

Eine Indoliumbase und ihr Indolinon

von

Karl Brunner.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. März 1896.)

Die Beobachtungen bei der Darstellung der aus dem Isobutylidenphenylhydrazin durch Erwärmen mit alkoholischem Chlorzink gewonnenen Base¹ der Formel $(C_{10}H_{11}N)_3$ liessen die Existenz einer monomolecularen Form vermuthen.

Wenn es mir auch seither noch nicht gelang, eine Base dieser einfachen Form zu isoliren, so gewinnt doch die Annahme einer solchen, vom *Pr*-2-, 3-Dimethylindol durch den Ort der doppelten Bindung verschiedenen und desshalb tertiären Base durch das Ergebniss der Einwirkung von alkoholischem Chlorzink auf Isobutylidenmethylphenylhydrazin an Wahrscheinlichkeit.

Hiebei resultirte nämlich eine monomoleculare Base, der nicht die Zusammensetzung einer zur hypothetischen Base $C_{10}H_{11}N$ homologen Verbindung, sondern die Formel $C_{11}H_{15}NO$ zukommt. Sie unterscheidet sich also von der Verbindung $C_{10}H_{11}N$ durch die Elemente CH_4O . Trotz dieser verschiedenen Zusammensetzung zeigt diese neue Base in ihrem Verhalten vielfache Übereinstimmung mit der aus dem Isobutylidenphenylhydrazin gewonnenen Verbindung der Formel $(C_{10}H_{11}N)_3$.

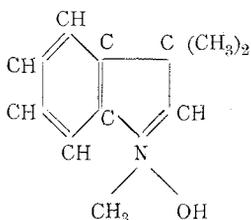
Die Lösungen beider Verbindungen in Säuren färben sich an der Luft schnell gelb bis roth und werden dabei allmähig so verändert, dass durch Laugen anstatt der ursprünglichen Basen amorphe, gefärbte Niederschläge entstehen. Ihre ätherischen

¹ Monatshefte für Chemie, Bd. XVI (1895), S. 849.

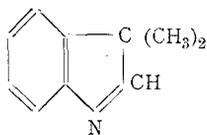
Lösungen geben mit Pikrinsäure in Äther schwer lösliche Pikrate; Bromwasser wird von beiden Verbindungen unter Bildung von Dibromproducten entfärbt; beim Kochen mit Salzsäure gehen sie in Indolderivate über, und zwar liefert die Base $(C_{10}H_{11}N)_3$ das *Pr*-2-, 3-Dimethylindol, und andererseits die Base $C_{11}H_{15}NO$ fast die theoretisch berechnete Menge an *Pr*-1ⁿ-2-3-Trimethylindol.¹

Die Beziehung der Base $C_{11}H_{15}NO$ zur Base $(C_{10}H_{11}N)_3$, respective zur hypothetischen Form $C_{10}H_{11}N$ ergibt sich aus den folgenden Beobachtungen, so besonders aus der Zusammensetzung der Salze und aus der Fähigkeit, mit Oxydationsmitteln eine den Chinolonen entsprechende Verbindung zu liefern, die im vorliegenden Falle als Indolinon, und zwar als *Pr*-1ⁿ-Methyl-3, 3-Dimethyl-2-Indolinon zu bezeichnen ist. Es geht nämlich daraus hervor, dass die Base $C_{11}H_{15}NO$ sich zur hypothetischen Base $C_{10}H_{11}N$, wie Chinoliniummethylhydroxyd zu Chinolin, verhält.

Ich stelle für die Base $C_{11}H_{15}NO$ den Namen *Pr*-1ⁿ-Methyl-3, 3-Dimethyl-Indoliumoxydhydrat auf und ertheile ihr die folgende Constitutionsformel:



Consequent müsste die hypothetische Base $C_{10}H_{11}N$ als *Py*-3-, 3-Dimethylindol² bezeichnet werden, welcher die Constitution



¹ Nomenclatur nach E. Fischer, Ann. der Chemie, Bd. 236, S. 121.

² Diese Verbindung ist ihrer Constitution nach allerdings kein Indol mehr, sollte also, wenn sie wirklich isolirt werden kann, mit einem neuen Namen benannt werden.

zukäme; diese Formel liesse ohne Schwierigkeit die Entstehung der untersuchten polymeren Base $(C_{10}H_{11}N)_3$ erklären.

Das zur Darstellung der Base $C_{11}H_{15}NO$ verwendete Isobutylydenmethylphenylhydrazin wurde, entsprechend dem von E. Fischer angegebenen Verfahren¹ zur Herstellung von Hydrazonen, aus je 40 g frisch destillirtem Isobutyraldehyd und 50 g Methylphenylhydrazin gewonnen. Das sorgfältig mit Kaliumcarbonat getrocknete Product destillirt unter einem Druck von 48 mm bei 160—163°. Das Destillat ist fast farblos und kann in mit Kohlendioxyd gefüllten, gut verschlossenen Flaschen wochenlang ohne eine Veränderung zu erleiden, aufbewahrt werden.

Die Elementaranalyse bewies die Reinheit des Hydrazons.

0·2571 g gaben 0·7034 g Kohlendioxyd und 0·2109 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{16}N_2$
C	74·62	75·00
H	9·11	9·10

Das Product wurde nach dem beim Isobutylydenphenylhydrazin befolgten Verfahren aufzuarbeiten versucht. Vorversuche liessen jedoch erkennen, dass das dort angewendete Verfahren nicht zum Ziele führt. Es ist beim Isobutylydenmethylphenylhydrazin einerseits das Erwärmen mit alkoholischem Chlorzink zu vermeiden und andererseits lässt sich durch Verdünnen mit angesäuertem Wasser kein Zinkdoppelsalz abscheiden. Nach einigen resultatlosen Versuchen führte mich folgendes Verfahren zu gutem Erfolge.

Zu 30 g Isobutylydenmethylphenylhydrazin brachte ich eine durch Erwärmen auf dem Wasserbade hergestellte und dann abgekühlte Lösung von 90 g Chlorzink in 75 cm³ absoluten Alkohol und liess die Mischung in einer Flasche, die

¹ Ann. der Chemie, Bd. 236, S. 137.

mit Kohlendioxyd gefüllt und dicht verschlossen wurde, fünf Tage hindurch bei Zimmertemperatur stehen. Die anfangs gelb gefärbte Mischung gestand unterdessen zu einer röthlich gefärbten Gallerte, in der bei Versuchen, welche besonders gute Ausbeute lieferten, schon krystallinische Ausscheidungen sichtbar waren. Ich stellte nun die Mischung in Eiswasser und goss mit Chlorcalcium getrockneten Äther, und zwar die doppelte Volummenge, hinzu. Dadurch schied sich ein gelbes, krystallinisches Pulver ab, das nach wiederholtem Schütteln frei von gallertartigen Klümpchen, die anfangs sichtbar waren, zu Boden fiel. Durch Absaugen wurde die ätherische Lösung von dem gelben Pulver getrennt und letzteres nochmals in die Flasche gebracht, dort neuerdings mit Äther geschüttelt und wieder durch Absaugen von der ätherischen Lösung befreit. Es blieb dann ein hellgelbes, leicht zerreibliches Pulver zurück, welches heftig zum Niesen reizte. Ich habe dieses Product, welches sich an der Luft bald dunkelroth färbt und klebrig wird, nicht analysirt, da es sich nicht homogen erwies und ich kein Verfahren ausfindig machen konnte, es zu reinigen. In Alkohol löst es sich grösstentheils, es bleibt dabei eine weisse Salzmasse zurück, die auch in Wasser nicht vollständig löslich ist und demselben eine alkalische Reaction verleiht. Beim Kochen mit Kalilauge entwickelt es Ammoniak. Jedenfalls besteht diese gelbe Salzmasse grösstentheils aus dem Zinkdoppelsalze der neu entstandenen Base verunreinigt mit einem vielleicht dem Mercuriammoniumchlorid analogen Zinkammoniumchlorid.

Ich habe das durch Äther abgeschiedene gelbe Salz sofort nach dem Absaugen mit circa 250 g 10procentiger Kalilauge übergossen, mit Äther versetzt und so lange geschüttelt, bis das abgeschiedene Zinkoxydhydrat flockig und rein weiss erschien. Die ätherische Lösung wurde mit entwässerter Pottasche getrocknet und bei gelinder Wärme concentrirt. Beim Erkalten schieden sich bald farblose Krystallkrusten ab; endlich erstarrte der Kolbeninhalt zu einer nur wenig gelb gefärbten Krystallmasse. Die Menge dieser allerdings noch nicht reinen Base betrug durchschnittlich 60%₀ des verwendeten Hydrazons.

Die bei der oben beschriebenen Gewinnung des Zinkdoppelsalzes abgelaufenen ätherischen Lösungen liessen nach

dem Schütteln mit Kalilauge beim Abdestilliren ein rothbraun gefärbtes Öl zurück, in dem ich nur das Ausgangsmaterial, also Isobutylidenmethylphenylhydrazin, nachweisen konnte. Die Menge desselben betrug circa 36⁰/₀ der ursprünglich angewendeten Menge.¹

Pr-1^u-Methyl-3, 3-Dimethyl-Indoliumoxyhydrat.

Durch zweimaliges Umkrystallisiren aus kochendem Petroleumäther wurde die Base in Form von rein weissen Krusten erhalten, die unter dem Mikroskope Krystallprismen erkennen lassen, deren Endfläche ein verschobenes Sechseck darstellt. Die von den Krystallen abgegossene Ligroinlösung scheidet nach dem Concentriren und Abkühlen nochmals fast farblose Krystalle ab. Ein nicht unerheblicher Theil bleibt in der Mutterlauge gelöst und kann erst nach völligem Abdunsten des Petroleumäthers als gelb gefärbte Krystallmasse wiedergewonnen werden.

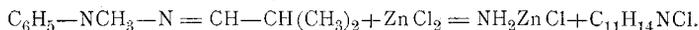
In Äther, Benzol und Alkohol ist die Base so leicht löslich, dass sie erst beim vollständigen Verdunsten des Lösungsmittels auskrystallisirt; dabei scheiden sich die Krystalle umso intensiver gelb gefärbt aus, je länger die Lösung an der Luft stand.

Auch die rein weissen, aus Petroleumäther erhaltenen Krystalle färben sich beim Liegen an der Luft allmähig gelb; sie lassen sich nur im gut verschlossenen Gefässe unverändert aufbewahren.

Der Schmelzpunkt der aus Petroleumäther krystallisirten Base liegt bei 95°, er wird durch noch mehrmaliges Umkrystallisiren der Base nicht erhöht.

Die trockene Substanz riecht schwach thymolähnlich, reizt aber die Schleimhäute stark und verursacht wiederholtes Niesen; sie ist bei gewöhnlicher Temperatur kaum merkbar flüchtig, dennoch bemerkt man nach längerem Aufbewahren im Exsiccator, dass derselbe im Innern mit einem gelbrothen Anfluge

¹ Darnach verläuft der Process ohne Nebenreaction; es liesse sich für denselben, wenn man die Existenz einer Zinkammoniumverbindung der Formel $ZnNH_2Cl$ annimmt, welche allerdings nicht erwiesen ist, die folgende Reactions-gleichung aufstellen:



bedeckt ist, welcher von der verflüchtigten und durch den Luft-sauerstoff veränderten Substanz herrührt.

Mit Wasserdämpfen lässt sich die Base, ohne Zersetzung zu erleiden, leicht übertreiben.

Beim Versuche, die Substanz bei 100° im Wasserstoffstrome zu trocknen, tritt Zersetzung ein; sie erleidet dabei durch Wasserabspaltung und Verflüchtigung von Substanz einen stets zunehmenden erheblichen Gewichtsverlust. Der nach mehrstündigem Erwärmen noch gebliebene Rückstand zeigt (vergl. die Analyse VI) eine andere Zusammensetzung.

In verdünnten Säuren löst sich die Base schon in der Kälte leicht auf, die Lösungen färben sich bald gelb und hinterlassen das entsprechende Salz erst beim vollständigen Verdunsten als stark gelb gefärbten, krystallinischen Rückstand.

Setzt man zur Lösung der Base in verdünnten Säuren Kalilauge, Ammoniak oder Natriumcarbonat, so entstehen zunächst milchige Trübungen in Folge der Ausscheidung von öligen Tröpfchen, bei weiterem Zusatz der Laugen bildet sich aber eine vollständig klare Lösung, aus der sich nach kurzer Zeit glänzende, unter dem Mikroskope rhombenförmige Blättchen abscheiden. Ebenso leicht löst Wasser die noch milchige Trübung auf und lässt die Base, wenn die Mischung nicht zu sehr verdünnt wurde, in gleichgeformten Krystallen wieder erscheinen.¹ Nur Ammoniak scheint die Abscheidung der Krystalle zu verzögern.

Die krystallisirte Base ist in Wasser in der Kälte sehr schwer, beim Kochen etwas leichter löslich; die wässrige Lösung bläut rothes Lackmuspapier nicht.

Die aus den alkalischen Lösungen abgeschiedenen Krystalle haben dieselbe Zusammensetzung, wie die durch Umkrystallisiren aus Ligroin gewonnene Substanz; auch sie veränderten ihr Aussehen im Vacuumexsiccator nicht und erlitten keine Gewichtsabnahme.

¹ Durch dieses Verhalten erinnert die Base an das Cocaïn, welches unmittelbar nach der Fällung mit Laugen, worauf C. Liebermann (Ber. d. d. chem. Gesellschaft, Bd. 21, S. 3201) aufmerksam machte, durch Wasser ebenfalls gelöst wird, dann in Form glänzender Krystallnadeln sich abscheidet.

Die folgenden übereinstimmenden Resultate der Elementaranalyse beweisen, dass die Zusammensetzung der Base der Formel $C_{11}H_{15}NO$ entspricht.

Zu den Analysen wurde die Substanz nach mehrstündigem Stehen im Vacuum über Natronkalk, wobei sie die nur unbedeutende Gewichtsabnahme von 0·1—0·2 Procent erlitt, eingewogen.

- I. 0·2076 g gaben 0·1534 g Wasser und 0·5647 g Kohlendioxyd.
- II. 0·2031 g gaben 0·1622 g Wasser und 0·5655 g Kohlendioxyd.
- III. 0·2469 g gaben $17·7\text{ cm}^3$ feuchten Stickstoff, gemessen bei 19° C. und 737 mm Druck.
- IV. 0·2575 g gaben $18·7\text{ cm}^3$ feuchten Stickstoff, gemessen bei $18^\circ 5\text{ C.}$ und 736 mm Druck.
- V. 0·2599 g der aus dem sauren Sulfate durch Kalilauge gefällten Base gaben 0·1988 g Wasser und 0·7078 g Kohlendioxyd.
- VI. 0·2967 g verloren nach dreimaligem halbstündigen Erwärmen auf 100° im Wasserstoffstrome 0·0551 g an Wasser und Substanz, die nach dem Erwärmen zurückgebliebene Menge, also 0·2416 g gaben 0·1778 g Wasser und 0·6924 g Kohlendioxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden					Berechnet für
	I	II	III	IV	V	$C_{11}H_{15}NO$
C	74·19	74·11	—	—	74·29	74·57
H	8·21	8·66	—	—	8·50	8·47
N	—	—	7·99	8·10	—	7·91

	Gefunden ¹	Berechnet für
	VI	$(C_{11}H_{14}N)_2O$
C	78·16	78·57
H	8·18	8·33

Das Moleculargewicht wurde durch die Bestimmung der Siedepunktserhöhung des reinen Äthers im Beckmann'schen Apparate ermittelt (Constante für Äther = 21·05).

¹ Der annähernden Übereinstimmung mit der nebenbei angeführten Formel lege ich keine Bedeutung bei, da die Probe bei 100° stetig an Gewicht abnahm. Ich habe die Untersuchung, ob hier wirklich ein Oxyd zurückgeblieben war, nicht weiter verfolgt, sondern wollte nur constatiren, ob die Substanz etwa Krystallwasser enthält, letzteres ist bei diesem Verhalten ausgeschlossen.

Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz	Concentration	Temperaturerhöhung	Gefundenes Moleculargewicht	Berechnet für $C_{11}H_{15}NO$
13·50	0·1237	0·916	0·116°	166·2	177
13·50	0·2310	1·711	0·208	173·1	177
13·50	0·3676	2·723	0·328	174·7	177
13·50	0·5468	4·050	0·479	177·9	177

Eine Lösung der Base in concentrirter Salzsäure gibt mit einem Tropfen Eisenchlorid eine gelbe, in Wasser und Weingeist leicht lösliche Fällung, die, auf dem Objectglase erzeugt, unter dem Mikroskope ölige Tropfen darstellt, welche durch Reiben mit dem Glasstabe sofort zu würfelförmigen Kryställchen erstarren.

Mit concentrirter Schwefelsäure gibt die Base eine farblose Lösung, die mit einem Körnchen Kaliumbichromat verrieben, eine wenig intensive, braune Färbung annimmt, wenn die Base rein ist, hingegen sich stark fuchsinroth färbt, falls die Base schon durch längeres Liegen an der Luft gelb geworden ist.

Auffällig ist die stark reducirende Wirkung dieser Base. Kaliumpermanganat wird schon in der Kälte sofort entfärbt; eine alkoholische Silbernitratlösung wird gleichfalls schon bei gewöhnlicher Temperatur reducirt, die oberhalb des reducirten Silbers sich abscheidende Lösung erscheint dabei schön roth gefärbt; eine mit Weingeist versetzte ammoniakalische Silberlösung wird schon in der Kälte unter Spiegelbildung, in der Wärme unter Abscheidung von grauweissem Silberpulver reducirt; hingegen bleibt wässrige Silbernitratlösung lange unverändert und wird auch die wässrige ammoniakalische Silberlösung nur sehr langsam reducirt. Mit alkalischer Kupferlösung kann die Base lange gekocht werden, ohne dass eine Reduction eintritt; die dabei beim Erkalten auskrystallisirende Substanz zeigt noch den unveränderten Schmelzpunkt der Base.

Eine ätherische Lösung der Base gibt mit ätherischer Pikrinsäure sogleich eine gelbe, aus nadelförmigen Krystallen

bestehende Fällung. Dieses Pikrat schmilzt nach dem Abwaschen mit Äther bei 133° ; es ist in kochendem Benzol ziemlich schwer löslich und krystallisirt daraus in kleinen, schwach röthlich gefärbten Krystallkörnern, die bei 130° schmolzen. Aus heissem Alkohol, worin es leichter löslich ist, scheidet es sich in Form von röthlichgelben, säulenförmigen Krystallen ab, die bei 129° schmelzen. Vermuthlich bewirkt die beim Umkrystallisiren sich vollziehende Oxydation, welche die Pikrinsäure verursacht, das Sinken des Schmelzpunktes und die Veränderung der Farbe des Pikrates.

Salze der Base.

Das salzsaure Salz bleibt nach dem Verdunsten der Lösung der Base in verdünnter Chlorwasserstoffsäure im Vacuum über Natronkalk und Schwefelsäure in Form von gelbrothen, säulenförmigen Krystallen zurück, die bei 130 — 131° unter lebhafter Gasentwicklung schmelzen. Es hatte nicht das Aussehen einer reinen Substanz und konnte auch wegen der leichten Löslichkeit nicht durch Umkrystallisiren gereinigt werden. Auch beim Einleiten von trockenem Chlorwasserstoffgas in die ätherische Lösung der Base bekam ich kein reines Salz. Es schied sich dabei als feuchter Überzug der Gefässwand ab, welcher erst nach dem Abgiessen des Äthers, der nichts davon gelöst enthielt, beim Einstellen des Kolbens in den Vacuumexsiccator Krystalle bildete. Diese waren gleichfalls gefärbt. Ihr Schmelzpunkt lag bei 131° .

Ebensowenig gelang es mir aus den Lösungen der Base in anderen Säuren die Salze farblos zu erhalten.

Hingegen gibt die ätherische Lösung der Base mit alkoholischer Schwefelsäure sogleich eine Ausscheidung von farblosen, unter dem Mikroskope vierseitigen Blättchen. Das Salz ist ein saures Sulfat. Die Darstellung desselben gelingt nur dann gut, wenn man die ätherische Lösung von 1 Molekül der Base mit der vorher abgekühlten Lösung von 1 Molekül Schwefelsäure in der 20fachen Menge absoluten Alkohols versetzt. Nach dem Abgiessen des Äthers werden die Krystalle in möglichst wenig absolutem Alkohol gelöst und durch Zugabe von trockenem Äther neuerdings abgeschieden.

Das vom Äther befreite Salz erleidet auch nach mehrstündigem Liegen an der Luft keine Gewichtsveränderung, nur färbt es sich dabei, namentlich am Lichte, gelb.

Das lufttrockene Salz hat folgende Zusammensetzung:

0·2638 g gaben 0·4599 g Kohlendioxyd und 0·1486 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{14}N \cdot HSO_4 + H_2O$
C	47·54	48·00
H	6·26	6·18

Es verliert bei mehrtägigem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure sein Krystallwasser vollständig.

- I. 0·5075 g lufttrockenes Salz nahmen im Vacuumexsiccator um 0·0333 g ab.
 II. 0·2912 g lufttrocken, verloren 0·0196 g an Gewicht.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_{14}N \cdot HSO_4 + H_2O$
	I	II	
Krystallwasser	6·56	6·73	6·56

Das wasserfreie Salz gab bei der Analyse:

- I. 0·2716 g gaben 0·5084 g Kohlendioxyd und 0·1329 g Wasser.
 II. 0·4345 g gaben 0·3952 g Bariumsulfat.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_{14}N \cdot HSO_4$
	I	II	
C	51·05	—	51·36
H	5·44	—	5·82
S	—	12·49	12·45

Das lufttrockene Salz schmilzt in der Capillare zwischen 115—120°, kann aber schon durch längeres Erwärmen auf 100° zum Schmelzen gebracht werden. Wasserfrei schmilzt es scharf bei 129°. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol. Die wässrige Lösung zeigt auf Lackmus saure Reaction und hat einen anfangs sauren, hinterher anhaltend brennenden Geschmack.

Herr Dr. Otto v. Fürth, Assistent am pharmakologischen Institute des Herrn Prof. Franz Hofmeister, hatte die Güte, das Salz auf die physiologische Wirkung zu prüfen. Er theilt hierüber Folgendes mit:

»Bei Fröschen (Temporariae) bewirken Dosen von 0·005—0·02, vom Rückenlymphsacke aus beigebracht, nach einem kurzen Stadium motorischer Unruhe Apathie, motorische Parese, inspiratorische Aufblähung des Leibes, Respirationsstillstand, weiters Krämpfe vom Typus der bei Pikrotoxin-Vergiftung auftretenden Convulsionen. Später tritt cerebrale Lähmung auf, Aufhören der Reflexe, Herzstillstand. — Nach vorausgehender Durchtrennung des Halsmarkes bleiben die Convulsionen aus.

Bei Kaninchen erweisen sich Dosen unter 0·1 (pro Kilo Körpergewicht) unwirksam. Dosen von etwa 0·2 veranlassen Krampfanfälle — gleichfalls dem Typus der Hirn-Krampfgifte entsprechend — welche mit einem plötzlich ausgestossenen Schrei, hochgradiger Unruhe und Salivation beginnen, dann erst die Muskeln des Kopfes (Kau- und Drehbewegungen des Kopfes), dann jene der Extremitäten ergreifen (Spring- und Laufbewegungen), sodann in sehr heftigen stossweise erfolgenden Streckkrämpfen der Extremitäten und des Kopfes ihren Höhepunkt erreichen. Nach wiederholtem, in kurzen Intervallen erfolgtem Eintritte der Krampfanfälle kann die sich anschliessende allgemeine Erschlaffung in Genesung übergehen. — Nach grossen Dosen (0·3—0·5 pro Kilo) führt der mit grosser Intensität einsetzende Krampfanfall sofort zum Tode«.

Ähnliche, jedoch nicht damit identische Giftwirkungen kommen dem Piperidon von C. Schotten¹ und dem Pyrrolidon von S. Gabriel² zu, über die Schotten berichtet,³ dass sie ebenfalls Krampfgifte sind, aber mehr Ähnlichkeit mit der Strychninwirkung zeigen. Auch chemisch steht die vorliegende Base zu den genannten Verbindungen in enger Beziehung, da sie leicht Sauerstoff aufnimmt und damit in eine dem Pyrrolidon

¹ Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft, XXI. Bd. (1888), S. 2244.

² Ebenda, XXII. Bd. (1889), S. 3338.

³ Ebenda, XXI. Bd., S. 2244 und XXIII. Bd. (1890), S. 1773.

ähnlich constituirte Verbindung, nämlich in das später beschriebene Indolinon übergeht.

Abgesehen von der physiologischen Wirkung verhält sich die Base auch in Bezug auf ihr Verhalten zu den Alkaloidreagentien wie ein Alkaloid. Mit Phosphormolybdänsäure, mit Jodquecksilberjodkalium geben ihre schwach sauren Lösungen auch noch bei starker Verdünnung Niederschläge. Auch Goldchlorid erzeugt noch in sehr verdünnten Lösungen einen Niederschlag, dieser ist zunächst amorph, verwandelt sich aber bald in nadelförmige Krystalle.

Mit Quecksilberchlorid gibt die salzsaure Lösung ein schwer lösliches Doppelsalz, das nadelförmige Krystalle bildet, bei 125° schmilzt und sich aus kochendem Wasser umkrystallisiren lässt.

Mit einer concentrirten Lösung von Ferrocyankalium scheidet sich aus der nicht allzu sauren Lösung ein in langen vierseitigen Blättchen krystallisirtes Ferrocyamid aus.

Platindoppelsalz $(C_{11}H_{14}NCl)_2PtCl_4$.

Die wässrige Lösung des salzsauren Salzes gibt mit Platinchlorid in nicht zu sehr verdünnten Lösungen ein körniges, röthlichgelbes Doppelsalz, das unter dem Mikroskope vierseitige, zugespitzte Prismen darstellt. Das Doppelsalz ist wasserfrei, es bräunt sich bei 130° und schmilzt bei 161° unter Gasentwicklung.

I. 0·2645 g gaben 0·0973 g Wasser und 0·3493 g Kohlendioxyd.

II. 0·2766 g gaben 0·0742 g Platin.

III. 0·2138 g gaben 0·2564 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für $(C_{11}H_{14}NCl)_2PtCl_4$
	I	II	III	
C	36·02	—	—	36·25
H	4·09	—	—	3·85
Cl.....	—	—	29·44	29·26
Pt.....	—	26·83	—	26·77

Verhalten der Base zu concentrirter Salzsäure.

Während die Base beim Erwärmen der verdünnten sauren Lösungen, besonders schnell bei Gegenwart von Weingeist, unter Rothfärbung so verändert wird, dass beim Übersättigen mit Laugen nur mehr amorphe, gelbrothe Fällungen entstehen, gibt die Lösung der Base in concentrirter Salzsäure (1·19 spec. Gew.) beim Kochen zunächst eine milchig weisse Trübung, die bald farblose, ölige Tropfen erkennen lässt. Nach einstündigem Kochen am Rückflusskühler ist die Umwandlung beendet. Das nach dem Verdünnen mit Wasser in Äther aufgenommene Öl bleibt, nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Pottasche, beim Abdestilliren des Äthers nur schwach gelb gefärbt zurück. Es wurde zur Reinigung destillirt, dabei blieb vom Beginn bis zu Ende der Destillation der Siedepunkt constant.

Das Destillat war blassgelb gefärbt und zeigte eine schwache bläuliche Fluorescenz. Es destillirte bei 750 *mm* Luftdruck zwischen 283 und 284° (Thermometer ganz im Dampf). Das Öl färbte sich auf Zugabe einer Lösung von Pikrinsäure in Benzol dunkelbraunroth und schied bald braunrothe Krystallnadeln ab, die nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Benzol genau bei 150° schmolzen.

Die Elementaranalyse ergab:

0·2438 *g* gaben 0·7412 *g* Kohlendioxyd und 0·1839 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{13}N$
C	82·91	83·02
H	8·38	8·11

Der Siedepunkt des Öles, der Schmelzpunkt und das Aussehen des Pikrates, sowie das Ergebniss der Analyse beweisen die Identität dieser Substanz mit dem von Degen¹ durch Schmelzen der Dimethylindolessigsäure mit Chlorzink dargestellten Trimethylindol.

¹ Ann. der Chemie; 236. Bd., S. 161.

Als bisher unbekannte Eigenschaft des Trimethylindols kann ich erwähnen, dass es bei Winterkälte erstarrt. Die Krystalle stellen lange, schief abgeschnittene Blättchen dar; sie schmelzen bei $+18^{\circ}$ C. (Thermometer ganz von der schmelzenden Substanz umgeben).

Die Menge des aus der Base entstandenen Trimethylindols stimmt mit der theoretischen Berechnung für die vollständige Überführung fast überein. Es wurden in einem Falle 75%, in einem zweiten Falle 80% der Base an ätherfreiem Öle erhalten, während die Theorie $89\cdot8\%$ verlangt.

Verhalten der Base zu Salpetersäure.

Wird die Lösung der Base in concentrirter Salpetersäure (1·4 spec. Gew.) auf dem Wasserbade erwärmt, so entwickeln sich unter Braunfärbung der Flüssigkeit bald rothbraune Dämpfe. Beim Verdünnen fällt ein braungelbes Öl, das beim Erwärmen der verdünnten Mischung sich in Form von gelben Krystallen abscheidet. Die gewaschenen und getrockneten Krystalle schmolzen bei 145° C.

Bei gleicher Behandlung der Base mit der 25fachen Menge Salpetersäure von nur 1·15 spec. Gew. bildete sich, wie der Schmelzpunkt erkennen liess, dasselbe Product, dessen Menge bei Anwendung von 5 g der Base 6 g betrug.

Das nach dem Erkalten abgeschiedene Product wurde gewaschen, getrocknet und aus kochendem Weingeist umkrystallisirt. Es bildet gelbe Krystallkörner, die unter dem Mikroskope fast würfelförmig aussehen und bei 148° schmelzen.

In Sodalösung und selbst in Kalilauge ist das Product fast unlöslich, auch in Säuren ist es nur schwer löslich. Leicht löst es sich in Benzol und in heissem Eisessig.

Nach dem Resultate der Analyse ist die vorliegende Substanz ein Dinitroproduct von der Zusammensetzung



- I. 0·1957 g lufttrockene Substanz gaben 0·3561 g Kohlendioxyd und 0·0746 g Wasser.
- II. 0·3124 g gaben 45 cm^3 feuchten Stickstoff, gemessen bei 20° und 734 mm Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{11}H_{11}NO(NO_2)_2$
C	49·63	—	49·81
H	4·23	—	4·15
N	—	15·90	15·85

Die bei der Darstellung des Nitroproductes von demselben abfiltrirte, schwach gelb gefärbte Lösung konnte nach der Ausbeute an Nitroproduct nur mehr geringe Mengen eines etwa dabei gleichzeitig entstandenen Oxydationsproductes enthalten. Nach dem Neutralisiren mit Soda, wobei noch eine geringe Ausscheidung desselben Nitroproductes eintrat, blieb beim Verdunsten ein Salzurückstand, der mit Chlorcalcium eine geringe, in Essigsäure unlösliche Fällung gab, also wahrscheinlich Oxalsäure enthielt.

Verhalten der Base zu Bromwasser.

Wird Bromwasser zur Lösung der Base in verdünnter Schwefelsäure gebracht, so tritt rasch Entfärbung ein; neuerdings zugesetzte Mengen bewirken zunächst die Bildung einer rothbraunen Ausscheidung, die beim Schütteln rasch ihre Farbe verliert und sich in ein weisses krystallinisches Product verwandelt. Zur Darstellung dieses Productes wurde Bromwasser in solchem Überschusse zugegeben, dass die Mischung auch nach mehreren Stunden noch stark nach Brom roch. Nach ein-tägigem Stehen wurde das rothbraun gefärbte Product auf dem Filter gesammelt und so lange mit warmem Wasser gewaschen, bis es rein weiss aussah. Nach dem Trocknen zeigte es den Schmelzpunkt $122-124^\circ$, durch Umkrystallisiren aus heissem Weingeist, worin es ziemlich leicht löslich ist, wurde es gereinigt. Dabei stieg der Schmelzpunkt auf 126° und blieb dann auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren constant.

Das Product bildet bei raschem Abkühlen der gesättigten alkoholischen Lösung farblose dünne Nadeln, bei langsamem Abkühlen wetzsteinförmige Krystalle. Es löst sich in heissem Wasser und kochenden Laugen nicht, in Säuren ist es nur

schwer löslich. Die lufttrockene Substanz hat die vorigem Nitroproducte analoge Zusammensetzung $C_{11}H_{11}NOBr_2$.

I. 0·3015 *g* gaben 0·4389 *g* Kohlendioxyd und 0·0960 *g* Wasser.

II. 0·3190 *g* gaben nach dem Glühen mit Kalk 0·3581 *g* Bromsilber.

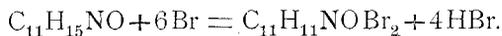
In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	$C_{11}H_{11}NOBr_2$	$C_{11}H_{13}NOBr_2$
C	39·70	—	39·64	39·40
H	3·53	—	3·30	3·88
Br	—	47·77	48·05	47·76

Weil die Unterschiede des Procentgehaltes der beiden Verbindungen innerhalb der zulässigen Fehlergrenzen liegen, so wurde die Darstellung des Bromproductes quantitativ durchgeführt.

0·5310 *g* (3 Mol.) Base wurden in 9 *cm*³ (1 : 15) verdünnter Schwefelsäure gelöst und in einer Stöpselflasche mit 214 *cm*³ Bromwasser, das frei von Bromwasserstoff war und nach der maassanalytischen Bestimmung 1·490 *g* freies Brom enthielt, versetzt und 24 Stunden unter wiederholtem Schütteln stehen gelassen. Das vom Bromproduct abgelaufene Filtrat und Waschwasser wurde auf 500 *cm*³ ergänzt. 100 *cm*³ davon enthielten noch 0·0181 *g* unverbrauchtes Brom, andererseits gaben 100 *cm*³ nach der Reduction mit schwefliger Säure 0·4614 *g* Bromsilber.

Darnach waren für 1 Mol. der Base 466 Theile Brom unter Abspaltung von 301 Theilen Bromwasserstoff verbraucht worden.¹ Somit vollzog sich die Bromirung nach folgender Gleichung:



Diese Reaktionsgleichung entspricht vollkommen der Bildung des Bromproductes bei der Base $(C_{10}H_{11}N)_3$.²

In concentrirter Schwefelsäure löst sich das Product ohne Färbung auf, die Lösung wird beim Verreiben mit einigen Kryställchen von Kaliumbichromat violett gefärbt.

¹ Bei der Bildung des zweiten nach dem Ergebnisse der Analyse in Betracht kommenden Productes wären theoretisch für 1 Mol. Base nur 320 Theile Brom erforderlich und hätten nur 162 Theile Bromwasserstoff entstehen können.

² Monatshefte für Chemie, Jahrg. 1895, Bd. 16, S. 864.

Reductionsproduct der Base.

In der salzsauren Lösung der Base verursacht Zinkstaub eine weisse Trübung, die von einem indifferenten Reductionsproduct der Base herrührt.

Zur Darstellung dieses Productes war es erforderlich, die oxydirende Wirkung der Luft zu verhindern und vorzeitiges Erwärmen zu vermeiden, um nicht die noch unreducirte Base in Trimethylindol überzuführen.

Ich habe deshalb die mit Zinkstaub versetzte Lösung der Base in Salzsäure unter Durchleiten von Wasserstoff zunächst vier Stunden hindurch bei gewöhnlicher Temperatur stehen gelassen und erst dann durch mässiges Erwärmen die Beendigung der Reaction veranlasst. Beim Filtriren der mit Wasser stark verdünnten Mischung blieb das Reductionsproduct beim Zinkstaub. Dieser wurde nach dem Auswaschen über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet und dann mit möglichst wenig absolutem Alkohol gekocht. Die kochend heiss filtrirte Lösung schied beim Erkalten farblose Krystallblättchen ab. Eine nochmalige Digestion des Zinkstaubes mit wenig Alkohol lieferte abermals die gleiche Krystallisation. Die vereinigten alkoholischen Mutterlaugen gaben einen öligen Rückstand, dessen Menge ungefähr dem Gewichte der erhaltenen Krystalle gleich kam. Ich habe diesen öligen Rückstand, der sich an der Luft bald braun färbte, nicht näher untersucht.

Das krystallisirte Product schmolz bei 122° , durch noch mehrmaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol stieg der Schmelzpunkt auf 129° und blieb dann constant.

Seinem ganzen Verhalten nach ist dieses Reductionsproduct offenbar unter Aneinanderlagerung zweier Moleküle der Base entstanden. Auch die Resultate der Elementaranalyse stehen mit dieser Annahme in Übereinstimmung. Sie weisen nämlich auf die Formel $C_{11}H_{14}N$, das ist $(C_{11}H_{14}N)_2$, hin.

- I. 0·2200 g der zweimal aus Alkohol krystallisirten, lufttrockenen Substanz gaben 0·6619 g Kohlendioxyd und 0·1737 g Wasser.
- II. 0·1993 g der viermal aus Alkohol krystallisirten, lufttrockenen Substanz gaben 0·6024 g Kohlendioxyd und 0·1596 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	$C_{11}H_{14}N$	$C_{11}H_{15}N$
C	82·05	82·43	82·50	81·99
H	8·77	8·90	8·75	9·32

Die Bildung eines solchen indifferenten Reductionsproductes steht nicht ohne Analogie da, sie ist für Acridin charakteristisch und tritt auch nach A. Bernthsen¹ bei dem früher als Methylphenylacridiniumhydroxyd bezeichneten Alkoholate² ein; sie wurde auch, um auf eine der vorliegenden Base näherstehende Verbindung hinzuweisen, von L. Knorr³ bei der Einwirkung von Natriumamalgam auf Methyllepidon beobachtet. Die Versuche, dieses Reductionsproduct durch mässige Oxydationsmittel wieder in die Base überzuführen, waren erfolglos. Sowohl die Zusammensetzung, sowie das im Folgenden erwähnte Verhalten der Base zu Oxydationsmitteln stehen dieser Rückbildung im Wege.

Oxydationsproduct der Base.

Die Base sollte nach ihrer dem Methylchinoliniumhydroxyd ähnlichen Zusammensetzung durch das Decker'sche Oxydationsverfahren, d. i. mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung eine dem Methylchinolon entsprechende Verbindung geben. Das Resultat zweier Versuche, die genau nach der für die Oxydation von Chinolinjodmethylat von Decker⁴ angegebenen Vorschrift ausgeführt wurden, war ein dunkel gefärbtes Öl, das sich mit Säuren violett färbte und nach seinem sonstigen Verhalten keine einheitliche Verbindung zu sein schien.

Besseren Erfolg erzielte ich beim Versuche, die Base in alkoholischer Lösung mit einer alkoholischen Lösung von Silbernitrat unter Zusatz von Ammoniak zu oxydiren. Die Oxydation geht bei gewöhnlicher Temperatur sehr langsam

¹ Berichte der deutschen chem. Gesellschaft, Bd. XVIII (1885), S. 1815.

² Journ. für praktische Chemie, Bd. 45, S. 195.

³ Annalen der Chemie, Bd. 236, 109.

⁴ Journ. für praktische Chemie, Bd. 47, S. 31.

vor sich, sie wird erst, wie ich mich durch Wägung des abgeschiedenen Silbers überzeugte, durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade beendet. Um dabei die Bildung gefärbter Producte zu vermeiden, ist stets für einen Überschuss an Ammoniak zu sorgen. Das Reactionsproduct wurde durch Filtriren vom abgeschiedenen Silber getrennt, durch Destillation vom Alkohol befreit und nach dem Verdünnen mit Wasser durch Schütteln mit Äther gelöst. Die mit Kaliumcarbonat getrocknete ätherische Lösung hinterliess ein nur schwach braun gefärbtes Öl.

Die Menge des sorgfältig vom Äther befreiten Productes, wie die des abgeschiedenen Silbers entsprachen nahezu der folgenden Gleichung:



3·42 *g* Base wurde in wenig Weingeist gelöst, mit einer alkoholisch ammoniakalischen Lösung von 10 *g* Silbernitrat 10 Stunden hindurch am Rückflusskühler im Wasserbade erwärmt. Die Menge des reducirten Silbers betrug 3·89 *g*, die Ausbeute an Oxydationsproducte 3 *g*. Die theoretische Berechnung erfordert bei der Annahme obiger Gleichung 4·17 *g* Silber und 3·38 *g* Oxydationsproduct.

Ebenso behandelt gaben 6·38 *g* Base 7·08 *g* Silber und 5·7 *g* Oxydationsproduct, während die Theorie 7·79 *g* Silber und 6·30 *g* Oxydationsproduct verlangt.

Das Product lässt sich ohne Zersetzung bei gewöhnlichem Druck destilliren. Der Umstand, dass das Thermometer während der ganzen Destillation nur zwischen 260—265° schwankte, sprach für die Reinheit der Substanz. Das Destillat ist ein farbloses Öl, das pfefferminzartig, hinterher aber acetamidähnlich riecht und unter einem Druck von 751 *mm* bei 264—265° siedet (Thermometer ganz im Dampf).

Die Elementaranalyse bestätigte die obiger Gleichung zu Grunde gelegte Formel $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}$.

- I. 0·1997 *g* des öligen Productes gaben 0·5508 *g* Kohlendioxyd und 0·1328 *g* Wasser.
- II. 0·2431 *g* gaben 17·8 *cm*³ feuchten Stickstoff, gemessen bei 23° C. und 764 *mm* Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_{13}NO$
	I	II	
C	75·23	—	75·43
H	7·39	—	7·43
N	—	8·29	8·00

Als ich das ölige Product im gut verschlossenen Gefässe einen Tag bei strenger Winterkälte im Freien stehen liess, war es vollständig zu farblosen, säulenförmigen Krystallen erstarrt. Reste des noch im Zimmer aufbewahrten Öles erstarrten bei Berührung mit einem solchen Krystall sofort. Umso auffälliger war es, dass die im Freien entstandenen Krystalle schon bei der Berührung mit den Fingern schmolzen, während die im Zimmer erhaltenen Krystalle einen Schmelzpunkt von 50° zeigten. Dieses Verhalten wurde mir erklärlich, als ich einen Krystall der niedrig schmelzenden Form im Zimmer unter dem Mikroskop betrachten wollte. Schon beim Auflegen auf das Objectglas wurde er weiss und undurchsichtig. Der so veränderte Krystall schmolz dann ebenfalls nahe bei 50° .

Die Substanz krystallisirt also in zwei Formen, von denen die niedrig schmelzende die labile, die bei 50° schmelzende die stabile ist. Da es mir nicht gelungen ist, die bei 50° schmelzenden Krystalle bei starker Kälte durch Berührung mit einem Krystall der labilen Form in die niedrig schmelzende Substanz überzuführen, so halte ich diese Formen für monotrope Modificationen.¹ Die nur mit besonderer Vorsicht ausführbare Schmelzpunktbestimmung der labilen Form ergab für diese den Schmelzpunkt von 25° .

Die Krystalle der stabilen Form fallen besonders schön aus, wenn man ihre alkoholische Lösung über einen Krystall derselben Modification langsam verdunsten lässt; sie stellen dann durchsichtige, dachziegelartig über einander gelegte rhombenförmige Blättchen dar.

Dass die Krystalle vom Schmelzpunkte bei 50° nicht etwa eine polymere Form der niedriger schmelzenden Substanz

¹ Lehmann, Molecularphysik, Bd. 1, S. 193.

darstellen, beweist das Resultat der Moleculargewichtsbestimmung. Die im Beckmann'schen Apparate beobachtete Siedepunktserhöhung des reinen Äthers wies auf die einfache Formel $C_{11}H_{13}NO$ hin.

Constante für Äther: 21·05.

Gewicht des Lösungsmittels	Gewicht der Substanz (Schmelzpunkt 50°)	Temperaturerhöhung	Gefundenes Moleculargewicht	Berechnet für	
				$C_{11}H_{13}NO$	$C_{22}H_{26}N_2O_2$
13·15	0·1218 g	0·112°	174·1	175	350
13·15	0·2652	0·232	182·7	175	350
13·15	0·3354	0·298	180·1	175	350
13·15	0·6206	0·549	180·9	175	350

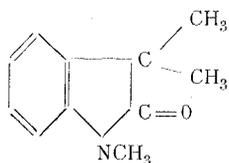
Die Krystalle sind in organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich, in Wasser lösen sie sich selbst beim Kochen nur in geringer Menge. Die heissgesättigte Lösung scheidet beim Erkalten nur wenige Kryställchen (vom Schmelzpunkte 47°) ab. In Laugen ist die Substanz unlöslich.

Mit Wasserdämpfen verflüchtigt sich diese Verbindung sehr leicht. Da nun die Eigenschaft, mit Wasserdämpfen sich zu verflüchtigen, gerade den Lactimäthern, nicht aber den Lactamäthern zukommt¹ und die vorliegende Verbindung ihrer Entstehung nach, die Methylgruppe an Stickstoff gebunden haben muss, so suchte ich durch Anwendung des Z e i s e l'schen Verfahrens zur Methoxybestimmung hierüber Aufklärung zu erhalten.² Das Resultat war ein absolut negatives.³ Die Verbindung ist somit ein Lactamäther und doch mit Wasserdämpfen leicht flüchtig. Ihrer Entstehung nach kommt ihr die folgende Constitution zu:

¹ Friedländer und Müller, Berichte der Deutschen chem. Gesellsch., XX (1887), S. 2009.

² L. Knorr, Methoxylepudin und Methyllepudin. Ann. der Chemie, Bd. 236, S. 105.

³ Die Verbindung konnte nach Beendigung des Versuches durch Verdünnen der Jodwasserstoffsäure, Übersättigen mit Lauge und Ausschütteln mit Äther wieder unverändert und krystallisiert zurückgewonnen werden.



Ich bezeichne diese Verbindung, welche ein Derivat des Oxindols ist, der gebräuchlichen Nomenclatur¹ entsprechend, als *Pr-1''-Methyl-3,3-Dimethyl-2-Indolinon*.

In concentrirten Säuren löst sich das Indolinon auf, beim Verdünnen wird es aus diesen Lösungen in Form von öligen Tröpfchen wieder abgeschieden.

Die Lösung in concentrirter Salzsäure gibt beim Eintragen in ganz concentrirte Platinchloridlösung sogleich eine Ausscheidung von kleinen unter dem Mikroskope würfelförmigen Krystallen. Sie wurden auf einem Platinconus abgesaugt, mit concentrirter Salzsäure gewaschen, zwischen Papier und endlich durch Liegen an der Luft getrocknet.

Die lufttrockenen Krystalle erleiden im Vacuum über Schwefelsäure und Natronkalk endlich auch beim Erwärmen im Vacuum auf 80° keinen Gewichtsverlust. Bei 100° färben sich die Krystalle stark braun und nehmen anfangs rasch, bei längerem Erwärmen aber immer noch, wenn auch weniger bedeutend, an Gewicht ab. Das Salz schmilzt bei 157° unter Gasentwicklung. Beim Befeuchten mit Wasser wird es flüssig und bildet dann dunkelbraune, ölige Tropfen.

Die Analyse des lufttrockenen Salzes weist auf die Zusammensetzung $(C_{11}H_{13}NOHCl)_2PtCl_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$ hin. Das Kry-

¹ v. Pechmann. Ber. d. d. chem. Gesellsch., Bd. XVIII (1885), S. 318. Bezüglich der Zählung vergl. L. Knorr, Ann. der Chemie, 236, 292.

Indolinon nannte ich die Verbindung, weil sie sich zum Indolin, dessen Derivate zum Theil bekannt sind, z. B. Hydromethylketol von Jackson, Hydro-*Pr-1''*-Methylindol von Wenzing etc., so verhält wie Pyrrolidon zu Pyrrolidin. Die Bezeichnung Indolon wäre ebenso uncorrect, als es die Benennung Chinolon und Lepidon für Derivate, die sich von einer um 2 Atome Wasserstoff reicheren Verbindung als Chinolin und Lepidin ist, ableiten, trotz der Gebräuchlichkeit ist. Wenn man Aceton Propanon nennt, so bleibt für diese Verbindung nur die Wahl für Indolinon. Der Ausdruck Indolin ist der von G. L. Ciamician und M. Dennstedt eingeführten Bezeichnung Pyrrolin (Ber. d. d. chem. Gesellsch., Bd. XVI (1883), S. 1539, nachgebildet.

stallwasser konnte wegen des vorher erwähnten Verhaltens nicht direct bestimmt werden.

- I. 0·2939 *g* gaben 0·3578 *g* Kohlendioxyd und 0·1060 *g* Wasser.
 II. 0·3260 *g* gaben nach dem Abglühen 0·0811 *g* Platin.
 III. 0·3084 *g* gaben nach dem Glühen mit Kalk 0·3346 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	$(C_{11}H_{13}NOHCl)_2PtCl_4 + 1\frac{1}{2}H_2O$
C	33·20	—	—	33·55
H	4·01	—	—	3·94
Pt	—	24·87	—	24·76
Cl	—	—	27·16	27·07

Das Goldsalz fällt ölig. Es gelingt durch Erwärmen mit nicht zu viel concentrirter Salzsäure das Salz beim Abkühlen der Mischung krystallisirt zu erhalten.

Bei Anwendung von 1 *g* Indolinon, das in 10 *cm*³ concentrirte Salzsäure von 1·19 spec. Gew. gelöst und mit 70 *cm*³ einer 3procentigen Goldchloridlösung gefällt wurde, entstanden nach dem Erwärmen mit 50 *cm*³ concentrirter Salzsäure beim Abkühlen hellgelbe, durchsichtige Blättchen von der Form eines verschobenen Sechseckes. Sie wurden abgesaugt, mit Salzsäure gewaschen und an der Luft getrocknet. Das Salz schmilzt bei 148° unter Gasentwicklung und bildet dabei eine tief roth gefärbte Flüssigkeit.

Zur Analyse wurde das Salz nach mehrstündigem Stehen im Vacuumexsiccator über Kalk und Schwefelsäure, wobei eine nur unbedeutende Gewichtsabnahme stattfand, verwendet. Das Resultat derselben wies auf ein nicht normales Goldchloriddoppelsalz von der Zusammensetzung $(C_{11}H_{13}NO)_2HCl \cdot AuCl_3$ hin.

- I. 0·2856 *g* gaben 0·4011 *g* Kohlendioxyd, 0·0994 *g* Wasser und 0·0816 *g* Gold.
 II. 0·3505 *g* gaben nach dem Glühen mit Kalk 0·2887 *g* Chlorsilber.

In 100 Theilen:

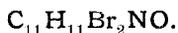
	Gefunden		Berechnet für	
	I	II	$(C_{11}H_{13}NO)_2HClAuCl_3$	$C_{11}H_{13}NOHClAuCl_3$
C	38·28	—	38·28	25·68
H	3·87	—	3·91	2·71
Au	28·57	—	28·52	38·22
Cl	—	20·38	20·59	27·59

Mit Quecksilberchloridlösung gibt die warm gesättigte, wässrige Lösung des Indolinons nach längerem Stehen eine in langen Nadeln krystallisierende Doppelverbindung, die bei 122—123° schmilzt.

Gegen Oxydationsmittel ist das Indolinon sehr beständig. Eine mit Soda versetzte Permanganatlösung wird durch dasselbe auch bei tagelangem Stehen nicht entfärbt.

Eine empfindliche und charakteristische Reaction gibt die Lösung des Indolinons in concentrirter Schwefelsäure; diese farblose Lösung wird nämlich durch ein Körnchen Braunstein oder ein Kryställchen Kaliumbichromat intensiv kirschroth gefärbt.

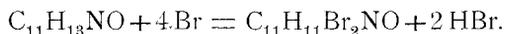
B-Dibrom-Pr-1ⁿ-Methyl-3, 3-Dimethyl-2-Indolinon.



Fügt man Bromwasser zu diesem Indolinon, so tritt alsbald Entfärbung ein, dabei scheidet sich ein weisses krystallinisches Bromproduct aus, das nach dem Trocknen und Umkrystallisiren aus heissem Weingeist vollkommen dem aus der Base $C_{11}H_{15}NO$ bei gleicher Behandlung entstandenen Bromproducte gleich. Es stellte wie dieses farblose Krystallnadeln dar, die bei 126° schmolzen.

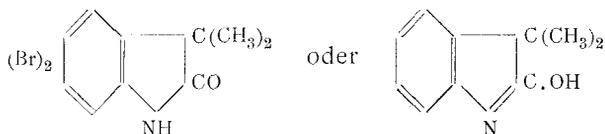
Zur Gewinnung des Bromproductes wurden 0·4207 g Indolinon in 50 cm^3 Wasser suspendirt, mit 100 cm^3 Bromwasser, die nach der massanalytischen Bestimmung 0·877 g freies Brom enthielten, geschüttelt. Nach 12 Stunden wurde das entstandene Bromproduct filtrirt und getrocknet; es wog 0·70 g. Das Filtrat enthielt noch 0·1733 g unverbrauchtes Brom und 0·359 g Bromwasserstoff. Es wurden somit für 1 Mol. Indolinon 292 Theile Brom (nahezu 4 Br) verbraucht und entstanden 291 Theile Bromproduct (statt 333, wie die Theorie erfordert) und 149 Theile Bromwasserstoff (d. i. nahezu 2 BrH).

Die Bildung des Bromproductes vollzog sich nach der Gleichung



Es geht daraus hervor, dass bei der Bildung desselben Bromderivates aus der Indoliumbase vorerst durch Brom bei Gegenwart von Wasser das Indolinon entsteht, welches dann durch die weitere Einwirkung von Brom in dieses Dibromproduct übergeht.

Vergleicht man den Vorgang der Einwirkung von Bromwasser auf die Indoliumbase mit dem im Vorjahre beschriebenen Process¹ der Einwirkung von Bromwasser auf die aus dem Isobutylidenphenylhydrazin gewonnene, trimoleculare Base $(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N})_3$, so drängt sich bei der Analogie der experimentell erwiesenen Reaktionsgleichungen die Vermuthung auf, dass in dem dort beschriebenen Bromproducte, der Formel $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Br}_2\text{NO}$ vom Schmelzpunkte 180° , eine monomoleculare, dem Carbo-styryl entsprechende Verbindung der Constitution



vorliege. Die schon dort² erwähnte Bildung eines schwer löslichen Kalisalzes, endlich der Umstand, dass die alkoholische Lösung des Bromproductes mit Silbernitrat auf Zusatz von Ammoniak ein schwer lösliches Silbersalz ausscheidet, sprechen zu Gunsten dieser Auffassung. Unwiderlegbar wird dieselbe gesichert durch die nachstehend beschriebene Überführung dieses Bromproductes in das der Indoliumbase.

Erhitzt man nämlich das Product (2 g) mit Jodmethyl (0.7 cm^3) und einer Auflösung von Natrium (0.2 g) in Methylalkohol (10 cm^3) fünf Stunden hindurch im Rohre auf 100° , so finden sich nach dem Erkalten statt der ursprünglich gelben Blättchen schwach gefärbte Krystallnadeln vor, die sich

¹ Monatshefte für Chemie, Jahrg. 1895, S. 864.

² L. c. S. 863.

identisch mit dem vorhin beschriebenen *B*-Dibrom-*Pr*-1ⁿ-Methyl-3, 3-Dimethyl-2-Indolinon erwiesen.

Ihre Unlöslichkeit in Kalilauge, der nach einmaligem Umkrystallisiren des mit Wasser gewaschenen Productes vollkommen übereinstimmende Schmelzpunkt von 125—126°, sowie die Elementaranalyse liessen dies sicher erkennen.

0·2847 *g* gaben 0·4137 *g* Kohlendioxyd und 0·0911 *g* Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{11}Br_2NO$
C	39·63	39·64
H	3·55	3·30

Es steht demnach einerseits fest, dass die trimoleculare Base $(C_{10}H_{11}N)_3$ bei der Behandlung mit Bromwasser ein Dibromdimethylindolinon liefert und es ist anderseits damit auch die nahe Beziehung der aus dem Isobutylidenphenylhydrazin gewonnenen allerdings trimolecularen Base $(C_{10}H_{11}N)_3$ zu der hier untersuchten Indoliumbase nachgewiesen.

***B*-Nitro-*Pr*-1ⁿ-Methyl-3, 3-Dimethyl-2-Indolinon.**
 $C_{11}H_{12}NO_2$.

Während das Bromproduct des Indolinons mit dem aus der Indoliumbase erhaltenen identisch ist, führt die Einwirkung von Salpetersäure auf Indolinon nicht unmittelbar zu dem aus der Indoliumbase erhaltenen Dinitroproducte.

Erwärmt man Indolinon mit viel Salpetersäure auf dem Wasserbade, so scheiden sich beim Erkalten der dunkelbraunrothen Lösung, gleichgiltig ob bloss 12- oder 48 procentige Salpetersäure verwendet wurde, lange Nadeln eines schwach gelbgefärbten Nitroproductes ab, die nach dem Umkrystallisiren aus Weingeist bei 201—202° schmelzen. Die bei der Darstellung vom Nitroproduct abgelaufene saure Flüssigkeit war durch einen nicht näher untersuchten Farbstoff, dessen Menge nach der Ausbeute an Nitroproduct nur unbedeutend sein konnte, tief roth gefärbt und dichroistisch.

Die Elementaranalyse der lufttrockenen Substanz wies auf ein Mononitroproduct hin.

- I. 0·2965 g gaben 0·6510 g Kohlendioxyd und 0·1455 g Wasser.
 II. 0·3375 g gaben 38·8 cm^3 feuchten Stickstoff, gemessen bei 22° C. und 744 mm Druck.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{11}H_{12}NO_2NO$
C	59·88	—	60·00
H	5·45	—	5·45
N	—	12·74	17·73

Erwärmt man dieses Nitroproduct mit rauchender Salpetersäure kurze Zeit auf dem Wasserbade, so scheidet sich beim Erkalten und Verdünnen das bei 146° schmelzende Nitroproduct aus, welches bei der Nitrirung der Base sofort erhalten wurde. Das Auftreten des Mononitroproductes bei der Nitrirung des Indolinons ist vielleicht dadurch erklärlich, dass hiebei die Reaction weniger heftig ist und zu einer geringeren Menge von niedrigen Stickstoffoxyden führt, als bei der Nitrirung der Indoliumbase, wo zugleich ein Oxydationsvorgang stattfindet.

Die Bezeichnung, wie die Constitutionsformel, stellen die dieser Abhandlung zugrunde liegende Verbindung $C_{11}H_{13}NO$ als quaternäre Base hin. Ihre Eigenschaft, in Wasser schwer, in Äther leicht löslich zu sein, durch Laugen aus ihren Salzen verdrängt zu werden, steht allerdings im Gegensatze zu den Eigenschaften der quaternären Basen der aliphatischen Reihe, spricht aber dennoch nicht gegen obige Auffassung und dies umsoweniger, als man, nach Roser,¹ fast allgemein die aus den Alkylhalogenderivaten der Chinolinreihe und des Acridins u. s. w. durch Alkali freigemachten Basen als wirkliche Ammoniumbasen mit fünfwerthigem Stickstoff, der ein Hydroxyl trägt, ansieht. Ob nun die hier als Indoliumbase bezeichnete Verbindung nicht vielleicht doch im Sinne Decker's² ein umgelagertes Product ist, konnte ich ebenso wenig entscheiden, wie ja auch Decker einen positiven Beweis für seine Auffassung bisher nicht bringen konnte. Die Salzbildung lässt sich jeden-

¹ Roser, Ann. der Chemie, Bd. 282, S. 369 und 376.

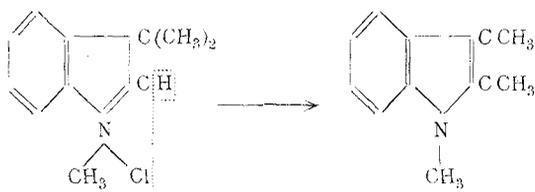
² Decker, Journ. f. prakt. Chemie, Bd. 47 (1893), S. 223.

falls ungezwungener mit der Ammoniumoxydhydratformel erklären. Die Bildung eines Indolinons steht der Formel nicht im Wege, so lange nicht festgestellt ist, wie sich die doppelte Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff bei Oxydationsvorgängen verhält. Ist deren Auflösung dabei von derselben Art wie die der doppelten Bindung zwischen Kohlenstoffatomen, so ist die Bildung des Indolinons sogar zu erwarten, da ja die Bildung von Ketoverbindungen bei der Oxydation doppelt gebundener Kohlenstoffatome zu den gewöhnlichen Vorgängen gehört.¹

Bemerkenswerth ist, dass es mir nicht gelungen ist, ein Alkoholat dieser Base zu erhalten, während doch die Bildung einer solchen Verbindung nach Decker bei den meisten dieser Basen leicht vor sich geht.

Die stark reducirenden Eigenschaften dieser Base brachten mich anfangs auf die Vermuthung, dass in ihr ein Aldehyd vorliege. Sie gab jedoch mit Hydroxylamin unter genauer Befolgung der von Freund zur Gewinnung von Hydrastinin-oxim² gegebenen Vorschrift kein Oxim. Noch stärker reducirende Eigenschaften, wie das vorliegende Product, zeigt das von Knorr gewonnene 1-Oxy (2, 5)-Dimethylpyrrol,³ welches auch Fehling'sche Lösung beim Kochen reducirt.

Sehr bemerkenswerth ist der oben beschriebene glatte Übergang der Indoliumbase in Trimethylindol beim Kochen mit Salzsäure. Es findet dabei offenbar durch Anlagerung und Wiederabspalten der Elemente H und Cl ein Platzwechsel der doppelten Bindung statt, welcher die Wanderung einer Methylgruppe von *Pr*-3 zu *Pr*-2 bedingt.



¹ Vergl. Tiemann, Ber. d. d. chem. Gesellschaft, XXVIII. Bd. (1895), S. 2174.

² Ber. d. d. chem. Gesellschaft, Bd. XXII, S. 457 (1889).

³ Ann. der Chemie, Bd. 236, 302.

Die in der Indolgruppe bisher unbekannte Art von Basen veranlasst mich, zu untersuchen, ob sich nicht niedere homologe dieser Base darstellen lassen. Diesbezügliche Versuche werde ich demnächst beginnen.

Die Ausführung dieser Arbeit und der beiden unmittelbar vorangegangenen (Monatshefte für Chemie 1895, S. 183 und S. 849) wurde mir durch eine Subvention ermöglicht, welche mir die »Gesellschaft zur Förderung Deutscher Wissenschaft, Kunst und Literatur in Böhmen« gewährte. Ich spreche an dieser Stelle hierfür meinen verbindlichsten Dank aus.
