

Darstellungsvorschrift: 30 g *S-Benzyl-β-homocystein* wurden, wie früher²⁾ beschrieben, in flüssigem Ammoniak gelöst und mit etwa 8 g Natrium entbenzyliert. Nach Entfernen von Na⁺ durch Amberlite IR-C 50 wurde die währ. Lösung i. Vak. eingeengt. Der zurückbleibende farblose Sirup, der häufig langsam erstarrte, wurde in 30 ccm luftfreiem Wasser gelöst, mit 100 ccm absol. Alkohol versetzt, und die sich dabei abscheidenden Flocken wurden abfiltriert. Da nach 24stdg. Aufbewahren bei 0° nur geringe Kristallisation eingetreten war, wurde das Filtrat nochmals bei 50° i. Vak. eingeengt, bis weitere Kristallisation erfolgte. Durch Hinzufügen von 300 ccm luftfreiem absolutem Äthanol wurde nach 24 stdg. Aufbewahren bei 0° gute Kristallisation erzielt. Die Kristalle wurden in 35 ccm Wasser gelöst und mit 200–300 ccm absolutem Äthanol versetzt. Es schieden sich farblose Prismen vom Zers.-P. 176° aus. Ausb. 14 g (77.8% d. Th.).

C₄H₉NO₂S (135.1) Ber. C 35.54 H 6.71 N 10.36
Gef. C 35.59, 35.81 H 6.83, 6.97 N 10.29, 10.33

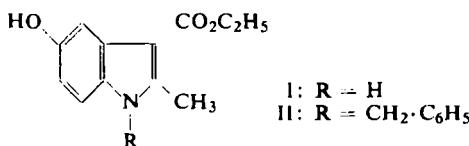
Alle Arbeiten wurden unter peinlichstem Ausschluß von Luft in Reinststickstoff-Atmosphäre durchgeführt.

GÜNTER DOMSCHKE¹⁾ und HANS FÜRST

Notiz zur Darstellung substituierter 5-Hydroxy-indole

Aus dem Institut für Organisch-Technische Chemie der Technischen Hochschule Dresden
(Eingegangen am 23. Oktober 1959)

Die jüngste Veröffentlichung von A. N. GRINEW und Mitarbb.²⁾ sowie eine uns erst jetzt bekanntgewordene Veröffentlichung der gleichen Autoren³⁾ veranlaßt uns, einige Ergebnisse über die Darstellung von 2-Methyl- (I) sowie 1-Benzyl-2-methyl-3-carbäthoxy-5-hydroxy-indol (II) und dessen Reaktionsprodukten bekanntzugeben.



I war nach der NENITZESCU'schen Indolsynthese⁴⁾ — Kondensation von Chinonen mit β-Amino-crotonsäureestern — bisher in keinem Falle mit einer über 30% hinausgehenden Ausbeute erhalten worden^{4,5)}. Dieses Ergebnis erschien uns einer Nachprüfung wert.

¹⁾ Aus der Dissertat. G. DOMSCHKE, Techn. Hochsch. Dresden 1959.

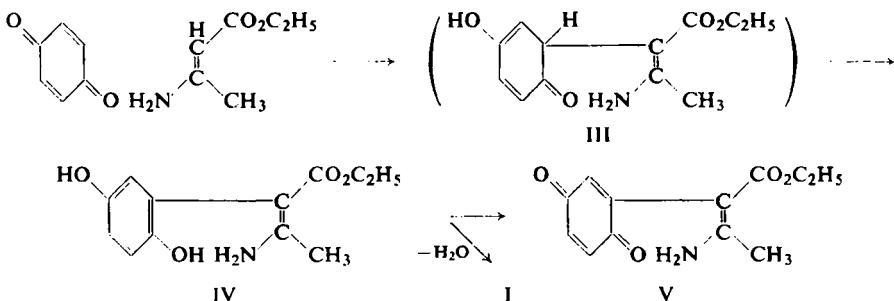
²⁾ A. N. GRINEW, W. N. ERMAKOWA, E. WROTEK und A. P. TERENTEW, J. allg. Chem. (russ.) **29**, 2777 [1959].

³⁾ A. N. GRINEW, W. N. ERMAKOWA und A. P. TERENTEW, Ber. Akad. Wiss. UdSSR **121**, 862 [1958].

⁴⁾ C. D. NENITZESCU, Bul. Soc. chim. România **11**, 37 [1929].

⁵⁾ A. N. GRINEW, N. K. KULBOWSKAJA und A. P. TERENTEW, J. allg. Chem. (russ.) **25**, 1355 [1955].

Zunächst entsteht durch eine einfache 1,4-Addition des β -Amino-crotonsäure-äthylesters an das *p*-Benzochinon ein instabiles Additionsprodukt III mit der Konfiguration eines Di-hydrobenzols, das in die „enolische“ Form des aromatischen Hydrochinontyps (IV) übergeht. Es ist wahrscheinlich, daß dieses Reaktionsprodukt ein niedrigeres Oxydationspotential als *p*-Benzochinon besitzt⁴⁾ und daher von diesem wiederum zum chinoiden System V oxydiert werden kann. Dadurch wird es der Reaktion in der gewünschten Richtung entzogen.



Es darf also in der Reaktionslösung möglichst nie ein Überschuß an Chinon vorhanden sein, gleichzeitig muß die Wasserabspaltung aus dem Additionsprodukt begünstigt werden. Von ausschlaggebender Bedeutung ist auch das Lösungsmittel.

Obwohl NENITZESCU in Benzol-Lösung ausschließlich zu einem Produkt gelangte, das durch Addition von 2 Mol. β -Amino-crotonsäureester an 1 Mol. Chinon entstanden war, wurde die Reaktion nochmals in diesem Lösungsmittel untersucht. Dabei stellte sich erwartungsgemäß heraus, daß bei entsprechendem Überschuß (Mol.-Verhältnis 4:1) an β -Amino-crotonsäure-äthylester und Herausschleppen des Reaktionswassers das gewünschte, über das Monoadditionsprodukt entstehende 2-Methyl-3-carbäthoxy-5-hydroxy-indol (I) gebildet wurde. Die Ausbeute konnte sogar bis auf 55% gesteigert werden. Ein Teil des im Überschuß angewendeten β -Amino-crotonsäure-äthylesters ließ sich aus der Mutterlauge zurückgewinnen. In Chloroform als Lösungsmittel erhält man gar bei einem Mol.-Verhältnis von nur 2:1 Ausbeuten von 58% d. Th.

Auf die gleiche Weise wurde auch der 1-Benzyl-2-methyl-5-hydroxy-indol-carbonsäure-(3)-äthylester (II) dargestellt. Dieser Ester wurde anschließend in einer größeren Arbeit zur Carbonsäure verseift; von dieser ausgehend, wurden bisher unbekannte Serotoninanaloga synthetisiert. Hierüber soll in Kürze berichtet werden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmelzpunkte sind korrigiert

2-Methyl-3-carbäthoxy-5-hydroxy-indol (I): a) In Benzol-Lösung: 100 ccm Benzol und 129 g (1 Mol) β -Amino-crotonsäure-äthylester erhitzt man unter Rühren auf dem Wasserbade. Unter weiterem Rühren läßt man dann getrennt die Benzol-Lösungen von 54 g (0.5 Mol) *p*-Benzochinon und weiteren 129 g (1 Mol) β -Amino-crotonsäure-äthylester langsam und gleichmäßig zutropfen. Das Reaktionswasser sammelt man in einem Wasserabscheider. Nach beendetem Zugabe erhitzt man noch $1/2$ Stde., läßt dann erkalten und saugt ab. Durch Einengen der Mutterlauge erhält man einen weiteren Anteil. Zur Weiterverarbeitung ist das Produkt meist rein genug, es kann aus Aceton oder Chloroform umkristallisiert werden. Ausb. 54–60 g (49–55% d. Th.). Schmp. 205° (Lit.⁴⁾: 205°.

b) In Chloroform: 70 ccm Chloroform werden auf dem Wasserbade zum Sieden erhitzt. Man löst 27 g (0.25 Mol) *p*-Benzochinon und 65 g (0.5 Mol) β -Amino-crotonsäure-äthylester in 50 ccm Chloroform und bringt beide Lösungen durch weiteren Chloroformzusatz auf gleiche Volumina. Im Verlaufe von 5 Stdn. lässt man die Lösungen möglichst gleichmäßig nebeneinander der siedenden Reaktionsmischung zutropfen; das gebildete Reaktionswasser wird abgeschieden. Hernach erhitzt man noch etwa 1/2 Stde. und lässt dann erkalten. Ausb. 29 - 32 g (53 - 58% d. Th.). Schmp. wie oben.

I-Benzyl-2-methyl-3-carbäthoxy-5-hydroxy-indol (II): 11 g (0.1 Mol) *p*-Benzochinon und 22 g (0.1 Mol) β -Benzylamino-crotonsäure-äthylester werden mit etwa 150 ccm Chloroform als Lösungsmittel, wie soeben beschrieben, zur Reaktion gebracht; der Chinonlösung setzt man noch 0.5 - 1 ccm 80-proz. Ameisensäure zu. Das Reaktionsprodukt wird aus Äthanol oder Chloroform umkristallisiert. Ausb. 15 - 18 g (49 - 58% d. Th.). Schmp. 198 - 199° (Lit.²: 195°).

$C_{19}H_{19}NO_3$ (309.4) Ber. C 73.77 H 6.19 N 4.53 Gef. C 74.12 H 6.16 N 4.57

HEINZ P. FRITZ, WOLFGANG LÜTTKE, HANS STAMMREICH
und ROBERTO FORNERIS

Notiz über IR- und Raman-spektroskopische Untersuchungen zur Struktur des Di-benzol-chroms und seines Kations

Aus den Instituten für Anorganische Chemie der Universität München,
für Physikalische Chemie der Universität Freiburg i. Br. und dem
Departamento de Física, Universidade de São Paulo, Brasilien

(Eingegangen am 29. Oktober 1959)

Für das von E. O. FISCHER und W. HAFNER¹⁾ erstmals dargestellte Di-benzol-chrom war durch Kristallstrukturuntersuchungen²⁾ und durch Dipolmomentmessungen³⁾ eine zentro-symmetrische Doppelkegel- oder „sandwich“-Struktur gefunden worden. Die theoretische Diskussion hat dann für die Bindungsverhältnisse und die darin begründeten feineren Struktureigenschaften vor allem die beiden folgenden Vorstellungen entwickelt:

Während man einerseits die Verknüpfung des Zentralatoms mit dem einzelnen Benzol-liganden in 3 bevorzugten Richtungen erfolgend annahm, wurde andererseits eine völlig gleichartige Bindung sämtlicher Ring-Kohlenstoff-Atome über ihre π -Elektronen an das Metall postuliert, nachdem die frühere Auffassung der Ein-Elektronenbindung (wie sie auch für Ferrocen vorgeschlagen wurde) heute als überholt gilt⁴⁾.

Wir stellten uns daher die Aufgabe, zwischen den durch diese Vorstellungen nahegelegten Eigensymmetrien des Gesamtkomplexes und auch der Einzelliganden experimentell durch Aufnahme und Analyse des Schwingungsspektrums zu entscheiden.

1) Z. Naturforsch. **10b**, 665 [1955].

2) E. WEISS und E. O. FISCHER, Z. anorg. allg. Chem. **286**, 142 [1956].

3) E. WEISS, Z. anorg. allg. Chem. **287**, 236 [1956].

4) Vgl. hierzu: E. O. FISCHER und H. P. FRITZ in EMÉLEUS-SHARPE, Advances in Inorganic and Radiochemistry, vol. I, 55 - 115, Academic Press Inc., New York 1959.