

dadurch ist seine Konstitution als *N, N'*-Succinyl-diindol nachgewiesen. Aus der bei der Reinigung erhaltenen Mutterlauge konnten wir keine andere Substanz isolieren. Wenn wir diese Reaktion in ätherischer Lösung statt in anisolischer ausführten, erzielten wir aus den gleichen Mengen des Ausgangsmaterials nur 0.4 g Succinyl-diindol.

Chem. Institut d. Universität Sendai, Japan; Forschungsanstalt für Physik und Chemie, Tokyo.

**290. Riko Majima, Tetsuji Shigematsu und Tatsuo Rokkaku¹⁾:
Synthetische Versuche in der Indolgruppe, IV.: Über einige
Indolyl-ketonsäuren.**

(Eingegangen am 10. Juli 1924.)

Da die Ausbeute an dem in der voranstehenden Mitteilung beschriebenen Indolyl-glyoxylsäure-ester recht gering war, suchten wir nach einer anderen, besseren Weise der Gewinnung. Nach unserer Erfahrung trat die Wirkung des Säurechlorids auf Indolyl-magnesiumjodid in ätherischer Lösung viel leichter ein als die des Säure-esters. Deshalb dachten wir, durch Einwirkung des Esterchlorids der Dicarbonsäure auf das Indolyl-magnesiumjodid in ätherischer Lösung den interessanten Indolyl-glyoxylsäure-ester und seine höheren Homologen vielleicht leichter darstellen zu können. Diese Erwartung bestätigte sich vollkommen. Durch Einwirkung von Oxalsäure-methylester-chlorid auf das Indol-Derivat in ätherischer Lösung wurde ziemlich glatt der β -Indolyl-glyoxylsäure-methylester neben wenig *N*-[β -Indolyl-glyoxylyl]-indol erhalten. Das Phenyl-hydrazon und das Oxim dieses Esters wurden dargestellt. Analog entstand bei der Reaktion von Malonsäure-äthylester-chlorid resp. Bernsteinsäure-äthylester-chlorid auf Indolyl-magnesiumjodid in jedem Fall als einziges Produkt β -Indolyl-essigester resp. β - β' -Indolyl-propionsäureester. Aus dem β -Indolyl-essigester wurde durch Einwirkung von Phenyl-hydrazin ein Pyrazolon- und durch Kondensation mit Hydroxylamin ein Isoxazolone-Derivat dargestellt.

Auch die Reaktion zwischen Chlorcyan und Indolyl-magnesiumjodid wurde in den Bereich unserer Versuche mit einbezogen. Hierbei wirkte Chlorcyan wie ein Säurechlorid, und es bildete sich β -Indolnitril in guter Ausbeute, das mit der bei der Darstellung von Indolyl-glyoxylsäure-oxim erhaltenen Verbindung identisch war²⁾ und schon von Pschorr³⁾ auf ganz andere Weise dargestellt worden ist. Das Nitril ließ sich durch Alkali verseifen, wobei β -Indol-carbonsäure gebildet wurde. Das in gleicher Weise aus Methylketol dargestellte α -Methyl- β -cyan-indol war vorläufig nicht zur entsprechenden Carbonsäure zu hydrolysieren. Diese schwere Verseifbarkeit läßt sich vielleicht — ähnlich wie im Falle des 1.3-Dimethyl-2-cyanbenzols⁴⁾ — durch sterische Hinderung erklären.

¹⁾ An der Ausführung dieser Versuche haben sich außer diesen beiden Herren noch die HHrn. T. Ikeda, I. Miyagawa und H. Shimanuki beteiligt; T. Rokkaku ist in den letzten Sommerferien in Yokohama ein Opfer des großen Erdbebens geworden.

²⁾ siehe S. 1454. ³⁾ B. 43, 2549 [1910].

⁴⁾ A. 278, 209 [1894]; B. 28, 1267 [1895], 29, 834 [1896].

β -Indolyl-glyoxylsäure-methylester, $C_8H_6N.CO.CO.OCH_3$.

Auf das in ätherischer Lösung aus 5.9 g Indol in üblicher Weise dargestellte Indolyl-magnesiumjodid ließ man 6.5 g Oxalsäure-methylester-chlorid⁵⁾ unter guter Kühlung mit Eis und Salz einwirken. Nach dem Zufügen von Wasser und Ansäuern mit Essigsäure schieden sich in Wasser und Äther unlösliche Krystalle aus, die sich als β -Indolyl-glyoxylsäure-methylester erwiesen. Aus der ätherischen Lösung konnte man beim Abdestillieren des Lösungsmittels in geringer Menge eine Mischung dieser Substanz mit *N*-[β -Indolyl-glyoxylyl]-indol erhalten. Die Ausbeute an Methylester betrug ca. 50%. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolz er bei 220—222⁰, also ungefähr 35⁰ höher als der Äthylester.

0.1120 g Sbst.: 7.0 ccm N (11⁰, 758 mm).

$C_{11}H_9O_3N$. Ber. N 6.9. Gef. N 7.4.

Phenyl-hydraxon des Methylesters: 1.0 g Ester wurde in methylalkohol. Lösung mit 0.6 g Phenyl-hydrazin ca. 3 Stdn. auf dem Wasserbade gekocht. Die nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels erhaltenen Krystalle wurden aus dem mit Wasser verdünnten Alkohol umkrystallisiert. Sie schmolzen bei 133—136⁰, waren leicht löslich in Methylalkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig, dagegen wenig löslich in Petroläther und unlöslich in Wasser.

0.0842 g Sbst.: 10.47 ccm N (10⁰, 751 mm).

$C_{17}H_{15}O_2N_3$. Ber. N 14.33. Gef. N 14.64.

Oxim des Methylesters: Der Ester wurde mit dem 1 $\frac{1}{2}$ -fachen der berechneten Menge Hydroxylamin-Hydrochlorid und Kaliumacetat in 10 Tln. Alkohol 45 Stdn. bei 50—55⁰ gehalten, wobei der teilweise ungelöst gebliebene Ester sich allmählich löste. Dann destillierte man das Lösungsmittel ab, nahm den Rückstand mit Äther auf, trocknete die ätherische Lösung und dampfte sie ab. Die so erhaltenen Krystalle, in Benzol-Lösung mit Tierkohle behandelt, gaben farblose Nadeln vom Schmp. 149—151⁰. Ausbeute ca. 30%.

0.0924 g Sbst.: 10.17 ccm N (12⁰, 756 mm).

$C_{11}H_{10}O_3N_2$. Ber. N 12.84. Gef. N 12.93.

In gleicher Weise dargestellt, schmolz das Oxim des β -Indolyl-glyoxylsäure-äthylesters bei 138—142⁰. Wurde aber der Ester mit der äquivalenten Menge freien Hydroxylamins 40 Stdn. auf 37⁰ erwärmt, so bildete sich statt des Ester-oxims das Oxim der Indolyl-glyoxylsäure selbst. Dieses Säure-oxim zersetzte sich plötzlich und explosionsartig gegen 151⁰.

0.0621 g Sbst.: 7.48 ccm N (21⁰, 750 mm).

$C_{10}H_8O_3N_2$. Ber. N 13.73. Gef. N 13.46.

Als wir die wäßrige Lösung des Natriumsalzes der Indolyl-glyoxylsäure mit Hydroxylamin-Hydrochlorid und Kaliumacetat 5 $\frac{1}{2}$ Stdn. auf 70—80⁰ erwärmten, bekamen wir merkwürdigerweise das β -Indol-nitril statt des erwarteten Säure-oxims.

Auf verschiedene Weise versuchten wir, die Reduktion des Methylesters, sowie auch seines Oxims und Phenyl-hydraxons auszuführen, um dadurch die entsprechende Oxy- und Amino-säure zu erhalten, bis jetzt jedoch ohne Erfolg.

 β -Indoyl-essigester, $C_8H_6N.CO.CH_2.CO.OCH_2H_5$.

Auf das in ätherischer Lösung aus 5.9 g Indol dargestellte Indolyl-magnesiumjodid ließ man 7 g Malonsäure-äthylester-chlorid⁶⁾ unter guter Kühlung mit Eis und Salz einwirken. Die nach der üblichen Behandlung erhaltenen Krystalle wurden aus Alkohol umkrystallisiert. Sie bildeten farblose Blättchen vom Schmp. 119.5⁰. Ausbeute 4.6 g.

⁵⁾ A. 254, 26 [1889]. ⁶⁾ B. 7, 1572 [1874].

0.1206 g Sbst.: 0.2983 g CO₂, 0.0620 g H₂O. — 0.1487 g Sbst.: 7.95 ccm N (16°, 763 mm).

C₁₃H₁₃O₃N. Ber. C 67.54, H 5.67, N 6.06. Gef. C 67.44, H 5.75, N 6.23.

Um die Konstitution dieser Verbindung festzustellen, erwärmten wir sie mit alkohol. Kali, wobei die Keton-Spaltung unter Bildung von β -Indolyl-methyl-keton sehr glatt vonstatten ging.

1-Phenyl-3- β -indolyl-pyrazolon-(5), (C₆H₅)(C₈H₇N)C₃H₂ON₂.

1.16 g β -Indoylessigester wurden mit 0.54 g Phenylhydrazin in 20 ccm Alkohol gelöst und 7 Stdn. auf dem Wasserbade erwärmt. Die beim Abdestillieren des größten Teils des Lösungsmittels ausgeschiedenen Kristalle wurden aus Benzol umkrystallisiert. Sie bildeten weiße Nadeln vom Schmp. 201—203°. Ausbeute 1.4 g.

0.1056 g Sbst.: 0.2861 g CO₂, 0.0462 g H₂O. — 0.1525 g Sbst.: 19.6 ccm N (13°, 765.8 mm).

C₁₇H₁₅ON₂. Ber. C 74.15, H 4.76, N 15.27. Gef. C 73.89, H 4.89, N 15.24.

3- β -Indolyl-isoxazon-(5), (C₈H₇N)C₃H₂O₂N.

1.16 g β -Indoylessigester wurden in Alkohol gelöst, mit 0.4 g in wenig Wasser gelöstem Hydroxylamin-Hydrochlorid und mit 0.5 g in Alkohol gelöstem Kaliumacetat versetzt. Die gesamte Menge des Alkohols betrug 20 ccm. Nach 8-stdg. Erwärmen auf dem Wasserbade wurde die Mischung vom Chlorkalium abfiltriert. Beim Erkalten schieden sich farblose Prismen ab, die aus Benzol umkrystallisiert wurden. Schmp. 188—188.5°.

0.1530 g Sbst.: 0.3678 g CO₂, 0.0561 g H₂O. — 0.1114 g Sbst.: 13 ccm N (8.6°, 769.5 mm).

C₁₁H₉O₂N₂. Ber. C 65.97, H 4.03, N 14.0. Gef. C 65.56, H 4.10, N 14.17.

β - β' -Indoyle-propionsäure-äthylester, C₈H₆N.CO.CH₂.CH₂.CO.OC₂H₅.
(Bearbeitet von T. Ikeda.)

Indolyl-magnesiumjodid wurde in ätherischer Lösung aus 5.9 g Indol dargestellt und darauf 8 g Bernsteinsäure-äthylester-chlorid⁷⁾ einwirken gelassen. Als das Reaktionsprodukt in üblicher Weise aufgearbeitet wurde, ergab sich eine in Äther wenig lösliche, krystallinische Substanz. Ausbeute ca. 5 g. Beim Umkrystallisieren erst aus Benzol, dann aus Xylol bildete sie schmale Prismen vom Schmp. 129.5—130.5°. Die Analyse stimmte mit der angegebenen Zusammensetzung überein.

0.1617 g Sbst.: 0.4084 g CO₂, 0.0900 g H₂O. — 0.1957 g Sbst.: 10.3 ccm N (21°, 753 mm).

C₁₄H₁₄O₃N. Ber. C 68.60, H 6.13, N 5.72. Gef. C 68.84, H 6.18, N 5.90.

Beim Kochen mit 2-n. Alkali löste sich dieser Ester unter gleichzeitiger Hydrolyse, und beim Ansäuern schied sich dann die freie Säure aus, die, aus Eisessig umkrystallisiert, bei 235—236° schmelzende, farblose Blättchen bildete.

Die Kalischmelze ging nicht so glatt wie beim Glyoxylsäure-ester vor sich, doch läßt sich dabei die Bildung von β -Indol-carbonsäure nachweisen.

β -Indol-nitril, C₈H₆N.CN.

(Bearbeitet von I. Miyagawa.)

Eine mit Eis gekühlte, ätherische Lösung von 7 g Chlorcyan⁸⁾ wurde unter gutem Umrühren in das aus 13.3 g Indol in ätherischer Lösung dargestellte und mit Eis und Salz gekühlte Indolyl-magnesiumjodid eingetropf, wobei man die untere Mündung des Scheidetrichters möglichst nahe

⁷⁾ Bl. [3] 21, 645 [1899]. ⁸⁾ B. 28, 2471 [1895].

der Oberfläche des Kolben-Inhaltes hielt. Nach dem Versetzen mit Wasser und Ansäuern mit Eisessig wurde das Reaktionsgemisch mit Äther extrahiert. Beim Abdestillieren des Äthers blieb eine kristallinische Masse zurück, die erst mit heißem Petroläther gewaschen, dann in kochendem Wasser gelöst, mit Tierkohle entfärbt und filtriert wurde. Beim Erkalten schieden sich viereckige Blättchen aus. Schmp. 178—180.5°.

0.1025 g Sbst.: 0.2843 g CO₂, 0.0399 g H₂O. — 0.0648 g Sbst.: 11.07 ccm N (14°, 762 mm).

C₉H₈N₂. Ber. C 75.65, H 4.35, N 19.72. Gef. C 76.03, H 4.25, N 20.05.

Dieses Nitril veränderte sich nicht bei 8½-stdg. Erhitzen mit Wasser auf 150°; es ließ sich auch durch Behandeln mit Natrium weder in äthyl-, noch in amyalkoholischer Lösung reduzieren. Es wurde aber ziemlich leicht bei 6-stdg. Kochen mit ca. 30-proz. Kalilauge verseift, wobei aus 0.5 g Cyan-indol 0.3 g Indol-β-carbonsäure gebildet wurden.

α-Methyl-β-cyan-indol, (CH₃)C₈H₅N(CN).
(Bearbeitet von I. Miyagawa.)

Aus α-Methyl-indol konnten wir diese Substanz in ähnlicher Weise wie oben erhalten. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildete sie viereckige Blättchen mit dem Schmp. 210—212°.

0.1024 g Sbst.: 0.2884 g CO₂, 0.0462 g H₂O. — 0.0686 g Sbst.: 10.97 ccm N (18°, 754 mm).

C₁₀H₈N₂. Ber. C 76.92, H 5.12, N 17.94. Gef. C 76.81, H 5.05, N 18.22.

Dieses Nitril läßt sich weder durch andauerndes Kochen, noch durch Erhitzen auf 140—150° im Rohr mit ca. 30-proz. Kalilauge hydrolysieren; auch Kochen mit alkoholischer Kalilauge führte nicht zum Ziel.

Chem. Institut der Universität Sendai, Japan; Forschungsanstalt für Physik und Chemie, Tokyo.

291. Riko Majima, Harusada Suginomé und Shinichi Morio:
Über die verschiedenen Isomeren des Japaconitins.
(I. Mitteilung über Aconitum-Alkaloide.)

(Eingegangen am 10. Juli 1924.)

Obwohl die Wurzel der Aconitum-Arten seit uralter Zeit als stark giftig erkannt ist und Geiger und Hesse aus dieser Wurzel schon im Jahre 1833¹⁾ ein von ihnen Aconitin genanntes Alkaloid isoliert haben, so hat doch die chemische Erkenntnis dieser Base bis jetzt keine großen Fortschritte gemacht. Was bisher in chemischer Beziehung über das Aconitin festgestellt wurde, ist hauptsächlich Folgendes²⁾:

Beim Kochen mit verd. Säuren läßt sich Aconitin, C₃₄H₄₇NO₁₁, hydrolytisch in Essigsäure und Pikraconitin, C₃₃H₄₆NO₁₀, spalten und Pikraconitin wiederum zu Benzoesäure und Aconin, C₂₅H₄₁NO₉, verseifen. Pikraconitin wird daher auch Benz-aconin genannt, um seine Konstitution als Benzoyl-aconin anzudeuten. Das Aconin ist ein dem Aconitin zugrunde liegendes Alkamin, dessen Natur aber wegen der schweren Charakterisierbarkeit seiner Abkömmlinge noch fast ganz im Dunkel liegt. Beim Erhitzen

¹⁾ A. 7, 269 [1833].

²⁾ Eine vortreffliche zusammenfassende Schilderung der Aconitin-Chemie wurde von H. Schulze im Ar. 244, 136—159 [1906] gegeben.