

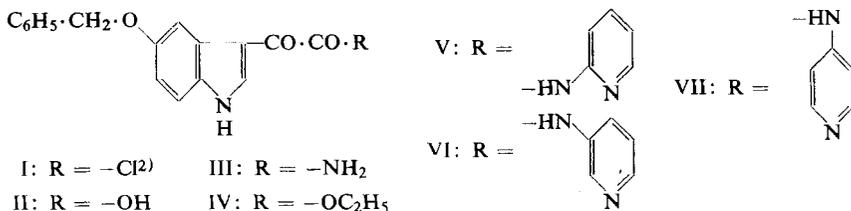
MARIA LIPP, FRANZ DALLACKER und INGRID STEINHEUER

Notiz über einige Derivate der
[5-Benzyloxy-indolyl-(3)]-glyoxylsäure

Aus dem Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen
(Eingegangen am 19. Oktober 1957)

Einige neue Derivate der [5-Benzyloxy-indolyl-(3)]-glyoxylsäure werden beschrieben.

Die Umsetzung von Indol mit Oxalylchlorid wurde erstmalig von M. GUIA¹⁾ beschrieben. Während er jedoch glaubte, daß dabei Indolyl-(2)-glyoxylsäurechlorid entstehe, konnten später M. E. SPEETER und W. C. ANTHONY²⁾ zeigen, daß es sich dabei um Indolyl-(3)-glyoxylsäurechlorid handelte. 5-Benzyloxy-indol reagiert mit Oxalylchlorid entsprechend unter Bildung von [5-Benzyloxy-indolyl-(3)]-glyoxylsäurechlorid²⁾. Aus diesem erhielten wir die Säure, das Säureamid und den Äthylester und durch Zusammenschmelzen mit 2-, 3- und 4-Amino-pyridin eine Reihe von *N*-substituierten [5-Benzyloxy-indolyl-(3)]-glyoxylsäureamiden. Die dabei zunächst entstehenden Hydrochloride ließen sich durch Umkristallisieren aus Äthanol in die freien Basen überführen. Dieser Reaktionsweg wurde gewählt, weil das [5-Benzyloxy-indolyl-(3)]-glyoxylsäurechlorid in den meisten inerten Lösungsmitteln unlöslich ist. Eine Umsetzung in Dioxan wurde verworfen, weil gewisse Anzeichen darauf hindeuteten, daß Dioxan mit dem Säurechlorid ähnlich wie mit Oxalylchlorid³⁾ Additionsverbindungen eingehen kann, die allerdings in der Siedehitze nicht beständig sein dürften.



BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Das als Ausgangsmaterial benötigte 5-Benzyloxy-indol wurde unter Verwendung modifizierter Literaturvorschriften⁴⁻⁶⁾ nach dem Verfahren von A. REISSERT⁷⁾ aufgebaut.

[5-Benzyloxy-indolyl-(3)]-glyoxylsäure (II): 2 g [5-Benzyloxy-indolyl-(3)]-glyoxylsäurechlorid (I), Schmp. 151–153° (Zers.)²⁾, werden in 25 ccm methanol. Kalilauge ca. 15 Min.

1) Gazz. chim. ital. **54**, 593 [1924]. 2) J. Amer. chem. Soc. **76**, 6208 [1954].

3) G. A. VARVOGLIS, Ber. dtsh. chem. Ges. **71**, 32 [1938].

4) A. STOLL, F. TROXLER, J. PEYER und A. HOFMANN, Helv. chim. Acta **38**, 1452 [1955].

5) H. BURTON und J. L. STOVES, J. chem. Soc. [London] **1937**, 402, 1726.

6) F. BERGEL und A. L. MORRISON, J. chem. Soc. [London] **1943**, 49.

7) Ber. dtsh. chem. Ges. **30**, 1030 [1897].

auf dem Wasserbad unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen säuert man die alkalische Lösung mit verd. Schwefelsäure an. Der erhaltene feste Brei wird abgesaugt und intensiv mit Wasser gewaschen, bis im Filtrat keine SO_4 -Ionen mehr nachweisbar sind. Den Rückstand kristallisiert man aus Alkohol mehrmals um. Man erhält 1.6 g eines gelben krist. Pulvers. Ausb. 88 % d. Th.; Schmp. 249–251° (Zers.).

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}_4$ (295.3) Ber. C 69.14 H 4.44 N 5.75 Gef. C 69.13 H 4.89 N 5.35

Amid (III): 1.3 g *I* werden mit 6 ccm konz. Ammoniak (*d* 0.91) einige Zeit vorsichtig unter Rückfluß erwärmt. Der nach dem Abkühlen verbleibende Rückstand wird aus Äthanol und Wasser (1:1) umkristallisiert. Ausb. 1.4 g gelbe Blättchen (81 % d. Th.); Schmp. 277–278° (Zers.).

$\text{C}_{17}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_3$ (294.3) Ber. C 69.38 H 4.80 N 9.53 Gef. C 69.74 H 4.75 N 9.40

Äthylester (IV): 1 g *I* wird mit 20 ccm Äthanol unter Rückfluß erhitzt, der Rückstand wird abgesaugt und aus Äthanol umkristallisiert. Ausb. 1 g gelbe Nadeln (69 % d. Th.); Schmp. 212–214°.

$\text{C}_{19}\text{H}_{17}\text{NO}_4$ (323.3) Ber. C 70.59 H 5.31 N 4.34 Gef. C 70.87 H 5.26 N 4.84

α -Pyridylamid (V): 1.5 g *I* werden mit einem Überschuß (ca. 2 g) von 2-Amino-pyridin gut gemischt und auf dem Wasserbad bei 70–80° $\frac{1}{2}$ Sde. erwärmt. Nach dem Abkühlen kocht man die Schmelze zweimal mit 25 ccm Äthanol auf und kristallisiert den Rückstand erst aus n-Butanol, dann aus einer größeren Menge Äthanol um. Ausb. 2.1 g gelb-grüne Blättchen (85 % d. Th.); Schmp. 262–264° (Zers.).

$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$ (371.4) Ber. C 71.15 H 4.62 N 11.33 Gef. C 71.22 H 4.69 N 12.0

β -Pyridyl-amid (VI): Herstellung analog V. Ausb. 80 % d. Th.; hellgelbe Nadeln vom Schmp. 272–274° (Zers.).

$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$ (371.4) Ber. C 71.15 H 4.62 N 11.33 Gef. C 71.05 H 4.62 N 11.83

γ -Pyridyl-amid (VII): Ein Gemisch aus 1.8 g *I* und 2.5 g 4-Amino-pyridin wird 5 Min. auf 190–200° (Ölbadtemperatur) und 2 Torr erhitzt. Nach dem Abkühlen kocht man zweimal mit 20 ccm Äthanol auf und kristallisiert den Rückstand aus wenig Äthanol um. Ausb. 1.2 g dunkelgelbe Nadeln (50.6 % d. Th.); Schmp. 245–246° (Zers.).

$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_3$ (371.4) Ber. C 71.15 H 4.62 N 11.33 Gef. C 71.14 H 4.72 N 11.82