

zeigte ganz schwach saure Reaktion, war spielend leicht in Wasser und sehr schwer in absolutem Alkohol löslich. Ausbeute 1.2 g. Das Drehungsvermögen in Wasser war $[\alpha]_D^{20} = 18.7^\circ$, das Reduktionsvermögen gegen Fehlingsche Lösung betrug 27% desjenigen der Cellobiose. Die Anwesenheit der Cellobiose wird sehr wahrscheinlich gemacht durch die Osazonprobe.

0.4 g in 4 ccm Wasser mit 0.4 g Phenylhydrazin-hydrochlorid und 0.6 g Natriumacetat 1 Stunde im Wasserbad erhitzt. Erhalten 0.068 g Osazon, das nach dem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt und den Stickstoffgehalt des Phenylcellobiosazons zeigte. Wir haben dann auch genau unter denselben Bedingungen eine Osazonprobe mit reiner Cellobiose angestellt und konnten aus der erhaltenen Menge ebenfalls den Schluß ziehen, daß obiger Zucker ungefähr 30% Cellobiose enthielt.

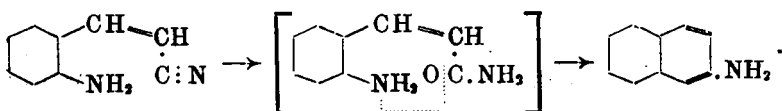
Den Hauptbestandteil des Rohzuckers haben wir leider weder rein isolieren, noch in ein krystallisierendes Derivat überführen können.

404. R. Pschorr und Gerh. Hoppe: Über das *o*-Amino-benzylcyanid und seine Umwandlung in α -Amino-indol und in Indol.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 5. August 1910.)

Wie Pschorr ¹⁾ zeigte, geht das *o*-Amino-zimtsäurenitril durch Alkalien oder Säuren unter Ringschluß in α -Amino-chinolin über. Dieser Vorgang erklärt sich entweder durch Wanderung von Wasserstoff der Aminogruppe an den Nitril-Stickstoff oder durch intermediäre Verseifung des Nitrils zum Amid und darauffolgende Abspaltung von Wasser:



Es erschien uns nach verschiedenen Richtungen hin von Interesse, festzustellen, ob auch bei dem nächst niederen Homologen, dem *o*-Amino-benzylcyanid, die analoge Umwandlung zu einem Indol derivat eintritt.

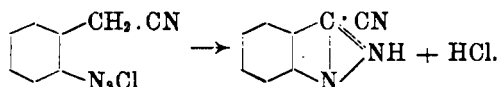
¹⁾ Diese Berichte **31**, 1289 [1898].

Das *o*-Amino-benzylcyanid konnte bisher nicht isoliert werden. Versuche zu seiner Darstellung wurden von Salkowski ¹⁾ angestellt, sie führten aber aus den unten angegebenen Gründen nicht zum Ziele. Eine eingehendere Bearbeitung des Gegenstandes scheint durch die erschwerte Gewinnung des *o*-Nitro-benzylcyanids verhindert worden zu sein, da die bisher üblichen Methoden zu seiner Bereitung, Nitrierung von Benzylcyanid ²⁾ oder Umsetzung von *o*-Nitro-benzylchlorid mit Cyankalium ³⁾, nur geringe Ausbeuten liefern.

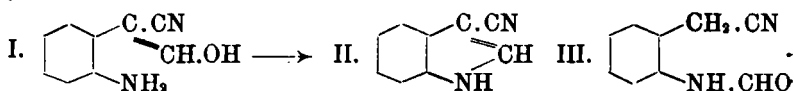
Diese Schwierigkeit konnten wir beseitigen, indem wir das *o*-Nitro-benzylcyanid aus der nach den Angaben von Reißert ⁴⁾ leicht zugänglichen *o*-Nitrophenyl-essigsäure über das Chlorid und Amid bereiteten.

Die Reduktion zum Amin nahmen wir ebenso wie Salkowski mittels Zinn und Salzsäure vor, vermieden jedoch jede unnötige Temperatursteigerung. Die Isolierung der Base gelingt am besten, wenn man das schon von Salkowski erwähnte Zinndoppelsalz in konzentrierter wäßriger Lösung unter Kühlung mit Natronlauge zerlegt. Man erhält dann sofort ein farbloses, krystallinisches Produkt. Versuchten wir, das Amin nach Übersättigen der reduzierten Lösung mit Natronlauge durch Ausäthern zu isolieren, so trat bisweilen, entsprechend den Angaben von Salkowski, die störende, starke Blaufärbung ein, die, wie wir feststellten, auf der Anwesenheit bereits gebildeten α -Amino-indols beruht und die Gewinnung reinen *o*-Amino-benzylcyanids erheblich erschwert.

Das *o*-Amino-benzylcyanid ist zufolge der *ortho*-Stellung des »sauren« Methylens zur Aminogruppe zu leicht eintretenden, innerhalb des Moleküls verlaufenden Kondensationen befähigt. So führt die Einwirkung von salpetriger Säure zum Nitril der Indazol-carbonsäure, indem das intermediär entstandene Diazoniumsalz sofort Salzsäure abspaltet:



Führt man in das Methylen den Formylrest ein (I), so erfolgt ebenfalls sofort ein Ringschluß, indem unter Abspaltung von Wasser β -Indol-carbonsäurenitril (II) sich bildet:



¹⁾ Diese Berichte 17, 508 [1884].

²⁾ Diese Berichte 17, 507 [1884].

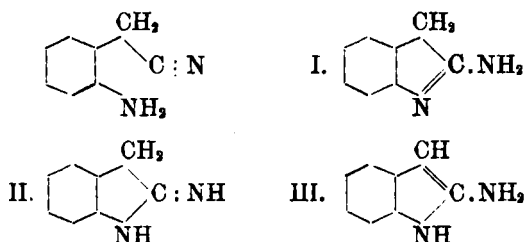
³⁾ Diese Berichte 19, 2635 [1886].

⁴⁾ Diese Berichte 30, 1036 [1897].

Dagegen gelang es uns nicht, die Wasser-Abspaltung herbeizuführen, als wir den Formylrest statt in das Methylen in die Aminogruppe eingeführt hatten (III).

Während bei der erstgenannten Kondensation der Nachweis über den erwähnten Reaktionsverlauf durch Verseifung des Nitrils zur bekannten Indazol-carbonsäure und deren Umwandlung in Indazol erbracht werden konnte, scheiterten die gleichen Versuche beim β -Indol-carbonsäurenitril an der Schwierigkeit der Verseifung und der leichten Zersetzlichkeit der zu erwartenden Säure. Hier gelang der Konstitutionsnachweis durch den Aufbau des β -Indol-carbonsäurenitrils ausgehend vom Indol. Dieses liefert, wie Ellinger und Flamand¹⁾ zeigten, nach der Tiemann-Reimerschen Synthese den β -Indolaldehyd, dessen Oxim sich durch Abspaltung von Wasser in das vorgenannte Nitril verwandeln läßt.

Die wichtigste Reaktion des *o*-Amino-benzylecyanids stellt die eingangs erwähnte Umlagerung durch Alkalien dar. Setzt man einen analogen Ringschluß, wie er bei der Bildung von α -Amino-chinolin aus *o*-Amino-zimtsäurenitril stattfindet, voraus, so mußte sich hier ein Indolderivat ergeben, für das drei Formeln in Betracht gezogen werden konnten:



Von diesen leiten sich die beiden ersten (I, II) vom Pseudo- bzw. Dihydro-indol ab, die dritte (III) entspricht dem noch unbekanntem, mehrfach gesuchten Amino-indol.

Wie zu erwarten war, gestaltete sich der Konstitutionsbeweis, der, sich auf die unten besprochenen Beziehungen zum bekannten α -Indol-urethan gründet, zugunsten des α -Amino-indols. Vielleicht ist die Pseudo- oder die Dihydroform als das Zwischenprodukt der Reaktion anzusehen, da die Bildung des Aminoindols aus Amino-benzylecyanid nicht ausschließlich auf der Verschiebung von Wasserstoff vom Amin an den Nitrilstickstoff beruht. Sie erfordert außerdem die Wanderung eines Wasserstoffes vom Kohlenstoff an eines der beiden Stickstoffatome.

¹⁾ Ztschr. f. physiol. Chem. 55, 15 [1908].

Das α -Amino-indol ist in Wasser löslich, die wäßrige Lösung reagiert alkalisch, aus ätherischer Lösung wird die Base durch Kohlensäure nicht gefällt. In mancher Hinsicht gleicht es den α -Aminopyridinen. So bleibt auch hier salpetrige Säure ohne Einfluß, es sei denn, daß sie bei längerer Wirkungsdauer zu Verharzung führt.

Auch die Reduktion mit Natrium in alkoholischer Lösung verläuft analog wie bei den Aminopyridinen. Unter Abspaltung von Ammoniak tritt die Bildung von Indol ein. Dadurch ist eine neue Synthese des Indols auf nassem Wege, ausgehend vom *o*-Aminobenzylcyanid, ermittelt, die sich vielleicht auch zur Gewinnung von Derivaten dieser wichtigen Base brauchbar erweisen dürfte.

Ebensowenig, wie die Überführung von α -Aminoindol in Oxindol durch salpetrige Säure eintritt, konnte sie durch Erhitzen mit Alkalien herbeigeführt werden. Das Aminoindol unterscheidet sich darin wesentlich vom α -Aminochinolin. Die Bildung von Oxindol wurde dagegen beobachtet, als zur Umlagerung des Aminobenzylcyanids wäßrige oder alkoholische Natronlauge zur Anwendung kam und dann angesäuert wurde. Vermutlich ist diese Erscheinung auf die intermediäre Verseifung des Nitrils zur Aminosäure zurückzuführen, die nach den grundlegenden Beobachtungen von Baeyer¹⁾ in freiem Zustande nicht existenzfähig ist.

Gegen Säurechloride erweist sich das α -Amino-indol sehr reaktionsfähig, indem es zwei Acyle aufnimmt. Aus diesem Grunde gelang es uns nicht, mittels Chlorkohlensäureester zu dem von Piccini und Salmoni²⁾ hergestellten α -Indolurethan zu gelangen, doch konnte immerhin das Kondensationsprodukt aus α -Aminoindol und Chlorkohlensäureester, das zwei Carboxäthyle enthält, zur Konstitutionsbestimmung verwendet werden. Wie wir fanden, reagiert nämlich auch das α -Indolurethan von Piccini und Salmoni noch mit Chlorkohlensäureester; das Produkt ist identisch mit der eben erwähnten, aus *o*-Amino-benzylcyanid stammenden Verbindung.

Da für die von Piccini und Salmoni erhaltene Substanz die Konstitution des α -Indolurethans zufolge der Bildungsweise aus α -Indolcarbonsäure nach der Reaktion von Curtius feststeht, so kann dem gemeinsamen Umwandlungsprodukt nur die Konstitution des α -Aminoindols zu Grunde liegen.

Experimentelles.

Das Ausgangsmaterial der Untersuchung, die *o*-Nitro-phenyl-essigsäure, wurde im allgemeinen nach den Angaben von A.

¹⁾ Diese Berichte 11, 583. [1873].

²⁾ Gazz. chim. Ital. 32, 1, 253.

Reißert¹⁾ aus *o*-Nitrotoluol gewonnen mit dem einen Unterschied, daß die durch Kondensation mit Oxalester und nachfolgende Verseifung gebildete *o*-Nitrophenyl-brenztraubensäure nicht in festem Zustand isoliert wurde. Wir entzogen die Säure der ätherischen Lösung durch Schütteln mit Natronlauge und verwendeten die alkalische Lösung direkt zur Oxydation mit Wasserstoffsuperoxyd. Die Ausbeute an *o*-Nitrophenyllessigsäure betrug ca. 45% der Theorie.

Chlorid und Amid der *o*-Nitrophenyl-essigsäure.

In eine Suspension von 60 g gepulvertem Phosphorpentachlorid in 240 ccm Äther werden innerhalb einer Stunde 60 g *o*-Nitrophenyl-essigsäure in kleinen Portionen eingetragen. Nachdem das Phosphorpentachlorid verschwunden ist, läßt man noch einige Zeit stehen, dampft im Vakuum bei ca. 30° ab, nimmt das zurückbleibende, allmählich erstarrende Chlorid der Nitrophenyllessigsäure mit einem Gemisch von 300 ccm Benzol und 400 ccm Äther auf und leitet Ammoniakgas ein. Der sich ausscheidende Niederschlag wird abgesaugt und nach Waschen mit Äther in 300 ccm Wasser suspendiert. Dabei bleibt das Amid der Nitrophenyl-essigsäure in einer Ausbeute von ca. 90% der Theorie zurück. Das Produkt ist zur weiteren Verarbeitung genügend rein. Aus Alkohol oder Benzol krystallisiert es in Blättchen oder flachen Nadeln, die bei 160° schmelzen.

$C_8H_8N_2O_3$. Ber. N 15.55. Gef. *) N 15.29.

Die Umwandlung des Amids in das Nitril gelingt sowohl durch Destillation mit Phosphorpentoxyd, wie mit Thionylchlorid. Der besseren Ausbeute wegen ist letzteres vorzuziehen.

20 g *o*-Nitrophenyl-essigsäureamid werden mit 13 ccm Thionylchlorid unter Ausschluß von Feuchtigkeit etwa 20 Minuten auf dem Wasserbade erwärmt und dann nach Zusatz von 50 ccm Benzol fünf Stunden am Rückflußkühler gekocht. Man filtriert von amorphen Nebenprodukten ab, verdampft und nimmt den Rückstand mit 20 ccm Alkohol auf. Beim Abkühlen scheidet sich das *o*-Nitro-benzylcyanid in Nadeln, die dengeforderten Schmp. 84° besitzen, ab. Die Ausbeute beträgt ca. 75% der Theorie. Außer durch Umkrystallisieren läßt sich das Produkt auch durch Destillation im Vakuum reinigen. Es siedet unter 12 mm Druck bei 178°.

o-Amino-benzylcyanid.

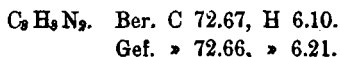
Die Suspension von 16 g *o*-Nitrobenzylcyanid in 200 ccm Alkohol wird unter Kühlung mit 20 g Stanniol und 90 ccm konzentrierter

¹⁾ Diese Berichte **30**, 1036 [1897].

²⁾ Analytische Einzelangaben vergl. Inaug.-Diss. G. Hoppe, Berlin, E. Ebering, 1909.

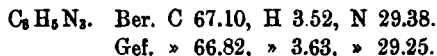
Salzsäure abwechselnd in kleinen Gaben versetzt und dann solange auf 30° erwärmt, bis eine Probe auf Zusatz von Natronlauge nicht mehr die Violettfärbung des Nitro-benzylcyanids zeigt. Man dampft im Vakuum bis auf ca. 50 ccm ein, isoliert das nach dem Abkühlen sich abscheidende Zinndoppelsalz (28 g) und löst es in 280 ccm kaltem Wasser. Die filtrierte, gut abgekühlte Lösung wird allmählich unter Vermeidung von Erwärmung mit 41 ccm 30-prozentiger Natronlauge versetzt, nach kurzem Stehen scheidet sich in fast quantitativer Ausbeute das *o*-Aminobenzylcyanid farblos und krystallinisch ab. Es kann ohne weitere Reinigung zur Umlagerung in Aminoindol (s. u.) Verwendung finden. Das Ausäthern der alkalischen Lösung erwies sich nicht als vorteilhaft, da eventuell gebildetes Aminoindol mit in Lösung geht und dessen leichte Oxydierbarkeit den Ätherrückstand, wengleich er noch krystallisiert, färbt und verschmiert.

Das *o*-Amino-benzylcyanid krystallisiert aus verdünntem Alkohol in Blättchen vom Schmp. 72°. Es ist leicht löslich in Alkohol oder Benzol, schwerer in Äther und wenig löslich in Wasser. Das Sulfat krystallisiert in Nadeln.



Indazol-carbonsäurenitril.

Versetzt man die Lösung von 1.3 g *o*-Aminobenzylcyanid in 25 ccm *n*-Salzsäure mit 10 ccm *n*-Natriumnitritlösung, so scheidet sich bald das Nitril in bräunlichen Nadeln aus, die, aus verdünntem Alkohol mit Tierkohle umkrystallisiert, farblose Nadeln (1 g) vom Schmp. 140° liefern. Es ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Äther, schwer in Wasser; es wird von verdünnter Natronlauge leicht gelöst und aus dieser Lösung durch Säuren unverändert gefällt.



Die gleiche Verbindung hatte auch Salkowski in Händen, schrieb ihr aber irrthümlicherweise die Formel $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_3\text{O}$ zu, die ebenso wie die nach Salkowski daraus entstandene Säure $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_4$ (statt Indazol-carbonsäure, $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_2$) aus der Literatur zu streichen ist.

Verwendet man mehr als die oben angegebene Menge Nitrit, so entsteht als Nebenprodukt eine gut krystallisierende gelbe Substanz vom Schmp. 110°, die beim Erhitzen unter Abgabe von Stickoxyden Indazol-carbonsäurenitril liefert. Sie wurde der geringen Menge wegen vorläufig nicht weiter untersucht.

Das Indazolcarbonsäurenitril geht durch einstündiges Erhitzen mit 20 Teilen konzentrierter Salzsäure in die Indazol-carbonsäure

über; die bei 259° schmilzt und dabei unter Abgabe von Kohlensäure Indazol vom Schmp. 146° liefert.

β -Indol-carbonsäurenitril.

Zu einer Lösung von 4 g *o*-Aminobenzylcyanid in 100 ccm Äther gibt man 1.5 g Natriumdraht und 6 g Amylformiat unter Umschütteln hinzu. Nach dreistündiger Einwirkung wird die Natriumverbindung abgesaugt, mit Äther gewaschen und in 50 ccm Wasser unter Kühlung gelöst. Nach Zusatz von etwas Alkohol wird angesäuert. Das krystallinisch ausfallende β -Indol-carbonsäurenitril krystallisiert aus wäßrig-alkoholischer Lösung nach Behandlung mit Tierkohle in schwach rosagefärbten Blättchen vom Schmp. 178°.

0.0572 g Sbst.: 0.1587 g CO₂, 0.0232 g H₂O.

C₉H₆N₂. Ber. C 76.04, H 4.26.

Gef. > 75.67, > 4.54.

Das Acetyl- β -indolcarbonsäurenitril, durch Erhitzen des Nitrils mit Essigsäureanhydrid und Eindampfen der Lösung im Vakuum erhalten, krystallisiert ans Methylalkohol in farblosen, bei 202° schmelzenden Nadeln.

0.0843 g Sbst.: 11.5 ccm N (23°, 765 mm).

C₁₁H₈N₂O. Ber. N 15.22. Gef. N 15.64.

Die gleichen Verbindungen ergeben sich auch ausgehend vom Indol, das zunächst nach der Vorschrift von Ellinger und Flamand in den β -Indolaldehyd verwandelt wird.

Das Oxim des β -Indolaldehyds läßt sich in der üblichen Weise gewinnen und bildet Blättchen, die zwischen 197—200° schmelzen.

Beim Erhitzen des Oxims mit Essigsäureanhydrid erfolgt unter Abspaltung von Wasser und unter gleichzeitiger Acetylierung die Bildung des Acetyl- β -indolcarbonsäurenitrils, das identisch ist mit dem auf oben bezeichnetem Wege erhaltenen. Kurzes Kochen mit verdünnter Natronlauge führt die Acetylverbindung in das β -Indol-carbonsäurenitril vom Schmp. 178° über.

0.0619 g Sbst.: 10.6 ccm N (22°, 760 mm).

C₉H₆N₂. Ber. N 19.6. Gef. N 19.5.

Acylderivate des *o*-Amino-benzylcyanids.

Kocht man 0.5 g *o*-Aminobenzylcyanid mit 5 ccm wasserfreier Ameisensäure 2 Stunden und dampft dann im Vakuum ab, so erhält man einen bald krystallisierenden Rückstand, der nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol den Schmp. 110° zeigt.

C₉H₈N₂O. Ber. C 67.46, H 5.04, N 17.50.

Gef. > 67.61, > 5.33, > 17.73.

Die Formylverbindung wird beim Kochen mit Kaliumcarbonat verseift und gleichzeitig in α -Aminoindol umgewandelt.

Mit Essigsäureanhydrid kann aus *o*-Amino-benzylcyanid ein Mono- und ein Diacetylderivat erhalten werden.

Die Monoacetylverbindung entsteht, wenn man die ätherische Lösung desamins mit Essigsäureanhydrid versetzt und den Äther abdampft. Aus dem Rückstand scheidet sich das *o*-Acetamino-benzylcyanid krystallinisch ab und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 120°.

$C_{10}H_{10}N_2O$. Ber. C 68.97, H 5.79.

Gef. » 68.94, » 5.98.

Der Eintritt zweier Acetyls erfolgt durch zweistündiges Erwärmen desamins mit Essigsäureanhydrid zum Sieden. Nach Abdampfen des Anhydrids im Vakuum hinterbleibt ein bald krystallisierendes Öl, das aus 50-proz. Alkohol sich in Nadeln vom Schmp. 80° abscheidet.

$C_{12}H_{12}N_2O_2$. Ber. C 66.64, H 5.59, N 12.97.

Gef. » 66.75, » 5.74, » 13.26.

Die Diacetylverbindung geht beim Kochen mit Kaliumcarbonatlösung in das Monoacetylamino-benzylcyanid über.

Umlagerung von *o*-Amino-benzylcyanid in α -Amino-indol.

Diese erfolgt, wenn man 4 g *o*-Aminobenzylcyanid mit einer Lösung von 2.5 g Natrium in 75 ccm Alkohol 1 Stunde unter Durchleiten von Wasserstoff am Rückflußkühler kocht. Nach Versetzen mit 75 ccm Wasser wird aus demselben Kolben der Alkohol im Vakuum verjagt, wobei sich das α -Amino-indol in flachen, glänzenden Prismen abscheidet. Die Ausbeute beträgt nahezu 4 g. Es ist leicht löslich in Alkohol, etwas weniger leicht in heißem Wasser, schwer in Benzol oder Äther. Die wäßrige Lösung reagiert alkalisch, aus ihr wird das Amin durch Natronlauge ausgeschieden. Aus Wasser krystallisiert es mit einem Molekül Krystallwasser. Die Lösungen, wie die trockne Substanz färben sich außerordentlich leicht violett. Das Chlorhydrat konnte nur durch Einleiten trockner Salzsäure in die ätherische Lösung als amorphes Pulver erhalten werden, das Platinchloriddoppelsalz bildet gelbbraune, unregelmäßig begrenzte Blättchen.

$C_8H_8N_2 + H_2O$. Ber. C 64.00, H 6.66, H_2O 11.99.

Gef. » 64.24, » 6.74, » 11.92.

$C_8H_8N_2$. Ber. N 21.22. Gef. N 21.10.

Reduktion des Amino-indols zu Indol.

Bei Zusatz von 2 g Natrium zu einer heißen Lösung von 2 g Aminoindol in 25 ccm Alkohol tritt Ammoniak-Entwicklung ein, gleichzeitig macht sich der Geruch nach Indol bemerkbar. Nach Versetzen

mit Wasser dampft man im Vakuum ab und treibt das Indol mit Wasserdampf über. Aus dem Destillat krystallisiert es in den charakteristischen, bei 52° schmelzenden Blättchen. Die Ausbeute beträgt ca. 80 % der Theorie.

C_8H_7N . Ber. N 11.97. Gef. N 11.81.

Acylderivate des Amino-indols.

α -Aminoindol löst sich in der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid alsbald auf; nach Wasserzusatz erstarrt die Masse bald krystallinisch und bildet nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol schwach grün gefärbte Nadeln vom Schmp. 142°. Die Analyse zeigt, daß ein Diacetyl- α -aminoindol vorliegt.

$C_{12}H_{12}N_2O_2$. Ber. C 66.64, H 5.59.
Gef. » 66.63, » 5.79.

Beim Erwärmen der Diacetylverbindung mit Kaliumcarbonatlösung erfolgt unter partieller Verseifung die Bildung des Acetyl-amino-indols vom Schmp. 167°, das wie das Diacetylderivat in verdünnten Säuren unlöslich ist.

$C_{10}H_{10}N_2O$. Ber. C 68.97, H 5.79.
Gef. » 68.70, » 6.11.

Die Zugabe von 0.8 g Phenylisocyanat zur Lösung von 0.3 g Aminoindol in 75 ccm Äther führt nach zwölfstündigem Stehen zur Aufnahme von drei Molekülen Cyanat. Von diesen wird beim Erhitzen auf 100° ein Molekül abgespalten, ohne daß eine weitere Zersetzung der Substanz zu beobachten ist. Der Schmelzpunkt der erhitzten, zwei Moleküle Phenylisocyanat enthaltenden Verbindung liegt bei 163–165°.

0.0966 g Sbst. (lufttrocken): 0.2508 g CO_2 , 0.0419 g H_2O . — 0.0850 g Sbst. (lufttrocken): 10.4 ccm N (19°, 763 mm).

$C_{22}H_{22}N_2O_2$. Ber. C 71.14, H 4.74, N 14.32.
Gef. » 70.81, » 4.81, » 14.19.

0.0889 g Sbst. (nach Gewichtsverlust von 0.0219 g bei 110° im Vakuum): 0.1680 g CO_2 , 0.0284 g H_2O . — 0.0802 g Sbst. (nach Gewichtsverlust von 0.0178 g): 8.2 ccm N (19°, 757 mm).

Ber. für 1 Mol. Phenylisocyanat 24.8. Gef. I. 25.74, II. 22.21.

$C_{27}H_{18}N_4O_2$. Ber. C 71.81, H 4.90, N 15.10.
Gef. » 71.70, » 5.12, » 15.12.

Versetzt man die Lösung von 2.6 g Aminoindol in 500 ccm Äther unter Umschütteln mit 2.5 g Chlorkohlensäureester, so scheidet sich zunächst ein Teil der Base als Chlorhydrat ab, das durch Abfiltrieren entfernt wird. Das Filtrat dampft man ein und erwärmt den Rückstand so lange auf dem Wasserbade, bis der Geruch nach Chlorkohlensäureester verschwunden ist. Nach Aufnehmen in wenig Alkohol und Zusatz von Wasser bis zur beginnenden Trübung scheiden sich farblose Nadeln aus, die nach dem Um-

krystallisieren aus Alkohol bei 93° schmelzen und zwei Carboxäthyle enthalten.

0.0710 g Sbst.: 6.5 ccm N (20°, 763 mm).

$C_{14}H_{16}N_2O_4$. Ber. N 10.15. Gef. N 10.50.

Ein zweites Isomeres ist in den wäßrig-alkoholischen Lösungen enthalten und fällt bei weiterem Wasserzusatz aus. Es enthält ebenfalls zwei Carboxäthyle und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 160°. Von obigem Isomeren unterscheidet es sich ferner durch die geringere Löslichkeit in Äther.

0.0615 g Sbst.: 5.4 ccm N (20°, 763 mm).

$C_{14}H_{16}N_2O_4$. Ber. N 10.15. Gef. N 10.13.

Aus den sauren Mutterlaugen der beiden Isomeren konnte auf Zusatz von Kaliumcarbonat ein drittes Produkt isoliert werden, das im Gegensatz zu den erstgenannten nur ein Carboxäthyl enthält. Es krystallisiert aus Alkohol in feinen, verfilzten Nadeln vom Schmp. 145–150°.

0.0480 g Sbst.: 5.6 ccm N (20°, 770 mm).

$C_{11}H_{12}N_2O_2$. Ber. N 13.73. Gef. N 13.60.

Das Produkt ist nicht identisch mit dem unten erwähnten α -Indolurethan von Piccini und Salmoni¹⁾. Aus letzterem läßt sich jedoch die 2 Carboxäthyle enthaltende Verbindung vom Schmp. 93° gewinnen.

Das zu diesem Vergleich benötigte α -Indolurethan stellten wir mit geringen Abweichungen aus *o*-Nitrophenyl-brenztraubensäure her, deren Reduktion quantitativ mit Ammoniak und Ferrosulfat erfolgt. (10 g Säure, gelöst in 100 ccm Wasser und 20 ccm konzentriertem Ammoniak, werden in ein auf ca. 90° erwärmtes Gemisch von 85 g Ferrosulfat in 250 ccm Wasser und 200 ccm konzentriertem Ammoniak eingetragen.)

Einwirkung von Chlorkohlensäureester auf α -Indolurethan.

Die Lösung von 1 g Urethan in 200 ccm Äther wird nach Zusatz von 0.5 g Chlorkohlensäureester eingedampft. Der Rückstand liefert nach dem Aufnehmen in Alkohol auf Wasserzusatz die bei 93° schmelzende Dicarboxäthylverbindung des α -Aminoindols.

0.1094 g Sbst.: 0.2429 g CO_2 , 0.0561 g H_2O .

$C_{14}H_{16}N_2O_4$. Ber. C 60.33, H 5.84.

Gef. » 60.55, » 5.74.

Weder aus den Mutterlaugen, noch auch durch Veränderungen der Versuchsbedingungen konnte das zweite, bei 160° schmelzende Isomere erhalten werden.

¹⁾ Gazz. chim. Ital. 32, I, 253.