

Über die Gewinnung von Indol aus Phenylglycocoll

von

J. Mauthner und W. Suida.

(Aus dem Laboratorium für angewandte medicinische Chemie in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Mai 1889.)

In einer vor drei Jahren veröffentlichten Arbeit ¹ haben wir die Ergebnisse von Versuchen mitgetheilt, welche den Zweck verfolgten, zu einer bequemen Methode der Darstellung des Indols zu führen.

Schon damals hatten wir einige Abkömmlinge des Glycocolls auf ihre Fähigkeit, Indol zu liefern, geprüft und gefunden, dass sich durch Destillation mit Zinkstaub aus Phenylglycocoll, seinem Ester und Amid Spuren, aus seinem Anilid, so wie aus *o*-Tolylglycocoll etwas reichlichere Mengen eines Körpers gewinnen lassen, der die Reactionen des Indols zeigt.

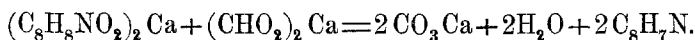
In dem letzten Hefte der Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft ² weist nun E. Erlenmeyer jun. auf Beziehungen hin, welche sich theoretisch zwischen den von ihm benannten α -Lactimiden (wie z. B. Glycinanhydrid) und Körpern der Indigogruppe aufstellen lassen. Ähnliche Erwägungen waren für uns vor einiger Zeit die Veranlassung, jene älteren Versuche wieder aufzunehmen. Im Folgenden soll nun Weiteres über die Bildung von Indol aus Phenylglycocoll berichtet werden.

In der Erwartung, es werde leichter zur Bildung des Pyrrolringes kommen, wenn an die Stelle der Carboxylgruppe im Phenylglycocoll eine Aldehydgruppe gesetzt werden kann,

¹ Monatshefte f. Chemie VII. 230.

² XXII. S. 794.

trachteten wir eine Kalkverbindung des Phenylglycocolls darzustellen, in der Absicht, diese mit ameisensaurem Kalk der trockenen Destillation zu unterwerfen. Es konnte bei dieser Operation selbst möglicherweise gleich Indol entstehen, nach folgender Gleichung:



In gewissem Sinne würde diese Reaction eine Umkehrung des Vorganges bedeuten, durch den die Bildung des Indols aus Anilin und Monochloraldehyd bei der interessanten Synthese nach Berlinerblau ¹ stattfindet.

Phenylglycocollcalcium lässt sich sehr leicht darstellen, wenn man eine heisse wässrige Lösung von Phenylglycocoll mit der berechneten Menge von in Wasser vertheiltem Kalkhydrat versetzt und heiss filtrirt. Je nach der Concentration erhält man im Filtrate eine krystallinische Ausscheidung des Phenylglycocollcalciums oder eine Lösung, welche beim Eindampfen Krystallkrusten dieser Verbindung liefert. Dieselbe wird durch Umkrystallisiren aus 50 proc. Weingeist leicht rein erhalten, und stellt fast ungefärbte, breite, fettglänzende Nadeln dar, welche in kaltem Wasser schwer, leichter in heissem Wasser, in absolutem Alkohol fast gar nicht löslich sind.

Die Verbindung ist eine ziemlich beständige, ihre wässrige Lösung wird durch Kohlensäure nicht zerlegt. Sie enthält Krystallwasser, dessen Bestimmung jedoch nicht möglich war, da dasselbe über Schwefelsäure nicht entweicht, bei höherer Temperatur aber Zersetzung eintritt.

Ein gleiches Verhalten zeigt, wie wir hier erwähnen wollen, das Kalksalz des von uns dargestellten, bis jetzt noch nicht beschriebenen α -Naphtylglycocolls, worüber wir in einiger Zeit berichten werden.

Die Analysen des Phenylglycocollcalciums von verschiedenen Darstellungen gaben die folgenden Werthe:

I.	0.4632 g	gaben	0.0696 g	Caliumoxyd;
II.	0.5041 g	"	0.0760 g	" ;
III.	0.5105 g	"	0.0770 g	" ;

¹ Monatshefte f. Chemie VIII. 181.

- IV. 0·4768 g gaben 0·0723 g Calciumoxyd;
 V. 0·5071 g „ 0·0759 g „ ;
 VI. 0·3022 g „ 0·1466 g Wasser, 0·5681 Kohlensäure
 und 0·0461 g Calciumoxyd;
 VII. 0·3835 g gaben 25·5 cm³ bei 10·2° C und 743 mm Baro-
 meterstand.

Berechnet für
 $(C_8H_8NO_2)_2Ca + 2H_2O$

C51·06 Procent
H 5·32
N 7·45
Ca10·64
O25·53

	Gefunden						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
C — — — — —	51·26 —
H — — — — —	5·39 —
N — — — — — —	7·77
Ca10·73	10·77	10·77	10·82	10·69	10·89 —

Die Bildung von Calciumverbindungen des Phenylglycocolls und α -Naphthylglycocolls ist insofern von einigem Interesse, als nach den Versuchen von Curtius¹ die Amidoessigsäure selbst mit starken Basen keine Verbindungen gibt. Der in der Bildung von Kalksalzen sich zeigende mehr saure Charakter der genannten aromatischen Glycocolle ist jedenfalls durch die negative Natur der Phenyl- respective Naphthylgruppe bedingt.

Zur Gewinnung des Indols wurde das Phenylglycincalcium mit etwas mehr als der berechneten Menge von Calciumformiat innig gemengt und das Gemenge entweder in mehreren kleinen Glasretorten, oder wo es sich um die Verarbeitung grösserer Mengen handelte, aus einer eisernen Retorte trocken destillirt. Neben etwas Wasser sammelte sich in der Vorlage ein braunes Öl an, dieses wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit

¹ Journ. f. pract. Chem. N. F. 26. S. 152.

verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure wiederholt ausgeschüttelt, um das reichlich vorhandene Anilin zu entfernen, hierauf wurde der Äther abdestillirt und aus dem Rückstand das Roh-Indol mit Wasserdampf abgetrieben. Aus dem milchigen Destillat durch Ausschütteln mit Äther und Abdestilliren des letzteren gewonnen, wurde das Roh-Indol durch Auflösen in Benzol, Versetzen mit berechneten Mengen von Benzol-Pikrinsäurelösung und darauffolgendes Fällen mit Petroleumäther in nahezu reines Indolpikrat übergeführt.

Wir wollen gleich hier erwähnen, dass aus dem genannten Roh-Indol immer nur die Hälfte als Indolpikrat gewonnen werden konnte, dass also neben dem Indol sich noch eine zweite indifferente Substanz gebildet hatte, welche unter den gegebenen Bedingungen kein in Petroleumäther unlösliches Pikrat liefert. Aus diesem Grunde konnte die Reinigung des rohen Indols durch Überführung in das Pikrat nicht umgangen werden. Wir sind gegenwärtig mit der Untersuchung jener Substanz beschäftigt.

Ein Versuch, bei dem 500 *g* rohes Phenylglycincalcium (dasselbe enthielt noch etwas Chlorcalcium) mit etwas mehr als der berechneten Menge Calciumformiat (200 *g*) destillirt wurden, lieferte 49 *g* Indolpikrat, entsprechend 16·5 *g* Indol, eine Ausbeute, welche 5·32 Procent der theoretischen Menge entspricht.

Unterwirft man Phenylglycincalcium für sich allein der trockenen Destillation, so bildet sich ebenfalls Indol, jedoch in wesentlich geringerer Menge. Ein grösserer als der oben angegebene Zusatz von Calciumformiat erhöht nicht nur nicht die Ausbeute, sondern erschwert nur den Vorgang der Destillation.

In bekannter Weise wurde aus dem Pikrat durch Destillation mit Ammoniak das Indol sofort in Form von Blättern gewonnen, die nach einmaligem Umkrystallisiren aus Wasser den Schmelzpunkt 52° C., sowie alle Reactionen des Indols zeigten und nach dem Trocknen über Schwefelsäure bei der Analyse folgende Werthe lieferten:

- I. 0·2202 *g* gaben 0·1263 *g* Wasser und 0·6607 *g* Kohlensäure;
- II. 0·298 *g* gaben 30·7 *cm*³ Stickstoff bei 15° C. und 743·2 *mm* Barometerstand.

Berechnet für <u>C₈H₇N</u>	Gefunden	
	I	II
C 82·05 Procent	81·83	—
H 5·98	6·37	—
N 11·96	—	11·86

In Anbetracht der Leichtigkeit der Gewinnung von Phenylglycocollcalcium als Ausgangsmaterial, sowie der einfachen Operationen, welche nach dem geschilderten Vorgang zum Ziele führen, dürfte diese Methode jedenfalls eine der billigsten und bequemsten genannt werden können, durch die man gegenwärtig das Indol herzustellen vermag.
