

H. Aus dem Diacetyl-monoxim-monomethyläther (V) mit *O*-Methyl-hydroxylamin: 1 Mol. Diacetyl-monoxim-äther (V) wird mit 1.2 Mol. $n/1$ -KOH und 1.1 Mol. *O*-Methyl-hydroxylamin-Chlorhydrat versetzt, dann Alkohol bis zur Lösung des Monoxim-äthers zugefügt. Beim Stehen über Nacht Ausscheidung der derben Nadeln des Diäthers (IV). Die Suspension wird mit etwa der 10-fachen Menge Wasser versetzt, wobei sich eine weitere Menge des Diäthers in Form von feinen Tröpfchen ausscheidet, die nach kurzem Stehen auch zu Krystallen erstarren. Der Niederschlag wird abgesaugt, in Alkohol gelöst und mit Wasser wieder ausgefällt. Ausbeute 97% d. Th. Nach dem Trocknen über H_2SO_4 zeigt auch diese Substanz für sich und mit den nach F und G hergestellten gemischt den Schmp. 41° .

I. Spaltung des Dimethyläthers (IV) mit rauchender Salzsäure: 1.5 g Diäther (IV) werden mit 20 ccm rauchender HCl ($d = 1.19$) übergossen; der Äther löst sich nach anfänglichem Zusammenschmelzen langsam in der Flüssigkeit auf. Beim Erwärmen bis zu 50° auf dem Wasserbade nimmt die Lösung grüne Farbe und den Geruch nach Diacetyl an. Nach dem Abkühlen werden 100 ccm Wasser zugefügt, wobei sich die Mischung durch Ausscheidung von unzersetztem Diäther trübt. Die Suspension wird 3-mal mit je 20 ccm Diäthyläther extrahiert. Nach langsamem Abdunsten des Äthers hinterbleibt ein Gemisch von Diäther (IV) und Diacetyl. Durch Aufnehmen in Alkohol und Fällen mit viel Wasser kann man etwa 30% des angewendeten Diäthers wiedergewinnen. Die salzsaure Schicht wird auf dem Wasserbade eingedampft, der Rückstand, der Fehlingsche Lösung nicht reduziert, ist durch etwas Salmiak verunreinigtes *O*-Methyl-hydroxylamin-Chlorhydrat, das nach dem Extrahieren mit absol. Alkohol mit Diäthyläther in silbrig glänzenden Blättchen wieder gefällt werden kann. Etwa 30% d. Th.; Schmp. 147° , wie in der Literatur für $H_2N.OCH_3$, HCl angegeben.

132. Hermann Leuchs, Arnold Heller und Alfred Hoffmann: Über Anlagerungs-Reaktionen bei Indoleninen, III. Mitteilung: Über ein Verfahren der Keton-Spaltung von Acetessigestern.

[Aus d. Chem. Institut. d. Univers. Berlin.]

(Eingegangen am 30. Januar 1929.)

Während in zwei früheren Arbeiten¹⁾ festgestellt ist, daß gewisse Indolenine Amine, wie Phenyl-hydrazin und Ammoniak, andererseits auch Säure-anhydride anlagern können, haben alte Bearbeiter dieser Körperklasse solche Umsetzungen nicht beobachtet. Dies wird in manchen Fällen an der mangelnden Reaktionsfähigkeit der Gruppe $-N:C(R)-$ liegen. In der Tat haben auch wir bei den Indoleninen aus β -Benzyl- und β -Phenäthyl-tetralon, die man als Carbazolenin-Derivate ansehen kann, keine Anlagerungen erzielen können.

Bisweilen werden auch für die Reaktion Bedingungen nötig sein, wo das erste Produkt bei geeigneten (α -)Substituenten weiter umgewandelt

¹⁾ B. 58, 1522 [1925]; A. 461, 27 [1928].

wird, wenn dies nicht schon so leicht geschieht, daß es unter allen Umständen erfolgt.

In diese Gruppe gehören offenbar Basen wie das 3.3-Diäthyl-2-methyl-indolenin, das, mit Acetanhydrid gekocht, in das (unreine) 3.3-Diäthyl-2-methylen-acetyl-indolin²⁾, mit Benzoylchlorid und Lauge in das 1-Benzoyl-Derivat übergang.

Diesen Körpern schließt sich eine Base dieser Arbeit, das 3.3-Dibenzyl-2-methyl-indolenin an.

Für seine Darstellung mußte man von dem noch unbekanntem *asymm.* Dibenzyl-aceton⁴⁾ ausgehen, das bisher aus α, α -Dibenzyl-acetessig-ester nicht erhalten worden war. Die Keton-Spaltung von solchen Estern tritt nämlich häufig in den Hintergrund, und so hat R. Fittig⁵⁾ auch bei diesem Ester nur die Produkte der Säure-Spaltung, Essigsäure und ihr Dibenzyl-derivat, isoliert. Anstatt nun zu versuchen, die alten Ergebnisse zu verbessern und allenfalls einen mäßigen Erfolg zu haben, wurde von uns ein neues Verfahren angewendet, das die Zeisel-Analyse zur Grundlage hat. Auch bei vorliegendem Ester war quantitative Abspaltung des Äthoxyls durch Jodwasserstoffsäure zu erwarten, die entstehende α, α -Dibenzyl-acetessigsäure mußte Kohlendioxyd verlieren und α, α -Dibenzyl-aceton liefern, während beim Ester mit wäßrigem oder alkoholischem Kali Hydro- oder Alkohololyse zu den Säuren eintritt. Das einzige Bedenken war, daß die starke Säure das entstandene Keton kondensieren könnte. Allein es zeigte sich, daß dies nicht oder nur wenig erfolgt, wenn man den Ester in je 10 R.-Tln. Eisessig und Jodwasserstoffsäure ($d = 1.68-1.70$) 2 Stdn. bei 115° gelinde sieden läßt, wobei Jodäthyl abdestilliert. Das Keton wurde mit Benzol ausgezogen und in einer Ausbeute von 80% gewonnen, während das Säure-Gemisch ohne weiteres wieder brauchbar war. Dibenzyl-essigsäure entstand bei dieser Hydrolyse nicht, die wir mit gleichem Erfolg auch für die Bereitung anderer *asymm.* Dialkyl-acetone verwendeten.

Das *asymm.* Dibenzyl-aceton siedet unter 10 mm bei 186° als dickes, gelbliches Öl; sein Oxim, Semicarbazon und Phenyl-hydrazon erhielten wir krystallisiert. Das letztere verharzt aber schnell. Wir stellten daraus mit alkoholischem Zinkchlorid das 3.3-Dibenzyl-2-methyl-indolenin her. Es wurde in einer Ausbeute bis zu 60% der Theorie als nicht-krystallisierendes Öl und weiter als Pikrat in schönen Prismen vom Schmp. 181° gewonnen. Das gleichfalls mögliche 2-[Dibenzyl-methyl]-indol war wohl nicht entstanden, sonst wäre es bei der Isolierung abgetrennt worden.

Dieses Indolenin lagerte nun weder Phenyl-hydrazin, noch Natriumbisulfit an, wohl aber reagierte es mit Essig- und Benzoesäure-anhydrid unter den Bedingungen⁶⁾, wo sich sonst 1 Mol. anlagert. Es entstanden krystallisierte Körper, die gegen Eisessig von 60° und Methanol von 70° und 100° beständig waren und sich dadurch von den *N, O*-Diacyl-indolinolen unterschieden.

In der Tat lag nach der Analyse das *N*-Acetyl- (bzw. -Benzoyl)-3.3-dibenzyl-2-methylen-indolin vor. Beide wurden weder durch

²⁾ Gazz. chim. Ital. **28**, II 357 [1898].

³⁾ Gazz. chim. Ital. **27**, I 400 [1897].

⁴⁾ Journ. chem. Soc. London **129**, 956 [1926].

⁵⁾ A. **187**, 24 [1877], **268**, 123 [1892].

⁶⁾ B. **58**, 1522 [1925].

wäßriges Ammoniak, noch Lauge bei 20°, wohl aber durch Eisessig von 100° angegriffen, der in Indolenin und Säure spaltete.

Diese leichte Hydrolyse wird mit der Methylengruppe zusammenhängen und ihrem Bestreben, das H-Atom, das am N sitzt, wenn Verseifung beginnt, an sich zu ziehen und die Doppelbindung wieder in den Ring zu verlegen.

Deshalb ist uns der umgekehrte Vorgang, die tautomere Umlagerung $-N:C(CH_3) - \rightarrow NH.C(:CH_2) -$ als erste Stufe der Acylierung nicht wahrscheinlich. Wir nehmen vielmehr stets Anlagerung von 1 Mol. Anhydrid an $-N:C(R')$ zu $R.CO.N.C(R').O.(OC).R$ an, das im vorliegenden

Falle 1 Mol. Säure zu $R.CO.N.C:CH_2$ abspaltet.

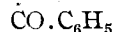
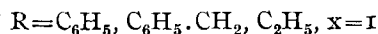
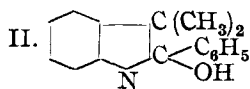
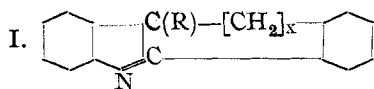
Eine solche Reaktion wird nicht eintreten können, wenn das α -C-Atom nur ein H-Atom oder Aryle trägt oder allgemein mit Kohlenstoff verbunden ist, der seinerseits ohne H-Atom ist.

Derivate dieser Art sind nun die Indolenine aus α -Hydrindonen der allgemeinen Formel (I), die die Anlagerungen und das Festhalten der ersten Stufe sehr deutlich zeigen, während sich die sehr ähnlichen, schon erwähnten Basen aus Tetralonen ($x = 2$), die ebenfalls beständige Produkte dieser Art liefern müßten, schon in der ersten Phase reaktionslos verhielten.

Als Beispiel der Substitution durch ein einfaches Aryl wurde das 2-Phenyl-3,3-dimethyl-indolenin aus Phenyl-isopropyl-keton gewählt. Auch hier erfolgte jedoch keine Anlagerung, weder von Phenylhydrazin, noch von Säure-anhydriden. Der Körper schließt sich darin den Indoleninen aus den Tetralonen an.

Mit Benzoylchlorid und Soda-Lösung jedoch konnte wenig (27%) von dem 1-Benzoyl-2-phenyl-3,3-dimethyl-2-indolinol (II) gewonnen werden. Ein analoger Fall der Literatur ist das entsprechende 2-Methyl-Derivat von G. Plancher⁷⁾, das man nach unseren Versuchen mit Soda in etwa 20% Ausbeute gewinnt. Auch das 2-Isopropyl-Derivat wird erwähnt, jedoch ohne Analyse⁸⁾. Etwas anderes der Formel nach ist das mit dem Chlorid gewonnene 1-Benzoyl-2-methylen-3,3-diäthyl-indolin von Ciamician und Plancher⁹⁾, ferner das 1-Acetyl- (bzw. -Benzoyl)-2-methylen-3,3,5-trimethyl-indolin¹⁰⁾.

Das Benzoylchlorid scheint demnach bei Gegenwart von Alkalien das am leichtesten reagierende Mittel zu sein; und es wäre zu untersuchen, ob sonst reaktionsträge Stoffe wie jene Tetralon-Derivate so zu Anlagerungen gebracht werden können.



Zur Prüfung des Einflusses der Wasserstoff-Besetzung des α -C-Atoms diente das schon von K. Brunner¹¹⁾ dargestellte 3,3-Dimethyl-indo-

⁷⁾ Gazz. chim. Ital. **29**, I 111 [1899]; B. **29**, 2476, 2478 [1896].

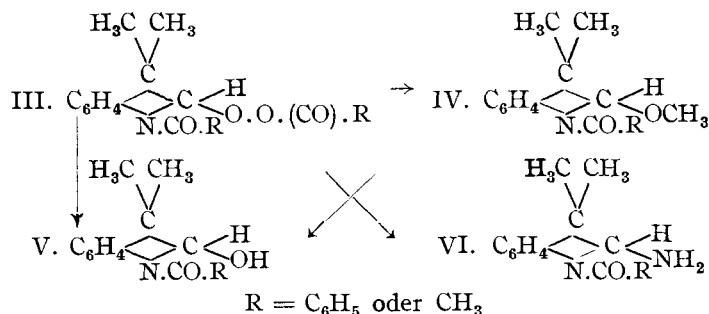
⁸⁾ Gazz. chim. Ital. **28**, II 432 [1898].

⁹⁾ Gazz. chim. Ital. **27**, I 400 [1897].

¹⁰⁾ Monatsh. Chem. **26**, 931 [1905], **27**, 247 [1906].

¹¹⁾ Monatsh. Chem. **16**, 850 [1895].

lenin. Auch hier wurde mit Phenyl-hydrazin kein faßbares Produkt erhalten, wohl aber leicht und glatt die Verbindungen mit Essig- und Benzoesäure-anhydrid: das *O*², 1-Diacetyl- und -Dibenzoyl-3.3-dimethyl-2-indolinol (III). Diese gaben in der eigenartigen Weise mit Methylalkohol die 2-Methyläther (IV) und durch Verseifen mit Essigsäure allein, da Salzsäure wegen der Umlagerung zum 2.3-Dimethyl-indol zu vermeiden war, ebenso wie die Äther die freien 2-Indolinole (V):

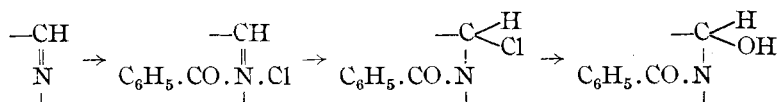


Auch der durch Ammoniak erfolgende Ersatz der 2-Acoxyreste durch die Aminogruppe zu krystallisierten 2-Amino-indolinen (VI) ließ sich in beiden Fällen, wenn auch nur zu 10–20% nachweisen. Dabei tat die Isolierung als Pikrate für die Trennung von den überwiegend entstandenen 2-Indolinolen gute Dienste.

Das gleiche 1-Benzoyl-3.3-dimethyl-2-indolinol wurde noch auf einem anderen Wege, durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf das Indolenin bei Gegenwart von Soda-Lösung gewonnen.

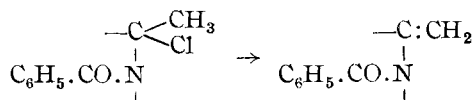
Die beim ersten Versuch erzielte Ausbeute von 70% der Theorie zeigt, daß die Umsetzung mit dem Säure-chlorid bei solchen Indoleninen besonders glatt erfolgt, die sich auch mit Säure-anhydriden verbinden können.

Für die Addition des Benzoylchlorids und die Umwandlung der ersten Produkte nehmen wir folgendes Schema an¹²⁾:



Denn eine Anlagerung von Benzoesäure scheidet wegen der alkalischen Lösung aus, ebenso wie die von Benzoesäure-anhydrid zu den Dibenzoyl-derivaten vom Typ III, da diese sogar gegen Lauge bei 20° beständig sind.

Bei Alkylsubstitution am α -C-Atom kann ebensogut das α -Chlor-Atom einfach als Chlorwasserstoff abgespalten werden zu Alkyliden-indolinen, wie dem 1-Benzoyl-2-methylen-3.3-diäthyl-indolin¹³⁾ und anderen¹⁴⁾, nach der Formel:



¹²⁾ vergl. Gazz. chim. Ital. **29**, I 112 [1899].

¹³⁾ Gazz. chim. Ital. **27**, I 400 [1897].

¹⁴⁾ Monatsh. Chem. **26**, 931 [1905], **27**, 247 [1906].

Beschreibung der Versuche.

(Bearbeitet von A. Heller.)

 α, α -Dibenzyl-acetessigester¹⁵⁾.

Um Alkoholyse zu vermeiden, versetzte man eine Mischung von $\frac{1}{2}$ Mol. Acetessigester mit $\frac{1}{2}$ Mol. Benzylchlorid in 3 Stdn. unter Kochen mit $\frac{1}{2}$ Mol. Natriumäthylat in Alkohol in 3 Portionen und weiter ebenso nach Zugabe von noch $\frac{1}{2}$ Mol. Benzylchlorid mit $\frac{9}{20}$ Mol. Äthylat. Bei der Destillation unter 15 mm ging bis 210° auch Dibenzyl-essigester über. Die Hauptmenge siedete bei $232-234^{\circ}$ und erstarrte bald. Aus Ligroin kamen farblose Prismen vom Schmp. $57^{0.16)}$. Mit einer geringen Menge aus dem Vorlauf war die Ausbeute an α, α -Dibenzyl-acetessigester 80 g oder 58% der auf 0.45 Mol. berechneten.

asymm. Dibenzyl-aceton.

Man erhitzte 20 g Ester in 200 ccm Eisessig mit 200 ccm Jodwasserstoffsäure ($d = 1.7$) 2 Stdn. zum schwachen Sieden bei 115° . Es destillierte fast nur Jodäthyl ab. Die Lösung, die weiter für eine neue Verseifung verwendbar ist, schüttelte man kalt mit Benzol aus, wusch dieses mit Wasser, dann mit schwefliger Säure, Soda-Lösung und Wasser. Bei der Destillation unter 10 mm gingen bei 186° 12.4 g α, α -Dibenzyl-aceton als dickes, gelbliches Öl über; unter 15 mm bei $190-192^{\circ}$. Es ist meist leicht löslich, etwas schwerer in Alkohol, und nicht krystallisierbar. Die Ausbeute entspricht 80% d. Th. In der Soda-Lösung fand sich nicht schwer lösliche Dibenzyl-essigsäure. Längeres Kochen verminderte die Ausbeute.

 $C_{17}H_{18}O$ (238). Ber. C 85.71, H 7.56. Gef. C 85.43, 85.40, H 7.56, 7.71.

Das Semicarbazon, durch Kochen mit Alkohol und 4 Mol. freiem Semicarbazid dargestellt, wurde nach Wegwaschen von Kochsalz aus Alkohol von 80% zu farblosen, rechtwinkligen Prismen vom Schmp. $153-154^{\circ}$ (ohne Zers.) umgelöst.

Bei 100° im Vakuum kein Verlust. $C_{18}H_{21}ON_3$ (295). Ber. C 73.22, H 7.12, N 14.24. Gef. C 73.34, 73.37, H 7.40, 7.42, N 14.38.

Das Oxim wurde in ähnlicher Weise gewonnen und durch Ausziehen mit Äther isoliert. Dessen Rückstand löste man aus warmem Petroläther zu farblosen, filzigen Nadeln vom Schmp. $75-76^{\circ}$ um, die in Alkohol, Äther, Chloroform leicht löslich waren.

Bei 56° und 15 mm kein Verlust. $C_{17}H_{19}ON$ (253). Ber. C 80.63, H 7.51, N 5.53. Gef. C 80.76, H 7.73, N 5.69.

Das Phenyl-hydraxon bildete sich schon in der Kälte aus 1 g Keton und 0.5 g Base. Durch Erwärmen unter Evakuieren entfernte man das Wasser. Durch Aufnehmen in nicht zu wenig Petroläther erhielt man 1.2 g gelbliche Krystalle. Nach Umlösen aus wenig Methanol zu fast farblosen, derben Körnern, Tafeln und Prismen schmolzen sie bei $86-87^{\circ}$. Sie sind sonst meist löslich und verharzen an Luft und Licht schnell.

Bei 20° und 15 mm kein Verlust. $C_{23}H_{24}N_2$ (328). Ber. C 84.15, H 7.32, N 8.54. Gef. C 83.89, H 7.15, N 8.39.**2-Methyl-3,3-dibenzyl-indolenin.**

Man erhitzte das rohe Phenyl-hydraxon aus 9.6 g Keton ($\frac{4}{100}$ Mol.) mit 24 g absol. Alkohol und 40 g geschmolzenem Zinkchlorid im Wasserstoffstrom 20 Stdn. im Ölbad auf $100-120^{\circ}$. Dann zerlegte man mit wäßrigem

¹⁵⁾ B. 6, 1085 [1873]; A. 187, 24 [1877], 268, 123 [1892].¹⁶⁾ Journ. chem. Soc. London 129, 956 [1926].

Ammoniak und schüttelte mit Äther aus. Diesem entzog man durch 2-n. Salzsäure Phenyl-hydrazin und Indolenin und führte dieses als Hydrochlorid in Chloroform über. Durch Waschen mit wäßrigem Ammoniak behielt man in jenem Mittel die freie Base, nach dem Verdampfen als nicht-krystallisierbares Öl: 50–60% der berechneten Ausbeute.

Durch Versetzen in konz. ätherischen Lösungen mit gleichen Mengen Pikrinsäure gewann man bei 0° 170% grünelbe Krystalle. Durch Umlösen aus warmem absol. Alkohol erhielt man das Pikrat in Form derber, rein gelber, schiefer Prismen vom Schmp. 180–181° (unt. Zers.).

Kein Verlust bei 100° und 15 mm.

$C_{23}H_{24}O_7N_1$ (540). Ber. C 64.44, H 4.44, N 10.37. Gef. C 64.15, 64.39, H 4.64, 4.66, N 10.16,

Das Pikrat löst sich leicht in Chloroform, ziemlich leicht in warmem Methanol, in Wasser kaum.

Das Hydrochlorid kam aus Chloroform-Petroläther-Gemisch (1:2) in kurzen, rechtwinkligen, grünlichen Prismen, die nach Sintern bei 180–182° schmolzen.

Verlust bei 100° und 15 mm 14%, z. T. HCl.

$C_{23}H_{21}NH, Cl$ (347.5). Ber. Cl 10.21. Gef. Cl 10.58.

Das Salz ist leicht löslich, in Chloroform, Aceton, unlöslich in Äther.

Auch die aus dem reinen Pikrat gewonnene freie Base war nicht krystallisierbar. Sie lagerte Phenyl-hydrazin in 8 Stdn. bei 130° nicht zu einem schwer löslichen, beständigen Körper an. Ebenso wenig entstand aus dem Hydrochlorid mit Natriumsulfit ein Produkt, das dem aus 3-Benzyl-3.2-*o*-benzyliden-indolenin analog gewesen wäre.

3.3-Dibenzyl-*N*-acetyl-2-methylen-indolin.

$\frac{1}{100}$ Mol. freie Base wurde mit 50 ccm Essigsäure-anhydrid und 0.8 g geschmolzenem Natriumacetat 4 Stdn. auf 100° erhitzt. Man verdampfte im Vakuum bei 80° und zog mit Äther aus. Aus wenig davon kamen 2.5 g harte, sechseckige Tafeln, die man aus 80 R.-Tln. warmem Petroläther (oder aus Methanol) in farblosen, derben Prismen, Polyedern oder Tafeln vom Schmp. 96–97° erhielt.

Bei 56° und 15 mm kein Verlust.

$C_{25}H_{23}ON$ (353). Ber. C 84.99, H 6.52, N 3.97. Gef. C 84.24, 84.60, H 6.67, 6.41, N 3.85.

Der Körper wurde weder durch Methanol bei 100° (in 4 Stdn.), noch durch wäßriges Ammoniak (+ Äther) oder Lauge verändert. Auch Erhitzen von 0.3 g mit 60 ccm Eisessig auf 60° hatte nach 1 Stde. keine Wirkung. Dagegen wurde nach 1 Stde. bei 100° und Abdampfen aus dem Bade von 130° (ohne Vakuum) ein rötliches Öl erhalten, das 0.3 g Indolenin-Pikrat lieferte.

3.3-Dibenzyl-*N*-benzoyl-2-methylen-indolin.

$\frac{1}{100}$ Mol. freie Base erhitzte man mit 24 g Benzoessäure-anhydrid und 1 g Natriumbenzoat 8 Stdn. auf 100°. Durch Aufnehmen in 400 ccm reinem Äther erhielt man, neben Benzoat, bei 164° schmelzende Krystalle. Man gewann sie völlig nach Zerstörung des Anhydrids durch 4 Stdn. langes Schütteln mit *n*-Lauge auf der Maschine und Einengen des Äthers in 70–80%

der berechneten Ausbeute. Man löste aus Äther oder Methylalkohol zu schwach gelblichen, derben Prismen oder Tafeln vom Schmp. 163–164° um.

Kein Verlust bei 100° und 15 mm.

$C_{30}H_{25}ON$ (415). Ber. C 86.75, H 6.02, N 3.37. Gef. C 86.54, 86.14, H 5.88, 6.27, N 3.41.

Der Körper löst sich schwer in Äther, sehr schwer in Petroläther. Chemisch verhält er sich wie das Acetylderivat. Eisessig (0.2 g in 8 ccm) zerlegte in 1 Stde. bei 100°. Man gewann 80% Indolenin-Base als Pikrat. Er entfärbte in Aceton gelöstes Permanganat.

(Bearbeitet von A. Hoffmann.)

2-Phenyl-3.3-dimethyl-indolenin.

7.4 g Phenyl-isopropyl-keton¹⁷⁾ ($\frac{1}{20}$ Mol.), das aus Benzol und Isobutyrylchlorid gewonnen war, hielt man mit 6.5 g Phenyl-hydrazin (1.2 Mol.) 4 Stdn. bei 130°, nahm in 100 ccm absol. Alkohol auf und erhitze nach Zugabe von 50 g geschmolzenem Zinkchlorid 20 Stdn. am Rückflußkühler. Man verarbeitete mit wäßrigem Ammoniak und Äther, der ein dickes, rötliches Öl hinterließ. Beim Versetzen mit der gleichen Menge Pikrinsäure in Äther fiel ein Salz, das aus 10 R.-Thn. absol. Alkohol in hellgelben, derben Nadeln vom Schmp. 158–160° kam. Die Ausbeute war, auf Keton berechnet, 70% rohes und 62% reines Pikrat.

$C_{22}H_{18}O_7N_4$ (450). Ber. C 58.66, H 4.00, N 12.44. Gef. C 58.30, H 4.27, N 12.29.

Auch die Base aus dem reinen Pikrat blieb ölig, selbst bei langem Kochen mit Wasser¹⁸⁾. Sie war in organischen Mitteln leicht löslich.

Essigsäure-anhydrid lagerte sich an die Base weder bei 100° (5 Stdn.), noch beim Kochen (24 Stdn.) an. Man gewann 66% bzw. 60% der Base als Pikrat zurück. Die Einwirkung von Phenyl-hydrazin auf die Base (10 : 1) bei 130° gab nach 8 Stdn. kein faßbares Produkt.

1-Benzoyl-2-phenyl-3.3-dimethyl-2-indolinol.

Man schüttelte 1 g freie Base mit 24 ccm Sodalösung von 20% und 6 g Benzoylchlorid (10 Mol.) zunächst bei 0°, dann 20 Stdn. bei 15° auf der Maschine, dann nahm man mit Chloroform auf und zerstörte durch *n*-Lauge Chlorid und Anhydrid der Benzoesäure. Aus dem gebliebenen Öl entfernte man 50% Base als Pikrat. Dem Äther-Filtrat entzog man durch Salmiakgeist überschüssige Pikrinsäure. Der Äther (100 ccm) gab, mit Petroläther versetzt und langsam an der Luft eingeengt, nach 14 Tagen 0.21 g Krystalle (27% d. Th.). Man löste sie aus warmem Petroläther zu derben Prismen und Tafeln vom Schmp. 138° nach Sintern um, die gegen wäßriges Ammoniak beständig waren.

$C_{23}H_{21}O_2N$ (343). Ber. C 80.47, H 6.12, N 4.08. Gef. C 80.38, H 6.04, N 4.06 (Mikro-Anal.)

Jodmethylat des 2-Phenyl-3.3-dimethyl-indolenins.

0.5 g Base erhitze man in 3 g Methanol mit 1 g Methyljodid (3 Mol.) 4 Stdn. auf 100°, verdampfte, preßte den braunen, krystallinen Rückstand

¹⁷⁾ B. 22, 3250 [1889]; Journ. prakt. Chem. [2] 46, 480 [1892]. — Die Ausbeute an Keton war 70% der berechneten, gegen 30–40% bei Destillation unter 760 mm nach den alten Angaben. Der Sdp.₂₆ war 115°.

¹⁸⁾ vergl. Monatsh. Chem. 16, 850 [1895].

auf Ton ab, verrieb mit wenig schwefliger Säure und löste aus Aceton zu 73% gelben Nadeln und Prismen um. Sie sind in den Alkoholen leicht, in Wasser schwer löslich und schmelzen bei 203°.

$C_{17}H_{18}NJ$ (363). Ber. J 34.98. Gef. J 35.16.

2-Phenyl-1.3.3-trimethyl-2-indolinol.

0.5 g Jodmethylat schüttelte man in 20 ccm absol. Alkohol $\frac{1}{2}$ Stde. mit 0.21 g Silbercarbonat (statt 0.19g). Der Rest der farblos gewordenen Lösung kam aus Petroläther in rechtwinkligen Tafeln vom Schmp. 107 bis 108°. Ausbeute 70% der Theorie.

$C_{17}H_{19}ON$ (253). Ber. C 80.63, H 7.51, N 5.53. Gef. C 80.51, H 7.54, N 5.55.

Auch durch Methanol-Ammoniak bei 20° oder 100° wurde nur dieses Indolinol in 50–55% Ausbeute erhalten, und kein Amin.

Der gleiche Körper (Schmp.-Angabe 103°) ist von K. Jenisch²⁰⁾ aus dem Methyl-phenyl-hydraxon des Isopropyl-phenyl-ketons synthetisiert worden. Seine Bemerkung, die (Pseudo-)Salze davon seien alle in Wasser leicht löslich, trifft auf das Jodid nicht zu. Es erwies sich als identisch mit dem ursprünglichen Jodmethylat.

2-Phenyl-3.3-dimethyl-indolin.

Die Reduktion erfolgte wie sonst mit Zink-amalgam. Die farblos gewordene, alkohol. Lösung versetzte man mit Wasser und Ammoniak und zog mit Äther aus. Dessen Rückstand löste man aus Methanol zu 70% vier- und sechsseitigen Tafeln um.

$C_{16}H_{17}N$ (223). Ber. C 86.10, H 7.62, N 6.28. Gef. C 85.94, H 7.67, N 6.22.

Die Base schmilzt bei 93°. Sie löst sich mäßig leicht in Petroläther nicht in Wasser.

Das Hydrochlorid bildet derbe Krystalle vom Schmp. 193–194°, das Nitrat feine Nadeln (187° unt. Zers.); beide Salze fallen gut aus heißem Wasser.

Das bei 140° bereitete Acetylderivat wurde nach Entfernung von Ausgangsbasis bald feste Masse gewonnen: 70% d. Th. Aus 10 Tln. heißem Ligroin kamen sechsseitige Säulen mit Pyramiden vom Schmp. 82 bis 83°, die meist sehr leicht löslich sind.

$C_{18}H_{19}ON$ (265). Ber. C 81.51, H 7.17. Gef. C 81.27, H 7.23.

2-Phenyl-1.3.3.-trimethyl-indolin.

1 g 2-Phenyl-3.3-dimethyl-indolin hielt man mit 2 g Jodmethyl in 6 ccm Methanol 4 Stdn. bei 100°. Das Produkt gab an Äther einen Stoff ab, der aus Methanol in kurzen, 6-seitigen Prismen oder Polyedern vom Schmp. 88° fiel und mit dem Indolin vom Schmp. 93° starke Depression gab. Die Ausbeute war 0.45 g oder 42% der Theorie.

$C_{17}H_{19}N$ (237). Ber. C 86.08, H 8.02, N 5.90. Gef. C 86.01, H 7.88, N 5.86.

Mit Diazo-methan und Zinkchlorid in Äther wurde dieser Stoff nicht erhalten.

Der in Äther unlösliche Teil der Produkte kam aus Methanol in farblosen Quadern vom Schmp. 194–195°: 25% d. Th. Mit 13-n. Ammoniak

¹⁹⁾ B. 31, 1497, 1499 [1898].

²⁰⁾ Monatsh. Chem. 27, 1223 [1906].

und Äther ging nichts in diesen, sodaß das Jodmethylat des 2-Phenyl-1.3.3-trimethyl-indolins vorlag. Es konnte in der Tat aus diesem Indolin dargestellt werden: Mischprobe, Krystallform usw.

3.3-Dimethyl-indolenin.

Die nach Vorschrift²¹⁾ gewonnene Zinkchlorid-Verbindung zerlegte man mit 13-n. Ammoniak und Äther. Das bleibende hellgelbe Öl aus 10 g verwandelte man durch Kochen (4 Stdn.) mit 50 g Wasser in die kristallisierte Base $[C_{10}H_{11}N]_3$. Schneller erhielt man diese durch Aufnehmen in 25 ccm Alkohol, Versetzen mit einem Tropfen 5-n. H_2SO_4 und Aufkochen. Bei 0° kamen 5 g Krystalle oder 75% d. Th.²²⁾.

O², 1-Diacetyl-3.3-dimethyl-2-indolinol.

2.5 g feste Base hielt man mit 25 ccm Acetanhydrid und 0.5 g Acetat 4 Stdn. bei 100°, dampfte im Vakuum bei 80° ein und trennte mit Äther. Dieser hinterließ ein erstarrendes Öl. Man löste wiederholt aus 8 Tln. Petroläther zu schiefen Prismen vom Schmp. 60–61° um: 2.8 g Reinprodukt oder 65% der Theorie.

$C_{14}H_{17}O_3N$ (247). Ber. C 68.01, H 6.88, N 5.67. Gef. C 67.80, H 6.72, N 5.73.

Der Körper ist in Äther, Aceton, Benzol leicht löslich.

1-Acetyl-2-methoxyl-3.3-dimethyl-indolin.

Durch 5-stdg. Kochen von 0.5 g Diacetylderivat mit 20 ccm Methanol gewann man ein ölig bleibendes Produkt, das im Vakuum bei 56° getrocknet wurde.

$C_{13}H_{17}O_2N$ (219). Ber. OCH_3 14.15. Gef. OCH_3 13.35.

1-Acetyl-3.3-dimethyl-2-indolinol.

0.5 g Derivat vom Schmp. 61° erhitze man mit 10 ccm Essigsäure von 90% $2\frac{1}{2}$ Stdn. auf 100°. Man trennte mit Sodalösung und Chloroform, das eine beim Reiben kristallisierende Masse hinterließ. Man löste aus Äther oder viel Wasser zu langen Prismen vom Schmp. 117–118° um: 60% der Theorie.

$C_{12}H_{15}O_2N$ (205). Ber. C 70.24, H 7.32, N 6.83. Gef. C 70.06, H 7.16, N 6.87.

Der Körper ist löslich in warmem Benzol, in den Alkoholen, kaum in Petroläther, in 2-n. HCl, nicht mehr als in Wasser. Er entstand auch durch Hydrolyse des Methyläthers.

2-Amino-1-acetyl-3.3-dimethyl-indolin.

Nach 5-stdg. Erhitzen von 2 g Diacetylderivat mit 40 ccm Methanol-Ammoniak auf 100° trennte man viel Äther von Acetat und Acetamid und versetzte mit 0.5 g Pikrinsäure in Äther. Es fiel ein gelbes kristallines Pulver: 0.45 g (ber.: 3.5 g). Man löste das Pikrat aus 18 ccm Alkohol zu rhombischen oder rechteckigen Blättchen um.

Verlust bei 100° und 15 mm 0–2.25%.

$C_{13}H_{16}O_2N_2$ (433). Ber. C 49.89, H 4.39, N 16.16. Gef. C 49.58, H 4.55, N 16.12.

²¹⁾ Monatsh. Chem. **16**, 183, 850 [1895].

²²⁾ Versuch von Dr. F. Kröhnke.

Das Pikrat schmilzt bei 159—161° trübe durch sofortige Bildung von Krystallen. Aus Wasser wird es in dreikantigen Säulen mit schiefen Endflächen gefällt. Das überwiegend entstandene Indolinol kann z. T. beim Aufnehmen in Äther, z. T. aus dem Pikrat-Filtrat gewonnen werden. Das freie, mit 13-n. Ammoniak und Äther isolierte Amin kam aus Petroläther in rechteckigen, auch tonnenförmigen Blättchen vom Schmp. 78°. Sie sind in Alkohol und Äther leicht, in Wasser mit alkalischer Reaktion ziemlich leicht löslich.

0.0557 g Sbst.: 6.9 ccm N (18°, 761 mm).

$C_{12}H_{16}ON_2$ (204). Ber. N 13.7. Gef. N 14.3.

O². 1-Dibenzoyl-3.3-dimethyl-2-indolinol.

2 g Base [$C_{10}H_{11}N$]₃ erhitzte man mit 10 g Benzoessäure-anhydrid und 0.5 g Natriumbenzoat 5 Stdn. auf 100—105°. Dann nahm man in 250 ccm Äther auf und schüttelte 20 Stdn. mit 250 ccm *n*-Lauge. Den Äther-Rückstand löste man aus 8—10 R.-Tln. Aceton zu fast rechtwinkligen Tafeln vom Schmp. 147—148° um: 72% d. Th.

$C_{24}H_{21}O_3N$ (371). Ber. C 77.63, H 5.66, N 3.77. Gef. C 77.52, 77.82, H 5.70, 5.92, N 3.60.

Der Körper ist kaum löslich in Petroläther, mäßig in Äther, gut löslich in warmem Benzol.

2-Methoxyl-1-benzoyl-3.3-dimethyl-indolin.

Das nach 5-stdg. Kochen von 1 g Dibenzoylderivat mit 50 ccm Methanol isolierte Produkt löste man aus Petroläther zu Poly- und Rhombodern vom Schmp. 71—72° um: 50% d. Th. und reichliche Mengen im Filtrat, das für die Hydrolyse diente.

$C_{18}H_{19}O_2N$ (281). Ber. C 76.87, H 6.76, OCH₃ 11.03. Gef. C 76.87, H 6.68, OCH₃ 10.60.

1-Benzoyl-3.3-dimethyl-2-indolinol.

Man verseifte das Dibenzoylderivat oder den Methyläther wie zuvor und gewann Krystalle, die aus kochendem Methanol als schiefe und 6-seitige, derbe Prismen und als Polyeder vom Schmp. 202—204° kamen: Ausbeute daran 50% der Theorie.

$C_{17}H_{17}O_2N$ (267). Ber. C 76.41, H 6.37, N 5.24. Gef. C 76.30, H 6.43, N 5.21.

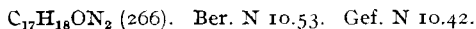
Der Körper löst sich leicht in Aceton, mäßig leicht in Chloroform, schwer in Äther, kaum in Wasser.

Das gleiche Derivat entstand in einer Ausbeute von 70% bei der Einwirkung von Benzoylchlorid (10 Mol.) auf die feste Base $C_{10}H_{11}N$ bei Gegenwart von 11 Mol. Soda in 20-proz. Lösung. Die Reaktion wurde wie beim 2-Phenyl-Derivat ausgeführt. Das Chloroform gab schon beim starken Einengen Krystalle, deren Menge nach Versetzen mit Äther 2.5 g (aus 2 g Base) war. Sie kamen aus Methylalkohol in den Formen des Indolinols, hatten wie dieses den Schmp. 202—204° und bestanden die Mischprobe: Gegen *n*-Lauge waren sie beständig.

Aus der Mutterlauge konnte kein Körper dieser Gruppe herausgeimpft werden; auch wurde durch Pikrinsäure kein Salz gefällt.

2-Amino-1-benzoyl-3,3-dimethyl-indolin.

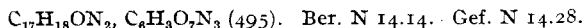
Das nach Analogie erhaltene Produkt des Dibenzoylkörpers mit Methanol-Ammoniak gab nach Entfernung von Benzoat und Benzamid beim Verreiben mit Petroläther meist Krystalle, die aus Äther-Petroläther durch Einengen als kurze Prismen vom Schmp. 115–117° kamen: 20% der Theorie.



Das Amin löst sich in *n*-HCl und fällt durch Ammoniak nieder in flachen Prismen. Mit Pikrinsäure gibt es ein gelbes Pikrat vom Schmp. 191–194° nach Sintern.

Besser scheidet man das Amin in dieser Form ab, indem man das rohe Gemisch in Äther mit der Säure versetzt. Man gewinnt 40% des Ausgangskörpers an schiefen Täfelchen und Prismen, die aus 45 R.-Tln. heißem Methanol ebenso oder in Quadern und Polyedern kamen.

Bei 100° und 15 mm bis 1,5% Verlust.



Vergebliche Anlagerungen an das Indolenin $[C_{10}H_{11}N]_3$.

Phthalsäure-anhydrid reagierte mit der Base bei 130° nicht nach Erwartung. Soweit nicht Verharzung erfolgt war, konnte 2,3-Dimethyl-indol durch den Geruch und sein Pikrat vom Schmp. 157° nachgewiesen werden.

Phenyl-hydrazin bei 130° gab kein isolierbares Produkt, Methanol-Ammoniak bei 100° nur wieder die feste Base.

133. Otilie Blum: Über zwei vermeintliche Isomerie-Fälle in der aromatischen Reihe.

(Eingegangen am 25. Januar 1929.)

In einer Reihe von Abhandlungen¹⁾ haben Schlenk und seine Mitarbeiter mit Hilfe alkaliorganischer Verbindungen ganz neuartige Beiträge zur Stereochemie kondensierter Ringsysteme geliefert. Durch Auffindung einer großen Zahl überraschender Isomerie-Fälle wurde insbesondere gezeigt, daß kondensierte aromatische Ringsysteme nicht uniplanar, daß vielmehr die Ringebenen in solchen Systemen gegeneinander geneigt sind. Es lag nahe, zu prüfen, ob man unter Verwendung alkaliorganischer Reaktionen nicht noch weitere Isomerie-Arten in der aromatischen Reihe auf finden könne. Bei Versuchen in dieser Richtung stieß ich auf zwei Fälle, in denen aus bereits gemachten Angaben in der Literatur auf das Vorliegen solch neuartiger Isomeren geschlossen werden konnte. Es sind nämlich zwei 1.1.4.4-Tetraphenyl-butatriene (I) und zwei 9-Methyl-acridine (II) in der Literatur beschrieben. Beide Isomerie-Fälle existieren nicht. Im einzelnen habe ich darüber Folgendes zu berichten:

¹⁾ A. 463, 1 ff. [1928]; B. 62, 745 [1929].

²⁾ B. 54, 1987 [1921].