

# Zur Konstitution der aus dem Para-Tolylhydrazon des Isopropylmethylketons dargestellten Indolinbase

von

**Artur Kanschegg.**

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Februar 1906.)

Zur Fortsetzung der unter dem Titel »Über eine neue Methylenindolinbase« in diesen Berichten veröffentlichten Abhandlung<sup>1</sup> habe ich weitere Untersuchungen in Aussicht gestellt. Dieselben sind nun so weit beendigt, daß die in der damaligen Abhandlung noch nicht bestimmt ausgesprochene sekundäre Natur dieser Base nunmehr erwiesen erscheint.

Diese Untersuchungen erfuhren nur dadurch eine wesentliche Verzögerung, daß die Herstellung einer größeren Menge des Acetylproduktes, das ich in meiner früheren Abhandlung bereits erwähnt hatte, durch Behandlung der Base mit Essigsäureanhydrid und Kalilauge nicht mehr gelingen wollte. Der Grund hiefür dürfte darin liegen, daß das Acetylprodukt sehr leicht verseifbar ist und daher schon bei geringem Überschuß von Kalilauge wieder in Base und Essigsäure übergeht. Es resultierte nämlich nach der Extraktion der alkalischen Lösung mit Äther nur wieder immer die freie Base, die durch Luftoxydation immer dunkelbraun gefärbt wurde.

---

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 26, 931 (1905).

Ein Versuch der Acetylierung bei Gegenwart von Pyridin hatte auch keinen Erfolg.

Acetylierte man mit Acetylchlorid, so wurde die Base durch freiwerdende Salzsäure verändert.

Nach wiederholten Versuchen gelang es mir endlich, diese störenden Verhältnisse möglichst auszuschalten und die Acetylierung, wie folgt, durchzuführen:

Die Base wird in Äther gelöst und mit festem, nicht entwässertem essigsäurem Natron und wenig überschüssigem Acetylchlorid geschüttelt. Nach Zusatz von Wasser zur Lösung des Natriumacetats wird der Äther abgeschieden und dieser nunmehr mit schwacher Kalilauge bis zur neutralen Reaktion geschüttelt. Die mit entwässertem Natriumsulfat getrocknete ätherische Lösung hinterläßt nach dem Abdestillieren ein öliges Produkt, das beim Impfen mit den einmal früher erhaltenen Kristallen des Acetylproduktes sofort kristallinisch erstarrt. Die Kristalle lassen sich mit heißem Petroläther umkristallisieren.

Sie sind unlöslich in Wasser, leicht löslich in Äther und Alkohol.

Die Analyse des aus Petroläther umkristallisierten Produktes ergab:

0·1244g Substanz gaben 0·3557g Kohlendioxyd und 0·0906g Wasser.

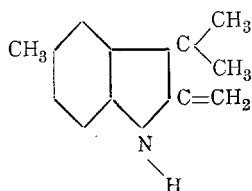
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{17}NO$
C .....	77·98	78·14
H .....	8·12	7·9

Die Kristalle zeigen, wie ich in der früheren Abhandlung<sup>1</sup> erwähnte, einen Schmelzpunkt von 104° und sind durch Lauge leicht verseifbar, wobei die Base  $C_{12}H_{15}N$  zurückgebildet wird.

Das Acetylprodukt ist somit ein am Stickstoff acetyliertes Derivat und die Base selbst ist demnach als eine sekundäre der Formel

<sup>1</sup> L. c.



aufzufassen.

Eine weitere Stütze dieser Auffassung bildet das Verhalten dieser Base gegen Jodmethyl.

Nach A. Pinner und A. Franz<sup>1</sup> war hier, falls man es mit einer sekundären Base zu tun hatte, bei der Methylierung vorerst kein einheitliches Produkt zu erwarten, da sich neben jodwasserstoffsäurem Salz der tertiären Base auch jodwasserstoffsäures Salz der sekundären Base neben in Lösung gebliebener freier tertiärer Base bilden mußte.

Tatsächlich resultierte auch bei Behandlung der Base mit Methyljodid neben einer violett gefärbten Lösung eine kristallinische Ausscheidung, welche neben den Kristallen des äußerst leicht löslichen Jodhydrats der unveränderten Base auch das schwerer lösliche Salz der neuen Base enthielt. Die darüber stehende Lösung enthielt eine freie Base, die durch ihre violette Färbung und durch das Verhalten gegen Jodwasserstoffsäure, wodurch kristallisiertes Salz ausgeschieden wurde, sich wesentlich von der ursprünglich angewendeten Base unterschied.

Bei dieser Einwirkung von Jodmethyl wurden folgende Verhältnisse eingehalten.

Zu einer Lösung von 5 g *B-3-Methyl-Pr-3-Dimethyl-2-Methylenindolin* in 25 g Methylalkohol wurden 4 g Methyljodid zugegeben und dieses Gemisch 14 Stunden auf dem kochenden Wasserbade am Rückflußkühler erhitzt. Nach Abkühlen des Reaktionsgemisches gab ich noch 2 cm<sup>3</sup> Jodwasserstoffsäure hinzu, um die freie tertiäre Base in ihr Jodid überzuführen. Nach dem Einengen im Vakuum über Kalk resultierte ein Rückstand, der eine dunkel braunrote kristallisierte Masse bildet und bei obigen Mengen 7 g betrug.

<sup>1</sup> Vergl. A. Pinner und A. Franz, Ber. der deutschen chem. Gesellschaft, 38, 1539 (1905).

Versucht man diese Masse aus heißem Methylalkohol umzukristallisieren, so fällt beim Erkalten stets wieder dasselbe unreine Produkt heraus. Setzt man jedoch zum Methylalkohol noch schweflige Säure und Jodkalium zu, so erhält man beim Umkristallisieren ein anscheinend homogenes, in Prismen kristallisierendes gelbliches Produkt, welches bei  $229^{\circ}$  schmilzt, das sich aber nach der Bestimmung des Jodgehaltes noch als ein Gemisch der Jodide der sekundären und tertiären Base erwies. Ich versuchte nun eine Trennung durch Umkristallisieren aus Chloroform herbeizuführen, jedoch war dies auch ohne Erfolg, da die Kristalle erst nach dem vollständigen Verdunsten des Lösungsmittels wieder zu erhalten waren.

Erst durch Fällung einer alkoholischen Lösung der Kristalle mit relativ viel Äther konnte ich eine Trennung herbeiführen, da sich hiedurch das Salz der methylierten Base in Form von schwach gelblich gefärbten, seidenartig glänzenden Nadelchen abschied, während die stark rot gefärbte Lösung das Salz der ursprünglichen Base enthielt, das aber erst beim vollkommenen Verdunsten der Lösung in Form von stark braunrot gefärbten Kristallen zurückblieb.

Der durch Äther gefällte kristallinische Niederschlag wurde abgesaugt, mit schweflige Säure händigem Ätheralkohol gewaschen und darauf nochmals in heißem schweflige Säure händigem Alkohol gelöst. Nun schied sich schon beim Erkalten ein beträchtlicher Teil des Salzes aus, der nochmals auf gleiche Weise gereinigt wurde.

Nach dem Trocknen über Chlorcalcium zeigten die Kristalle einen Schmelzpunkt von  $228^{\circ}$  und ergaben bei der Analyse:

- I.  $0\cdot2143\text{ g}$  Substanz gaben  $0\cdot3865\text{ g}$  Kohlendioxyd und  $0\cdot1153\text{ g}$  Wasser.
- II.  $0\cdot2207\text{ g}$  Substanz gaben bei  $15^{\circ}$  und  $716\text{ mm}$  Druck  $9\cdot6\text{ cm}^3$  feuchten Stickstoff.
- III.  $0\cdot1888\text{ g}$  Substanz gaben  $0\cdot1399\text{ g}$  Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{NJ}$
	I	II	III	
C .....	49·19	—	—	49·52
H .....	6·02	—	—	5·71
N .....	—	4·79	—	4·45
J .....	—	—	40·05	40·32

### Darstellung des *B*-3-Methyl-*Pr*-1-*n*-Methyl-3, 3-Dimethyl-2-Methylenindolins.

Zur Darstellung dieser freien Base wurde das Jodid in Wasser gelöst und nach Zugabe von überschüssiger Kalilauge mit Äther geschüttelt.

Die ätherische Lösung färbt sich an der Luft bald blaßrot und verdunstende Tropfen hinterlassen einen dunkel karminroten Rückstand, der jedoch nicht zur Kristallisation gebracht werden konnte.

Nach 12stündigem Trocknen der ätherischen Lösung mit entwässertem Natriumsulfat wurde der Äther abdestilliert, wobei die Base als rotviolettes Öl zurückbleibt, das bei der Destillation im Vakuum bei 10 *mm* Druck bei 134° als farbloses Öl übergeht. Das Destillat wurde sofort in zugeschmolzenen Glasröhrchen aufbewahrt.

Eine Analyse der destillierten Base ergab:

- I. 0·1915 *g* Substanz gaben 0·5842 *g* Kohlendioxyd und 0·1604 *g* Wasser.  
 II. 0·1921 *g* Substanz gaben bei 17° und 721 *mm* Druck 13·7 *cm*<sup>3</sup> feuchten Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{13}H_{17}N$
C .....	83·19	—	83·42
H .....	9·3	—	9·1
N .....	—	7·84	7·49

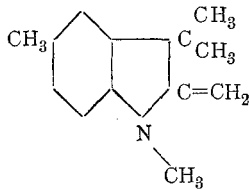
Wie das von A. Plangger<sup>1</sup> hergestellte *B*-1-Methyl-*Pr*-1-*n*-Methyl-3-Dimethyl-2-Methylenindolin zeigt auch die von mir hergestellte Base das für die Fischer'sche Base charakteristische Verhalten, sich an der Luft rot zu färben und mit Eisenchlorid und Salzsäure ein Eisendoppelsalz zu geben.

Die Base ist löslich in Äther, Alkohol und Säuren und bildet sowohl mit Platinchlorid als auch mit ätherischer Pikrinsäurelösung gut kristallisierende Salze.

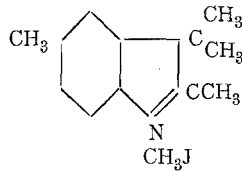
<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, 26, 833 (1905).

Das durch Zusammenbringen von ätherischen Lösungen der Base und Pikrinsäure erhaltene Pikrat kristallisiert in gelben durchsichtigen Plättchen und kann aus Benzol umkristallisiert werden. Sein Schmelzpunkt liegt bei 122°.

Aus der Analogie zur Fischer'schen Base und der Bildung aus dem *B-3-Methyl-Pr-3-Dimethyl-2-Methylenindolin* muß man der Base folgende Strukturformel zuerkennen:

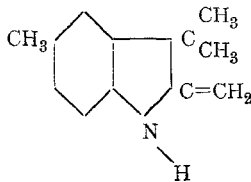


während ihre Salze gerade so, wie dies für die Fischer'sche Base anzunehmen ist, Salze einer quaternären Base sind, denen, wie z. B. dem Jodid, die Formel:

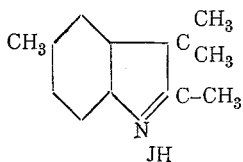


zukommt.

Für die nicht methylierte Base, deren sekundäre Natur durch die oben nachgewiesene Bildung des am Stickstoff acetylierten Produktes erwiesen wurde, können ähnliche Umlagerungen bei der Salzbildung angenommen werden, so daß wohl der freien Base die Konstitution



zukommt, ihre Salze (die übrigens schwer kristallisiert erhalten werden können) aber, wie z. B. das der Jodwasserstoffsäure, folgender Formel entsprechen:



Es würde dieser Umstand erklären, warum Plancher<sup>1</sup> die Base, welche er aus Phenylhydrazin und Isopropylmethylketon erhielt, als tertiäre angesprochen hat und für diese dann auch die Bezeichnung Trimethylindolenin gewählt hat.

---

<sup>1</sup> G. Plancher, Ber. der deutschen chem. Gesellschaft, 31, 1488 bis 1499, und Jahresber. über die Fortschritte der Chemie für 1898, 2329.

---