

*N*-ÄMF-*L*(+)-*threo*- $\beta$ -[*p*-Nitro-phenyl]-*serin*-methylester: 3.4 g *L*(+)-*threo*- $\beta$ -[*p*-Nitro-phenyl]-*serin*-methylester<sup>7)</sup> wurden in 60 ccm Chloroform gelöst und unter Kühlung mit 1.8 ccm ÄMF-Chlorid versetzt. Die Mischung wurde 5 Stdn. bei 20° gerührt, das ausgeschiedene Ester-hydrochlorid (1.95 g) abgesaugt, die Mutterlauge mit *n* HCl und Wasser gewaschen und i. Vak. eingedampft. Rückstand 2.3 g Kristalle. Aus 5 ccm Benzol 2.01 g (87% d. Th.), Schmp. 110–112°,  $[\alpha]_D^{20}$ :  $-7^\circ$  ( $c = 2$ , in Methanol).

$C_{13}H_{16}N_2O_6S$  (328.3) Ber. C 47.54 H 4.91 N 8.53 S 9.76  
Gef. C 48.59 H 4.88 N 8.53 S 9.54

*Poly-glycin*: 5 g *N*-ÄMF-Glycin wurden in 25 ccm absol. Pyridin 20 Stdn. auf einem Ölbad von 140° gekocht, wobei eine gallertartige Ausscheidung wahrgenommen wurde. Die Mischung wurde i. Vak. eingedampft, der Rückstand mit Äthanol ausgekocht: 0.50 g (28.6% d. Th.), Schmp. 250° (Zers.).

$C_2H_5SCO-[C_2H_3NO]_{70}-OH$  (4096) Ber. C 41.90 H 5.31 N 23.93 S 0.78  
Gef. C 41.51 H 5.54 N 23.38 S 0.79

Hydrolyse mit konz. Salzsäure und Eindampfen der erhaltenen Lösung lieferte *Glycinhydrochlorid*, Schmp. 180–182°.

$C_2H_5NO_2 \cdot HCl$  (110.6) Ber. Cl 32.05 Gef. Cl 31.48

*Poly-L-asparaginsäure*: 4 g *N*-ÄMF-*L*-Asparaginsäure wurden in 20 ccm absol. Pyridin 20 Stdn. gekocht, danach i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde mit 20 ccm Äthanol ausgekocht. 0.56 g, Schmp. 140° (Zers.).

$C_2H_5SCO-[C_4H_5NO_3]_{25}-OH$  (2971) Ber. C 41.60 H 4.41 N 11.78 S 1.08  
Gef. C 42.65 H 4.61 N 10.90 S 1.08

<sup>7)</sup> A. HAJÓS und J. KOLLONITSCH, Acta chim. Acad. Sci. hung. 17, 457 [1958].

## GÜNTER DOMSCHKE und HANS FÜRST

### Über substituierte 5-Hydroxy-indole, II<sup>1)</sup>

#### Notiz zur Darstellung einiger [1-Benzyl-2-methyl-5-methoxy-indolyl-(3)]-glyoxylsäureamide

Aus dem Institut für Organisch-Technische Chemie der Technischen Hochschule Dresden  
(Eingegangen am 12. Januar 1961)

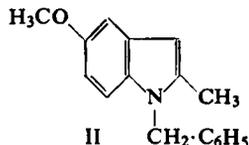
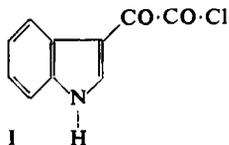
Vor einigen Jahren wiesen M. E. SPEETER und W. C. ANTHONY<sup>2)</sup> nach, daß durch Umsetzung von Indolen mit Oxalylchlorid nicht das von M. GIUA<sup>3)</sup> angenommene, in 2-Stellung substituierte Produkt, sondern das Indolyl-(3)-glyoxylsäurechlorid (I) entsteht. Die analoge Umsetzung von 1-Benzyl-2-methyl-5-methoxy-indol (II)<sup>1)</sup> mit Oxalylchlorid in Äther um

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: G. DOMSCHKE und H. FÜRST, Chem. Ber. 93, 2097 [1960].

<sup>2)</sup> J. Amer. chem. Soc. 76, 6208 [1954]; UPJOHN Co. (Erf. M. E. SPEETER und W. C. ANTHONY), Franz. Pat. 1 127 044; C. 1959, 1937.

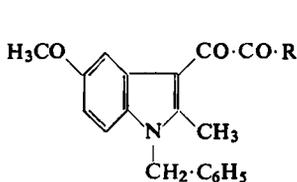
<sup>3)</sup> Gazz. chim. ital. 54, 593 [1924]; Atti Congr. naz. Chim. Industriale 1924, 266.

oder unter 0° führt rasch und in hoher Ausbeute zum Glyoxylsäurechlorid III. III ist sehr zersetzlich und färbt sich auch im verschlossenen Gefäß unter Stickstoff schon in einigen Stunden rot. Die Verbindung ist dann zu weiteren Umsetzungen nicht mehr geeignet.



Die effektive Ausbeute an III läßt sich auf 97% erhöhen, wenn man sofort nach der Isolierung des Säurechlorids in die ätherische Mutterlauge Ammoniak einleitet und den in Lösung verbliebenen Rest als Amid ausfällt.

III läßt sich bei sofortiger Weiterverarbeitung mit Alkoholen sowie mit Ammoniak, prim. oder sek. Aminen glatt zu den gewünschten Estern bzw. den Amidn V—XIV umsetzen.



III: R = -Cl

IV: R = -OCH<sub>3</sub>

V: R = -NH<sub>2</sub>

VI: R = -NH·CH<sub>3</sub>

VII: R = -N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>

VIII: R = -NH·C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

IX: R = -N(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>

X: R = -NH·CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

XI: R = -N(CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>

XII: R = -NH·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

XIII: R = -N

XIV: R = -N

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmelzpunkte sind korrigiert.

Die Analysen wurden im Mikrochem. Laboratorium der Technischen Hochschule Dresden unter Leitung von Herrn Dr. G. GUTBIER ausgeführt.

[1-Benzyl-2-methyl-5-methoxy-indolyl-(3)]-glyoxylsäurechlorid (III): Zu einer gut vorgekühlten Suspension von 7.5 g (0.03 Mol) trockenem 1-Benzyl-2-methyl-5-methoxy-indol in 100 ccm absol. Äther gibt man die kalte Lösung von 3.8 g (0.03 Mol) Oxalylchlorid in 30 ccm absol. Äther. Nach kurzem Umschwenken tritt Lösung unter Dunkelfärbung ein. Nach Stehenlassen über Nacht unter Luftabschluß bei -30° werden die ausgeschiedenen gelben Nadeln abgesaugt und mit kaltem absol. Äther gewaschen. Ausb. 9 g (88% d. Th.). Schmp. 84° (Zers.).

C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>ClNO<sub>3</sub> (341.8) Ber. Cl 10.37 Gef. Cl 10.53

[1-Benzyl-2-methyl-5-methoxy-indolyl-(3)]-glyoxylsäure-methylester (IV): Unter leichter Kühlung trägt man in einen großen Überschuß an absol. Methanol 3.4 g (0.01 Mol) III in kleinen Portionen ein. Anschließend erhitzt man einige Minuten auf dem Wasserbade unter Rückfluß, läßt abkühlen und saugt das überschüssige Methanol i. Wasserstrahlvak. ab. Schmp. 113° (aus Methanol). Ausb. 3.1 g (92% d. Th.).

C<sub>20</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>4</sub> (337.4) Ber. C 71.20 H 5.68 N 4.15 Gef. C 71.17 H 5.80 N 4.52

[1-Benzyl-2-methyl-5-methoxy-indolyl-(3)]-glyoxylsäureamide (V—XIV)

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 3.4 g (0.01 Mol) III werden in 30—50 ccm absol. Benzol gelöst. Unter geringer Kühlung gibt man zu dieser Lösung 0.02 Mol des jeweiligen Amins, bei kleinen Einwaagen, gelöst in einigen ccm absol. Benzol. Gasförmige Amine werden ebenfalls unter Kühlung in die Benzol-Lösung des Carbonsäurechlorids eingeleitet. Man läßt

einige Stunden stehen und erwärmt dann noch kurze Zeit auf dem Wasserbade. Das Benzol wird i. Vak. abgezogen und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Man saugt ab, wäscht noch mehrmals mit warmem Wasser und kristallisiert das auf Ton vorgetrocknete Produkt aus Äthanol um.

[1-Benzyl-2-methyl-5-methoxy-indolyl-(3)]-glyoxylsäureamid (V): 3.4 g III werden ohne Lösungsmittel mit reichlich kaltem konz. wäßrigem Ammoniak übergossen. Man rührt oder schüttelt gut durch, läßt einige Stunden stehen, erhitzt dann noch kurz auf dem Wasserbade und saugt nach dem Erkalten ab. Ausb. 3 g (93% d. Th.). Schmp. 214° (Nadeln aus wäßr. Äthanol).

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (322.4) Ber. C 70.79 H 5.63 N 8.69 Gef. C 70.99 H 5.92 N 8.77

[1-Benzyl-2-methyl-5-methoxy-indolyl-(3)]-glyoxylsäure-methylamid (VI): Aus 3.4 g III und einem Überschuß gasförmigen Methylamins. Ausb. 3 g (89% d. Th.). Schmp. 166° (aus Methanol).

C<sub>20</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (336.4) Ber. C 71.41 H 5.99 N 8.33 Gef. C 71.70 H 5.93 N 8.19

[1-Benzyl-2-methyl-5-methoxy-indolyl-(3)]-glyoxylsäure-dimethylamid (VII): 3.4 g III und Dimethylamin wie bei VI. Ausb. 3.1 g (88.5% d. Th.). Schmp. 142° (aus Äthanol).

C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (350.4) Ber. C 71.98 H 6.33 N 8.00 Gef. C 72.20 H 6.34 N 8.05

[1-Benzyl-2-methyl-5-methoxy-indolyl-(3)]-glyoxylsäure-äthylamid (VIII): 3.4 g III werden mit einem Überschuß an Äthylamin umgesetzt. Ausb. 3.2 g (91.5% d. Th.). Schmp. 147° (aus Äthanol).

C<sub>21</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (350.4) Ber. C 71.98 H 6.33 N 8.00 Gef. C 71.90 H 6.70 N 7.99

[1-Benzyl-2-methyl-5-methoxy-indolyl-(3)]-glyoxylsäure-diäthylamid (IX): 3.4 g III werden mit überschüss. Diäthylamin umgesetzt. Ausb. 3.2 g (84.5% d. Th.). Schmp. 131° (aus wäßr. Äthanol).

C<sub>23</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (378.5) Ber. C 72.99 H 6.93 N 7.40 Gef. C 73.11 H 6.81 N 7.41

[1-Benzyl-2-methyl-5-methoxy-indolyl-(3)]-glyoxylsäure-benzylamid (X): Aus 3.4 g III und 0.02 Mol Benzylamin. Ausb. 4 g (97% d. Th.). Schmp. 146° (aus Äthanol).

C<sub>26</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (412.5) Ber. C 75.70 H 5.87 N 6.79 Gef. C 75.61 H 5.66 N 6.79

[1-Benzyl-2-methyl-5-methoxy-indolyl-(3)]-glyoxylsäure-dibenzylamid (XI): Aus 3.4 g III und 0.02 Mol Dibenzylamin. Ausb. 4.6 g (91.5% d. Th.). Schmp. 175° (aus Äthanol).

C<sub>33</sub>H<sub>30</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (502.6) Ber. C 78.86 H 6.02 N 5.57 Gef. C 78.53 H 5.83 N 5.56

[1-Benzyl-2-methyl-5-methoxy-indolyl-(3)]-glyoxylsäure-anilid (XII): Aus 3.4 g III und 0.02 Mol Anilin. Ausb. 3.1 g (78% d. Th.). Schmp. 142° (aus Methanol).

C<sub>25</sub>H<sub>22</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (398.4) Ber. C 75.36 H 5.57 N 7.03 Gef. C 75.10 H 5.63 N 7.23

[1-Benzyl-2-methyl-5-methoxy-indolyl-(3)]-glyoxylsäure-piperidid (XIII): Aus 3.4 g III und 0.02 Mol Piperidin. Ausb. 3.6 g (92% d. Th.). Schmp. 142° (aus Methanol).

C<sub>24</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (390.5) Ber. C 73.82 H 6.71 N 7.18 Gef. C 73.57 H 6.77 N 7.25

[1-Benzyl-2-methyl-5-methoxy-indolyl-(3)]-glyoxylsäure-morpholid (XIV): Aus 3.4 g III und 0.02 Mol Morpholin. Ausb. 3.5 g (89% d. Th.). Schmp. 166° (aus Methanol).

C<sub>23</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (392.4) Ber. C 70.39 H 6.16 N 7.14 Gef. C 70.66 H 6.66 N 7.22