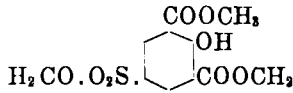


auch die Schwefel enthaltende Gruppe beim Kochen mit starker Salzsäure nicht abgespalten. Sie befindet sich also (es kommt nur die *para*-Stellung in Frage) als Sulfosäureester-Rest am Kern, während in der Phenolgruppe keine oder nur vorübergehende<sup>1)</sup> Substitution stattgefunden hat, entsprechend der Formel



0.2581 g Sbst.: 0.4122 g CO<sub>2</sub>, 0.0986 g H<sub>2</sub>O. — 0.1726 g Sbst.: 0.1323 g BaSO<sub>4</sub>.

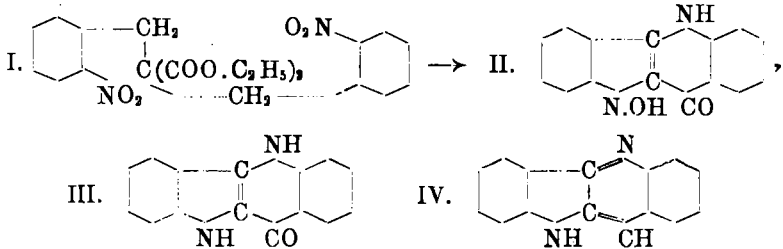
C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>O<sub>8</sub>S. Ber. C 43.40, H 3.98, S 10.54.  
Gef. » 43.56, » 4.27, » 10.52.

Die Versuche werden an der Oxyisophthalsäure und der von der 2.1.3-Nitroisophthalsäure aus leicht zugänglichen Aminosäure fortgesetzt und sollen auch auf 2-, 3- und 4-fach symmetrisch substituierte Isophthalsäuren ausgedehnt werden.

### 538. Fr. Fichter und Franz Rohner: Über einige Derivate des Chindolins.

(Eingegangen am 29. November 1910.)

Durch Ringschluß in alkalisch-alkoholischer Lösung war seinerzeit aus dem Bis-*o*-nitrobenzyl-malonester (I) das Dioxy-chindolin (II) erhalten worden, das durch Reduktion folgeweise in Oxychindolin (III) und Chindolin, C<sub>15</sub>H<sub>10</sub>N<sub>2</sub> (IV), übergeführt werden konnte<sup>2)</sup>:

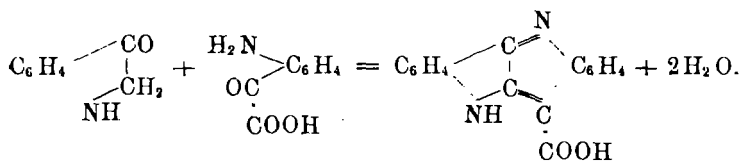


Das Chindolin ist aber schon viel länger bekannt. Gütigen Mitteilungen des Hrn. Prof. E. Noeltig und der Badischen Anilin-

<sup>1)</sup> Über Umlagerung der Phenolschwefelsäure vergl. Baumann, diese Berichte 9, 55 und 715 [1876]; 11, 1097 [1878].

<sup>2)</sup> Fr. Fichter und Rudolf Boehringer, diese Berichte 39, 3932 [1906].

und Sodafabrik zufolge ist das »Indolin,  $C_{16}H_{14}N_2$ «, das P. Schutzenberger<sup>1)</sup> durch Erhitzen von Indigweiß mit Bariumhydroxyd und Zinkstaub und E. Giraud<sup>2)</sup> aus dem »Flavindin,  $C_{32}H_{24}N_4O_5$ «, durch Reduktion mit Natriumamalgam darstellten, nichts anderes als Chindolin. Flavindin ist die Carbonsäure des Chindolins,  $C_{16}H_{10}O_2N_2$ ; sie entsteht durch Erhitzen von Indigo mit Alkalilauge und Reduktionsmitteln aus intermediär gebildetem Indoxyl und Isatin (bezw. Isatinsäure) nach



Die Badische Anilin- und Sodafabrik hatte die große Liebenswürdigkeit, uns eine reichliche Menge von dem auf dem angedeuteten Wege bereiteten Natriumsalz der Chindolin-carbonsäure als Ausgangsmaterial für die folgenden Untersuchungen zu überlassen, und wir möchten ihr auch an dieser Stelle den besten Dank für diese äußerst wertvolle Unterstützung aussprechen.

Wenn auch die eigentlichen Entdecker der Base  $C_{16}H_{10}N_2$  und ihrer Carbonsäure infolge mangelnder Reinheit und geringer Ausbeute die Zusammensetzung nicht richtig ermittelt haben, so daß die Beziehungen der verschiedenen Stoffe erst später erkannt worden sind, so läßt sich doch die Frage aufwerfen, ob man nicht den ursprünglichen Namen Indolin wieder in seine Rechte einsetzen sollte. Wir glauben aber davon absehen zu müssen, da der Ausdruck Indolin bereits für Dihydroindol verwendet wird, und da der Name Chindolin bereits den Aufbau der Base als Verschmelzung von Chinolin und Indol besser zum Ausdruck bringt.

Ein neuer Übergang von der Indigo-Reihe zur Chindolin-Reihe ist neuerdings von E. Grandmougin und Dessoulavy<sup>3)</sup> an den Einwirkungsprodukten primärer Basen auf Indigo beobachtet worden, die bei der Behandlung mit Säuren eine Umlagerung in komplizierte Chindolinbasen erleiden.

Darstellung von Chindolin aus Chindolin-carbonsäure.

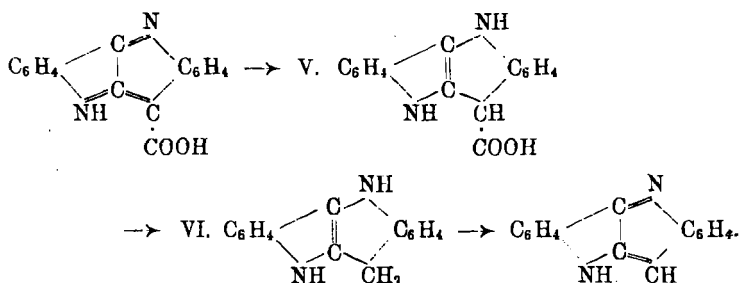
Man erhitzt 10 g des Natriumsalzes der Säure in 180 ccm 10-prozentiger Kalilauge mit Zinkstaub. Die dunkelbraune Lösung wird beim Kochen am

<sup>1)</sup> Compt. rend. **85**, 147 [1887].

<sup>2)</sup> Compt. rend. **89**, 104 [1879]; **90**, 1429 [1880].

<sup>3)</sup> Diese Berichte **42**, 3636 [1909].

Rückflußkühler farblos, und beim Durchleiten von Luft durch die rasch vom Zinkstaub getrennte Flüssigkeit scheidet sich Chindolin ab. Schon E. Giraud hat die Umwandlung von »Flavindin« in »Indolin« durch Reduktion in alkalischer Lösung erzielt. Offenbar muß die Chindolincarbonsäure zuerst in ein unbeständiges, farbloses Reduktionsprodukt übergeführt werden, das in der alkalischen Lösung Kohlendioxyd verliert unter Bildung einer hydrierten Base, die ihrerseits beim Luftdurchleiten Chindolin bildet. Unter Berücksichtigung der unten zu beschreibenden Eigenschaften der Reduktionsprodukte des Chindolins wird demgemäß folgende Formelreihe den Vorgang richtig wiedergeben:

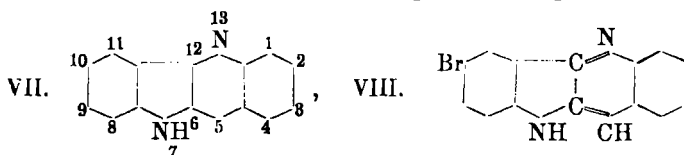


Die als Zwischenprodukt angenommene Dihydrochindolin-carbonsäure (V) haben wir nicht fassen können; das Dihydrochindolin (VI) geht leicht durch Oxydation in Chindolin über. Die Kohlendioxyd-Abspaltung aus der Dihydrochindolincarbonsäure verläuft nicht vollständig, und infolgedessen wird beim Luftdurchsaugen eine gewisse Menge Chindolincarbonsäure regeneriert, die beim Ansäuern aus der vom Chindolin abfiltrierten braungefärbten Lauge ausfällt. Die Ausbeute an Chindolin beträgt bei der ersten Operation 50%; wird die zurückgewonnene Chindolincarbonsäure in derselben Weise immer wieder verarbeitet, so erhält man schließlich 75–80% der theoretischen Menge an Chindolin, das nach einmaligem Umkrystallisieren aus Toluol oder Alkohol den Schmp. 248° besitzt und zur weiteren Verarbeitung gelangen kann.

#### Bromderivate des Chindolins.

Die Einwirkung von Brom auf Chindolin in Eisessiglösung führt zur Fällung eines dunkelgelben, unlöslichen Perbromids, das im ganzen drei Bromatome enthält. Eines von ihnen ist jodometrisch titrierbar und demgemäß als Perbromid-brom gebunden. Beim Umkrystallisieren aus Alkohol geht dieses Bromatom verloren, und man bekommt gelbe Nadeln eines Brom-chindoliniumbromids, in welchem ein Bromatom durch Silbernitrat fällbar ist. Behandelt man endlich dieses Bromid mit Alkalien, so entsteht das schwach basische Monobrom-chindolin. Die Stellung des Bromatoms läßt sich durch die Beobachtung ermitteln, daß das am Pyrrol-Stickstoff substituierte

Acetylchindolin vom Schmp. 177—178<sup>o</sup><sup>1)</sup> mit Brom kein Substitutionsprodukt mehr liefert. Die Imidogruppe des Pyrrolkerns bildet also die Eingangspforte für das Brom, und die Substitution findet sehr wahrscheinlich an dem die *para*-Stellung zum Imid einnehmenden Kohlenstoffatom statt<sup>2)</sup>. So würde also das Bromierungsprodukt des Chindolins durch folgende Formel VIII wiederzugeben sein (unter Annahme des Schemas VII für die Stellungsbezeichnung):



Behandelt man Acetylchindolin in Eisessiglösung mit Brom, so erhält man ein unbeständiges Perbromid, welches beim Stehen an der Luft, noch rascher im Vakuumexsiccator, Brom verliert und beim Umkrystallisieren aus Alkohol das Acetylchindoliniumbromid,  $\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{15} \text{H}_9 \text{N}_2 \cdot \text{HBr}$ , liefert, das aber nur bei Ausschluß von Wasser beständig ist und leicht zu Chindolin verseift wird. Eine Substitution von Brom findet also nicht statt.

Im Zusammenhang mit diesen Bromderivaten muß daran erinnert werden, daß E. Giraud durch Einleiten von Chlor in eine Lösung von »Indolin« in Chloroform ein »Dichlorindolin,  $\text{C}_{15} \text{H}_{12} \text{Cl}_2 \text{N}_2$ «, bereitet hat. Vielleicht liegt das 10-Chlorchindoliniumchlorid,  $\text{C}_{15} \text{H}_9 \text{ClN}_2 \cdot \text{HCl}$ , vor.

10-Bromchindoliniumperbromid. 10 g Chindolin werden in 200 ccm Eisessig gelöst und in der Kälte unter Schütteln mit etwa 15 g in Eisessig gelösten Broms versetzt. Augenblicklich fällt das dunkelgelbe, unlösliche Perbromid aus, das abgesaugt, mit Eisessig gewaschen und im Exsiccator getrocknet wird. Es ist unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und kann nicht ohne Zersetzung umkrystallisiert werden.

$\text{C}_{15} \text{H}_{10} \text{N}_2 \text{Br}_3$ . Ber. Gesamtbrom 52.25,  $\text{Br}_2$ , 34.92, Perbromidbrom 17.42.  
Gef. » 52.14, » 34.35, » (jodom.) 16.92.

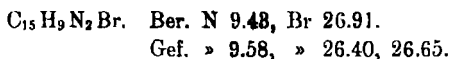
10-Bromchindoliniumbromid bildet feine, gelbe Nadeln und wird erhalten durch Umkrystallisieren des Perbromids aus Alkohol, dem man zur Vermeidung der Hydrolyse etwas Bromwasserstoff zusetzen muß.

$\text{C}_{15} \text{H}_{10} \text{N}_2 \text{Br}_2$ . Ber. Gesamtbrom 42.29. Gef. Gesamtbrom 42.23.

<sup>1)</sup> Fichter und Boehringer, diese Berichte **39**, 3940 [1906].

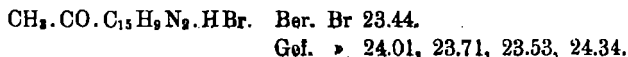
<sup>2)</sup> wie beim Indigo, vergl. E. Grandmougin, diese Berichte **42**, 4410 [1909].

10-Brom-chindolin (VIII). 5 g 10-Brom-chindolinumbromid werden in alkoholischer Kalilauge gelöst und die Base mit Wasser gefällt. Sie krystallisiert aus Xylol in hellgelben Nadeln vom Schmp. 304° und ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Alkohol. Mit verdünnten Mineralsäuren gibt 10-Bromchindolin schwer lösliche, dunkelgelbe Salze.



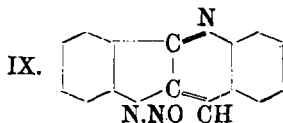
7-Acetyl-chindoliniumperbromid: dunkelroter, unlöslicher Niederschlag, der beim Versetzen einer Lösung von Acetylchindolin in Eisessig mit Brom im Überschuß ausfällt. Wegen der schon beim Liegen an der Luft eintretenden Abspaltung von Brom wurde von einer Analyse abgesehen.

7 Acetyl-chindoliniumbromid entsteht beim Versuch, das Perbromid aus Alkohol oder aus Eisessig zu krystallisieren. Es enthält immer etwas Bromchindolin (infolge Verseifung der Acetylgruppe während der Bromierung) und wird zur völligen Reinigung in Chloroform gelöst, durch langsames Eindunsten krystallisiert und dann nochmals aus Eisessig krystallisiert. Es bildet gelbe, bei 272° schmelzende Nadeln und wird durch Behandlung mit Alkali völlig verseift unter Bildung von Chindolin. Dasselbe 7-Acetylchindoliniumbromid läßt sich auch durch Fällung einer Lösung von Acetylchindolin in Eisessig mit Bromwasserstoff-Eisessig darstellen (die vierte Analyse entspricht einem derartigen Produkt); gibt man dann Brom hinzu, so entsteht das rote Perbromid.



#### Nitroso-chindolin.

Trägt man in eine konzentrierte Lösung von Chindolin in Eisessig in der Kälte Natriumnitrit ein, so entstehen bald hellgelbe, die ganze Lösung erfüllende Nadeln. Erwärmt man nun die Mischung, oder trägt man Natriumnitrit in eine heiße Eisessiglösung von Chindolin ein, so schlägt die Farbe in Rot um, und bald erstarrt alles zu einer roten Krystallmasse<sup>1)</sup>. Der hellgelbe, in der Kälte entstehende Körper ist das normale Chindolinium-nitrit,  $C_{15}H_{10}N_2.HNO_2$ , der rote, in der Wärme sich bildende aber das 7-Nitroso-chindolin (IX),



<sup>1)</sup> Wir verdanken diese hübsche Reaktion einer gütigen Privatmitteilung von Hrn Prof. E. Grandmougin.

5 g Chindolin werden in der Wärme in Eisessig gelöst, gut abgekühlt und mit 2—3 g Natriumnitrit-Krystallen unter Schütteln vermischt. Die entstehende hellgelbe Krystallmasse bildet nach dem Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol blaßgelbe, feine, verfilzte Nadeln, die schon an der Luft etwas salpetrige Säure verlieren, durch Mineralsäuren glatt unter Entwicklung salpetriger Dämpfe zersetzt werden und beim Kochen mit Eisessig das rote Nitroso-chindolin geben.

Zur Darstellung des 7-Nitroso-chindolins werden 5 g Chindolin in 30 ccm Eisessig in der Hitze gelöst und direkt mit einem Überschuß von krystallisiertem Natriumnitrit behandelt. Ohne Rücksicht auf etwa ausgeschiedenes Chindoliniumnitrit wird so lange gekocht, bis die dunkelrote Lösung plötzlich zu einer Krystallmasse erstarrt. Die Krystalle enthalten stets Chindoliniumnitrit beigemischt, und beim Erwärmen mit Benzol verliert dasselbe salpetrige Säure und geht in Chindolinbase über. Man behandelt darum das einmal aus Benzol krystallisierte Produkt mit verdünnter Salzsäure, wodurch das in Benzol unlösliche Chindoliniumchlorid entsteht. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Benzol ist das 7-Nitroso-chindolin rein und bildet große, glänzende, rote Nadeln vom Schmp. 275°.

$C_{15}H_9ON_2$ . Ber. N 17.00. Gef. N 16.62, 16.95.

Der Körper ist in verdünnten Mineralsäuren und in wäßrigen Alkalien unlöslich, löst sich aber in starker, alkoholischer Kalilauge mit blauer Farbe und wird durch Kochen mit alkoholischer Salzsäure unter Rückbildung von Chindolin gespalten.

#### Dinitro-chindolin.

E. Giraud erhielt durch Auflösen von »Indolin« in warmer Salpetersäure orangefelbe Krystalle (aus Alkohol) eines »Dinitroindolins«,

$C_{15}H_{12}N_2(NO_2)_2$ .

5 g Chindolin werden mit 80 ccm konzentrierter Salpetersäure bis zur völligen Auflösung gekocht. Ein Teil des Produktes fällt schon beim Abkühlen aus, der Rest wird durch Wasser gefällt. Das erhaltene Dinitrochindolin ist in allen Lösungsmitteln schwer löslich, man erhält darum aus Alkohol nur unansehnliche, kleine Kryställchen; besser gelingt die Krystallisation aus Chinolin. Mineralsäuren verändern den Körper nicht, aber wäßrige und alkoholische Alkalien lösen ihn mit rotvioletter Farbe.

$C_{15}H_{12}O_4N_4$ . Ber. N 18.22. Gef. N 18.29.

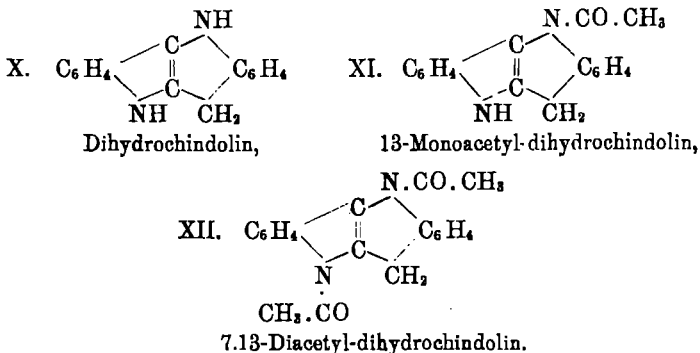
#### Dihydro-chindolin.

Beim Reduzieren von Chindolin in salzsaurer Lösung mit Zinn werden zwei Wasserstoffatome aufgenommen, und es entsteht eine zweisäurige Base von der Zusammensetzung  $C_{15}H_{12}N_2$ , ein Dihydro-

chindolin, das sich sehr leicht wieder zu Chindolin oxydiert. Schon das Erhitzen bei der Schmelzpunktsbestimmung genügt zur Beförderung der Rückoxydation am Luftsauerstoff, die auch in Lösung beim Erwärmen leicht eintritt und sich durch die sofort auftretende, für Chindolin äußerst charakteristische bläuliche Fluorescenz verrät. Vielfache Versuche, mit anderen Reduktionsmitteln ein anderes Hydrierungsprodukt zu erhalten, führten bisher zu keinem brauchbaren Ergebnis: Natrium in Amylalkohol scheint ebenfalls nur Dihydro-chindolin zu bilden, das aber in der alkalischen Lösung augenblicklich der Oxydation anheimfällt und nicht gefaßt werden kann.

Das Dihydro-chindolin bildet beim Acetylieren in der Kälte ein Monoacetyl-dihydrochindolin, das noch basischen Charakter aufweist, aber gegen Oxydation viel beständiger ist als das Dihydrochindolin selbst. Offenbar ist die Acetylgruppe an Stelle eines der bei der Hydrierung eingeführten Wasserstoffatome getreten. Acetyliert man aber in der Hitze, so werden zwei Acetylgruppen eingeführt unter Bildung eines Diacetyl-dihydrochindolins von geringerer Löslichkeit, das keine Base mehr ist und geringere Reaktionsfähigkeit besitzt als das Monoacetylderivat.

Eine befriedigende Formulierung zum Ausdruck der bisher geschilderten Eigenschaften des Dihydrochindolins läßt sich geben durch die Annahme, daß die zwei Wasserstoffatome an den Stickstoff und an den *para*-ständigen Kohlenstoff des Pyridinkerns treten; die drei genannten Körper werden dann wiedergegeben durch die Formelbilder X, XI und XII:

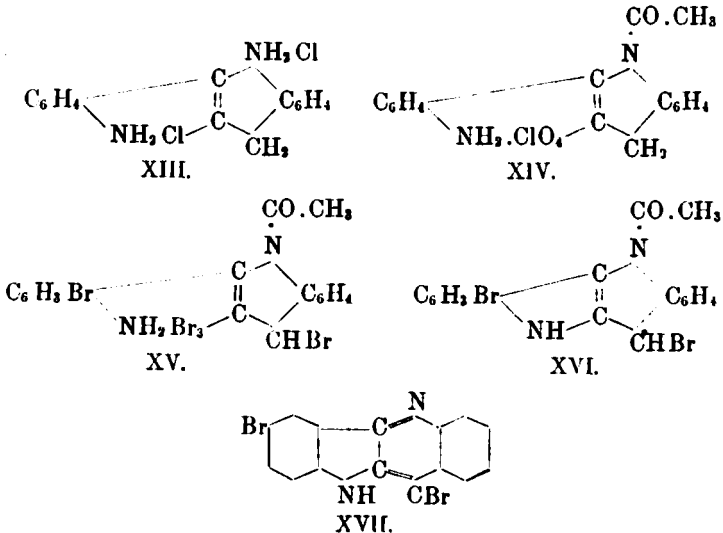


Gestützt werden diese Annahmen durch den Verlauf der Bromierung des Monoacetyl-dihydrochindolins (XI). Zunächst bildet sich bei dieser Reaktion ganz ähnlich wie beim Bromieren von Chindolin ein Perbromid, das sehr leicht in die entsprechende Base übergeht, die ihrerseits noch die Acetylgruppe und zwei substituierte Brom-

atome enthält. Eines von diesen muß wie im 10-Bromchindolin in *para*-Stellung zum Pyrrol-Stickstoff stehen, während das andere in die CH<sub>2</sub>-Gruppe des hydrierten Kernes eingetreten ist, so daß der Körper als 13-Monoacetyl-5.10-dibrom-dihydrochindolin zu bezeichnen und nach XVI zu formulieren ist.

Entfernt man die Acetylgruppe durch Verseifen mit etwa 40-prozentiger Schwefelsäure, so tritt gleichzeitig Oxydation zum entsprechenden Chindolinderivat ein, und man erhält das 5.10-Dibrom-chindolin (XVII), eine Base, die durch Behandlung mit Alkali verändert wird unter Angriff des im Pyridinkern stehenden Bromatoms; wäre auch dieses zweite Bromatom in einem der seitlichen Benzolkerne, so dürfte es kaum mit Alkalien reagieren. Das verschiedene Verhalten der beiden Bromatome ist aber mit ein Beweis für die Stellung der Acetylgruppe im Monoacetyl-dihydrochindolin; denn wenn dieselbe am Pyrrol-Stickstoff säße, so würde überhaupt kein Brom in einen aromatischen Kern gelangen.

Nun ist noch die Frage der Salzbildung des Monoacetyl-dihydrochindolins zu diskutieren. Nehmen wir an, daß die Hydrierung des Pyridinkerns die basischen Eigenschaften des Pyrrolkerns steigert, so erklärt sich die zweisäurige Natur des Dihydrochindolins durch Salzbildung an beiden Imidogruppen entsprechend Formel XIII; die Salze des 13-Monoacetyl-dihydrochindolins werden durch die Formel XIV, und das Perbromid endlich durch die Formel XV wiedergegeben, die es gleichzeitig verständlich macht, daß dieses Perbromid im Gegensatz zum 10-Brom-chindoliniumperbromid so leicht hydrolysiert wird.





Dihydro-chindoliniumdichlorid (XIII). 10 g Chindolin werden in 100 ccm Alkohol gelöst, in einem Rundkolben im Wasserbad erwärmt, mit 200 ccm konzentrierter Salzsäure versetzt, und allmählich mit 80—90 g Zinn behandelt. Am Anfang scheidet sich ein dunkelgefärbtes Stannochloriddoppelsalz des Chindoliniumchlorids aus, das aber beim Erwärmen am Rückflußkühler nach und nach verschwindet; man entfernt dann den Kühler, so daß der Alkohol entweichen kann, gibt noch etwa 100 ccm Salzsäure zu, und erzielt schließlich vollständige Entfärbung; der Versuch dauert etwa 5 Stunden. Beim Abkühlen krystallisiert aus der konzentrierten Lösung ein farbloses Stannochloriddoppelsalz des Dihydro-chindoliniumdichlorids, das in Wasser gelöst und mit Chlorwasserstoffgas behandelt wird. Das Doppelsalz ist nur bei Gegenwart eines Überschusses von Stannochlorid beständig; die mit Chlorwasserstoffgas erhaltenen farblosen Krystallnadeln bestehen aus dem Dihydrochindoliniumdichlorid und sind nach dreimaligem Umfällen vollkommen rein.

$C_{15}H_{12}N_2 \cdot 2HCl$ . Ber Cl 24.88. Gef. Cl 24.78 (acidimetrisch).

Das Dihydro-chindoliniumdichlorid ist in Wasser ziemlich leicht löslich. Alkalien scheiden aus der Lösung weißes reines Dihydrochindolin aus; die Ausbeute beträgt 8—9 g.

Dihydro-chindolin (X). Das Stannochloriddoppelsalz wird in saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff entzint und das zinnfreie Filtrat unter Eiskühlung mit Natronlauge alkalisch gemacht: dadurch fällt das weiße Dihydrochindolin krystallinisch aus. Es wird mit Äther aufgenommen und die Lösung nach dem Trocknen im Vakuum-exsiccator verdunstet. Die zurückbleibende Krystallmasse, in absolutem Äther gelöst und mit niedrigsiedendem Petroläther versetzt, scheidet prächtig glänzende, farblose Krystallbüschel in konzentrischem Aufbau ab, die bei raschem Erhitzen bei  $172^\circ$  schmelzen. Bei langsamem Erhitzen verwandeln sie sich zum Teil in Chindolin und schmelzen erst über  $200^\circ$ .

$C_{15}H_{12}N_2$ . Ber. C 81.76, H 5.49, N 12.75.

Gef. » 81.86, 82.19, » 5.57, 6.19, » 12.82, 12.62.

Die Base ist leicht und farblos löslich in Äther, Alkohol, Toluol usw., kann aber mit diesen Lösungsmitteln nicht erwärmt werden, ohne daß sofort Oxydation einträte. Oxydationsmittel bewirken augenblicklichen Übergang in Chindolin.

13-Monoacetyl-dihydrochindolin (XI) wird erhalten durch Übergießen von Dihydrochindolin mit dem fünffachen Gewicht Essigsäureanhydrid, wobei sich die Mischung erwärmt. Man zersetzt nach dem Abkühlen mit Eiswasser und krystallisiert das erstarrende Acetylderivat aus Alkohol um. Es bildet große farblose Nadeln vom Schmp.  $162^\circ$ .

$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{15} \text{H}_{11} \text{N}_2$ . Ber. C 77.82, H 5.38, N 10.69.

Gef. » 77.97, » 5.69, » 10.80.

Der Körper löst sich leicht in Alkohol und Eisessig, und wird durch verdünnten Alkohol beim Erwärmen verseift. Verdünnte Mineralsäuren lösen unter gleichzeitiger Verseifung und Oxydation zu gelben Chindoliniumsalzen; doch gelingt es, in einer Chloroformlösung des 13-Monoacetyl-dihydrochindolins mit konzentrierter Perchlorsäure ein farbloses Perchlorat (XIV) zu bekommen. Gegen Oxydation ist das 13-Monoacetyl-dihydrochindolin weniger empfindlich als das Dihydrochindolin.

7.13-Diacetyl-dihydrochindolin (XII) wird erhalten durch halbstündiges Kochen von Dihydrochindolin mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler: es wird aus Alkohol, in welchem es bedeutend schwerer löslich ist als das Monoacetylderivat, in großen, kompakten, farblosen Krystallen vom Schmp.  $235^\circ$  erhalten. Es ist wenig reaktionsfähig und gibt nach mehrtägigem Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure auf dem Wasserbad Chindolin.

$(\text{CH}_3 \cdot \text{CO})_2 \text{C}_{15} \text{H}_{10} \text{N}_2$ . Ber. C 74.96, H 5.31, N 9.21.

Gef. » 75.09, 75.14, » 5.61, 5.73, » 9.49.

13-Monoacetyl-5.10-dibrom-dihydrochindolin (XVI). Beim Zusatz von überschüssigem Brom zu einer Lösung von 13-Monoacetyl-dihydrochindolin in Eisessig fällt ein gelbes Perbromid (XV), das schon im Exsiccator Brom und Bromwasserstoff verliert. Man suspendiert es in Wasser, leitet Schwefeldioxyd ein und behandelt gleichzeitig mit Äther: nach völliger Entfärbung wird abfiltriert (im Äther ist nur wenig gelöst). Das aus Xylol krystallisierte 13-Monoacetyl-5.10-dibrom-dihydrochindolin bildet farblose Nadeln vom Schmp.  $242^\circ$ .

$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_{15} \text{H}_9 \text{Br}_2 \text{N}_2$ . Ber. N 6.67, Br 38.08.

Gef. » 6.77, » 38.26, 38.14.

Es läßt sich auch aus einer Lösung in Nitrobenzol mit Äther fällen. Mit starken Mineralsäuren gibt es dunkelgelbe Salze.

5.10-Dibrom-chindolin (XVII) entsteht durch Kochen des 13-Monoacetyl-5.10-dibrom-dihydrochindolins mit 40-prozentiger Schwefelsäure und wird durch Ammoniak ausgefällt. Es bildet, aus Xylol krystallisiert, große gelbliche Nadeln vom Schmp.  $221^\circ$  und gibt mit Säuren dunkelgelbe Salze; Alkalien aber entziehen ihm einen Teil des Broms.

$\text{C}_{15} \text{H}_9 \text{N}_2 \text{Br}_2$ . Ber. N 7.47, Br 42.53.

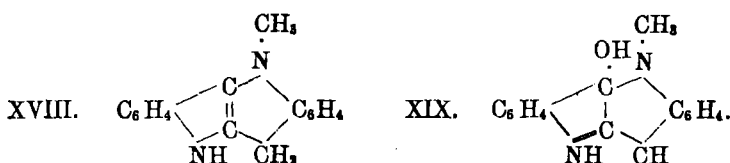
Gef. » 7.50, » 42.58.

### 13-Methyl-dihydrochindolin.

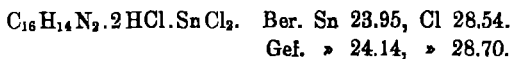
Entweder durch Reduktion von 13-Methyl-chindoliniumjodid, oder durch Methylierung von Dihydrochindolin gelangt man zu den

Salzen des 13-Methyl-dihydrochindolins, aus denen sich die Base in der üblichen Art isolieren läßt: doch ist diese Base so unbeständig, daß es bis jetzt nicht gelang, sie in reinem Zustand zu fassen. Sie geht schon an der Luft unter Einwirkung von Sauerstoff und Kohlendioxyd in das gelbe 13-Methyl-chindoliniumcarbonat über, das beim Übergießen mit Natronlauge das charakteristische rote Methyl-chindolanol (XIX)<sup>1)</sup> gibt.

Wir haben aber einige Salze des 13-Methyl-dihydrochindolins in analysenreinem Zustand fassen können, und es unterliegt keinem Zweifel, daß der Base selbst die dem Dihydrochindolin analoge Formel XVIII zukommt.



13-Methyl-dihydrochindoliniumdichlorid-stannochlorid entsteht beim Reduzieren von 13-Methyl-chindoliniumjodid mit Zinn und Salzsäure und ist im Gegensatz zu dem Stannochloriddoppelsalz der nicht methylierten Base beim Umfällen mit Chlorwasserstoff beständig; es bildet große, in Wasser leicht lösliche, farblose Nadeln.



13-Methyl-dihydrochindoliniumjodid. 5 g Dihydrochindolin werden mit 10 g Methyljodid übergossen und in einer Wasserstoff-Atmosphäre bei gewöhnlicher Temperatur unter gelegentlichem Schütteln der Ruhe überlassen; es scheiden sich gelbgefärbte Krusten ab, die aber schon bei der geringsten Erwärmung zersetzt werden.



13-Methyl-dihydrochindoliniumperchlorat scheidet sich aus der alkoholischen Lösung des Jodids beim Zusatz von Perchlorsäure in goldglänzenden Krystallblättchen ab.



Beim Vermischen der Lösungen der Salze mit Basen fällt das 13-Methyl-dihydrochindolin als weißer Niederschlag aus, der beim Verdunsten der getrockneten ätherischen Lösung im Vakuumexsiccator nur gelbe, amorphe Rückstände hinterläßt.

Basel, Anorg. Abt. d. Chem. Anstalt, Oktober 1910.

<sup>1)</sup> Fr. Fichter und Hans Probst, diese Berichte 40, 3478 [1907].