

hat. Die Base würde nach dieser Auffassung das Analogon der Rosolsäure sein.

Aehnliche Farbstoffe entstehen durch Oxydation aus der Verbindung des Bittermandelöls mit Pr-1ⁿ-Methylindol und Skatol.

Die Reaction lässt sich unzweifelhaft in mannigfaltigster Weise variiren und es ist nicht unmöglich, dass auf diesem Wege technisch brauchbare Farbstoffe erhalten werden.

175. Emil Fischer und Albert Steche: Methylierung der Indole.

[Aus dem chem. Laboratorium der Universität Würzburg.]

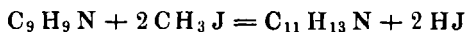
(Eingegangen am 17. März.)

Erhitzt man ein Theil Methylketol mit 2½ Theilen Jodmethyl unter Zusatz von wenig Methylalkohol im geschlossenen Rohr 15 Stunden im Wasserbade, so scheidet die Lösung eine reichliche Menge von farblosen Krystallen ab, welche abgesaugt und mit absolutem Alkohol gewaschen das jodwasserstoffsäure Salz einer Basis C₁₁H₁₃N sind. Dasselbe scheidet sich aus heissem Wasser in schönen Prismen ab. Beim Uebersättigen mit Alkali entsteht daraus die freie Base, welche mit Wasserdampf übergetrieben, mit Aether extrahirt und nach dem Verdampfen des letzteren destillirt wurde.

Die Analyse des wasserhellen Oeles ergab folgende Zahlen:

Ber. für C ₁₁ H ₁₃ N		Gefunden			
		I.	II.	III.	IV.
C	83.02	82.9	82.93	83.16	— pCt.
H	8.2	8.4	8.2	8.3	— »
N	8.8	—	—	—	9.01 »

Die Verbindung entsteht mithin aus dem Methylketol nach folgender Gleichung:



Sie ist kein Indolderivat mehr, denn sie liefert weder die Fichten-spahnreaction, noch das charakteristische rothe Picrat. Sie ist ferner zum Unterschied von den gewöhnlichen Indolen eine starke Base, welche sich selbst in sehr verdünnten Mineralsäuren leicht und vollständig löst. Von salpetriger Säure wird sie in kalter, saurer Lösung nicht verändert, sie enthält mithin weder Imidwasserstoff, noch den so leicht substituierbaren Wasserstoff der Indolgruppe. Ihr Geruch

erinnert auffallend an das Chinolin, und alle Merkmale deuten darauf hin, dass die Verbindung in der That ein Abkömmling des Chinolins ist.

Wenn diese Ansicht richtig ist, wofür allerdings der experimentelle Beweis noch fehlt, so hat man die Basis als ein Dimethyldihydrochinolin zu betrachten, welche das eine Methyl am Stickstoff, das zweite im Chinolinkern enthält. Bei der Einwirkung des Jodmethyls auf das Methylketol würde einmal die Methylengruppe in den Indolring hineintreten und gleichzeitig die Methylierung der Imidgruppe erfolgen.

Dass die Reaction in diesem Sinne verläuft, wird durch folgende Beobachtungen sehr wahrscheinlich. Vermindert man die Menge des Jodmethyls bei dem oben beschriebenen Versuch und setzt keinen Methylalkohol zu, so entsteht neben der Base $C_{11}H_{13}N$ eine zweite, welche mit salpetriger Säure ein Nitrosamin liefert, und aus dem Letzteren mit Zinn und Salzsäure wieder isolirt werden kann. Wir halten dieselbe für ein Monomethyldihydrochinolin.

Die Entstehung eines Chinolinderivates aus dem Methylketol ist nicht überraschend, denn bekanntlich wird das Pyrrol nach Ciamician und Dennstedt¹⁾ durch Chloroform, Methylenjodid und Benzalchlorid bei Gegenwart von Alkali in Pyridinabkömmlinge verwandelt. In einer vorläufigen Notiz²⁾ giebt Herr Ciamician ferner an, dass das Methylketol durch Chloroform unter den gleichen Bedingungen oder durch Erhitzen mit Salzsäure auf 200° in Chinolinderivate übergeführt werde. Wir haben schon vor einem Jahre beobachtet, dass bei der Darstellung des Methylketols durch die Chlorzinkschmelze, wenn die Temperatur zu hoch geht, kleine Mengen von Chinolin gebildet werden. Dasselbe tritt ein, wenn man reines Methylketol mit Chlorzink einige Zeit zum Sieden erhitzt. Aber wir haben dieser Beobachtung damals keinen Werth beigelegt und sie deshalb nicht veröffentlicht, weil die Menge von Chinolin sehr klein ist und bei derartigen Bedingungen kein sicherer Schluss auf den Verlauf der Reaction gezogen werden kann.

Die Wechselwirkung zwischen Jodmethyl und Methylketol unterscheidet sich von den oben erwähnten Prozessen durch Einfachheit und glatten Verlauf.

Aus 10 g Methylketol wurden nicht weniger als 8 g reiner destillirter Base $C_{11}H_{13}N$ gewonnen. Berücksichtigt man die unvermeidlichen Verluste, so kann der Vorgang ein nahezu quantitativer genannt werden.

Die neue Base siedet unter 746 mm Druck constant bei $243-244^{\circ}$ (Quecksilberfaden ganz im Dampf), färbt sich schnell an der Luft

¹⁾ Diese Berichte.

²⁾ Ebendas. XIX, 3028.

durch Oxydation rosaroth und ist in Alkohol, Aether, Benzol leicht, in Wasser sehr wenig löslich. Das Sulfat krystallisirt aus Alkohol in feinen Blättchen. Charakteristisch ist das Picrat, welches aus heissem Alkohol in schönen goldgelben Blättchen ausfällt. Bemerkenswerth ist das Verhalten der Verbindung gegen Eisenchlorid. Sie verbindet sich damit in salzsaurer Lösung; das Product krystallisirt in gelben Blättchen und ist in heissem Wasser ziemlich leicht, in starker Salzsäure aber sehr schwer löslich.

Die merkwürdige Wirkung des Jodmethyls ist nicht auf das Methylketol beschränkt; sie verläuft eben so glatt unter den gleichen Bedingungen bei dem Pr 2, 3 Dimethylindol. Die hier entstehende Base hat die Formel: $C_{12}H_{15}N$.

	Berechnet	Gefunden
C	83.2	83.17 pCt.
H	8.7	8.8 „

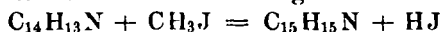
Sie siedet constant bei derselben Temperatur 244° wie die erst erwähnte, und färbt sich ebenfalls an der Luft rosaroth.

Selbst in der Naphtalinreihe haben wir die gleichen Erscheinungen beobachtet. Das Pr 2, 3 Dimethyl- β -Naphtindol, welches später beschrieben werden soll, verbindet sich mit Jodmethyl sehr leicht, und liefert eine Base von der Formel $C_{15}H_{15}N$.

Analyse:

	Berechnet	Gefunden
C	86.12	86.4 pCt.
H	7.19	7.4 „

Dieselbe entsteht nach der Gleichung:



Sie liefert mit Salpetriger Säure ein krystallisiertes Nitrosamin, ist daher Imidbase, und wir halten sie entsprechend den vorstehenden Erörterungen für ein Monomethyldihydronaphtochinolin. Sie krystallisirt aus verdünntem Alkohol in farblosen Blättchen, welche bei 115° schmelzen. In Mineralsäuren löst sie sich leicht. Das Jodhydrat ist selbst in heissem Wasser ziemlich schwer löslich, und krystallisirt daraus in schwach gelblichen, schön ausgebildeten Nadeln.

Aehnlich dem Methyljodid wirkt das Aethyljodid auf die vorher besprochenen Methylindole. Anders verläuft nach den bisherigen Beobachtungen die gleiche Reaction bei dem Scatol, dem Pr 1ⁿ Methylindol und dem Pr 2 Phenylindol. Dasselbe ist der Fall bei dem Pyrrol, welches bei dem Erhitzen mit Jodmethyl zum allergrössten Theile in harzige Producte verwandelt wird. Wir vermuthen jedoch, dass es hier nur die störende Wirkung der Jodwasserstoffsäure ist, welche den anormalen Verlauf der Reaction bedingt, und welche vielleicht durch entsprechende Abänderung der Bedingungen gehoben werden kann. Diese Untersuchung wird fortgesetzt.