

vakuum scharf getrocknet. Der zurückbleibende Sirup wurde in absol. Äthanol aufgenommen, filtriert und im Eisschrank aufbewahrt. Nach 12 Stdn. war Krystallisation eingetreten, die durch Äther-Zusatz vervollständigt wurde. Die mit Aceton gewaschenen Krystalle schmolzen unscharf bei 78° und enthielten Krystall-Alkohol, der sich durch längeres Erhitzen im Hochvakuum auf 78° entfernen ließ. Der Zucker zeigte dann die richtigen Konstanten: Schmp. 142° (K. Freudenberg und Raschig: 140—145°).

$$[\alpha]_D^{20} = +110.0^\circ \rightarrow 75.8^\circ \text{ (Freudenberg und Raschig: } +75.7^\circ\text{)}$$

0.0445 g Sbst.: 0.0714 g CO₂, 0.0282 g H₂O. — 0.0487 g Sbst.: 0.0787 g CO₂, 0.0303 g H₂O.



Der Schmelzpunkt des Osazons wurde in Übereinstimmung mit Votoček bei 177° gefunden.

65. Hugo Bauer und Eduard Strauss: Über Nitro-indole.

[Aus d. Chem. Abteil. d. Georg-Speyer-Hauses in Frankfurt a. M.]
(Eingegangen am 16. Januar 1932.)

Im Laufe unserer Untersuchungen über substituierte Proteine haben wir uns auch mit der Nitrierung von Proteinen befaßt¹⁾. Die Bildung des schon lange bekannten Xanthoproteins kommt dadurch zustande, daß durch Einwirkung von Salpetersäure aromatische Kerne von Eiweiß-Bausteinen nitriert werden. Es hat den Anschein, daß für diese Reaktion ausschließlich zwei Amino-säuren in Betracht kommen, nämlich das Tyrosin und das Tryptophan. Auf die Tatsache der quantitativen Nitrierung dieser beiden, und nur dieser beiden Bausteine haben J. Tillmans, P. Hirsch und F. Stoppel²⁾ eine colorimetrische Methode zur Bestimmung von Tyrosin und Tryptophan gegründet. Auch die Nitrierung des Globins³⁾ hat gezeigt, daß Nitrogruppen nur von diesen beiden Amino-säuren aufgenommen werden. Die Stellung der Nitrogruppe im Tyrosin ist bekannt: sie befindet sich in *o*-Stellung zum phenolischen Hydroxyl³⁾; hingegen ist über den Ort, den die Nitrogruppe im Tryptophan einnimmt, nichts bekannt.

Für den Eintritt einer Nitrogruppe kommt der an der 2-Stelle oxydativ leicht veränderliche und an der 3-Stelle durch den Alanylrest besetzte Pyrrrolring nicht in Frage; man muß annehmen, daß die Nitrierung am Benzolring erfolgt. Da eine Nitrierung des freien Tryptophans wegen dessen großer Empfindlichkeit bisher nicht gelungen ist, haben wir Modellversuche angestellt, und zwar zuerst mit dem dem Tryptophan nahestehenden 3-Methyl-indol (Skatol). Auch hier vereitelte die oxydations-empfindliche 2-Stelle des Pyrrolringes die Isolierung eines definierbaren Nitroproduktes. Ähnliche Erfahrungen haben bereits v. Walther und Clemen⁴⁾ bei der direkten Nitrierung des 2-Methyl-indols (Methylketols) gemacht. Diesen Autoren gelang es immerhin, ein Mononitro- und ein Dinitro-2-methyl-indol,

¹⁾ H. Bauer u. E. Strauss, Biochem. Ztschr. **211**, 163 [1929].

²⁾ Biochem. Ztschr. **198**, 379 [1928]; vergl. dazu H. Bauer u. E. Strauss, ebenda **211**, 191 [1929].

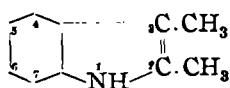
³⁾ T. B. Johnson u. E. F. Kohmann, Journ. Amer. chem. Soc. **37**, 1863, 2598 [1915]; K. Inouye, Ztschr. physiol. Chem. **81**, 82 [1912]; C. T. Moerner, Ztschr. physiol. Chem. **107**, 203 [1919].

⁴⁾ R. v. Walther u. J. Clemen, Journ. prakt. Chem. [2] **61**, 266 [1900].

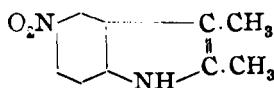
wenn auch in mäßiger Ausbeute, zu gewinnen. Der Ort der Nitrogruppen blieb jedoch unbestimmt.

Wir haben nun das an den beiden CH-Stellen 2 und 3 durch Methyl substituierte 2,3-Dimethyl-indol der Nitrierung mit Kaliumnitrat und Schwefelsäure bei 0° unterworfen; dabei erhielten wir in sehr guter Ausbeute ein Mononitroderivat — auf das es uns wegen des Vergleichs mit den nitrierten Proteinen allein ankam — vom Schmp. 186° . Die Stellung der Nitrogruppe aufzuklären und damit unsere eingangs gestellte Frage der Lösung näher zu bringen, gelang uns durch die Synthese von drei im Benzolkern substituierten Mononitro-dimethyl-indolen.

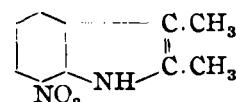
E. Fischer⁴⁾) hat aus dem Phenyl-hydrazon des Methyl-äthyl-ketons durch Schmelzen mit Zinkchlorid das 2,3-Dimethyl-indol (I) gewonnen. Wir stellten die bisher unbekannten *o*-, *m*- und *p*-Nitrophenyl-hydrazone des Methyl-äthyl-ketons her, die wir durch Erhitzen mit konz. Salzsäure in die Nitro-dimethyl-indole überführten. Das Salzsäure-Verfahren, das auch schon von E. Fischer^{4a)}) erwähnt wird, lieferte uns bessere Ergebnisse als die Chlorzink-Schmelze. Wir erhielten so 3 Nitro-Derivate, deren Konstitution bei Verwendung von *p*-Nitro- und von *o*-Nitrophenyl-hydrazin eindeutig ist (Formeln II und III), während die aus *m*-Nitrophenyl-hydrazin erhaltene, übrigens einheitliche Substanz sowohl nach Formel IV wie nach Formel V konstituiert sein kann. Eine Entscheidung zwischen den beiden möglichen Formeln haben wir nicht getroffen.



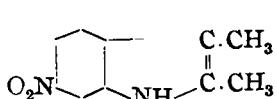
I. 2,3-Dimethyl-indol



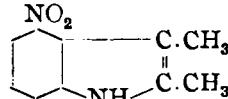
II. 5-Nitro-2,3-dimethyl-indol



III. 7-Nitro-2,3-dimethyl-indol



IV. 6-Nitro-2,3-dimethyl-indol



V. 4-Nitro-2,3-dimethyl-indol.

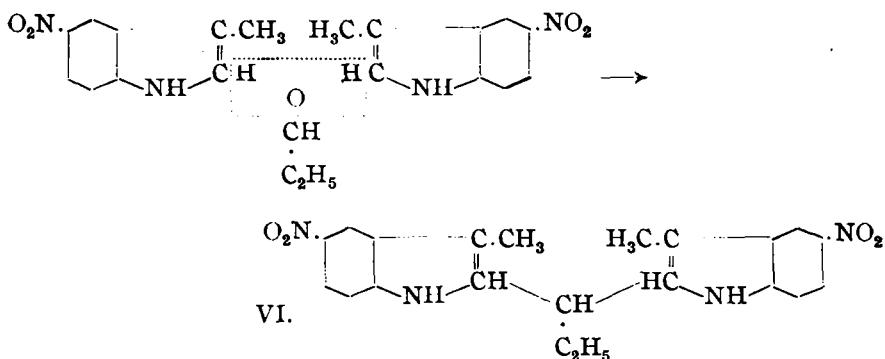
Unser durch direkte Nitrierung des Dimethyl-indols gewonnenes Produkt erwies sich durch Schmelzpunkt und Mischprobe als identisch mit dem synthetischen 5-Nitro-2,3-dimethyl-indol (II). Bei der Nitrierung des Dimethyl-indols haben wir nach Isomeren der 5-Nitroverbindung, insbesondere nach der 7-Nitroverbindung (III), nicht gefahndet. Isomere können, falls überhaupt, nur in geringer Menge entstanden sein. Wir glauben, daraus den Schluß ziehen zu dürfen, daß auch bei der Nitrierung der Proteine die dem Tryptophan zukommende Nitrogruppe überwiegend in 5-Stellung eintritt — eine Annahme, die übrigens auch durch die kürzlich erschienenen Untersuchungen von K. Brunner und Mitarbeitern⁵⁾ an 3,3'-Dimethyl-indolinonen eine Stütze findet.

Der Versuch, ein Nitro-Derivat des Skatols auf synthetischem Wege herzustellen, lieferte ein unerwartetes Resultat: Kocht man das *p*-Ni-

^{4a)} E. Fischer, A. 236, 116 [1886].

⁵⁾ K. Brunner u. Mitarbeiter, Monatsh. Chem. 58, 369 [1931].

trophenyl-hydrazone des Propionaldehyds mit konz. Salzsäure, so findet zwar intermediär die Bildung des 5-Nitro-3-methyl-indols statt, aber infolge der Reaktionsfähigkeit der in 2-Stellung befindlichen CH-Gruppe reagieren dann 2 Mol. dieses Nitro-skatols mit 1 Mol. Propionaldehyd, der durch eine bei der Salzsäure-Kochung nebenher verlaufende Spaltung des Phenyl-hydrazons entsteht. Der Aldehyd verkettet zwei Indolkerne unter Bildung des 2,2'-Propyliden-3,3'-dimethyl-5,5'-dinitro-di-indols (VI)⁶⁾:



Aus dem *o*-Nitro- und dem *m*-Nitrophenyl-hydrazone des Propionaldehyds wurden analoge Di-skatole erhalten.

Unsere Versuche, Nitro-indol-carbonsäure-ester zu gewinnen, sind vorläufig fehlgeschlagen. Nef⁷⁾ hat aus dem Phenyl-hydrazone des Acetessigesters durch kurze Behandlung mit konz. Schwefelsäure einen Indolcarbonsäure-ester erhalten. Wir stellten das bisher noch nicht beschriebene *p*-Nitrophenyl-hydrazone des Acetessigesters her und versuchten, es nach dem Verfahren von Nef in einen Nitro-indol-carbonsäure-ester überzuführen. Wir erhielten jedoch das schon bekannte *p*-Nitrophenyl-methyl-pyrazolon vom Schmp. 218°⁸⁾.

Versuche, aus dem *p*-Nitrophenyl-hydrazone des Lävulinsäure-äthylesters zu einer 5-Nitro-2-methyl-indol-3-essigsäure zu gelangen, führten, sowohl unter Anwendung der Chlorzink-Schmelze, wie der Salzsäure-Kochung, nicht zum Ziel.

Auch Halogen-Derivate der Nitro-dimethyl-indole haben wir darzustellen begonnen. Hier sei nur mitgeteilt, daß sich sowohl in das 5-Nitro-, wie in das 7-Nitro-2,3-dimethyl-indol ein Atom Brom einführen ließ, das vermutlich die *m*-Stellung zur Nitrogruppe einnimmt.

Eine Nitrosoverbindung des 6-Nitro-2,3-dimethyl-indols wurde in nicht ganz reinem Zustande erhalten.

Die Reduktion der Nitro- zur Aminogruppe wurde bei dem 5-Nitro-2,3-dimethyl-indol durchgeführt. Mit Natriumhydrosulfit in alkoholisch-alkalischer Lösung läßt sich das 5-Amino-2,3-dimethyl-

⁶⁾ vergl. dazu J. Fischer, B. 19, 2988 [1886], A. 242, 373 [1887]; M. Wenzing, A. 239, 241 [1887].

⁷⁾ J. U. Nef, A. 266, 73 [1891]; s. a. C. Walker, Amer. chem. Journ. 14, 576 [1892], 16, 430 [1894]. ⁸⁾ J. Altschul, B. 25, 1853 [1892].

indol als farblose, in Wasser schwer lösliche Base gewinnen. Eine Hydrierung des Pyrrolkerns tritt im Gegensatz zur sauren Reduktion mit Zinkstaub⁹⁾ nicht ein. Zur weiteren Charakterisierung des Amino-Derivates wurde das Acetyl-Produkt hergestellt.

Beschreibung der Versuche.

I. Die Nitrophenyl-hydrazone.

Die zur Bereitung der Hydrazone dienenden Nitrophenyl-hydrazine wurden nach bekannten Vorschriften dargestellt, und zwar das *o*-Nitrophenyl-hydrazin nach Bischler¹⁰⁾, das *m*-Produkt nach Bischler und Brodsky¹¹⁾ und das *p*-Produkt nach Bamberger und Kraus¹²⁾. Die Hydrazin-Basen haben wir aus Wasser oder aus wäßrigem Alkohol umkristallisiert und Substanzen erhalten, deren Schmelzpunkte mit den Literaturangaben übereinstimmten.

Die Umsetzung der Nitrophenyl-hydrazine mit Propionaldehyd, Methyl-äthyl-keton, Acetessigester und Lävulinsäure-ester erfolgte glatt beim Zufügen der berechneten Mengen genannter Substanzen zu den stark (meist auf 1—2 l) verdünnten, mit Eis gekühlten, salzauren bzw. essigsauren Lösungen der Hydrazine unter starkem Rühren. Die voluminösen, kristallinen Niederschläge der Hydrazone, die sich sofort oder nach kurzer Zeit bildeten, wurden abgesaugt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und umkristallisiert. Die Ausbeuten waren stets sehr gut. Wir geben im folgenden eine Übersicht über die von uns gewonnenen Produkte; nur das Propionaldehyd-*p*-Nitrophenyl-hydrazon haben bereits Harries und Oppenheim¹³⁾ beschrieben.

1. Propionaldehyd-*o*-Nitrophenyl-hydrazon: Orangefarbige Nadeln aus wäßrigem Alkohol. Schmp. 72°.

4.957 mg Sbst.: 10.230 mg CO₂, 2.54 mg H₂O. — 2.240 mg Sbst.: 0.422 ccm N (21°, 757 mm).

C₉H₁₁O₂N₃ (193.11). Ber. C 55.93, H 5.74, N 21.76. Gef. C 56.28, H 5.73, N 21.79.

2. Propionaldehyd-*m*-Nitrophenyl-hydrazon: Orangegelbe Blättchen aus wäßrigem Alkohol. Schmp. 83°.

4.569 mg Sbst.: 9.400 mg CO₂, 2.37 mg H₂O. — 2.551 mg Sbst.: 0.477 ccm N (23°, 765 mm).

C₉H₁₁O₂N₃ (193.11). Ber. C 55.93, H 5.74, N 21.76. Gef. C 56.11, H 5.81, N 21.71.

3. Propionaldehyd-*p*-Nitrophenyl-hydrazon: Orangegelbe Nadeln aus wäßrigem Alkohol. Schmp. 125° (Harries und Oppenheim: 127°).

4.667 mg Sbst.: 9.605 mg CO₂, 2.38 mg H₂O. — 2.698 mg Sbst.: 0.501 ccm N (22°, 758 mm).

C₉H₁₁O₂N₃ (193.11). Ber. C 55.93, H 5.74, N 21.76. Gef. C 56.13, H 5.71, N 21.43.

4. Methyl-äthyl-keton-*o*-Nitrophenyl-hydrazon: Dicke, orange-gelbe Prismen aus wenig absol. Alkohol, große, flache Spieße aus wäßrigem Alkohol. Schmp. 73°.

4.481 mg Sbst.: 9.480 mg CO₂, 2.50 mg H₂O. — 2.079 mg Sbst.: 0.368 ccm N (21°, 752 mm).

C₁₀H₁₃O₂N₃ (207.12). Ber. C 57.94, H 6.32, N 20.29. Gef. C 57.70, H 6.24, N 20.34.

⁹⁾ E. Fischer, A. 236, 123 [1886]. ¹⁰⁾ A. Bischler, B. 22, 2801 [1889].

¹¹⁾ A. Bischler u. S. Brodsky, B. 22, 2809 [1889].

¹²⁾ E. Bamberger u. E. Kraus, B. 29, 1829 [1896].

¹³⁾ C. D. Harries u. K. Oppenheim, C. 1916, II 992.

5. Methyl-äthyl-keton-*m*-Nitrophenyl-hydrazone: Große, gelbe Platten oder Nadelchen aus wäßrigem Alkohol. Schmp. 99.5°.

4.828 mg Sbst.: 10.230 mg CO₂, 2.82 mg H₂O. — 2.267 mg Sbst.: 0.392 ccm N (20°, 752 mm).

C₁₀H₁₃O₂N₃ (207.12). Ber. C 57.94, H 6.32, N 20.29. Gef. C 57.79, H 6.54, N 19.93.

6. Methyl-äthyl-keton-*p*-Nitrophenyl-hydrazone: Lange, gelbe Nadeln aus wäßrigem Alkohol. Schmp. 124°.

4.685 mg Sbst.: 9.935 mg CO₂, 2.61 mg H₂O. — 1.983 mg Sbst.: 0.350 ccm N (21.5°, 759 mm).

C₁₀H₁₃O₂N₃ (207.12). Ber. C 57.94, H 6.32, N 20.29. Gef. C 57.83, H 6.23, N 20.43.

7. Acetessigester-*p*-Nitrophenyl-hydrazone: Beim Zusammenbringen der Komponenten in verdünnt-essigsaurer Lösung erfolgt Abscheidung eines gelben Öles, das alsbald krystallinisch erstarrt. Aus Alkohol kurze, hellgelbe Prismen. Schmp. 118°.

4.634 mg Sbst.: 9.245 mg CO₂, 2.43 mg H₂O. — 2.230 mg Sbst.: 0.305 ccm N (16.5°, 754 mm).

C₁₂H₁₅O₄N₃ (265.14). Ber. C 54.31, H 5.70, N 15.85. Gef. C 54.41, H 5.87, N 16.00.

Aus dem *p*-Nitrophenyl-hydrazone des Acetessigesters bildete sich in konz. Schwefelsäure ein Nitro-pyrazolon, das, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 218° schmolz.

4.769 mg Sbst.: 9.605 mg CO₂, 1.81 mg H₂O. — 2.121 mg Sbst.: 0.342 ccm N (16.5°, 754 mm).

C₁₀H₉O₃N₃ (219.10). Ber. C 54.77, H 3.95, N 19.18. Gef. C 54.93, H 4.25, N 18.86.

8. Lävulinsäure-äthylester-*p*-Nitrophenyl-hydrazone: Dieses Hydrazon schied sich aus eisessigsaurer Lösung in Krystallen vom Schmp. 156° ab.

4.662 mg Sbst.: 9.550 mg CO₂, 2.56 mg H₂O. — 3.072 mg Sbst.: 0.406 ccm N (22°, 746 mm).

C₁₃H₁₇O₄N₃ (279.16). Ber. C 55.88, H 6.14, N 15.05. Gef. C 55.87, H 6.14, N 15.01.

II. Die Nitro-diskatole.

Zur Umwandlung der Hydrazone in die entsprechenden Indole wurden die feingepulverten Substanzen mit der 10-fachen Menge rauchender Salzsäure ($d = 1.19$) übergossen; hierbei gingen die Hydrazone mit dunkelroter Farbe in Lösung. Sodann wurde auf dem Wasserbade unter Rückfluß etwa $\frac{1}{2}$ Stde. erhitzt; bereits nach einigen Minuten trübe sich die Lösung, und es bildete sich schließlich ein dunkelgelb bis braun gefärbter, sandiger Niederschlag. Nach der angegebenen Zeit wurde der Niederschlag auf einer Ton-Nutsche abgesaugt, mit Wasser gründlich gewaschen, auf Ton abgepreßt und im Exsiccator getrocknet. Das Rohprodukt ließ sich aus wäßrigem Alkohol, Eisessig, Chloroform, am besten aus Ligroin umkrystallisieren, wobei nach Abfiltrieren von dunkel gefärbten Nebenprodukten gelbe bis orangefarbene Krystalle erhalten wurden.

I. 2'-Propyliden-3,3'-dimethyl-7,7'-dinitro-diindol: Aus Propionsäure-*o*-Nitrophenyl-hydrazone nach obigem Verfahren. Das harzige Rohprodukt wurde erst beim Durchkneten mit Wasser fest. Aus heißem Eisessig orangefarbene Krystalle vom Schmp. 205°. Die Substanz löst

sich in konz. Schwefelsäure mit roter Farbe, die sich durch vorsichtigen Zusatz von Wasser vertieft.

4.863 mg Sbst.: 11.420 mg CO₂, 2.24 mg H₂O. — 2.768 mg Sbst.: 0.344 ccm N (23°, 756 mm).

C₂₁H₂₀O₄N₄ (392.19). Ber. C 64.25, H 5.14, N 14.29. Gef. C 64.05, H 5.15, N 14.26.

2. 2,2'-Propyliden-3,3'-dimethyl-6,6'(4,4')-dinitro-diindol. Aus Propionaldehyd-*m*-Nitrophenyl-hydrazon. Die Nitrogruppen können sich entweder in 6,6'- oder in 4,4'-Stellung befinden. Orangerotes Krystallpulver aus wäßrigem Methylalkohol oder aus Ligroin. Schmp. 258°.

4.791 mg Sbst.: 11.140 mg CO₂, 2.27 mg H₂O. — 2.84 mg Sbst.: 0.34 ccm N (22°, 754 mm).

C₂₁H₂₀O₄N₄ (392.19). Ber. C 64.25, H 5.14, N 14.29. Gef. C 64.10, H 5.36, N 14.04.

3. 2,2'-Propyliden-3,3'-dimethyl-5,5'-dinitro-diindol (VI): Aus Propionaldehyd-*p*-Nitrophenyl-hydrazon. Das Rohprodukt wurde durch Zerreiben mit Eisessig gereinigt und aus Eisessig, dann aus Alkohol umkrystallisiert. Gelbe Blättchen oder kurze, derbe Prismen. Schmp. 268°.

4.843 mg Sbst.: 11.395 mg CO₂, 2.24 mg H₂O. — 2.414 mg Sbst.: 0.296 ccm N (22.5°, 765 mm).

C₂₁H₂₀O₄N₄ (392.19). Ber. C 64.25, H 5.14, N 14.29. Gef. C 64.17, H 5.18, N 14.26.

III. Die Nitro-dimethyl-indole.

Die Darstellung der drei Nitro-dimethyl-indole aus den entsprechenden Nitrophenyl-hydrazonen des Methyl-äthyl-ketons erfolgte ganz analog denjenigen der Diskatole durch Erhitzen mit rauchender Salzsäure bis zur völligen Abscheidung der rotbraunen Rohprodukte.

1. 7-Nitro-2,3-dimethyl-indol (III): Aus Methyl-äthyl-keton-*o*-Nitrophenyl-hydrazon. Goldgelbe Blättchen aus Ligroin. Schmp. 164°.

4.717 mg Sbst.: 10.960 mg CO₂, 2.31 mg H₂O. — 2.452 mg Sbst.: 0.314 ccm N (20°, 752 mm).

C₁₀H₁₀O₂N₂ (190.10). Ber. C 63.12, H 5.30, N 14.74. Gef. C 63.37, H 5.48, N 14.76.

2. 6(4)-Nitro-2,3-dimethyl-indol (IV oder V): Aus Methyl-äthyl-keton-*m*-Nitrophenyl-hydrazon. Orangerote Nadeln aus Ligroin. Schmp. 126°.

4.681 mg Sbst.: 10.865 mg CO₂, 2.33 mg H₂O. — 2.574 mg Sbst.: 0.331 ccm N (20.5°, 752 mm).

C₁₀H₁₀O₂N₂ (190.10). Ber. C 63.12, H 5.30, N 14.74. Gef. C 63.30, H 5.57, N 14.80.

3. 5-Nitro-2,3-dimethyl-indol (II): Aus Methyl-äthyl-keton-*p*-Nitrophenyl-hydrazon. Gelbe Prismen aus Ligroin. Schmp. 186°.

4.630 mg Sbst.: 10.680 mg CO₂, 2.21 mg H₂O. — 2.738 mg Sbst.: 0.357 ccm N (20.5°, 745 mm).

C₁₀H₁₀O₂N₂ (190.10). Ber. C 63.12, H 5.30, N 14.74. Gef. C 62.91, H 5.34, N 14.87.

4. 5-Amino-2,3-dimethyl-indol: 5.7 g 5-Nitro-dimethyl-indol wurden in 150 ccm Alkohol warm gelöst und mit 50 ccm 2-n. Natronlauge versetzt. Die tiefdunkelrote Lösung wurde mit 400 ccm Wasser verdünnt und unter Erwärmen auf dem Wasserbade mit Natriumhydrosulfit versetzt, bis Entfärbung eingetreten war. Aus der filtrierten Lösung schied sich beim Erkalten das Aminoprodukt in weißer, krystallinischer Form ab; es wurde nach dem Absaugen und Waschen mit Wasser aus 50-proz. Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle umkrystallisiert und in fächerförmig

gruppierten, farblosen Nadeln erhalten. Läßt sich auch aus Ligroin umkristallisieren. Schmp. 178°.

4.868 mg Sbst.: 13.365 mg CO₂, 3.25 mg H₂O. — 2.591 mg Sbst.: 0.394 ccm N (24°, 759 mm).

C₁₀H₁₂N₂ (160.12). Ber. C 74.94, H 7.56, N 17.50. Gef. C 74.88, H 7.47, N 17.45.

Die Aminogruppe läßt sich durch Diazotieren und Kuppeln, wie auch durch die Reaktion mit *p*-Dimethylamino-benzaldehyd (orangerote Färbung) nachweisen. Aus wäßriger Lösung fällt Pikrinsäure ein orangegelbes Pikrat. Die Substanz ist sauerstoff-empfindlich und verfärbt sich in festem Zustande an der Luft allmählich, rasch in Lösung rot.

5. 5-[Acetyl-amino]-2,3-dimethyl-indol: Das Amino-dimethyl-indol wurde trocken mit Essigsäure-anhydrid übergossen, wobei es unter spontaner Erwärmung in Lösung ging. Nach einmaligem, kurzem Aufkochen kristallisierte beim Abkühlen das Acetylprodukt aus; es wurde durch Umkristallisieren aus wenig Alkohol unter Zusatz von Tierekohle in 6-eckigen, farblosen Blättchen erhalten, die bei 173° unt. Zers. schmolzen.

5.014 mg Sbst.: 13.070 mg CO₂, 3.170 mg H₂O — 2.916 mg Sbst.: 0.351 ccm N (24°, 761 mm).

C₁₂H₁₄ON₂ (202.13). Ber. C 71.24, H 6.98, N 13.86. Gef. C 71.09, H 7.08, N 13.85.

6. Monobrom-nitro-dimethyl-indole: Versuche zur Einführung von Brom in die Nitro-dimethyl-indole führten nur beim 7- und 5-Nitro-2,3-dimethyl-indol zum Ziel. Die Bromierung erfolgte durch tropfenweisen Zusatz der berechneten Menge Brom zu einer kalten Lösung von 2 g Substanz in 200—300 ccm Eisessig. Unter Entweichen von Bromwasserstoff trat fast sofort eine reichliche Abscheidung orangegelber Krystalle ein.

a) Brom-7-nitro-2,3-dimethyl-indol: Löslich in Alkohol und in Eisessig, schwer löslich in Ligroin. Aus Eisessig feine, dunkelgelbe Nadeln. Schmp. 172° unt. Zers.

13.013 mg Sbst.: 8.890 mg AgBr.

C₁₀H₉N₂Br (269.01). Ber. Br 29.71. Gef. Br 29.07.

b) Brom-5-nitro-2,3-dimethyl-indol: Leicht löslich in Alkohol, schwer löslich in Ligroin, Benzol, Chloroform. Eisessig löst unter Zersetzung. Gelbe Nadeln aus Ligroin. Verfärbt sich bei 176°, ist bei 300° noch nicht geschmolzen.

11.547 mg Sbst.: 8.000 mg AgBr.

C₁₀H₉N₂Br (269.01). Ber. Br 29.71. Gef. Br 29.48.

IV. Direkte Nitrierung des Dimethyl-indols: 5-Nitro-2,3-dimethyl-indol (II).

2.8 g Dimethyl-indol (nach E. Fischer's Angaben dargestellt und über die Nitrosoverbindung gereinigt) wurden in 50 ccm konz. Schwefelsäure unter Röhren und Eiskühlung gelöst. Zu der dunkelbraunen, mit etwas Harnstoff versetzten und auf 0° abgekühlten Lösung wurde eine Lösung von 2 g Kaliumnitrat in 20 ccm konz. Schwefelsäure unter Röhren zugetropft. Das dunkelrote Reaktionsgemisch wurde auf Eis gegossen, wobei die Substanz sich in grüngelben Flocken abschied, die abgesaugt, mit Natriumacetat-Lösung behandelt und mit Wasser gewaschen wurden. Das Rohprodukt wurde erst

aus Ligroin, dann aus Alkohol umkristallisiert; es wurden so gelbe Prismen vom Schmp. 186° erhalten. Dieser Schmelzpunkt ist der gleiche wie der des oben beschriebenen 5-Nitro-2,3-dimethyl-indols.

4.730 mg Sbst.: 10.940 mg CO₂, 2.30 mg H₂O. — 2.762 mg Sbst.: 0.351 ccm N (23°, 755 mm).

C₁₀H₁₀O₂N₂ (190.10). Ber. C 63.12, H 5.30, N 14.74. Gef. C 63.08, H 5.44, N 14.56.

66. Richard Schinle: Über die Methyl-glucosen von Pacsu (II. Mitteilung)¹⁾.

[Aus d. Chem. Laborat. d. Landwirtschaftl. Hochschule Hohenheim.]
(Eingegangen am 11. Januar 1931.)

E. Pacsu^{2),3)} übertrug vor einigen Jahren die von E. Fischer aufgefundene Kondensation mit Aceton auf die Mercaptale verschiedener Hexosen. Weil diese Derivate keinen Sauerstoffring enthielten, dafür aber die 1-Stellung besetzt war, mußte die Kondensation mit Aceton an anderen Hydroxylgruppen erfolgen als bei den bis damals bekannten Aceton-glucosen. Als Ausgangsmaterial für seine Versuche wählte Pacsu das Dibenzyl-mercaptal der *d*-Glucose. Die Kondensation mit Aceton führte er mit verschiedenen wasser-abspaltenden Mitteln durch und erhielt, welches Kondensationsmittel er auch anwandte, einen Sirup, aus dem er eine Mono-aceton-verbindung isolieren konnte, und in dem er das Vorhandensein einer Di-aceton-verbindung durch Darstellung ihrer Toluolsulfo-verbindung nachwies. Zur Aufklärung der Konstitution dieser Aceton-verbindungen führte er das sirupöse Rohgemisch der Aceton-Verbindungen in die Natriumverbindungen über und setzte diese mit Jodmethyl um. Die methylierten Aceton-verbindungen wurden als solche nicht gefaßt, wohl aber konnte Pacsu nach dem Ablösen der Aceton-Reste zwei Methyl-Derivate in Form ihrer Dibenzylmercaptale fassen. Quecksilberchlorid nahm aus diesen Mercaptalen das Mercaptan glatt heraus. Von den so erhaltenen Methyl-glucosen wurde die eine in krystallisierter Form erhalten (Schmp. 157°) und lieferte ein krystallisiertes Osazon (Schmp. 198°). Die andere, nur als Sirup erhalten, lieferte ein Osazon (vom Schmp. 157°). Auf Grund der Analysen dieser sirupösen Methyl-glucose und besonders des daraus zu erhaltenen krystallisierten Osazons vom Schmp. 157° nahm Pacsu für dieses Derivat die Konstitution einer „Trimethyl-glucose“ bzw. eines „Trimethyl-glucosazons“ an. Die Bildung eines Osazons bedingt eine freie 2-Stellung. Ist also die Trimethyl-glucose aus einer Monoaceton-verbindung entstanden, so waren die Aceton-Haftstellen zwangsläufig die C-Atome 2 und 3, die Trimethyl-glucose also eine „4,5,6-Trimethyl-glucose“. Für die andere, krystallisierte Monomethyl-glucose vom Schmp. 157° und Osazon 198° nahm Pacsu die Formel einer „4-Methyl-glucose“ an, indem er diese aus einer Di-aceton-verbindung (2.3)(5.6) entstanden dachte.

Diese Monomethyl-glucose (Schmp. 157°) zeigte in ihren physikalischen Eigenschaften weitgehende Ähnlichkeit mit der von Brigl und

¹⁾ I. Mitteil.: B. 64, 2361 [1931].

²⁾ B. 57, 849 [1924].

³⁾ B. 58, 1455 [1925].