

198. Costin Nenitzescu: Über eine neue Indol-Synthese.

[Aus d. Organ.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule München.]

(Eingegangen am 3. April 1925.)

Der lange Zeit von Baeyer zum Zwecke einer übersichtlichen Indol-Synthese gesuchte *o*-Nitrophenyl-acetaldehyd wurde zum ersten Male von Werman¹⁾ dargestellt und in Indol übergeführt. Es schien mir möglich, auf einfacherem Wege zu diesem Aldehyd bzw. zu seinem Oxim zu gelangen, nämlich durch Reduktion von *o*, ω -Dinitro-styrol nach dem bekannten Schema:



Die angestellten Versuche führten aber statt dessen zu Indol, ohne daß Zwischenprodukte isolierbar gewesen wären. Dies ist zweifellos auf die leichtere Reduzierbarkeit der Kern-Nitrogruppe im Vergleich zur Nitrogruppe in der Seitenkette zurückzuführen. Es tritt also wahrscheinlich das Oxim des *o*-Aminophenyl-acetaldehyds als Zwischenstufe auf, welches nach all dem, was wir über diese Körperklasse wissen, ein äußerst unbeständiger Körper sein muß, der sofort in Indol übergeht. Wäre die Reduktion erst in der Seitenkette erfolgt und beim *o*-Nitrophenyl-acetaldehyd oder dessen Oxim stehen geblieben, so könnten diese Körper, nachdem ihre Eigenschaften von Werman beschrieben worden sind, kaum übersehen werden.

Die besten Ausbeuten (30%) an Indol wurden bei der Reduktion mit Eisenfeile und verd. Essigsäure erhalten. Zink lieferte geringere Ausbeuten, Aluminium-amalgam in Äther nur Schmierer. Ein eigenartiges Verhalten zeigt das Natriumhydrosulfit in alkalischer Lösung. Es liefert nämlich in guter Ausbeute einen blauen Körper, welcher nach Aufnahme in Chloroform spektroskopisch als Indigo erkannt wurde. Dieser entsteht wohl sekundär aus Indol durch den hinzukommenden Luft-Sauerstoff. Die Gegenwart von Natriumbisulfit beschleunigt, wie bekannt, diese Reaktion²⁾.

Die Reduzierbarkeit der Kondensationsprodukte von Aldehyden mit Nitro-methan zu Oximen der um ein Kohlenstoffatom reicheren Aldehyde ist von Bouveault und Wahl³⁾ erkannt worden. Die Reaktion ist von den Entdeckern durch das Entstehen einer Hydroxylamino-Gruppe gedeutet worden, welche an der Doppelbindung nicht beständig ist und sich in das Oxim umlagert: $-\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{NH}\cdot\text{OH} \rightarrow -\text{CH}_2\cdot\text{CH}:\text{N}\cdot\text{OH}$. Diese Deutung dürfte gegenüber anderen in Erwägung gezogenen Möglichkeiten⁴⁾ den Vorzug verdienen, weil die Nitro-äthylene auch mit solchen Reduktionsmitteln in Oxime übergehen, die im allgemeinen nicht befähigt sind, die Doppelbindung zu hydrieren, wohl aber die Nitrogruppe. In der Reduktion mit Natriumhydrosulfit möchte ich eine weitere Stütze für die obige Anschauung sehen.

Hrn. Prof. Dr. Hans Fischer möchte ich auch an dieser Stelle für sein freundliches Entgegenkommen bei der Ausführung dieser kleinen Arbeit meinen besten Dank aussprechen.

¹⁾ A. 404, 1 [1913], wo auch die ältere Literatur.

²⁾ Badische Anilin- und Soda-Fabrik, D. R. P. 130629 [1902].

³⁾ C. r. 134, 1145, 1226 [1902].

⁴⁾ vergl. z. B. Weyls Methoden d. organ. Chemie (II. Aufl.), Bd. II, S. 333.

Indol.

10 g ω , ω -Dinitro-styrol wurden in einem Gemisch von 10 ccm Eisessig und 20 ccm Alkohol gelöst und mit Eisenfeile versetzt. Beim gelinden Erwärmen auf dem Wasserbade setzt die Reaktion plötzlich ein, was sich an einer starken Temperaturerhöhung bemerkbar macht, die man durch Kühlung mäßigt. Nach 10 Min. gibt man Natronlauge zu und destilliert mit Wasserdampf. Es geht erst Alkohol über, dann Indol, das im Kühler krystallinisch erstarrt. Nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther lag der Schmelzpunkt bei 52°. Die Ausbeute beträgt 1.9 g.

ω .1300 g Sbst.: 14.4 ccm N (17°, 716 mm). — C_8H_7N . Ber. N 11.97. Gef. N 12.23.

199. B. M. Margosches, Ludwig Friedmann, Erwin Scheinost und Walter Tschörner: Zur chemischen Natur der Fette, II.¹⁾: Die Überjodzahl fetter Öle und ungesättigter Fettsäuren mit gleicher Jodzahl.

[Aus d. Laborat. f. Chem. Technologie I d. Deutsch. Techn. Hochschule Brünn.]
(Eingegangen am 8. April 1925.)

Olivenöl und Ricinusöl, Öle mit nahezu gleicher Jodzahl, lassen sich durch ihre „Überjodzahl“, also durch ihre, bei einer Versuchsdauer von 24 Stdn. unter bestimmten Verhältnissen ermittelte Jodzahl unterscheiden¹⁾. Es schien uns von Interesse, weitere Beispiele von je zwei fetten Ölen mit gleicher Jodzahl, wie „Mohnöl — Sonnenblumenöl“, „Sesamöl — Baumwollsamensöl“ und „Mandelöl — Rüböl“ heranzuziehen, um an der Hand ihrer Überjodzahl eine Unterscheidungsmöglichkeit festzustellen.

Die eingehaltene Arbeitsweise entspricht der in unserer ersten Mitteilung gegebenen, wobei noch nachzutragen ist, daß zwecks leichterer Titration des Jods gegen Ende der Titration mit Thiosulfat einige Kubikzentimeter Kohlenstofftetrachlorid hinzugefügt werden.

Die Tabelle I gibt die hydrolytischen Jodzahlen (Werte, die den Hüblschen Jodzahlen entsprechen) und die Überjodzahlen der oben genannten Öle wieder und zeigt, daß man mit Hilfe der Überjodzahl die genannten Öle mit gleicher Jodzahl voneinander unterscheiden kann.

Eine viel wichtigere Frage war, zu ermitteln, ob bei Ölgemischen, die aus zwei Ölen von ungefähr gleicher Jodzahlhöhe bestehen, durch Bestimmung der Überjodzahl des Gemisches — unter Heranziehung der bekannten Überjodzahlen der im Ölgemisch enthaltenen beiden Öle — die quantitative Zusammensetzung des Gemisches festzustellen wäre.

Wir haben den Fall „Olivenöl — Ricinusöl“ eingehender untersucht, da sich in diesem Falle die Überjodzahlen der beiden in Betracht kommenden Öle voneinander besonders stark unterscheiden. Hier könnten somit neben dem sonst gegebenen qualitativen Anhaltspunkt vielleicht auch quantitative Daten erhalten werden.

¹⁾ I. Mitteilung: B. M. Margosches, L. Friedmann und W. Tschörner, B. 58, 794 [1925].