

acetylen ungelöst blieb. Nach Abdampfen des Methanols wurde in Petroläther (Sdp. 40 bis 60°) und etwas Benzol gelöst und an saurem Aluminiumoxyd (Woelm) chromatographiert.

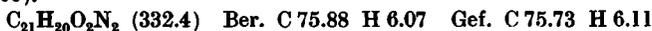
Das Dimethyl-tetraacetylen konnte mit Petroläther und das C_{14} -Keton (XIV) mit 20% Benzolzusatz eluiert werden. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde das kristalline Keton mehrfach aus Petroläther (Sdp. 40–60°) umkristallisiert; Schmp. 57.5°; Ausb. 0.4 g.



$\lambda_{\max} = 231, 242.2, 257.5, 272.5, 289, 308, 329.5 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 76300, 125000, 4300, 8200, 15000, 20000, 13700$) (in Petroläther).

p-Carboxy-phenylhydrazon des Ketons: 90 mg Phenylhydrazin-carbonsäure wurden in 10 ccm Methanol gelöst und mit 60 mg Keton XIV in 1 ccm Methanol einige Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Nach Anspritzen mit Wasser ließ man einige Stunden bei -10° stehen. Die körnigen Kristalle wurden aus Methanol umkristallisiert. Schmp. unter Zers. je nach Erhitzungsgeschwindigkeit ab 170° .

$\lambda_{\max} = 231, 242.5, 258, 273.5, 290, 310, 330 \text{ m}\mu$ ($\epsilon = 79000, 110000, 8000, 15200, 30600, 46500, 34400$).



56. Hans Plieninger: Die Synthese des 4- und 6-Brom-indols und 4- und 6-Amino-indols sowie einige Umsetzungen dieser Verbindungen¹⁾ (mitbearbeitet von T. Suehiro, K. Suhr und M. Decker)

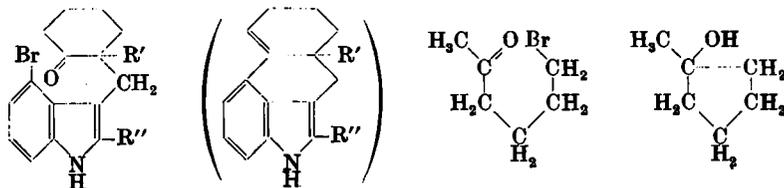
[Aus dem Chemischen Institut der Universität Heidelberg und dem Forschungslaboratorium der Knoll A.G., Ludwigshafen a. Rh.]

(Eingegangen am 3. Januar 1955)

Ausgehend von *o*-Nitrotoluol wird die Synthese der 4- und 6-Brom-indol-carbonsäure-(2) und des 4- und 6-Brom-indols beschrieben.

Cyclisierungsversuche mit den aus 4-Brom-indol-Derivaten gewonnenen Ketonen I, II und III blieben ohne Erfolg. Die Brom-indolcarbonsäuren XI und XII gehen mit wäßr. Ammoniak in Aminoindole über.

Als Modell für eine geplante Synthese der Lysergsäure sollte versucht werden, ob man Indolketone vom Typ der Verbindungen I, II oder III in einer intramolekularen Grignard-Synthese zu tetracyclischen Verbindungen vom Typ IV cyclisieren kann. Die Möglichkeit einer solchen Umsetzung



I: $R' = CO_2C_2H_5$; $R'' = H$ IV

II: $R' = CO_2CH_2 \cdot C_6H_5$; $R'' = H$

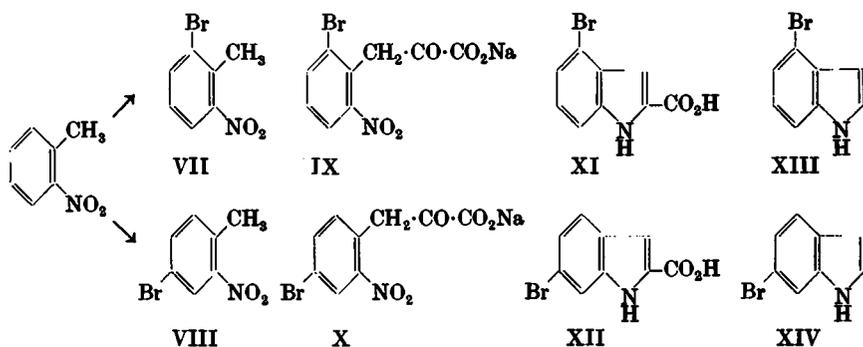
III: $R', R'' = CO_2C_2H_5$

¹⁾ Auszugsweise vorgetragen auf der Südwestdeutschen Chemiedozenten-Tagung in Erlangen am 28. 4. 1954.

zeigten N. Zelinsky und A. Moser²⁾, denen es gelang, das Bromketon V in den tert. Alkohol VI zu verwandeln.

Die für die Darstellung der Verbindungen I, II und III benötigten 4-Brom-indol-Derivate waren noch nicht beschrieben.

Wir haben 4-Brom-indol und 6-Brom-indol nach dem folgenden Formelschema, ähnlich der Synthese des 4-Chlor-indols³⁾, gewonnen.



Im Unterschied zu J. A. Barltrop und D. A. H. Taylor⁴⁾, die kürzlich mit demselben Ziel und auf ähnliche Weise 4- und 6-Brom-indolcarbonsäure darstellten, haben wir das Isomerengemisch der Brom-nitrotoluole VII und VIII nicht getrennt, was sehr schwierig ist, sondern mit Oxalsäureester und Natriumäthylat direkt zu einem Gemisch isomerer Bromnitrophenyl-brenztraubensäureester kondensiert. Die Trennung gelang leicht über die Natriumsalze, da das Natriumsalz der [4-Brom-6-nitro-phenyl]-brenztraubensäure (X) in Wasser sehr viel schwerer löslich ist als das der isomeren 2-Brom-Verbindung IX.

Die Decarboxylierung der aus den Bromnitrophenyl-brenztraubensäuren durch Reduktion mit Eisen(II)-hydroxyd in sehr guter Ausbeute erhaltenen 4- und 6-Brom-indol-carbonsäuren-(2) (XI und XII), die den britischen Autoren nicht gelang, konnte unter Verwendung von reinstem synthet. Chinolin und Kupfer(I)-bromid in 60-proz. Ausbeute durchgeführt werden. Setzt man mit Kupfer(I)-chlorid um, so erhält man 4- bzw. 6-Chlor-indol. Dieser Austausch, wahrscheinlich eine Gleichgewichtsreaktion, geht ohne Platzwechsel des Halogenatoms vor sich. Er soll auch bei anderen aromatischen Halogenverbindungen untersucht werden.

4-Brom-indol ist, ebenso wie 4-Chlor-indol³⁾, ein Öl ohne charakteristischen Indolgeruch. 6-Brom-indol ist eine kristallisierte Verbindung vom Schmp. 94°.

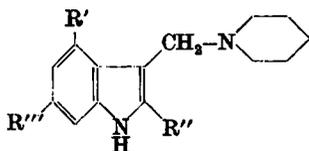
Aus den Estern der Bromindolcarbonsäuren XI und XII wurden mit Piperidin und Formaldehyd die Mannich-Basen XV und XVI dargestellt, ganz analog aus den Bromindolen XIII und XIV die Basen XVII und XVIII.

²⁾ Ber. dtsh. chem. Ges. **35**, 2684 [1902].

³⁾ F. C. Uhle, J. Amer. chem. Soc. **71**, 761 [1949].

⁴⁾ J. chem. Soc. [London] **1954**, 3399. Diese Ergebnisse wurden uns erst nach Abschluß unserer Versuche bekannt.

Durch Austausch des Piperidinanteils der Basen XV und XVII gegen Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthyl-bzw.-benzylester⁶⁾ wurden die Ketone I, II und III erhalten.



XV: R' = Br, R'' = CO₂C₂H₅, R''' = H

XVI: R' = H, R'' = CO₂C₂H₅, R''' = Br

XVII: R' = Br, R'', R''' = H

XVIII: R'R'' = H, R''' = Br

Alle Versuche, diese Ketone mit Metallen zu cyclisieren, schlugen bisher fehl. Unter schonenden Bedingungen verändern sich die Ketone nicht. Energetischen Bedingungen führen zu undefinierten amorphen Substanzen.

Eine „Ketonspaltung“ der β -Ketoester zu den freien Ketonen gelingt nicht. In saurer Lösung wird Cyclohexanon-carbonsäureester abgespalten, während der Indolanteil polymerisiert. Alkalisch tritt „Säurespaltung“ ein, über die a. a. O. berichtet wird⁶⁾.

Eine Ketonspaltung konnten wir in einem ähnlichen Fall⁶⁾ über den Benzylester erreichen, den wir der Hydrogenolyse unterwarfen. Die entstandene Carbonsäure spaltete spontan Kohlensäure ab.

Im Hinblick auf diese Verwendung wurden auch die hier beschriebenen Benzylester dargestellt, es zeigte sich jedoch, daß eine katalytische Hydrierung bei den Halogenverbindungen nicht möglich ist. Es wurde kein Wasserstoff aufgenommen.

Wie schon früher berichtet, läßt sich 4-Brom-indol in flüssigem Ammoniak mit Benzylchlorid und Natriumamid am Stickstoff benzylieren⁷⁾. Die Verbindung, die nun kein aktives Wasserstoff-Atom mehr besitzt, ist zu Grignard-Synthesen befähigt. Über [*N*-Benzyl-indolyl-(4)]-magnesiumbromid wurde in geringer Ausbeute *N*-Benzyl-indol-carbonsäure-(4) erhalten.

Bei der Alkylierung in flüssigem Ammoniak beobachteten wir eine kleine Menge einer basischen Verbindung, bei der es sich um ein Aminoindol handelte. Dieses Amin läßt sich jedoch am einfachsten herstellen, indem man die Bromindolcarbonsäure mit wäßrigem Ammoniak auf 220° erhitzt. Hierbei tritt Decarboxylierung unter gleichzeitigem Austausch des Halogens gegen die Aminogruppe ein.

4-Amino-indol vom Schmp. 108° und 6-Amino-indol vom Schmp. 68° konnten auf diesem Wege in reiner Form gewonnen werden. Während 4-Amino-indol noch unbekannt war, ist 6-Amino-indol vor kurzem von R. K. Brown und N. A. Nelson⁸⁾ aus 6-Nitro-indol durch katalytische Hydrierung dargestellt worden. Da unser Aminoindol den gleichen Schmelzpunkt zeigt wie das der amerikanischen Autoren, ist bei unseren Versuchen die Aminogruppe zweifellos an die Stelle des Halogenatoms getreten, und es ist keine Umlagerung erfolgt, wie sie R. A. Benkeser und W. E. Buting⁹⁾ in anderen Fällen beobachtet haben.

⁵⁾ H. Plieninger u. Ch. E. Castro, Chem. Ber. 87, 1760 [1954].

⁶⁾ H. Plieninger u. T. Súehiro, Chem. Ber. 88 [1955], im Druck.

⁷⁾ H. Plieninger, Chem. Ber. 87, 127 [1954].

⁸⁾ J. Amer. chem. Soc. 76, 5149 [1954]. ⁹⁾ J. Amer. chem. Soc. 74, 3011 [1952].

Die Aminoindole sind, besonders in unreinem Zustand, sehr empfindlich gegen Oxydation. Sie verändern sich beim Stehenlassen an der Luft oder beim Lösen in peroxydhaltigen Lösungsmitteln. Sie geben eine intensive, gelbe Ehrlich'sche Reaktion.

Damit sind, nach der kürzlich beschriebenen Synthese des 5-Amino-indols durch J. Harley-Mason und A. H. Jackson¹⁰⁾, jetzt alle Aminoindole bis auf 7-Amino-indol bekannt.

Der nucleophile Angriff des Ammoniaks auf die Bromindolcarbonsäuren unter Bildung der Aminoindole ist bemerkenswert, wenn wir uns vergegenwärtigen, daß Brombenzol nur unter Zusatz von Katalysatoren und unter noch energischeren Bedingungen Anilin zu bilden vermag. Auch die Bromnaphthaline lassen sich nicht in die Naphthylamine verwandeln.

Offenbar ist der mesomere Zustand des Indols derart, daß die 2- und 3-Stellung sehr leicht elektrophilen Substitutionen zugänglich ist, während die 4- und 6-Stellung leichter durch nucleophile Agentien substituiert wird. Damit wird es auch verständlich, daß die 4-Stellung im Indol für Ringschlüsse ähnlich denen nach Friedel-Crafts ungeeignet ist.

Beschreibung der Versuche

[2- und 4-Brom-6-nitro-phenyl]-brenztraubensäure (IX und X): 51 g Natrium werden in 670 ccm absol. Alkohol zu Äthylat umgesetzt. Zu dieser Äthylatlösung gibt man bei 20–30° 324 g Oxalsäure-diäthylester und bei derselben Temperatur 489 g des Isomerengemischs von 2-Brom-6-nitro-toluol mit 4-Brom-6-nitro-toluol. Die rote Lösung läßt man 24 Stdn. bei 20° stehen. Dann wird mit 400 ccm Wasser versetzt und der Alkohol abdestilliert. Durch Zugabe von Wasser wird die Flüssigkeitsmenge im Kolben konstant gehalten. Die wäßr. Lösung wird von einem öligen Bodensatz abdekantiert und scheidet beim Stehenlassen farblose Kristalle des Natriumsalzes der [4-Brom-6-nitro-phenyl]-brenztraubensäure ab. Nach 24 Stdn. ist die Fällung vollständig geworden, und es wird abgesaugt. Das auskristallisierte Natriumsalz wird durch Behandeln mit Benzol von Verunreinigungen befreit. Aus Wasser umkristallisiert, Schmp. 196°. Ausb. 140 g. Das Natriumsalz ist recht schwer wasserlöslich. Eine Probe wird in Wasser gelöst und mit Salzsäure ausgefällt. Man erhält schöne Kristalle vom Schmp. 138–140°.

$C_9H_6O_5NBr$ (288.0) Ber. C 37.54 H 2.08 N 4.86 Gef. C 36.31 H 2.42 N 4.94

Die wäßr. Mutterlauge des Natriumsalzes wird unter Zusatz von Tierkohle filtriert und angesäuert. Es fällt ein Öl aus, das mit Benzol extrahiert wird. Beim Aufbewahren der getrockneten und teilweise eingeeengten Lösung fällt ein kristalliner Niederschlag aus. Nach dem Umkristallisieren aus Benzol besitzt die Verbindung einen Schmp. von 117°. Ausb. 100 g [2-Brom-6-nitro-phenyl]-brenztraubensäure⁴⁾.

$C_9H_6O_5NBr$ (288.0) Ber. C 37.54 H 2.08 N 4.86 Gef. C 37.57 H 2.14 N 4.84

Die Reduktion zu 4-Brom-indol-carbonsäure-(2) vom Schmp. 263°⁴⁾ und 6-Brom-indol-carbonsäure-(2) vom Schmp. 220–224° mittels Eisen(II)-hydroxyds wurde nach F. C. Uhle⁸⁾ durchgeführt.

4-Brom-indol und 6-Brom-indol (XIII und XIV): 5 g der Bromindolcarbonsäure werden mit 11 g geschmolzenem Kupfer(I)-bromid gemischt und mit 25 g reinstem synthetischem Chinolin im Ölbad unter Rückfluß erhitzt. Nach 2 Stdn. ist die Kohlen-säure-Entwicklung praktisch beendet (420 ccm), worauf man den etwas abgekühlten Kolbeninhalt in eine Reibschale gießt. Die erkaltete Schmelze wird gepulvert und in einer Flasche mit wäßr. Ammoniak und Äther geschüttelt. Nach 2 Stdn. ist die Schmelze

¹⁰⁾ J. chem. Soc. [London] 1954, 1158.

in Lösung gegangen. Es wird von amorphen Verunreinigungen abgetrennt, die wäßr. Lösung nochmals mit Äther extrahiert, die vereinigten Ätherlösungen durch Schütteln mit stark verdünnter Salzsäure von Chinolin befreit und nach dem Trocknen über Kaliumcarbonat eingedampft. Der Ätherrückstand wird mit Wasserdampf destilliert, das Destillat wieder mit Äther extrahiert, die Ätherlösung getrocknet und eingedampft. Es bleiben 2.44 g Bromindol zurück.

4-Brom-indol ist ein schwach gelbes Öl.

C_8H_7NBr (196.0) Ber. C 49.03 H 3.06 N 7.14 Br 40.76
Gef. C 49.90 H 3.22 N 7.05 Br 40.19

6-Brom-indol ist eine krist. Verbindung vom Schmp. 94°.

C_8H_7NBr (196.0) Ber. C 49.03 H 3.06 N 7.14 Br 40.76
Gef. C 48.96 H 3.24 N 6.94 Br 40.72

Führt man die Decarboxylierung unter Verwendung von Kupfer(I)-chlorid durch, so erhält man die entsprechenden Chlorindole.

4-Chlor-indol ist ein farbloses Öl.

C_8H_7NCl (151.6) Ber. Cl 23.96 Gef. Cl 22.80

6-Chlor-indol ist eine krist. Verbindung vom Schmp. 78–80°³⁾.

C_8H_7NCl (151.6) Ber. Cl 23.96 Gef. Cl 23.24

4-Brom-indol-carbonsäure-(2)-äthylester: 15 g der Carbonsäure werden mit 75 ccm 15-proz. alkohol. Salzsäure unter Rückfluß erhitzt. Schon in der Siedehitze fällt der größte Teil des Esters kristallin aus. Nach dem Abkühlen wird abgesaugt, mit Natriumcarbonatlösung gewaschen und getrocknet; aus Alkohol umkristallisiert, Schmp. 161°.

6-Brom-indol-carbonsäure-(2)-äthylester, nach der gleichen Methode dargestellt, hat einen Schmp. von 186–187°.

3-Piperidinomethyl-4-brom-indol-carbonsäure-(2)-äthylester (XV): 5.1 g des 4-Brom-indol-carbonsäureesters werden in eine Mischung aus 5.1 g Piperidin, 10 ccm 60-proz. Essigsäure und 4.5 ccm 30-proz. Formalin eingetragen. Nach Zugabe von 5 ccm Alkohol wird etwa 1 Stde. im Wasserbad erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird mit 200 ccm Wasser versetzt und mit Äther extrahiert, um Ausgangsmaterial zu entfernen. Die essigsäure Lösung wird mit Kohle filtriert und mit Natriumcarbonatlösung alkalisch gemacht. Die ausgefallene Verbindung wird aus Alkohol umkristallisiert; Schmp. 148°; Ausb. 5 g.

$C_{17}H_{21}O_2NBr$ (365.3) Ber. N 7.66 Gef. N 7.43

3-Piperidinomethyl-6-brom-indol-carbonsäure-(2)-äthylester (XVI), auf die gleiche Weise dargestellt, hat einen Schmp. von 122–124°.

3-Piperidinomethyl-4-brom-indol (XVII): 2 g 4-Brom-indol werden unter Kühlung in eine Mischung von 5 ccm 60-proz. Essigsäure, 1.5 ccm Piperidin und 1.5 ccm 30-proz. Formalinlösung gegeben. Beim Mischen tritt erhebliche Erwärmung ein, während das Öl in Lösung geht. Nach dem Verdünnen mit Wasser wird mit Äther extrahiert und die essigsäure Lösung alkalisch gemacht. Die ausgefallenen Kristalle werden aus Alkohol umkristallisiert; Schmp. 190°; Ausb. 3 g.

$C_{14}H_{17}N_2Br$ (293.1) Ber. C 57.35 H 5.84 N 9.55 Br 27.27
Gef. C 57.37 H 5.84 N 9.42 Br 27.31

1-[4-Brom-skatyl]-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester (I): 5 g der Mannich-Base XVII werden in 10 ccm Alkohol mit 1.65 g Dimethylsulfat umgesetzt. Diese Lösung gibt man zu einer Mischung aus 2.2 g Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester und einer Natriumäthylatlösung aus 0.2 g Natrium in 10 ccm Alkohol. Das Gemisch, das eine farblose Gallerte ausscheidet, wird 5 Min. auf dem Wasserbad erhitzt. Die Lösung, die nach Methylpiperidin riecht, wird mit Wasser verdünnt und mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung wird zur Entfernung von Ausgangsmaterial mit verd. Essigsäure extrahiert. Nach dem Trocknen und Verdampfen des Äthers bleibt ein krist. Rückstand, der aus 20 ccm Alkohol umkristallisiert wird. Ausb. 2.5 g; Schmp. 160–165°.

$C_{18}H_{20}O_3NBr$ (378.3) Ber. C 57.12 H 5.34 N 3.70 Gef. C 57.22 H 5.37 N 3.70

1-[2-Carbäthoxy-4-brom-skatyl]-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester(III): 5.8 g der Mannich-Base XV werden in 30 ccm Alkohol mit 1.65 g Dimethylsulfat umgesetzt. Diese Lösung gibt man zu einer Mischung aus 2.2 g Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester und einer Natriumäthylatlösung aus 0.2 g Natrium in 10 ccm Alkohol. Das Gemisch wird noch 10 Min. auf dem Wasserbad erwärmt und in Wasser gegossen. Es wird mit Äther extrahiert, die Ätherlösung mit verd. Essigsäure ausgeschüttelt, getrocknet und eingedampft. Ein Teil der Verbindung fällt an der Trennungsschicht Wasser-Äther aus. Der andere Teil hinterbleibt beim Verdampfen des Äthers als krist. Rückstand, der aus Toluol umkristallisiert wird. Schmp. 201°; Ausb. 3.2 g.

$C_{21}H_{24}O_5NBr$ (450.3) Ber. C 56.02 H 5.38 N 3.74 Gef. C 56.22 H 5.37 N 3.89

1-[2-Carbäthoxy-6-brom-skatyl]-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-äthylester: Der Ester, auf die gleiche Weise hergestellt wie das 4-Brom-Isomere, schmilzt bei 194–196°.

$C_{21}H_{24}O_5NBr$ (378.3) Ber. C 56.02 H 5.38 N 3.74 Gef. C 56.29 H 5.37 N 3.67

1-[4-Brom-skatyl]-cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-benzylester (II): 3 g der Mannich-Base XVII werden in 10 ccm Benzylalkohol aufgeschlänmt, mit 1.5 g Dimethylsulfat versetzt, kurz auf 40° erwärmt und 2.4 g Cyclohexanon-(2)-carbonsäure-(1)-benzylester zugegeben⁵). Diese Lösung gibt man in eine Kaliumbenzylatlösung aus 0.4 g Kalium in 15 ccm Benzylalkohol und erwärmt die Mischung 5 Min. auf dem Wasserbad. Es wird mit Äther und verd. Essigsäure versetzt und die äther. Schicht nach dem Waschen mit Natriumcarbonatlösung getrocknet und eingedampft. Der Rückstand kristallisiert beim Zerreiben mit Toluol, Ausb. 1.7 g. Aus Alkohol umkristallisiert, Schmp. 116–117°.

$C_{23}H_{24}O_3NBr$ (440.3) Ber. C 62.72 H 5.04 N 3.18 Br 18.15

Gef. C 62.77 H 5.33 N 4.12 Br 19.12

Cyclisierungsversuche: Die Verbindung I wird in absol. Tetrahydrofuran mit aktiviertem Magnesium unter Rückfluß 5 Stdn. erhitzt. Man erhält nur Ausgangsmaterial. Erhitzt man das Keton II mit fein verteiltem Natrium in Xylol, so kann man keine definierten Verbindungen erhalten. Hierbei tritt Indolgeruch auf.

Nach der Behandlung der Verbindung II mit Natrium in flüssigem Ammoniak können ebenfalls keine krist. Reaktionsprodukte gefaßt werden. Brom-Ion wurde als Silberbromid nachgewiesen.

Das Keton III gibt bei der Behandlung mit Natrium in flüssigem Ammoniak oder in siedendem Xylol ebenfalls nur undefinierte polymere Verbindungen.

Bei der Behandlung des Ketons III mit Lithium in siedendem Äther oder Tetrahydrofuran tritt keinerlei Reaktion ein.

Mit Lithium in Diphenyläther tritt bei der Verbindung III erst bei 200° eine Reaktion ein. Dabei wird das Keton aber zerstört.

N-Benzyl-indol-carbonsäure-(4): 2 g Magnesiumpulver (für Grignard-Reaktionen von E. Merck) werden in 5 ccm absol. Äther mit 2 g Methyljodid (zum Aktivieren des Magnesiums) und einer Spur Jod zur Reaktion gebracht. Nach Abklingen der Reaktion werden 2 g *N*-Benzyl-4-brom-indol zugegeben und unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Es tritt keine Reaktion ein. Deswegen wird nochmals mit Methyljodid versetzt und weitere 2 Stdn. erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird mit festem Kohlendioxyd behandelt, wobei sich ein Niederschlag abscheidet.

Durch Zugabe von verd. Schwefelsäure wird das Magnesiumsalz zerlegt und die Reaktionsmischung mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung wird mit Natriumcarbonatlösung ausgeschüttelt, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand (1.5 g) ist Ausgangsmaterial. Die Natriumcarbonatlösung wird angesäuert, wobei sich Kristalle abscheiden. Aus Alkohol-Wasser umkristallisiert, Schmp. 178–180°.

$C_{16}H_{18}O_2N$ (251.3) Ber. C 76.48 H 5.21 N 5.57 Gef. C 76.30 H 5.05 N 5.64

4-Amino-indol: 4 g 4-Brom-indol-carbonsäure-(2) werden mit 100 ccm konz. Ammoniak 3 Stdn. auf 220° im Autoklaven erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die wäßr.

Lösung mehrmals mit peroxydfreiem Äther extrahiert. Die Ätherlösung wird mit verd. Essigsäure ausgeschüttelt, worin sich das Aminoindol löst. Die essigsäure Lösung wird alkalisch gemacht und mit Äther extrahiert. Diese Ätherlösung hinterläßt nach dem Trocknen und Verdampfen einen krist. Rückstand; Ausb. 1.34 g. Aus Äther-Petroläther umkristallisiert, hat die Verbindung einen Schmp. von 108°.

$C_8H_9N_2$ (133.1) Ber. C 72.72 H 8.10 N 21.21 Gef. C 72.67 H 8.47 N 20.66

6-Amino-indol¹⁾: Die Verbindung wird analog dem 4-Amino-indol dargestellt; Schmp. 68–70°.

6-Acetylamino-indol: Dargestellt aus dem 6-Amino-indol durch Behandeln mit Acetanhydrid in Pyridin; Schmp. 169°.

$C_{10}H_{10}ON_2$ (174.0) Ber. N 16.09 Gef. N 16.09

57. Ludwig Acker: Darstellung und Eigenschaften des Phosphorsäure- [β -chlor-äthylester]-phenylester-chlorids

[Aus dem Universitäts-Institut für Lebensmittelchemie, Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 5. Januar 1955)

Aus Phosphorsäure-phenylester-dichlorid und Glykolchlorhydrin wurde Phosphorsäure-[β -chlor-äthylester]-phenylester-chlorid dargestellt, das sich bei Temperaturen bis zu 150° noch gut destillieren läßt, bei höheren Temperaturen sich aber zersetzt unter Bildung von 1,2-Dichlor-äthan und eines sirupösen bis harzartigen Rückstandes, für den die Konstitution eines Polyphosphorsäureesters wahrscheinlich gemacht wird.

Bei der Darstellung phosphatidartiger Verbindungen wurde Phosphorsäure-[β -chlor-äthylester]-phenylester-chlorid (I) benötigt. Zur Synthese dieser Verbindung wurde zuerst Phosphorsäure-[β -chlor-äthylester]-dichlorid¹⁾ mit Phenol umgesetzt, wobei die Reaktion – ohne Katalysator – erst bei Temperaturen von 130–140° in Gang kam. Aus dem Reaktionsgemisch ließ sich aber die gesuchte Verbindung nicht gewinnen, da sie sich unter diesen Bedingungen bereits wieder zersetzt hatte unter Bildung einer stark sirupösen Masse.

Bei der Einwirkung von Phosphorsäure-phenylester-dichlorid²⁾ ($C_6H_5O \cdot POCl_2$) auf Glykolchlorhydrin (erstes in der 1.5fachen der theoretisch erforderlichen Menge) wurde ohne Katalysator und ohne Verdünnungsmittel schon bei etwa 100° fast vollständige Umsetzung erreicht. Die gesuchte Verbindung ging bei 139–141°/3 Torr über, zeigte aber gegen Ende der Destillation deutliche Zersetzungserscheinungen. Bei schlechterem Vakuum und damit erhöhten Temperaturen konnte kein Destillat mehr erhalten werden. Dagegen wurde in einer zwischen Vorlage und Ölpumpe eingeschalteten, mit Aceton-Kohlendioxyd gekühlten Falle eine süßlich riechende, leicht bewegliche Flüssigkeit aufgefangen, während im Destillationskolben ein harzartiger Rückstand verblieb.

¹⁾ R. B. Renshaw u. C. Y. Hopkins, J. Amer. chem. Soc. 51, 953 [1929].

²⁾ G. Jacobsen, Ber. dtsh. chem. Ges. 8, 1521 [1875].