeben.

2,6-Diphenyl-3,5-di-acetoxy-benzo-dipyrrol (Formel XIV).

1 g des Isatogens XIII wird mit 7,5 cm³ Eisessig und 20 cm³ Essigsäure-anhydrid auf 100° erwärmt, wobei nur ein Teil der Substanz mit violettroter Farbe in Lösung geht. Darauf werden innerhalb 5 Minuten 5 g Zinkstaub portionsweise unter Rühren eingetragen, wobei die Masse von selbst aufkocht und alles mit hellbrauner Farbe in Lösung geht. Die Lösung wird heiss vom überschüssigen Zinkstaub abgesaugt und noch warm in Wasser gegossen, wobei ein Öl ausfällt, das nach Zerlegung des Essigsäure-anhydrids beim Stehen und Reiben pulvrig wird. Die abgesaugte Substanz (1,1 g) wird auf dem Wasserbad getrocknet und besteht aus einem grünstichig gelben Krystallpulver vom Smp. 232°. Es wird in heissem Eisessig gelöst, mit heissem Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt und filtriert. Die beim Erkalten ausgeschiedenen Krystalle werden in 80 cm³ kochendem Alkohol gelöst und mit dem gleichen Volum Petroläther versetzt. Nach Wiederholung dieser Reinigung liegt der Schmelzpunkt scharf und konstant bei 243—244°.

4,220 mg Subst. gaben 11,300 mg CO₂ und 1,910 mg H₂O

3,580 mg Subst. gaben 0,2185 cm³ N₂ (19°, 710 mm)

C₂₆H₂₀O₄N₂

Ber. C 73,56

H 4,75

N 6,60%

Gef. „ 73,05

„ 5,00

„ 6,67%

B) Versuche mit 2-Phenyl-5-styryl-6-nitro-isatogen.

2-Phenyl-5-styryl-6-nitro-indoxyl (Formel XVI).

10 g 2-Phenyl-5-styryl-6-nitro-isatogen (XV) werden in 100 cm³ Alkohol suspendiert und mit 10 cm³ Phenylhydrazin versetzt. Schon

in der Kälte beginnt eine langsame Stickstoffentwicklung. Man erwärmt $1\frac{1}{2}$ Stunden auf schwach siedendem Wasserbad auf 30 bis 40° Innentemperatur, wobei die Stickstoffentwicklung lebhaft wird, und zur Beendigung der Reaktion noch $\frac{1}{2}$ Stunde auf 60°. Hierbei geht die Substanz allmählich mit roter Farbe in Lösung, während gegen Ende auch die Abscheidung des Indoxyls beginnt. Zum Schluss wird aufgekocht und die Lösung unter Rühren vorsichtig mit 10 cm³ heissem Wasser versetzt. Beim Erkalten krystallisieren schöne rote Nadeln, die nach dem Trocknen auf Ton 8 g wiegen und roh den Zersetzungspunkt ca. 160° zeigen. Man löst sie in heissem Methylalkohol (auf 1 g etwa 25 cm³) und filtriert, worauf beim Zusatz von wenig heissem Wasser ziegelrote Nadelchen ausfallen. Dieselben können auch aus Eisessig umkrystallisiert werden. Der Smp. (Zers.) liegt bei 207° (über 160° Dunkelfärbung, dann Sintern). Die Substanz ist leicht löslich in heissem Alkohol, Eisessig und Essigester, schwer in Benzol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff.

4,575 mg Subst. gaben 12,400 mg CO₂ und 1,930 mg H₂O

4,855 mg Subst. gaben 0,3460 cm³ N₂ (15°, 714 mm)

C₂₂H₁₆O₃N₂ Ber. C 74,13 H 4,53 N 7,87%

Gef. „ 73,94 „ 4,72 „ 7,94%

Bei der Bromierung in kaltem Chloroform entsteht unter Oxydation und Substitution (Bromwasserstoff-Geruch) ein schwarzes harziges Pulver.

Di-acetylderivat des 2-Phenyl-5-styryl-6-amino-indoxyls (Formel XIX).

Um die Nitrogruppe des Indoxyls (voriges Präparat) zur Amino-Gruppe zu reduzieren, wurde 1 g des Indoxyls (Formel XVI) in 25 cm³ kochendem Eisessig gelöst und auf 60° erkalten gelassen, wobei wieder teilweise Krystallisation eintrat. Unter Rühren mit dem Thermometer wurden nun innerhalb 10 Minuten 2,8 g Zinkstaub eingetragen und der Zusatz so geregelt, dass die Temperatur nicht über 80° stieg. Als der letzte Zusatz keine Erwärmung mehr hervorrief, liess man erkalten und saugte ab.

Da das freie Amino-indoxyl (XVII), ein braunes Pulver, bis jetzt nicht deutlich krystallin erhalten wurde, bevorzugten wir die Aufarbeitung unter Acetylierung. Die abgesaugte Substanz, welche noch überschüssigen Zinkstaub enthielt, wurde 2 Minuten mit Essigsäure-anhydrid gekocht. Die heiss filtrierte Lösung gab beim Erkalten Krystalle, die mit Alkohol verrieben, abgesaugt und auf dem Wasserbad getrocknet wurden. Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig unter Zusatz von Tierkohle erhielt man farblose verfilzte Nadeln des Di-acetylderivates vom Smp. 276°

4,110 mg Subst. gaben 11,490 mg CO₂ und 2,00 mg H₂O

4,690 mg Subst. gaben 0,294 cm³ N₂ (15°, 709 mm)

C₂₆H₂₂O₃N₂ Ber. C 76,07 H 5,41 N 6,83%

Gef. „ 76,26 „ 5,44 „ 6,94%

Acetylderivat des 2-Phenyl-5-styryl-6-nitro-indoxyls (Formel XVIII).

5 g Phenyl-styryl-nitro-indoxyl (XVI) werden mit 40 cm³ Essigsäure-anhydrid übergossen und 45 Minuten am Rückflusskühler gekocht. Man lässt die ausgegossene Masse erkalten und saugt den orangefarbenen Krystallbrei ab, worauf dieser mit Alkohol gewaschen und auf dem Wasserbad getrocknet wird. So erhält man 3,4 g vom Smp. 202°. Die Essigsäure-anhydrid-Mutterlauge ergibt auf Zusatz von 50-proz. Alkohol nach einigem Stehen noch weitere 1,8 g eines weniger reinen Produktes, so dass die Gesamtausbeute roh 93% der Theorie beträgt.

Man kann aus viel heissem Eisessig unter nachträglichem Zusatz von heissem Wasser umkrystallisieren; auch Amyl- oder Äthylalkohol ist geeignet. Aus diesen Lösungsmitteln krystallisiert die orange Form, während man aus Benzol oder Xylol gelbe Krystalle erhält. Beide Formen bestehen aus Nadeln vom Smp. 203°. Sie geben miteinander keine Depression und sind durch Wechsel des Lösungsmittels ineinander überführbar. Weiter ist die Substanz gut löslich in heissem Trichlorbenzol oder Chloroform sowie in kaltem Essigester. In verdünnter alkoholisch-wässriger Natronlauge ist sie beim (kurzen) Kochen unlöslich, was für die Acetylierung am Sauerstoff spricht.

4,110 mg Subst. (orange Form) gaben 10,895 mg CO₂ und 1,985 mg H₂O

4,840 mg Subst. (orange Form) gaben 0,2970 cm³ N₂ (15°, 714 mm)

C₂₄H₁₈O₄N₂ Ber. C 72,34 H 4,55 N 7,04%

Gef. „ 72,32 „ 5,16 „ 6,83%

Die aus Benzol erhaltene gelbe Form behält ihre Farbe bei 100°, verlor aber bei 150° an Gewicht, wobei Geruch nach Benzol auftrat. Die Analyse zeigt, dass 1 Mol Substanz $\frac{3}{4}$ Mol Benzol zurückhält.

4,220 mg Subst. (gelbe Form) gaben 11,555 mg CO₂ und 1,956 mg H₂O

4,920 mg Subst. gaben 13,505 mg CO₂ und 2,230 mg H₂O

4,750 mg Subst. gaben 0,2773 cm³ N₂ (16°, 708 mm)

4,805 mg Subst. gaben 0,2700 cm³ N₂ (16°, 714 mm)

0,1236 g Subst. gaben bei 150° 0,0152 g Gewichtsverlust unter Übergang in die orange Form.

C₂₄H₁₈O₄N₂ Ber. C 74,89 H 4,96 N 6,13% Benzol 12,80%

+ $\frac{3}{4}$ Mol C₆H₆ Gef. „ 74,70; 74,88 „ 5,21; 5,07 „ 6,42; 6,24% „ 12,29%

O-Acetylderivat des 2-Phenyl-5-styryl-6-amino-indoxyls (Formel XX).

Die Substanz wurde durch Reduktion der entsprechenden Nitroverbindung (XVIII) erhalten. 2 g Acetylderivat des 2-Phenyl-5-styryl-6-nitro-indoxyls wurden in 50 cm³ heissem Eisessig gelöst und nach Erkalten auf 60° unter Rühren 4 g Zinkstaub innerhalb 10 Minuten eingetragen, so dass die Temperatur nicht über 80° stieg. Dabei tritt vorübergehend eine grüne Färbung auf, die später hellgelb wird. Da die Lösung beim Stehen dunkler wird, wurde sofort kurz aufgeköcht und heiss durch ein Baumwollfilter abgesaugt; der Zinkstaub wurde nochmals mit Eisessig ausgeköcht.

Beide Filtrate werden getrennt mit dem gleichen Volum Wasser ausgespritzt. Die grünlich-grauen Fällungen, welche zunächst amorph erscheinen, werden bei nochmaligem gelinden Erwärmen auf dem Wasserbad pulvrig und werden nach Erkalten abgesaugt. Die Rohausbeute beträgt 1,4 bis 1,6 g, Smp. 245°. Die Substanz zeigt nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Nitrobenzol, Auskochen mit Alkohol und Trocknen auf dem Wasserbad den konstanten Smp. 266—267° unter Zersetzung. Sie besteht aus verfilzten Nadelchen von grünstichig gelblicher Farbe. Ausser Nitrobenzol eignet sich auch Anilin zum Umkrystallisieren. Schwerlöslich ist der Körper in Xylol, Alkohol, Amylalkohol und Aceton, ziemlich schwerlöslich in Eisessig. In Aceton (schwerlöslich) bemerkt man eine grüne Fluorescenz, die ebenfalls auf den Amincharakter hinweist; sehr stark ist diese Fluorescenz in Pyridin, worin die Substanz schon in der Kälte leicht löslich ist und woraus sie bei vorsichtigem Wasserzusatz wieder krystallisiert.

4,485 mg Subst. gaben 12,970 mg CO₂ und 2,190 mg H₂O

3,890 mg Subst. gaben 0,2798 cm³ N₂ (17°, 717 mm)

C ₂₄ H ₂₀ O ₂ N ₂	Ber. C 78,23	H 5,47	N 7,51%
	Gef. „ 78,89	„ 5,46	„ 7,99%

In warmer alkoholischer Pikrinsäure tritt Lösung ein; beim Erkalten krystallisiert ein Pikrat.

Weitere Acetylierung zum Di-acetylderivat des 2-Phenyl-5-styryl-6-amino-indoxyls (Formel XIX).

0,5 g der Aminoverbindung wurden im Reagensglas mit 10 cm³ heissem Essigsäureanhydrid übergossen und auf freier Flamme kurz erwärmt. Dabei ging nicht alles in Lösung, doch verwandelte sich das hellgelbe Produkt in die weissen verfilzten Nadelchen des Di-acetylderivates. Nach halbstündigem Stehen im kochenden Wasserbad liess man erkalten, wobei die Masse zu einem festen weissen Krystallbrei erstarrte. Dieser wurde unter Nachspülen mit Alkohol abgesaugt und ergab 0,55 g farblose Nadeln vom Smp. 276°, welche durch die Mischprobe mit dem oben bereits auf anderm Wege erhaltenen Di-acetylderivat identifiziert wurden.

Der *Gesellschaft für Chemische Industrie* in Basel danken wir bestens für die freundliche Überlassung grösserer Mengen Pyridin.

Universität Basel, Anstalt für organische Chemie.