

Über eine neue Methylenindolinbase

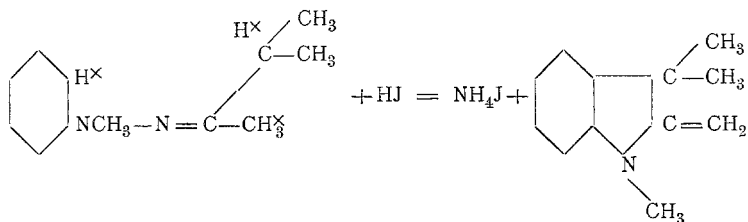
von

Artur Kanschegg.

Aus dem chemischen Institute der k. k. Universität Innsbruck.

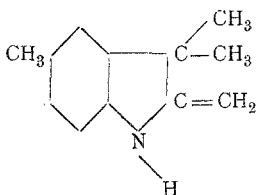
(Vorgelegt in der Sitzung am 25. Mai 1905.)

Zur Fortsetzung der von K. Brunner¹ aufgefundenen Reaktion, wonach Phenylhydrazone von Aldehyden und Ketonen, welche die Isopropylgruppe enthalten, bei der Einwirkung alkoholischer Lösungen von Chlorzink oder von Zinnchlorür und Chlorwasserstoff oder von Jodwasserstoffsäure meist schon bei Zimmertemperatur unter Abspaltung von Ammoniak in Basen der Indolreihe, d. i. in Indolenine, respektive Alkylenindoline, übergehen, habe ich das Para-Tolylhydrazone des Isopropylmethylketons der Einwirkung obiger Reagenzien unterworfen. Analog der von K. Brunner beobachteten Bildung der E. Fischer'schen Base, welche nach folgendem Schema sich bildet:



¹ Monatshefte für Chemie, 16, 849 (1895); 17, 253 (1896); 21, 156 (1900).

war hier eine Base von der Zusammensetzung



zu erwarten.

Das aus dem käuflichen salzsauren Salz gewonnene freie *P*-Tolylhydrazin wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge Isopropylmethylketon versetzt, und zwar wurden 13 g Hydrazin mit 10 g Keton zusammengebracht und die so erhaltene ölige Flüssigkeit eine halbe Stunde am Wasserbade unter dem Rückflußkühler erwärmt. Von dem dabei sich abscheidenden Wasser wurde abgegossen und das Öl nun mit ausgeglühtem Natriumsulfat vollständig getrocknet und nach eintägigem Stehen im Vakuum destilliert, indem dabei durch den Apparat ein ganz schwacher Luftstrom gesaugt wurde, der durch alkalische Pyrogallussäurelösung und Schwefelsäure vom Sauerstoff, beziehungsweise von der Feuchtigkeit befreit wurde. Bei dieser Anordnung destilliert unter 30 mm Druck das reine Hydrazon bei einer konstanten Temperatur von 164° über. Es stellt ein schwach gelbliches Öl vor, welches an der Luft sich schnell rot färbt. Es wurde daher sofort nach der Destillation zu folgenden Versuchen verwendet.

2 g Hydrazon wurden mit einem abgekühlten Gemisch von 1.9 cm³ farbloser Jodwasserstoffsäure (spezifisches Gewicht 2) und 6 cm³ Alkohol versetzt. Nach achttägigem Stehen der Mischung konnte wohl konstatiert werden, daß sich Jodammonium gebildet hatte, jedoch wurde keine Ausscheidung eines festen Salzes beobachtet und konnte daher unmittelbar keine Trennung vom unveränderten Hydrazon bewerkstelligt werden. Es wurde daher von der Verwendung der Jodwasserstoffsäure zur Darstellung der Base abgesehen und die Einwirkung von Zinkchlorid versucht.

2 g Hydrazon wurden mit einer unter Erwärmen hergestellten Lösung von 6 g geschmolzenem Chlorzink in 4 cm³ absolutem Alkohol vereinigt und am Rückflußkühler im

kochenden Wasserbade $\frac{3}{4}$ Stunden unter Durchleiten von getrocknetem Wasserstoffgas erwärmt. Nach dem Erkalten verrührte ich die von kristallinischen Ausscheidungen durchsetzte dickflüssige Masse mit 5 cm^3 4prozentiger Chlorwasserstoffsäure und ließ die Mischung einige Zeit bei niederer Temperatur stehen. Die abgeschiedenen Kristalle wurden auf der Saugplatte gesammelt und mit Alkohol und Äther abgewaschen. Nach dem Trocknen betrug ihre Menge 1.4 g .

Obwohl dieses Zinksalz im wesentlichen aus dem Doppelsalz der neuen Base bestand, erwies folgender Versuch, daß durch die Einwirkung von Zinnchlorür eine bessere Ausbeute an Base erhalten werden kann.

2 g Hydrazon wurden mit einer Lösung von 4 g geschmolzenem Zinnchlorür in 7 cm^3 Alkohol (96%) unter Zugabe von 1.7 cm^3 Salzsäure (spezifisches Gewicht 1.19) vermischt. Schon bei Zimmertemperatur scheiden sich aus dieser Mischung nach achttägigem Stehen wohl ausgebildete Kristalle eines Doppelsalzes ab, deren Menge jedoch nur gering ist (0.2 g). Wird die Reaktion durch Erwärmen auf dem Wasserbade beschleunigt, so tritt beim Erkalten eine reichlichere Kristallausscheidung ein. Die davon befreite Lösung gibt endlich nach Zugabe von einigen Tropfen Salzsäure (spezifisches Gewicht 1.19) und Äther eine noch reichlichere Abscheidung von allerdings weniger reinen Kristallen, die aber größtenteils aus einem Zinndoppelsalz der Base bestehen, dessen vereinigte Menge 3.5 g betrug.

Darstellung des *B-3-Methyl-Pr-3-Dimethyl-2-Methylenindolins*.

Nach den durch diese Vorversuche gewonnenen Erfahrungen wurden zur Darstellung der Base 17.5 g Hydrazon mit einer Auflösung von 35 g geschmolzenem Zinnchlorür in 61 cm^3 Alkohol und 14.87 cm^3 Chlorwasserstoffsäure (spezifisches Gewicht 1.19) versetzt. Nach achttägigem Stehenlassen bei Zimmertemperatur, nach dem darauf erfolgten Digerieren am Wasserbade und nach der zum Schlusse vorgenommenen Fällung mit Äther unter gleichzeitigem Einleiten von Chlor-

wasserstoffgas erhielt ich im ganzen 31·2 g Zinndoppelsalz der Base.

Die Versuche, dieses Salz als solches durch Umkristallisieren rein zu erhalten, gelangen schlecht. Nur einmal war ich im stande, durch Auflösen in wenig heißem Alkohol ein Produkt zu erhalten, das rein weiß und durchaus gleichartig war. Der Schmelzpunkt lag bei 300°. Durch wiederholtes Umkristallisieren aus wenig verdünntem Eisessig gelangt man zu einem Produkte, welches zwar einen gleichbleibenden Schmelzpunkt von 242° besitzt, sich jedoch bei der Analyse noch als unrein erwies.

Zur Darstellung der reinen Base versetzte ich 16 g dieses Salzes mit Kalilauge im Überschuß und destillierte die Base im Wasserdampfströme ab. Das Destillat wurde in Äther aufgenommen, der Äther mit entwässertem Natriumsulfat getrocknet und abdestilliert. Die Base bleibt dann als rötlich gefärbtes, eigentümlich aromatisch riechendes Öl zurück, das im Vakuum destilliert wurde. Es geht bei einem Drucke von 30 mm bei 170° über. Das Destillat wurde, um die sonst alsbald eintretende Rotfärbung zu verhindern, in Glasröhrchen eingeschmolzen.

Die Analyse des so gereinigten Öles ergab:

- I. 0·3643 g Substanz: 1·1082 Kohlendioxyd und 0·2804 Wasser.
 II. 0·5295 g Substanz gaben bei 12·5° und 714 mm Druck 40·6 cm³ feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	C ₁₂ H ₁₅ N
C.....	82·96	—	83·24
H.....	8·55	—	8·67
N.....	—	8·52	8·09

Die Base ist leicht löslich in Alkohol, in Äther und in Säuren.

Pikrat.

Wird die Base in Äther gelöst und ätherische Pikrinsäurelösung zugegeben, so scheidet sich das Pikrat der Base in

gelben feinen Nadeln aus, die nach wiederholtem Umkristallisieren aus heißem Alkohol einen Schmelzpunkt von 195° zeigten. Die Analyse dieses Pikrates ergab:

- I. 0·2498 g Substanz gaben 0·4887 Kohlendioxyd und 0·1144 Wasser.
 II. 0·2395 g Substanz gaben bei 18° und 704·8 mm Druck 32·4 cm^3 feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{18}H_{18}N_4O_7$
	I.	II.	
C	53·37	—	53·69
H	5·08	—	4·51
N	—	14·46	13·96

Wird die Base in Salzsäure gelöst und Eisenchlorid zugegeben, so scheidet sich das Eisensalz in öligen Tropfen aus.

Mit Quecksilberchlorid entsteht ein schön kristallisierendes Quecksilbersalz, welches sich in langen Nadeln abscheidet.

Platinchloriddoppelsalz.

Platinchlorid erzeugt in der salzsauren Lösung der Base sofort einen dichten Niederschlag, der nach dem Auswaschen und Trocknen ein sich fettig anführendes Pulver von bronzroter Farbe bildet.

0·2934 g Substanz gaben 0·0749 g Pt.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $(C_{12}H_{15}N \cdot HCl)_2PtCl_4$
Pt	25·53	25·77

Nach obiger Bezeichnung und Formel wurde diese neue Base als sekundäre aufgefaßt.

Eine Bestätigung hierfür bietet das Verhalten dieser Base zu Kaliumnitrit und verdünnter Schwefelsäure, wobei sich ein öliges Produkt abscheidet, das, in Äther gelöst, nach dem Verdunsten desselben wieder als Öl zurückbleibt, das aber bisher nicht kristallisiert erhalten werden konnte. Dieses Produkt

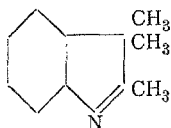
zeigt wie ein wahres Nitrosamin die Liebermann'sche Farbenreaktion.

Ferner gibt die Base, mit Essigsäureanhydrid und Lauge geschüttelt ein Acetylprodukt, das, in Äther gelöst nach dem Abdestillieren desselben zwar noch ölig zurückbleibt, aber nach dem Lösen in Petroläther beim Verdunsten des Lösungsmittels kristallisiert. Die erhaltenen Krystalle können aus heißem Petroläther umkristallisiert werden und zeigen dann einen Schmelzpunkt von 104° . Kocht man das Acetylprodukt mit 20prozentiger Natronlauge am Rückflußkühler eine Viertelstunde und schüttelt die erkaltete Flüssigkeit mit Petroläther aus, so enthält dieser ein basisches Produkt, dessen Pikrat bei 195° schmilzt, also identisch ist mit dem Pikrat der vorliegenden Indolinbase. Die wässrige Lösung gibt einen Rückstand, der mit Arsenrioxyd die Kakodilreaktion zeigt.

Ebenso entsteht beim Schütteln mit Lauge und Benzoylchlorid ein Benzoylprodukt, das aus verdünntem Alkohol kristallisiert, fadenförmige Kristallnadeln bildet.

Die vorliegende Base entspricht vollkommen dem erst kürzlich hier von A. Plangger aus dem *o*-Tolyldiazon desselben Ketons hergestellten *B*-1-Methyl-*Pr*-3-Dimethyl-2-Methylenindolin.

Eine im Benzolkern nicht methylierte Base derselben Art hat G. Plancher¹ mit Hilfe der von K. Brunner aufgefundenen Reaktion aus dem Phenylhydrazon des Isopropylmethylketons erhalten, für die er jedoch die Formel:



aufstellt, die er also als tertiäre Base auffaßt.

Obige Beobachtungen, daß die homologe Base ein Nitrosamin, nach Schotten-Baumann ein mit Lauge verseifbares Acetyl- und Benzoylprodukt liefert, ferner das bei der

¹ G. Plancher, Ber. der deutschen chem. Gesellsch. 31, 1488—1499, und Jahresber. über die Fortschritte der Chemie für 1898.

Methylierung des *B-1-Methyl-Pr-3-Dimethyl-2-Methylenindolins* beobachtete Auftreten des jodwasserstoffsäuren Salzes der ursprünglichen Base sprechen dafür, daß hier eine sekundäre Base vorliegt.¹

Da die von A. Plangger untersuchte Base vollkommen dieser hier beschriebenen Base entspricht, so ist sie nicht mehr als Indoleninbase, sondern genauer wie oben als *B-1-Methyl-Pr-3-Dimethyl-2-Methylenindolin* zu bezeichnen und ist der von G. Plancher² eingeführte Name Indoleninbasen für diese Produkte unrichtig.

Durch weitere Untersuchungen, die schon in Angriff genommen sind, hoffe ich, einerseits einen neuerlichen Beweis der Stichhältigkeit dieser Auffassung zu erbringen und andererseits die durch Behandeln mit Jodmethyl zu erwartende, am Stickstoff methylierte Base zu erhalten und näher zu beschreiben.

¹ Vergl. A. Pinner und A. Franz, Ber. der deutschen chem. Gesellsch., 38, 1539 (1905).

² Ber. der deutschen chem. Gesellsch., 31, 1493 (1898).