

187. Emil Fischer und Carl Kaas:
 Einwirkung von Hippurylchlorid auf α -Methyl-indol.

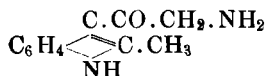
[Aus dem ersten chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 29. März 1906.)

In dem α -Methylindol ist der in der β -Stellung befindliche Wasserstoff des Indolrings leicht substituierbar, denn hier greifen Aldehyde und auch Säurechloride begierig ein. Es war deshalb zu erwarten, dass auch das reactionsfähige Hippurylchlorid mit diesem Indol zu einem Producte zusammentreten würde, welches die Hippurylgruppe an Kohlenstoff gebunden enthält. Der Versuch hat diese Voraussetzung bestätigt; aber es bedarf besonderer Bedingungen, um die erwartete Verbindung in grösserer Menge zu gewinnen.

Das Chlorid und das Methylindol reagiren schon bei verhältnissmässig niedriger Temperatur unter Entwicklung von Salzsäure. Erhitzt man nämlich Hippurylchlorid und Methylindol für sich auf dem Wasserbade, so schmilzt die Masse und färbt sich rasch dunkelroth, während gleichzeitig Salzsäure entweicht. Aus dieser Masse ist aber nur mit Mühe eine kleine Menge des Hippuryl- α -methylindols zu isoliren. Der schädliche Factor bei dem Process wurde in der freien Salzsäure erkannt. Verhindert man deren Bildung durch Zusatz einer Base, z. B. von Magnesiumoxyd, so verläuft die Reaction sehr viel glatter, besonders wenn man Benzol als Lösungsmittel zusetzt, und man erhält dann in ziemlich befriedigender Ausbeute ein Product, von der Zusammensetzung des Hippuryl- α -methylindols.

Durch Erhitzen mit Salzsäure und Eisessig lässt sich aus dieser Verbindung Benzoësäure abspalten, und gleichzeitig bildet sich eine Base von der empirischen Formel $C_{11}H_{12}N_2O$, die nach ihrem Verhalten in die Klasse der Keto-Aminobasen gehört. Wir halten es für wahrscheinlich, dass sie folgende Structur besitzt:



und dementsprechend als α -Methyl- β -aminoaceto-indol zu bezeichnen wäre. Wir bemerken aber ausdrücklich, dass der Beweis für die Stellung der Glycylgruppe noch fehlt, und um dies anzudeuten, wollen wir der Verbindung den weniger anspruchsvollen Namen Glycyl- α -methylindol geben.

Die Einführung des »Glycyls« mittels des Hippurylchlorids scheint uns besonders für die Fälle, wo der längst bekannte Weg über die Chloracetylverbindung nicht gangbar ist, der Prüfung werth zu sein.

Hippuryl- α -methylindol, $C_6H_5 \cdot CO \cdot NHCH_2CO \cdot C_9H_7N$.

25 g α -Methylindol, 17 g gepulvertes Hippurylchlorid und 35 g Magnesiumoxyd werden in einer Reibschale innig gemischt, dann in einem Einschmelzrohr mit 30 ccm reinem trockenem Benzol und einigen Glaskugeln zusammengebracht und diese Mischung 24 Stunden in einem Schüttelbade auf 60–70° erwärmt. Der Rohrinhalt bildet jetzt eine gelbroth gefärbte, dicke Masse. Nach dem Abfiltriren des Benzols wird der Rückstand mit Aether extrahirt, um das überschüssige Methylindol und andere gefärbte Producte zu entfernen. Dann verreibt man mit kalter, sehr verdünnter Salzsäure, filtrirt und wäscht bis zur Entfernung der Magnesia mit Wasser. Hierbei bleibt das Hippuryl-methylindol als wenig gefärbte Masse zurück. Die Ausbeute an diesem Rohproduct beträgt etwa 70 pCt. der Theorie. Es wird zur Reinigung einmal aus heissem Eisessig umkrystallisirt; dabei nimmt es allerdings eine röthliche Färbung an, und es bleibt auch eine erhebliche Menge in der Mutterlauge. Will man ein ganz farbloses Product gewinnen, so krystallisirt man nochmals aus heissem Alkohol, wovon aber recht viel zur Lösung nöthig ist.

0.1071 g Sbst. (bei 105° getrocknet): 0.292 g CO_2 , 0.0519 g H_2O . — 0.0956 g Sbst.: 7.8 ccm N (19°, 745 mm).

$C_{18}H_{16}N_2O_3$. Ber. C 73.97, H 5.48, N 9.59.

Gef. • 74.36, » 5.42, 9.22.

Im Capillarrohr rasch erhitzt, fängt die Substanz gegen 250° an, sich dunkel zu färben, und schmilzt dann gegen 269° (corr.) unter starker Zersetzung. Sie ist in Wasser unlöslich und wird auch von Aether, Essigester und Chloroform kaum aufgenommen. Selbst in Benzol und Toluol ist sie noch sehr schwer löslich, und auch von siedendem Alkohol braucht man recht erhebliche Mengen. Das beste Lösungsmittel ist Eisessig, von dem bei 100° ungefähr 30 Th. erforderlich sind. Sie krystallisirt daraus beim Erkalten in feinen, meist zu kugelartigen Aggregaten vereinigten Nadelchen. Aus heissem Alkohol fällt sie beim Abkühlen als sehr lockere, seidenglänzende Masse aus, die aus mikroskopisch feinen Nadelchen besteht.

Glycyl- α -methylindol, $NH_2CH_2CO \cdot C_9H_7N$.

5 g der Hippurylverbindung werden mit 75 g Eisessig, der bei 0° mit gasförmiger Salzsäure gesättigt ist, übergossen, wobei klare Lösung erfolgt. Diese Flüssigkeit wird dann im verschlossenen Rohr 2 Stunden auf 100° erhitzt, wobei sie eine dunkelbraune Farbe mit bläulicher Fluorescenz annimmt. Sie wird bei 15–20 mm Druck grösstentheils verdampft. Der Rückstand ist eine dunkelbraune, in der Kälte theilweise krystallisirende Masse. Man saugt die Krystalle ab und wäscht sie mit wenig kaltem Eisessig, wobei sie gelb werden.

Dieses Product ist ein Gemisch von salzsaurem Glycyl-methylindol und einem gelben, complicirten Körper, der, aus heissem Eisessig oder Alkohol umkrystallisirt, bei 190° (uncorr.) schmilzt, und dessen Zusammensetzung wir nicht festgestellt haben. Man laugt das Gemisch mit warmem Wasser aus und übersättigt das Filtrat nach dem Abkühlen mit Ammoniak; dabei fällt das Glycyl-methylindol in weissen Flocken aus, die aus mikroskopisch kleinen Nadelchen bestehen. Will man auf das gelbe Nebenproduct verzichten, so laugt man den beim Verdampfen des Eisessigs bleibenden Rückstand direct mit heissem Wasser aus, klärt mit Thierkohle und fällt das Filtrat mit Ammoniak. Das Glycyl-methylindol ist anfangs ganz farblos, färbt sich aber in Berührung mit der Luft, solange es feucht ist, rasch röthlich. Es wird abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und dann aus warmem Wasser umkrystallisirt. Im reinen Zustande ist es ganz farblos. Die Ausbeute beträgt 30—40 pCt. der Theorie.

0.1200 g Sbst. (im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet): 0.3089 g CO₂, 0.0688 g H₂O. — 0.1118 g Sbst.: 14.8 ccm N (18°, 758 mm).

C₁₁H₁₂N₂O. Ber. C 70.21, H 6.83, N 14.90.

Gef. » 70.20, » 6.86, » 15.13.

Das analysirte Präparat schmolz beim raschen Erhitzen unter Zersetzung gegen 176° (corr.). In verdünnten, wässrigen Säuren, einschliesslich der Essigsäure, ist die Base leicht löslich. Im feuchten Zustande, besonders in Gegenwart von Ammoniak färbt sie sich an der Luft rasch roth und nimmt den Geruch von α -Methylindol an. Sie löst sich ziemlich leicht in warmem Wasser, ist aber schwer löslich in heissem Benzol und Toluol. Aus ersterem krystallisirt sie in farblosen, farrenkrautartig verzweigten Formen. Sie ist sehr empfindlich gegen Oxydationsmittel. Erwärmt man z. B. ihre wässrige Lösung mit Fehling'scher Flüssigkeit, so entsteht ein tief-dunkelblauer Niederschlag, aus dem man durch Lösen in Salzsäure und Fällen mit Natronlange leicht Kupferoxydul isoliren kann.

188. A. Werner: Ueber den wechselnden Affinitätswerth einfacher Bindungen.

(Eingeg. am 19. März 1906; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. H. Grossmann.)

In Aethylenverbindungen kann man einen in weiten Grenzen wechselnden Sättigungszustand der an der Aethylenbindung theilnehmenden Kohlenstoffatome feststellen, und zwar wird dieser Zustand in folgender Reihe von Verbindungen immer ungesättigter: Diphenyläthylen, gewöhnliche Aethylenverbindungen, Fulvenkörper. Dies kommt z. B. darin zum Ausdruck, dass das Diphenyläthylen kein Brom addirt, die gewöhnlichen Aethylenverbindungen dagegen Brom sehr energisch auf-