

Neue Indolinbasen

von

Alois Plangger.

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. April 1905.)

Zur Fortsetzung der von Prof. Dr. K. Brunner unter dem Titel »Synthese von Indolinbasen« vor einigen Jahren veröffentlichten Abhandlung¹ suchte ich das von ihm aufgefundene Verfahren zur Darstellung solcher Basen an dem Orthotolylylhydrazon des Methylisopropylketons zu erproben. Das aus dem käuflichen Hydrochlorid dargestellte Orthotolylylhydrazin habe ich mit wenig mehr als der molekularen Menge an Methylisopropylketon versetzt und nach eintägigem Stehen bei Zimmertemperatur zur Vollendung der Hydrazonbildung durch 1½ Stunden am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt. Das mit entwässertem Natriumsulfat getrocknete Hydrazon wurde zur Reinigung im Vakuum destilliert, wobei es unter zirka 20 *mm* Druck bei 154—158° überging. Nach Brunner's Verfahren konnte nun die Bildung einer Indolinbase unter Abspaltung von Ammoniak entweder durch die Einwirkung von alkoholischer Jodwasserstoffsäure oder durch Erwärmen mit alkoholischer Chlorzinklösung oder mit alkoholischer Lösung von Zinnchlorür und Salzsäure eintreten. Nach diesbezüglichen Vorversuchen trat bei Proben mit diesen Reagentien Ammoniak aus, jedoch konnte die Isolierung der neugebildeten Indolinbase nur mit Jodwasserstoffsäure oder mit Zinnchlorür erreicht werden.

Zur Behandlung mit alkoholischer Jodwasserstoffsäure wurden je 3 g Orthotolylylhydrazon mit einem abgekühlten Gemisch von 3 g farbloser Jodwasserstoffsäure (spez. Gew. 2)

¹ Monatshefte für Chemie, 21, p. 156 (1900).

und 6 cm^3 Alkohol (96 %) gemengt. Nach dreitägiger Einwirkung bei Zimmertemperatur wurde mit Eiswasser gekühlt und die zehnfache Volummenge reinen Äthers zugesetzt. Hierdurch schied sich eine ölige Flüssigkeit ab, die bei Winterkälte nach einiger Zeit seidenglänzende Kristalle abschied, die mit Äther gewaschen und aus Chloroform umkristallisiert wurden. Die Kristalle sind in Wasser oder Weingeist sehr leicht löslich. Aus kochender Chloroformlösung scheiden sie sich beim Erkalten in Form von Nadeln aus, die bei 185·5° C. zu einer braunen Flüssigkeit schmelzen. Das lufttrockene Salz erleidet über Schwefelsäure im Vakuum keinen Gewichtsverlust.

0·2054 g Substanz gaben 0·3601 g Kohlenoxyd und 0·1047 g Wasser.

0·2625 g Substanz gaben 0·2025 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₁₂H₁₆NJ</u>	Gefunden
C	47·81	47·80
H	5·20	5·54
J	42·12	42·24

Weil die Ausbeute an diesem Jodhydrat eine ungleichmäßige und geringe war, so wurde für weitere Versuche das Verfahren mit Zinnchlorür, welches sogleich ein an der Luft unverändert haltbares Zinnchlorürdoppelsalz lieferte, vorgezogen. Je 3 g Hydrazon habe ich mit einer abgekühlten Lösung von 3 g Zinnchlorür (Stannum chloratum fusum) in 6 g Alkohol (96 %) und 2 g Salzsäure 1·19 vermischt und am Rückflußkühler auf dem Wasserbade eine Stunde hindurch erwärmt. Nach längerem Stehen in der Kälte, schneller beim Schütteln, schieden sich lange Kristallnadeln ab, die von der darüberstehenden Lösung getrennt und mit Äther gewaschen wurden. Aus der abgossenen Lösung konnten durch Zusatz von Salzsäure und Äther beim Stehenlassen in der Kälte noch weitere Mengen von diesen Kristallen erhalten werden. Die Ausbeute an diesem allerdings noch mit Chlorammonium verunreinigten Doppelsalz erreichte die nach der Berechnung für

eine vollständige Überführung in Indolinbase mögliche Menge. Das Salz konnte jedoch nicht durch Umkristallisieren gereinigt werden.

Base $C_{12}H_{15}N$.

Zur Herstellung der Base wurde deshalb das unmittelbar gewonnene Zinndoppelsalz mit Kalilauge im Überschuß zersetzt, die Base im Wasserdampfströme überdestilliert und aus dem Destillat durch Ausschütteln mit Äther aufgenommen. Die ätherische, mit entwässelter Pottasche getrocknete Lösung ließ beim Abdestillieren die Base als gelbes Öl zurück, das sofort durch Destillation im Vakuum gereinigt wurde. Die Base destillierte unter zirka 20 *mm* Druck bei 158° über und stellte ein nur schwach gelb gefärbtes Öl dar, das sofort in Glasröhren eingeschmolzen wurde, weil es sonst an der Luft alsbald eine braune Färbung annahm. Die Base blieb auch bei niedriger Temperatur flüssig.

0·3711 *g* Substanz gaben 1·1325 *g* Kohlendioxyd und 0·2839 *g* Wasser.

0·3607 *g* Substanz gaben 25·9 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 722 *mm* Barometerstand und 13°.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{12}H_{15}N$	Gefunden
C	83·21	83·23
H	8·66	8·50
N	8·12	8·02

Salze der Base.

Bei dem Versuche, kristallisierte Salze der Base darzustellen, zeigte sich, daß dieselben sehr leicht löslich sind und an der Luft bald eine dunkle Färbung annehmen. Es konnten daher aus wässerigen Lösungen in keinerlei Weise kristallisierte Salze in reiner Form erhalten werden. Auch aus alkoholischer Lösung konnte ich nur das vorher erwähnte Jodhydrat kristallisiert erhalten. In ätherischer Lösung fällt auf Zusatz von ätherischer Pikrinsäurelösung, die mit wenig Petroläther versetzt war, ein hellgelbes, kristallisiertes Pikrat, das nach

dem Lösen in heißem Alkohol beim Erkalten desselben auskristallisierte. Es schmilzt bei 174° unter Zersetzung.

0·2575 g Substanz gaben 0·5450 g Kohlensäure und 0·1112 g Wasser.

0·2889 g Substanz gaben 37·25 cm^3 feuchten Stickstoff bei 727 mm Barometerstand und 16° .

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{12}H_{15}N \cdot C_6H_3O(NO_2)_3$	Gefunden
C	57·75	57·7
H	4·81	4·8
N	15·00	14·68

Base $C_{13}H_{17}N$.

Bei der Behandlung mit Jodmethyl addiert die früher erwähnte Base dieses schon beim Erwärmen auf dem Wasserbade am Rückflußkühler. Nach vierstündigem Erwärmen scheidet sich ein rötlich gefärbtes Jodid ab, das sich von dem früher erwähnten Jodhydrat durch die Schwerlöslichkeit in Alkohol unterscheidet. In der Lösung ist nur wenig von diesem schwerlöslichen Jodid enthalten, hingegen findet sich das leicht lösliche Jodhydrat der früheren Base, nach deren Isolierung bei abermaliger Behandlung mit Jodmethyl fast nur mehr das schwerlösliche Jodid erhalten wurde. Durch Umkristallisieren aus kochendem Alkohol unter Zusatz von Tierkohle wurde dieses Jodid in Form von weißen Kristallblättchen erhalten, die bei 212° unter Zersetzung schmelzen.

0·2200 g Substanz gaben 0·3997 g Kohlendioxyd und 0·1129 g Wasser.

0·2533 g Substanz gaben 0·1902 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Berechnet für $C_{13}H_{18}NJ$	Gefunden
C	49·54	49·52
H	5·72	5·7
J	40·26	40·32

Um die Base zu gewinnen, zersetzte ich ihr Jodid mit einem Überschuß von Kalilauge und nahm sie in Äther auf.

Die mit entwässerter Pottasche getrocknete Lösung hinterließ die Base als gelblichrotes Öl, welches sofort durch Destillation im Vakuum gereinigt wurde. Unter zirka 20 *mm* Druck destillierte sie bei 138° als vollkommen farblose Flüssigkeit über, welche für die Analyse in entsprechende Glasröhrchen eingeschlossen wurde.

0·2305 *g* Substanz gaben 0·7047 *g* Kohlendioxyd und 0·1884 *g* Wasser.

0·1761 *g* Substanz gaben 12·6 *cm*³ feuchten Stickstoff bei 713 *mm* Barometerstand und 15°.

In 100 Teilen:

	Berechnet für <u>C₁₃H₁₇N</u>	<u>Gefunden</u>
C	83·37	83·38
H	9·14	9·08
N	7·49	7·84

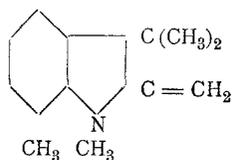
Auch diese Base zeigte bei niedriger Temperatur keine Neigung zur Kristallisation. In offenen Gefäßen nimmt sie an der Luft alsbald eine intensiv karminrote Färbung an. Ihre Salze kristallisieren gut und sind daher leichter erhältlich als die der vorher erwähnten Base. So fällt das Pikrat nach der Vereinigung der ätherischen Lösungen der Pikrinsäure mit der Base sofort kristallisiert heraus. Es stellt nach dem Umkristallisieren aus heißem Alkohol zitronengelbe Nadeln dar, die bei 165° schmelzen.

Die salzsaure Lösung der Base gibt mit konzentrierter Eisenchloridlösung eine Trübung, nach Zugabe von konzentrierter Salzsäure einen kristallinischen Niederschlag, der aus einem Eisendoppelsalz besteht; dasselbe ist in heißem Alkohol löslich und scheidet sich aus diesem beim Erkalten kristallisiert ab. Es stellt so weißlich-braune, zarte Nadeln vom Schmelzpunkte 113° dar.

Das Orthotolylhydrazon des Isopropylmethylketons geht also unter denselben Bedingungen, bei denen Brunner die E. Fischer'sche Base und *Pr*-1-Phenyl-3·3-Dimethyl-2-Methylenindolin aus den entsprechenden Hydrazonen erhalten hat, in ein *B*-1, *Pr*-3·3-Dimethyl-2-Methylinolenin über. Sie ent-

spricht in ihrem Verhalten der von G. Plancher¹ nach Brunner's² Verfahren aus dem Phenylhydrazon des Isopropylmethylketons dargestellten Indoleninbase. Wie diese mit Jodmethyl die Fischer'sche Base liefert, so nimmt auch das *B-1, Pr-33*-Dimethyl-2-Methylindolenin Jodmethyl schon beim Kochen am Rückflußkühler auf, geht damit in das Jodid des *B-1, Pr-1-n*-Methyl-3·3-Dimethyl-2-Methylenindolin über.

Die aus diesem Jodid mit Laugen abgeschiedene Base zeigt wie die Fischer'sche Base das charakteristische Verhalten, sich an der Luft rot zu färben, ein in Alkohol schwer lösliches Jodid und ein mit konzentrierter Salzsäure fällbares Eisendoppelsalz zu geben. Die Stellung der Methylgruppe im Benzolkern und der übrigen Gruppen im Pyrrolkern sind durch die Synthese und die vollkommene Analogie der Fischer'schen Base eindeutig bestimmt, so daß für diese Base die folgende Strukturformel in Übereinstimmung mit obiger Nomenklatur aufgestellt werden kann.



Der Versuch, eine Base aus einem Orthotolylhydrazon des Isopropylmethylketons nach obigem Verfahren darzustellen, schien auch mit Rücksicht darauf von Interesse, weil das Vorhandensein einer Methylgruppe in der Orthostellung möglicherweise auch zu einem Tetrahydrochinolinderivat hätte führen können. Die Bildung einer solchen Base wurde jedoch nicht beobachtet, sondern eben nur eine Indolinbase erhalten.

¹ Chem. Ztg., 22, p. 37—38 (1898).

² Monatshefte f. Chemie, 16, p. 849 (1895).