

A. Korczyński, W. Brydówna i L. Klerzek.

## O kondensacji indolowej fenilohydrazonów<sup>\*)</sup>.

### Sur la condensation indolique des phenylhydrazones.

W pracy poprzedniej wykazano<sup>1)</sup>, że nie tylko sole chlorowcomiedziawe katalizują reakcję zamiany fenilohydrazonów na indole, jak to podał *Arbusow i Tychwiński*<sup>2)</sup>, lecz że wogóle drobna ilość chlorków różnych metali — także chlorku cynku — jakoteż wolnych metali, wywołuje powyższą reakcję przy ogrzaniu z fenilohydrazonem. Stosowanie dużego nadmiaru chlorku cynkowego, jak to czynił *Fischer*, niema zatem uzasadnienia, skoro chodzi nie o działanie kondensacyjne, lecz katalityczne.

Powyższą zamianę fenilohydrazonów powoduje również alkoholowy roztwór chlorowodoru, zastosowany do tego celu już przez *Fischera*, nie wywołują jej zaś inne kwasy, jak np. siarkowy, fosforowy lub octowy. Postanowiliśmy tedy wypróbować jeszcze działanie chlorku miedziowego, zachodzące w roztworze alkoholowo-wodnym, działanie soli miedziowej acetoniloacetonu w roztworze chloroformowym lub benzolowym, lecz w obu tych przypadkach w temperaturze wrzenia roztworu otrzymaliśmy wynik ujemny.

Pozostawało jeszcze do zbadania, która metoda pod względem preparatywnym jest odpowiedniejsza: czy stapianie z nadmiarem chlorku cynkowego według *Fischera*, czy też ogrzewanie z drobną ilością chlorków metali<sup>3)</sup> lub ogrzewanie z alkoholowym roztworem chlorowodoru.

Wytwarzając różne homologii indolu mieliśmy sposobność zauważyć, że ogrzewanie z drobną ilością chlorku niklawego nigdy nie zawiodło, dostarczając w najgorszym przypadku znośnej wydajności, podczas gdy

<sup>\*)</sup> Rzecz przedłożona Polskiej Akademji Umiejętności.

<sup>1)</sup> Roczniki Chemji 5, 23 (1925); Gazzetta chim. ital. 55, 361 (1925).

<sup>2)</sup> Ber. 43, 2301 (1910).

<sup>3)</sup> W poprzedniej pracy nadmieniono, że wolne metale działają mniej energicznie.



stapianie z nadmiarem chlorku cynkowego, dla porównania zastosowane u fenilohydrazonu *n*-oktanalu dało zaledwie ślady 3-heksyloindolu.

Ponieważ już Fischer stawiał wyżej działanie alkoholowego roztworu HCl od działania chlorku cynku (stosowanego przez niego w nadmiarze) przeto notujemy kilka spostrzeżeń, tyjących się sprawności tego pierwszego czynnika. Okazało się, że, o ile z roztworu wprost nie wydziela się wytworzony związek indolowy, wydobywanie go z roztworu jest niedogodne. Dodatek wody najczęściej wywołuje emulsję, utrzymującą się przez długi czas, co ułatwia niepomiernie rozkład tych wrażliwych ciał. Odparowywanie zaś alkoholu, nasyconego chlorowodorem, powoduje najczęściej żywienie. Ponadto nieraz otrzymuje się polimery indolów pod działaniem chlorowodoru<sup>1)</sup>. Najważniejszą jednak rzeczą, że metodą tą nie zdołaliśmy otrzymać dodatniego wyniku przy zamianie fenilohydrazonu butanonu i fenilohydrazonu fenoksyacetofenonu na pochodne indolu.

Momentem, który nas ponadto zajmował, była reakcja barwna na wiórku sosnowem. Reakcję tę mają objawiać indole jednopodstawione alkilem lub aryłem w pozycji 2 lub 3, a nie objawiać jej dwupodstawione w wymienionych pozycjach. Neuberger<sup>2)</sup> zebrał wprawdzie liczne przykłady związków, należących do innych klas, a dających reakcję wiórkową, jednakowoż sprawa wartości dagnostycznej, czy orientacyjnej, w zakresie samych pochodnych indolu nie została jeszcze w ten sposób załatwiona. Większe znaczenie miałby fakt, że w ostatnich czasach poznano większą liczbę 2,3-podstawionych indoli, które barwią wiórko sosnowe<sup>3)</sup>, a z pośród związków przez nas otrzymanych czyni to 2-fenilo-3-etyloindol. Natomiast nie napotymano dotychczas w literaturze wzmianki o indolu jednopodstawionym w pozycji 2 lub 3, któryby nie barwił wiórka sosnowego. Stwierdzenie przez nas, że 2-weratryloindol nie objawia wspomnianej reakcji, okazuje już jednak dowodnie, że mamy tu do czynienia ze środkiem analitycznym, wykazującym zbyt liczne wyjątki w różnych kierunkach, by mógł uchodzić za mający jakiegokolwiek znaczenie.

Powracając do sprawy izomerji związków pikrylowych 2-alkiloindolów, chcieliśmy budowę ich wyjaśnić zapomocą sprzęgania z solami dwuazoniowemi. Sprzęganie to powinnyby zająć u 1-pikrylo-2-alkiloindolu, a nie powinno zachodzić u 2-alkilo-3-pikryloindolu. Odnośnym próbom stanęła jednak na przeszkodzie łatwa hydroliza tych związków; połączenia, zawierające bezsprzecznie rodnik pikrylowy w pozycji 1, jak pochod-

<sup>1)</sup> Oddo, *Gazzetta chim. ital.* 43, I, 385 (1913); Keller, *Ber.* 46, 726 (1913) Scholtz, *Ber.* 46, 1082 (1913).

<sup>2)</sup> *Zeitschrift physiol. Chem.* 31, 574 (1901) *Chem. Zentr.* 1904, II, 1435.

<sup>3)</sup> Sajuro Kuroda *Journ. Pharm. Soc. Jap.* 1923 No, 495; por. Fischer, *Ann.* 236, 132 (1888).



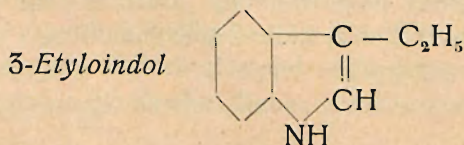
na 3-pentyloindolu lub 2-fenilo-3-etyloindolu, hydrolizują się już podczas krystalizowania ich z rozcieńczonego alkoholu.

W sprzęganiu z solami dwuazoniowemi, zwłaszcza p-nitrodwuazobenzolu znaleźliśmy jednak dobry środek do określenia ilościowego stosunku w jakim powstają obok siebie 2-jednopodstawne i 2,3-dwupodstawne alkilo- lub aryloindole z fenilohydrazonów mieszanych ketonów. Na tej drodze wykazaliśmy, że z fenilohydrazonu ketonu metylo-etylowego powstaje około 20% 2-etyloindolu, a zatem około 80% przypada na 2,3-dwumetyloindol. Dalsze badanie tej sprawy pozwoli nam może stwierdzić w sposób ogólniejszy, które momenty wpływać mogą na łatwiejsze tworzenie się indolu jedno lub dwupodstawnego. Fakt łatwiejszego tworzenia się 2,3-dwumetyloindolu, niż 2-etyloindolu, jak również fakt, zauważony przez nas, że fenilohydrazon ketonu fenilo-propilowego, jak również  $\beta$ -naftylohydrazon ketonu etylo-fenilowego, destylowany pod zmniejszonym ciśnieniem bez jakiegokolwiek katalizatora, dostarcza pewnej ilości 2,3-dwupodstawnego indolu, mógłby wskazywać na to, że łatwiejsze wytwarzanie związków tego ostatniego typu jest zjawiskiem ogólniejszem.

### Część doświadczalna.

Dla stwierdzenia o ile jon metalu może katalizować zamianę fenilohydrazonu na indol, gotowano roztwór chlorku miedziowego i fenilohydrazonu acetonu w alkoholu pod chłodnicą zwrotną przez  $\frac{1}{2}$ —1 godziny. Stosunek ciężaru ciał działających na siebie zmieniono w szeregu prób, biorąc dla tej samej ilości fenilohydrazonu różne stężenia soli miedziowej i używając to alkoholu bezwodnego, to 95%-go. Z roztworu nie zdołano wyodrębnić 2-metyloindolu jako takiego, ani w postaci pikrynianu, ani też wykryć go przez sprzęgnięcie z chlorkiem p-nitrodwuazobenzolu w roztworze octowym. Destylując z parą wodną roztwór, zalkalizowany ługiem, otrzymano osad tlenku miedziawego; w destylacie nie wykryto metyloindolu.

Gotowanie fenilohydrazonu acetofenonu w rozczynniku niejonizującym jak benzenie lub chloroformie z solą miedziową acetyloacetonu, dało również wynik ujemny.



Związek ten, otrzymany w skąpej wydajności przez Picteta i Duparc'a<sup>1)</sup> przez kondensację aniliny z kwasem mlekowym, wytwo-

<sup>1)</sup> Ber. 20, 3416 (1887).

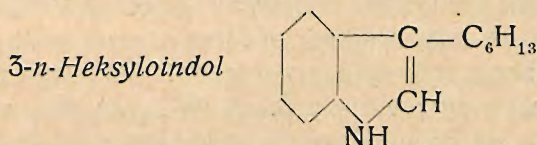


rzono z fenilohydrazonu butanolu przez półgodzinne ogrzanie do 240° bezwodnym chlorkiem niklawym<sup>1)</sup>; na 21 g fenilohydrazonu użyto 0,2 g NiCl<sub>2</sub>. Przetwór reakcji wyczerpano eterem i wyciąg poddano destylacji pod ciśnieniem 18 mm. Część wrząca w temperaturze 140 — 160° (12 g), dała po frakcjonowaniu 6 g cieczy żółtej, wrzącej od 146° do 151° (12 mm) dającej wybitną reakcję wiórkową, ciemniejącej w krótkim czasie i posiadającej silną, odrażającą woń.

0,1491 g dało 12,6 cc N (t = 19; b = 758 mm)  
 C<sub>10</sub> H<sub>11</sub> N wymaga : 9,66% N  
 znaleziono : 9,85% N

Pikrynian 3-etyloindolu, wytworzony w roztworze bezenowo-ligroinowym, tworzy po przekrystalizowaniu z tego samego rozczynnika ceglasto-czerwone igiełki o p. t. 143-144°.

Próba wytwarzania 3-etyloindolu przez ogrzewanie z alkoholem, zawierającym 10% kwasu solnego stężonego, w ciągu 25 minut do 60—65° nie dała dodatniego wyniku; po zobojętnieniu amonjakiem otrzymano roztwór, nie objawiający nawet woni etyloindolu.



Z aldehydu *n*-oktylowego i równocząsteczkowej ilości fenilohydrazy otrzymano przez krótkie ogrzewanie na łaźni wodnej fenilohydrazon oktylatu, wrzący w 79—80° pod ciśnieniem 20 mm. Z 17 g tego fenilohydrazonu usiłowano otrzymać heksyloindol przez ogrzewanie z 100 g chlorku cynkowego. W 125° reakcja objawia się wydzielaniem baniek gazu i staje się żywsza przy stopniowym ogrzewaniu do 180°. Wytworzoną gęstą, ciemną masę zadano rozcieńczonym kwasem solnym dla rozpuszczenia ZnCl<sub>2</sub>, wyczerpano eterem i wysuszono siarczanem sodowym. Po odpędzeniu eteru pozostała skąpa ilość (około 2 g) czarnego, gęstego płynu, dającego silną reakcję wiórkową, nielotnego z parą wodną. Ponieważ silny stopień zanieczyszczenia nie obiecywał u małej ilości płynu łatwego oczyszczenia na drodze destylacji, wytworzono z niego pikrynian działaniem 6 g kwasu pikrynowego w 30 cc wrzącego benzenu i wydzielono go nadmiarem benzyny. Surowy pikrynian, mający zabarwienie brunatne, rozłożono ługiem i wyczerpano eterem. Po odpędzeniu eteru frakcjonowana destylacja dała znikomą ilość czystego 3-heksyloindolu.

Nieporównanie lepsze wyniki dało ogrzewanie fenilohydrazonu z bezwodnym chlorkiem niklawym. 5,5 g fenilohydrazonu oktylatu ogrzewano

<sup>1)</sup> Bezwodny chlorek niklawy otrzymywano z amonjaku.



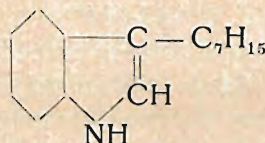
przez 30 minut z 0,1 g chlorku niklowego do 225°. Po ukończeniu reakcji rozpuszczono przetwór w alkoholu, przesączono i oddestylowano alkohol; pozostałość zaś poddano frakcjonowanej destylacji pod ciśnieniem 14 mm. Frakcja, wrząca pomiędzy 212° a 225°, stanowiąca 2 g, czyli 41% teoretycznej wydajności, tworzy gęstą żółtą ciecz, barwiącą wiórko sosnowe na kolor czerwono-fioletkowy. Woń jej jest silna, lecz nie nieprzyjemna. Na powietrzu ciemnieje. Dokładnemu oznaczeniu temperatury wrzenia czystego heksyloindolu stała na przeszkodzie drobna ilość otrzymanego przetworu.

0,1322 g dało 8,0 cc N ( $t = 20^{\circ}$ ,  $b = 752$  mm)

$C_{14} H_{19} N$  wymaga : 6,9% N

znaleziono : 6,9% N

3-*n*-Heptyloindol



10 g aldehydu nonilowego ogrzewano z 8,5 g fenilohydrazyny przez kilkanaście minut na łaźni wodnej, poczem wyczerpano przetwór eterem, wysuszono siarczanem sodowym, przesączono i oddestylowano eter. Otrzymany fenilohydrzon ogrzewano z 0,1 g  $NiCl_2$  na łaźni metalowej do 220° przez pół godziny, aż do ukończenia wywiązywania się amonjaku. Przetwór, będący ciałem płynnym, ciemno zabarwionem, rozpuszczono w eterze, przesączono i po oddestylowaniu eteru poddano destylacji pod ciśnieniem 3 mm. Przeważna część destylowała w temperaturze 140—182°. Przy ponownej destylacji wydzielono, jako główną frakcję tę, która wrze w 179—182° pod ciśnieniem 3 mm., jako gęsty, czerwony olej.

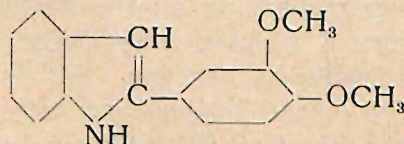
0,1872 dało 10,7 cc N ( $t = 20^{\circ}$ ,  $b = 752$  mm)

$C_{15} H_{21} N$  wymaga 6,5% N

znaleziono 6,5% N

Ponieważ zarówno 3-heksyloindol, jak 3-heptyloindol jest cieczą, należy wnosić, że drobna ilość 3-pentyloindolu, otrzymanego w stanie stałym<sup>1)</sup>, reprezentuje polimer tego związku.

2-Weratryloindol



4 g acetoweratrolu i 4 g fenilohydrazyny ogrzewano przez 5 minut na wrzącej łaźni wodnej. Przetwór reakcji, oziębiony lodem, zakrzepł

<sup>1)</sup> Roczniki Chemji l. c.



krystalicznie, stopił się jednak w temperaturze pokojowej. Po osuszeniu przedestylowano go w temperaturze 115—130° (12 mm).

0,1009 g dało 9,2 cc N ( $t = 19^\circ$ ,  $b = 750$  mm)  
 $C_{16}H_{18}O_2N_2$  wymaga 10,3% N  
 znaleziono 10,5% N

Do 5 g powyższego fenilohydrazonu dodano 50 cc alkoholu, nasyconego chlorowodorem; już na zimno wydzielili się obficie żółto-zielonawe blaszki, które częściowo rozpuściły się we wrzącym alkoholu. Roztwór ten gotowano przez pół godziny na łaźni wodnej. Po oziębieniu zebrano krystaliczny osad, który w stanie suchym nie zmieniał się przez czas dłuższy. Pod wpływem amonjaku, a nawet wody, wydzielal oleistą, brunatną ciecz. Związek krystaliczny jest chlorowodorkiem weratryloindolu, zawierającym około 5 cząsteczek chlorowodoru.

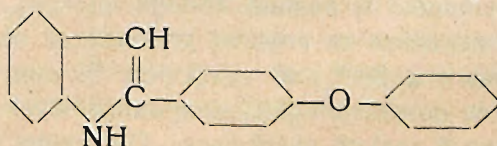
0,1434 g dało 0,2373 g  $AgCl^1)$   
 $C_{16}H_{15}O_2N \cdot 5HCl$  wymaga 40,65% Cl  
 znaleziono 40,98% Cl

Weratryloindol, wydzielono z chlorowodorku amonjakiem, wysuszono i destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem. W temp. 210°—215° pod ciśnieniem 15 mm. destylował gęsty, brunatny olej, który nie zakrzepł w 0°. Rozpuszcza się łatwo w alkoholu, benzenie, eterze i chloroformie i nie daje charakterystycznej reakcji barwnej na wiórku sosnowym; przyjmuje ono zaledwie barwę brunatną.

0,3672 g dało 18,6 cc N ( $t = 20$ ,  $b = 754$  mm)  
 $C_{16}H_{15}O_2N$  wymaga : 5,5% N  
 znaleziono : 5,8% N

Ten sam związek otrzymano również przez ogrzewanie fenilohydrazonu z  $NiCl_2$ . Reakcja rozpoczyna się w 160°; ogrzewano przez godzinę do 170°.

2-Fenoksyfeniloindol



5 g fenoksyacetofenonu zmieszano z 3,2 g fenilohydrazy i ogrzewano przez 5 minut na łaźni wodnej. Roztwór krzepnie po oziębieniu na gęstwą krystaliczną, trudno się rozpuszczającą w gorącym alkoholu, z którego krystalizuje w łuskach o srebrzystym połysku. Powoli zabarwiają się one na różowo, a po kilku dniach brunatnieją i żywiczeją.

<sup>1)</sup> Metodą Schultzego Ber. 17, 1675 (1884)



0,1503 g dało 12,4 cc N ( $t = 18^{\circ}$ ,  $b = 752$  mm)

$C_{20}H_{18}N_2O$  wymaga : 9,2% N

znaleziono : 9,5% N

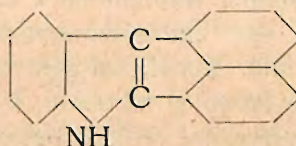
Do 5 g powyższego felilohydrazonu dodano 60 cc alkoholu, nasyconego chlorowodem i gotowano przez godzinę pod chłodnicą zwrotną. Postępowanie to dało jednak wynik ujemny, gdyż po oziębieniu wykryształizowała pełna ilość niezmienionego fenilohydrazonu. Postępowano tedy w ten sposób, że 4 g fenilohydrazonu ogrzewano przez 2 godziny do  $260^{\circ}$  z dodatkiem 0,1 g  $NiCl_2$ . Przetwór reakcji rozpuszczono w benzenie, wygotowano z węglem kostnym i z zagęszczonego przesączu wydzielono surowy związek indolowy. Oczyszczono go przez rozpuszczenie w rozcieńczonym acetonie, z którego wytrącił się bezpostaciowo, a następnie przez rozpuszczenie we wrzącym benzenie, z którego opada w postaci żółtawego, krystalicznego proszku o p. t.  $169^{\circ}$ . Rozpuszcza się w alkoholu, benzenie, eterze i acetonie, barwi wiórka sosnowe na fioletowo.

0,1150 g dało 4,8 cc N ( $t = 15^{\circ}$ ,  $b = 757$  mm)

$C_{20}H_{15}ON$  wymaga : 4,9% N

znaleziono : 4,9% N

2,3-Acenaftylenoindol



Acenaftenon, sporządzony według wskazówek de Fazi'ego<sup>1)</sup> zamieniono na fenilohydrazon; 2 gr tego związku rozpuszczono w skąpej ilości alkoholu i dodano 20 cc alkoholowego roztworu chlorowodoru, przyczem powstał natychmiast brunatny osad, który rozpuścił się po zagotowaniu roztworu. Po jednogodzinnem gotowaniu pod chłodnicą zwrotną dodano nieco wody dla strącenia trudniej rozpuszczalnych zanieczyszczeń, a w przesączu, po dodaniu wody aż do zmętnienia, wydzielił się acenaftylenoindol w postaci żółtego proszku. Ponieważ oddzielenie go od zanieczyszczeń za pomocą krystalizacji okazało się trudne, poddano go sublimacji w  $200^{\circ}$  pod ciśnieniem 50 mm. W tych warunkach otrzymano go w postaci długich, pomarańczowych blaszek o p. t.  $200^{\circ}$ , nie wykazujących reakcji wiórkowej. Dla celów analizy przekryształizowano go jeszcze z eteru.

0,1203 g dało 6,3 cc N ( $t = 20^{\circ}$ ,  $b = 756$  mm)

$C_{18}H_{11}N$  wymaga : 5,8% N

znaleziono : 6,0% N

Oznaczenie ciężaru drobinowego metodą ebuljoskopową:

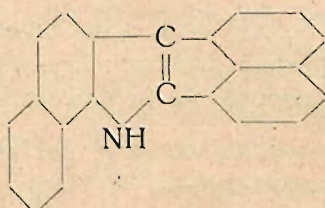
0,1042 g w 15,1 g eteru, podwyższenie p. wrz. 0,06.

M oblicz. 241, znaleziono 241.

<sup>1)</sup> Gazzetta chim. ital. 54, 661 (1924)



2,3-Acenaftyleno-6,7-benzenoindol



2 g  $\alpha$ -naftylohydrazoneu acenaftenonu rozpuszczono na ciepło w 20 cc alkoholu, nasyconego chlórowodorem. Po oziębieniu wydzielają się brunatne, drobne kryształki, które oczyszczono węglem kostnym, krystalizując je ponownie z benzenu. Otrzymano żółto-brunatne igielki o p. t. 256°. Związek ten jest łatwo rozpuszczalny w benzenie, eterze i acetonie, dość trudno rozpuszczalny w alkoholu.

0,0818 g dało 3,6 cc N ( $t = 21^\circ$ ,  $b = 759$  mm)

$C_{22}H_{13}N$  wymaga : 4,8% N

znaleziono : 4,9% N

Pikrynian otrzymuje się przez zagotowanie w benzenie równocząsteczkowej ilości obu składników. Tworzy czarne, lśniące igielki o p.t. 260°.

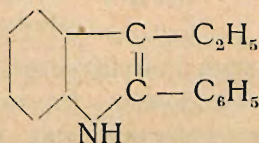
0.1091 g dało 10,5 cc N ( $t = 20^\circ$ ,  $b = 757$  mm)

$C_{28}H_{14}N_4O_6$  wymaga : 11,1% N

znaleziono : 11,1% N

Obie acenaftylenowe pochodne indolu, dające się również otrzymać zapomocą  $NiCl_2$ , są tedy barwne, tak jak sam acenaftylen.

2-Fenilo-3-etyloindol



5 g fenilohydrazyny i 3,5 g ketonu propilowo-fenilowego ogrzewano przez krótki czas na łaźni wodnej. Przetwór, osuszony, destylowano pod zmniejszonym ciśnieniem. W temp. 190-225° pod ciśnieniem 15 mm. przechodzi żółta ciecz, która w części wyżej wrzącej okazuje obecność poważnej ilości feniloetyloindolu, powstałego zatem bez użycia katalizatora. Jako orientacja służyć tu może reakcja wiórkowa. Pomimo tedy, że fenilohydraton jest częściowo rozłożony, poddano analizie część wrzącą najniżej.

0,2468 g dało 25,6 cc N ( $t = 19^\circ$ ,  $b = 754$  mm)

$C_{16}H_{18}N_2$  wymaga : 11,8% N

znaleziono : 12,0% N

4 g powyższego fenilohydrazoneu ogrzewano z 0,1 g  $NiCl_2$  do 200° w ciągu godziny, podniósłszy następnie na krótko temperaturę do 240°. Przetwór wyczerpano benzenem i przedestylowano feniloetyloindol w 240° pod ciśnieniem 30 mm. Tworzy on gęsty, żółty olej, krzepnący po oziębieniu na masę krystaliczną. Wyczerpano go benzyną (35-55°) w przy-



rzędzie Soxhleta, a po zagęszczeniu roztworu otrzymano czysty związek w postaci drobnych kryształków o p. t. 65° w wydajności 55%. Barwi wiórko sosnowe na fioletowo-czerwono.

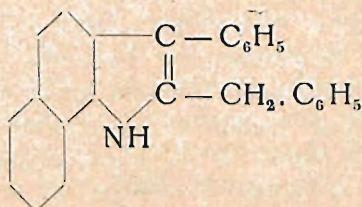
0,1575 g dało 8,7 cc N (t = 14°, b = 768 mm)

$C_{16}H_{15}N$  wymaga : 6,3% N

znaleziono : 6,6% N

Działaniem chlorku pikrylowego otrzymano związek pikrylowy, ulegający hydrolizie w rozcieńczonym alkoholu.

2-Benzyl-3-fenilo-6,7-benzenoindol



5 g ketonu dwubenzylowego i 3,7 g  $\alpha$ -naftylohydrazyny ogrzewano przez 5 minut na łaźni wodnej, poczem oziębiono lodem. Skryształizowany przetwórz rozprowadzono w wrzącym alkoholu z którego, po oziębieniu, wydzielił się hydrazon w postaci bezbarwnych kryształków, przybierających rychło zabarwienie fioletowe. P. t. 105°. Po 2–3 tygodniach zamienia się na czarną, mazistą gęstwą.

0,1277 g dało 9,7 cc N (t = 17°, b = 762 mm)

$C_{25}H_{22}N_2$  wymaga : 8,7% N

znaleziono : 8,9% N

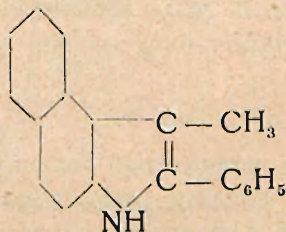
3 g powyższego naftylohydrazonu rozprowadzono w 40 cc alkoholu, nasyconego chlorowodorem. Po zanurzeniu do wrzącej wody wydzielił się natychmiast krystaliczny osad, który zebrano, przemyto rozcieńczonym amonjakiem i przekryształizowano z rozcieńczonego alkoholu. Otrzymano związek indolowy w 85% wydajności, jako igielki o odcieniu lekko fioletowym o p. t. 155–156°, niedające reakcji wiórkowej.

0,1681 g dało 6,4 cc N (t = 17°, b = 748 mm)

$C_{25}H_{19}N$  wymaga : 4,2% N

znaleziono : 4,4% N

2-Fenilo-3-metylo-4,5-benzoindol



7 g  $\beta$ -naftylohydrazyny i 5 g propiofenonu ogrzewano przez 5 minut na łaźni wodnej. Przetwórz reakcji, mający barwę wiśniowo-czerwoną,



częściowo tylko krzepnie po ostygnięciu. Przy destylacji pod ciśnieniem 15 mm w temperaturze 270–290° przechodził żółty olej, zestalający się po ostygnięciu, oraz wydzielal się obficie amonjak. Przetwór topił się w 110° i był nieco zanieczyszczonym fenilo-metylo-benzenoindolem (p.t. 115°) z którym go zidentyfikowano, wytworzywszy ten związek zapomocą NiCl<sub>2</sub>.

W tym celu 5 g surowego β naftylohydrazonu propiofenonu ogrzewano z 0,1 g NiCl<sub>2</sub> przez godzinę do 225°. Przetwór reakcji rozpuszczono w benzenie, z którego wykrystalizował związek indolowy w ilości 2 g surowego przetworu.

Tę samą ilość naftylohydrazonu ogrzewano, bez dodatku katalizatora, do temperatury 240°, w której rozpoczyna się wywiązywanie amonjaku. Reakcja przebiega mniej żywo i wymaga do ukończenia w ciągu godziny podwyższenia temperatury do 250°. Przetwór reakcji wydobyto, tak jak w przypadku poprzednim.

Kryształy, otrzymane za każdym razem, wyczerpano eterem w przyrządzie Soxhleta, a następnie krystalizowano z rozcieńczonego alkoholu. Tworzy drobne igielki o odcieniu żółtawym, topiące się w 115°.

0,1048 g dało 5,0 cc N ( $t = 20^{\circ}$ ,  $b = 747$  mm)  
C<sub>19</sub>H<sub>15</sub>N wymaga : 5,4% N  
znaleziono : 5,4% N

Nie powiodło nam się z tego związku otrzymać pikrynianu metodami wymienionemi w poprzedniej pracy.

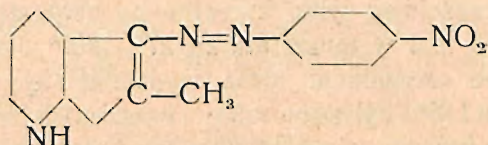
Spostrzeżenia nasze nad niemożnością otrzymania indoli z fenilohydrazonów, podstawionych ujemnymi grupami w pierścieniu fenilohydrazyny, uzupełniliśmy jeszcze badaniem *p*-bromofenilohydrazonu acetonu i acetofenonu oraz *m*-nitrofenilohydrazonu acetonu. Przekonaliśmy się, że żadna z badanych metod zamiany fenilohydrazonów na indole nie daje tutaj dodatniego wyniku. Przy wytwarzaniu pochodnych karbazolu, tego rodzaju podstawienie wyjątkowo nie stanowi przeszkody, jak okazał Borsche<sup>1)</sup> otrzymawszy nitro-czterohydrokarbazol z *p*-nitrofenilohydrazonu cykloheksanonu. Usiłowania jednak nasze, by analogiczną reakcją przeprowadzić z 2,4-dwunitrofenilohydrazonem tego ketonu, nie doprowadziły do pomyślnego wyniku.

Do sprzęgania indolów w pozycji 3 na związki azowe<sup>2)</sup> najodpowiedniejszy okazał się chlorek *p*-nitrodwiazobenzolu, wytwarzając dobrze krystalizujące ciała.

<sup>1)</sup> Borsche, Ann. 359, 49 (1908).

<sup>2)</sup> Wagner, Ann. 242, 384 (1887); por. E. Fischer i Hepp, Ber. 19, 2221 (1886) Plancher i Soncini, Gazzetta chim. ital. 32, II, 452 (1902) Pauly i Gundermann, Ber. 41, 4004 (1908).



2-Metylo-3-*p*-nitrobenzenoazoindol

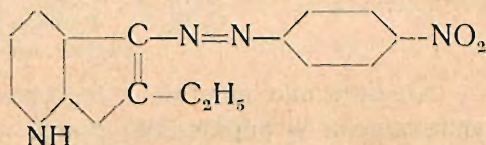
1/100 część mola *p*-nitroaniliny dwuazowano i zadano nadmiarem stężonego roztworu octanu sodowego, silnie ziębiąc. Otrzymany przetwór wiano do oziębionego alkoholowego roztworu 1/100 cz. mola 2-metyloindolu, mieszając energicznie. Roztwór czerwienieje i wydziela czerwony osad. Zebrano go i przekryształizowano z alkoholu. Związek azowy tworzy czerwone igielki, ciemniejące w 210°, a topiące się w 219—220°.

0,1529 g dało 26,4 cc N ( $t = 17^{\circ}$ ,  $b = 751$  mm)

$C_{15}H_{12}O_2N_2$ , wymaga : 19,9% N

znaleziono : 20,1% N

W analogiczny sposób otrzymano 2-fenilo-3-*p*-nitrobenzenoazoindol, kryształizujący z alkoholu w błękitno-czarnych połyskujących blaszkach o p. t. 280°.

2-Etylo-3-*p*-nitrobenzenoazoindol

Mieszaninę 2,3-dwumetyloindolu i 2-etyloindolu, otrzymaną przez półgodzinne ogrzewanie do 240° 27,5 g fenilohydrazonu butanonu z 0,2 g  $NiCl_2$  poddano destylacji z parą wodną, przyczem zauważono, że etyloindol destyluje znacznie łatwiej, niż dwumetyloindol. Dla ustalenia stosunku ilościowego wytworzonych izomerów sprzęgano z solą *p*-nitrodwiazobenzenu. W tym celu rozpuszczono 4 g mieszaniny obu indoli i 16 g octanu sodowego w 50 cc alkoholu, dodano wody aż do wytworzenia zawiesiny i oziębiwszy lodem wiano niezbyt rozcieńczony roztwór obliczonej ilości chlorku *p*-nitroazobenzenu. Wytrącił się czerwony, krystaliczny osad, który po przemyciu i wysuszeniu ważył 1,7 g. Oznacza to, że 2-etyloindol stanowi 20% mieszaniny obu izomerów.

Wytworzony związek azowy kryształizowano z rozcieńczonego alkoholu. Po usunięciu małej ilości trudniej rozpuszczalnych zanieczyszczeń otrzymano go w ciemno-czerwonych kryształach o p. t. 60°.

0,0736 dało 11,9 cc N ( $t = 19^{\circ}$ ,  $b = 756$  mm)

$C_{16}H_{14}N_2O_2$  wymaga : 19,0% N

znaleziono : 18,8% N



## R é s u m é.

Dai fenilidrazoni corrispondenti gli autori hanno preparato il 3-etilindolo, il 3-essilindolo, il 3-eptilindolo, il 2-veratrilindolo, il 2-fenossifenilindolo, il 2,3-acenaftilenindolo, il 2,3-acenaftilen-6,7-benzoindolo il 2-fenil-3-etilindolo, il 2-benzil-3-fenil-6,7-benzoindolo ed il 2-fenil-3-metil-6,7-benzoindolo. Essi hanno adoperato il metodo menzionato nella loro ultima nota<sup>1)</sup>: per mezzo dei saggi comparativi ci hanno convinti che questo metodo non inganna mai e perciò ha un valore superiore a gli altri metodi.

La colorazione [d'una scheggia di abete, che devono fornire gli indoli monosostituiti nella posizione 2 o 3, e non la devono provocare gli indoli bisostituiti nelle posizioni menzionate, si è mostrata essere una reazione che presenta troppe eccezioni in varii riguardi per essere un fattore analitico più importante.

Il fenilidrazione del fenilpropilchetone ed il  $\beta$ -naftilidrazione dell'etilfenilchetone distillati senza alcun catalizzatore forniscono gli indoli corrispondenti.

Istituto di chimica organica  
dell'Università di Poznań.

---

<sup>1)</sup> Roczniki Chemji, 5, 23 (1925) ; Gazz. chim. ital. 55, 361 (1925)