

424. Riko Majima, Tadashi Unno und Kashichi Ono:
Über die Reaktion zwischen Acetylen und Anilin bei höherer
Temperatur.

(Eingegangen am 14. Oktober 1922.)

Unter mehreren Untersuchungen über pyrogenetische Reaktionen des Acetylens sind als neueste und ausführlichste die Arbeiten von R. Meyer und seinen Schülern¹⁾ hervorzuheben. Im Laufe dieser Arbeiten wurden in dem durch Kondensation von Acetylen erhaltenen Teer etwa 24 verschiedene Arten von aromatischen Kohlenwasserstoffen ermittelt; auch die Einwirkung von Ammoniak, Cyanwasserstoff, Schwefelwasserstoff und Wasserdampf auf Acetylen bei erhöhten Temperaturen haben Meyer und seine Mitarbeiter in den Kreis ihrer Untersuchungen einbezogen, wobei sie die Bildung von verschiedenen aromatischen und heterocyclischen Verbindungen feststellen konnten. Es gibt aber noch andere Verfahren, mit denen man bei ähnlichen Reaktionen, unter Anwendung einiger aus reduzierbaren Metalloxyden bestehender Katalysatoren, meist mit demselben Resultat, eine weit niedrigere Reaktionstemperatur einhalten kann²⁾. So machte Tschitschibabin ähnliche Beobachtungen³⁾ bei Gegenwart von Aluminiumoxyd als Katalysator, auch berichtete er, daß sich unter den Einwirkungsprodukten von Acetylen auf Anilin bei 360—420° Indol und Lepidin neben verschiedenen anderen Stoffen befanden. Aber über die dabei erzielte Ausbeute ist keine Angabe zu finden. Die Bildung einer ganz kleinen Menge Indol bei der Kondensation von Acetylen und Ammoniak haben im übrigen auch schon Meyer und Wesche beobachtet.

Im Sommer 1917 leiteten wir, ohne die Tschitschibabinsche Mitteilung zu kennen, Acetylen und Anilin durch ein rotglühendes Glasrohr und bemerkten sogleich die Bildung einer kleinen Menge Indol. Dann wurde, um die Ausbeute an dieser interessanten Verbindung zu steigern, die Reaktion unter verschiedenen Bedingungen wiederholt. Als wir dann die Tschitschibabinsche Untersuchung kennen gelernt hatten, versuchten wir auch sein Verfahren, aber leider war die Ausbeute an Indol gering und die Bildung von Lepidin

¹⁾ Richard Meyer, B. 45, 1609 [1912]; R. Meyer und A. Tanzen, B. 46, 3183 [1913]; R. Meyer und H. Fick, B. 47, 2765 [1914]; R. Meyer und H. Wesche, B. 50, 422 [1917]; R. Meyer und W. Meyer, B. 51, 1571 [1918].

²⁾ Brit. Pat. 109986; Chem. Abstracts 1918, 370.

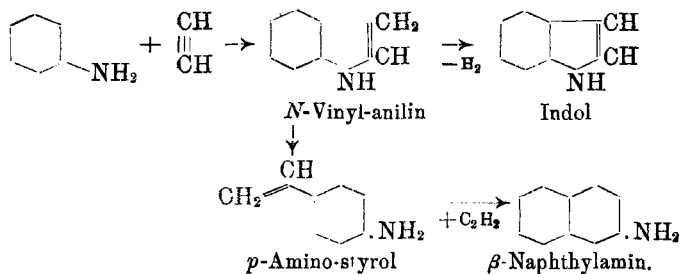
³⁾ Z. 47, 703; Chem. Abstracts 1915, 2512.

unsicher. Dann haben wir, um einen wirksameren Katalysator als Aluminiumoxyd aufzufinden, den Einfluß folgender Substanzen untersucht:

1. Oxyde: Silicium-, Eisen-, Chrom-, Thorium-, Nickel-, Kobalt-, Mangan-, Molybdän-, Wolfram-, Vanadin- und Titanoxyd, 2. Metalle: Nickel, Eisen, Kobalt, Platin, Palladium, Osmium und Kupfer. Unter diesen erwies sich Nickel am wirksamsten, aber leider verlor es jene Fähigkeit ziemlich schnell; auch keines der anderen Metalle ließ längeren Gebrauch zu.

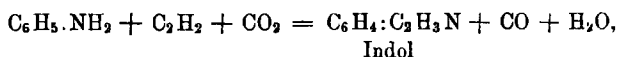
Dann entschlossen wir uns, nicht mehr auf den Katalysator Rücksicht zu nehmen, sondern zu versuchen, nur durch Veränderung der Temperatur und durch Mischung geeigneter Gase mit Acetylen die Ausbeute an Indol zu verbessern. In der Tat konnten wir durch Erhitzen eines aus Acetylen und Kohlensäure-anhydrid bestehenden Gases mit Anilin bei 600—700° die Ausbeute an Indol bis zu 34 % des veränderten Anilins steigern. Dies bleibt vorläufig das beste von uns erzielte Resultat. Außerdem bildeten sich Benzol, Carbazol und β -Naphthylamin; aber die Menge der beiden letzteren Substanzen ist weit geringer als die des Indols. Als wir mehrere Kilogramme des Kondensationsproduktes verarbeiteten, konnten wir außerdem noch kleinere Mengen von Pyrrol, Naphthalin und Chinolin isolieren.

Das Interessanteste an dieser Reaktion liegt offenbar darin, daß das Hauptprodukt Indol ist, dessen Bildung wohl auf die weitere Veränderung von vielleicht intermediär gebildetem *N*-Vinyl-anilin zurückzuführen ist. Analog kann man auch bei der Bildung von β -Naphthylamin *p*-Amino-styrol, das seinerseits durch Umlagerung von *N*-Vinyl-anilin entstehen kann, als Zwischenprodukt betrachten:



Daß Carbazol vielleicht aus dem aus Anilin intermediär sich bildenden Diphenylamin entsteht, ist durch die Entwicklung von Ammoniak bei dieser Reaktion wahrscheinlich geworden, allerdings ist Diphenylamin selbst noch nicht in dem Reaktionsprodukt aufgefunden worden.

Ob das Kohlensäure-anhydrid vielleicht nicht nur als Verdünnungsmittel des Acetylens wirkt, sondern außerdem noch etwa in folgender Weise an der Reaktion selbst teilnimmt:



konnten wir noch nicht sicher entscheiden. Aber es ist bemerkenswert, daß, wenn man Acetylen mit anderen Gasen als Kohlensäure-anhydrid, wie z. B. Ammoniak, Wasserstoff, Stickstoff oder Wasserdampf, verdünnt, die Ausbeute von Indol weit schlechter wird.

Beschreibung der Versuche.

Durch ein elektrisch heizbares Reaktionsrohr wurde das aus Acetylen und Kohlendioxyd bestehende Mischgas mit einer bestimmten Geschwindigkeit geleitet und, sobald die Luft aus dem Rohr verdrängt war, mit der Heizung des Ofens begonnen. Als die geeignete Temperatur erreicht war, wurde Anilin aus einem graduierten Trichter ebenfalls mit einer bestimmten Geschwindigkeit eingetröpfelt und das Reaktionsprodukt in zwei Vorlagen, von denen die zweite mit einem Kühler versehen war, gesammelt.

Das Acetylen wurde wie gewöhnlich aus Calciumcarbid dargestellt und nacheinander durch Alkali, eine saure Lösung von Kupferchlorür, eine salzsäure-haltige Sublimat-Lösung und schließlich durch Chlorecalcium-Türme geleitet. Das Kohlensäure-anhydrid wurde aus einem Kippschen Apparat entwickelt, gewaschen, getrocknet und unmittelbar vor dem Eintritt in das Reaktionsrohr mit dem Acetylen gemischt.

Zu Beginn dieser Untersuchung führten wir die Reaktion im gewöhnlichen Verbrennungsrohr aus. Da aber das gläserne Rohr an einer von dem Eingang des Ofens ca. 10 cm nach innen zu entfernten Stelle leicht zerbrach, benutzten wir später an seiner Stelle ein Porzellanrohr. Das letztere erwies sich zwar für längere Zeit brauchbar, und die vergleichenden Versuche über Katalysatoren wurden auch darin ausgeführt, aber nach einiger Zeit zerbrach es doch wieder an der gleichen Stelle. Dies erwies sich als ziemlich unökonomisch und unbequem; wir probierten es deshalb schließlich zwecks ungestörter Darstellung größerer Mengen des Produktes mit einem Eisenrohr. In diesem Fall wirkte das neue Rohr selbst als Katalysator und wurde anfangs von dem durch die Zersetzung des Acetylens erzeugten Ruß verstopft. Aber nach einiger Zeit verschwand diese Erscheinung wieder, wobei sich die innere Oberfläche des Rohres mit einer zwar dünnen, aber dichten, schwarzen, vielleicht aus Kohlenstoff bestehenden Schicht bedeckte. So stellten wir uns ein neues, brauchbares Rohr durch ca. 20-stündiges Erhitzen auf 600—650° im Acetylen-Strom her;

hierbei läßt sich das Acetylen nicht durch gewöhnliches Steinkohlengas ersetzen.

Das zu Beginn dieser Untersuchung gebrauchte Verbrennungsrohr, das Porzellanrohr und das Eisenrohr hatten sämtlich einen inneren Durchmesser von ca. 16–17 mm und eine Heizlänge von 50 cm; aber sie wurden allmählich vergrößert, so daß das zuletzt für den Darstellungszweck benutzte Eisenrohr ca. 52 mm inneren Durchmesser und 75 cm Heizlänge aufwies. In dem Maße wie die Reaktion fortschritt, sammelte sich in der Vorlage ein tief braun gefärbtes Öl, und an der Gefäßwand setzten sich hauptsächlich aus Ammoniumcarbonat bestehende weiße Krystalle ab. Das Öl wurde destilliert und in einen unterhalb 175° (I.), einen zwischen 175–200° (II.) übergehenden Teil und den oberhalb 200° siedenden Rückstand (III.) getrennt. Der Teil (II.), der größtenteils aus Anilin bestand, wurde mit Acetylen nochmals zur Reaktion gebracht. Dabei nahmen nach jeder Wiederholung die Teile (I.) und (III.) auf Kosten des Teils (II.) zu, und wenn man dann kein neues Anilin mehr hinzufügte, so wurde die Menge des letzteren Teils schließlich so klein, daß man sie als zu geringfügig für die weitere Fortsetzung des Versuches beiseite ließ. Zuletzt wurde jeder einzelne Teil getrennt fraktioniert.

(I.) Der unterhalb 75° siedende Teil: Beim Fraktionieren ließen sich daraus Benzol und Anilin abtrennen; beim Arbeiten mit einer größeren Menge wurde in der Fraktion 120–130° etwas Pyrrol aufgefunden.

(II.) Der zwischen 175–200° siedende Teil: Dieser Teil besteht aus rohem Anilin, das ganz wenig Indol enthielt.

(III.) Der oberhalb 200° siedende Rückstand: Dieser die wichtigsten Reaktionsprodukte enthaltende Teil wurde zunächst unter gewöhnlichem Druck fraktioniert und das hierbei unter 200° übergehende Destillat mit dem Teil (II.) vereinigt. Dann folgte ein zwischen 200–270° destillierender Teil (A.), der die Hauptmenge des gebildeten Indols enthielt. Der Rückstand wurde schließlich unter vermindertem Druck destilliert, wobei eine dicke, gelbe, an der Luft sich bald bräunende Flüssigkeit (B.) zwischen 130–250° überging und im Kolben ein beim Erkalten stark glänzendes, schwarzes, brüchiges Pech zurückblieb.

Der Teil (A.) wurde dann wieder umfraktioniert und das Destillat in je 10° Abstand getrennt aufgesammelt. Wenn man mit größeren Mengen arbeitete, so fand sich eine kleine Quantität Naphthalin in dem zwischen 210–220° überdestillierenden Teil. Die drei Fraktionen zwischen 240–250°, 250–260° und 260–270° sind der Menge nach die größten, und beim Erkalten setzten sich daraus Krystalle von Indol ab, die sich durch Abkühlen mit Eis noch vermehrten. Bei der Wiederholung der fraktionierten Destillation mit den gesammelten Filtraten gewannen wir aus denselben Fraktionen noch eine erhebliche Menge Indol, das wiederum beim Abkühlen erstarrte. Aus dem letzten Filtrat kann man durch Erwärmen mit festem Kalihydrat noch darin zurückgebliebenes Indol abscheiden. Aus dem mit Kalihydrat nicht

reagierenden Rückstand kann man durch geeignete Behandlung eine kleine Menge von Chinolin isolieren.

Das rohe Indol wurde aus Petroläther 2- oder 3-mal umkrystallisiert; es schmolz dann bei 52°.

0.1013 g Sbst.: 0.3034 g CO₂, 0.0594 g H₂O. — 0.1185 g Sbst.: 12.4 ccm N (14.5°, 760.6 mm).

C₈H₇N. Ber. C 82.03, H 6.03, N 11.97.

Gef. » 81.67, » 6.20, » 12.27.

Das Pikrat krystallisierte in roten, langen Prismen und schmolz bei 181—183°.

Der Teil (B.) wurde wiederum unter vermindertem Druck fractioniert, wobei sich aus dem niedrigst siedenden, bei 15 mm zwischen 130—150° übergehenden Teil eine noch ziemlich große Menge von Indol isolieren ließ. Die höher siedende Fraktion erstarrte auch beim Abkühlen breiartig. Die abgesaugten, sich an der Luft leicht bräunenden Krystalle wurden in Äther gelöst und mit verd. Salzsäure geschüttelt. Aus dem darin löslichen Teil läßt sich β -Naphthylamin und aus dem unlöslichen Carbazol isolieren. Durch geeignete Behandlung kann man noch weitere Mengen dieser beiden Substanzen aus dem beim Absaugen erhaltenen dicken Filtrat gewinnen. Das Carbazol wurde durch Sublimieren und Umkrystallisieren aus Benzol gereinigt. Schmp. 234°.

0.1202 g Sbst.: 0.3798 g CO₂, 0.0609 g H₂O. — 0.1620 g Sbst.: 11.95 ccm N (13.3°, 751.9 mm).

C₁₂H₉N. Ber. C 86.23, H 5.39, N 8.38.

Gef. » 86.22, » 5.68, » 8.57.

Das Pikrat bildete rote Krystalle, die bei 182° schmolzen.

Das β -Naphthylamin wurde aus Petroläther umkrystallisiert und schmolz dann bei 109.5—110°.

0.1300 g Sbst.: 0.3976 g CO₂, 0.0745 g H₂O. — 0.1255 g Sbst.: 13.15 ccm N (17.5°, 754.5 mm).

C₁₀H₉N. Ber. C 83.92, H 6.34, N 9.93.

Gef. » 83.28, » 6.41, » 9.78.

Das gelbe Pikrat schmolz bei 195°.

Um die Ausbeute an Indol zu verbessern, veränderten wir die Reaktionsbedingungen in verschiedener Weise; aber obwohl hierfür ziemlich viel Zeit und Mühe geopfert wurde, ließen sich doch keine sehr befriedigenden Resultate erreichen. Ohne hier näher darauf einzugehen, möchten wir nur zwei aus den vielen Versuchen mitteilen, die uns eine verhältnismäßig gute Ausbeute geliefert haben.

A) Innere Durchmesser des Eisenrohrs 52 mm, Länge der beheizten Stelle 75 cm, Temperatur 700°. 1000 g Anilin wurden mit einer Geschwin-

digkeit von 180 ccm in der Stunde eingetropft und gleichzeitig 53 l Acetylen und 21 l Kohlensäure-anhydrid eingeleitet. Aus dem gebildeten Teer wurde die zwischen 175—200° übergehende Fraktion als rohes Anilin wiederholt zur Reaktion gebracht. Aus den gesammelten Fraktionen (I.) und (III.) und aus dem bei dem letzten Versuch erhaltenen Teer wurden folgende Substanzen als Hauptprodukte gewonnen: Roh-Benzol 40 g; unverändertes Anilin 746 g (das bei der Reaktion verbrauchte Anilin betrug mithin 254 g); Roh-Indol 83 g (32.7 % vom verbrauchten Anilin); Roh-Carbazol 19 g.

B) Bei einem Versuch, der sich nur in folgenden Punkten: 1000 g Anilin mit einer Geschwindigkeit von 360 ccm in der Stunde eingetröpfelt, 62 l Acetylen und 27 l Kohlensäure-anhydrid pro Stunde eingeleitet, von Versuch (I.) unterschied, erhielten wir Roh-Benzol 22 g; unverändertes Anilin 812 g (also betrug das verbrauchte Anilin 188 g); Roh-Indol 65 g (34% vom verbrauchten Anilin); Roh-Carbazol 9 g. Wie schon erwähnt, bekamen wir immer daneben noch β -Naphthylamin, dessen Menge aber stets gering war und nur annähernd $\frac{1}{5}$ des gebildeten Carbazols betrug.

Die Kosten für diese Untersuchung wurden von dem Physikalischen und chemischen Institut Tokio und auch vom Mitsui-Bergbau-Institut Omuta, Japan getragen; bei der praktischen Arbeit wurden wir von Hrn. Ichiro Otokozawa von letzterem Institut unterstützt, wofür wir ihm auch an dieser Stelle unsern herzlichsten Dank aussprechen möchten. Hr. Kashichi Ono, der zu Beginn dieser Untersuchung mit uns zusammenarbeitete, war aus persönlichen Gründen gezwungen, später seine Mitarbeit aufzugeben.

Chemisches Institut der Universität Sendai (Japan).

425. Riko Majima: Synthetische Versuche in der Indol-Gruppe, I.: Munio Kotake: Eine neue Synthese des *racem.* Tryptophans.

(Eingegangen am 14. Oktober 1922.)

Unter den verschiedenen, durch hydrolytische Spaltung des Eiweißes gebildeten Amino-säuren gewann das 1901 von Cole und Hopkins¹⁾ aufgeführte, von Anfang an physiologisch sehr wichtige Tryptophan neuerdings erhöhtes Interesse durch die Entdeckung, daß es eine der wichtigsten Amino-säuren für die Tier-Ernährung ist²⁾. Seine chemische Synthese aus β -Indol-aldehyd und Hippursäure wurde zuerst von Ellinger und Flamand³⁾ ausgeführt, und damit war

¹⁾ Journ. Physiol. 27, 418 [1901]; Soc. 82, 193.

²⁾ Willcock und Hopkins, Journ. Physiol. 35, 88 [1906—1907]; Osborne und Mendel, Journ. Biol. Chem. 20, 351 [1915].

³⁾ B. 40, 3029 [1907].