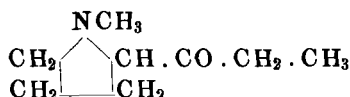


ist ¹⁾, die Wahl nur noch zwischen wenigen Formeln, d. h. an welcher Stelle der Dreikohlenstoffseitenkette man die Carbonylgruppe annehmen will. In dem Gedanken, dass die Constitution vielleicht die folgende sein möchte:



wurde ein vorläufiger Versuch der Synthese des Hygrins $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}$ aus Hygrinsäurechlorid und Zinkäthyl angestellt. Derselbe ergab auch eine Base, die aber bisher noch nicht eingehender untersucht werden konnte.

Zu dem Hygrin $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{NO}$ steht das Cuskygrin $\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}$ der Formel nach anscheinend in dem einfachen Verhältnis, dass ein Wasserstoff der ersteren durch einen einwerthigen *n*-Methylpyrrolidinrest ersetzt ist. Doch ist dieser Auffassung vorläufig der Oxydationsverlauf nicht gerade günstig.

Noch möchten wir erwähnen, dass die Hygrine beim Erhitzen mit festem Kali energisch zersetzt werden, und dass diese Reaction vielleicht weitere Aufschlüsse über ihre Constitution zu liefern im Stande sein wird.

Mit dem Nachweis, dass die Hygrine *n*-Methylpyrrolidinabkömmlinge sind, treten dieselben in eine gewisse nähere Beziehung zum Nicotin, in welchem Pinner ²⁾ aus seinen Untersuchungen gleichfalls auf den *n*-Methylpyrrolidinrest schliesst, ohne ihn allerdings bisher aus dieser Verbindung isolirt zu haben. Das Nicotin ist also jedenfalls nicht mehr der einzige Vertreter dieser Grundform unter den natürlich vorkommenden Alkaloiden.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.

131. Emil Fischer und Hugo Hütz: Ueber eine neue Bildungsweise von Indolderivaten.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 18. März.)

Das α -Benzoïnoxim ³⁾ verliert beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure die Elemente des Wassers und verwandelt sich in eine Verbindung $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}$, welche bei Einwirkung von reducirenden Agentien leicht und vollständig in Pr2-Phenylindol übergeht. Da dieselbe ferner den mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn intensiv

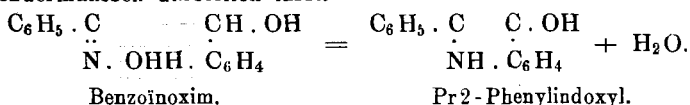
¹⁾ Diese Berichte 26, 851.

²⁾ Diese Berichte 26, 292.

³⁾ M. Wittenberg und V. Meyer, diese Berichte 16, 504.

färbt und sich in Alkalien leicht löst, so muss man annehmen, dass der Sauerstoff als Hydroxyl im Pyrrolkern steht. Wir betrachten sie demnach als Oxyphenylindol oder, was dasselbe ist, als Pr2-Phenylindoxyl.

Ihre Entstehung aus dem Benzoïnoxim ist ein recht merkwürdiger Vorgang, welcher ohne Analogie dasteht und sich schematisch folgendermaassen darstellen lässt.



Die Reaction scheint aber nur eine beschränkte Gültigkeit zu haben; denn es ist uns weder bei dem Oxim des Desoxybenzoïns, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}}_6\text{H}_5$, noch bei dem Phenylacetoxim, $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \text{OH}$,

gelungen, auf die gleiche Art ein Indol zu gewinnen.

Der Vorgang ist ferner durch die Configuration der Oximgruppe beeinflusst, wie das Verhalten des β -Benzoïnoxims¹⁾ beweist. Ein Präparat, welches nicht ganz frei von α -Verbindung war, gab allerdings etwas Phenylindoxyl, aber doch so wenig, dass dasselbe vielleicht nur von dem isomeren Oxim her stammt. Es wäre deshalb wohl noch möglich, dass das bisher unbekannte β -Oxim des Desoxybenzoïns im Gegensatze zu der geprüften α -Verbindung in Phenylindol übergeführt werden kann.

Vor 7 Jahren hat Laubmann²⁾ aus dem Phenylhydrazon des Benzoylcarbinols durch Schmelzen mit Chlorzink ein amorphes Product gewonnen, welches nach der Entstehungsweise und der Analyse Phenylindoxyl hätte sein können. Da aber die Reduction zu Phenylindol nicht gelang, so hat Laubmann selbst die Richtigkeit seiner Formel in Zweifel gezogen. In der That zeigt sein Product mit der von uns gewonnenen Verbindung nicht die geringste Aehnlichkeit.

Pr2-Phenylindoxyl.

Das fein gepulverte α -Benzoïnoxim löst sich in der 20fachen Menge kalter concentrirter Schwefelsäure beim kräftigen Umschütteln ziemlich leicht auf und die Flüssigkeit färbt sich erst gelbbraun, später dunkelroth. Giesst man dieselbe nach 3stündigem Stehen bei Zimmertemperatur auf Eiswasser, so fällt das Phenylindoxyl als gelber flockiger Niederschlag. Dasselbe wird ausgeäthert und nach dem Verdampfen des Aethers aus warmem Chloroform umkrystallisirt. Im Vacuum über Schwefelsäure getrocknet, hat es die Zusammensetzung $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{NO}$.

Analyse: Ber. Procente: C 80.39, H 5.26, N 6.70.
Gef. » » 80.65, » 5.40, » 6.76.

¹⁾ A. Werner, diese Berichte 23, 2334. ²⁾ Ann. d. Chem. 243, 246.

Das Phenylindoxyl bildet kleine, gelbe, glänzende Nadeln; es schmilzt nicht ganz constant, beim raschen Erhitzen gegen 175° , zu einer gelben Flüssigkeit, welche sich alsbald unter starker Gasentwicklung in eine dunkle theerartige Masse verwandelt. Bei grösseren Mengen findet diese Zersetzung unter Verpuffung statt.

Von verdünnter Natronlauge wird es rasch aufgenommen, durch concentrirte Natronlauge aber wieder als Salz gefällt. Die alkalische Lösung scheidet beim Ansäuern die unveränderte Substanz ab. Beim Stehen an der Luft aber färbt sie sich durch Oxydation langsam dunkelgrün und scheidet braune Flocken ab. Den mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn färbt die Lösung des Phenylindoxyls in verdünntem Alkohol je nach der Concentration roth- bis blauviolet. In warmer starker Salzsäure löst sich die Verbindung in erheblicher Menge, wird aber durch Wasser gefällt. Beim Erkalten der salzsauren Lösung krystallisiren feine, farblose Nadeln, welche indessen beim Trocknen über Schwefelsäure im Vacuum alle Salzsäure verlieren. Die Lösung in Benzol färbt sich auf Zusatz von Pikrinsäure roth, was auf die Bildung eines Pikrates hindeutet; aber dasselbe ist nicht sehr beständig, da bei Anwendung von molecularen Mengen der grössere Theil des Phenylindoxyls aus der Benzollösung unverändert auskrystallisirt.

Die Bildung des Phenylindoxyls ist ein recht glatter Process, denn die Ausbeute an Rohproduct beträgt etwa 80 pCt. und die an reinem krystallisirten Präparat etwa 60 pCt. des angewandten Oxims.

Fast ebenso leicht entsteht das Phenylindoxyl aus dem Oxim des Methylbenzoïns mit concentrirter Schwefelsäure, wobei die Methylgruppe abgespalten wird.

Aehnlich der Schwefelsäure wirkt beim α -Benzoïnoxim Erhitzen mit trockenem Chlorzink auf 100° , nur ist die Ausbeute an Phenylindoxyl sehr viel geringer.

Reduction des Phenylindoxyls.

Dieselbe erfolgt leicht und mit recht guter Ausbeute, wenn man 1 Theil Phenylindoxyl in 20 Theilen Eisessig löst, 2 Theile Zinkstaub zufügt und $1\frac{1}{2}$ Stunden in gelindem Sieden erhält. Das Filtrat scheidet beim Verdünnen mit Wasser alsbald das gebildete Pr2-Phenylindol ab. Letzteres wurde durch den Schmelzpunkt, das Pikrat, die Fichtenspahnreaction, die Löslichkeit und die Analyse identificirt.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_{11}N$.

Procente: C 87.05, H 5.70, N 7.25.

Gef. » » 87.08, » 5.72, » 7.41.

Dieselbe Verwandlung erleidet das Phenylindoxyl beim Kochen mit einer Lösung von Jodwasserstoff in Eisessig.