

malonsäureester —, und Oximidoessigsäure — aus Dichloressigsäure nach Hantzsch und Wild¹⁾ —. Mit einer Lösung von Quecksilber in concentrirter Salpetersäure oder Mercurinitrat in salpetersaurer wässriger Lösung erzeugen sie indessen kein Knallquecksilber, sodass vielleicht die noch unbekanntenen Nitrosoverbindungen des Alkohols oder Aldehyds als die gesuchten primären Zwischenproducte des Knallquecksilberprocesses anzusehen sind.

Meinem Collegen R. Scholl bin ich Dank schuldig für die Selbstlosigkeit, mit der er mir den Uebertritt auf sein Gebiet, mit dem mich technische Fragen in Berührung gebracht hatten, nicht nur gestattete, sondern mich dabei auch durch seine Erfahrung unterstützte.

Karlsruhe, chemisches Institut der technischen Hochschule.

234. K. Brunner: Die Ueberführung von Indolinonen in Alkylen-Indoline.

(Eingegangen am 17. März 1905.)

[Mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. Meisenheimer].

H. Decker stellte fest, dass tertiäre Cyclaminone²⁾ des Acridins³⁾, Chinolins und Isochinolins⁴⁾ mit Hilfe der Grignard'schen Reaction in Oxydihydrobasen bezw. in Alkylden- oder Benzyliden-Basen übergehen.

Versuche mit Indolinonen liessen mich erkennen, dass tertiäre α -Indolinone sich bei der Grignard'schen Reaction ähnlich verhalten. So entsteht z. B. bei der Anwendung von Methylmagnesiumjodid aus *Pr-1-N-Methyl-3,3-Dimethylindolinon* die E. Fischer'sche Base, der, wie nunmehr feststeht, die Constitution eines α -Methylen-Indolins zukommt.

Da Hr. H. Decker nach einer gefälligen Mittheilung eben mit der Einwirkung von Methylmagnesiumjodid auf Cyclaminone beschäftigt ist, mir hingegen bereitwillig das Studium der Reaction von Benzylmagnesiumchlorid auf Indolinone überliess, so habe ich die Untersuchung auf die Einführung der Benzylidengruppe beschränkt.

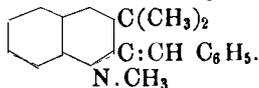
¹⁾ Ann. d. Chem. 289, 294 [1896].

²⁾ Hans Bünzly und H. Decker, diese Berichte 37, 575 [1904].

³⁾ ibidem.

⁴⁾ H. Decker und R. Pschorr, diese Berichte 37, 3396 [1904].

Darstellung und Eigenschaften des *Pr-1-N-Methyl-3,3-Dimethyl-2-Benzylidenindolins*.



Das leicht aus dem Methylphenylhydrazide der Isobuttersäure herstellbare¹⁾ *Pr-1-N-Methyl-3,3-Dimethyl-2-Indolinon* (5.25 g) wurde in der dreifachen Menge Benzol gelöst und in eine ätherische Lösung der äquimolekularen Menge Benzylmagnesiumchlorid, die auf 1 g Benzylchlorid 3 g absol. Aether enthält, allmählich eingetragen. Die anfangs klare Mischung trübte sich erst beim Erwärmen und wurde zur Erhöhung der Ausbeute 3–4 Stunden im mässigen Sieden erhalten.

Nach Zugabe von Eisstückchen und Lösen in Salzsäure, Zusatz von Chlorammonium und Uebersättigen mit Kalilauge wurde mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherischen Lösung lässt sich die Base besser als mit verdünnten wässrigen Säuren durch alkoholische Jodwasserstoffsäure entziehen, welche das Jodhydrat der Base zunächst ölig, nach wenigen Stunden aber in Form eines schweren gelben Krystallpulvers abscheidet. Die Lösung enthält noch unverändertes Indolinon, das leicht wieder zurückgewonnen werden kann.

Die Menge des auf diese Weise abgeschiedenen Jodhydrats betrug durchschnittlich 50 pCt. der nach der theoretischen Berechnung nur möglichen Ausbeute.

Das aus Alkohol unter Zugabe von schwefliger Säure umkrystallisierte Jodhydrat bildet blassgelbe Krystallkörner vom Schmp. 180°. Beim Schmelzen tritt eine Zersetzung ein, es spaltet sich Jodwasserstoff ab und treten indolartig riechende Dämpfe auf.

0.3075 g Sbst.: 0.6482 g CO₂, 0.1580 g H₂O. — 0.3159 g Sbst.: 0.1969 g Ag J.

C₁₈H₂₀NJ. Ber. C 57.29, H 5.36, J 33.64.

Gef. » 57.48, » 5.70, » 33.68.

In Wasser löst sich das Jodhydrat schwer und zufolge einer hydrolytischen Spaltung unter Abscheidung von Base nur trüb auf. Die Lösung reagirt auf Lakmus sauer.

Die alkoholische Lösung des Jodhydrats färbt sich an der Luft braun und scheidet allmählich goldglänzende Metallblättchen eines Polyjodides ab, das nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Weingeist bei 150° schmilzt: es kann durch schweflige Säure wieder in das einfache Jodid vom Schmp. 180° übergeführt werden.

Die Base fällt aus der Jodhydratlösung auf Zusatz von Ammoniak oder Kalilauge sofort als milchige Trübung, die nach einiger Zeit krystallinisch wird. Aether nimmt diese Fällung auf und hinterlässt, wenn das Verdunsten desselben bei niederer Temperatur und in einer Wasserstoffatmosphäre erfolgt, die Base als farblose Krystallmasse, die sich leicht in Benzol oder Petroläther, weniger leicht in Aethyl-

¹⁾ Monatsh. für Chem. 17, 481 [1896].

oder Methyl-Alkohol löst; aus Letzterem scheidet sich die Base beim Erkalten der warm gesättigten Lösung in langen farblosen Krystallnadeln ab, die bei 93° schmelzen. An der Luft färben sich die Krystalle, besonders rasch beim Erwärmen, gelb, nach langem Liegen bei Zimmertemperatur endlich dunkel violett. Unter einem Druck von 24 mm destillirt die Base bei 212° (uncorr.) und liefert dabei ein alsbald zu gelblichen Krystallen erstarrendes Destillat. Die bei niedriger Temperatur aus ätherischer Lösung auskrystallisierte Base hat wie die destillirte die Zusammensetzung einer Benzylidenbase.

0.2647 g Sbst.: 0.8392 g CO₂, 0.1907 g H₂O. -- 0.2918 g Sbst.: 15.5 ccm N (18°, 722 mm).

C₁₃H₁₃N. Ber. C 86.67, H 7.69, N 5.63.

Gef. » 86.47, » 8.00, » 5.81.

Die in Wasser suspendirte Base und ihre Dämpfe bläuen Lakmuspapier nicht. Ihre Salze verhalten sich bezüglich der Löslichkeit und Bildung von Doppelsalzen ähnlich denen der E. Fischer'schen Base. Bei der Zersetzung derselben mit Laugen konnte das Auftreten einer Ammonium- oder einer Oxydihydro-Base nicht erkannt werden.

Wie die E. Fischer'sche Base und eine ähnliche, von mir untersuchte Methylenindolinbase¹⁾ giebt auch diese Base in salzsaurer Lösung mit Eisenchlorid und conc. Salzsäure eine ölige Fällung, die, mit wenig Alkohol erwärmt, beim Erkalten lange Krystallnadeln eines Eisendoppelsalzes bildet; ebenso entsteht mit Zinnchloridlösung (Pinksalz) ein reichlicher nach dem Erwärmen aus Krystallblättchen bestehender Niederschlag (Schmp. 186°).

Platinchlorid giebt eine röthliche Fällung, die, in kochendem Alkohol gelöst, beim Erkalten orangerothe Blättchen vom Schmp. 188° liefert.

0.3144 g Sbst.: 0.0674 g Pt.

(C₁₃H₂₀NCl)₂PtCl₄. Ber. Pt 21.45. Gef. Pt 21.44.

Das sich aus ätherischer Lösung der Base auf Zusatz von Pikrinsäure als gelbes Oel abscheidende Pikrat wird beim Reiben mit dem Glasstabe stellenweise krystallinisch.

Kaliumpermanganat wird in alkalischer Lösung von der Base sofort, in schwefelsaurer Lösung aber erst nach einiger Zeit reducirt. Bei der Oxydation, die durch Erwärmen der Lösung des Jodides mit alkalischer Ferricyaukaliumpulverlösung bewirkt wurde, entstand *Pr-1-N-Methyl-3,3-Dimethylindolinon* neben Benzoesäure und Spuren von Benzaldehyd. Die Menge des dabei erhaltenen Indolinons betrug 98 pCt. der nach der Berechnung möglichen.

Die Bildung dieser Benzylidenbase aus dem Reactionsproducte von Benzylmagnesiumchlorid und 1-N-Methyl-3,3-Dimethylindolinon, das Verhalten der Base bei der Oxydation, die Zusammensetzung und Eigenschaften ihrer Salze stehen in Uebereinstimmung mit dem von H. Decker und Th. Hock bezüglich der Umwandlungen der Cycloammoniumbasen aufgestellten sechsten Satze¹⁾.

Innsbruck, Universitätslaboratorium.

235. Franz Henle: Reduction von Carbonsäurederivaten zu Aldehydderivaten.

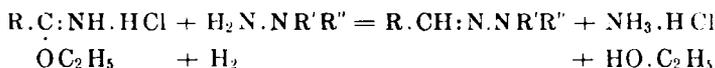
(2. Mittheilung.)

Aus dem chemischen Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften in München.]

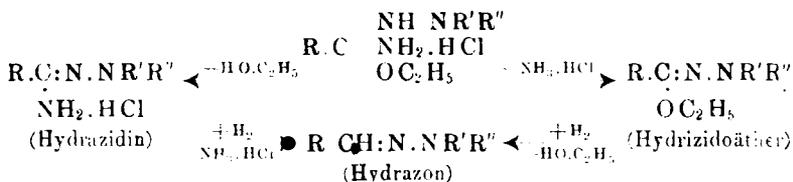
(Eingeg. am 17. März 1905; mitgeth. in der Sitzung von Hrn. J. Meisenheimer.)

Wie schon früher²⁾ mitgetheilt, lassen sich salzsaure Imidoäther in verdünnter, mineralsaurer Lösung durch 3-procentiges Natriumamalgam bei Gegenwart von Phenylhydrazin oder dergleichen in befriedigender Ausbeute zu Aldehydphenylhydrazonen etc. reduciren. Diese Beobachtung wurde inzwischen durch weiteres experimentelles Material gestützt; auch wurde das Verfahren verbessert.

Die Reaction entspricht der Gleichung:



Sie erklärt sich am einfachsten an der Hand der von Pinner festgestellten Regeln³⁾ durch die Annahme eines Additionsproductes, das, je nach den Versuchsbedingungen, in doppeltem Sinn zerfallen kann, aber bei eintretender Reduction (durch weiteren Zerfall) doch nur zu einem einzigen Endproduct führt:



¹⁾ Diese Berichte 37, 1568 [1904].

²⁾ Diese Berichte 35, 3039 [1902].

³⁾ Pinner, »Imidoäther«, 1892, S. 10 bezw. 205.