

442. O. Kruber: Über homologe Indole im Steinkohlenteer.

[Aus d. Wissenschaftl. Laborat. d. Ges. f. Teerverwertung m. b. H. in Duisburg-Meiderich.]
(Eingegangen am 20. Oktober 1926.)

Seit der schon 15 Jahre zurückliegenden Entdeckung des Indols im Steinkohlenteer durch R. Weißgerber¹⁾ sind Verbindungen dieser Art im Steinkohlenteer nicht mehr aufgefunden worden. Analogiegründe aber, sowie eine Reihe von charakteristischen Reaktionen sprechen dafür, daß in den gegen 260—270° siedenden Teeröl-Fractionen sich Homologe des Indols vorfinden. So zeigen z. B. alle diese Öle die bekannte Fichtenspan-Reaktion. Nach Entfernung der in ihnen auftretenden Basen enthalten sie noch immer Stickstoff. Beim Durchschütteln mit konz. Schwefelsäure treten nennenswerte Harzabscheidungen auf.

Es hat sich nun im Laufe der nachstehend beschriebenen Versuche ergeben, daß in den erwähnten Teerölen sich in der Tat homologe Indole vorfinden, und es gelang, 4 Monomethyl-indole, nämlich die in der 2-, 3-, 5- und 7-Stellung methylierten Homologen, abzuscheiden, ja teilweise in größeren Mengen zu gewinnen. Die Bearbeitung dieser Verbindungen wurde dadurch sehr erleichtert, daß bei der Gewinnung größerer Indol-Mengen aus Steinkohlenteerölen nach dem Verfahren des D. R. P. 223304 sich bei der Destillation des Roh-Erzeugnisses flüssige Nachläufe ansammelten, in welchen nach ihrem Siedepunkt die gesuchten Homologen vermutet werden konnten, und welche infolgedessen sich als Ausgangsmaterial für die vorliegenden Untersuchungen verwenden ließen.

Um die Trennung der in diesen Ölen vereinigten Einzelkörper zu erreichen, mußte ein Weg gesucht werden, welcher nach vorausgegangener Fraktionierung die Überführung dieser Verbindungen in krystallisierte Derivate ermöglichte. Diese mußten gereinigt und nachher wieder in die Ausgangskörper zurückverwandelt werden. Ein solcher Weg wurde nach dem Vorgang von Zatti und Ferratini²⁾ darin gefunden, über die Natriumverbindungen der Indole zu krystallisierten Carbonsäuren zu gelangen, aus denen sich ohne Schwierigkeit wieder die ihnen zugrunde liegenden Indole selbst herstellen ließen. Hierbei konnten mit großem Vorteil die Erfahrungen, welche im hiesigen Laboratorium³⁾ bei der Darstellung der β -Indol-carbonsäure aus Indol gemacht worden waren, verwandt werden.

150 kg flüssige Nachläufe des technischen Roh-Indols, welche in recht weiten Grenzen, etwa von 250—275° siedeten, wurden vorerst noch einer sorgfältigen Fraktionierung mit längerer Kolonne bei vermindertem Druck unterworfen. Dabei wurde mit den ersten Fractionen, welche recht eng um den Siedepunkt des Indols (252°) herum siedeten, noch viel krystallisierendes Indol abgetrennt. Die mittleren, bei Zimmer-Temperatur schon flüssigen Fractionen zeigten weitere, die dann folgenden, um 265° und höher siedenden, dagegen wieder engere Siedegrenzen. Die sich so schon andeutende Material-Anhäufung wurde durch Fortsetzung der Fraktionierung im Laboratoriums-Maßstabe aus einem etwa 10 l fassenden Destilliergefäß bei einem

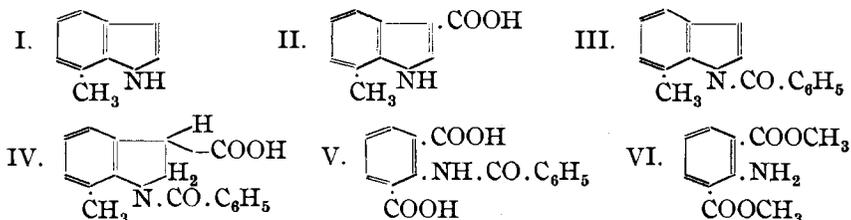
¹⁾ B. 43, 3520 [1910]. ²⁾ B. 23, 2296 [1890].

³⁾ R. Weißgerber, B. 43, 3526 [1910].

Druck von 5–6 mm noch besser sichtbar. Es wurden so auch bei stärkster Kühlung flüssig bleibende Fraktionen von etwa 1 kg erhalten, welche jede innerhalb der Grenzen 265–272° innerhalb höchstens 4° übergingen. Diese Fraktionen wurden ganz nach der von Weißgerber (l. c.) für das Indol selbst ausgearbeiteten Vorschrift mit Natrium verschmolzen, um die Schmelzprodukte hernach durch Einleiten von Kohlensäure in Carbonsäuren überzuführen.

Beschreibung der Versuche.

I. 7-Methyl-indol.



3 kg flüssiger Indol-Nachlauf der Fraktion 266–269° (spez. Gew. 1.069 bei 15°) wurden in einer eisernen Blase von 5 l Inhalt auf 190° erhitzt. Unter Rühren wurde innerhalb 2 Stdn. ½ kg Natrium eingetragen, dann bei gleicher Temperatur ein lebhafter Strom trockner Kohlensäure so lange eingeleitet, wie der Rührer den allmählich zähe werdenden Blaseninhalt noch in Bewegung halten konnte. Nach dem Erkalten wurde das gelbe, sprödebrüchige Schmelzprodukt in Wasser eingetragen. Das unangegriffene Indolöl wurde mit etwas Benzol aufgenommen und die Lauge samt einer darüber befindlichen, grauen Emulsionsschicht abgetrennt. Die Verarbeitung der letzteren wird weiter unten (s. Skatol) beschrieben werden. Die klare, von der Emulsion getrennte Lauge wurde unter Kühlung mit Salzsäure versetzt. Das weiß und fest ausfallende Gemisch der entstandenen Carbonsäuren wurde abgesaugt und auf dem Wasserbade getrocknet (900 g). Es wurde zunächst aus der gleichen Menge Aceton umkristallisiert, hernach noch 2-mal aus der doppelten Menge, der ¼ des Volumens an Wasser zugesetzt worden war. Es wurden so zuletzt große, glänzende, 2–3 cm lange Prismen einer einheitlichen Carbonsäure erhalten, welche sich später als die β-Carbonsäure (II) des 7-Methyl-indols (I) erwies (240 g). Die Säure löst sich schwer in kaltem, leichter in heißem Alkohol und Eisessig. In Wasser ist sie auch in der Hitze nur sehr wenig löslich. Die aus verd. Aceton erhaltenen großen Prismen verwittern schon beim Absaugen und zerfallen im Exsiccator zu einem weißen Pulver. Schmp. 228° (unkorr.) unter Aufschäumen.

0.1409 g Subst.: 0.3571 g CO₂, 0.0631 g H₂O.

C₁₀H₉O₂N. Ber. C 68.57, H 5.03. Gef. C 69.12, H 5.01.

0.2096 g Subst. verbrauchten 12.0 ccm n/10-NaOH. — Ber. 12.0 ccm n/10-NaOH.

Erhitzt man die Säure im Destillationskolben über ihren Schmelzpunkt, so spaltet sie sehr leicht Kohlensäure ab unter Rückbildung des Grundkörpers. Dieser, das

7-Methyl-indol

siedet unzersetzt bei 266° (unkorr.). Aus der 3-fachen Menge Ligroin umkristallisiert, bildet es große, glänzende Platten. Schmp. 85°. In seinem

Aussehen, Geruch und seiner Löslichkeit ist es dem Indol selbst sehr ähnlich, jedoch riecht es schwächer als dieses.

0.1503 g Stbst.: 0.4543 g CO₂, 0.0879 g H₂O. — 0.1024 g Stbst.: 9.8 ccm N (22°, 760 mm).

C₉H₉N. Ber. C 82.44, H 6.87, N 10.69. Gef. C 82.43, H 6.54, N 10.79.

Das Pikrat bildet rote, in Alkohol schwer lösliche Nadeln. Schmp. 176°.

0.0991 g Stbst.: 13.5 ccm N (22°, 764 mm). — C₁₅H₁₂O₇N₄. Ber. N 15.56. Gef. N 15.80.

Das 7-Methyl-indol beginnt schon zu verharzen, wenn man es in Benzol-Lösung in der Kälte mit 5-proz. Salzsäure schüttelt. Es ist demnach noch säure-empfindlicher als das Indol selbst.

Um die Konstitution des neuen Indol-Homologen, welches mit keinem der bisher bekannten identisch war, aufzuklären, wurde zunächst versucht, es nach dem Vorgange von Weißgerber⁴⁾ beim Indol selbst in die Benzoylverbindung zu verwandeln, um diese dann zu einer homologen Benzoyl-anthranilsäure aufzuspalten. Die Benzoylverbindung des neuen Indols ließ sich zwar herstellen, aber nur mit außerordentlich schlechter Ausbeute. Die gegenüber dem Indol gesteigerte Säure-Empfindlichkeit des neuen Homologen bedingte bei der Benzoylierung allzu große Verluste durch Verharzung, so daß nach einem anderen Wege gesucht werden mußte, der eine schonendere Behandlung des neuen Körpers erlaubte. Es wurde nun gefunden, daß sich die vorher beschriebene Carbonsäure des neuen Methyl-indols recht leicht nach Ladenburg mit Natrium und Alkohol reduzieren läßt zur entsprechenden 2.3-Dihydro-carbonsäure. Diese wurde benzoiliert und ließ sich dann durch Oxydation mit Kaliumpermanganat glatt in eine Benzoylamino-phthalsäure überführen. Nach Verseifung der Benzoylgruppe wurde eine Amino-phthalsäure erhalten, die sich in Gestalt ihres schön krystallisierenden Dimethylesters mit der über das *vic. m*-Nitro-xylol und die 2-Nitro-isophthalsäure gewonnenen *vic. Amino-isophthalsäure* (VI) identifizieren ließ. Damit war das neue Methyl-indol als 7-Methyl-indol gekennzeichnet. Seine Konstitution wurde weiter bewiesen durch Vollendung der vom *o*-Tolyl-hydrazin ausgehenden Synthese, welche von E. Fischer und J. Raschen⁵⁾ nur bis zur Herstellung der bei 170–171° schmelzenden 7-Methyl-indol- α -carbonsäure durchgeführt worden war. Diese Säure erwies sich nach Aussehen und Löslichkeit, sowie durch Schmelzpunkt und Mischprobe als durchaus verschieden von der vorher beschriebenen Carbonsäure, welche die Isolierung des 7-Methyl-indols ermöglichte. Nach ihrer Entstehungsart, durch die Natrium-Schmelze, kann sie nur als die 7-Methyl-indol- β -carbonsäure⁶⁾ (II) bezeichnet werden. Durch Abspaltung von Kohlensäure läßt sich aus der hydrierten Säure leicht das 7-Methyl-2.3-dihydro-indol gewinnen.

Auf dem hier beschrittenen Wege werden zweifellos auch andere, bisher nur sehr schwer darstellbare Körper vom Typus des 2.3-Dihydro-indols zugänglich sein.

Über die zur Aufklärung der Konstitution des 7-Methyl-indols ausgeführten Versuche sei Folgendes berichtet:

⁴⁾ B. **43**, 3523 [1910], **46**, 656 [1913]. ⁵⁾ A. **239**, 229 [1887].

⁶⁾ vergl. Zatti und Ferratini, B. **23**, 2296 [1890].

7-Methyl-*N*-benzoyl-indol (III).

26.2 g 7-Methyl-indol wurden in 200 ccm technischem Methyl-naphthalin gelöst, mit 4.6 g Natrium versetzt und 2 Stdn. unter Rühren im Ölbad auf 190° erhitzt. Nach kurzem Absitzen wurde die ein weißes Pulver bildende Natriumverbindung des 7-Methyl-indols abgesaugt, dann sogleich in Benzol aufgeschlämmt und unter Rühren langsam mit 28.2 g Benzoylchlorid versetzt, wobei sich der Kolbeninhalt erwärmte. Nach 2-stdg. Erhitzen auf dem Wasserbade wurde das Reaktionsgemisch in der von Weißgerber (l. c.) bei der Herstellung des *N*-Benzoyl-indols angegebenen Weise aufgearbeitet. Bei der Vakuum-Destillation mußte ein beträchtlicher, niedriger als das homologe Indol siedender, öliges Vorlauf (30 g) abgetrennt werden. Dann destillierte bei 222–225° (10 mm) das gewünschte Reaktionsprodukt als zähes Öl über (12 g). Als Rückstand der Destillation wurde eine große Menge nach dem Erkalten spröden Harzes erhalten. Nach längerem Stehen und Verreiben mit Alkohol krystallisierte die bei 222–225° (10 mm) übergegangene Fraktion teilweise. Durch Absaugen der festen Anteile und Umlösen derselben aus der gleichen Menge Alkohol wurden 4 g glänzend weißer Nadeln erhalten, welche zweifellos das gewünschte Benzoylderivat darstellten. Schmp. 84°. Nach kurzem Erwärmen einer Probe mit alkohol. Kalilauge trat Verseifung und Rückbildung des 7-Methyl-indols ein.

0.2157 g Subst.: 11.6 ccm N (20°, 766 mm). — 0.1163 g Subst.: 6.1 ccm N (22°, 764 mm).

$C_{16}H_{13}ON$. Ber. N 5.96. Gef. N 6.17, 5.95.

3-Methyl-2-benzoylamino-benzol-carbonsäure-I

wird erhalten durch Oxydation des 7-Methyl-*N*-benzoyl-indols mit Kaliumpermanganat⁷⁾: 3 g der Benzoylverbindung wurden, in 100 ccm Aceton gelöst, unter Rühren im Verlaufe von 6 Stdn. mit 7 g fein gepulvertem Kaliumpermanganat versetzt. Nach Verdunsten des Acetons wurde der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Aus dem klaren Braunstein-Filtrat fiel beim Ansäuern das Produkt der Oxydation in feinen, weißen Nadelchen aus (0.9 g). Nach dem Umlösen aus Alkohol, in dem es sich in der Kälte sehr schwer, in der Hitze leichter löst, wurden glänzende, derbe Prismen erhalten. Schmp. 178°.

0.1294 g Subst.: 0.3334 g CO₂, 0.0632 g H₂O. — 0.1164 g Subst.: 5.9 ccm N (20°, 762 mm).

$C_{15}H_{13}O_3N$. Ber. C 70.59, H 5.10, N 5.49. Gef. C 70.27, H 5.47, N 5.79.

7-Methyl-2.3-dihydro-indol-carbonsäure-3.

25 g 7-Methyl-indol-carbonsäure-3 wurden in einem 2-halsigen, mit langem Kühler versehenen Kolben auf dem Wasserbade in 400 ccm absol. Alkohol gelöst. In die kochende Lösung wurden schnell 50 g Natrium eingetragen. Um völlige Auflösung des Natriums zu bewirken, mußten allmählich noch 100 ccm verd. Alkohols zugesetzt werden. Der gesamte Alkohol wurde dann mit Wasserdampf abgetrieben, die im Kolben zurückgebliebene Lauge unter Eiskühlung mit Salzsäure neutralisiert und dann mit wenig Eisessig versetzt. Es fiel eine weiße, feste Säure aus, die, wie eine Probe

⁷⁾ vergl. R. Weißgerber, B. 46, 656 [1913].

zeigte, im Gegensatz zu der Ausgangssäure sich in überschüssiger Salzsäure klar löste. Sie wurde abgesaugt und aus der 15-fachen Menge etwa 80-proz. Alkohols umgelöst. Beim Abkühlen schied sich die hydrierte Säure in feinen, weißen Nadelchen aus. Ausbeute: 17 g. Schmp. 237° unter Aufschäumen.

0.1578 g Subst.: 0.3909 g CO₂, 0.0915 g H₂O.

C₁₀H₁₁O₂N. Ber. C 67.80, H 6.21. Gef. C 67.56, H 6.49.

Die Säure ist in heißem Wasser kaum löslich. In den üblichen organischen Lösungsmitteln löst sie sich auch in der Hitze nur recht schwer.

7-Methyl-2.3-dihydro-indol.

10 g der hydrierten Säure wurden im Destillierkölbchen auf dem Sandbade zum Schmelzen und hernach bis zum Nachlassen der Gasentwicklung erhitzt. Bei 240–243° destillierten dann, nachdem zuvor einige Tropfen Wasser sichtbar geworden waren, 4.3 g eines basisch riechenden Öles, welches das 7-Methyl-2.3-dihydro-indol darstellt, als wasserhelle, stark lichtbrechende Flüssigkeit über. $d_4^{20} = 1.044$. Sdp.₁₀ 120–122°.

0.1161 g Subst.: 0.3445 g CO₂, 0.0846 g H₂O.

C₉H₁₁N. Ber. C 81.20, H 8.27. Gef. C 80.93, H 8.15.

Bei direktem Überhitzen der 7-Methyl-2.3-dihydro-indol-carbonsäure-3 findet stets in geringem Umfange Abspaltung von Wasserstoff und Rückbildung von 7-Methyl-indol statt. Der vorstehend beschriebene Versuch ergab 0.5 g davon als krystallisierenden Nachlauf der flüssigen Base. Fast ganz läßt sich diese Nebenreaktion vermeiden, wenn man die Kohlensäure-Abspaltung durch 4–5-stdg. Erhitzen der Säure im Bombenrohr auf 230–235° mit der 4–5-fachen Menge Wasser bewerkstelligt.

Das Pikrat bildet feine, hellgelbe, in Alkohol schwer lösliche Nadeln. Schmp. 186°.

0.0950 g Subst.: 12.8 ccm N (18°, 764 mm).

C₁₅H₁₄O₇N₄. Ber. N 15.47. Gef. N 15.57.

Das ebenfalls in Alkohol ziemlich schwer lösliche und in lanzettlichen Blättchen krystallisierende Chlorhydrat schmilzt bei 199–200°.

0.1609 g Subst.: 0.1397 g AgCl. — C₉H₁₁N, HCl. Ber. Cl 20.94. Gef. Cl 21.48.

Die Benzolsulfoverbindung des 7-Methyl-2.3-dihydro-indols bildet sich in bekannter Weise beim Schütteln mit Benzolsulfochlorid in wäßriger Natronlauge. Sie ist in kaltem Alkohol schwer löslich, krystallisiert in glänzenden Nadeln und schmilzt bei 131°.

0.1686 g Subst.: 0.1461 g BaSO₄. — C₁₅H₁₆O₂NS. Ber. S 11.72. Gef. S 11.90.

Ebenso erhält man beim Schütteln mit Benzoylchlorid das schnell fest werdende Benzoylderivat. Es krystallisiert nach Umlösen aus der gleichen Menge verd. Alkohols in großen, weißen Prismen. Schmp. 106°.

0.1155 g Subst.: 0.3445 g CO₂, 0.0694 g H₂O. — 0.1320 g Subst.: 7.3 ccm N (25°, 760 mm).

C₁₆H₁₆ON. Ber. C 81.01, H 6.33, N 5.91. Gef. C 81.35, H 6.72, N 6.14.

7-Methyl-N-benzoyl-2.3-dihydro-indol-carbonsäure-3 (IV).

3 g der hydrierten Säure wurden in 50 ccm Wasser suspendiert, dann 20 g gepulvertes Natriumbicarbonat und allmählich unter Umschütteln 2.5 g Benzoylchlorid zugegeben⁸⁾. Nach 15 Min. war das Benzoylchlorid verschwunden. Die filtrierte Flüssigkeit wurde mit Salzsäure angesäuert,

⁸⁾ E. Fischer, B. 32, 2453 [1899].

worauf die benzoylierte Säure als schwach rötlich gefärbte, zuerst etwas klebrige Masse ausfiel. Nach dem Trocknen auf Ton (4.5 g) wurde sie aus der 3-fachen Menge Essigäther unter Zugabe von 5 ccm Ligroin umkrystallisiert. Es bildeten sich große, abgeschrägte, rötlich gefärbte Krystalle. Schmp. 163—164°.

0.1384 g Sbst.: 0.3670 g CO₂, 0.0718 g H₂O.

C₁₇H₁₅O₃N. Ber. C 72.60, H 5.34. Gef. C 72.32, H 5.80.

Die benzoylierte Säure ist unlöslich in Wasser. Sie löst sich schwer in kaltem Alkohol, Eisessig und Aceton, leichter beim Erwärmen.

vic. Benzoylamino-isophthalsäure (V).

8 g der benzoylierten 7-Methyl-2.3-dihydro-indol-carbonsäure-3 wurden in 2 Portionen unter Rühren auf dem Wasserbade mit im ganzen 50 g Kaliumpermanganat oxydiert, welches pulverförmig im Verlaufe von 10 Stdn. allmählich zugegeben wurde. Nach dem Ansäuern des Braenstein-Filtrates wurde das fest und weiß ausfallende Oxydationsprodukt abgesaugt (4 g). Durch Umlösen aus viel 50-proz. Aceton wurde es in langen, glänzend weißen Nadeln erhalten. Schmp. 217—218°. Der Körper erwies sich als die mit 2 Mol. Wasser krystallisierende *vic.* Benzoylamino-isophthalsäure. Durch 3-stdg. Erwärmen auf 110° im Trockenschrank wurde die Säure krystallwasser-frei erhalten.

0.1378 g Sbst.: 0.2836 g CO₂, 0.0637 g H₂O. — 0.1560 g Sbst. verloren bei 110° 0.0175 g H₂O.

C₁₅H₁₁O₅N + 2 H₂O. Ber. C 56.07, H 4.67, H₂O 11.22. Gef. C 56.13, H 5.17, H₂O 11.22.

0.1612 g Sbst. verbrauchten 10.0 ccm *n*/₁₀-NaOH. — Ber. 10.04 ccm *n*/₁₀-NaOH.

0.1385 g wasser-freie Sbst.: 0.3212 g CO₂, 0.0527 g H₂O.

C₁₅H₁₁O₅N. Ber. C 63.16, H 3.86. Gef. C 63.25, H 4.26.

Nach kurzem Kochen mit 40-proz. Kalilauge wird die Benzoylgruppe abgespalten, und man erhält nach dem Neutralisieren und Ansäuern mit Eisessig die *vic.* Amino-isophthalsäure als gelbe, amorphe Masse. Sie ist in allen Lösungsmitteln sehr schwer, nur in der Hitze etwas löslich in Eisessig, Aceton und Alkohol. Alle Lösungen zeigen leuchtend blaue Fluorescenz. Aus Eisessig krystallisiert die Säure in mikroskopisch kleinen Nadelchen. Die Schmelzpunkts-Angabe von Noelting und Gachot⁹⁾ (oberhalb 260°) kann dahin ergänzt werden, daß die Säure auch bei 340° noch nicht schmilzt.

1.2 g der Säure wurden durch 2-stdg. Erwärmen mit 12 ccm Methylalkohol und 12 ccm konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade in den Dimethylester¹⁰⁾ (VI) übergeführt, der aus der 4-fachen Menge heißen Alkohols in langen, glänzenden Nadeln krystallisierte, Schmp. 103—104°. Auch alle Lösungen des Esters fluorescieren blau.

0.1244 g Sbst.: 0.2607 g CO₂, 0.0620 g H₂O.

C₁₀H₁₁O₄N. Ber. C 57.42, H 5.26. Gef. C 57.15, H 5.58.

10 g *vic.* *m*-Nitro-xylo¹¹⁾ wurden nach den Angaben von E. Noelting und Gachot (l. c.) mit Permanganat bei Gegenwart von Magnesiumsulfat oxydiert. Es wurden 10 g *vic.* Nitro-isophthalsäure erhalten, welche in flachen Prismen krystallisierte. Schmp. 310—312°. Durch Reduktion

⁹⁾ B. 39, 73 [1906].

¹⁰⁾ vergl. Cahn-Speyer, M. 28, 805 [1907]; C. 1907, II 1617.

¹¹⁾ von Th. Schuchardt, Görlitz.

mit Zinn und Salzsäure wurden daraus 7.2 g *vic.* Amino-isophthalsäure gewonnen, welche durchaus der aus dem homologen Indol gewonnenen Säure glich, und ebenfalls in Bezug auf Schmelzpunkt und Löslichkeit die vorher erwähnten Unterschiede gegenüber der von Noelting und Gachot erhaltenen Säure zeigte. Ihr Dimethylester erwies sich durch Schmelzpunkt und Mischprobe als identisch mit dem vorstehend beschriebenen, durch Abbau des 7-Methyl-indols gewonnenen Körper.

Zur Synthese des 7-Methyl-indols wurde von 61 g *o*-Tolylhydrazin und der berechneten Menge Brenztraubensäure ausgegangen und in bekannter Weise das von J. Raschen¹²⁾ hergestellte, bei 62° schmelzende Brenztraubensäure-äthylester-*o*-Tolylhydrazon gewonnen. Die Überführung desselben in den 7-Methyl-indol-carbonsäure-2-äthylester mit Chlorzink gelang nur mit außerordentlich schlechter Ausbeute. Trotz sorgfältigsten Innehaltens der Versuchs-Bedingungen konnten im ganzen nur 3 g des rohen Äthylesters der 7-Methyl-indol-2-carbonsäure gewonnen werden. Durch Verseifung des Esters wurden 2.2 g der aus Wasser in schönen, weißen Nadeln krystallisierenden α -Carbonsäure des 7-Methyl-indols erhalten. Schmp. 170°. Schon die Krystallform und die Löslichkeit in Wasser zeigten die Verschiedenheit dieser Säure von ihrer oben beschriebenen Isomeren an. Eine Mischprobe der beiden Säuren ergab eine starke Schmelzpunkts-Erniedrigung. Die synthetisch hergestellte Carbonsäure wurde in einem Destillierkölbchen bis zum Aufhören der Gasentwicklung erhitzt. Durch nachheriges Überdestillieren des Rückstandes wurde 1 g eines schnell fest werdenden Körpers erhalten, der aus Ligroin umkrystallisiert wurde und dann durch Schmelzpunkt und Mischprobe seine Übereinstimmung mit dem aus dem Steinkohlenteer gewonnenen 7-Methyl-indol erwies.

II. 3-Methyl-indol (Skatol)

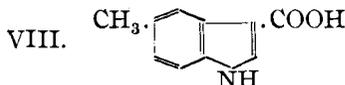
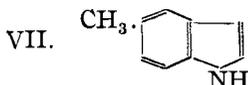
mußte seinem Siedepunkt nach (265°) auch in der zur Gewinnung des 7-Methyl-indols verwendeten Fraktion enthalten sein, wenn es überhaupt im Steinkohlenteer vorkam. Unter den schwerer löslichen und zum mindesten ein mehrmaliges Umkrystallisieren ohne Zersetzung aushaltenden Carbonsäuren der Isomeren der Fraktion konnte eine Carbonsäure des Skatols nicht beobachtet werden. Daher wurde auch zunächst noch kein Weg gefunden, der, wie beim 7-Methyl-indol, die präparative Darstellung ermöglichte. Es glückte nur der Nachweis des Skatols, welches in kleiner Menge in reinem Zustande erhalten wurde.

Die auf S. 2753 erwähnte, graue Emulsionsschicht, welche sich nach Auflösen der Natriumschmelze der Fraktion 266–269° in Wasser über der ziemlich starken Lauge abgeschieden hatte, wurde abgenutscht und auf Ton gestrichen. Das Nutschgut (70 g) bestand aus kleinen, glänzenden Blättchen, welche sich als ein Gemenge schwer löslicher Natriumsalze von Carbonsäuren homologer Indole erwiesen. Nach Umlösen aus der doppelten Menge Wasser wurden 40 g weißer Blätter erhalten, deren wäßrige Lösung, mit Salzsäure versetzt, ein Gemisch von anfangs zähflüssigen, dann aber bald fest werdenden Carbonsäuren ausfallen ließ. Es gelang nicht, durch Krystallisation ein einheitliches Individuum aus dem Gemisch der Säuren abzutrennen. Die ganze Menge wurde daher im Destillierkolben überhitzt.

¹²⁾ A. 239, 228 [1887].

Nach Beendigung der Kohlensäure-Abspaltung wurde der Kolbeninhalt überdestilliert. Bei 263—265° gingen 22 g eines anfangs ganz öligen, später größtenteils blättrig erstarrenden Produktes über, welches ganz den anhaftenden, wenig angenehmen Geruch des Skatols aufwies. Die festen Anteile wurden abgesaugt. Nach wiederholtem, verlustreichem Umkrystallisieren aus Ligroin wurden 1,5 g großer, glänzender Krystallblätter erhalten, welche sich durch ihren Schmelzpunkt (95°) und durch Mischprobe mit dem synthetisch hergestellten Körper als Skatol erwiesen.

III. 5-Methyl-indol.



Bei der Reinigung der 7-Methyl-indol-carbonsäure-3 durch Krystallisation wurden Mutterlaugen erhalten, die beim Eindampfen zunächst wieder noch beträchtliche Mengen der genannten, recht schwer löslichen und schön krystallisierenden Säure lieferten. Nach Abscheidung derselben wurden bei weiterer Verdickung der Mutterlaugen wesentliche Mengen leichter löslicher, feinkrystallinischer Säuren erhalten, aus denen sich einheitliche Stoffe durch Krystallisation nicht abtrennen ließen. Aus 1,6 kg solcher Rückstände aus Mutterlaugen, welche die Krystallform kleiner Nadelchen aufwiesen und unscharf gegen 205° schmolzen, wurde durch Überhitzen in einer Kupferblase die Kohlensäure ausgetrieben. Die in dem Gefäß zurückgebliebenen Indole wurden nach Aufsetzen einer 40 cm langen Glasperlen-Kolonnen bei vermindertem Druck fraktioniert. Nachdem etwa die Hälfte des Blasen-Inhaltes als helles, leicht flüssiges Öl übergegangen war, wurden Fraktionen erhalten, welche nach kurzem Stehen einen festen, in schönen Nadeln krystallisierenden Körper ausschieden. Er wurde durch Absaugen von öligen Anteilen getrennt und hernach aus der 1½-fachen Menge Ligroin umgelöst. Es wurden so 275 g eines scharf bei 60° schmelzenden Stoffes erhalten, der durch seine Krystallform, glänzende, weiße Nadeln, schon als das von J. Raschen¹³⁾ dargestellte 5-Methyl-indol (VII) zu erkennen war.

0,1377 g Sbst.: 0,4164 g CO₂, 0,0843 g H₂O.

C₉H₉N. Ber. C 82,44, H 6,87. Gef. C 82,47, H 6,85.

Das 5-Methyl-indol siedet unzersetzt bei 267°. Sein Geruch ähnelt ganz dem des Indols selbst. Es ist ebenso wie das 7-Methyl-indol säureempfindlicher als das Indol. Schon beim Schütteln mit kalter 5-proz. Salzsäure beginnen sich weiße Harzflocken zu bilden.

Nach Verschmelzen von 3 kg einer ein wenig höher (von 268—272°) siedenden Indolöl-Fraktion mit Natrium und Behandlung des Schmelzproduktes mit Kohlensäure in genau der vorher beim 7-Methyl-indol geschilderten Weise wurden bei der Aufarbeitung der Mutterlaugen der 7-Methyl-indol-carbonsäure-3 40 g einer aus verd. Aceton in 4—5 cm langen, schmalen Prismen krystallisierenden Säure erhalten, welche bei 202° unter Aufschäumen schmolz und bei der Überhitzung reines 5-Methyl-indol lieferte. Ein Vergleich mit der durch Synthese nach J. Raschen gewonnenen

¹³⁾ A. 239, 226 [1887].

α -Carbonsäure des 5-Methyl-indols zeigte, daß die vorliegende, durch Natrium-Schmelze erhaltene Säure nur die

5-Methyl-indol-carbonsäure-3 (VIII)

sein konnte. Die Säure ist in Wasser und den in Betracht kommenden organischen Lösungsmitteln etwa ebenso löslich wie die β -Säure des 7-Methyl-indols.

0.1598 g Sbst.: 0.4030 g CO₂, 0.0670 g H₂O.

C₁₀H₉O₂N. Ber. C 68.57, H 5.03. Gef. C 68.78, H 4.69.

0.1527 g Sbst. verbrauchten 8.8 ccm n_{10} -NaOH. — Ber. 8.73 ccm n_{10} -NaOH.

Bei Ausführung der Synthese des 5-Methyl-indols wurden aus 49 g *p*-Tolyl-hydrazin und der erforderlichen Menge Brenztraubensäure über das bei 106° schmelzende Brenztraubensäure-äthylester-*p*-Tolyl-hydrazon 4 g 5-Methyl-indol-carbonsäure-2-äthylester vom Schmp. 162° erhalten. Durch Verseifung desselben wurde die in schönen Nadeln krystallisierende, bei 229–230° schmelzende α -Carbonsäure des 5-Methyl-indols gewonnen. Die Säure erwies sich durch Mischprobe als verschieden von der vorstehend beschriebenen, durch Natrium-Schmelze gewonnenen Carbonsäure des 5-Methyl-indols, welche somit nur dessen β -Carbonsäure sein kann. Die synthetisch erhaltene α -Carbonsäure lieferte bei der Überhitzung das nadelförmige 5-Methyl-indol vom Schmp. 60°, das durch Mischprobe seine Übereinstimmung mit dem aus dem Steinkohlenteer gewonnenen Körper zu erkennen gab.

IV. 2-Methyl-indol.

Leichter als die vorher erwähnten 3 Isomeren ließ sich das 2-Methyl-indol im flüssigen Nachlauf des technischen Indols und damit im Steinkohlenteer nachweisen; denn da es wesentlich höher als alle anderen Monomethyl-indole siedet (272°), konnte unschwer eine Fraktion (271–275°) gewonnen werden, in der die anderen Isomeren der Menge nach zurücktraten, so daß die daraus mit Hilfe der Natrium-Schmelze erhaltene β -Carbonsäure des 2-Methyl-indols recht leicht gereinigt werden konnte.

550 g einer von 271–275° siedenden Indol-Nachlauf-Fraktion wurden in der bereits geschilderten Weise mit 100 g Natrium bei 190° unter nachherigem Einleiten von Kohlensäure verschmolzen. Nach Zerlegen der Schmelze mit Wasser und Ansäuern der entstandenen Lauge wurden 250 g feste Carbonsäuren erhalten. Diese wurden 3-mal aus 80-proz. Aceton umgelöst, worauf eine, wie schon der bloße Augenschein lehrte, einheitliche Carbonsäure in großen, glänzenden Prismen auskrystallisierte, die beim Absaugen an der Luft und noch mehr im Exsiccator verwitterten (40 g). Schmp. 190° unter Aufschäumen. Durch Überhitzen und Destillation wurden daraus 30 g eines bei 271–272° übergehenden, festen Indols gewonnen, welches nach dem Umlösen aus Ligroin große, weiße Blätter bildete. Es zeigte den richtigen Schmelzpunkt (61°) und wurde durch Mischprobe mit synthetisch hergestelltem α -Methyl-indol identifiziert. Die Carbonsäure vom Schmp. 190°, welche zu seiner Isolierung benutzt wurde, kann ihrer Entstehungsart nach nur die schon wiederholt in der Literatur, allerdings immer mit tieferem Schmelzpunkt, erwähnte 2-Methyl-indol-carbonsäure-3 sein.