

Eigenschaft	Sialinsäure	Methoxy-Verb. der Lactaminsäure	Methoxy-Verb. der Neuraminsäure
Schmp. (Zers.)	140—150°	183—185°	199—200°
Bruttoformel	C ₁₄ H ₂₃ O ₁₁ N	C ₁₁ H ₁₉ O ₉ N	C ₁₁ H ₂₁ O ₉ N
in CH ₃ OH	sehr leicht	sehr leicht	schwer löslich
Fehling	reduziert	—	—
Ninhydrin	—	—	positiv

Es ist anzunehmen, daß zwischen diesen drei Substanzen nahe chemische Beziehungen bestehen, die aber noch der Klärung bedürfen.

Beschreibung der Versuche

Von den verschiedenen Wegen, die wir beschritten haben, sei der folgende, verhältnismäßig kurze beschrieben:

1) Entrahmung des Colostrums (Zentrifuge), 2) Dialyse des Mager-Colostrums (Cellophan) gegen fließendes Leitungswasser, wobei das Volumen um 60% zunimmt, 3) De-proteinisierung durch Säure und 4) Abspaltung der prosthetischen Gruppe durch 40 Min. langes Erhitzen auf 70—80° bei $p_H \sim 1$, wobei keine Huminbildung stattfindet, 5) Neutralisation und Entsalzung, 6) Chromatographie aus wäßriger Lösung durch Al₂O₃-Säulen, Waschen mit dest. Wasser, 7) Elution der Ehrlich-positiven Substanzen mit n_{20} NaOH, 8) Entfernung des Alkalis durch Kationenaustauscher, 9) Verdampfen i. V. und Gefriertrocknung, 10) Lösen des Rückstandes in wenig absol. Methanol und Fällung von Begleitstoffen durch trockenen Äther, 11) Versetzen des Filtrats mit steigenden Mengen von Petroläther (Sdp. 30—40°), wobei Kristallisation eintritt, 12) Umkristallisieren aus Methanol-Äther-Petroläther (Abbild. 1). Zur Analyse wurde über Kieselgel bei etwa 20° i. Hochvak. getrocknet.

C₁₁H₁₉O₉N (309.3) Ber. C 42.72 H 6.19 N 4.53 OCH₃ 10.02 CH₃CO 13.90
Gef. C 42.39 H 6.25 N 4.53 OCH₃ 8.96 CH₃CO 13.71

Für eine nicht ganz so reine Substanz fanden wir
C 42.26 H 6.70 (C)CH₃ 5.48 (ber. 4.85)

und $[\alpha]_D^{20}$: -35° ($c = 1.00$) in absol. Methanol.

Herrn Dr. W. Otting danken wir für das Ultrarot-Spektrum, Herrn E. Röhm für die Debye-Scherrer-Aufnahme und Herrn Prof. Dr. E. Klenk für die Überlassung von Neuraminsäure (Methoxy-Verbindung).

17. Hans Plieninger: Notiz über die Alkylierung des Indols

[Aus dem Forschungslaboratorium der Knoll A.G., Ludwigshafen a. Rhein, und dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg]

(Eingegangen am 14. November 1953)

Indol wird in flüssigem Ammoniak ausschließlich am Stickstoff alkyliert.

Das Indol liefert bekanntlich bei der Alkylierung, je nach den Versuchsbedingungen, N- oder C-Alkyl-Derivate. Bei der Suche nach einer Methode der ausschließlichen Benzylierung des Indols am Stickstoff fanden wir folgendes:

1. Die Umsetzung des Indol-natriums mit Benzylchlorid führte unter den verschiedensten Bedingungen stets zu Gemischen mit wechselnden Anteilen an N- und 3-Benzyl-indol.

2. Die Umsetzung des Indols mit Toluolsulfonsäure-benzylester bei Gegenwart von Kaliumcarbonat in Toluol, die beim Toluolsulfonsäure-methylester zu *N*-Methyl-indol führen soll¹⁾ (was wir bisher nicht reproduzieren konnten), ergab in guter Ausbeute ein Benzylindol vom Schmp. 96–98°. Die Verbindung besaß noch ein aktives Wasserstoffatom und ergab im Misch-Schmp. keine Erniedrigung mit einem nach R. H. Cornforth und R. Robinson²⁾ dargestellten 3-Benzyl-indol vom Schmp. 105°.

3. Die Alkylierung des Indols in fl. Ammoniak bei Gegenwart von Natrium-Metall oder Natrium-amid führte dagegen in glatter Reaktion zu einem Benzylindol vom Schmp. 57–59°, das eine violette Ehrlich'sche Reaktion gab und kein aktives Wasserstoff-Atom besaß (offenbar *N*-Benzyl-indol). Der bisher beschriebene Schmelzpunkt eines über die 2-Carbonsäure gewonnenen *N*-Benzyl-indols von 45⁰³) deutet auf Verunreinigungen.

Diese letzte Alkylierungsmethode ließ sich verallgemeinern. Wir haben Indol mittels Dimethylsulfats zu *N*-Methyl-indol und mittels Diäthylamino-äthylchlorids zu *N*-Diäthylaminoäthyl-indol alkyliert. Auch gelang es, 4-Brom-indol am Stickstoff zu benzylisieren, wobei 4-Amino-indol als Nebenprodukt beobachtet wurde.

Beim Versuch, *N*-Benzyl-indol zu debenzylisieren, erhielten wir bisher niemals Indol zurück. Die Reaktion führte mit geringer Geschwindigkeit zu Dihydroindol neben Toluol.

Bei der Nacharbeitung der Synthese des 3-Benzyl-indols aus Indol-carbonsäure-(2) und Natriumbenzylat bei 220⁰²) erhielten wir größere Mengen an *N*-Benzyl-indolcarbonsäure vom Schmp. 195°, die von R. H. Cornforth und R. Robinson²⁾ nicht beobachtet wurde. Es müßte geprüft werden, ob die Bildung des 3-Benzyl-indols nach dieser Methode über *N*-Benzyl-indolcarbonsäure verläuft.

Beschreibung der Versuche

3-Benzyl-indol: 25 g (0.22 Mol) Indol in 75 ccm Toluol wurden mit 60 g (0.28 Mol) Toluolsulfonsäure-benzylester und 30 g (0.3 Mol) wasserfreiem Natriumcarbonat versetzt. Schon beim Erwärmen auf 70° setzte heftige Reaktion ein. Nach kurzem Sieden unter Rückfluß wurde keine Kohlensäure mehr entwickelt. Es wurde mit Wasser, Ammoniak und Äther versetzt. Nach dem Abtrennen, Waschen und Trocknen des Äthers wurde das Reaktionsprodukt i. Vak. destilliert. Sdp._{1,3} 180–185°. Die Verbindung erstarrte in der Vorlage. Ausb. 10.5 g vom Schmp. 80–90°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol stieg der Schmp. auf 96–98°, dann aber nicht weiter. Misch-Schmp. mit 3-Benzyl-indol nach R. H. Cornforth und R. Robinson²⁾ (Schmp. 105°) 98°. Nach dem zu niedrigen Schmelzpunkt zu schließen, scheint eine kleine Verunreinigung unserer Verbindung hartnäckig anzuhafte.

$C_{15}H_{13}N$ (207.3) Ber. C 86.94 H 6.32 N 6.75 Gef. C 86.99 H 6.37 N 6.75

N-Benzyl-indol: 3.9 g (0.1 Mol) Natriumamid wurden fein gepulvert und unter Rühren in 200 ccm flüssigem Ammoniak gelöst. Darauf wurden 12 g (0.1 Mol) Indol eingetragen.

Im Laufe von 30 Min. ließ man darauf 12.6 g (0.1 Mol) Benzylchlorid in 10 ccm absol. Äther zutropfen und rührte die Reaktionsmischung noch 1 Stde. weiter. Nach

¹⁾ D. A. Shirley u. P. A. Roussel, J. Amer. chem. Soc. 75, 375 [1953].

²⁾ J. chem. Soc. [London] 1942, 680. Bei der Nacharbeit dieses Versuchs erfreute ich mich der Mitarbeit von T. Suehiro.

³⁾ O. Antrick, Liebigs Ann. Chem. 227, 363 [1885].

dem Verdampfen des Ammoniaks wurde Methanol und Äther zugesetzt und schließlich mit 100 ccm Wasser die Lösung in zwei Schichten getrennt. Der Äther wurde über Natriumsulfat getrocknet und der Rückstand i. Vak. destilliert. Sdp.₁₋₂ 172–175°. Die Verbindung erstarrte in der Vorlage. Schmp. 44°; Ausb. 9.4 g. Der Schmelzpunkt konnte durch Umkristallisieren aus Alkohol auf 57° erhöht werden. Die Verbindung gab bei 90° in Anisol kein aktives Wasserstoffatom.

C₁₅H₁₃N (207.3) Ber. C 86.94 H 6.32 N 6.75 Gef. C 87.01 H 6.45 N 6.74

4-Brom-*N*-benzyl-indol: Die Benzylierung wurde genau, wie beim *N*-Benzyl-indol beschrieben, durchgeführt. Schmp. 68°; Ausb. 60%.

C₁₅H₁₂NBr (286.2) Ber. C 62.96 H 4.23 N 4.89 Br 27.92
Gef. C 63.10 H 4.20 N 4.83 Br 27.99

N-Diäthylaminoäthyl-indol: Die Umsetzung wurde genau, wie beim *N*-Benzyl-indol beschrieben, mit Diäthylamino-äthylchlorid durchgeführt. Schmp. 139 bis 140° als Oxalat. Ausb. 80%.

C₁₄H₂₀N₂·C₂H₂O₄ (306.4) Ber. C 62.73 H 7.24 N 9.12 Gef. C 62.38 H 8.20 N 9.05

N-Methyl-indol: Die Methylierung wurde genau, wie beim *N*-Benzyl-indol beschrieben, mit 0.1 Mol Dimethylsulfat durchgeführt. Sdp.₁₂ 116–118°; Ausb. 90%.

Pikrat-Schmp. 148° (Lit. 150°).

C₉H₉N (131.1) Ber. C 82.52 H 6.87 Gef. C 82.82 H 6.80

18. Hellmut Bredereck und Erich Bäder: Darstellung von α -Oxy- und α -Amino-sulfonen sowie von sulfinsauren Salzen organischer Basen (I. Mitteil. über Polymerisationen und Polymerisationskatalysatoren)

[Aus dem Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Stuttgart]

(Eingegangen am 10. November 1953)

Durch Umsetzung aromatischer oder aliphatischer Sulfinsäuren mit Aldehyden erhält man α -Oxy-sulfone, die mit Aminen oder anderen stickstoffhaltigen Körpern unter Wasseraustritt α -*N*-substituierte Sulfone geben. In gewissen Fällen bildet sich bei dieser Umsetzung das sulfinsaure Salz der betreffenden organischen Base. Die Darstellung und die wichtigsten physikalischen Eigenschaften zahlreicher Vertreter dieser drei Stoffklassen werden beschrieben.

Mit der vorliegenden Mitteilung beginnen wir mit der Veröffentlichung einer größeren Versuchsreihe über Polymerisationen und Polymerisationskatalysatoren. Die Untersuchungen befassen sich mit der Herstellung von Polymerisationskatalysatoren, ihrer Konstitution, ihren chemischen Umsetzungen und ihrer Verwendung als Polymerisations-Startmittel bei verschiedenen Monomeren mit Vinylgruppierung. Im Verfolg des Polymerisationsverlaufes wurden neue Aktivatoren gefunden und allgemein neue Erkenntnisse aufgedeckt.

In der vorliegenden Mitteilung beschreiben wir die Darstellung zahlreicher Vertreter von α -Oxy-sulfonen, α -Amino-sulfonen und sulfinsauren Salzen organischer Basen. Über weitere, gegenwärtig noch in Bearbeitung befindliche Darstellungsmethoden berichten wir später.

Auf der Suche nach neuartigen Polymerisations-Startmitteln sind wir auf eine in vieler Hinsicht interessante Verbindungsklasse gestoßen. Als deren