

α -lutidon, nur mit dem Unterschiede, daß hier, entsprechend ihrer Zusammensetzung nicht Essigester, sondern Essigsäure gebildet wird.

Zur Überführung in das Dibrom-substitutionsprodukt wurde das *N*-Methyl- α -lutidon in wäßriger Lösung bis zum Bestehenbleiben der braunroten Farbe mit Bromwasser versetzt. Die ausfallenden weißen Krystalle hatten nach dem Umlösen aus Hexan in Übereinstimmung mit den Angaben von J. L. Simonsen und M. Nayak¹²⁾ den Schmp. 169°.

0.1161 g Subst.: 0.1473 g AgBr.

$C_8H_9ONBr_2$. Ber. Br 54.19. Gef. Br 53.99.

395. Hans Fischer und Karl Pistor: Triindolyl-methane, sowie Aldehyde, Ketone, Ketonsäure-ester und Ketonsäure-nitrile substituierter Indole.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 22. September 1923.)

Aldehyde und Ketone des Indols sind zwar bekannt, jedoch nicht leicht zugänglich; Oddo hat Ketone des Indols dargestellt¹⁾. Die 2-Methyl-3-keto-indol-carbonsäure wurde von Angeli und Marchetti²⁾ synthetisiert. Ketonsäurenitrile der Indole sind nicht bekannt.

Der glatte Verlauf der Gattermannschen Aldehyd-Synthese³⁾, sowie der Hoesch'schen Keton-Synthese⁴⁾ bei substituierten Pyrrolen gab den Anlaß zur Übertragung dieser Synthesen auf die Indol-Reihe. Auch in der substituierten Indol-Reihe verlaufen die beiden Synthesen in guter Ausbeute. Als Ausgangsmaterial dienten Methylketol und Indol- α -carbonsäure-ester. Mit Indol und Skatol wurden informatorische Versuche unternommen. Kondensiert wurde mit Blausäure, Acetonitril und Chlor-acetonitril sowie Cyan-essigsäure-äthylester.

Während nun das Methylketol glatt mit diesen Körpern unter Bildung von α , β -disubstituierten Indolen reagiert, liefert das Indol selbst in der Hauptsache nur das Chlorhydrat des Diindols⁵⁾. Die Geschwindigkeit der Bildung dieses Körpers muß also bedeutend größer sein, als die der Bildung der Indol-aldehyde oder -ketone. Es gelang zwar in einem Falle mit Chlor-acetonitril geringe Mengen eines Kondensationsproduktes vom Schmp. 214° zu erhalten, jedoch war die Ausbeute gegenüber der Menge des kostbaren Indols so schlecht, daß auf eine weitere Untersuchung verzichtet wurde. Ebenso erfolglos verlief die Gattermannsche Aldehyd-Synthese, die zu dem für die Synthese des Tryptophans wichtigen β -Indol-aldehyd, der bis jetzt zwar von Ellinger⁶⁾ und Munio Kotake⁷⁾, aber nur in mäßigen Ausbeuten erhalten worden war, führen sollte.

Wir schlugen nun zur Synthese des Tryptophans den Umweg über den Indol- α -carbonsäure-ester ein. Dieser reagiert im Gegensatz zum Indol glatt mit Blausäure zum entsprechenden Aldehyd VI. Wir hoffen, die Synthese des Tryptophans unter Belassung der Carboxygruppe am Indolkern durchführen zu können und dieselbe erst am Schluß der Reaktionsfolge abzuspalten. Den Schmelzpunkt des Indol- α -carbonsäure-esters fanden wir höher, als von Oddo angegeben. Es dürfte dies von einer

¹²⁾ Soc. 107, 792 [1915].

¹⁾ C. 1913, III 1404.

²⁾ C. 1908, I 739.

³⁾ B. 55, 1942 [1922].

⁴⁾ B. 55, 2390 [1922].

⁵⁾ Oddo, C. 1913, I 2037.

⁶⁾ B. 39, 2518 [1906].

⁷⁾ B. 55, 3859 [1922].

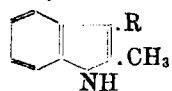
Verunreinigung der Oddoschen Indol- α -carbonsäure mit Indol-*N*-carbon-säure herrühren. Wir stellten den Ester nicht wie Oddo über Indol-magne-siumjodid her, sondern veresterten mit Alkohol und Schwefelsäure (siehe Beschreibung der Versuche).

Wir haben uns überzeugt, daß der carboxylierte Indol-aldehyd mit Hippursäure glatt zum Azlacton führt, und hoffen demnächst über die Synthese des Tryptophans auf diesem Wege berichten zu können. Die Ursache, unsere Versuche über die Umsetzungen der Indole schon jetzt mitzuteilen, ist da-durch gegeben, daß Hr. Prof. Philipppe uns Ende Juli mündlich mitteilte, daß sein Assistent Seka auf demselben Gebiete gearbeitet habe. Hr. Prof. Philipppe wollte freundlicher Weise dem einen von uns die Arbeit des Hrn. Seka vorlegen, was jedoch abgelehnt wurde. Ich möchte bemerken, daß unsere Versuche bereits im Frühjahr 1922 begonnen worden sind, wie die Patentanmeldung K 81 992 IV—12 vom 12. Mai 1922 beweist⁸⁾. Hr. Pistor hat diese Arbeit als Doktorarbeit über-nommen und kam als Werkstudent naturgemäß nur langsam von der Stelle; dies wurde erst anders, als vom Frühjahr 1923 Hr. Prof. v. Euler in Stockholm die Liebenswürdigkeit hatte, Hrn. Pistor eine sehr wesentliche Unterstützung zu-kommen zu lassen; wir danken Hrn. Kollegen v. Euler auch an dieser Stelle herzlichst.

Die in der Arbeit von Fischer, Schneller und Zerweck⁴⁾ her-vorgehobene Reaktionsfähigkeit des Chlor-acetonitrils zeigte sich auch hier wieder. Es reagiert in sehr guter Ausbeute mit Methylketol zu 2-Methyl-3-chloracetyl-indol (I)⁹⁾. Das Halogen bleibt in der Seitenkette reaktionsfähig und ist austauschbar gegen die Amino-, Dimethyl-amino- und Nitrilgruppe. Das 2-Methyl-3-[dimethylamino-acetyl]-indol stimmt mit dem von Salway⁹⁾ auf anderem Wege dargestellten überein.

Durch Umsetzung von Indol I mit Cyankalium resultiert das Nitril der 2-Methyl-indol-3-ketopropionsäure (II), von dem auf die 2-Methyl-indol-3-propionsäure hingearbeitet wird. Die Kondensation von Methylketol mit Acetonitril führt zum 2-Methyl-3-acetyl-indol (V).

Ausgezeichnet reagiert das Methylketol mit wasserfreier Blausäure zum 2-Methyl-indol-3-aldehyd (III). Die Ausbeute ist dabei sehr gut; diese Methode dürfte daher die beste zur Darstellung dieses von Plancher und Ponti¹⁰⁾ durch Einwirkung von Chloroform und Natrium-äthylat auf Methylketol gewonnenen Produktes sein. Ein Versuch, aus dem

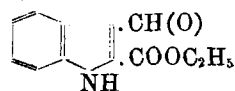


I.: R = CO.CH₂.Cl. II.: R = CO.CH₂.CN.

III.: R = CH(O).

IV.: R = C(:NH).CH₂.COOC₂H₅.

V.: R = CO.CH₃.



VI.

Aldehyd durch Cyanhydrin-Synthese zu der entsprechenden Oxy-säure zu gelangen, war ergebnislos. Es erfolgt unter dem Einfluß trocknen Chlor-wasserstoffes keine Reaktion zwischen Blausäure und Aldehyd, sondern

⁸⁾ Diese Sachlage setzte ich Hrn. Prof. Philipppe Ende Juli bei seinem Besuch in München auseinander. Angesichts dessen wundert es mich, daß in dem Ferien-heft der »Berichte«, das einen Tag nach Absendung dieser Mitteilung in unsere Hände gelangte, Hr. Seka, B. 56, 2060 [1923], den Satz der Bitte um Überlassung des Arbeitsgebiets nicht gestrichen hat. Hr. Pistor wird selbstverständlich seine Dissertation zu Ende führen.

H. Fischer.

⁹⁾ C. 1913, I 2038. ¹⁰⁾ C. 1907, I 1135.

es entsteht der von Ellinger, Scholtz und König¹¹⁾ bereits beschriebene Farbstoff. Bemerkenswerterweise liefert das aus diesem Farbstoff hergestellte Methen kein Kupfersalz.

Die Reaktion mit Cyan-essigester führt nach der Umsetzung mit Ammoniak zum freien Imin (IV). Die Überführung in den Ketonsäure-ester steht noch aus.

Als Lösungsmittel für die Synthesen eigneten sich absol. Äther und wasserfreies Chloroform gleich gut. Die Verwendung von Anisol als Lösungsmittel¹²⁾, sowie Zusatz von Aluminiumchlorid oder Chlorzink als Katalysator erhöhten die Ausbeute nicht. Die Höschsche bzw. Gattermannsche Synthese erlaubt also, eine Reihe von Körpern leicht und in guter Ausbeute herzustellen, die bisher nur auf dem Umweg über die Grignardschen Verbindungen möglich war, oder die bei der Tiemann-Reimerschen Synthese nur mäßige Ausbeuten lieferten.

Die von H. Fischer und Ammann¹³⁾, sowie von H. Fischer und Heyse (unveröffentlicht) gefundenen Synthesen von Tripyrryl-methan durch Kondensation von 1 Mol. Pyrrol-aldehyd mit 2 Mol. Pyrrol legten es nahe, den analogen Versuch auch in der Indol-Reihe durchzuführen, da uns beliebige Mengen von Methylketol-aldehyd nach der vorher beschriebenen Methode zur Verfügung standen. Schon Ellinger und Flamand¹⁴⁾ berichten in ihrer Abhandlung »Triindolymethan-Farbstoffe« über die »Leukoverbindung der Farbbase der Triindolymethan-Farbstoffe, das Trimethyl-triindolymethan«. König¹⁵⁾ widerlegt die von Ellinger aufgestellte Triindolyl-methan-Struktur der aus Methylketol-aldehyd und Säure hergestellten Farbstoffsalze. Die nachstehenden Ausführungen dürften die Verhältnisse vollständig aufklären.

Wir erhielten bei der Kondensation von 1 Mol. Methylketol-aldehyd mit 2 Mol. Methylketol unter Einfluß von alkohol. Kali einen farblosen Körper, der sich nach Schmelzpunkt, Löslichkeitsverhältnissen und den aus ihm hergestellten Farbstoffsalzen als identisch mit der Ellingerschen Leukoverbindung, dem Trimethyl-triindolymethan, erwies. Die Molekulargewichts-Bestimmung, die wir durch Siedepunktserhöhung in Pyridin vornahmen, lieferte mit der Theorie übereinstimmende Werte. Ebenso ergab die Analyse gut stimmende Zahlen, wobei wir uns allerdings der geringen Beweiskraft der Analysenzahlen bewußt waren, die, wie folgende Aufstellung zeigt, ebenso auf ein Diindolyl-methen stimmen:

Methan, $C_{28}H_{25}N_3$.	Ber. C 83,37, H 6,2, N 10,4.
Methen, $C_{19}H_{17}N_2$.	» » 83,51, » 6,22, » 10,25.
	Gef. » 83,36, » 6,54, » 10,5.

Die Farblosigkeit des Körpers spricht allerdings nur für Triindolyl-methan.

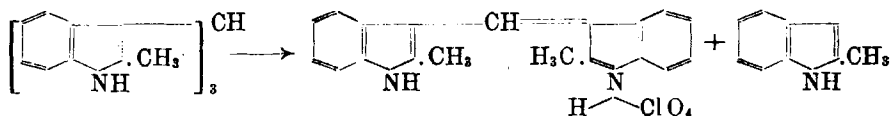
Umso einwandfreier erwies sich der Spaltversuch, der eine Zerlegung des Trimethyl-triindolymethans in 1 Mol. Diindolylmethen-Salz und 1 Mol. Methylketol ergab. Da die Spaltung mit konz. Salzsäure wohl zum Chlorhydrat des Diindolyl-methens, nicht aber zu einem deutlichen Nachweis des Methylketols führte, da letzteres unter den angewendeten Bedingungen in Di- α -methylindolyl-Chlorhydrat übergeht, verwendeten wir zum

¹¹⁾ H. 71, 19, J. pr. [2] 84, 216; B. 46, 2141 [1913].

¹²⁾ Munio Kotake, B. 55, 3865 [1922]. ¹³⁾ B. 56, 2319 [1923].

¹⁴⁾ H. 62, 276, 71, 7. ¹⁵⁾ J. pr. [2] 84, 196.

Spaltversuch 20-proz. Perchlorsäure, die auf Methylketol nicht einwirkt. Wir erhielten dabei aus 0.1 g Trimethyl-triindolylmethan 0.07 g Perchlorat (ber. 0.09 g) und ca. 0.02 g Methylketol (ber. 0.025 g), ungerechnet die in der Mutterlauge befindlichen Mengen. Dieser Versuch beweist einerseits die Triindolylmethan-Struktur unseres Körpers, andererseits die Diindolylmethen-Struktur der Farbstoffsalze:



Dieses Ergebnis erklärt auch die Tatsache, daß Ellinger beim Ein-
gießen seines in Eisessig gelösten Triindolyl-methans in alkoholisches Am-
moniak die von König als Diindolylmethen-Derivat erkannte Farbbase
erhielt. Auch hier tritt die Spaltung in Diindolyl-methen und Methylketol
ein, wie wir durch den Nachweis des Methylketols neben Diindolyl-methen
beweisen konnten. So sind alle Widersprüche zwischen der Auffassung
von Ellinger und König geklärt; auffällig bleibt nur die Bildung des Tri-
methyl-triindolylmethans nach Ellinger mit konz. Salzsäure, da ja gerade
durch diese eine Spaltung in Methen und Methylketol erzeugt wird. Es
kann jedoch keinem Zweifel unterliegen, daß Ellingers farblose Substanz
tatsächlich Trimethyl-triindolylmethan ist und daß die Farbstoffe Diindolyl-
methene sind, wie König gezeigt hat.

Beschreibung der Versuche.

2-Methyl-3-chloracetyl-indol¹⁶⁾.

1.3 g trocknes 2-Methyl-indol (1 Mol.) und 1.1 g trocknes Chlor-
acetonitril (1½ Mol.) werden in 10 ccm wasserfreiem Chloroform gelöst
und in die Lösung unter Kühlung trocknes Chlorwasserstoffgas in lang-
samem Strom ca. 2 Stdn. eingeleitet. Schon während des Einleitens schei-
den sich Krystalle von salzsaurem Imin ab. Nach Stehenlassen über Nacht
ist meist der ganze Gefäßinhalt zu einem dicken Brei erstarrt, den man
absaugt oder von dem man überschüssiges Chloroform im Vakuum ab-
dampft. Das so erhaltene salzsaure Imin schmilzt bei ca. 170°; es ist in
Wasser leicht löslich. Durch ¼-stdg. Erwärmen der wäßrigen Lösung des
Imins auf dem Wasserbad gelingt der Umsatz in das Keton, das sich beim
Erkalten in farblosen Nadelbüscheln absetzt. Auch durch längeres Stehen
mit viel Wasser geht das Imin in das Keton über. Das so hergestellte
2-Methyl-3-chloracetyl-indol ist in Alkohol, Äther, Chloroform und Benzol
löslich, schwer in Wasser und Eisessig. Es ist identisch mit dem von
Salway hergestellten Körper.

0.0952 g Sbst.: 0.2223 g CO₂, 0.0417 g H₂O. — 0.1042 g Sbst.: 9.85 ccm N (16°, 726 mm).

C₁₁H₁₀ONCl (207). Ber. C 63.8, H 4.85, N 6.75. Gef. C 63.7, H 4.90, N 6.93.

Zur weiteren Identifizierung wurde noch das 2-Methyl-3-dimethylamino-
acetyl-indol vom Schmp. 201° hergestellt (ber. N 12.9, gef. N 12.9).

2-Methyl-3-cyanacetyl-indol.

1.5 g 2-Methyl-3-chloracetyl-indol werden in der Wärme in
möglichst wenig Alkohol gelöst und zu der siedenden Lösung 0.5 g Cyan-
kalium, in wenig Wasser gelöst, gegeben. Bei längerem Kochen am Rück-

¹⁶⁾ Beispiel 5 des erwähnten Patents.

flußkühler färbt sich die Lösung dunkler, nach 4-stdg. Kochen wird heißes Wasser zugesetzt, wodurch sich 2-Methyl-3-cyanacetyl-indol in kleinen, gelben, blättrigen Krystallen ausscheidet. Die Ausbeute ist fast theoretisch. Das Nitril schmilzt bei 184° . Es ist in Alkohol in der Wärme löslich, sehr schwer löslich in Wasser, unlöslich in Äther und Benzol.

0.0886 g Sbst.: 11.1 ccm N (16° , 719 mm).

Ber. N 14.1. Gef. N 14.0.

2-Methyl-indol-3-aldehyd¹⁷⁾.

Methylketol wird in der 10-fachen Menge Chloroform gelöst und mit $1\frac{1}{2}$ —2 Mol. wasserfreier Blausäure versetzt. Durch das Gemisch wird unter guter Kühlung ein langsamer Strom von trockenem Chlorwasserstoff bis zur Sättigung geleitet. Man läßt noch 2 Stdn. in der Kälte stehen und dampft dann das Chloroform im Vakuum ab. Das zurückbleibende salzsaure Imin schmilzt bei ca. 180° . Erwärmt man die wäßrige Lösung des salzsauren Imins einige Zeit auf dem Wasserbade, so scheidet sich der Aldehyd des Methylketols fast rein in feinen Nadeln vom Schmp. 198° ab. Die Ausbeute beträgt 90 % der Theorie.

0.1125 g Sbst.: 0.3109 g CO_2 , 0.0583 g H_2O . — 0.1254 g Sbst. (aus Alkohol umkrystallisiert und im Vakuum über P_2O_5 bei 100° getrocknet): 10.2 ccm N (20° , 718 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{ON}$. Ber. C 75.47, H 5.66, N 8.8. Gef. C 75.39, H 5.80, N 8.95.

2-Carbäthoxy-3-formyl-indol.

Man löst 1 Mol. Indol- α -carbonsäure-ester und 2 Mol. wasserfreie Blausäure in der 10-fachen Menge trocknen Chloroforms und leitet einen langsamen Chlorwasserstoff-Strom bis zur Sättigung ein. Nach 2-stdg. Einleiten beginnt Krystallabscheidung. Man läßt einen Tag stehen und saugt dann die grünlichen, regulären Krystalle des salzsauren Imins ab. Das Imin ist in Wasser leicht löslich. Erhitzt man die Lösung $\frac{1}{4}$ Stde. auf dem Wasserbade, so fällt der Aldehyd bereits rein aus. Beiderseits zugespitzte Prismen vom Schmp. 185° .

0.1084 g Sbst. (aus Alkohol umkrystallisiert): 7.0 ccm N (20° , 718 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$. Ber. N 6.45. Gef. N 6.50.

Athylester der Indol- α -carbonsäure.

Die Indol- α -carbonsäure wurde nach Reißert¹⁸⁾ hergestellt. Der Athylester wurde von E. Fischer erhalten, jedoch gibt er keine physikalische Konstanten an. Oddo findet den Schmp. 107° . Wir erhitzen 1 g Indol- α -carbonsäure mit einem Gemisch von 1 g konz. Schwefelsäure und 9 g Alkohol 4 Stdn. am Rückflußkühler auf dem Wasserbad und versetzten mit heißem Wasser bis zur beginnenden Trübung. Man erhält so den Ester in langen Nadeln, die auch bei mehrmaligem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol bei 119° schmolzen.

0.1206 g Sbst.: 8.2 ccm N (18° , 715 mm).

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$. Ber. N 7.4. Gef. N 7.5.

3-Formyl-indol-2-carbonsäure.

2-Carbäthoxy-3-formyl-indol wird mit konz. Kalilauge 10 Min. gekocht und filtriert. Nach dem Erkalten wird die Lösung mit verd. Salzsäure angesäuert, wobei 3-Formyl-indol-2-carbonsäure in farblosen Blättchen vom Schmp. 247° ausfällt.

Azlacton des 2-Carbäthoxy-3-formyl-indols.

0.2 g 2-Carbäthoxy-3-formyl-indol, 0.2 g Hippursäure, 0.3 ccm Essigsäure-anhydrid und 0.1 g wasserfreies Natriumacetat werden im

¹⁷⁾ Beispiel 6 des erwähnten Patents. ¹⁸⁾ B. 30, 1036 [1897].

Reagensglas 15 Min. auf dem siedenden Wasserbad erhitzt. Das Gemisch färbt sich dabei gelb. Beim Erkalten bleibt ein etwas öliges Körper zurück, der aber bald erstarrt. Man wäscht mit kaltem Wasser, kocht wiederholt mit viel heißem Wasser aus und krystallisiert nach dem Trocknen aus Chloroform um. Man erhält gelbe Nadeln vom Zers.-Pkt. 242°. Der Körper ist in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich. Die Analyse gab auf das Azlacton stimmende Zahlen.

4.811 mg Sbst.: 0.328 ccm N (16°, 721 mm).

$C_{21}H_{16}O_4N_2$. Ber. N 7.77. Gef. N 7.64.

Imin des 2-Methyl-indol-3-essigesters.

1.5 g Methylketol werden in 15 g Chloroform gelöst, 2 g Cyanessigsäure-äthylester zugegeben und durch das Gemisch ein langsamer Strom trocknen Chlorwasserstoffs geleitet. Es scheidet sich dabei ein dunkles Öl aus. Das Chloroform wird im Vakuum verdampft und das hinterbleibende Öl unter schwachem Erwärmen zum größten Teil gelöst. Vom Ungelösten wird durch rasches Filtrieren getrennt. Beim Erhitzen der wäßrigen Lösung erhält man keinen Ketonsäure-ester; wird jedoch die Lösung mit Ammoniak versetzt, so scheiden sich winzige farblose Prismen ab, die das freie Imin des 2-Methyl-indol-3-essigesters darstellen, Schmp. 151°. Das Imin ist löslich in Salzsäure, Alkohol, schwer in Äther. Es ist sehr beständig und konnte bis jetzt auch durch Erwärmen in Natronlauge nicht in den Ketonsäure-ester übergeführt werden. Ebenso wird die Estergruppe nicht verseift.

0.1259 g Sbst. (aus Alkohol umkrystallisiert): 13.2 ccm N (16°, 708 mm).

$C_{14}H_{16}O_2N_2$. Ber. N 11.54. Gef. N 11.47.

2-Methyl-3-acetyl-indol.

Methylketol wird mit 2 Mol. Acetonitril in der 10-fachen Menge absol. Äther oder trockenem Chloroform gelöst und Chlorwasserstoff unter Kühlung bis zur Sättigung eingeleitet. Nach eintägigem Stehen krystallisiert das salzsaure Imin in Nadeln aus. Es ist in Wasser schwer löslich. Zur Überführung in das Keton erhitzt man es auf dem Wasserbad 5–6 Stdn. mit einem größeren Überschuß von Wasser. Es scheidet sich dabei zunächst ein dunkles Öl ab, das bei weiterem Erhitzen schließlich vollständig zu Klumpen erstarrt. Diese werden nach dem Erkalten filtriert, auf Ton abgepreßt und mit Äther gewaschen. Löslichkeitsverhältnisse und Eigenschaften stimmen mit denen des von Jackson und E. Fischer hergestellten Ketons überein, Schmp. 195°.

0.1288 g Sbst. (aus Benzol umkrystallisiert): 9.6 ccm N (19°, 716 mm).

$C_{11}H_{11}ON$. Ber. N 8.09. Gef. N 8.28.

Trimethyl-triindolylmethan.

1.4 g 2-Methyl-3-formyl-indol und 2.1 g Methyl-indol werden mit einer Lösung von 1 g Ätzkali in 10 ccm absol. Alkohol auf dem Wasserbad 2 Stdn. erhitzt. Nach dem Erkalten wird mit verd. Salzsäure angesäuert und die saure Lösung mit viel Chloroform ausgeschüttelt. Die Chloroform-Lösung wird verdampft und der Rückstand zur Entfernung etwa unveränderten Aldehyds und Methylketols mit Alkohol und Äther behandelt. Der so erhaltene, nahezu farblose Körper ist löslich in Pyridin, schwer löslich in Chloroform und fast allen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Zur Reinigung wurde er nach dem Vorgang von Ellinger wiederholt aus Pyridin mit Benzol umgefällt. Farblose Krystalle, Schmp. 319°.

0.1203 g Sbst.: 0.3676 g CO_2 , 0.0703 g H_2O . — 0.1356 g Sbst.: 12.9 ccm N (19° , 717 mm). — 0.1682 g Sbst.: 20.0 g Pyridin, Sdp.-Erhöhung 0.065°.

$\text{C}_{28}\text{H}_{25}\text{N}_3$. Ber. C 83.37, H 6.2, N 10.4, M 403. Gef. C 83.36, H 6.54, N 10.5, M 382.

Zur weiteren Identifizierung mit dem Ellingerschen Körper wurden noch folgende Versuche unternommen: Die heiße Lösung des Methans in Eisessig wurde in überschüssiges alkohol. Ammoniak gegossen. Es fiel sofort die gelbe Farbbase vom Schmp. 229° aus. Das Methan lieferte mit Perchlorsäure erhitzt nach dem Erkalten die orangeroten, bei 248° schmelzenden Nadeln des Perchlorats. Ebenso wurde mit konz. Salzsäure das Chlorhydrat dargestellt.

Spaltung des Trimethyl-triindolylmethans.

0.1 g Trimethyl-triindolylmethan wird in alkohol. Suspension mit etwas mehr als der berechneten Menge Perchlorsäure 5 Min. zum Sieden erhitzt. Das Methan geht dabei in Lösung. Nach dem Erkalten scheidet sich Methenperchlorat aus, das man nach längerem Stehen absaugt. Das Filtrat wird mit Natronlauge alkalisch gemacht, geringe Mengen von Farbbase, herrührend von noch gelöstem Perchlorat, entfernt, und ausgeäthert. Beim Verdunsten der ätherischen Lösung hinterbleibt Methylketol, leicht kenntlich an seinem charakteristischen Geruch und dem Schmp. 62° . Das Methenperchlorat wurde durch den Schmp. 248° identifiziert. Der Misch-Schmelzpunkt mit einem nach König hergestellten Perchlorat ergab keine Depression. Erhalten wurden 0.07 g Perchlorat und 0.02 g Methylketol, was mit der Theorie nahezu übereinstimmt.

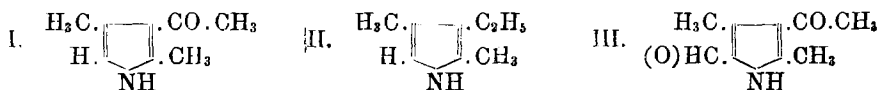
Eine Probe des Methans wurde mit Eisessig nach Ellinger kurze Zeit erhitzt, in Ammoniak gegossen und analog obiger Vorschrift behandelt. Auch in diesem Falle konnte neben dem freien Methen leicht Methylketol krystallisiert abgeschieden werden, das durch seinen Azofarbstoff weiter identifiziert wurde.

396. Hans Fischer und Hermann Ammann: Einige Umsetzungen des 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrols und über Tripyrryl-methane (I.).

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 29. August 1923.)

Die Untersuchung des 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrols (I) bietet nach verschiedenen Richtungen hin Interesse. Aus diesem Pyrrol haben Knorr und Heß¹⁾ das erste »Hämopyrrol«, das Kryptopyrrol (II) synthetisch dargestellt. Während dieses Dimethyl-äthyl-pyrrol, wie allgemein alkylierte Pyrrole, sehr unbeständig ist, zeichnet sich das Ausgangsmaterial, das Acetyl-pyrrol I durch große Stabilität aus.



Es wurde zunächst die Darstellung des 2.4-Dimethyl-3-acetyl-pyrrol-5-aldehyds (III) in Angriff genommen. Die Bearbeitung dieses Aldehyds war in mancher Hinsicht aussichtsreich, besonders in seiner Beziehung zum Phyllopyrrol, indem es nicht ausgeschlossen schien, daß

¹⁾ B. 44, 2758 [1911].