

**78. Julius v. Braun, Otto Bayer und Georg Blessing:
Katalytische Hydrierungen unter Druck bei Gegenwart von Nickel-
salzen, VIII.: Verbindungen der Indol-Reihe.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 5. Januar 1924.)

Nachdem es uns in der Chinolin-Reihe möglich gewesen ist festzustellen, daß je nach der Belastung durch Alkylreste die stickstoff-freie oder die stickstoff-haltige Hälfte des Chinolin-Moleküls für die Aufnahme von katalytisch angeregtem Wasserstoff zugänglicher ist¹⁾, lag es nahe, die Untersuchung auch auf die Kombination des Benzol- und Pyrrolkerns, wie sie in den Indol-Verbindungen vorliegt, auszudehnen. Unsere Kenntnisse über das Verhalten dieser Stoffklasse bei der katalytischen Hydrierung sind noch sehr dürftig; denn sie erstrecken sich bloß auf die Stammsubstanz der Reihe, das Indol selber. Für dieses zeigten Padoa und Carrasco²⁾, daß es nach der Methode von Sabatier und Senderens in *o*-Toluidin übergeführt, zweifellos also im Pyrrolkern angegriffen wird, und Willstätter und Jacquet³⁾ stellten fest, daß es mit Platinmohr und Eisessig bei erschöpfender Hydrierung in, wie sie auf Grund der analytischen Ergebnisse annahmen, reines Perhydro-indol übergeht und bei genügender Wasserstoff-Zufuhr ein Gemisch von Indol, Dihydro-indol und Perhydro-indol liefert, primär also auch im Pyrrol- und nicht im Benzolkern angegriffen wird.

Die von uns in der Chinolin-Reihe durchgeführten Versuche waren in experimenteller Beziehung deshalb ziemlich einfach gewesen und hatten uns erlaubt, den Hydrierungsvorgang mit großer Genauigkeit nach der quantitativen Richtung zu verfolgen, weil die primär durch Tetrahydrierung entstehenden Verbindungen, sowohl die *Bz*- wie die *Py*-Tetrahydrobasen, bei Gegenwart von Nickel (resp. Nickeloxyd) und unter einem 25 Atm. nicht übersteigenden Wasserstoffdruck sich glücklicherweise als ungemein resistent erwiesen hatten: sie nehmen zwar noch weiter Wasserstoff auf unter Bildung von Perhydro-(Dekahydro-)chinolinen, aber dieser Vorgang verläuft äußerst langsam, und das Ende der ersten Phase der Wasserstoff-Aufnahme, der Tetrahydrierung, kann mit großer Sicherheit erkannt werden.

Als wir zur Prüfung der Verhältnisse in der Indol-Reihe übergingen, war demnach die erste Vorfrage, die experimentell beantwortet werden mußte, die, ob Basen, die durch primäre Wasserstoff-Zufuhr zum Pyrrol- oder zum Benzolkern der Indole entstehen können, sich unter unseren Arbeitsbedingungen resistent erweisen werden. Für die Produkte der eventuellen *Bz*-Hydrierung konnten wir diese Frage durch einige Versuche am Pyrrol und alkylierten Pyrrolen mit nein beantworten: sie nehmen relativ leicht, leichter als Pyridin und alkylierte Pyridine, Wasserstoff auf, und dasselbe war daher mit größter Wahrscheinlichkeit für Basen von der Formel

$$\begin{array}{c} \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \text{---} \overset{\cdot\cdot}{\text{CH}} \\ \text{von der Formel} \\ \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{C}} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{NH}} \cdot \overset{\cdot\cdot}{\text{CH}} \end{array}$$

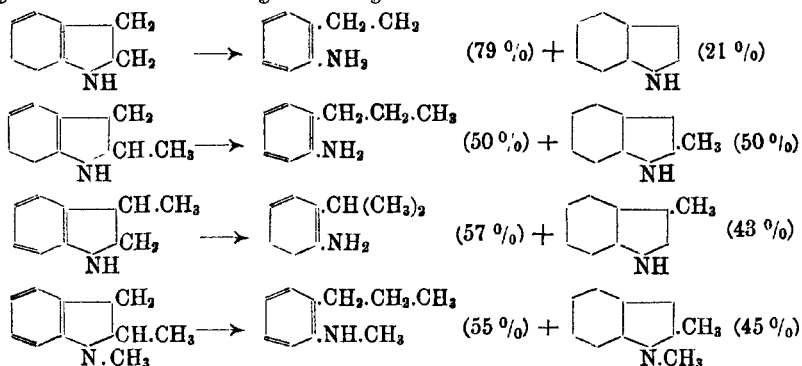
zu erwarten, deren weitere Hydrierung natürlich im Endresultat zu Perhydro-indolen führen mußte. Dieselbe Neigung zur weiteren Wasserstoff-Aufnahme zeigte sich aber über-

¹⁾ B. 55, 3779 [1922], 56, 1338, 1347 [1923] und voranstehende Mitteilung.

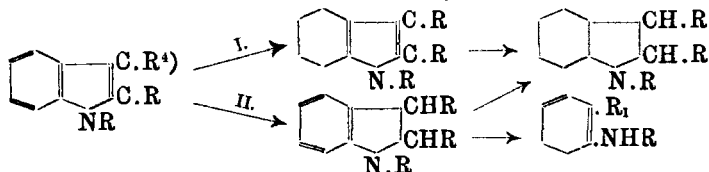
²⁾ R. A. L. [5] 15, I 699 [1906]. ³⁾ B. 51, 767 [1918].

raschenderweise auch bei den Dihydro-indolen, und hier mußten wir den Vorgang näher untersuchen, da er in zwei verschiedenen Richtungen verlaufen konnte: er konnte entweder in einem Angriff auf den Benzolkern unter Bildung der vorhin erwähnten Perhydrobasen bestehen, oder eine Sprengung des stickstoff-haltigen Ringes und Bildung von Anilin-Derivaten hervorrufen; diese zweite Richtung war infolge der Beobachtung von Carrasco und Padoa im Auge zu behalten.

Unsere infolge dieser Überlegung mit Dihydro-indol, Dihydro-methylketol, Dihydro-skatol und 1.2-Dimethyl-dihydro-indol angestellten Versuche ergaben folgendes Resultat:



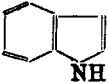
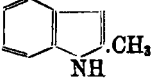
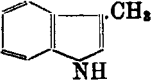

Es ergibt sich also, daß trotz der bei den Indol-Basen gegenüber den Chinolinen auftretenden Schwierigkeit, eine Entscheidung, ob der Primärangriff des Wasserstoffs hier vorwiegend den Benzol- oder den Pyrrolkern trifft, doch möglich ist; denn treten unter den Reduktionsprodukten kaum Dihydro-indole und Aniline, sondern nur Tetramethylen-pyrrole und Perhydro-indole auf, so muß der Prozeß im wesentlichen nach dem Schema I verlaufen, und er muß umgekehrt der Richtung II mindestens in erheblichem Umfang folgen, wenn es gelingt, neben Tetramethylen-pyrrolen, oder auch ohne diese, Dihydro-indole, Aniline und Perhydro-indole zu fassen.



Eine vergleichende Untersuchung verschieden stark alkylierter Glieder schien also durchaus möglich. Wir haben sie zunächst für das Indol, Methylketol, Skatol und 1.2-Dimethyl-indol durchgeführt und kamen dabei zu nachstehendem Ergebnis (s. S. 394).

Es besagt, wenn auch nicht mit der Schärfe und Exaktheit, wie wir es in der Chinolin-Reihe feststellen konnten, daß auch in der Indol-Reihe das nicht alkylierte Glied primär ausschließlich in der Pyrrolhälfte Wasserstoff aufnimmt, und daß diese Aufnahme zugunsten der Aufnahme durch den Benzolkern vermindert, der Pyrrolkern also gefestigt wird, in dem Maße, als man ihm Seitenketten zuführt.

4) R = H oder Alkylrest.

	Aniline	Tetramethylen- Pyrrole	Perhydro- indole	Py-Reduktion	Bz-Reduktion
	→ 76 %	—	24 %	100 %	—
	→ 24 »	35 %	38 »	50 »	50 %
	→ 5 »	55 »	36 »	10 »	90 »
	→ 0 »	25 »	75 »	—	100 »

Gegenüber der Feststellung von Carrasco und Padoa⁵⁾ über das Verhalten des Indols bei der Hydrierung glauben wir in unserem Befund keinen Widerspruch zu finden; denn daß *o*-Äthyl-anilin in Dampf-Form durch Wasserstoff zu *o*-Toluidin abgebaut werden kann, ist durchaus plausibel. Anders liegt die Sache bezüglich der Angaben von Willstätter und Jacquet, welche bei unvollständiger Hydrierung des Indols Dihydro- und Perhydro-indol, bei vollständiger nur Perhydro-indol statt wie wir, wenig Perhydro-indol neben viel *o*-Äthyl-anilin erhalten haben. An sich wäre es wohl denkbar, daß veränderte Druck- und Temperaturbedingungen den Hydrierungsmechanismus bei einem Indolprodukt in eine andere Bahn lenken können, hat doch Willstätter selbst in Gemeinschaft mit Seitz in seiner schönen Naphthalin-Arbeit⁶⁾ gezeigt, wie bereits eine geringe Änderung des Sauerstoff-Gehalts des Platinmohrs die Ergebnisse der Hydrierung beeinflussen kann. Es scheint uns daneben aber noch eine andere Erklärung möglich; die nämlich, daß das Willstätter-Jacquetsche Präparat gar kein reines Perhydro-indol gewesen ist: sein Siedepunkt und seine Dichte fallen nämlich zu sehr aus der Reihe der Perhydro-indol-Körper heraus, die Schmelzpunkte des Pikrats und Platinsalzes sind unscharf. Eine *cis-trans*-Isomerie von der Art, wie sie neuerdings von Hückel⁷⁾ an bicyclischen Dekalin-Derivaten festgestellt wurde, scheint uns bei der großen Differenz der Dichten und Siedepunkte gegenüber unserem Präparat nicht in Frage zu kommen, und so möchten wir die Möglichkeit nicht von der Hand weisen, daß im Willstätter-Jacquetschen Perhydro-indol Äthyl-anilin enthalten war.

In gutem Einklang stehen unsere Indol-Versuche mit den kürzlich⁸⁾ beim *N*-Methyl- und *N*-Äthyl-carbazol gemachten Beobachtungen; denn wenn sich zeigt, daß hier erst der eine, dann der andere Benzolkern je 4 H-Atome aufnimmt, so ist das durchaus zu erwarten, weil in einem Stoff mit 3-facher Alkylierung des Pyrrolkerns womöglich noch ausschließlicher als im Dimethyl-indol⁹⁾ der Wasserstoff nach der aromatischen Hälfte hindirigiert werden muß: Der einzige den bicyclischen Tetramethylen-pyrrolen

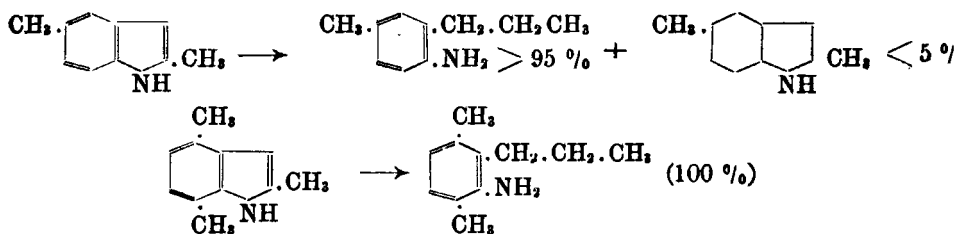


⁵⁾ vergl. oben. ⁶⁾ B. 56, 1388 [1923]. ⁷⁾ Nachr. Ges. d. Wiss. Göttingen 1923.

⁸⁾ J. v. Braun und H. Ritter, B. 55, 3792 [1922]. ⁹⁾ vergl. oben.

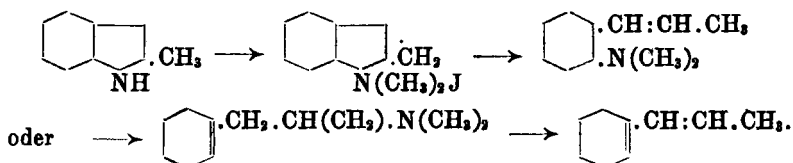
gegenüber zutage tretende Unterschied, daß nämlich durch weitere Wasserstoff-Zufuhr eine Perhydrierung zu Perhydro-carbazolen sich in wahrnehmbarem Umfang nicht erzielen läßt, findet vielleicht in dem völlig symmetrischen Bau der Oktahydroverbindungen und ihrer dadurch bedingten Widerstandskraft eine Erklärung.

Wie ganz kürzlich¹⁰⁾ im Chinolin-Gebiet gezeigt werden konnte, kann der Einfluß von Seitenketten in der Pyridinhälfte durch Einfügen von Alkylresten in die Benzolhälfte kompensiert werden. Auch im Indol-Gebiet zeigt sich dieselbe Gesetzmäßigkeit, wie aus folgenden Beispielen hervorgeht,



so daß man zusammenfassend sagen kann: zwischen den beiden Klassen von bicyclischen Basen besteht eine in hohem Grade interessante Übereinstimmung in ihrem Verhalten gegen molekularen Wasserstoff.

Der präparative Wert der Indol-Hydrierung besteht darin, daß sie drei bisher unbekannte resp. schwer zugängliche Stoffklassen zu liefern vermag: eine Reihe von *o*-alkylierten Anilinen, Tetramethylen-pyrrole und Perhydroindole. Die ersteren, die sich, wie aus dem Gesagten hervorgeht, um so glatter fassen lassen, je reicher an Substituenten der Benzolkern des Indols ist, dürften für mancherlei Fragen, z. B. für die noch immer viele Rätsel aufweisende Erscheinung der sterischen Hinderung ein sehr erwünschtes Untersuchungsmaterial abgeben. Die Tetramethylen-pyrrole, die wir bisher erhalten haben, zeigen die meisten Eigenschaften der einfacheren Pyrrole und sind bemerkenswerterweise viel haltbarer als die Bis-tetramethylen-pyrrole aus Carbazolen. Sie gehen bei weiterer Hydrierung in die Perhydro-indole über. Diese letztern schließen sich ganz den alkylierten Pyrrolidinen an und gestatten ähnliche Umwandlungen, z. B. den Hofmannschen Abbau, den wir am α -methylierten Perhydro-indol als Beispiel restlos durchgeführt haben.



Wir heben diesen Abbau hier besonders hervor, weil er uns wichtig für die Lösung synthetischer Aufgaben im hydro-aromatischem Gebiet erscheint: er wird u. a. die leichte Angliederung des Propenyl- ($\cdot \text{CH} : \text{CH} \cdot \text{CH}_3$) und Isopropenyl-Restes ($\cdot \text{C}[\text{CH}_3] : \text{CH}_2$) an den partiell hydrierten Benzolkern erlauben, je nachdem man von Indolen vom Methylketol- oder vom

¹⁰⁾ siehe die voranstehende Mitteilung.

Skatol-Typus ausgehen wird, und auch sonst wird die Abwandlung von Perhydro-indolen mancherlei neues Material für das Studium der hydro-aromatischen Verbindungen zutage fördern.

Beschreibung der Versuche.

Die von uns benutzte Apparatur war die in früheren Mitteilungen beschriebene. Wir arbeiteten stets mit Dekalin als Lösungsmittel und möchten ganz allgemein vorausschicken, daß die Hydrierungstemperatur, die wir anwenden mußten, um mit erträglicher Geschwindigkeit den Wasserstoff zur Absorption zu bringen, bei 220° bis gegen 250°, also nicht unwesentlich höher als bei den Chinolinen-Basen lag. Meist kam bei den Indolen die Reaktion vor der Absorption der nötigen Menge Wasserstoff zu Ende, wie es scheint, infolge einer Vergiftung des Katalysators durch irgendwelche geringen Nebenprodukte: stets war in solchen Fällen Ammoniakgeruch wahrzunehmen. Das unverändert gebliebene Indol konnte dank seiner viel geringeren Basizität von den in verdünnten Säuren leicht löslichen Produkten der Reduktion sehr einfach abgetrennt werden. Die Trennung der Reduktionsprodukte voneinander geschah meist durch Kombination einer sorgfältigen fraktionierten Destillation, mit der Behandlung mit feuchtem Kohlendioxyd in ätherischer Lösung und mit der Behandlung mit Benzolsulfochlorid.

Hydrierung von Dihydro-indol.

Das Dihydro-indol, das wir für unsere Versuche zuerst nach den Angaben von v. Braun und Sobecki¹¹⁾ bereiteten, bis wir später (vergl. beim Indol-Abschnitt) einen viel glatteren Weg zu seiner Darstellung fanden, nimmt bei 225° ziemlich schnell Wasserstoff auf und erlaubt, ohne daß ein Auftreten von Ammoniak oder Verharzungserscheinungen sich bemerkbar machen, in 70% Ausbeute ein unter 15 mm bei 65—95° siedendes Basengemenge zu isolieren, das mit Benzolsulfochlorid zu 79% eine alkali-lösliche und zu 21% eine alkali-unlösliche Benzolsulfoverbindung liefert. Die erstere schmilzt bei 101° und erweist sich identisch mit dem weiter unten beschriebenen Benzolsulfo-*o*-äthylanilin, die letztere bei 121—122° und zeigt völlige Identität mit dem Benzolsulfo-perhydroindol, das auch später genauer beschrieben wird.

Hydrierung von Dihydro-methylketol.

Das Dihydro-methylketol, das erst oberhalb von 230° hydriert wird, liefert in 30% Ausbeute ein unter 12 mm bei 60—110° (Hauptgemenge um 90°) siedendes farbloses Basengemisch, das eine zwischen $C_9H_{13}N$ und $C_9H_{17}N$ liegende Zusammensetzung besitzt und mit Benzolsulfochlorid zu etwa gleichen Teilen eine alkali-lösliche und eine alkali-unlösliche Benzolsulfoverbindung liefert. Die letztere schmolz nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol bei 110—112° und erwies sich identisch mit der im Methylketol-Abschnitt beschriebenen Benzolsulfoverbindung des 2-Methyl-perhydro-indols. Die alkali-lösliche Verbindung schmolz nach dem Umkrystallisieren bei 95—96°, besaß die Zusammensetzung $C_{15}H_{17}O_2NS$ und leitete sich demnach von einer primären Base $C_9H_{11}.NH_2$ ab:

0.1164 g Sbst.: 0.2782 g CO_2 , 0.0629 g H_2O .

$C_{15}H_{17}O_2NS$. Ber. C 65.42, H 6.23. Gef. C 65.20, H 6.05.

Die Base, das bereits bekannte¹²⁾ *o*-Propyl-anilin, konnte aus ihr leicht durch Verseifen mit konz. Salzsäure bei 140—150° im Rohr erhalten

¹¹⁾ B. 44, 2158 [1911].

¹²⁾ J. v. Braun und M. Rawicz, B. 49, 799 [1912].

werden; sie zeigte den Sdp. 90° (12 mm) und wurde durch den bei 120° schmelzenden Phenylsulfoharbstoff identifiziert.

Hydrierung von Dihydro-skatol.

Das Dihydro-skatol, das auch erst bei 240—250° Wasserstoff aufnimmt, liefert mit fast 50% Ausbeute ein von 70—105° (12 mm) siedendes farbloses Basengemisch, das ähnlich wie das Dihydromethylketol-Hydrierungsprodukt mit Benzolsulfochlorid in zwei nahezu gleiche Teile zerlegt werden kann. Das alkali-unlösliche Benzolsulfoderivat schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol bei 129—130° und ist identisch mit dem im Skatol-Abschnitt zu beschreibenden 3-Methylperhydro-indol-Derivat. Das alkali-lösliche Derivat (Schmp. nach dem Umkrystallisieren 108—109°) ist mit der vorhin beschriebenen Verbindung isomer.

0.1272 g Sbst.: 0.3045 g CO₂, 0.0702 g H₂O.

C₁₅H₁₇O₂N S. Ber. C 65.42, H 6.23. Gef. C 65.31, H 6.18.

Es liefert beim Verseifen das mit dem *o*-Propyl-anilin isomere *o*-Isopropyl-anilin, das unter 13 mm bei 95° siedet, einen eigentümlichen, nicht unangenehmen Geruch zeigt und die Dichte (d_4^{13}) 0.9760 besitzt; die zum Vergleich bestimmte Dichte (d_4^{11}) des Propyl-anilins ist höher: 0.9943.

0.1378 g Sbst.: 0.4032 g CO₂, 0.1226 g H₂O.

C₉H₁₃N. Ber. C 79.94, H 9.69. Gef. C 79.82, H 9.96.

Das Chlorhydrat löst sich etwas schwer in kaltem, sehr leicht in warmem Wasser und schmilzt bei 182°, das Pikrat zeigt den Schmp. 160°, die in Wasser ziemlich leicht lösliche Acetylverbindung schmilzt bei 70°, der gut aus Alkohol krystallisierende Phenylsulfoharbstoff bei 129—130°.

Hydrierung von 1.2-Dimethyl-dihydro-indol.

Das 1.2-Dimethyl-dihydro-indol, das wir nicht nach Bamberger und Sternitzki¹³⁾ durch Methylierung von Dihydro-methylketol, sondern bequemer aus 1.2-Dimethyl-indol durch die übliche Reduktion mit Zinkstaub und alkohol. Salzsäure gewonnen (Sdp.₁₃ 96—97°), liefert bei der Hydrierung, die bei 240° erfolgt, mit 40% Gesamtausbeute eine Base, die bei 67—105° (13 mm) siedet und beim Schütteln mit Benzolsulfochlorid zu etwas mehr als 50% angegriffen wird. Der nichtangegriffene Teil, der mit verd. Säure ausgezogen werden kann, siedet unter 12 mm bei 70—75° und erweist sich als reines 1.2-Dimethyl-perhydro-indol, das im Dimethylindol-Abschnitt beschrieben wird. Die Benzolsulfoverbindung ist alkali-unlöslich und leitet sich zweifellos vom *o*-Propyl-*N*-methyl-anilin, C₃H₇·C₆H₄·NH·CH₃, ab; wir konnten sie leider nicht in gut krystallisierter, reiner Form fassen.

Hydrierung des Indols.

Wenn man auf das Indol solange Wasserstoff einwirken läßt, bis keine merkliche Aufnahme mehr stattfindet (Temperatur 225°), und die säure-löslichen Produkte vom säure-unlöslichen Indol trennt, so erhält man an ersteren ca. 66%, an letzterem etwa 8%; der Rest unterliegt zweifellos einem weitergehenden Abbau, auf den auch der deutlich wahrnehmbare Ammoniak-Geruch hinweist. Die basischen Produkte der Reduktion sieden von 50 bis gegen 100° (12 mm) und lassen sich gut in das bei 53° siedende Perhydro-indol, das bei 92° siedende *o*-Äthyl-anilin und eine Zwischenfraktion trennen, die entweder mit feuchter Kohlensäure in Äther oder besser mit Benzolsulfochlorid in dieselben zwei Basen zerlegt werden kann.

¹³⁾ B. 26, 1294 [1893].

Das Perhydro-indol (Gesamtausbeute etwas über $\frac{1}{5}$ der Reduktionsprodukte) stellt ein farbloses, basisch nach Schierling riechendes, aus der Luft schnell Kohlendioxyd anziehendes Öl dar, das unter 760 mm scharf bei 170—171° siedet und die Dichte (d_4^{17}) 0.8845 besitzt (nach Willstätter und Jacquet Sdp. unter 720 mm bei 182—183°, unter 12 mm bei 65°, $d_4^{21} = 0.9947$).

0.2471 g Sbst.: 0.6931 g CO_2 , 0.2682 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}$. Ber. C 76.75, H 12.08. Gef. C 76.53, H 12.13.

Das Chlorhydrat ist in Wasser und Alkohol leicht löslich und schmilzt bei 236°.

0.1683 g Sbst.: 0.1495 g AgCl. — $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{NCl}$. Ber. Cl 21.94. Gef. Cl 22.09.

Das Platinsalz stellt gelbe, in kaltem Wasser schwer lösliche Blättchen vom Schmp. 238—239° (nach Willstätter und Jacquet 172—173°, unscharf) dar, das Pikrat schmilzt bei 189—190° (nach Willstätter und Jacquet bei 137—138°, unscharf). Die erschöpfende Methylierung mit Alkali und Jodmethyl führt zu dem in Wasser und Alkohol leicht löslichen quartären Jodid, das aus Alkohol mit Ather in farblosen, bei 234° unter Aufschäumen schmelzenden Kryställchen gefällt wird.

0.1932 g Sbst.: 0.1609 g AgJ. — $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{NJ}$. Ber. J 45.15. Gef. J 45.02.

Das im ersten Abschnitt bereits erwähnte Benzolsulfonylderivat ist in Alkohol leicht löslich, wird von Alkali nicht aufgenommen und schmilzt bei 121—122°.

0.2134 g Sbst.: 0.4929 g CO_2 , 0.1434 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{O}_2\text{NS}$. Ber. C 63.30, H 7.21. Gef. C 63.01, H 7.52.

Das bereits gut bekannte *o*-Äthyl-anilin, das zum Zeichen der völligen Abwesenheit eines Begleiters vom Pyrrolcharakter weder die Fichtenspan-Reaktion, noch eine Färbung beim Erwärmen mit Salzsäure zeigte und unter 760 mm bei 209—210° sott, erwies sich als ganz rein.

0.2963 g Sbst.: 0.8621 g CO_2 , 0.2476 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}$. Ber. C 79.28, H 9.16. Gef. C 79.37, H 9.35.

Seine Dichte (d_4^{21}) beträgt 0.9769.

Es wurde charakterisiert durch das in Wasser leicht lösliche Chlorhydrat vom Schmp. 191° (ber. Cl 22.50, gef. Cl 22.47), das Pikrat vom Schmp. 194—195°, das in prachtvollen haarfeinen Nadeln aus heißem Wasser krystallisierende Acetyl-derivat vom Schmp. 113°, die Benzoylverbindung vom Schmp. 146°, den Phenylsulfoharnstoff, der aus Alkohol in Nadeln vom Schmp. 124° krystallisiert und endlich durch die auf S. 396 erwähnte alkali-lösliche Benzosulfoverbindung vom Schmp. 101—102°.

0.1497 g Sbst.: 0.3516 g CO_2 , 0.0792 g H_2O .

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{NS}$. Ber. C 64.33, H 5.96. Gef. C 64.51, H 5.79.

Aus der Betrachtung der bei ergiebiger Reaktion des Indols entstehenden Produkte ergibt sich, wie schon in der Einleitung erwähnt, daß die Hydrierung so gut wie ausschließlich über das Dihydro-indol verlaufen muß, und wir legten uns daher die Frage vor, ob dieses erste Produkt nicht zu fassen wäre; ja ob man die Indol-Behandlung mit molekularem Wasserstoff nicht zu einer

Darstellung des Dihydro-indols

gestalten könnte, die ja bisher noch so große Schwierigkeiten bietet. Das gelingt in der Tat leicht. Wenn man, möglichst unter 180° dem Indol nur $\frac{1}{4}$ der für 2 H-Atome berechneten Menge Wasserstoff zuführt und den Autoklaven-Inhalt, in dem nunmehr kein Ammoniak-Geruch wahrzunehmen ist, mit verd. Säure verarbeitet, so gewinnt man 50—60% reines Indol zurück. Der säure-lösliche Teil (25—35%) siedet recht scharf bei 100° und besitzt die Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}$.

C_8H_9N . Ber. C 80.62, H 7.62. Gef. C 80.51, H 7.96.

0.1635 g Sbst.: 0.4825 g CO_2 , 0.1162 g H_2O .

Er liefert mit Benzolsulfochlorid kaum eine Andeutung einer alkalilöslichen Verbindung, sondern lediglich das charakteristische, bei 133° schmelzende Derivat des Dihydro-indols. Das für mannigfache, bisher der Schwerezugänglichkeit der Substanz wegen noch nicht durchgeführte Umsetzungen wichtige Dihydro-indol kann von nun ab auf dem neuen Wege spielend leicht gewonnen werden.

Hydrierung von Methylketol¹⁴⁾.

Die Hydrierung des Methylketols (Temperatur: etwa 220°) kommt in der Regel zu Ende, nachdem rund $\frac{2}{3}$ der theoretischen Menge Wasserstoff aufgenommen worden sind. Man gewinnt 30% Methylketol zurück und in einer Ausbeute von 40% ein basisches Reduktionsprodukt, das unter 13 mm bei $60-115^\circ$ siedet und aus dem durch sorgfältige fraktionierte Destillation 1. eine Fraktion von 65° , 2. eine von 115° und 3. eine dazwischenliegende isoliert werden können. Fraktion 1 besteht aus fast reinem 2-Methyl-perhydro-indol, dem aber noch Spuren o-Propyl-anilin beigemischt sind. Um sie zu entfernen, behandelt man das Öl mit Benzolsulfochlorid und Alkali, krystallisiert die alkalilösliche Benzolsulfoverbindung aus Alkohol um und verseift mit Salzsäure. Das 2-Methyl-perhydro-indol erhält man dann als farblose, sehr stark basisch riechende Flüssigkeit vom Sdp.₁₂ 62° und der Dichte (d_4^8) 0.9142.

0.2414 g Sbst.: 0.6853 g CO_2 , 0.2616 g H_2O .

$C_9H_{17}N$. Ber. C 77.61, H 12.31. Gef. C 77.44, H 12.22.

Das Pikrat scheidet sich in ätherischer Lösung in feinen, hellgelben Prismen ab, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei $192-193^\circ$ schmelzen, die vorhin erwähnte Benzolsulfoverbindung schmilzt bei $110-112^\circ$, beim Behandeln mit Jödmethyl und Alkali geht die Base in ein in Wasser und Alkohol leicht lösliches quartäres Jodid vom Schmp. 196° über.

0.1230 g Sbst.: 0.0973 g AgJ. — $C_{11}H_{22}N_2$. Ber. J 43.01. Gef. J 42.76.

Wenn man die Zwischenfraktion, mit Benzolsulfochlorid behandelt, dann kann man aus ihr alkalilösliches Benzolsulfo-propylanilin und alkalilösliches Benzolsulfo-methyl-perhydro-indol abtrennen und gewinnt ein basisches säurelösliches Öl, das mit der höchsten Fraktion vereinigt und noch einmal sorgfältig destilliert wird. Man kommt so mit einer Durchschnittsausbeute von 35% zum 2-Methyl-4.5-tetramethylen-pyrrol, das unter 13 mm im wesentlichen bei 105° siedet, und im frischen Zustande eine farblose, eigenartig riechende Flüssigkeit von der Dichte (d_4^{10}) 0.9871 darstellt.

0.1820 g Sbst.: 0.5332 g CO_2 , 0.1646 g H_2O .

$C_9H_{13}N$. Ber. C 79.94, H 9.74. Gef. C 79.92, H 10.12.

Das Methyl-tetramethylen-pyrrol zeigt alle charakteristischen Reaktionen der Pyrrolkörper: es färbt sich sehr schnell und verharzt allmählich beim Erwärmen mit Salzsäure, es gibt eine dunkelrote Fichtenspan-Reaktion, reagiert mit Kalium, gibt eine weiße, flockige Fällung mit Quecksilberchlorid und intensive Färbung mit Dimethylamino-benzaldehyd. Es ist relativ haltbar und zeigt in verschlossenen Gefäßen erst ganz allmählich zunächst eine Gelb-, dann eine Dunkelfärbung. Mit Pikrinsäure in ätherischer Lösung findet Dunkelfärbung und allmählich Abscheidung einer dunkelbraunen

¹⁴⁾ zum Teil mitbearbeitet von Hrn. Dr. G. Lemke.

Substanz statt. Bei der Hydrierung nimmt die Base oberhalb von 200° Wasserstoff auf und liefert, indem mehr als die Hälfte weitgehend unter Ammoniak-Abspaltung zersplittert wird, mit 40% Ausbeute reines 2-Methyl-perhydro-indol.

Wird das quartäre Jodmethylat dieses letzteren mit Silberoxyd behandelt und destilliert, so erhält man in fast quantitativer Ausbeute unter Ringöffnung eine ungesättigte tertiäre Base, die unter 13 mm bei 80—81° siedet und für welche eine der auf S. 395 mitgeteilten Formeln in Betracht kommt.

0.1504 g Sbst.: 0.4460 g CO₂, 0.1755 g H₂O.

C₁₁H₂₁N. Ber. C 78.97, H 12.66. Gef. C 79.01, H 12.75.

Die Base, deren Dichte (d_4^{15}) gleich 0.8603 ist, scheint ganz einheitlich zu sein, denn sie liefert ein gelbes, scharf bei 129—130° schmelzendes Pikrat und ein ebenso scharf (bei 187—188°) schmelzendes, in Alkohol leicht lösliches Jodmethylat.

0.1067 g Sbst.: 0.0812 g AgJ. — C₁₂H₂₄NJ. Ber. J 41.05. Gef. J 41.14.

Wird dieses wieder mit Silberoxyd behandelt und destilliert, so findet ungefähr zu 50% Methylalkohol-Abspaltung und Rückbildung der tertiären Base und zu 50% Trimethylamin-Austritt statt. Der dabei gebildete doppelt ungesättigte Kohlenwasserstoff siedet bei 161° und enthält, wie sich aus der Lichtbrechung ergibt, die beiden Doppelbindungen entsprechend der Formel auf S. 395 konjugiert zueinander.

0.1464 g Sbst.: 0.4753 g CO₂, 0.1492 g H₂O.

C₉H₁₄. Ber. C 88.41, H 11.53. Gef. C 88.57, H 11.41.

$d_4^{17} = 0.8285$; $n_D^{17.6} = 1.4837$; Mol-Refr. C₉H₁₄ | $\bar{2}$. Ber. 40.64. Gef. 42.16.

Hydrierung von Skatol.

Die Hydrierung des Skatols (Temperatur: 240°) liefert in einer Ausbeute von 50% ein Basengemisch, das unter 13 mm von 65° bis gegen 115° siedet, die den Methylketol-Reduktionsprodukten genau entsprechenden Komponenten enthält und in diese in völlig derselben Weise durch sorgfältige Destillation (1. Fraktion 70°, 2. Fraktion 70—100°, 3. Fraktion 105°) und Behandlung mit Benzolsulfocchlorid zerlegt werden kann.

Das Oktahydro-skatol (3-Methyl-perhydro-indol) stellt eine leicht bewegliche, stark basisch riechende Flüssigkeit vom Sdp.₁₂ 70° und der Dichte (d_4^8) 0.8908 dar.

0.2335 g Sbst.: 0.6639 g CO₂, 0.2580 g H₂O.

C₉H₁₇N. Ber. C 77.62, H 12.31. Gef. C 77.57, H 12.36.

Das leicht in Alkohol lösliche Chlorhydrat schmilzt bei 260° unter Zersetzung 0.0902 g Sbst.: 0.0730 g AgCl. — C₉H₁₈NCl. Ber. Cl 20.19. Gef. Cl 20.01.

Das gut kristallisierte Pikrat zeigt den Schmp. 195—196°, das bei der erschöpfenden Methylierung mit Jodmethyl und Alkali entstehende quartäre Jodid wird erst nach 2-maligem Umlösen aus Alkohol-Äther fest und schmilzt dann bei 190°.

0.1365 g Sbst.: 0.1082 g AgJ. — C₁₁H₂₂NJ. Ber. J 43.00. Gef. J 42.85.

Die bereits erwähnte Benzolsulfoverbindung, aus der das ganz reine Amin gewonnen wurde, kommt aus Alkohol in farblosen Büscheln, die bei 129—130° schmelzen, heraus.

0.1045 g Sbst.: 4.8 ccm N (18°, 752 mm). — C₁₅H₂₁O₂NS. Ber. N 5.02. Gef. N 5.33.

Das 3-Methyl-4.5-tetramethylen-pyrrol, das unter 12 mm bei 105° siedet, ähnelt in seinen Eigenschaften völlig der 2-Methylverbindung, besitzt aber, ebenso wie 3-Methyl-perhydro-indol gegenüber dem 2-Methyl-perhydro-indol eine geringere Dichte ($d_4^{14} = 0.9698$) und färbt sich schneller und intensiver beim Aufbewahren.

0.1921 g Subst.: 0.5623 g CO₂, 0.1720 g H₂O.

C₉H₁₃N. Ber. C 79.94, H 9.69. Gef. C 79.86, H 10.02.

Ebensowenig wie bei der 2-Methylverbindung konnten wir hier ein reines Pikrat fassen; ebenso wie dort, führte auch hier die weitere Hydrierung mit rund 40% Ausbeute zum Perhydro-skatol.

Hydrierung von 1.2-Dimethyl-indol.

Die Hydrierung des 1.2-Dimethyl-indols verläuft schon bei 200° recht schnell, und die Aufarbeitung der Reduktionsprodukte, die hier mit fast 80% Ausbeute gefaßt werden können, ist ziemlich einfach. Durch Destillation kann man 1. eine unter 12 mm bei 71° siedende Hauptfraktion, 2. einen kleinen Zwischenlauf bis 105° und 3. eine einheitliche, bei 108° siedende Fraktion isolieren. — Fraktion 1, eine wasserhelle, stark basisch, nach Schierling riechende Flüssigkeit, die fast 70% der Gesamtmenge ausmacht, ist reines 1.2-Dimethyl-perhydro-indol.

0.1620 g Subst.: 0.4646 g CO₂, 0.1800 g H₂O.

C₁₀H₁₃N. Ber. C 78.36, H 12.50. Gef. C 78.24, H 12.43.

Die Base, deren Dichte (d_4^{20}) = 0.8822 ist, gibt mit Jodmethyl leicht das aus Perhydro-methylketol dargestellte Jodmethylat vom Schmp. 197°, liefert ein sehr hygroskopisches Chlorhydrat (ber. Cl 18.70, gef. Cl 18.58), ein sehr leicht in Wasser lösliches Platinsalz vom Zers.-Pkt. 220° und ein sich schnell in Äther abscheidendes Pikrat vom Schmp. 149—150°. Charakteristisch ist die Veränderung der Base beim längeren Kochen unter Rückfluß: ihr Siedepunkt erhöht sich dann auf 71—76° (12 mm) und die letzten Tropfen zeigen, was vorher nicht der Fall ist, sowohl eine für Pyrrol-Derivate charakteristische Fichtenspan-Reaktion, als auch die tertiären Anilinen und Hydroindolen eigne Rotfärbung mit salpetriger Säure; es wird also offenbar beim Kochen teils der Benzol-, teils der Pyrrolinkern in geringem Maße dehydriert.

In der Fraktion 3 (etwa 20% der Gesamtmenge) ist reines 1.2-Dimethyl-4.5-tetramethylen-pyrrol enthalten, für dessen Dichte (d_4^{20}) wir 0.9815 fanden.

0.1088 g Subst.: 0.3203 g CO₂, 0.1010 g H₂O.

C₁₀H₁₅N. Ber. C 80.47, H 10.14. Gef. C 80.32, H 10.36.

Die Base ist unbeständiger als die aus Skatol und Methylketol erhaltenen sekundären Pyrrole, färbt sich beim Stehen schon sehr bald und zeigt im übrigen alle bei der 2-Methylverbindung erwähnten Pyrrolreaktionen. Mit Pikrinsäure in Äther erfolgt zunächst nur Dunkelfärbung, und erst nach 2—3 Tagen setzt sich langsam in dickölgiger Form ein dunkelrotes Pikrat ab. Man kann dieses Verhalten gegen Pikrinsäure zur Aufarbeitung der Fraktion 2 benutzen, die sich damit glatt in etwa gleiche Teile Perhydro- und Pyrrolbase zerlegen läßt.

Hydrierung von 2.5-Dimethyl-indol.

Die hier sehr langsam und erst bei ca. 250° erfolgende Wasserstoff-Aufnahme liefert, indem die größere Hälfte des Indols zurückgewonnen wird, mit 30% Ausbeute ein bei 90—103° (13 mm) siedendes Basengemisch, das mit Benzolsulfochlorid zu etwas weniger als 5% in eine alkali-unlösliche und zu etwas mehr als 95% in eine alkali-lösliche Benzolsulfoverbindung verwandelt wird. Die erstere (Schmp. 114°) leitet sich vom Perhydro-indol-Körper ab.

0.2331 g Subst.: 0.5564 g CO₂, 0.1662 g H₂O.

C₁₆H₂₃O₂NS. Ber. C 65.49, H 7.90. Gef. C 65.12, H 7.79.

Sie war aber der Menge nach zu gering, um die Perhydrobase selber zu fassen. Der alkali-löslichen, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 104° schmilzt, liegt ein primäres Amin C₁₀H₁₃.NH₂ zugrunde.

0.1963 g Sbst.: 0.4756 g CO₂, 0.1155 g H₂O.

C₁₆H₁₉O₂N.S. Ber. C 66.39, H 6.62. Gef. C 66.18, H 6.58.

Sie kann glatt zu diesem Amin, dem *o*-Propyl-*p*-methyl-anilin verseift werden. Es siedet bei 98—99° (13 mm), ist farblos, riecht anilin-ähnlich und besitzt die Dichte (d_4^{20}) 0.9666.

0.2854 g Sbst.: 0.8404 g CO₂, 0.2450 g H₂O.

C₁₀H₁₅N. Ber. C 80.47, H 10.14. Gef. C 80.34, H 10.04.

Es liefert ein in Alkohol leicht lösliches Pikrat vom Schmp. 201°, ein gleichfalls in Alkohol und auch in Wasser leicht lösliches Chlorhydrat vom Schmp. 195° (ber. Cl 19.10, gef. Cl 18.85), eine bei 174—175° schmelzende Benzoylverbindung, einen Phenylsulfoharnstoff vom Schmp. 146° und wird durch Diazotieren und Verkochen glatt in das zugehörige Phenol (CH₃)(C₃H₇)C₆H₅.OH verwandelt, das nach dem Übertreiben mit Wasserdampf und Überdestillieren im Vakuum (Sdp.₁₃ 97°) ein leicht dunkelndes Öl von kresol- und terpenartigem Geruch und der Dichte (d_4^{20}) 1.018 darstellt.

0.2516 g Sbst.: 0.7351 g CO₂, 0.2093 g H₂O.

C₁₀H₁₄O. Ber. C 79.95, H 9.40. Gef. C 79.71, H 9.31.

Hydrierung von 2.4.7-Trimethyl-indol.

Das zur Synthese dieses noch unbekanntes Indolkörpers nötige *p*-Xyl-yl-hydrazin stellten wir, im wesentlichen der Vorschrift von Willgerodt und Lindenbergl¹⁵⁾ folgend, aus diazotiertem *p*-Xylidin in der üblichen Weise durch Eintragen in Natriumsulfit-Lösung, Erhitzen zum Sieden und Versetzen mit wenig Zinkstaub und Eisessig bis zur Farblosigkeit, Filtrieren, Salzsauer machen und Freimachen des Hydrazins mit Alkali dar. Aus 207 g reinsten *p*-Xylidinsulfats erhielten wir 66 g des rohen dickflüssigen Hydrazins, das direkt mit 2 Mol. Aceton versetzt wurde. Nach Beendigung der schnell und energisch verlaufenden Kondensation wurde getrocknet, das überschüssige Aceton verdampft und das gelbe, leicht zersetzliche Hydrazon in der üblichen Weise bei 160° mit Chlorzink (4-fache Menge) bis zur Beendigung der Ammoniak-Abspaltung verschmolzen; dann wurde mit verd. Schwefelsäure versetzt und das Indol mit überhitztem Wasserdampf übergetrieben. Es siedet nach einem kleinen Vorlauf unter 13 mm bei 158—159° als farblose, schnell dunkelnde Flüssigkeit von auffallend angenehmen, an gekochtes Fleisch erinnerndem Geruch.

0.2048 g Sbst.: 0.6241 g CO₂, 0.1596 g H₂O.

C₁₁H₁₃N. Ber. C 82.97, H 8.23. Gef. C 83.13, H 8.70.

Die Ausbeute beträgt nur knapp 20% des Hydrazons. Mit Pikrinsäure färbt sich die Ätherlösung des Indols rot, ohne ein Pikrat abzuscheiden.

Die Hydrierung verläuft hier noch etwas langsamer als beim 2.5-Dimethyl-indol und liefert, während 70% der Ausgangsbasis unverändert zurückgewonnen werden, mit nicht ganz 20% ein bei 107—110° (13 mm) siedendes Amin, das einheitlich ist und die Zusammensetzung des reinen Dimethyl-propyl-anilins, (CH₃)₂(C₃H₇)C₆H₂.NH₂, besitzt.

0.1566 g Sbst.: 0.4905 g CO₂, 0.1654 g H₂O.

C₁₁H₁₇N. Ber. C 80.91, H 10.51. Gef. C 80.88, H 10.60.

Die Dichte (d_4^{20}) ist gleich 0.9680. Das Pikrat setzt sich in ätherischer Lösung langsam in Form kugeligter Aggregate vom Schmp. 184° ab; aus dem öligen, leicht in Wasser löslichen Chlorhydrat fällt Platinchlorwasserstoffsäure ein braungelbes Platinsalz vom Zers.-Pkt. 178°.

0.1044 g Sbst.: 0.0278 g Pt. — C₂₂H₃₆N₂Cl₆Pt. Ber. Pt 26.51. Gef. Pt 26.63.

¹⁵⁾ J. pr. [2] 71, 398 [1905].

Man kann auf Grund der beim 2-Methyl-, 2,5-Dimethyl- und 2,4,7-Tri-methyl-indol erhaltenen Resultate bestimmt voraussehen, daß alle aus den Homologen der Xylidine erhaltenen Indole bei der Reduktion reine Anilinasen liefern werden, muß aber freilich damit rechnen, daß die Ausbeuten sich vielleicht nur in mäßigen Grenzen halten werden.

**74. Heinz Ohle: Über Aceton-Zucker und ihre Derivate, I.:
Die Konstitution der Diaceton-glucose und über eine neue Benzoyl-
monoaceton-glucose.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Berlin.]

(Eingegangen am 5. Januar 1924.)

Die Kenntnis der Konstitution der Aceton-Derivate von Zuckern ist nicht allein für synthetische Zwecke von großer Bedeutung, sie dürfte auch von einigem Nutzen sein für die Ableitung der Ringstruktur und die Erkennung feinerer Konstitutionsunterschiede der Stammsubstanzen. Speziell vom letzten Standpunkt aus gewinnt die Arbeit von Irwine und Patterson¹⁾ über Diaceton-fructose und -glucose an Interesse. Abweichend von den Anschauungen der anderen Forscher, die über diesen Gegenstand gearbeitet haben und als wahrscheinlichen Ausdruck für das chemische Verhalten der Diaceton-glucose Formel I betrachten, gelangen die englischen Autoren zu II, in der also die endständige primäre Alkoholgruppe unsubstituiert ist und der Zuckerkomplex einen 1,3-Oxydring enthält. Ihr Beweis gliedert sich demgemäß in 2 Teile: 1. Die aus der Methyl-diaceton-glucose durch Aceton-Abspaltung erhaltene Monomethyl-glucose liefert bei der Oxydation mit konz. Salpetersäure bei 60–80° einen Sirup, den die Forscher als ein Methyl-gluconsäure-lacton (VI) ansprechen²⁾, woraus sie folgern, daß die CH₃-Gruppe sich in Stellung 6 befinden müsse. Die Beweiskraft dieses Befundes wird sehr erschüttert durch die Feststellung von Levene und Mayer³⁾, daß die gleiche Monomethyl-glucose bei Behandlung mit dem gleichen Agens, konz. Salpetersäure, aber in der Kälte ein Monolacton einer methylierten Zuckersäure ergibt, dem sie Formel VII zuschreiben. Der Deutung dieses abweichenden Ergebnisses seitens der amerikanischen Autoren als einen durch die amorphe Natur des Irvineschen Präparates bedingten Beobachtungsfehler kann ich mich nicht anschließen. Die Ursache dieser Zweideutigkeit dürfte viel eher in der Methode zu suchen sein. Über Methyl-Wanderungen bei mehrwertigen Alkoholen wissen wir zwar zurzeit noch nichts Sicheres. Jedoch verdient die Beobachtung von Freudenberg und Hixon⁴⁾, daß bei Einwirkung von sehr verdünnter Schwefelsäure auf Methyl-diaceton-mannose nicht nur die Acetonreste, sondern auch das Methyl abgestoßen werden, die nachdrücklichste Beachtung; denn sie zeigt, daß auch ätherartig gebundenes Methyl unter Umständen sehr locker sitzen kann. In Anbetracht dieser Tatsache bin ich eher geneigt, die anscheinend widersprechenden Resultate Irvines und Levenes auf eine Methyl-Wanderung zurückzuführen, und zwar muß dieselbe, wie aus den weiteren Ausführungen hervorgehen wird, bei der energischeren Reaktion Irvines eingetreten sein.

¹⁾ Soc. 121, 2146 [1922].

²⁾ Irwine und Hogg, Soc. 105, 1386 [1914].

³⁾ J. Biol. Chem. 54, 805 [1922].

⁴⁾ B. 56, 2119 [1923].