

Salz in voluminösen, leicht durchs Filter gehenden Flocken aus. Das abgesaugte Salz wurde im Vakuum getrocknet, öfter mit destilliertem Wasser, dann mehrfach mit Alkohol zerrieben, abgesaugt, gewaschen und wieder im Vakuum getrocknet. Es läßt sich glatt verbrennen, wobei im Schiffchen metallisches Silber hinterbleibt. Man erhält u. a. folgende Analysenwerte:

0.0301 g Sbst.: 5.2 ccm N (19°, 718 mm), entspr. 19.08% N. — 0.0418 g Sbst.: 7.2 ccm N (19°, 718 mm), entspr. 19.02% N.

0.0484 g Sbst. hinterließen 0.0302 g Verbrennungsrückstand, aufgenommen in HNO₃, mit HCl gefällt: 0.0369 g. AgCl, 57.39% Ag.

0.0631 g gaben mit Königswasser gelöst, verdünnt usw.: 0.0485 g AgCl, 57.87% Ag.

Mikro C¹⁾: 0.0259 g Sbst.: 0.0070 g CO₂, 0.0001 g H₂O, entspr. 7.37% C.

AgN₃AgII(CO₂)₂. Ber. N 18.67, Ag 57.6, C 6.4, H 0.27.

Das Salz ist unlöslich in Wasser, verdünnter Salpetersäure und Alkohol, sowie in Ammoniak. Es reißt anscheinend leicht geringe Mengen Silbernitrat beim Ausfällen mit, die schwer völlig zu entfernen sind.

Hrn. cand. chem. Antonio Poma, der mich bei einigen der mitgeteilten Versuche bestens unterstützte und sich an der weiteren Untersuchung beteiligt, möchte ich auch an dieser Stelle meinen besten Dank aussprechen.

Zürich, Chemisches Laboratorium der Universität.

52. W. Glud: Eine neue und rationelle Indol-Synthese²⁾. (Über das *o*-Aldehydphenyl-glycin. II)³⁾.

(Eingegangen am 4. März 1915.)

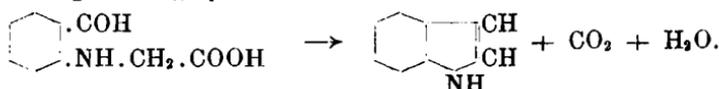
An Indolsynthesen ist kein Mangel, aber wohl kaum eine kommt für eine rationelle Darstellung von Indol in Betracht. Ich habe daher nach einer neuen gesucht, um auch im Laboratorium die Darstellung größerer Mengen dieses kostspieligen Körpers zu ermöglichen. Mein Hauptziel war daher, die Operationen so einfach wie möglich zu gestalten. — Als ersten Schritt dieser Synthese habe ich das *o*-Aldehydphenyl-glycin³⁾ beschrieben, das vom *o*-Nitrobenzaldehyd aus in einfachen Operationen leicht in Form seines Oxims zugänglich ge-

¹⁾ Von Dr. H. Weil, München.

²⁾ Patentanmeldung vom 24. Dezember 1913.

³⁾ Vergl. Synthesis of *o*-Aldehydphenyl-glycin, Soc. 103, 1251 [1913].

macht werden konnte. Indessen stieß die Gewinnung des Aldehyds selber aus seinem Oxim auf Schwierigkeiten und die Ausbeute ließ sich nicht über 35% steigern, so daß hieran die praktische Brauchbarkeit der Synthese zu scheitern schien. Dieser Übelstand ist jetzt behoben, indem in wäßriger, schwefliger Säure ein ganz vortreffliches Mittel gefunden wurde, das Oxim zu zerlegen und den Aldehyd in einfachster Weise und in vorzüglicher Ausbeute und Reinheit zu gewinnen¹⁾. Damit war der weitere Weg zum Indol freigegeben. Mit Hilfe von Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat erfolgt der Ringschluß zum Indol außerordentlich glatt und man erhält ein ganz reines Präparat in etwa 80% Ausbeute. Bei der Reaktion wird außer einem Molekül Wasser auch noch ein Molekül Kohlensäure gleichzeitig mit abgespalten:



Die Reaktion wird damit der Rössingschen Cumaronsynthese²⁾ ähnlich, leider gibt indes Rössing keine Ausbeute an, so daß ein direkter Vergleich nicht möglich ist. Die noch weitere Ausgestaltung des Verfahrens wird den Gegenstand weiterer Mitteilungen bilden.

Die Anwendung wäßriger, schwefliger Säure, die sich im vorliegenden Falle so sehr bewährt hat, dürfte auch sonst für die Zerlegung von Oximen mit Vorteil anwendbar sein, da die Operation an Einfachheit und Sauberkeit kaum zu überbieten ist und gegenüber der Verwendung von Bisulfit und ähnlichen Salzen den Vorteil hat, keine unnötigen Salzmengen ins Reaktionsgemisch zu bringen. Am Beispiel des Isonitroso-camphers wird gezeigt, daß die Anwendung offenbar auch nicht auf Aldehyde beschränkt ist.

Zur weiteren Charakterisierung des *o*-Aldehydophenyl-glycins werden noch sein Phenylhydrazon und seine Salze nachgetragen. Das Calciumsalz und das Bariumsalz sind besonders charakteristisch und auffallenderweise ganz intensiv gelb gefärbt. Außerdem wird noch das Acetylderivat des Oxims des *o*-Aldehydophenyl-glycins beschrieben.

Experimentelles.

Zerlegung des Oxims des *o*-Aldehydophenyl-glycinamids mit Natriumbisulfit.

15 g des Oxims des *o*-Aldehydophenyl-glycinamids³⁾ werden mit 375 ccm Wasser und 75 g Natriumbisulfit unter Rückfluß 3 Stunden

¹⁾ Patentanmeldung vom 24. Dezember 1913.

²⁾ B. 17, 3000 [1884].

³⁾ Soc. 103, 1251 [1913].

im Sieden gehalten. Zu der klaren, schwach gelb gefärbten Lösung fügt man dann langsam 300 ccm 5*n*-Schwefelsäure zu und kocht so lange, bis der Geruch nach schwefliger Säure fast verschwunden ist. Beim Abkühlen krystallisiert dann das *o*-Aldehydphenyl-glycin sofort aus und ist für die Darstellung von Indol hinreichend rein. Nach kurzem Trocknen auf dem Wasserbade beträgt die Ausbeute etwa 9 g.

Zerlegung des Oxims des *o*-Aldehydphenyl-glycins mit schwefliger Säure.

3 g des Oxims des *o*-Aldehydphenyl-glycins werden mit 50 ccm kalt gesättigter, wäßriger, schwefliger Säure auf dem Wasserbade bis zur eben erfolgten Lösung erwärmt. Man fügt dann weitere 50 ccm schweflige Säure zu und läßt im Kölbchen, das mit Capillare leicht verschlossen ist, auf dem Wasserbade 3 Stunden ruhig stehen. Der Aldehyd scheidet sich dann meist schon in der Hitze in großen, schönen Krystallen aus. Nach dem Trocknen auf dem Wasserbade 2.1 g oder 76% der Theorie. Der Aldehyd ist sofort rein. Schmp. 176°. Durch Ausäthern kann man die Ausbeute noch etwas verbessern. — Aus 12 g rohem Oxim wurden bei Anwendung von 200 ccm SO₂-Lösung und späterer Zufügung von noch 100 ccm in gleicher Weise durch direkte Krystallisation 8 g Aldehyd erhalten und durch Fortkochen der schwefligen Säure noch eine zweite Krystallisation von 1.7 g, so daß sich die Gesamtausbeute auf 9.7 g oder 87% der Theorie stellt.

Die Zerlegung anderer Oxime gestaltet sich ganz analog, z. B.

Campherchinon aus Isonitroso-campher.

Man läßt 1 g Isonitroso-campher mit 40 ccm kalt gesättigter, wäßriger, schwefliger Säure 24 Stunden leicht verschlossen auf dem Wasserbade stehen. Es sammelt sich das Chinon dann im Halse des Kölbchens und kann, sofort rein, gesammelt werden. Der Rest fällt beim Abkühlen der Lösung. Ausbeute 50%.

Indol aus *o*-Aldehydphenyl-glycin.

10 g frisch geschmolzenes Natriumacetat werden mit 20 ccm Essigsäureanhydrid übergossen und 3 g *o*-Aldehydphenyl-glycin zugefügt. Man erwärmt zunächst etwa 1 Minute auf dem Wasserbade, bis der größte Teil in Lösung gegangen ist und hält sodann 10 Minuten lang im Einschlikkölbchen unter Rückfluß im Sieden. Es entweicht viel Kohlensäure und das Acetat klumpt zusammen. Die Masse wird erkalten gelassen, mit Wasser versetzt und dann allmählich 100 ccm 33-proz. Kalilauge zugefügt unter zeitweiliger oberfläch-

licher Kühlung, um zu starke Erwärmung zu vermeiden. Der Geruch des Essigsäureanhydrids ist dann verschwunden und der reine Geruch des Indols, das sich in Tröpfchen an der Oberfläche sammelt, an seine Stelle getreten. Beim Abtreiben mit Wasserdampf geht das Indol mit den ersten Wasserdampfmengen so reichlich über, daß es beim Arbeiten mit größeren Mengen leicht den Kühler verstopft. Man destilliert, bis das Destillat nur noch schwach nach Indol riecht. Beim Stehen in Eis scheidet sich das Indol daraus sofort in Form glänzender Platten ab, die gesammelt und über Stangenkali getrocknet werden. 1.3 g. Die Mutterlauge gibt an Äther noch 0.2—0.3 g Indol ab, die beim Verdunsten des Äthers krystallisiert zurückbleiben. Die Ausbeute beträgt also 1.5 g oder 77% der Theorie; das Produkt zeigt den Schmp. 53° und bedarf keiner weiteren Reinigung. Es wurde durch eine Analyse kontrolliert.

0.2467 g Sbst.: 0.7379 g CO₂, 0.1360 g H₂O.

C₈H₇N (117.07). Ber. C 82.00, H 6.02.

Gef. > 81.58, > 6.17.

Phenylhydrazon des *o*-Aldehydphenyl-glycins,



1 g Aldehyd wird in 50 ccm heißem Wasser gelöst und eine Lösung von 1 g Phenylhydrazin in 5 ccm Eisessig und 5 ccm Wasser zugefügt. Es fällt sofort ein fein krystallinischer Niederschlag aus, der abgesaugt wird (2 g). Der Körper ist leicht löslich in warmem Alkohol, Essigäther und Amylalkohol, erheblich schwerer in Chloroform und Xylol. Sehr schwer oder unlöslich in Wasser. Zur Reinigung löst man aus 80 ccm Methylalkohol um, es krystallisieren dann kleine, vielfach zu Sternchen vereinigte, schillernde Platten, 0.5 g, beim Konzentrieren der Lösung noch weitere 0.5 g. Das Produkt ist fast farblos und schmilzt unter Aufschäumen gegen 217°. Das kurze Zeit auf dem Wasserbade getrocknete Produkt verliert im Vakuum über P₂O₅ bei 100° nicht mehr an Gewicht und diente zur Analyse.

0.1375 g Sbst.: 0.3350 g CO₂, 0.0697 g H₂O. — 0.1353 g Sbst.: 18.1 ccm N (33% KOH, 16°, 769 mm).

C₁₅H₁₅O₂N₂ (269.15). Ber. C 66.88, H 5.62, N 15.62.

Gef. > 66.45, > 5.67, > 15.82.

Calciumsalz des *o*-Aldehydphenyl-glycins.

1 g *o*-Aldehydphenyl-glycin wird in 6 ccm *n*-Natronlauge gelöst, filtriert und mit 10 ccm 10-proz. Calciumchloridlösung versetzt. Es fällt sofort ein intensiv gelber Niederschlag aus, der aus kleinen Krystalldrüsen besteht und auf dem Wasserbade getrocknet wird. 1.2 g. Zur Reinigung löst man aus 50 ccm siedendem Wasser um. Das lufttrockne Produkt gab folgende Zahlen:

0.1597 g Sbst. verloren im Vakuum bei 100° über P₂O₅ 0.0178 g.

0.1718 » » » » » » » » 100° » » 0.0207 ».

Die Farbe des Salzes bleibt dabei unverändert bestehen, auch nimmt es an der Luft rasch wieder Feuchtigkeit auf. Ein kleiner Teil des Krystallwassers entweicht schon beim Stehen im Vakuumexsiccator über Schwefelsäure.

0.1416 g wasserfreies Produkt gaben 0.0196 g CaO.

C₁₈H₁₆O₆N₂Ca + 3 H₂O (450.17). Ber. H₂O 12.00. Gef. H₂O 11.15, 12.05.

C₁₈H₁₆O₆N₂Ca. Ber. Ca 10.11. Gef. Ca 9.89.

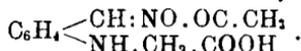
Das Kupfersalz fällt in Form gelblich-brauner Drusen aus, die sich aus viel heißem Wasser umlösen lassen.

Das Kobaltsalz ist gelblich mit einem Stich ins Bräunliche.

Das Quecksilbersalz ist gelblich bis rotgelb, das Ferrosalz heller gelblich, das Ferrisalz mehr bräunlich gefärbt.

Das Silbersalz ist anfangs intensiv gelb, verfärbt sich aber bald. Sehr charakteristisch ist das Bariumsalz, das in intensiv gelben, schönen Krystallen ausfällt. Mit Magnesium entsteht unter gleichen Bedingungen keine Fällung. Sämtliche Versuche sind durch Versetzen der Lösung des Aldehyds in der berechneten Menge *n*-NaOH mit der betreffenden Metallsalzlösung ausgeführt.

Acetylderivat des Oxims des *o*-Aldehydphenyl-glycins,



3 g Oxim des *o*-Aldehydphenyl-glycins werden mit 20 ccm Essigsäureanhydrid auf dem Wasserbade erwärmt, bis eben Lösung erfolgt ist, dann wird sofort mit 30–35 ccm Wasser versetzt und auf freier Flamme erwärmt, bis eben eine homogene Lösung entstanden ist und die Reaktion zwischen dem Essigsäureanhydrid und Wasser einsetzt. Man nimmt vom Feuer, läßt das Sieden zu Ende gehen und kühlt sofort in Eis ab. Die Lösung soll dann klar und homogen bleiben, zur kalten Lösung fügt man dann 100 ccm Wasser, saugt die abgeschiedenen Krystalle ab und trocknet auf dem Wasserbade. 1.9 g. Zur Reinigung löst man in 100–120 ccm heißem Wasser, filtriert, läßt langsam erkalten und saugt die aus der noch lauwarmen Lösung abgeschiedenen schillernden Platten ab und trocknet im Exsiccator über Schwefelsäure. Die Mutterlauge gibt beim Stehen in Eis eine zweite Krystallisation.

Das so erhaltene Produkt schmilzt gegen 142°, während die erste Krystallisation gegen 149–150° unter starkem Aufschäumen schmilzt. Der Körper hatte noch einen ganz schwachen Stich ins Gelbliche. Zur Analyse wurde er im Vakuum bei 100° über P₂O₅ getrocknet.

0.1527 g Sbst.: 0.3136 g CO₂, 0.0702 g H₂O. – 0.1454 g Sbst.: 15.0 ccm N (16°, 769 mm).

C₁₁H₁₂O₄N₂. Ber. C 55.90, H 5.12, N 11.87.

Gef. » 56.01, » 5.14, » 12.20.

Diese und die beiden folgenden Arbeiten wurden im Davy-Faraday Laboratory der Royal Institution (London W. Albemarle Street) ausgeführt und naturgemäß durch den Krieg abgebrochen. Ich möchte dieses jedoch nicht erwähnen, ohne mich an dieser Stelle der Liberalität, mit der mir alle Mittel des Platzes zur Verfügung gestellt wurden, und insbesondere Sir James Dewars dankbar zu erinnern.

z. Z. Bremen.

**58. Wilhelm Glud: Eine Klasse
von neuen Derivaten des *o*-Aldehydo-phenylglycins¹⁾.
(Über das *o*-Aldehydo phenylglycin. III.)²⁾**

(Eingegangen am 4. März 1915.)

Zur besseren Gewinnung des *o*-Aldehydo-phenylglycins¹⁾ war es nötig, ein Mittel zu finden, das die Freimachung des Aldehyds aus seinem Oxim in glatter Weise besorgte. Versuche mit Formaldehyd wurden daher angestellt, da diese Methode in ähnlichen Fällen sich besonders brauchbar gezeigt hatte³⁾. Für den vorliegenden Zweck erwies sich indes das Verfahren wenig geeignet, gab dafür aber ein Produkt, das mir Repräsentant einer neuen und besonderen Klasse von Aldehydverbindungen zu sein scheint. Körper dieser Art ließen sich dann aus dem Oxim des *o*-Aldehydo-phenylglycins ebenso glatt wie mit Formaldehyd auch mit andern Aldehyden gewinnen und da sie stets in guter Ausbeute zu erhalten waren und sich durch ganz besondere Schönheit auszeichneten, so war es verlockend, sie näher zu untersuchen.

Erwärmt man das in Wasser so gut wie unlösliche Oxim des *o*-Aldehydo-phenylglycinamids ganz kurze Zeit mit wäßriger Formaldehydlösung auf dem Wasserbad, so löst es sich leicht auf und aus der abgekühlten Lösung fällt nunmehr in fast quantitativer Ausbeute ein intensiv gelb gefärbter Körper. Die Analyse ergibt, daß 1 Mol. Amid und 1 Mol. Formaldehyd unter Austritt von 1 Mol. Wasser zusammengetreten sind, so daß also die empirische Formel gerade um 1 Kohlenstoffatom vermehrt ist. — Die Hydrolyse mit Säuren

¹⁾ Patentanmeldung vom 24. Dezember 1913.

²⁾ vergl. Soc. 103, 1251 [1913] und vorstehende Abhandlung.

³⁾ vergl. z. B. W. H. Perkin, Soc. 101, 232 [1912] und Braun, B. 46, 3041 [1913].