

Da aber der gleiche neue Körper, nur weniger glatt, beim Kochen des Anilids mit alkoholischer (40-prozentiger) Schwefelsäure sich bildet — die Ausbeute ist nach diesem Verfahren weniger gut —, so erfolgt entweder intermediär eine Anlagerung von Wasser, oder aber der Anilinrest addiert sich selbst an die zweite cyclische Bindung.

270. Oskar Baudisch und Arthur Baron Hoschek: Über die Autoxydation von Indolen im Tageslicht.

(Eingegangen am 17. Oktober 1916.)

Die vorliegende Arbeit wurde von dem einen von uns (O. Baudisch) in den Frühjahrsferien 1913 in Bologna begonnen. Es kamen die von den beiden Chemikern Ciamician und Silber im Herbst des Jahres 1912 angesetzten Belichtungsflaschen, welche α -Methyl-indol in einer Sauerstoff-Atmosphäre enthielten, zur Verarbeitung. Dann übernahm Hr. Baron Hoschek¹⁾ unter meiner Leitung diese Arbeit und führte sie schließlich im Verlaufe des ersten Kriegsjahres in Graz allein zu Ende.

Bei den von uns angesetzten Belichtungsversuchen wurde immer folgendermaßen vorgegangen:

Je 5 g α -Methyl-indol wurden in 200 ccm destilliertem Wasser in möglichst hellen Rundkolben suspendiert, worauf Sauerstoff durch die capillar ausgezogenen Flaschenhalse bis zur vollständigen Verdrängung der Kolbenluft eingeleitet wurde. Die Capillaren wurden nun zugeschmolzen und die Flaschen an sonnenreichen Plätzen aufgestellt.

Nachdem wir sowohl in Bologna, als auch auf dem Chemiegebäude in Zürich und ferner in Davos am Schatzalp-Sanatorium²⁾ solche Belichtungskolben aufgestellt hatten, so konnten wir über die Intensität der Strahlenwirkung Vergleiche anstellen. Es zeigte sich mit auffallender

¹⁾ Inaug.-Dissertat., Univ. Zürich, 1915.— Hr. Prof. Dr. G. Ciamician und Hr. Dr. P. Silber danke ich für die freundliche Aufnahme und die lebenswürdige Gastfreundschaft. Später hat auch Hr. Arth. Baron Hoschek in den Osterferien bei den genannten Herren freundliche Aufnahme gefunden.

Oskar Baudisch.

²⁾ 10 Kolben waren am Schatzalp-Sanatorium (oberhalb Davos) während der Monate November bis Januar 1914 aufgestellt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, der Verwaltung des Sanatoriums, besonders aber den HHrn. Dr. med. Neumann und Dr. med. Real, bestens zu danken. Es wurde am Dach des Schatzalp-Sanatoriums eine praktische Einrichtung zur Anbringung der Belichtungskolben gebaut. Über andere Belichtungsergebnisse der intensiv wirkenden Höhen Sonne am Schatzalp-Sanatorium werde ich später berichten.

Oskar Baudisch

Deutlichkeit, daß die Winter-Höhensonne am Schatzalp-Sanatorium (2000 m ü. M.) bedeutend intensiver lichtchemisch wirkte als die überaus heiße Sommersonne von Bologna.

Das im Wasser suspendierte, schneeweiße α -Methyl-indol wird an einem sonnenreichen Tage schon in wenig Stunden rostbraun gefärbt, während das Wasser grünlichgelb fluoresciert..

Nach 3—4-monatlicher Bestrahlung sind die Kolbeninhalte schwarzbraun gefärbt und reif zur Verarbeitung.

Beim Öffnen der Flaschen wird die Luft scharf eingesogen, was auf den Verbrauch des Sauerstoffs hinweist.

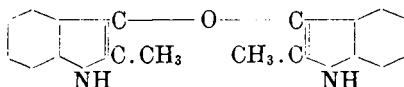
Die braunroten Krusten werden von der ebenso gefärbten Flüssigkeit durch Absaugen getrennt und der feste Körper K solange mit destilliertem Wasser gewaschen, bis das Waschwasser neutral abfließt. (Filtrat + Waschwasser) F. Der feste Körper K wird im Vakuum-Exsiccator scharf getrocknet und feinst gepulvert. In dem kakaobraunen Pulver sieht man immer feine Nadelchen von unverändertem α -Methyl-indol herausblitzen.

Die Verarbeitung von K kann vorteilhaft mit Benzol oder mit Eisessig geschehen. Die Eisessig-Methode hat sich schließlich als einfacher erwiesen und soll deshalb hier näher ausgeführt werden.

Es werden Portionen von je 5—10 g des feingepulverten und getrockneten Rückstandes K mit je 40 ccm Eisessig digeriert. Die dunkelrotbraune Eisessiglösung E wird von dem ungelöst gebliebenen Teil U abfiltriert.

U ist in rohem Zustande schmutzig-gelb gefärbt, wird aber durch 3—4-malige Krystallisation aus heißem Alkohol mit wenig Tierkohle leuchtend canariengelb. Aus Aceton erhält man bei langsamer Krystallisation lange, rhombische Krystalle, die Schwefel täuschend ähnlich sehen. Schmp. 210°

Die aus dem Belichtungsprodukt isolierte gelbe Verbindung ist nach Analyse und Molekulargewichts-Bestimmung als Bis-[α -methyl- β -indoly]-äther,



anzusprechen.

Analysen (Mikroanalysen nach Pregl):

4.644 mg Sbst.: 13.345 mg CO₂, 2.445 mg H₂O. — 4.172 mg Sbst.: 11.997 mg CO₂, 2.241 mg H₂O. — 3.521 mg Sbst.: 0.318 ccm N (17.5°, 709 mm). — 4.026 mg Sbst.: 0.369 ccm N (17.5°, 709 mm).

C₁₈H₁₆ON₂. Ber. C 78.26, H 5.79, N 10.14.

Gef. » 78.37, 78.43, » 5.89, 5.96, » 9.90, 10.06.

Mikro-Molekulargewichtsbestimmung:

(L) Aceton = 1.201 g. (K) Konstante = 16.7° . $M = 100 \frac{sK}{\Delta L}$.

I. (s) Substanz: $a = 11.02$ mg, $b = 21.31$ mg, (d) Erhöhungen $\Delta a = 0.058^\circ$, $\Delta a + b = 0.106^\circ$, $M_a = 264$, $M_b = 280$.

II. Substanz: $a = 13.11$ mg, $b = 23.94$ mg, $\Delta a = 0.066^\circ$, $\Delta a + b = 0.113$ mg, $M_a = 276$, $M_b = 295$. (L) Aceton = 1.201 g. (K) Konstante = 16.7 .

Ber. für $C_{18}H_{16}ON_2 = 276$. Gef. (Mittelwert = 279 .)

Die Eigenschaften der neuen Verbindung stehen mit der angegebenen Konstitutionsformel in gutem Einklang.

Verdünnte Mineralsäuren färben die Lösungen des gelben Körpers intensiv rot, was höchstwahrscheinlich durch Addition von Säuremolekülen an die Imid-Stickstoffe zu deuten ist. Die neue Verbindung liefert keine Pikrate, was bekanntlich darauf hinweist, daß sowohl die α - als auch die β -Stellung im Indolmolekül besetzt sind.

Durch Oxydation des gelben Körpers erhält man *N*-Acetyl-anthranilsäure. Die Oxydation wurde folgendermaßen ausgeführt:

1 g von K in 25 ccm destilliertem Wasser suspendiert und mit 5 ccm ca. 50-prozentiger Kalilauge alkalisiert, wird mit einer Lösung von 2 g Kaliumpermanganat in 50 ccm Wasser oxydiert. Am Rückflußkühler kocht man bis zu smaragdgrüner Färbung der Lösung, läßt dann vollkommen erkalten und filtriert dann erst vom ausgeschiedenen Braunstein ab. Mit wenigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure wird nun angesäuert, was einen Farbumschlag in weingelb bewirkt. Nach kaum einer Minute scheiden sich eine große Menge goldglänzender Krystallblättchen aus, daß die Flüssigkeit geradezu breiig wird.

Der Schmelzpunkt der abgesaugten Krystalle beträgt 179° . Aus dem Filtrat gewinnt man mit Äther noch einen beträchtlichen Anteil des Oxydationsproduktes.

Der rötlichgelbe Körper wird mit heißem Benzol gereinigt und zeigt den konstanten Schmp. 185° . Er erweist sich durch den Vergleich mit einem Kontrollpräparat als *N*-Acetyl-anthranilsäure.

Durch Reduktion des gelben Körpers mit Zinn und Salzsäure, erhält man Dihydro-methylketol.

Die dunkelrotbraune Eisessiglösung E (s. S. 2580) wurde zur Trockne abgedampft, und mit dem dunkelroten Rückstand wurden die verschiedensten Krystallisationsversuche angestellt. Es blieben aber alle Bemühungen erfolglos. Zur Reinigung des amorphen roten Körpers nahmen wir nun viele Umfällungen mit Ammoniak und Salzsäure vor und krystallisierten zum Schluß öfters aus kochendem Nitrobenzol. Die so erhaltene rote Verbindung vom Zersetzungspunkt 230° wurde analysiert und ihr Molekulargewicht bestimmt.

Mikroanalyse nach Pregl:

4.372 mg Sbst.: 11.955 mg CO_2 , 2.17 mg H_2O . — 4.813 mg Sbst: 0.383 ccm. N (18° , 731 mm).

Gef. N 8.98, C 74.58, H 5.55.

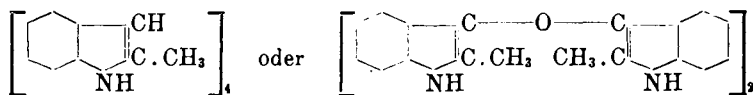
Mikro-Molekulargewichtsbestimmung.

Aceton erwies sich als nicht geeignet.

Äthylalkohol als Lösungsmittel.

Substanz: $s_1 = 10.07$ mg, $L = 1.175$ g, $s_2 = 16.43$ mg, $\Delta_1 = 0.019^\circ$,
 $K = 1.17$, $\Delta_2 = 0.030^\circ$, $M_1 = 325$, $M_2 = 550$.

Vermutliche Konstitutionsformel:



Auf Grund der angeführten Daten dürfte die rote, amorphe Verbindung ein Polymerisationsprodukt des α -Methyl-indols darstellen. Vielleicht ist die rote Verbindung mit den von Nencki erhaltenen roten Farbstoffen identisch oder verwandt, welche dieser Forscher neben harzigen Produkten aus Indol durch oxydative Agenzien erhielt.

Das braunrote Filtrat F (s. S. 2580) wurde mit Natriumcarbonat ganz schwach alkalisiert und unter vermindertem Druck bis auf ein sehr kleines Volumen abdestilliert. Das stark gelbgrün fluorescierende Destillat wurde nicht weiter verarbeitet.

Der Destillationsrückstand, eine braune, aromatisch riechende Flüssigkeit, wird mit Äther zur Entfernung der basischen Verunreinigungen und unverändertem α -Methyl-indol ausgeschüttelt.

Die wäßrige, ausgeätherte Lösung, mit einem Überschuß von verdünnter Schwefelsäure versetzt, ergab nach erschöpfendem Ausäthern der roten Flüssigkeit und Abdestillieren des Äthers hellbraune Kryställchen. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser schmelzen die nun schmutzigweißen Krystalle bei 176° .

Durch vielfaches Krystallisieren aus heißem Benzol mit Tierkohle erhält man schließlich den konstanten Schmp. 185° .

Die weißen, fettglänzenden Nadeln oder auch glasglänzenden Blättchen erwiesen sich bei der Analyse als vielleicht noch nicht ganz reine oder aber als krystalbenzolhaltige Acetyl-anthranilsäure.

Aus den benzolischen Mutterlaugen erhält man in relativ großen Mengen eine Säure vom Schmp. 144° , die sich bei näherer Untersuchung als Anthranilsäure erwies: durch die Anwesenheit der Anthranilsäure wird der Schmelzpunkt der *N*-Acetyl-anthranilsäure so stark heruntergedrückt und ihre Identifizierung dadurch zunächst außerordentlich erschwert. Bei der Schmelzpunktsbestimmung der Acetyl-anthranilsäure findet neben dem Schmelzen auch immer eine geringe Sublimation statt.

Aus den hier angeführten experimentellen Daten läßt sich ersehen, daß die *N*-Acetyl-anthranilsäure durch Licht-Oxydation aus dem gelben Körper (Bis- $[\alpha$ -methyl- β -indoly]-äther) entstanden sein muß, zumal dieser durch Oxydation mit Kaliumpermanganat das gleiche Oxydationsprodukt liefert.

Im Hinblick auf diese Resultate wurde nun auch der rote, amorphe Körper mit alkalischem Kaliumpermanganat oxydiert, um zu sehen, ob vielleicht die rote Verbindung ein primäres Stadium des gelben Körpers vorstellt.

In der Tat erhielt man aus der roten Verbindung reichlich die prächtig kanariengelben Krystalle des Bis- $[\alpha\text{-methyl-}\beta\text{-indolyl}]\text{-äthers}$.

Die Oxydation wurde folgendermaßen ausgeführt:

1 g des roten Produktes wurde mit 200 ccm destilliertem Wasser eine Stunde lang in offenem Gefäß gekocht. An der Oberfläche der roten Flüssigkeit hatte sich eine nahezu schwarze, schlackenartige Kruste abgeschieden, von der abfiltriert wurde (0.58 g). Zum Sieden erhitzt und hierauf mit einer Lösung von 4 g Kaliumhydroxyd in 10 ccm Wasser alkalisiert. Die Permanganatlösung (4 g in 100 ccm Wasser) fügt man in drei Portionen zu der kochenden Lösung hinzu, bis nach ca. $\frac{1}{2}$ Stunde die violette Lösung in grün umschlägt. Die vom Braunstein abfiltrierte smaragdgrüne Lösung wird durch Ansäuern mit Schwefelsäure unter geringer Mangansuperoxyausscheidung gelb gefärbt. Durch erschöpfendes Ausäthern und Abdestillieren des Äthers erhält man kanariengelbe Krystalle, die durch Umkrystallisieren aus Alkohol schmelzpunktskonstant werden und sich identisch mit dem gelben Körper K des Belichtungsversuches erwiesen.

Zusammenfassung.

Durch Tageslicht-Bestrahlung einer wäßrigen Suspension von $\alpha\text{-Methyl-indol}$ in einer Sauerstoff-Atmosphäre wird vermutlich zunächst ein roter, amorpher Körper gebildet, dessen chemische und physikalische Eigenschaften darauf hinweisen, daß eine Photopolymerisation des $\alpha\text{-Methyl-indols}$ stattgefunden hat.

Diese rote, amorphe Verbindung erleidet hierauf eine partielle Photolyse und Oxydation, deren primäres Ergebnis ein gelber Körper ist, der sich als Bis- $[\alpha\text{-methyl-}\beta\text{-indolyl}]\text{-äther}$ erwies.

Weitere Licht-Oxydation spaltet diese Verbindung in zwei Moleküle *N*-Acetyl-anthranilsäure. Daneben wird auch noch in ansehnlicher Menge Anthranilsäure gebildet.

Orientierende Versuche ergaben, daß sich Indol dem $\alpha\text{-Methyl-indol}$ analog verhält. Die Licht-Oxydation der Indole ist von physiologischem Interesse, zumal in vielen Pflanzen, z. B. *Robinia pseudo-acacia* L., Anthranilsäure-methylester neben Indol gefunden wird.

Chemisches Institut der Universität in Zürich.