

**365. A. E. Arbusow und W. M. Tichwinsky:**  
**Über die Darstellung von substituierten Indolen durch katalytische Spaltung der Arylhydrazone.**

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 2. Mai 1910; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. J. Houben.)

Die beste und beinahe einzige Methode zur Darstellung von substituierten Indolen ist die von Emil Fischer im Jahre 1886 vorgeschlagene.

Diese besteht, wie bekannt, in der Abspaltung von Ammoniak aus den Aldehyd- und Ketonhydrazonen unter der Wirkung von Zinkchlorid, wobei auf 1 Mol. Hydrazon wenigstens 1 Mol. Zinkchlorid genommen wird.

Auf unseren eigenen Untersuchungen über die katalytische Spaltung des Phenylhydrazins durch monohaloide Kupfersalze fußend und unter Berücksichtigung der Arbeiten von Fleming Struthers<sup>1)</sup>, stellten wir es uns zur Aufgabe, die katalytische Wirkung der monohaloiden Kupfersalze (und auch einiger anderer Salze) auf die Hydrazone hauptsächlich der Aldehyde und Ketone zu untersuchen.

Es stellte sich heraus, daß die monohaloiden Salze CuCl, CuBr und auch PtCl<sub>2</sub> und ZnCl<sub>2</sub> u. a. katalytisch auf die Aldehyd- und Ketonhydrazone wirken, wobei je nach der Konstitution der Hydrazone sehr verschiedene Spaltungstypen beobachtet werden.

Eine katalytische Spaltung nach dem Indol-Typus hin beobachteten wir für folgende Hydrazone: Phenylhydrazon des Methyl-äthylketons und des Propionaldehyds und auch für das Tolyldiazon des Propionaldehyds.

### Experimenteller Teil.

#### *Pr*-2.3-Dimethyl-indol.

Das Phenylhydrazon des Methyläthylketons wurde nach den Angaben E. Fischers bereitet. Nach zwei Destillationen im Vakuum war das Hydrazon rein.

In einen Destillierkolben unseres Laboratoriums wurden 50 g Phenylhydrazon und 0.1 g Kupferchlorür gebracht. Beim Erhitzen des Kolbens auf Woodscher Legierung löste sich das Kupferchlorür zuerst im Hydrazon. Dann, als die Temperatur der Flüssigkeit auf 180° stieg (die Thermometerkugel tauchte in die Flüssigkeit), begann eine Zersetzung des Hydrazons unter Bildung von Ammoniak-Blasen. Das Ammoniak wurde in Absorptionsgefäßen mit Schwefelsäure aufgefangen. Nach einiger Zeit (2—3 Stunden) hörte die Gasbildung auf, und die Zersetzung konnte als beendet betrachtet werden. Die Temperatur der Flüssigkeit betrug dabei 230°. Darauf wurden

<sup>1)</sup> Chem. Zentralbl. 1905, I, 1232.

die Zersetzungsprodukte einer Destillation unter vermindertem Druck unterworfen. Bei  $p = 18$  mm ging zuerst eine hellgelbe Flüssigkeit, Sdp.  $82-86^{\circ}$ , über. Dann stieg die Temperatur ziemlich schnell bis auf  $170-180^{\circ}$ , und in der Vorlage sammelte sich eine nahezu farblose Flüssigkeit an, welche bald krystallinisch erstarrte. Im Destillierkolben blieben zuletzt 2-3 g eines braunen Harzes übrig.

Das krystallinische Produkt wurde zuerst auf einem Porzellanteller abgepreßt, dann zweimal aus heißem Ligroin umkrystallisiert. Es bildete glänzende, farblose Blättchen mit starkem Geruch nach Fäces. Der Schmelzpunkt der Krystalle lag bei  $103.5-104^{\circ}$ . Nach E. Fischer schmilzt *Pr*-2.3-Dimethyl-indol bei  $106^{\circ}$ .

Die Analyse der Krystalle ergab folgende Resultate:

0.1833 g Sbst.: 0.5584 g  $\text{CO}_2$ , 0.1326 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N}$ . Ber. C 82.75, H 7.6.

Gef. » 83.07, » 8.00.

Die Ausbeute an rohem Dimethylindol betrug ca. 60 % der Theorie.

#### *Pr*-3-Methyl-indol (Skatol).

Das Phenylhydrazon des Propionaldehyds wurde nach E. Fischer bereitet. Das zweimal im Vakuum destillierte Hydrazon war rein.

In den Destillierkolben wurden 50 g Hydrazon und 0.1 g Kupferchlorür gebracht. Beim Erhitzen des Kolbens löste sich das Kupferchlorür. Bei  $180^{\circ}$  begann eine merkliche Zersetzung unter Ausscheidung von Ammoniak. Nach einiger Zeit, als die Temperatur der Flüssigkeit  $220^{\circ}$  erreicht hatte, hörte die Gasbildung auf. Beim Destillieren der Reaktionsprodukte unter vermindertem Druck wurde in geringer Menge eine Fraktion mit dem Sdp.  $86-87^{\circ}$  unter  $p = 20$  mm (bei gewöhnlichem Druck  $182-183^{\circ}$ ) erhalten, welche sich als Anilin erwies. Dann stieg die Temperatur rasch, und in die Vorlage ging eine Flüssigkeit über, welche bald krystallinisch erstarrte.

Sowohl nach dem starken Fäkaliengeruch, als auch nach dem Schmp.  $95^{\circ}$  erwies sich diese Substanz als Skatol. Die Ausbeute an rohem Skatol betrug 60 % der Theorie (nach E. Fischers Methode 34 % der Theorie). Wurde Platinchlorür als Katalysator angewandt, so bildete sich weniger Anilin, aber mehr Harz, und die Ausbeute an Skatol betrug 61 % der Theorie. Bessere Resultate wurden beim Verwenden von Zinkchlorid als Katalysator erhalten. Die Ausbeute an chemisch reinem Skatol betrug in diesem Falle 73-74 % der Theorie.

#### *Bz*-3-*Pr*-3-Dimethyl-indol.

Das Tolyldiazon des Propionaldehyds wurde durch vorsichtiges Mischen von *p*-Tolyldiazin und Aldehyd erhalten. Mit geschmolzenem, zerstampftem Kaliumcarbonat getrocknet, destillierte das Hydrazon als gelbes

Öl bei 158° unter  $p = 17$  mm über. In den Destillierkolben wurden 43 g des auf oben beschriebene Weise bereiteten Hydrazons gebracht und 0.1 g Kupferchlorür hinzugefügt.

Beim Erhitzen des Kolbens auf 180° löste sich das Kupferchlorür unter Braunfärbung der Lösung, beim weiteren Erhitzen des Hydrazons begann eine Zersetzung unter Ammoniak-Ausscheidung. Während der Zersetzung ging in die Vorlage eine leicht bewegliche Flüssigkeit über, welche später einzeln untersucht wurde. Nachdem die Zersetzung zu Ende gegangen war, wurden die im Kolben zurück gebliebenen Reaktionsprodukte im Vakuum destilliert. Bei  $p = 25$  mm ging in die Vorlage zuerst bei ca. 120° ein Öl über, welches bald krystallisierte. Dann stieg die Temperatur rasch, und es ging eine Flüssigkeit, Sdp. ca. 170°, über. Diese Fraktion (Sdp. ca. 120° bei  $p = 25$  mm) wurde noch einmal in einem Classenschen Kolben bei  $p = 10$  mm destilliert und siedete in ihrer Hauptmasse bei 86–87°. Die Flüssigkeit in der Vorlage erstarrte bald zu Krystallen. Die zweimal aus Petroläther umkrystallisierte Substanz bildet farblose, an Borsäure erinnernde Blättchen. Schmp. der Krystalle 42.5°. Die mittlere Fraktion erwies sich also, wie zu erwarten war, als *p*-Toluidin. Kahlbaumsches *p*-Toluidin schmilzt bei 43.5°, eine Mischung beider bei 42.5°.

Die letzte Fraktion krystallisierte ebenfalls bald. Die Krystalle wurden auf eine poröse Tonplatte aufgestrichen und, nachdem sie getrocknet waren, zweimal aus heißem Petroläther umkrystallisiert. Aus diesem Solvens krystallisiert die Verbindung in farblosen, zarten, seidenglänzenden Nadeln. Der Geruch der Verbindung erinnert nur in schwachem Grade an Skatol. Der Schmelzpunkt der Krystalle liegt bei 74–74.5°.

Die Elementaranalyse ergab folgende Resultate:

0.1650 g Sbst.: 0.5027 g CO<sub>2</sub>, 0.1195 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>N. Ber. C 82.75, H 7.58.

Gef. » 83.07, » 8.08.

Die Verbindung mit dem Schmp. 74–74.5° ist also reines Dimethyl-indol.

Die Untersuchung wird fortgesetzt und soll auf die Hydrazone anderer Carbonylverbindungen ausgedehnt werden.

Nowo-Alexandria, Gouv. Lublin, Rußland, 18. Juni 1910.