

der Landolt-Reaktion analoge äußere Erscheinung des Farbumschlages eines Indicators beim Aufbrauchen des einen Stoffes ist auch durch eine gewisse innere Verwandtschaft beider Reaktionen bedingt, worauf hier nur kurz hingewiesen sei.

457. O. Kruber: Über das 4-Methyl-indol im Steinkohlenteer.

[Aus d. Wissenschaftl. Laborat. d. Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H.,
Duisburg-Meiderich.]

(Eingegangen am 8. Oktober 1929.)

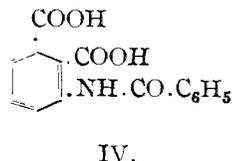
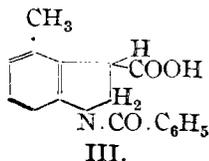
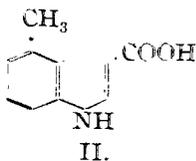
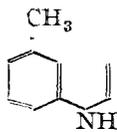
Die aus dem Gemisch von Methyl-indolen bestehenden Nachläufe des nach dem Verfahren des Dtsch. Reichs-Pat. 223 304 gewonnenen Roh-indols stellen ein leicht bewegliches Öl von großer Kälte-Beständigkeit dar. Trotzdem besitzen aber alle bisher¹⁾ daraus isolierten Einzelverbindungen einen verhältnismäßig hohen Schmelzpunkt. Der Aggregat-Zustand des Indol-Nachlaufes ist auch nicht allein die Folge der gegenseitigen Schmelzpunkts-Erniedrigung der festen Monomethyl-indole. Er wird vor allem bedingt durch das Auftreten eines bei Zimmer-Temperatur flüssigen Körpers, des bisher noch unbekanntenen 4-Methyl-indols.

Dieses Indol-Homologe läßt sich, zusammen mit dem Skatol, in der von 265—269° siedenden Indol-Nachlauffraktion anreichern, nachdem dieser in der früher beschriebenen Weise (l. c.) die Hauptmengen des 7- und des 5-Methyl-indols, welche beide den gleichen Siedepunkt aufweisen, entzogen worden sind.

Bei der bei 190° ausgeführten Natrium-Schmelze entstehen in der Hauptsache β -Natriumverbindungen des Indols und seiner Homologen. Da das Skatol zur Bildung einer solchen nicht befähigt ist, reichert es sich in der so vorbehandelten Indol-Nachlauffraktion an, so daß es sich schließlich in Substanz ausscheidet. Es konnte durch Auskühlen und darauffolgendes Absaugen und Umkrystallisieren in größerer Menge rein gewonnen werden²⁾.

Das 4-Methyl-indol wird nach Zatti und Ferratini¹⁾ über die Natriumverbindung in eine schön krystallisierende Carbonsäure umgewandelt und durch Zerlegung derselben rein erhalten. Der Art ihrer Entstehung nach ist diese Carbonsäure, analog den früher in gleicher Weise erhaltenen β -Carbonsäuren des 7- und des 5-Methyl-indols als β -Carbonsäure des 4-Methyl-indols zu bezeichnen. Der Beweis für die Konstitution des neuen Indols wurde auf dem für das 7-Methyl-indol ausgearbeiteten Wege erbracht: Reduktion der β -Carbonsäure nach Ladenburg, Benzoylierung der hydrierten Säure und Abbau derselben zu der entsprechenden Benzoyl-amino-phthalsäure.

Beschreibung der Versuche.



¹⁾ O. Kruber, Über homologe Indole im Steinkohlenteer, B. 59, 2752 [1926].

²⁾ vgl. Patent-Anmeldg. G. 74.787 d. Gesellsch. für Teerverwert. m. b. H.

³⁾ B. 23, 2296 [1890]

1 kg flüssiger Indol-Nachlauf der Siedegrenzen 265–269°, welcher nach Abscheidung des 7- und des 5-Methyl-indols durch die Natrium-Schmelze unangegriffen geblieben war, wurde erneut, in der früher (l. c.) beschriebenen Weise, mit 145 g Natrium bei 190° in einer eisernen Rührblase verschmolzen. Bei gleicher Temperatur wurde dann ein lebhafter Strom trockener Kohlensäure eingeleitet, bis der Rührer durch allmähliches Erhärten der Schmelze stehen blieb. Nach Erkalten wurde das Reaktionsprodukt in Wasser eingetragen. Der unverändert gebliebene Teil des Indolöls wurde in Benzol aufgenommen. Er wurde überdestilliert, 660 g, und schied nach kurzem Stehen blättrige Krystalle in reichlicher Menge aus. Diese wurden abgesaugt, aus Ligroin umkrystallisiert und gaben sich dann durch Schmelzpunkt und Mischprobe als reines Skatol zu erkennen (90 g).

Die von der Benzol-Lösung getrennte, bräunlich gefärbte Lauge wurde mit Salzsäure unter Kühlung angesäuert. Es fielen feste, weiße Carbonsäuren aus, welche abgesaugt und nach kurzem Trocknen (430 g) 2-mal hintereinander aus der doppelten Menge Aceton umgelöst wurden. Es wurden so sehr große, glänzend weiße, an der Luft schnell verwitternde Prismen einer neuen Carbonsäure erhalten (110 g), welche als die

4-Methyl-indol-carbonsäure-(3) (II)

zu bezeichnen ist. Schmp. 180° (unkorr.) unter Aufschäumen. Die Säure löst sich schwer in kaltem, ziemlich leicht in heißem Alkohol und Eisessig, nur wenig in kochendem Wasser.

0.1531 g Sbst.: 0.3853 g CO₂, 0.0682 g H₂O

C₁₀H₉O₂N. Ber. C 68.57, H 5.03. Gef. C 68.64, H 4.99.

0.1502 g Sbst. verbrauchten 8.60 ccm n₁₀-NaOH, ber. 8.58 ccm.

Durch Abspaltung von Kohlensäure im Destillierkolben wird aus der Carbonsäure leicht der Grundstoff, das

4-Methyl-indol,

erhalten. Dieses siedet unzersetzt bei 267°. Es ist ein wasserhelles, leicht bewegliches, nahezu geruchloses Öl. $d_4^{20} = 1.062$. Beim Abkühlen auf +1° erstarrt es zu einer harten, strahligen Masse, welche bei 5° wieder schmilzt. Es ist außerordentlich säure-empfindlich: nach kurzem Schütteln mit 2.5-proz. kalter Salzsäure verharzt es.

0.1434 g Sbst.: 0.4335 g CO₂, 0.0876 g H₂O. — 0.1078 g Sbst.: 10.2 ccm N (25°, 756 mm).

C₉H₉N. Ber. C 82.44, H 6.87, N 10.69. Gef. C 82.45, H 6.84, N 10.45.

Das Pikrat bildet in Alkohol schwer lösliche, rote Nadeln. Schmp. 194–195°.

0.0771 g Sbst.: 10.8 ccm N (22°, 763 mm).

C₁₅H₁₂O₇N₄. Ber. N 15.56. Gef. N 15.89.

4-Methyl-2.3-dihydro-indol-carbonsäure-(3).

26 g 4-Methyl-indol-carbonsäure-(3) wurden in 2 Ansätzen zu je 13 g mit Natrium (je 22 g) und Alkohol (250 ccm) reduziert. Nach Auflösung des Natriums wurde der Alkohol mit Wasserdampf abgetrieben und die verdünnte Lauge nach Abkühlung ausgeäthert. Nach Verdampfung des Äthers wurden 7 g durch Kohlensäure-Abspaltung rückgebildeten 4-Methyl-indols erhalten. Die klare Lauge wurde mit Salzsäure neutralisiert und dann mit Eisessig angesäuert. Die hydrierte Säure schied sich als weißes

Pulver aus. Sie wurde abgesaugt und aus der 100-fachen Menge heißen Wassers umkrystallisiert. Nach langsamem Abkühlen wurde sie so in blitzen- den, schwert-förmigen, ein wenig gelblich gefärbten Krystallen erhalten. Ausbeute: 12 g. Die Säure löst sich einigermaßen leicht in warmem Alkohol, sowie Aceton. Schmp. 223°.

0.1679 g Sbst.: 0.4168 g CO₂, 0.0934 g H₂O. — 0.1614 g Sbst.: 11.6 ccm N (21°, 755 mm).

C₁₀H₁₁O₂N. Ber. C 67.80, H 6.21, N 7.91. Gef. C 67.70, H 6.23, N 8.10.

4-Methyl-2.3-dihydro-indol

erhält man in guter Ausbeute durch Abspaltung von Kohlensäure aus der hydrierten Säure bei einfachem Erhitzen im Destillierkölbchen. Es ist ein farbloses, anilin-artig riechendes Öl. Sdp. 245° (124–126° bei 12 mm). $d_4^{20} = 1.038$.

0.1784 g Sbst.: 0.5287 g CO₂, 0.1298 g H₂O. — 0.1146 g Sbst.: 10.8 ccm N (21°, 766 mm).

C₉H₁₁N. Ber. C 81.20, H 8.27, N 10.53. Gef. C 80.83, H 8.14, N 10.76.

Pikrat: Kleine, gelbe Kryställchen, in Alkohol schwer löslich. Schmp. 188°.

0.0791 g Sbst.: 10.8 ccm N (21°, 759 mm).

C₁₅H₁₄O₇N₄. Ber. N 15.47. Gef. N 15.48.

Chlorhydrat: Lanzettliche Krystalle aus Alkohol. Schmp. 235°.

0.1477 g Sbst.: 0.1220 g AgCl.

C₉H₁₁N, HCl. Ber. Cl 20.94. Gef. Cl 20.43.

Benzolsulfonylverbindung: 3–5 cm lange, glänzend weiße Prismen, in Alkohol schwer löslich. Schmp. 135°.

0.1603 g Sbst.: 0.1332 g BaSO₄. — 0.1167 g Sbst.: 5.4 ccm N (22°, 758 mm).

C₁₅H₁₆O₂NS. Ber. S 11.72, N 5.13. Gef. S 11.42, N 5.20.

Benzoylderivat: Große, weiße Krystallplatten aus verd. Alkohol. Schmp. 117–118°.

0.1650 g Sbst.: 0.4873 g CO₂, 0.0948 g H₂O. — 0.1327 g Sbst.: 7.0 ccm N (22°, 765 mm).

C₁₆H₁₅ON. Ber. C 81.01, H 6.33, N 5.91. Gef. C 80.55, H 6.43, N 5.99.

4-Methyl-N-benzoyl-2.3-dihydro-indol-carbonsäure-(3) (III).

5 g 4-Methyl-2.3-dihydro-indol-carbonsäure-(3) wurden in wäß- riger Suspension in Gegenwart von Natriumbicarbonat⁴⁾ mit der er- forderlichen Menge Benzoylchlorid geschüttelt. Beim Ansäuern fiel die benzoylierte Säure weiß, aber ein wenig klebrig aus. Sie wurde auf Ton ge- trocknet und dann aus der gleichen Menge etwas verdünnten Alkohols um- krystallisiert. Große, glänzende Krystalle. Schmp. nach Trocknen im Ex- siccator 115°. Ausbeute 5.5 g.

0.1510 g Sbst.: 0.3997 g CO₂, 0.0701 g H₂O. — 0.1690 g Sbst.: 7.6 ccm N (25°, 750 mm).

C₁₇H₁₅O₃N. Ber. C 72.60, H 5.34, N 4.98. Gef. C 72.19, H 5.20, N 4.92.

0.1943 g Sbst. verbrauchten 6.8 ccm *n*/₁₀-NaOH, ber. 6.9 ccm.

⁴⁾ E. Fischer, B. 32, 2453 [1899].

3-Benzoylamino-*o*-phthalsäure (IV).

6 g benzoylierte 4-Methyl-2,3-dihydro-indol-carbonsäure-(3) wurden in zwei Portionen unter Rühren auf dem Wasserbade mit Kaliumpermanganat oxydiert und zwar in Gegenwart von Magnesiumsulfat, um die sehr leicht eintretende Verseifung der Benzoylgruppe zu verhindern. Im ganzen wurden 34 g Permanganat, welches in 3-proz. Lösung allmählich zufließ, verbraucht. Nach beendeter Oxydation wurde das Brauestein-Filtrat im Vakuum eingedampft. Beim Ansäuern fiel das Oxydationsprodukt in anfangs klebriger Form aus. Nach Verrühren mit Äther wurden daraus 2.5 g eines gelblichen Pulvers erhalten, welches aus der 6-fachen Menge etwa 40-proz. Acetons umgelöst wurde. Nach mehrstündigem Stehen krystallisierten glänzende Blättchen heraus (1.5 g), welche nach Trocknen im Exsiccator unter Aufschäumen bei 186–187° schmolzen.

0.1472 g Sbst.: 0.3408 g CO₂, 0.0477 g H₂O. — 0.1384 g Sbst.: 6.0 ccm N (22°, 766 mm).

C₁₃H₁₁O₅N. Ber. C 63.16, H 3.86, N 4.91. Gef. C 63.14, H 3.63, N 4.92.

0.1513 g Sbst. verbrauchten 10.5 ccm *n*₁₀-NaOH, ber. 10.6 ccm.

Zum Vergleich wurde, ausgehend vom α -Nitro-naphthalin, nach der Vorschrift von Beilstein und Kurbatow⁵⁾ *o*-Nitro-phthalsäure hergestellt. Diese wurde mit Zinn und Salzsäure zur *o*-Amino-phthalsäure reduziert⁶⁾. Durch Benzoylierung wurde daraus ein in glänzenden Blättchen krystallisierender Körper erhalten, welcher durch Schmp. und Mischprobe seine Übereinstimmung mit dem im vorstehenden beschriebenen, durch Abbau des 4-Methyl-indols erhaltenen Stoffe erwies.

458. Julius v. Braun und Hugo Kröper: Geruch und Konstitution (I. Mitteil.).

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

(Eingegangen am 26. September 1929.)

Im Laufe der letzten Jahre wurden im hiesigen Institut vereinzelt, die Geruchs-Verhältnisse von Stoffen verschiedener Klassen berührende Beobachtungen gemacht¹⁾, die eine Vertiefung und einen Ausbau auf breiterer Grundlage verlockend erscheinen lassen: denn die bisher bekannten Zusammenhänge zwischen Geruch und Konstitution sind noch äußerst dürftig und enthalten wenig Gesetzmäßiges. Es ist zu hoffen, daß die Erweiterung von Einzelversuchen zu Reihen-Beobachtungen einen gewissen Fortschritt herbeiführen kann.

Für die im Folgenden beschriebenen Versuche, mit denen wir eine von solchen Beobachtungsreihen beginnen wollen, bildete den Ausgangspunkt die Feststellung²⁾, daß das *n*-Octyl-äthyl-keton (2), das uns kürzlich zum erstenmal gelungen ist, in völlig reiner Form zu erhalten, den rauten-artigen Geruch des isomeren *n*-Nonyl-methyl-ketons (1) wohl noch zeigt, aber in deutlich geschwächer, durch eine frucht-artige Nuance

⁵⁾ A. 202, 217 [1880].

⁶⁾ P. Onnertz, B. 34, 3746 [1901].

¹⁾ vergl. z. B. B. 56, 2268 [1923], 57, 373 [1924], 58, 2210 [1925], 59, 1999 [1926], 60, 2428 [1927], 62, 239, 1489 [1929]; A. 472, 65 [1929]. ²⁾ B. 62, 235 [1929].