

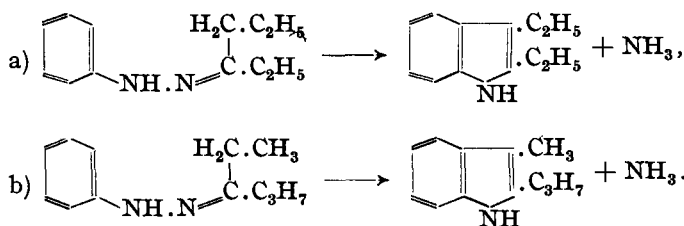
352. A. E. Arbusow, J. A. Saizew und A. J. Rasumow: Über die Darstellung von substituierten Indolen durch katalytische Zersetzung von Phenyl-hydrazonen.

[Aus d. Laborat. für organ. Chemie d. Chemisch-technolog. Instituts zu Kasan.]
(Eingegangen am 16. Juli 1935.)

1910 entdeckte A. Arbusow¹⁾ in gemeinsamer Arbeit mit W. Tichwinsky die katalytische Zersetzung von Aryl-hydrazonen der Aldehyde und Ketone als Modifikation der bekannten Methode E. Fischers, die zur Darstellung von Indol-Derivaten, bei Aldehyden auch zu Nitrilen der Fettreihe, führt.

Auf diese Art wurden zu verschiedener Zeit die Indole: *Pr*-2.3-Dimethyl-indol, *Pr*-3-Methyl-indol (Skatol), *Bz*-3, *Pr*-3-Dimethyl-indol¹⁾, *Pr*-2.3-Methyl-äthyl-indol, *Pr*-2.3-Äthyl-methyl-indol²⁾ und *Pr*-3.2-Äthyl-propyl-indol³⁾ gewonnen. In dem vorliegenden Bericht sollen die Zersetzungs-Versuche mit Äthyl-*n*-propyl-, Methyl-*n*-butyl- und Äthyl-phenyl-ke-ton besprochen werden.

Beim Äthyl-propyl-ke-ton kann die Reaktion in zwei Richtungen verlaufen:



So würde man als Ergebnis der Zersetzung a) *Pr*-2.3-Diäthyl-indol, b) *Pr*-2.3-Propyl-methyl-indol und c) ein Gemisch der beiden Produkte erhalten.

Beim Zersetzen des Äthyl-propyl-ke-ton-Phenyl-hydrazon, einer gelbbraunen Flüssigkeit vom Sdp.₁₂ 153°, bei 200—250° in Gegenwart von 0.1 g Kupfer(I)-chlorid wurden 21 g eines Indols vom Sdp.₁₅ 167° gewonnen. Ausbeute 46% d. Th. Die Frage nach dem Verlauf der Reaktion in der Richtung a) oder b) ist noch ungeklärt.

Aus 42.5 g Methyl-butyl-ke-ton-Phenyl-hydrazon, einer hellgelben Flüssigkeit vom Sdp.₁₀ 158—160°, wurden bei der Zersetzung in Gegenwart von 0.2 g Kupfer(I)-chlorid 11.5 g (31.4% d. Th.) 2.3-Methyl-propyl-indol, einer goldgelben Flüssigkeit vom Sdp.₁₁ 159—161°, erhalten.

Eine von Kuroda⁴⁾ nach E. Fischer ausgeführte Zersetzung des gleichen Phenyl-hydrazon ergab ein Indol (rotbraune Flüssigkeit vom Sdp.₄₀ 195°), von welchem Kuroda weder die Ausbeute, noch Näheres über das Pikrat angegeben hat; anscheinend war dieses Indol nicht rein.

Das Phenyl-hydrazon vom Äthyl-phenyl-ke-ton ist von Pampel und Schmidt⁵⁾ als dickflüssiges, nicht krystallisierendes Öl beschrieben worden. Wir erhielten es als strahlig-krystallinische Masse vom Schmp. 47°;

¹⁾ B. 43, 2301 [1910].

²⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 45, 694 [1913].

³⁾ Journ. Russ. phys.-chem. Ges. 45, 697 [1913].

⁴⁾ C. 1923, III 142.

⁵⁾ B. 19, 2897 [1886].

Ausbeute 60.5% d. Th. Die Zersetzung⁶⁾ von 56 g dieses Phenyl-hydrazons in Gegenwart von 0.25 g Kupfer(I)-chlorid ergab 37 g (72.5% d. Th.) reines 2.3-Phenyl-methyl-indol vom Schmp. 111.5°.

Beschreibung der Versuche.

Katalytische Zersetzung des Äthyl-propyl-ke-ton-Phenyl-hydrazons (mit J. Saizew).

Aus 31.5 g umdestillierten Äthyl-propyl-ke-ton und 34 g Phenyl-hydra-zin wurden 51 g Phenyl-hydrazon (Sdp.₁₂ 153°) bereitet, eine wenig be-wegliche, gelbbraune Flüssigkeit von eigenartigem Geruch; $d_0^{20} = 0.9832$. An der Luft war die Flüssigkeit ziemlich beständig; auch nach einigen Tagen war keine Änderung der Farbe zu bemerken.

Zur Zersetzung wurde ein Kolben von A. Arbusow verwendet. In den Kolben wurden 51 g Phenyl-hydrazon gebracht und 0.1 g Kupfer(I)-chlorid hinzugefügt. Beim Erwärmen auf 150° löste sich der Katalysator, und die Färbung der Flüssigkeit wurde dunkel. Bei 200° begann die Zersetzung unter Ammoniak-Entwicklung, bei 250° war sie vollendet (das Thermo-meter in der Flüssigkeit). Aufgefangen wurden 4.0 g Ammoniak gegen 4.5 g d. Th. Ein 3-maliges Umdestillieren des Produktes ergab 21 g einer hell-gelben, schwer beweglichen Flüssigkeit von schwachem, aber ausgesprochen fäkal-artigem Geruch: Sdp.₁₅ 167°; $d_0^{20} = 1.0243$.

0.0919 g Sbst.: 0.2801 g CO₂, 0.0753 g H₂O. — 0.1421 g Sbst.: 10.05 ccm N (15.5°, 751 mm).

C₁₂H₁₅N. Ber. C 83.23, H 8.73, N 8.08.

Gef. „ 83.12, „ 9.10, „ 8.13.

Beim Vermischen äquimolekularer Mengen von Lösungen des Indols und Pikrin-säure schied sich das Pikrat als voluminöser Niederschlag von rotbraunen Nadeln aus, die nach dem Umlösen aus heißem Alkohol bei 144° schmolzen.

0.1003 g Sbst.: 11.6 ccm N (17.5°, 749.5 mm).

C₁₂H₁₆N, C₆H₃O₇N₃. Ber. N 13.93. Gef. N 13.92.

Katalytische Zersetzung des Methyl-*n*-butyl-ke-ton-Phenyl-hydrazons (mit J. Saizew).

Das Methyl-butyl-ke-ton wurde nach „Organic Syntheses“ bereitet. Zur Reaktion wurden 38 g Keton (Sdp. 126—129°) und 41 g Phenyl-hydrazin benutzt. Das im Vakuum destillierte Phenyl-hydrazon stellte eine ziem-lich bewegliche, hellgelbe Flüssigkeit dar, die auch in einer Kältemischung nicht krystallisierte. Sdp.₁₀ 158—160°; $d_0^{19} = 0.9700$.

Zur Zersetzung wurden 42.5 g frisch destilliertes Phenyl-hydrazon und 0.2 g Kupfer(I)-chlorid verwendet. Die Zersetzung wurde unter den oben angegebenen Verhältnissen durchgeführt und verlief anscheinend nach 2 Richtungen, da neben Ammoniak (2.3 g) auch eine bedeutende Menge Anilin (3.4 g) entstand. Nach mehrfach wiederholter Destillation wurden 11.5 g Methyl-propyl-indol gewonnen, eine dicke, wenig bewegliche,

⁶⁾ An der Zersetzung von Phenyl-hydrazonen konnte A. J. Rasumow nicht teil-nehmen, da die geringste Berührung mit Phenyl-hydrazin und Phenyl-hydrazonen bei ihm sofort eine heftige Dermatitis hervorrief, unter der bekanntlich auch E. Fischer zu leiden hatte.

goldgelbe Flüssigkeit: Sdp.₁₁ 159—161°, $d_4^0 = 1.0146$. Das Pikrat schmolz bei 134°.

0.0983 g Sbst.: 0.1932 g CO₂, 0.0416 g H₂O. — 0.1110 g Sbst.: 13.6 ccm N (16°, 754 mm).

C₁₂H₁₆N, C₈H₈O₇N₃. Ber. C 53.73, H 4.48, N 13.93.
Gef. „ 53.61, „ 4.70, „ 14.11.

Katalytische Zersetzung des Äthyl-phenyl-keton-Phenyl-hydrazons (mit A. Rasumow).

Das Phenyl-hydrazon wurde durch Mischen äquimolekularer Mengen Keton und Phenyl-hydrazin (80 g und 66.5 g) dargestellt. Es wurde vom Wasser abgetrennt, mit geschmolzener Pottasche getrocknet und rasch filtriert, wonach es über Nacht zu einer hellgelben, strahlig-krystallinischen Masse erstarrte. Das getrocknete Phenyl-hydrazon schmolz bei 47°.

0.1294 g Sbst. (ungereinigt): 14.7 ccm N (12°, 740 mm).

C₁₅H₁₆N₂. Ber. N 12.5. Gef. N 13.06.

Das Phenyl-hydrazon wird an der Luft bald dunkel und zersetzt sich; daher ist es unter CO₂ in zugeschmolzenen Gefäßen aufzubewahren. Ausbeute 60.5% d. Th.

Die Zersetzung wurde mit 56 g Phenyl-hydrazon und 0.25 g Kupfer(I)-chlorid vorgenommen. Sie begann bei 180° und war bei 270° (Innen-temperatur) beendet. Bei der Destillation gingen zuerst bis 160°/25 mm 6.5 g einer rotbraunen Flüssigkeit über. Dann stieg die Temperatur des Bades (Wood-Legierung) rasch, und bei 277° destillierte eine hellgelbe Flüssigkeit, die zu einer krystallinischen Masse erstarrte.

Das so erhaltene *Pr*-2.3-Phenyl-methyl-indol ist an der Luft unbeständig: es wird dunkel und verharzt. Es löst sich gut in Alkohol, Äther, Ligroin, schlechter in Kohlenstoffchlorid. Aus diesem erhält man es in gut geformten, kleinen Tafeln vom Schmp. 112.5°.

0.1482 g Sbst.: 9 ccm N (13°, 763.2 mm).

C₁₅H₁₃N. Ber. N 6.77. Gef. N 7.17.

Beim Mischen äquivalenter Mengen Phenyl-methyl-indol und Pikrinsäure in alkohol. Lösung bildet sich ein Pikrat in schokoladen-farbigen Schuppen. Schmp. 138.5—139°.

0.1114 g Sbst.: 11.9 ccm N (13°, 762 mm).

C₂₁H₁₆O₇N₄. Ber. N 12.84. Gef. N 12.60.