

Synthese von Indolinbasen

von

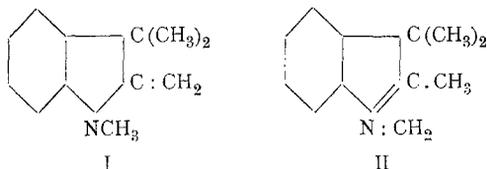
Karl Brunner.

Aus der k. k. allgemeinen Untersuchungsanstalt für Lebensmittel in Prag
(Deutsche Universität).

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Jänner 1900.)

Infolge amtlicher Arbeiten bin ich erst jetzt in der Lage, die schon vor einem Jahre angekündigte¹ ausführliche Beschreibung einer Methylenindolinbase zu bringen.

Diese neue Base verdient schon deshalb Beachtung, weil sie ein Analogon der seit zehn Jahren bekannten, für den Chemiker interessanten E. Fischer'schen Base bildet, gewinnt aber dadurch noch mehr an Bedeutung, dass ihre glatte Synthese aus einem Ketohydrason des Diphenylhydrazins bezüglich der Constitutionsformel der E. Fischer'schen Base eine vorher noch offene Frage entscheiden ließ. Für die Constitutionsformel der E. Fischer'schen Base blieb nämlich zufolge der von mir angeführten Synthese² derselben nur mehr die Wahl zwischen folgenden zwei Formeln:

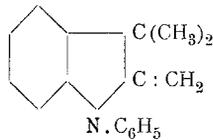


¹ K. Brunner, Über die E. Fischer'sche, aus Methylketol und Jodmethyl darstellbare Base (II. Mittheilung). Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, Jahrg. XXXI, S. 1948, Anmerkung 2.

² K. Brunner, Über die E. Fischer'sche, aus Methylketol und Jodmethyl darstellbare Base. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, Jahrg. XXXI (1898), S. 612. — In dem erst unlängst erschienenen Bande von Roscoe-

Die neue Base nun entsteht unter denselben Versuchsbedingungen aus dem Diphenylhydrazon des Isopropylmethylketons, unter denen sich die E. Fischer'sche aus dem Methylphenylhydrazon desselben Ketons bildet, sie lässt sich ferner durch die Einwirkung von Jodmethyl auf *Pr*-1-Phenyl-2,3-Dimethylindol gewinnen, d. i. nach demselben Vorgange, durch welchen die E. Fischer'sche Base aus *Pr*-1-Methyl-2,3-Dimethylindol erhalten wurde, sie zeigt endlich sowohl für sich, als auch in ihren Doppelsalzen ganz ähnliches Verhalten wie die E. Fischer'sche Base; es ist demnach für die neue Base eine analoge Constitution anzunehmen wie für die E. Fischer'sche.

Nun trägt aber die neue Base gemäß der Entstehung aus dem Diphenylhydrazin am Stickstoffatom eine Phenylgruppe, also einen nur mit einer Affinität vom Stickstoffatom fassbaren Rest; sie kann demnach nicht analog der Formel II, sondern nur nach der Formel I, d. i. wie folgt



zusammengesetzt sein. Wegen der nothwendig analogen Zusammensetzung bleibt nun für die E. Fischer'sche Base nur mehr die Constitutionsformel I annehmbar.¹

Wenn nun zwar der freien E. Fischer'schen Base die Constitutionsformel I zuerkannt werden muss, so ist noch nicht erwiesen, dass auch ihren Salzen die gleiche Constitution zukomme. Es ist vielmehr sehr wahrscheinlich, dass diese Salze, ebenso wie die meiner Indoliumbase,² welche im freien Zustande, wie A. Piccinini³ erkannte, zwar eine tertiäre Base

Schorlemmers ausführlichem Lehrbuch der Chemie, 7. Band, bearbeitet von J. W. Brühl, Hjelt und Aschan, S. 534, sind beide Formeln als nunmehr noch zulässig verzeichnet.

¹ G. Plancher drückt nun ebenfalls die Constitution der E. Fischer'schen Base durch diese Formel aus und ertheilt auch den daraus und aus Indolen durch die Einwirkung von Jodalkylen darstellbaren homologen Basen die analoge Constitution. Gazz. chim. ital., 28, II, p. 333—403.

² Monatshefte für Chemie, Bd. 17, S. 253.

³ Gazz. chim. ital., 27, V, p. 473.

ist, sich dennoch von einem Ammoniumoxydhydrat ableiten. Nach den klaren Darlegungen von A. Hantzsch über die Constitution der Salze¹ von Basen mit mehrfacher Bindung des Ammoniumstickstoffes und nach dessen unlängst in der 71. Versammlung der Gesellschaft deutscher Naturforscher und Ärzte in München ausgesprochenen Ansichten über Ammoniumhydrate mit weniger als vier einwertigen Kohlenstoffradicalen scheint auch in diesem Falle die Annahme einer labilen Ammoniumbase gerechtfertigt.

Die im folgenden erwähnten Beobachtungen bei der Titration der Jodidlösung mit Natronlauge, sowie bei der Behandlung desselben mit Silberoxyd und Silbercarbonat weisen zwar auf eine Ammoniumbase hin, deren Charakter jedoch mehr einer durch bloße Wasseranlagerung an eine tertiäre Base entstandenen Ammoniumbase entspricht, also einer wässrigen Ammoniaklösung gleicht.

Verhalten der wässrigen Lösung des Jodides.

0·3332 g fein zerriebenes Jodid vom Schmelzpunkte 253° C. wurde in 40 cm³ Wasser von 15° C. gelöst. Die Lösung reagierte gegen Lackmuspapier vollkommen neutral, schon nach dem Hinzufügen von 0·5 cm³ $\frac{1}{10}$ -normaler wässriger Natronlauge war mit rothem Lackmuspapier eine deutlich alkalische Reaction erkennbar. Der theoretischen Berechnung nach konnte freies Alkali erst nach Zugabe einer 10·07 cm³ $\frac{1}{10}$ -Lauge übersteigenden Menge auftreten. Thatsächlich war auch erst nach Hinzufließenlassen von 11·3 cm³ $\frac{1}{10}$ -Lauge auf Phenolphthaleinpapier, das vorher unverändert blieb, eine eben erkennbare Rothfärbung eingetreten. Beim Zurücktitrieren mit $\frac{1}{10}$ -Salzsäure trat nun erst nach der Zugabe von 11·4 cm³ eine mit Lackmuspapier nachgewiesene saure Reaction ein.

0·1353 g desselben bei Zimmertemperatur in 30 cm³ Wasser gelösten Jodides wurden mit 4 cm³ $\frac{1}{10}$ -wässriger Natronlauge versetzt. Die Mischung reagierte nun, wiewohl der Berechnung nach erst nach Zugabe von 4·5 cm³ obiger Lauge freies Alkali vorhanden sein konnte, gegen rothes Lackmuspapier stark alkalisch. Diese Reaction war auch noch nach dem Erwärmen, wodurch sich die Flüssigkeit stark röthlich trübte, ja selbst noch nach einstündigem Kochen am Rückflusskühler erkennbar. Nach darauffolgendem zwölfstündigen Stehen im verschlossenen Gefäße erzeugte die nun durch die Veränderung, welche die Base an der Luft erleidet, schon stark roth gefärbte Flüssigkeit beim

¹ Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, Jahrg. XXXII (1896), S. 596.

Betupfen von rothem Lackmuspapier zwar einen blauvioletten Flecken, ließ jedoch an dem noch befeuchteten Umkreis desselben das rothe Lackmuspapier unverändert. Da derselbe blauviolette Flecken auch beim Betupfen von weißem Filtrierpapier in gleicher Weise bemerkbar war, hingegen ein darunter gelegtes Lackmuspapier allerdings befeuchtet, aber nicht gebläut wurde, und nachträglich schon der Zusatz von $1 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{n}{10}$ -Salzsäure eine bleibend saure Reaction hervorrief, während doch gegen 4 cm^3 hierzu erforderlich sein sollten, so war die vorher alkalische Reaction der Flüssigkeit, wahrscheinlich nur durch die Bildung eines gegen Lackmus indifferenten Farbstoffes, verschwunden.

Dasselbe Resultat ergab ein zweiter Versuch, bei dem aber nach dem Zusatze der Lauge nicht gekocht wurde, sondern die Flüssigkeit im verschlossenen Kolben drei Tage lang bei Zimmertemperatur stehen blieb.

Endlich wurde eine durch Eiswasser gekühlte, wässrige Lösung des Jodides mit frisch gefälltem, vollkommen ausgewaschenen Silberoxyd geschüttelt und nach einigen Minuten filtriert, wobei offenbar infolge einer Reduction das entstandene Jodsilber dunkelschwarz aussah. Das Filtrat nun färbte rothes Lackmuspapier sofort stark blau. Nach dem Verdunsten, wobei sich der charakteristische Geruch der Base bemerkbar machte, blieb ein geringer, nun neutral reagierender Rückstand, der von einer kleinen Menge unzerlegten Jodides herrührte.

Überdies wurde noch durch folgende Versuche festgestellt, dass sich das Jodid in ein wasserlösliches Carbonat umsetzen lässt, welches jedoch nicht in trockener Form erhalten werden konnte.

0.100 g Jodid wurden in 30 cm^3 Wasser gelöst und mit nur $2 \text{ cm}^3 \text{ } \frac{n}{10}$ -Natronlauge versetzt. Die hiedurch infolge der Ausscheidung der freien Base hervorgerufene starke Trübung verschwand beim Einleiten von Kohlendioxyd, das vorher mit Sodalösung gewaschen wurde, vollkommen; es entstand eine klare farblose Lösung, welche selbst nach tagelangem Stehen im verschlossenen Gefäße nicht die bei der freien Base unter diesen Verhältnissen eintretende Rothfärbung zeigte. Beim Erwärmen dieser Lösung trat starke Trübung ein und machte sich der Geruch der E. Fischer'schen Base bemerkbar.

Mit kohlenurem Silber geschüttelt, gibt die wässrige Lösung des Jodides allerdings unter gleichzeitiger Reduction des Silbersalzes neben Jodsilber ein Carbonat der Fischer'schen Base. Das Filtrat nämlich gibt mit Silbernitrat oder Chlorbaryum, mit letzterem jedoch erst deutlich beim mäßigen Erwärmen, Niederschläge, die sich in Säuren unter Aufbrausen lösen. Nach dem Verdunsten dieser Lösung, welche mit Eisenchlorid und concentrirter Salzsäure reichlich Krystalle des für die Fischer'sche Base charakteristischen Doppelsalzes gab, blieb ein kaum sichtbarer Rückstand.

Trotz der neutralen Reaction der Jodidlösung, trotz der Entstehung eines zwar nur in Lösung beständigen Carbonates stimmen diese Verhältnisse nicht mit den für labile Ammonium-

basen mit doppelter Bindung zwischen dem Stickstoff- und Kohlenstoffatom von A. Hantzsch angegebenen Kriterien überein.¹

Die in diesem Falle bemerkbare alkalische Reaction der Base verschwindet nicht durch den Übergang in eine Pseudoammoniumbase, sondern erst durch die Bildung eines sicher höher molecularen, in verdünnter Salzsäure schwer löslichen Farbstoffes, in den die Base im geschlossenen Gefäße sehr langsam, bei Luftzutritt aber rasch übergeht.

Außerdem muss noch das folgende, bei labilen Ammoniumbasen mit doppelter Stickstoff-Kohlenstoffbindung meines Wissens nicht beobachtete Verhalten hervorgehoben werden.

Die mit einer der Berechnung nach zum Auftreten von freiem Alkali noch nicht hinreichenden Laugemenge versetzte Jodidlösung verliert ihre alkalische Reaction allmählich vollständig durch Ausschütteln mit neutralem Äther; die ätherische Lösung hat aber hernach die Eigenschaft, feuchtes rothes Lackmuspapier zu bläuen, und zwar auch noch nach tagelangem Stehen und Entwässern mit Kaliumcarbonat.

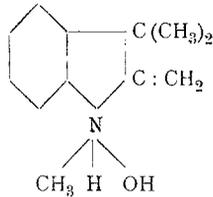
Ja selbst die in verdünnter Wasserstoffatmosphäre bei 38 *mm* Druck destillierte Base, welche nach der Analyse sauerstofffrei ist, färbt, auf befeuchtetes Lackmuspapier gebracht oder als Dampf darauf einwirkend, dasselbe stark blau; hingegen bleibt trockenes rothes Lackmuspapier sowohl beim Darauftropfen der Base als auch im Dampf derselben vollständig unverändert.

Es gleicht also in Bezug auf dieses Verhalten die Base dem Ammoniak, dem Pyridin und anderen bei Gegenwart von Wasser alkalisch reagierenden Stickstoffbasen und spricht

¹ Versuche zur Messung des zeitlichen Dissociationsrückganges durch die Bestimmung der Leitfähigkeit werde ich, sobald mir die erforderlichen Apparate zur Verfügung stehen, nachtragen, gleichzeitig werde ich Versuche anstellen, ob nicht der Übergang der quaternären in die ätherlösliche tertiäre Base durch die zeitliche Änderung des specifischen Gewichtes der Ätherlösung kontrolliert werden kann.

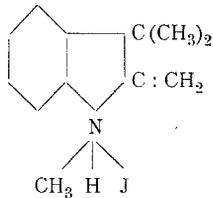
Vorläufige, mit einem Verfahren, das der Soxhlet'schen Milchfettbestimmung nachgebildet ist, ausgeführte Versuche versprechen dadurch einen neuen experimentellen Beweis für den Übergang der quaternären Base in eine Pseudoammoniumbase erbringen zu können.

dasselbe auch hier nur zu Gunsten der Annahme, dass durch Wasseranlagerung ein Ammoniumhydroxyd entsteht, welchem im vorliegenden Falle die Formel



zukommen müsste, das dann theilweise elektrolytisch in $C_{12}H_{16}N$ - und OH -Ionen gespalten wird.

Wenn aber auch die hier aufgestellte Formel dafür zu sprechen scheint, dass den Salzen der E. Fischer'schen Base, speciell dem jodwasserstoffsäuren die Formel

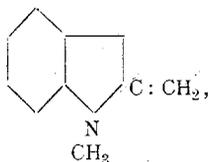


zukomme, so spricht dennoch außer der vollkommen neutralen Reaction der Jodidlösung eine Beobachtung entschieden gegen diese Formel, und zwar das auffällig verschiedene Verhalten der freien Base zu wässriger Permanganatlösung, gegenüber dem Verhalten der schwefelsäuren Lösung der Base zu demselben Reagens.

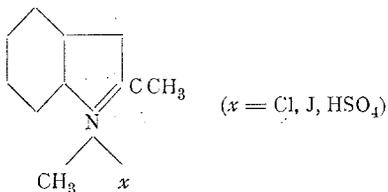
Versetzt man nämlich die in verdünnter Schwefelsäure erhaltene Auflösung der frisch destillirten E. Fischer'schen Base mit wenigen Tropfen einer gegen $\frac{n}{100}$ -Oxalsäure gestellten Permanganatlösung, so hält sich die Permanganatfärbung einige Minuten lang; wird aber diese Mischung mit Sodalösung übersättigt, so verschwindet die Färbung sofort. Ebenso bewirkt die frisch destillirte, mit Wasser versetzte E. Fischer'sche Base die sofortige Entfärbung der Permanganatlösung.

Ein so auffällig verschiedenes Verhalten gegenüber einem und demselben Oxydationsmittel deutet sicher darauf hin, dass die Base eine andere Constitution haben muss als ihr Salz.

Die sofortige Reduktion der Permanganatlösung steht in Übereinstimmung mit der für die freie Base angenommenen Constitutionsformel

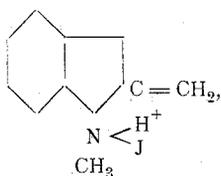


welche als Seitenkette eine Methylengruppe enthält, während die relative Beständigkeit der Salze gegen Permanganat für die Existenz eines Ammoniumsalzes von der Constitution



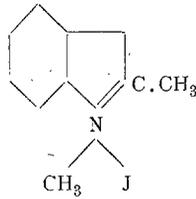
spricht.¹

Die Constitutionsveränderung bei der Salzbildung wäre dadurch zu erklären, dass nach folgendem Schema zunächst sich das Jodhydrat der tertiären Base bildet:



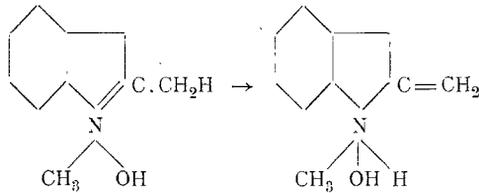
welches unter Umlegung der doppelten Bindung und Abgabe des Wasserstoffatoms H^+ an die Methylengruppe in das Ammoniumjodid der Formel

¹ Wie G. Plancher erwähnt, ist eine Base von der Constitution $\text{C}_6\text{H}_4 \left\langle \begin{matrix} \text{CR}_2 \\ \text{N} \end{matrix} \right\rangle \text{C} \cdot \text{CH}_3$ gegen Kaliumpermanganat beständig. Gazz. chim. ital., 28, I, 405 und II, 405.

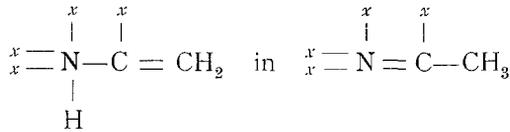


übergeht.¹

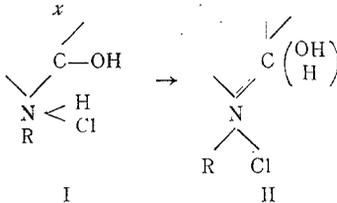
Für die aus diesem Ammoniumsalz primär entstehende, jedoch nicht nachgewiesene, echte Ammoniumbase müsste nach folgendem Schema eine



Umkehrung der bei der Salzbildung angenommenen Umlagerung erfolgen, d. h. es müsste das Wasserstoffatom unter gleichzeitigem Wechsel der doppelten Bindung vom Methyl wieder zum Stickstoff wandern. Die hierbei vorausgesetzte Wanderung des Wasserstoffatoms unter gleichzeitigem Wechsel der doppelten Bindung, wodurch das System



¹ Diese Auffassung fand nachträglich eine Bestätigung durch die von A. Hantzsch und M. Kalb in dem eben erschienenen 16. Hefte der Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, Jahrg. 1899, S. 3111 gegebene Erklärung der Salzbildung von Pseudoammoniumbasen. Beide nehmen an, dass ein zu-



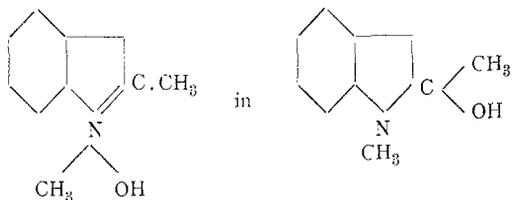
nächst entstandenes Salz I, unter Wanderung des Wasserstoffatoms zur OH-Gruppe, demnach unter Abspaltung von Wasser, sich in ein Salz der Formel II umlagert.

übergeht und bei Gegenwart von Alkali wieder die entgegengesetzte Umwandlung erleidet, lässt sich ebenso wahrscheinlich annehmen wie z. B. bei der Einwirkung von Natrium auf ein Gemenge von Methyl- und Allyljodid, wo statt des zu erwartenden Normalbutylens $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2$ das Pseudo- butylen $\text{CH}_3\text{—CH=CH—CH}_3$ entsteht, eine Wanderung des Wasserstoffatoms unter gleichzeitigem Wechsel der doppelten Bindung angenommen werden muss.¹

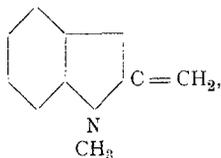
Pr-1-Phenyl-3,3-Dimethyl-2-Methylenindolin.

Das Ausgangsmaterial zur Darstellung dieser Indolin- verbindung bildete das Isopropylmethylketondiphenylhydrazon. Da sich das Keton nur langsam mit dem Diphenylhydrazin verbindet, wurde die Lösung von 30 g Diphenylhydrazin in 20 g Isopropylmethylketon eine Stunde am Rückflusskühler auf dem Wasserbade erwärmt und dann noch, um das dabei ausgeschiedene Wasser zu entfernen, mehrere Tage mit entwässertem Natriumsulfat unter öfterem Umschütteln, ver- schlossen stehen gelassen. Das vom Natriumsulfat getrennte

¹ Wollte man den Übergang der hypothetischen echten Ammoniumbase in die E. Fischer'sche etwa conform der Umwandlung der »echten« Ammonium- base in die Pseudoammoniumbase nach A. Hantzsch erklären, wonach



übergeht, so müsste man annehmen, dass sich sofort unter Wasseraustritt, der aber doch sonst spontan nicht erfolgt, die Verbindung



bildet, welche bei Gegenwart von Wasser wie Ammoniak ein Ammoniumhydrat entstehen lässt.

Product erwärmte ich zur Entfernung des überschüssigen Ketons und etwa noch vorhandenen Wassers in einem evacuierten Kolben durch Einstellen in ein kochendes Wasserbad. Das rückständige Product war schwach röthlich gefärbt, dickflüssig und reducierte Fehling'sche Lösung selbst beim Erwärmen nicht.

Zur Überführung des Hydrazons in die Indolinverbindung benützte ich das für die Synthese der E. Fischer'schen Base erprobte Verfahren der Einwirkung von Jodwasserstoffsäure in alkoholischer Lösung.¹

Eine bessere Ausbeute erhielt ich durch Anwendung von nur 40—50procentiger Jodwasserstoffsäure und längeres Stehenlassen bei Zimmertemperatur.

Unter der Annahme, dass die Indolinbildung nach der Gleichung



vor sich gehe, ließ ich auf 252 Theile Hydrazon 254 Theile Jodwasserstoff als verdünnte Jodwasserstoffsäure, deren Gehalt ich durch Titrieren feststellte, einwirken. Ich benützte so für 10 g Isopropylmethylketondiphenylhydrazon 21 cm^3 Jodwasserstoffsäure, welche in 1 cm^3 0.48 g Jodwasserstoff enthielt, i. e. 10.08 g HJ. Die Jodwasserstoffsäure wurde vorher mit 20 g absolutem Alkohol vermischt und in Eiswasser gestellt. Beim Eintragen des Hydrazons schied sich alsbald eine reichliche Menge blassgelb gefärbter Krystallblättchen² ab, die nach

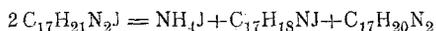
¹ Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, Jahrg. XXXI (1898), S. 1948.

² Diese Krystallmasse hielt ich für ein Zwischenproduct, das zur Aufklärung der Indolinbildung und des Ammoniakaustrittes führen konnte. Ich habe daher, um diese Krystalle in größter Menge zu erhalten, die Temperatur der Mischung von Hydrazon und alkoholischer Jodwasserstoffsäure durch Kühlung mit Eiswasser unter 7° C. zu erhalten gesucht und die nach fünf Minuten langer Einwirkung abgeschiedenen Krystalle durch Absaugen getrennt und mit vorher abgekühltem Äther gewaschen. Die Menge der nachträglich im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Krystalle betrug bei Anwendung von 10 g Hydrazon 11½ g. Durch Auflösen in kaltem Alkohol und Füllen mit Äther wurden sie gereinigt. Die Krystalle stellen unter dem Mikroskope rechteckige Blättchen dar, sind blassgelb gefärbt und schmelzen bei 120—122° C. zu einer violetten Masse. Mit Wasser übergossen, scheiden sie farblose ölige Tröpfchen ab. Das nach dem Übersättigen mit Kalilauge in Äther aufgenommene Öl stimmte in seinem Verhalten mit dem zur Darstellung verwendeten Hydrazon

mehrstündigem Stehen bei Zimmertemperatur wieder in Lösung gieng. Diese Lösung ließ ich eine Woche bei Zimmertemperatur

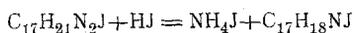
überein. Die Krystalle bestehen demnach nur aus dem in Alkohol schwer löslichen Jodhydrat des Isopropylmethylketondiphenylhydrazons. Eine Bestimmung des Jodgehaltes dieser nur bei niederer Temperatur beständigen Krystalle stimmte annähernd mit dem für das Jodhydrat des Isopropylmethylketondiphenylhydrazons berechneten überein. 0.3195 g der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Krystalle gaben 0.2028 g Jodsilber; sie enthalten demnach 34.30% Jod, während die Formel $C_{17}H_{20}N_2 \cdot HJ$ 33.40% Jod erfordert.

Sehr bemerkenswert ist der leichte Zerfall dieses Jodhydrates in das Jodid des Indolinderivates und Jodammonium einerseits und in Isopropylmethylketondiphenylhydrazon andererseits. Schon nach mehrwöchentlichem Aufbewahren des Salzes bei Zimmertemperatur lässt sich diese Spaltung nachweisen. Nach kurzem Kochen dieses Jodhydrates mit Alkohol, wobei sich die Lösung braun färbt, krystallisiert beim Erkalten das Jodid des Indolinderivates vom Schmelzpunkte 192° C. heraus. Ebenso vollzieht sich dieser Übergang beim Erwärmen der Krystalle mit Benzol. Er wurde, so gut es anging, quantitativ verfolgt. 3.1685 g Jodhydrat wurden mit 25 g Benzol übergossen und durch eine Stunde am Rückflusskühler im Wasserbade gekocht. Die nach dem Erkalten von der nun dunkelviolett gefärbten Benzollösung getrennten, gleichfalls dunkelvioletten Krystalle wogen nach dem Abwaschen mit Äther und Trocknen im Vacuum 1.895 g ; sie bestanden aus dem Jodid der neuen Indolinbase, wie der Schmelzpunkt (192°) des aus Alkohol umkrystallisierten Salzes bewies, und aus Jodammonium, das qualitativ nachgewiesen wurde. Wenn die Ammonabspaltung des Jodhydrates schon beim Kochen mit Benzol nach der Gleichung



vor sich geht, so musste an Jodammonium und Jodid der neuen Indolinbase die Menge von 2.0763 g entstehen, welche durch die vorgefundene, 1.895 g , nahezu erreicht wurde. In der von den Krystallen abgeflossenen Benzollösung musste freies Hydrazon vorhanden sein, thatsächlich fielen nach Zugabe von farbloser Jodwasserstoffsäure 0.9095 g (statt 1.584 g) Krystalle heraus, deren Aussehen und Schmelzpunkt ($120-122^\circ$) das Vorliegen des Jodhydrates von Isopropylmethylketondiphenylhydrazon bewies.

Dass ferner dieses Jodhydrat des Isopropylmethylketondiphenylhydrazons unter den bei der Darstellung der Methylenindolinbase angegebenen Versuchsbedingungen die nach folgender Gleichung



berechenbare Ammoniakmenge fast vollständig liefert, bewies ein Versuch, der auf folgende Art ausgeführt wurde.

1.4757 g krystallisiertes Jodhydrat wurden mit 20 cm^3 absolutem Alkohol und 0.8 cm^3 einer Jodwasserstoffsäure, welche durch Schütteln mit Quecksilber

im gut verschlossenen Gefäße stehen, goss sie dann von einer geringen Menge eines klebrigen Bodensatzes ab, vermischte sie mit dem gleichen Volum Äther und kühlte mit Eiswasser. Hiedurch schieden sich gelb gefärbte Krystalle des Jodides der neuen Indolinbase ab, die auf der Saugplatte gesammelt und mehrmals mit Äther gewaschen wurden. Die Menge der hiedurch gewonnenen Krystalle betrug $8 \cdot 2$ g, also 57% der nach obiger Gleichung berechneten Ausbeute. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus heißem Weingeist änderte sich ihr Schmelzpunkt auch bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr.

Dieses Jodid bildet blassgelbe Krystallnadeln, die unter dem Mikroskope als zugespitzte Prismen erscheinen; sie schmelzen bei 192° C. und zersetzen sich unter Gasentwicklung bei 195° C. Das Salz wird schon beim Lösen in kaltem Wasser zum Theil zerlegt. Die Lösung erscheint daher trübe und reagiert gegen Lackmuspapier schwach sauer. Die Zusammensetzung des im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Salzes entspricht der Formel $C_{17}H_{18}NJ$.¹

Mit noch besserer Ausbeute gelingt die Überführung des Isopropylmethylketondiphenylhydrazons in ein Salz der obigen Indolinbase nach einem Verfahren, welches E. Täuber² zur Umlagerung von Parahydrazotoluol angewendet hat, auf das ich durch die Vermuthung geführt wurde, dass der Indolinbildung und Ammonabspaltung ein der Diphenylumlagerung ähnlicher Process vorausgehe.³

Gibt man nämlich zu (10 g) Hydrazon eine abgekühlte Lösung von (10 g) Zinnchlorür (Stannum chloratum fus.), $7 \cdot 3$ g

entfärbt worden war und nach der Titration in obiger Menge $0 \cdot 55$ g Jodwasserstoff enthielt, sieben Tage bei circa 15° C. im gut verschlossenen Gefäße im Dunkeln stehen gelassen. Die hernach schwach braun gefärbte Lösung gab nach Zusatz von Natronlauge und Schwefelkalium bei der Destillation eine schwach trübe Flüssigkeit, welche $35 \cdot 1$ cm³ $\frac{n}{10}$ -Salzsäure abgesättigt hatte, demnach, weil die mit den Wasserdämpfen in geringer Menge gleichfalls überdestillierte Indolinbase wässrige Salzsäure nicht neutralisierte, $0 \cdot 0597$ g Ammoniak enthielt. Diese Ammoniakmenge entspricht $90 \cdot 4\%$ der nach obiger Gleichung berechenbaren.

¹ Berichte der Deutschen chem. Gesellschaft, Jahrg. XXXI (1898), S. 1948.

² Ebenda, Jahrg. XXV (1892), S. 1022.

Salzsäure (specifisches Gewicht 1·19) und 30 g Weingeist von 96 Volumprocent und lässt die klare Mischung bei Zimmertemperatur verschlossen stehen, so finden sich nach einigen Tagen große gelbliche Krystalle eines Zinnchlorürdoppelsalzes vor, deren Menge nach dem Abwaschen mit kaltem Weingeist und nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure 13 bis 14 g beträgt. Es entspricht diese Menge bei der Annahme einer vollständigen Umwandlung in das Indolinderivat unter Zugrundelegung der später erwähnten Zusammensetzung dieses Doppelsalzes einer Ausbeute von 71—76%, der berechneten.

Das Zinnchlorürdoppelsalz lässt sich aus heißem Weingeist umkrystallisieren und bildet dann blassgelbe glänzende Tafeln, die mit Wasser eine trübe Lösung geben. Das Salz schmilzt bei 121—122° C. ohne Gasentwicklung zu einer gelblichen zähen Flüssigkeit.

Beim Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure erlitt das lufttrockene Salz eine nur unbedeutende Gewichtsabnahme. Es ergab bei der Analyse:

- I. 0·3119 g gaben durch Oxydation des mit Schwefelwasserstoff gefällten Zinnsulfürs 0·1028 g Zinnoxyd.
- II. 0·4117 g Doppelsalz gaben nach der Entfernung des Zinns mit Schwefelwasserstoff und Beseitigung des Schwefelwasserstoffes mit Eisenoxydsulfat 0·3886 g Chlorsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{17}H_{18}NCl+SnCl_2$
	I	II	
Sn	25·95	—	25·70
Cl	—	23·33	23·07

Base. Die aus dem Zinndoppelsalze oder dem Jodide durch Kalilauge (1:10) abgeschiedene Base bildet ölige Tröpfchen, die sich, wenn ein nicht allzu großer Überschuss von Kalilauge angewendet wurde, an der Luft bald dunkelroth färben.

Durch Aufnehmen in reinem Äther, Trocknen der ätherischen Lösung mit Kaliumcarbonat, Einengen der filtrierten Lösung blieb ein gelbbraun gefärbter öliger Rückstand, der in einer Wasserstoffatmosphäre unter 52 mm Druck bei 208 bis

208 $\frac{1}{2}$ ° C. (Thermometer ganz im Dampf) überdestillierte. Das Destillat ist ein farbloses Öl, das, in Röhrchen eingeschmolzen, auch nach mehrtägiger Abkühlung auf 0° nicht erstarrte. Bei Luftzutritt färbte sich das Destillat augenblicklich violett. Mit Wasser gekocht, verleiht die darin unlösliche Base den Wasserdämpfen einen schwachen Blumengeruch, nicht aber die bei der E. Fischer'schen Base beobachtete Eigenschaft, rothes Lackmuspapier zu bläuen.

Die Analyse führte zu Resultaten, welche mit dem für die Formel $C_{17}H_{17}N$ berechneten Procentgehalte in Übereinstimmung stehen.

- I. 0·3176 g der destillierten farblosen¹ Base gaben 17·1 cm^3 feuchten Stickstoff, gemessen bei 18° C. und 746 *mm* Barometerstand.
- II. 0·2665 g destillierte Base gaben 0·8477 g Kohlendioxyd und 0·1751 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{17}H_{17}N$
	I	II ²	
C	—	86·75	86·81
H	—	7·30	7·23
N	6·1	—	5·96

Mit ätherischer Pikrinsäurelösung bildet die Base ein Pikrat, das sich als gelbes Öl abscheidet, nach einiger Zeit aber zu gelben zugespitzten Krystallblättchen erstarrt, die bei 111° C. ohne Gasentwicklung schmelzen. Mit alkoholischer Schwefelsäure scheidet sie nach Zusatz von Äther ein in büschelförmig vereinigten Nadeln krystallisiertes Sulfat ab, das nach dem Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure bei 206° schmilzt und wenige Grade oberhalb sich unter Gasentwicklung zersetzt.

¹ Die Base konnte ich nur dadurch ungefärbt in die für die Analyse vorher gewogenen Glasröhrchen bringen, dass ich dieselben vor der Vacuumdestillation in die zur Aufnahme des Destillates bestimmte Vorlage brachte. Nach beendeter Destillation und Einströmenlassen von Luft füllten sich die Röhrchen.

² Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, XXXI. Bd. (1898), S. 1949.

Wird die Base mit alkoholischer Zinnchlorür und wenig Salzsäure von 1.19 specifischem Gewicht versetzt, so scheidet sich allmählich, rasch auf Zusatz von Äther, das vorher erwähnte Zinnchlorürdoppelsalz vom Schmelzpunkte 121° C. ab.

In verdünnten Säuren löst sich die Base langsam. Die salzsaure Lösung gibt mit Ferrocyankalium einen weißen pulverigen Niederschlag; mit Quecksilberchlorid ein krystallinisches Doppelsalz, das nach dem Umkrystallisieren aus warmem Weingeist bei 189° C. zu einer violetten Masse schmilzt.

Eisenchloriddoppelsalz. Mit concentrirter Eisenchloridlösung gibt die salzsaure Lösung der Base einen gelben öligen Niederschlag, der sich nach Zusatz von concentrirter Salzsäure vermehrt und krystallinisch wird. Zur Analyse wurde dieser Niederschlag abgesaugt, mit wenig Salzsäure von 1.12 specifischem Gewicht gewaschen, nachträglich in wenig Wasser gelöst und wieder mit Salzsäure (von 1.19 specifischem Gewicht) abgeschieden. Der auf der Saugplatte gesammelte Niederschlag wurde im Vacuum über Natronkalk und Schwefelsäure getrocknet. Er stellt unter dem Mikroskope gelbe Säulchen dar; sie schmelzen ohne Gasentwicklung bei 162° C.

0.2949 g Doppelsalz, welches drei Tage hindurch im Vacuum über Natronkalk und Schwefelsäure getrocknet worden war, wobei eine sehr geringe aber doch stete Gewichtsabnahme erfolgte, gaben 0.0561 g Eisenoxyd.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{18}NCl + FeCl_3$
Fe	13.31	12.91

Platinchloriddoppelsalz. Mit Platinchlorid gab die in verdünnter Salzsäure gelöste Base einen reichlichen, röthlich-gelben Niederschlag, der, unter dem Mikroskope betrachtet, aus flachen Krystallnadeln bestand. Er wurde auf der Saugplatte gesammelt und aus warmem Alkohol, dem etwas Salzsäure zugesetzt wurde, umkrystallisiert. Das Doppelsalz schmilzt bei 198° C. und wird wenige Grade oberhalb dieser Temperatur unter Gasentwicklung zersetzt.

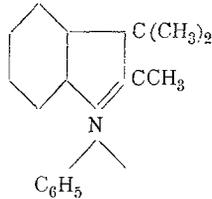
Beim Trocknen im Vacuum über Natronkalk und Schwefelsäure erlitt das lufttrockene Salz keinen Gewichtsverlust. Es gab bei der Analyse:

0·3477 g Doppelsalz ließen nach dem Glühen 0·0764 g Platin zurück.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für (C ₁₇ H ₁₈ NCl) ₂ + PtCl ₄
Pt	21·97	22·14

Bezüglich der Constitution der Salze dieser Base scheint es mit Rücksicht auf das Verhalten des jodwasserstoffsauren Salzes, welches mit Wasser auch bei einer Temperatur von nur 5° C. eine trübe und sauer reagierende Lösung gibt, also schon leicht hydrolytisch gespalten wird, nicht gerechtfertigt, dieselben analog den Salzen der Fischer'schen Base als Ammoniumsalze von der z. B. dem Jodid dann zugehörigen Constitution



aufzufassen.

Andererseits ist, mit Ausnahme der geringen Basicität dieser Phenylmethylenindolinbase, welche feuchtes rothes Lackmuspapier nicht mehr wie die E. Fischer'sche Base bläut, sondern dasselbe unter allen Umständen unverändert lässt, die Übereinstimmung zwischen den Salzen dieser beiden Basen, sowohl bezüglich ihrer Bildung, als auch ihrer Löslichkeit, wie endlich auch bezüglich der Löslichkeit der Doppelsalze eine so ausnahmslose, dass nur die Annahme einer gleichen Constitution diese Analogie erklären kann.

So z. B. entsteht, um nur die wichtigsten Punkte der Übereinstimmung der Salze dieser Phenylmethylenindolinbase mit den Salzen der E. Fischer'schen Base hervorzuheben, das von beiden Basen in Alkohol schwer lösliche Jodid durch die

gleiche Behandlung der entsprechenden Hydrazone mit alkoholischer Jodwasserstoffsäure und überdies noch durch die Einwirkung von Jodmethyl auf die um eine Methylgruppe ärmeren Indole;¹ ferner zeigen die Lösungen der beiden Basen in Salzsäure, gegen Eisenchloridlösung, gegen Zinnchlorür,² gegen Platinchlorid, gegen Quecksilberchlorid, wodurch schwer lösliche, krystallisierte Doppelsalze gefällt werden, eine auffällige Übereinstimmung.

Wie einerseits das Sulfat der E. Fischer'schen Base eine gegen $n/100$ -Oxalsäure gestellte Permanganatlösung sehr langsam, die freie E. Fischer'sche Base diese Lösung sehr rasch reducirt, wird auch durch die schwefelsaure Lösung des *Pr*-1-Phenyl-3,3-Dimethyl-(2)-Methylenindolins die durch 1 cm^3 obiger Permanganatlösung hervorgerufene Färbung selbst nach 15 Minuten noch nicht zerstört, während nach der Übersättigung mit Soda-lösung die Permanganatfärbung sofort verschwindet.

Darnach bleibt nur die Annahme zulässig, dass die Salze des *Pr*-1-Phenyl-3,3-Dimethyl-2-Methylenindolins ebenso constituirt sind wie die Salze der E. Fischer'schen Base, d. h. dass sie sich ebenso wie diese von einer quaternären Ammoniumbase ableiten. Es müssten dann aber auch Salze quaternärer Basen existieren, welche hydrolytisch gespalten werden und sauer reagieren. Dieser graduelle Unterschied der Basicität des *Pr*-1-Phenyl-3,3-Dimethyl-2-Methylenindolins gegenüber der des *Pr*-1-Methyl-3,3-Dimethyl-2-Methylenindolins müsste dem Einflusse der Phenylgruppe zugeschrieben werden. Denn wenn es auch neutral reagierende, also sicher quaternäre Salze auch von solchen Basen gibt, welche am Stickstoffatom eine Phenylgruppe tragen, so sprechen diese Fälle noch nicht gegen obige Annahme, da bei diesen Salzen, wie z. B. bei dem Azoniumchlorid, welches A. Hantzsch und M. Kalb besprechen,³ noch andere Umstände die Stärke der Basen, welche ja doch nur die Resultierende aller im Molecül der Verbindung basisch

¹ Vergl. S. 26.

² Das Zinnchlorürdoppelsalz der Fischer'schen Base bildet farblose lange Krystallnadeln, die bei 122° C. schmelzen.

³ Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, Jahrg. XXXII (1899), S. 3128.

und antibasisch wirkenden Momente darstellt, erhöhen, beziehungsweise weniger vermindern.

Pr-1-Phenyl-3, 3-Dimethylindolinol (2).

Analog der Bildung von 1, 3, 3-Trimethylindolinol aus Isobutyridenmethylphenylhydrazin liefert das Isobutyridendiphenylhydrazin eine neue Base, die ihrer Entstehung und Zusammensetzung nach als *Pr-1-Phenyl-3, 3-Dimethylindolinol*(2) zu betrachten ist.

Zur Darstellung des hiebei verwendeten Isobutyridendiphenylhydrazins wurde frisch destillierter Isobutyraldehyd unter Kühlung in die doppelte Menge Diphenylhydrazin eingetragen. Die bald durch die erfolgte Wasserabspaltung trüb gewordene Lösung wurde über entwässertem Natriumsulfat mehrere Tage stehen gelassen, dann filtriert und durch Erwärmen im kochenden Wasserbad unter gleichzeitigem Evacuieren vom überschüssigen Aldehyd und etwa noch vorhandenen Wasser befreit.

Zur Überführung dieses Hydrazons in das Indolderivat erwies sich die Behandlung mit alkoholischem Chlorzink oder mit alkoholischer Jodwasserstoffsäure als unbrauchbar. Es erfolgte damit selbst schon bei Zimmertemperatur allerdings die Ammoniakabspaltung, aber es konnte nur ein harzartiges, in Säuren unlösliches Product isoliert werden.

Nur durch die Einwirkung von alkoholischer Zinnchlorür lösung und Salzsäure, wobei sich eine krystallisierte Zinnchlorürdoppelverbindung abschied, konnte ich zu einer krystallisierten Base gelangen. Aber auch hiedurch entstanden, wenn nicht folgende Versuchsbedingungen genau eingehalten und eine Temperaturerhöhung vermieden wurde, nur harzartige Producte.

In eine auf 5—7° abgekühlte Lösung von 15 g Zinnchlorür (Stannum chlor. fus.) in 30 g absolutem Alkohol und 10 *cm*³ Salzsäure (1.19 spezifisches Gewicht) wird die Lösung von 15 g Isobutyridendiphenylhydrazin in 15 g Äther allmählich eingetragen und die Mischung durch Eiswasser so gut gekühlt, dass die Temperatur derselben nicht über 10° C. steigt. Nach etwa 5 Minuten beginnt die Abscheidung von Krystallen. Nach

einstündigem Stehen, wobei die Temperatur der Mischung immer unterhalb 10° bleiben musste, wurden die Krystalle auf der Saugplatte gesammelt und mit vorher abgekühltem Äther (circa 30 g) gewaschen. Das nachträglich im Vacuum über Kalk getrocknete Doppelsalz hält sich im verschlossenen Gefäße tagelang bei Zimmertemperatur unverändert.

Die Menge des aus 15 g Isobutylidendiphenylhydrazin gewonnenen Doppelsalzes betrug durchschnittlich $15\frac{1}{2}$ g. Dieses Doppelsalz ist jedoch nicht einheitlich, es enthält neben Zinnchlorür und der neuen Indolinbase auch noch etwas Chlorammonium. Alle Versuche, dieses Doppelsalz durch Umkrystallisieren zu reinigen, blieben erfolglos. Durch Erwärmen mit Lösungsmitteln wird es nämlich verharzt, selbst durch Lösen in kaltem absoluten Alkohol wird es verändert, denn nach Zugabe von Äther fällt nicht mehr das ursprüngliche Doppelsalz, sondern scheidet sich allmählich eine geringe Menge eines krystallinischen Niederschlages ab, der nun nicht mehr ein Zinnoxidul-, sondern ein Zinnoxidsalz enthält.

Es wurde deshalb von der Analyse dieses Doppelsalzes abgesehen, und wurde dasselbe unmittelbar durch Digerieren mit überschüssiger Kalilauge (1:10) zerlegt. Die dadurch krystallinisch abgeschiedene Indolinbase wurde nach dem Erkalten auf dem Filter gesammelt, mit kaltem Wasser gewaschen und im Vacuum über Kalk getrocknet. Die Menge der aus 15 g Isobutylidendiphenylhydrazin so erhaltenen Base betrug durchschnittlich 6 g. Sie wurde, um geringe Mengen eines zinnoxidhaltigen Rückstandes zu beseitigen, in Äther gelöst und nach dem Verdunsten des Äthers aus wenig gelinde erwärmtem Benzol umkrystallisiert. Dabei schieden sich je nach der Concentration der Lösung farblose glänzende Prismen oder weiße Krystallkrusten aus. Die glänzenden Krystalle schmolzen zwischen $110-115^{\circ}$ C., sie wurden beim Liegen an der Luft bald weiß und undurchsichtig, dabei erlitten sie einen Gewichtsverlust, der im Mittel von mehreren Bestimmungen 7.8% betrug; zugleich erhöhte sich der Schmelzpunkt der Substanz auf 125° C. Den gleichen Schmelzpunkt zeigte eine durch Umkrystallisieren aus Petroleumäther, worin die Base nur wenig löslich ist, gewonnene Probe. Darnach scheinen die glänzenden

Krystalle, welche durch langsames Verdunstenlassen einer Benzollösung an der Luft in gut ausgebildeten, Rhomboëdern ähnlichen Formen von schwach amethystrother Farbe erhalten werden können, Krystallbenzol zu enthalten, das sie beim Liegen an der Luft oder im Vacuumexsiccator abgeben. Der oben angegebene Gewichtsverlust stimmt allerdings nur mit dem Gehalt von $\frac{1}{4}$ Molecül Benzol überein.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{17}NO + \frac{1}{4}C_6H_6$
Benzol	7·81	7·54

Die im Vacuumexsiccator bis zur Gewichtsconstanz aufbewahrten Krystalle gaben bei der Analyse:

- I. 0·2029 g Substanz gaben 0·5976 g Kohlendioxyd und 0·1315 g Wasser.
- II. 0·2992 g derselben Substanz gaben 16·2 cm³ feuchten Stickstoff, gemessen bei 743 mm Barometerstand und 21° C.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{16}H_{17}NO$
	I	II	
C	80·32	—	80·33
H	7·20	—	7·11
N	—	6·0	5·85

Die Bestimmung der Siedepunktserhöhung beim Lösen der Substanz in reinem Äther (Constante = 21·05) mittels des Beckmann'schen Apparates ergab als Moleculargewicht 268, das auf die einfache Formel $C_{16}H_{17}NO$ hinweist, für welche sich das Moleculargewicht 239 berechnen lässt.

Die Zusammensetzung der Base, sowie ihre Entstehung aus Isobutyridendiphenylhydrazin gestatten die Bezeichnung *Pr-1n*-Phenyl-3,3-Dimethylindolinol (2).

Die Base ist nur in concentrirten Säuren löslich; diese Lösungen werden beim Verdünnen mit Wasser unter Abscheidung der Base getrübt, die sich allmählich in Form von concentrisch gruppirten Krystallnadeln absetzt.

Die kalt bereitete Lösung der Base in Salzsäure vom specifischen Gewichte 1·124 gibt mit Ferrocyankalium, mit

Goldchlorid; mit Platinchlorid krystallinische Niederschläge, ebenso gibt sie mit Zinntetrachlorid ein in kaltem Wasser sehr schwer lösliches, gut krystallisiertes farbloses Doppelsalz, auch mit concentrirter Eisenchloridlösung fällt ein zunächst öliges, auf Zusatz von Salzsäure nach längerem Stehen krystallinisches Doppelsalz.

Mit Quecksilberchlorid gibt die salzsaure Lösung der Base ein schwer lösliches Doppelsalz, das unter dem Mikroskope Krystallprismen darstellt. Es schmilzt bei 124° C. unter Gasentwicklung und Rothfärbung. Diesem Quecksilberchloriddoppelsalz kommt nach dem vorgefundenen Gehalte an Quecksilber die Formel $C_{16}H_{16}NCl + HgCl_2$ zu.

0.2865 g des im Vacuum über Kalk getrockneten Doppelsalzes gaben 0.1267 g Schwefelquecksilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{16}NCl + HgCl_2$
Hg	38.12	37.89

Sehr empfindlich ist die Base in saurer Lösung gegen Oxydationsmittel. So wird eine Lösung der Base in Salzsäure oder in concentrirter Schwefelsäure schon durch den Einfluss der Luft allmählich blauviolett. Sofort tritt diese Färbung ein nach Zugabe von einigen Tropfen verdünnter Lösungen von Kaliumnitrit, von Kaliumbichromat, von Wasserstoffsperoxyd, Chlorwasser; weniger schnell infolge der Zugabe eines Eisenoxydsalzes. Hingegen ruft eine Lösung von Kaliumnitrat die Blauviolett färbung nicht hervor. Zum Nachweis von salpetriger Säure ist eine salzsaure Lösung dieser Base noch empfindlicher als Jodzinkstärke. Lösungen von Kaliumnitrit, die so stark verdünnt waren, dass sie, mit verdünnter Schwefelsäure und Jodzinkstärke versetzt, erst nach halbstündigem Stehen eine schwache Blaufärbung zeigten, riefen in der salzsauren Lösung der Base sofort die Blauviolett färbung hervor. Desgleichen konnte in unreinen Brunnenwässern, die mit Jodzinkstärke und verdünnter Schwefelsäure erst allmählich die Blaufärbung zeigten, mit der salzsauren Lösung dieser Base, wenn das zu untersuchende Wasser zur Basenlösung gegeben

wurde, sofort eine blauviolette Färbung erkannt werden. Da andererseits Nitrate diese Färbung nicht hervorrufen und verdünnte Eisenoxydsalzlösungen erst nach langem, circa halbstündigem Stehen die blauviolette Färbung eben erst erkennen lassen, so ist die salzsaure Lösung dieser Base ein brauchbares Reagens, um salpetrige Säure in Brunnenwässern zu erkennen.

Während die Base in saurer Lösung, durch Oxydationsmittel in diese, noch nicht näher untersuchte, mit blauvioletter Farbe in Wasser lösliche Verbindung übergeht, gibt sie bei der Oxydation in alkalischer Lösung ebenso wie das *Pr*-1-Methyl-3,3-Dimethylindolinol-(2) ein Indolinon.

Pr-1-Phenyl-3,3-Dimethylindolinon-(2).

Fast ganz vollständig vollzieht sich die Überführung des Indolinols in das Indolinon beim Erwärmen der alkoholischen Lösung mit ammoniakalischer Silbernitratlösung, so dass für diesen Process die folgende Gleichung aufgestellt werden kann:



Zur Ausführung dieser Oxydation wurden 5 g Indolinol in 50 cm^3 Alkohol (96 Volumprocent) gelöst und mit einer Lösung von 20 g Silbernitrat in 20 cm^3 Wasser und 80 cm^3 Alkohol unter Zusatz von überschüssigem Ammoniak zwölf Stunden hindurch am Rückflusskühler auf dem kochenden Wasserbade erwärmt. Dabei wurde durch wiederholte Zugabe von Ammoniak dafür gesorgt, dass die Mischung immer stark ammoniakalisch blieb. Der durch Eindampfen auf dem Wasserbade von Alkohol befreiten Mischung wurde das Indolinon durch Äther entzogen. Die ätherische, vom Silber abfiltrierte Lösung wurde, um etwa unoxydiertes Indolinol zu beseitigen, mit Salzsäure geschüttelt, mehrmals mit Wasser gewaschen und endlich mit entwässerter Pottasche getrocknet. Die ätherische Lösung ließ beim Verdunsten das Indolinon als braungelbes Öl zurück. Dieses wurde im Vacuum destilliert, wobei es unter 30 mm Druck vollständig bei 210—212° C. übergieng.

Das Destillat erstarrte nach wiederholtem Rühren mit einem Glasstabe fast vollständig zu einer krystallinischen

Masse. Diese lieferte nach dem Lösen in warmem Petroleumäther, vom Siedepunkte unter 60° C., beim Abkühlen dieser Lösung durch Eiswasser farblose Krystalldrusen, die unter dem Mikroskop aus dünnen Säulen zusammengesetzt erschienen. Die Krystalle änderten nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Petroleumäther ihren Schmelzpunkt nicht, er lag bei 72° C.

Die Elementaranalyse bestätigte die oben angegebene Zusammensetzung.

0·2325 g der krystallisierten Substanz gaben 0·6897 g Kohlendioxyd und 0·1385 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{15}NO$
C.....	80·90	81·01
H.....	6·62	6·33

Dieses Indolinon löst sich leicht in Alkohol sowie in Äther; in Petroleumäther ist es schwer, in Wasser nahezu unlöslich. Es besitzt nahezu keine basischen Eigenschaften mehr, so zum Beispiel löst es sich nur schwer selbst in concentrirter Salzsäure; diese stark saure Lösung gibt weder mit Platin- noch mit Goldchlorid Niederschläge. Ebenso konnte kein Quecksilberchloriddoppelsalz erhalten werden.

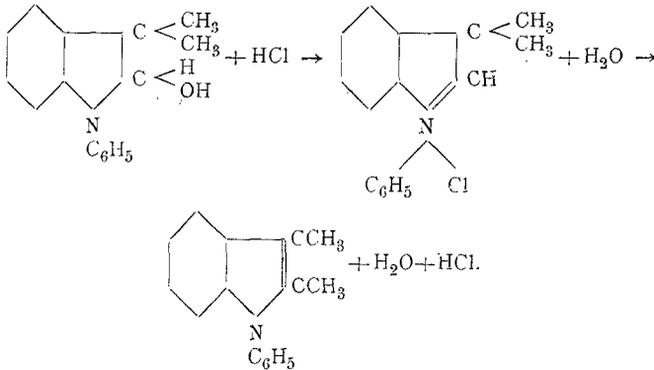
Die Lösung des Indolinons in concentrirter Schwefelsäure ist farblos und zeigt beim Verreiben mit einem Körnchen Kaliumbichromat die Farbenreaction der Indolinone, die aber in diesem Falle tiefblau, fast schwarz ist.

Pr-1-Phenyl-2,3-Dimethylindol.

Wird die Lösung von Pr-1-Phenyl-3,3-Dimethylindolinol-(2) in Salzsäure (specifisches Gewicht 1·124) auch nur gelinde erwärmt, so trübt sich dieselbe infolge der Bildung eines Indolderivates, welches nach der Analyse die gleiche Anzahl von Kohlenstoffatomen im Molecül enthält als das Indolinol, aus dem es entstanden ist.

Dieser Vorgang, der sich beim einstündigen Kochen mit Salzsäure von 1·19 specifischem Gewicht unter vollkommener

Umwandlung in das Indolinderivat vollzieht, geht nach dem Schema vor sich:



Hiebei geht das nach A. v. Baeyer als *gem*-Dimethylverbindung¹ zu bezeichnende Indolinol nach Abspaltung der bei der Salzbildung aufgenommenen Elemente der Salzsäure unter Wanderung der Methylgruppe an eine benachbarte Stelle in ein Indol über. Diese Wanderung der Methylgruppe, welche ich schon bei den gleichfalls als *gem*-Dimethylverbindungen zu bezeichnenden Basen, nämlich beim trimolekularen *Pr*-3,3-Dimethylindolenin² und dem *Pr*-1-Methyl-3,3-Dimethylindolinol³ nachgewiesen habe, steht nun, nachdem auch beim Isogeraniolen und Ionen eine Verwandlung der *gem*-Dimethylgruppen in zwei getrennte in Orthostellung befindliche Methyle durch A. v. Baeyer und V. Villiger⁴ nachgewiesen wurde, nicht mehr allein da.

Zur Darstellung des Indolderivates wurde (5 g) fein zerriebenes *Pr*-1-Phenyl-3,3-Dimethylindolinol-(2) zunächst in 40 cm³ Salzsäure vom spezifischen Gewichte 1.19 in der Kälte gelöst und dann die Lösung nach Zugabe von Glasfäden, um

¹ A. v. Baeyer, Ortsbestimmungen in der Terpenreihe. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, Jahrg. XXXI (1898), S. 2098.

² Monatshefte für Chemie, Bd. 16, S. 849.

³ Monatshefte für Chemie, Bd. 17, S. 265.

⁴ A. v. Baeyer, Ortsbestimmungen in der Terpenreihe. Berichte der Deutschen chemischen Gesellschaft, Jahrg. XXXII (1899), S. 2499.

das sonst heftige Stoßen zu verringern, eine Stunde hindurch am Rückflusskühler gekocht. Dabei schied sich unter vorübergehender Rothfärbung ein gelbrothes Öl ab, das nach dem Verdünnen der Mischung mit Wasser in Äther aufgenommen wurde. Die nachträglich mit Natriumcarbonat durchgeschüttelte ätherische Lösung wurde mit entwässerter Pottasche getrocknet. Sie ließ nach dem Abdestillieren des Äthers und vollständigen Vertreiben desselben im Wassertrockenschrank ein fast geruchloses gelbes Öl zurück, das 4.5 g wog. Berücksichtigt man, dass 5 g des Indolinols, der theoretischen Berechnung nach, 4.62 g Indolinol bilden können, so entspricht obige Ausbeute, die auch bei einem zweiten Versuche erzielt wurde, 98 Procenten der theoretischen.

Zur vollständigen Reinigung wurde das Indol, welches bei gewöhnlichem Druck nicht ohne geringe Zersetzung bei circa 335—340° siedet, unter vermindertem Druck destilliert. Es gieng unter 60 mm Druck bei 228—230° nahezu vollständig über. Das Destillat konnte ich selbst nach dem Abkühlen auf —10° C. nicht zur Krystallisation bringen. Es bestand, wie die Elementaranalyse bewies, aus einer Verbindung von der Zusammensetzung des *Pr*-1-Phenyl-2, 3-Dimethylindols.

- I. 0.2816 g Destillat gaben 0.8944 g Kohlendioxyd und 0.1699 g Wasser.
 II. 0.3202 g Destillat gaben 18.4 cm³ feuchten Stickstoff, gemessen bei 738 mm Barometerstand und 20° C.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	C ₁₆ H ₁₅ N
C	86.61	—	86.87
H	6.76	—	6.79
N	—	6.4	6.33

Diese bei gewöhnlicher Temperatur dickflüssige, schwach fluorescierende Substanz ist selbst in concentrirter Salzsäure nur wenig löslich. Sie bildet mit alkoholischer Pikrinsäurelösung eine dunkelbraune Flüssigkeit, welche bald zu einem Krystallbrei von dünnen langen Säulen erstarrt. Dieses noch-

mals aus heißem Alkohol umkrystallisierte, braun gefärbte Pikrat schmilzt bei 131° C.

Durch die kaum mehr basischen Eigenschaften und durch das Verhalten zu Pikrinsäure ist diese Substanz als Indol charakterisiert.

Seiner Entstehung nach ist dieses Indol als *Pr*-1-Phenyl-2,3-Dimethylindol anzusehen, welches bisher noch nicht dargestellt worden ist. In Übereinstimmung mit der für dieses Indol angenommenen Constitution steht das Verhalten desselben zu Jodmethyl.

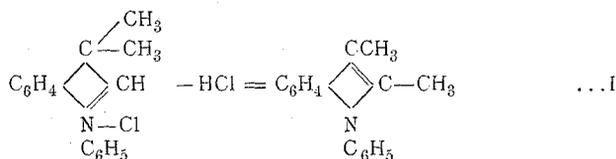
Wie nämlich Trimethylindol durch die Einwirkung von Jodmethyl in das Jodid der E. Fischer'schen Base übergeht, so gibt auch dieses Indol, wenn auch weniger leicht, nämlich erst nach sechsständigem Erhitzen mit überschüssigem Jodmethyl im Rohre auf 130° C., das Jodid des *Pr*-1-Phenyl-3,3-Dimethyl-2-Methylenindolins.

Nach dieser Behandlung des Indols mit Jodmethyl fanden sich nämlich neben einer roth gefärbten Flüssigkeit gelbe Krystalle vor, die nach dem Abwaschen mit Äther und Umkrystallisieren aus Alkohol der Form nach vollständig, dem Schmelzpunkte nach annähernd mit dem Jodid des *Pr*-1-Phenyl-3,3-Dimethyl-2-Methylenindolins übereinstimmten.

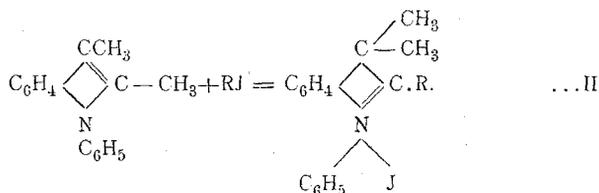
Die aus dem Jodide durch Übersättigen mit Lauge und Aufnehmen mit Äther gewonnene Base färbte sich an der Luft nach dem Verdunsten des Äthers alsbald roth. Ihre salzsaure Lösung gab mit Eisenchlorid eine gelbe Fällung, die nach Zugabe von concentrirter Salzsäure, beim Stehenlassen, krystallinisch wurde. Dieses Doppelsalz schmolz bei 156° C., ebenso wies der Schmelzpunkt des Quecksilberchloriddoppelsalzes, der bei 182°, statt bei 189° gefunden wurde, darauf hin, dass bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Indol das Jodid des *Pr*-1-Phenyl-3,3-Dimethyl-2-Methylenindolins entstand.

Die Einwirkung von Jodmethyl auf dieses Indol entspricht somit vollkommen der Bildung des Jodides der E. Fischer'schen Base aus dem Trimethylindol und dürfte nach folgendem Schema zu erklären sein, welches diesen Process als eine Umkehrung des Vorganges, durch den das Indol aus dem Indolinol entstanden ist, erscheinen lässt.

Wie nämlich nach I durch Abgabe von HCl die *gem*-Dimethylgruppe zerlegt wird,



bildet sich dieselbe nach II unter Addition von Halogenalkyl RJ wieder zurück:¹



Die verhältnismäßig gute Ausbeute an Indolinderivaten, die bei der Einwirkung von Zinnchlorür und Salzsäure auf die Phenylhydrazone des Isobutyraldehydes und des Isopropylmethylketons erzielt wurde, sowie besonders der Umstand, dass aus dem Diphenylhydrazin des Isobutyraldehydes überhaupt nur unter Anwendung von Zinnchlorür und Salzsäure das entsprechende Indolinol erhalten werden konnte, gab mir die Hoffnung, dass die beim Phenyl- und Methylphenylhydrazon des Acetaldehydes und Acetons vorher vergeblich versuchte

¹ Die Entscheidung, ob dieses Schema II tatsächlich dem Vorgange entspricht, wäre der experimentellen Prüfung zugänglich. Es fällt jedoch diese Untersuchung in das Arbeitsgebiet des Herrn G. Plancher, aus dessen zahlreichen, über die Einwirkung von Alkyljodiden auf Indole erfolgten Publicationen schon allerdings mehrere Beobachtungen erwähnt werden mögen, welche mit meiner obigen Auffassung des Vorganges übereinstimmen.

So entsteht nach Plancher (Gaz. chim. ital., 28, II, p. 376) aus *Pr*-2-Äthyl-3-Methylindol durch die Einwirkung von Jodmethyl nicht *Pr*-1-Methyl-2-Äthyl-3,3-Dimethylindoliumjodid, sondern *Pr*-1-Methyl-2-Methyl-3,3-Methyläthylindoliumjodid, d. h. es wandert das vorher an der Stelle 2 befindliche Alkyl nach 3 und das einwirkende Alkyl nach 2, wie obiges Schema II erkennen lässt.

Ebenso gibt *Pr*-2-Phenylindol mit Jodmethyl nicht *Pr*-1-Methyl-2-Phenyl-3,3-Dimethylindoliumjodid, sondern *Pr*-1-Methyl-2-Methyl-3,3-Methylphenylindoliumjodid (Gaz. chim. ital., 28, II, 394).

Darstellung von Indolinbasen nun unter Anwendung von Zinnchlorür und Salzsäure gelingen werde.

Diesbezüglich angestellte Versuche ließen jedoch erkennen, dass auch dieses Reagens weder bei gewöhnlicher Temperatur, noch bei 100° C. die der Indolinbildung nothwendig vorhergehende Abspaltung von Ammoniak bewirkte. In den hiebei erhaltenen, meist gefärbten Producten konnten entweder nur die unveränderten Hydrazone oder deren Spaltungsproducte, Phenyl- und Methylphenylhydrazin aufgefunden werden.

Dieses negative Resultat beweist neuerdings,¹ dass die Methylgruppe den zum Ringschluss erforderlichen Austritt von Wasserstoff nur bei höherer Temperatur zulässt.

Es scheint, wie auch schon G. Plancher² hervorhob, nur das in der Isopropylgruppe vorhandene, tertiär gebundene Wasserstoffatom bei diesen Versuchsbedingungen, welche noch nicht, wie die Chlorzinkschmelze, sofort zu Indolderivaten führen, den Ringschluss unter Abspaltung von Ammon zu gestatten.

Es steht diese Beobachtung auch in Übereinstimmung mit den Versuchen, welche Ad. Franke³ über die Umlagerung des Isobutyraldazins und anderer Derivate des Azimethylens anstellte, wonach eben nur ersteres ein Pyrazolinderivat lieferte, während die anderen Derivate mehr oder weniger glatt in die Componenten gespalten wurden.

¹ Vergl. K. Brunner, Über Indolinone. (III. Abhandlung.) Monatshefte für Chemie, 1897, S. 527.

² G. Plancher, Gaz. chim. ital., 28, II, p. 418 u. f.

³ Monatshefte für Chemie, 1899, Bd. 20, Heft IX angezeigt.