

ölgigen Cham-Azulen etwas tiefer. – Ausb. 42 mg. Die Säure wurde i.Hochvak. bei Zimmertemperatur getrocknet.

$C_{15}H_{16}O_2$ (228.28) Ber. C 78.91 H 7.06 O 14.02 Gef. C 78.86 H 7.17 O 13.98

Trinitrobenzolat: Es wurde wie in der I. Mitteil. beschrieben hergestellt und schmolz bei 150–152°.

Methylester: Die Methylierung und Reinigung erfolgte in gleicher Weise wie bei der Säure aus Schafgarbe (I. Mitteil.). Als Endprodukt wurden dunkelblaue Nadeln vom Schmp. 51–52° erhalten. Das in violetten Nadeln kristallisierende TNB schmolz bei 121–122°. Der Ester und dessen TNB schmolzen, mit den entsprechenden Verbindungen aus Schafgarbe gemischt, ohne Erniedrigung.

2. Reduktion der Säure zum Alkohol: 205 mg der in 2 ccm absol. Äther gelösten Säure ließ man unter Rühren in eine Lösung von 42 mg Lithiumaluminiumhydrid in 20 ccm absol. Äther eintropfen. Nach Abklingen der Reaktion und kurzem Erwärmen wurden Eisstückchen zugefügt und nach beendeter Wasserstoffentwicklung verd. Schwefelsäure zugesetzt. Die abgetrennte blaue Ätherschicht wurde nach dem Trocknen mit Natriumsulfat durch eine mit Äther angefeuchtete Aluminiumoxyd-Säule (Brockmann) filtriert. Die aufgefangene blaue Hauptzone hinterließ nach Entfernung des Lösungsmittels 164 mg eines dunkelblauen Öls von eigenartigem Geruch.

Trinitrobenzolat: Ein in üblicher Weise hergestelltes TNB (feine, rotviolette Nadeln) schmolz nach Umkristallisation aus absol. Alkohol bei 149–150°. Ein Misch-Schmelzpunkt mit Guajazulen-TNB lag bei 146–148°; ein Gemisch des Alkohol-TNB mit dem Säure-TNB schmolz bei 142–143°.

Phenylurethan: 50 mg des gut getrockneten Alkohols wurden nach Zusatz von wenig absol. Äther mit der ber. Menge Phenylisocyanat versetzt und über Nacht im Exsiccator belassen. Die Kristallmasse wurde mehrmals unter Rückfluß mit Petroläther ausgekocht. Aus den vereinigten und eingeeengten Petrolätherlösungen kristallisierte das Urethan in blauen Nadeldrusen aus (35 mg). Nach zweimaliger Umkristallisation aus Petroläther war der Schmp. konstant und lag bei 96–98°. Das Phenylurethan wurde i.Hochvak. bei Zimmertemperatur getrocknet.

$C_{22}H_{23}O_2N$ (333.41) Ber. C 79.25 H 6.95 O 9.59 N 4.20

Gef. C 79.04 H 7.03 O 9.41 N 4.16

81. Jan Thesing: Beiträge zur Chemie des Indols, II. Mitteil.*): Eine neue Synthese des β -Indolaldehyds aus Gramin**)

[Aus dem Institut für organische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt]

(Eingegangen am 12. Februar 1954)

Das durch Umsetzung von Gramin-methosulfat mit Phenylhydroxylamin und Alkali in quantitativer Ausbeute erhältliche *N*-Phenyl-*N*-skatyl-hydroxylamin läßt sich, über Indolaldehyd-(3)-phenylnitron, mit 90-proz. Ausbeute, bez. auf Gramin-methosulfat, in Indolaldehyd-(3) überführen. Die beschriebene Reaktionsfolge stellt eine neue Methode zur Überführung einer Mannich-Base in den entsprechenden Aldehyd dar.

In der Literatur sind eine Reihe von Umsetzungen quartärer Ammoniumsalze mit Ammoniak, primären, sekundären¹⁾ und tertiären²⁾ Aminen be-

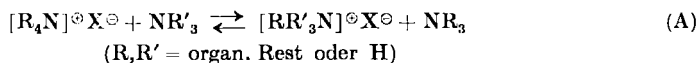
*) I. Mitteil.: J. Thesing u. F. Schülde, Chem. Ber. **85**, 324 [1952].

***) Der Inhalt der vorliegenden Arbeit stellt einen Teil eines am 31. 3. 1953 beim „Chemikertreffen Innsbruck“ gehaltenen Vortrags dar; vergl. das Referat Angew. Chem. **65**, 263 [1953].

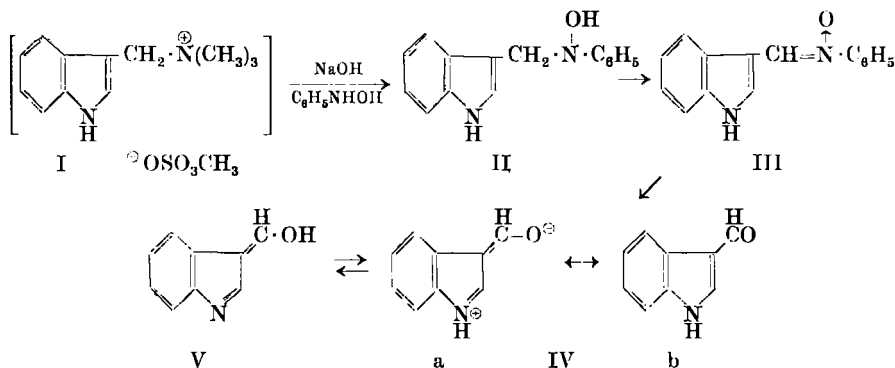
1) Vergl. die Literaturzusammenstellung bei H. R. Snyder u. J. H. Brewster, J. Amer. chem. Soc. **70**, 4230 [1948].

2) H. R. Snyder, E. L. Eliel u. R. F. Carnahan, J. Amer. chem. Soc. **72**, 2958 [1950].

schrieben. Auch Mannich-Basen, die ja eine besonders gelockerte Kohlenstoff-Stickstoff-Bindung enthalten, konnten mit primären³⁾ und sekundären^{1, 4)} Aminen zur Reaktion gebracht werden. Die noch reaktionsfähigeren quartären Salze von Mannich-Basen reagieren teilweise schon bei Zimmertemperatur mit primären^{5a)}, sekundären^{4a, 6)} und tertiären⁵⁾ Aminen. Alle diese Umsetzungen verlaufen meist mit ausgezeichneter Ausbeute unter Austausch der Aminogruppen nach dem Schema⁷⁾:



Es erschien nun sinnvoll, diese glatt und einfach verlaufenden Reaktionen präparativ auszunutzen. Eine Umsetzung der Mannich-Basen oder ihrer quartären Salze mit Aminen ist allerdings synthetisch kaum von Bedeutung, da sie nur zu anderen, meistens durch Mannich-Reaktion bequemer zugänglichen Mannich-Basen oder deren quartären Salzen führt. Wenn es dagegen gelingt, eine Umsetzung mit Phenylhydroxylamin im Sinne der Gl. (A) herbeizuführen, so hat man in den zu erwartenden *N*-substituierten Phenylhydroxylaminen Verbindungen, die als Zwischenprodukte für weitere Synthesen verwendet werden können. Wir haben die Untersuchung dieser Frage an der aus Indol, Formaldehyd und Dimethylamin leicht zugänglichen Mannich-Base Gramin (= 3-Dimethylaminomethyl-indol)⁸⁾ mit der Absicht begonnen, das aus Gramin und Phenylhydroxylamin zu erwartende *N*-Phenyl-*N*-skatylhydroxylamin (II) entsprechend der von G. E. Utzinger⁹⁾ beschriebenen Reaktionsfolge über das Nitron III in Indolaldehyd-(3) (IV) zu überführen.



³⁾ P. Duden, K. Bock u. H. J. Reid, Ber. dtsch. chem. Ges. **38**, 2036 [1905].

⁴⁾ Vergl. auch a) H. R. Snyder u. J. H. Brewster, J. Amer. chem. Soc. **71**, 1058 [1949]; b) dieselben, ebenda **71**, 1061 [1949].

⁵⁾ a) C. Schöpf u. J. Thesing, Angew. Chem. **63**, 377 [1951]; b) T. A. Geissman u. A. Armen, J. Amer. chem. Soc. **74**, 3916 [1952]; A. P. Gray, ebenda **75**, 1252 [1953].

⁶⁾ H. R. Snyder u. E. L. Eliel, ebenda **70**, 4233 [1948].

⁷⁾ Die Reversibilität dieser Reaktionen ist nur bei den Umsetzungen tertiärer Mannich-Basen mit sekundären Aminen¹⁾ und quartärer Salze von Mannich-Basen mit tertiären Aminen^{5a)} nachgewiesen worden.

⁸⁾ H. Kühn u. O. Stein, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 567 [1937].

⁹⁾ Liebigs Ann. Chem. **556**, 50 [1944].

Die Darstellung dieses, für den Aufbau 3-substituierter Indolderivate wichtigen Aldehyds, ist nach einer größeren Anzahl von Methoden beschrieben worden^{10, 11}). Es soll an dieser Stelle nur eines der günstigsten Verfahren erläutert werden, das mit der hier durchgeführten Synthese in näherem Zusammenhang steht. H. R. Snyder, S. Swaminathan und H. J. Sims¹¹) erhielten durch 1stdg. Erhitzen von Gramin mit Hexamethylentetramin in 66-proz. Propionsäure den Aldehyd IV in 53-proz. Ausbeute. Diese, der Sommeletschen Aldehyd-Synthese nachgebildete Methode gestattet also auch die Überführung einer Mannich-Base in den entsprechenden Aldehyd; das Verfahren ließ sich jedoch nicht auf aus Ketonen erhaltene Mannich-Basen anwenden.

Während Gramin und auch Gramin-methosulfat (I) beim Erwärmen mit Phenylhydroxylamin in alkoholischer Lösung nur in geringem Umfang reagierten, konnte die Umsetzung von I zu II bei Zugabe von Alkali schon bei Zimmertemperatur verwirklicht werden. Es wurde hierbei so gearbeitet, daß eine wäßrig-methanolische Lösung der Reaktionskomponenten mit 1 n Natronlauge alkalisch gemacht wurde; hierbei schied sich die fast reine Verbindung II in praktisch quantitativer Ausbeute ab.

Eine Bestätigung der Konstitution II für die aus I, Phenylhydroxylamin und Alkali erhaltene Verbindung ergab die Reduktion von II mit Lithiumaluminiumhydrid, die zu dem auch aus Indolaldehyd-(3)-anil¹²) mit Lithiumaluminiumhydrid erhältlichen Phenyl-skatyl-amin führt.

Sowohl II als auch Phenyl-skatyl-amin sind im Gegensatz zu den aus stärker basischen sekundären Aminen aufgebauten Mannich-Basen des Indols (z.B. Gramin⁸)) gegen Säure äußerst unbeständig; beide Verbindungen werden schon von verdünnter Essigsäure bei Zimmertemperatur unter Bildung amorpher Reaktionsprodukte zersetzt. Diese Mannich-Basen erinnern also in ihrem Verhalten an das 3-Oxymethyl-indol, das auch durch Spuren Säure bereits zerstört wird¹³).

Die Oxydation des disubstituierten Hydroxylamins II ließ sich am besten mit dem kürzlich von R. Kuhn und I. Hammer¹⁴) zur Darstellung empfindlicher Chinone empfohlenen, durch Hydrolyse von Bleitetraacetat erhältlichen „aktiven Bleidioxid“ durchführen. Das hierbei erhaltene Indolaldehyd-(3)-phenylnitron (III) konnte durch alkalische Verseifung mit über 90-proz. Ausbeute in Indolaldehyd-(3) (IV) überführt werden. Umgekehrt ließ sich das Nitron III auch in der üblichen Weise aus IV und Phenylhydroxylamin darstellen.

Will man den Indolaldehyd-(3) präparativ darstellen, so kann man das Verfahren weitgehend vereinfachen. Man setzt I in wäßr. Methanol mit Phenylhydroxylamin und Alkali zu II um, das man im gleichen Reaktionsgefäß durch 1stdg. Kochen der alkalischen Lösung mit Nitrobenzol zum Nitron III dehydrieren kann. Das entstandene Nitron wird im Reaktionsgemisch gleich weiter zum Aldehyd verseift, den man nach dem Abdestillieren von Methanol, Nitrobenzol und Zersetzungsprodukten des entstehenden

¹⁰) Vergl. die Zusammenfassung von H. Hellmann, *Angew. Chem.* **61**, 352 [1949]; weitere Synthesen: A. C. Shabica, E. E. Howe, J. B. Ziegler u. M. Tishler, *J. Amer. chem. Soc.* **68**, 1156 [1946]; Dow Chemical Co., *Engl. Pat.* 618638 v. 24. 2. 1949, zit. nach *Chem. Abstr.* **43**, 5806 [1949]; F. T. Tyson u. J. T. Shaw, *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 2273 [1952].

¹¹) *J. Amer. chem. Soc.* **74**, 5110 [1952].

¹²) W. J. Boyd u. W. Robson, *Biochem. J.* **29**, 560 [1935].

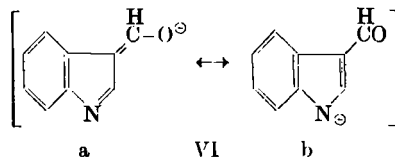
¹³) C. S. Runti, *Gazz. chim. ital.* **81**, 616 [1951]; J. Thesing, *Angew. Chem.* **65**, 263 [1953].

¹⁴) *Chem. Ber.* **83**, 413 [1950].

Phenylhydroxylamins mit Wasserdampf durch Ansäuern der alkalischen Lösung in etwa 90-proz. Ausbeute (bez. auf I) rein erhält. In der gleichen Weise kann man IV auch aus II gewinnen.

Für den Indolaldehyd-(3) wurden zwei tautomere Formeln (IV b \rightleftharpoons V) angegeben¹⁵). Außer diesen beiden Formeln müßte man berücksichtigen, daß der Aldehyd als vinyloges Carbonsäureamid zur Mesomerie entsprechend IV a \leftrightarrow IV b befähigt sein sollte¹⁶). Die Beteiligung der zwitterionischen Formel IV a würde den außergewöhnlich hohen Schmelzpunkt von 195° (der entspr. Alkohol, das 3-Oxymethyl-indol z.B. schmilzt etwa 100° tiefer¹³) und die auffallende Schwerlöslichkeit des Indolaldehyds-(3) in unpolaren Lösungsmitteln gut erklären¹⁷). Die Entscheidung, ob IV a \leftrightarrow IV b oder V den tatsächlichen Zustand des Moleküls im festen Zustand richtig wiedergibt und ob in Lösung eine dieser Formen allein oder ein Gleichgewicht zwischen beiden Formen vorliegt, muß allerdings noch offen bleiben.

In stark alkalischem Medium liegt der in Alkali lösliche Aldehyd dann in Form des mesomeren Anions VI a \leftrightarrow VI b vor, das gegen Alkali offenbar besonders beständig ist. Die Bildung des mesomeren Anions VI macht es



weiterhin verständlich, daß der Aldehyd weder die Benzoinkondensation noch die Cannizzaro-Reaktion eingeht¹⁸) und auch in alkalischer Lösung von Dimethylsulfat bereits unter milden Bedingungen am Stickstoff methyliert wird¹⁹).

Beschreibung der Versuche²⁰)

N-Phenyl-*N*-skatyl-hydroxylamin (II): Die Lösung von 15 g (0.05 Mol) Gramin-methosulfat (I)^{5a}) und 5.5 g (0.05 Mol) Phenylhydroxylamin in 35 ccm 30-proz. wäßrigem Methanol wurde mit 100 ccm 1*n* NaOH alkalisch gemacht. Es bildete sich sofort eine Emulsion, aus der Trimethylamin entwich und aus der sich eine gelbe Schmiere

¹⁵) W. König, J. prakt. Chem. [2] 84, 199 [1911].

¹⁶) Zur Mesomerie von Carbonsäureamiden vergl. F. Arndt, Ber. deutsch. chem. Ges. 68, 2963 [1930]; L. Pauling, „The Nature of Chemical Bond“ (Cornell University Press 1939), S. 125; B. Eistert, „Tautomérie et Mésomérie“ (Presses Universitaires de France, 1949), S. 119f.

¹⁷) Es handelt sich hier um eine allgemeine Gesetzmäßigkeit: in 1-Stellung unsubsti-

tuierete Indolderivate mit 3ständigen ungesättigten Gruppen (-CO-, -COOR-, -CN, $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}=\text{N}-$) am Kern schmelzen außergewöhnlich hoch und sind in unpolaren Lösungsmitteln schwer löslich. Auch diese Erscheinung läßt sich in Analogie zu dem oben Gesagten mit der Annahme einer zwitterionischen mesomeren Grenzform analog IV a erklären.

¹⁸) R. B. van Order u. H. G. Lindwall, J. org. Chemistry 10, 128 [1945].

¹⁹) H. Wieland, W. Konz u. H. Mittasch, Liebigs Ann. Chem. 513, 23 [1934]; W. M. Rodionow u. T. K. Wesselowskaja, J. allg. Chem. (russ.) 20 [82], 2202 [1950], zit. nach C. 1952, 1486.

²⁰) Alle Schmelzpunkte unkorrigiert.

abschied, die beim Reiben mit dem Glasstab nach kurzer Zeit kristallisierte. Nach 1stdg. Stehenlassen bei Zimmertemp. wurde unter der Mutterlauge in einer Reibschale verrieben, das pulvrige Reaktionsprodukt abgesaugt und mit Wasser gewaschen. Ausb. 11.8 g (99% d.Th.) vom Schmp. 98–101° (Sintern ab 94°). Nach dem Umkristallisieren aus 80-proz. wäbr. Alkohol farblose Prismen vom Schmp. 103–104°. Reinausbeute über 80% d.Theorie.

$C_{15}H_{14}ON_2$ (238.3) Ber. C 75.60 H 5.92 N 11.76 Gef. C 75.90 H 5.87 N 11.61

Die Substanz färbt sich am Licht langsam rötlich. In wäbr.-alkohol. Lösung wird sie von Säure unter Bildung amorpher Körper zerstört; schon verd. Schwefelsäure bildet amorphe schwarze Produkte.

Indolaldehyd-(3)-phenylnitron (III)

a) aus II: 2.38 g (0.01 Mol) des reinen *N*-Phenyl-*N*-skatyl-hydroxylamins wurden in 20 ccm 90-proz. wäbr. Aceton gelöst und bei Zimmertemp. mit der 1.5 mol. Menge (ber. auf den Wirkungsgrad²¹) fein gepulvertem „aktivem Bleidioxyd“¹⁴) in kleinen Anteilen innerhalb von 10 Min. versetzt. Die farblose Lösung wurde gelb und erwärmte sich bis auf etwa 50°. Sie wurde nach 24stdg. Aufbewahren bei Zimmertemp. von gebildetem Bleioxyd und unverbrauchtem Bleidioxyd abgesaugt, der Filtrerrückstand mit Aceton ausgekocht und das Filtrat eingedampft. Das als Rückstand verbliebene hellgelbe Öl (2.36 g) kristallisierte beim Reiben mit dem Glasstab; Schmp. 185–189° (Sintern ab 165°). Durch Lösen in Aceton und Fällen mit absol. Äther wurden 1.5 g (63% d.Th.) des schwach gelblichen Nitrons III vom Schmp. 191–192° gewonnen.

$C_{15}H_{12}ON_2$ (236.3) Ber. C 76.24 H 5.12 N 11.86 Gef. C 76.14 H 5.19 N 11.96

Die Substanz ist löslich in Aceton, Methanol, Chloroform; schwer löslich in Wasser, Äther und Benzol.

Hydrochlorid: Aus absol. Alkohol hellgelbe Plättchen vom Schmp. 209° (Zers.).

$C_{15}H_{12}ON_2 \cdot HCl$ (272.7) Ber. Cl 13.00 Gef. Cl 12.75

b) aus Indolaldehyd-(3): 0.725 g Indolaldehyd-(3) und 0.55 g Phenylhydroxylamin wurden in 4 ccm absol. Alkohol 2 Stdn. auf 70–75° erwärmt und die klare orangefarbige Reaktionslösung nach dem Abkühlen mit 6 ccm Wasser versetzt, wobei sich ein orangefarbiges Öl abschied, das beim Reiben mit dem Glasstab kristallisierte. Durch Umkristallisieren dieses Rohprodukts aus Aceton/Äther wurden 0.8 g reiner Substanz vom Schmp. 191–192° erhalten. Weder das so erhaltene Nitron noch dessen Hydrochlorid vom Schmp. 209° gaben mit den nach a) gewonnenen Verbindungen Schmp.-Erniedrigungen.

Indolaldehyd-(3) (IV)

a) aus Gramin-methosulfat (I)^{5a}): In einem Langhals-Rundkolben wurden 3.0 g (0.01 Mol) des reinen quartären Salzes I in 20 ccm warmem Methanol gelöst, auf Zimmertemp. abgekühlt, mit 1.2 g Phenylhydroxylamin versetzt und die klare Lösung mit 20 ccm 2*n*NaOH alkalisch gemacht. Die so entstandene gelbe Lösung, aus der Trimethylamin entwich, wurde mit 4 ccm Nitrobenzol versetzt, wobei sie sich orangerot färbte und sich 2 Schichten ausbildeten. Das Gemisch wurde dann 1 Stde. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, mit 80 ccm 2*n*NaOH versetzt und $\frac{3}{4}$ Stdn. mit Wasserdampf destilliert. Hierbei gingen das Methanol, das Nitrobenzol und ein Teil der Zersetzungsprodukte des entstehenden Phenylhydroxylamins über.

Die im Destillierkolben verbliebene trübe Lösung wurde filtriert und das Filtrat mit Eisessig neutralisiert, wobei der Indolaldehyd-(3) in 87–91-proz. Ausbeute in glänzenden, silbrig-grauen Blättchen vom Schmp. 191–193° ausfiel. Der so erhaltene Aldehyd ist praktisch rein und kann unmittelbar für weitere Umsetzungen verwandt werden. Durch Umkristallisieren aus 50-proz. wäbr. Alkohol erhält man die Substanz mit dem in der

²¹) Jodometrisch bestimmt nach L. Gattermann, Die Praxis des organischen Chemikers, 34. Aufl., S. 280 [1952].

Literatur²²) angegebenen Schmp. von 195°; Mischprobe des Aldehyds sowie seines nach W. J. Boyd und W. Robson¹²) dargestellten Anils vom Schmp. 128–129°²³) mit authentischen²⁴) Präparaten ergaben keine Schmp.-Erniedrigungen.

b) aus II läßt sich der Indolaldehyd-(3) in der gleichen Weise gewinnen, wenn man das Hydroxylamin II in Äthanol löst und wie unter a) beschrieben durch Oxydation mit Nitrobenzol und Alkali weiterverarbeitet; Ausbeute wie unter a).

c) Zur Darstellung des Indolaldehyds-(3) aus III braucht man das Nitron nur in wäbr.-alkohol.-alkal. Lösung mit Wasserdampf zu destillieren und die im Destillierkolben verbleibende alkalische Lösung anzusäuern; Ausb. 93% d. Theorie.

Phenyl-skatyl-amin

a) aus Indolaldehyd-(3)-anil: 1.1 g des reinen Anils¹²) wurden in 25 ccm absol. Äther gelöst, langsam mit 10 ccm 1 m äther. Lithiumaluminiumhydrid-Lösung versetzt und 1 Stde. unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde mit feuchtem Äther hydrolysiert und das Aluminiumhydroxyd mit 10-proz. Natronlauge gelöst; dann wurde ausgeäthert. Als Ätherrückstand verblieben 1.1 g farbloser Kristalle vom Schmp. 94–96° (Sintern ab 91°). Aus Cyclohexan farblose, glänzende Blättchen vom Schmp. 95–96°; Reinausbeute über 85% d. Theorie.

$C_{15}H_{14}N_2$ (222.3) Ber. C 81.04 H 6.35 N 12.60 Gef. C 81.00 H 6.35 N 12.82

Die Substanz wird von Säure unter Bildung amorpher Produkte zersetzt.

b) aus II: Die Lösung von 1.19 g des reinen Hydroxylamins II in 25 ccm absol. Äther wurde mit 10 ccm 1 m äther. $LiAlH_4$ -Lösung versetzt, 1 Stde. unter Rückfluß gekocht und wie unter a) aufgearbeitet. Als Ätherrückstand wurden 1.17 g eines schwach gelblichen Öls erhalten, das beim Anreiben mit Benzol/Cyclohexan 0.97 g farbloser Kristalle vom Schmp. 65–73° lieferte; die Umkristallisation aus 95-proz. wäbr. Methanol ergab eine Substanz vom Schmp. 95–96°, die mit dem aus Indolaldehyd-(3)-anil und $LiAlH_4$ erhaltenen Phenyl-skatyl-amin identisch war (Mischprobe).

82. Friedhelm Korte: Über neue glykosidische Pflanzeninhaltsstoffe, II. Mitteil.*): Zur Konstitution des Gentiopikrins

[Aus der Biochem. Abteilung des Chemischen Staatsinstitutes der Universität Hamburg]
(Eingegangen am 15. Februar 1954)

Für das Gentiopikrin, den Bitterstoff aus *Gentiana lutea*, wird die Konstitutionsformel eines Glucosyloxy-2-oxo-6-isopropenyl-2.7a-dihydro-6H-furano-(2.3-b)-pyrans vorgeschlagen. Die Glucosyl-oxy-Gruppe ist wahrscheinlich in 3-Stellung mit dem Grundgerüst verknüpft**).

Das Gentiopikrin ist bereits 1862 durch A. Kromeyer¹) aus der frischen Enzianwurzel (*Gentiana lutea*) isoliert worden. H. Bourquelot und L. Hérissé²) und später G. Tanret³) verbesserten die Darstellungsmethoden und konnten zeigen, daß der Enzian-

²²) F. G. Hopkins u. S. W. Cole, J. Physiology **29**, 451 [1903].

²³) Boyd u. Robson¹²) geben einen Schmp. von 122.5°, R. Majima u. M. Kotake, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 2037 [1925], von 126–127° an.

²⁴) Der zum Vergleich benötigte Indolaldehyd-(3) wurde nach J. Elks, D. F. Elliot u. B. A. Hems, J. chem. Soc. London **1944**, 629 gewonnen.

*) I. Mitteil.: F. Korte, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. **58**, 286, 295 [1953].

**) Herrn Dr. F. Richter vom Beilstein-Institut, Höchst, danke ich sehr herzlich für die korrekte Bezeichnung der Verbindung. ¹) Arch. Pharmaz. **110**, 27 [1862].

²) J. Chim. pharm. (6) **12**, 421 [1900].

³) G. Tanret, Bull. Soc. chim. France (3) **33**, 1059 [1905].