

**443. C. Paal und E. Laudenhaimer: Synthese des
2-Dimethyldihydrindols.**

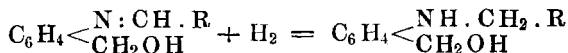
[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 1. October; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

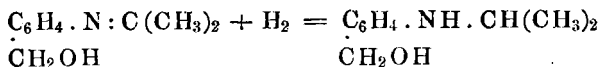
In der vorstehenden Mittheilung haben wir erwähnt, dass die Jodalkyle auf *o*-Amidobenzylalkohol in wenig glatter Weise einwirken und sich daher auf diesem Wege Homologe des Alkohols vom Typus

$C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{NH} \cdot R \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{smallmatrix}$ nicht leicht darstellen lassen. Wir versuchten darum, nach einer anderen Methode zu diesen Verbindungen zu gelangen, und zwar durch Reduction der aus Aldehyden bezw. Ketonen und *o*-Amidobenzylalkohol entstehenden Condensationsproducte von der allgemeinen Formel $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N} : \text{CH} \cdot R \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{smallmatrix}$, resp. $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{N} : \text{CR}_2 \\ \text{CH}_2\text{OH} \end{smallmatrix}$

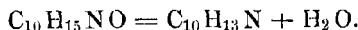
Durch Addition von zwei Wasserstoffatomen mussten dieselben die gesuchten Derivate des *o*-Amidobenzylalkohols liefern:



Als Ausgangsproduct wählten wir vorerst den in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen Isopropylen-*o*-amidobenzylalkohol. Durch Reduction desselben mit Natrium in alkoholischer Lösung entstand glatt der Isopropyl-*o*-amidobenzylalkohol:



Während ersterer unzersetzt destillirt und auch bei Einwirkung wasserentziehender Mittel keine weitere Wasserabspaltung erleidet, verliert letzterer beim Destilliren ein Molekül Wasser nach folgender Gleichung:

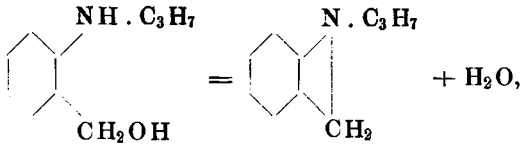


Die Base $C_{10}H_{13}N$ destillirt unzersetzt etwas über 200° und entsteht in theoretischer Menge. Der verhältnissmässig niedrige Siedepunkt und die übrigen Eigenschaften deuten darauf hin, dass ihr die einfache Formel $C_{10}H_{13}N$ und nicht etwa ein Vielfaches derselben zukommt, der Process mithin intramolecular stattgefunden hat.

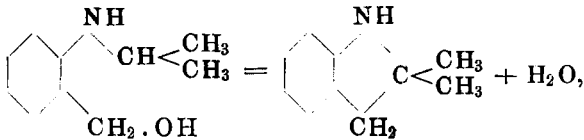
Hierbei kommen drei Möglichkeiten in Betracht ¹⁾.

¹⁾ Eine vierte Möglichkeit, dass das Hydroxyl mit einem Wasserstoff des Benzolkernes als Wasser austrete, braucht nicht in Betracht gezogen zu werden. Wäre die Tendenz zu einer derartigen Condensation vorhanden, so müssten der Benzylalkohol und seine zahlreichen anderen Derivate wohl auch in diesem Sinne reagiren, was thatsächlich noch nie beobachtet wurde.

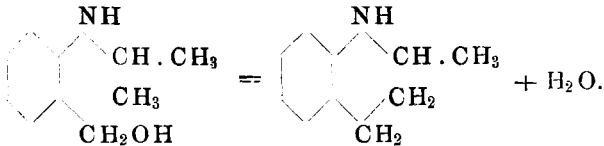
Entweder tritt das Hydroxyl mit dem Imidwasserstoff aus und es entsteht eine tertiäre Base, das *i*-Propyl-*o*-benzylidenimid:



oder die Hydroxylgruppe vereinigt sich mit dem Wasserstoff des im Isopropyl enthaltenen Methins unter Bildung von Dimethyldihydrindol:



oder schliesslich der Hydroxylrest entnimmt den Wasserstoff einem der beiden Methyle. In diesem Falle müsste das schon bekannte Tetrahydrochinaldin entstehen:

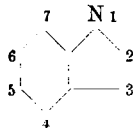


Die Entscheidung war leicht zu treffen. Die neue Verbindung ist eine secundäre Base, die erste Gleichung kommt daher nicht in Betracht. Sie ist ferner nicht identisch mit dem von Jackson¹⁾ und von v. Miller und Doebner²⁾ dargestellten Tetrahydrochinaldin. Die Bildungsweise und Constitution der Base $\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}$ wird daher durch die zweite Formelgleichung veranschaulicht. Sie ist 2-Dimethyldihydrindol³⁾. Auf Grund einiger orientirenden Versuche glauben wir schon jetzt sagen zu dürfen, dass sich auch andere analog constituirte Abkömmlinge des *o*-Amidobenzylalkohols in Hydrindole

1) Diese Berichte XIV, 890.

2) Diese Berichte XVI, 2467.

3) Die Bezeichnung der Stellung der Substituenten geschieht nach dem Schema:



überführen lassen werden. Es scheint aber auch möglich, auf diesem Wege zu hydrierten Chinolinderivaten dadurch zu gelangen, dass man z. B. an Stelle des Isopropylrestes den ein CH_2 mehr enthaltenden Isobutylrest in das Molekül des *o*-Amidobenzylalkohols einführt. Da erfahrungsgemäss der Wasserstoff der CH -Gruppe, wie sie im Isopropyl enthalten ist, ziemlich labil, also reactionsfähig ist, so dürfte auch beim *i*-Butyl-*o*-amidobenzylalkohol die Wasserabspaltung zwischen dem Hydroxyl des Carbinolrestes und dem im *i*-Butylrest enthaltenen Methinwasserstoff stattfinden und so zur Synthese eines β -Dimethyltetrahydrochinolins führen. Versuche in der angedeuteten Richtung sind im Gange.

Isopropyl-*o*-Amidobenzylalkohol, $(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$.

Behufs Reduction des *i*-Propylen-*o*-Amidobenzylalkohols wurde derselbe in wenig absolutem Alkohol gelöst und in die siedende Lösung metallisches Natrium ($2\frac{1}{2}$ Th. auf 1 Th. des Condensationsproducts) portionsweise eingetragen. Die nach dem Erkalten fest werdende Masse wurde mit dem mehrfachen Volum Aether gemischt und nach einigem Stehen vom ausgeschiedenen Natriumalkoholat abfiltrirt. Zur vollständigen Entfernung des in Lösung gebliebenen Natriums leitet man Kohlensäure ein, filtrirt nochmals und destillirt die getrocknete Flüssigkeit auf dem Wasserbade ab.

Das Reductionsproduct hinterbleibt als gelbliches Oel, das sich schwer in Wasser, leicht in verdünnten Mineralsäuren und in den meisten organischen Lösungsmitteln löst. Die Base besitzt einen schwachen, etwas an Ligroin erinnernden Geruch. Schon eingangs erwähntes wir, dass sich der Körper nicht unzersetzt destilliren lässt. Er destillirt unscharf von 210 — 260° . Die Hauptmenge geht bei 250 bis 260° über und besteht fast nur aus dem Alkohol, während die niedriger siedenden Antheile das aus demselben durch Wasserabspaltung entstandene Indolderivat enthalten. Bei wiederholter Destillation entstehen immer neue Mengen des letzteren, sodass eine Reinigung des Alkohols auf diesem Wege nicht möglich ist. Selbst bei der Destillation im luftverdünnten Raume lässt sich die Wasserabspaltung nicht ganz vermeiden. Bei 45 mm Druck siedete der *i*-Propyl-*o*-Amidobenzylalkohol gegen 170° .

Die Analyse des Destillates zeigt, dass erhebliche Mengen des Hydrindols in demselben enthalten sein müssen.

| | Gefunden | Ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}$ |
|---|----------|------------------------------------------------|
| C | 74.97 | 72.72 pCt. |
| H | 9.22 | 9.09 » |

2-Dimethyldihydrindol, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{c} N \ H \\ CH_2 \end{array} \right\rangle C(CH_3)_2$.

Zur Darstellung desselben wurde der *i*-Propyl-*o*-Amidobenzylalkohol zwei Stunden rückfliessend gekocht und der Destillation unterworfen. Zuerst geht Wasser über, dann steigt das Thermometer rasch auf 210°, den Siedepunkt der Base. Sie enthält noch Spuren einer sauerstoffhaltigen Substanz, von der sie durch Destillation über metallisches Natrium vollends befreit wird. Das Dimethylhydrindol siedet in reinem Zustande constant bei 210° (uncorr.). Es stellt ein farbloses Oel von schwachem, terpeninartigem Geruch dar, das sich fast gar nicht in Wasser, dagegen leicht in verdünnten Mineralsäuren löst.

Mit den meisten der üblichen organischen Lösungsmittel ist es in jedem Verhältnisse mischbar. Beim Stehen an der Luft färbt sich die Base gelblich.

| | Gefunden | Ber. für $C_{10}H_{13}N$ |
|---|----------|--------------------------|
| C | 81.44 | 81.63 pCt. |
| H | 9.39 | 8.84 > |
| N | 9.49 | 9.52 > |

In einer schwach sauren, wässrigen Eisenchloridlösung erzeugt die Base eine rothe Färbung. Die Fichtenspanreaction ist undeutlich, schwach rothbraun.

Erhitzt man das Indolderivat kurze Zeit mit Silbernitratlösung, so tritt Schwärzung und Abscheidung von Silber ein.

Als secundäre Base vereinigt sie sich mit Jodäthyl zu einem Jodhydrat, das in schönen, gut ausgebildeten Prismen krystallisirt. Aus der wässrigen Lösung desselben wird durch Alkali die äthylirte Base ölig gefällt.

Das Nitrosamin, $C_{10}H_{12}N \cdot NO$, scheidet sich auf Zusatz von Natriumnitrit zur salzsauren Lösung des Hydrindols als rothbraunes Oel ab, das sich bei der Destillation, auch im luftverdünnten Raum, unter Abspaltung nitroser Dämpfe zersetzt.

Das Dimethylhydrindol liefert ein öliges Pikrat, das Golddoppelsalz fällt ebenfalls ölig aus und verharzt rasch, wobei metallisches Gold ausgeschieden wird.

Das Chlorhydrat, $C_{10}H_{13}N \cdot HCl$, erhält man durch Einleiten trockener, gasförmiger Salzsäure in die ätherische Lösung der Base als krystallinisches Pulver, das sich leicht in Wasser und Alkohol löst. Aus der wässrigen Lösung krystallisirt es in feinen, weissen Nadeln.

Heisses Wasser bewirkt geringe Dissociation. Das reine Salz ist luftbeständig und schmilzt bei 150° unter Zersetzung.

| | | |
|-----|----------|------------------------------------|
| | Gefunden | Ber. für $C_{13}H_{10}N \cdot HCl$ |
| HCl | 20.35 | 19.89 pCt. |

Platindoppelsalz, $(C_{13}H_{10}N \cdot HCl)_2 PtCl_4$. Versetzt man die concentrirte, alkoholische Lösung des Chlorhydrats mit einer eben-
solchen von Platinchlorid, so krystallisiren nach kurzer Zeit orange-
rothe Täfelchen aus, welche bei 200^0 unter Zersetzung schmelzen und
sich leicht in Wasser, schwerer in Alkohol lösen. Das Doppelsalz
lässt sich nur schwierig umkrystallisiren, da die Lösungen desselben
in Wasser oder Alkohol beim Erhitzen Zersetzung erleiden.

| | | |
|----|----------|----------------------------------|
| | Gefunden | Ber. für $C_{20}H_{28}N_2PtCl_6$ |
| Pt | 27.72 | 27.69 pCt. |

444. C. Paal und E. Laudenheim: Ueber die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf *o*-Amidobenzylalkohol.

[Mittheilung aus dem chem. Institut der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 1. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

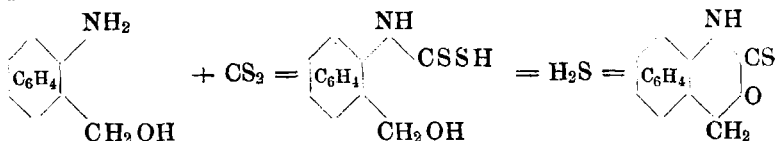
Durch Einwirkung von Schwefelkohlenstoff auf *o*-Amidophenol
entsteht bekanntlich das Thiocarbamidophenol (Oxyphenyl-
senföl), $C_7H_5NSO^1$). In analoger Art reagirt der Schwefelkohlen-
stoff, wie wir gefunden haben, auch auf den *o*-Amidobenzylalkohol.

Das Reactionsproduct besitzt die Zusammensetzung C_8H_7NSO ,
unterscheidet sich demnach von der obigen Verbindung ebenso wie
der Amidobenzylalkohol vom Amidophenol um ein Plus von CH_2 .

Die Entstehung des Thiocarbamidophenols kann in zwei Phasen
verlaufend gedacht werden: Intermediär entsteht aus Schwefelkohlen-
stoff und *o*-Amidophenol die *o*-Oxyphenyldithiocarbaminsäure, $HO \cdot$
 $C_6H_4 \cdot NH \cdot CSSH$, welche unter Schwefelwasserstoffabspaltung das

Oxyphenylsenföl, $C_6H_4 \cdot \begin{array}{c} N \\ \diagup \quad \diagdown \\ O \quad C \cdot SH \end{array}$ liefert.

In analoger Weise lässt sich auch die Einwirkung des Schwefel-
kohlenstoffs auf den *o*-Amidobenzylalkohol durch folgende Formel-
gleichung veranschaulichen:



¹⁾ Dünner, diese Berichte IX, 465.