

# 464. Emil Fischer und Albert Steche: Methylierung der Indole. II.

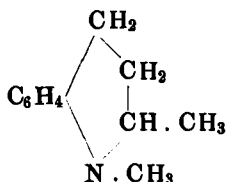
(Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Würzburg.)

(Eingegangen am 15. Juli.)

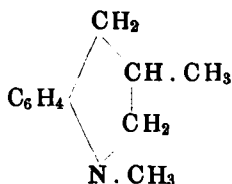
Das Methylketol verwandelt sich, wie früher mitgeteilt wurde, bei der Behandlung mit Jodmethyl in eine tertiäre Base  $C_{11}H_{13}N$ , welche ein Derivat des Chinolins zu sein schien. Diese Vermuthung hat sich bestätigt.

Die Verbindung nimmt bei der Reduction mit Zinn und Salzsäure zwei Atome Wasserstoff auf, und die so entstehende Base  $C_{11}H_{15}N$  ist unzweifelhaft ein Dimethyltetrahydrochinolin, welches ein Methyl am Stickstoff, das zweite im Seitenring an Kohlenstoff gebunden enthält. Die Verbindung siedet constant bei  $239^{\circ}$  (Quecksilberfaden ganz im Dampf). Sie liefert bei der weiteren Behandlung mit Jodmethyl das quaternäre Ammoniumjodid  $C_{11}H_{15}N \cdot CH_3J$ , welches bei  $250-251^{\circ}$  unter Zersetzung schmilzt. Ihr schön krystallisirendes gelbes Pikrat schmilzt bei  $161-162^{\circ}$ .

Eine Base der gleichen Zusammensetzung ist bereits von O. Doebner und W. v. Miller durch Methylierung des Tetrahydrochinaldins dargestellt<sup>1)</sup> und besitzt folgende Constitution:

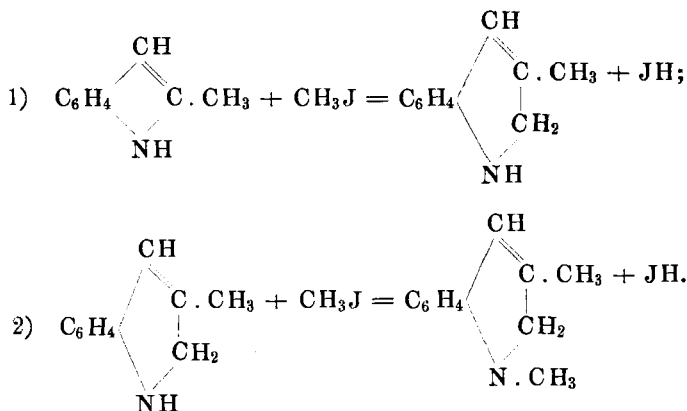


Hr. Doebner hatte die Güte, uns eine Probe dieses Präparates zu übersenden. Ein genauer Vergleich desselben mit unserer Base hat die völlige Verschiedenheit beider Producte ergeben. Diese Isomerie kann nur durch die Stellung der einen Methylgruppe bedingt sein; da die letztere aus dem Methylketol her stammt, so ist es im hohen Grade wahrscheinlich, dass das neue Dimethyltetrahydrochinolin ein Derivat des  $\beta$ -Methylchinolins ist und folgende Constitution besitzt:



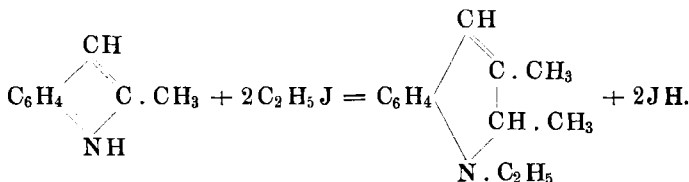
<sup>1)</sup> Diese Berichte XVI, 2468

Wir glauben dementsprechend die Wirkung des Jodmethyls auf das Methylketol in folgender Weise auffassen zu müssen:



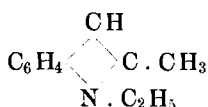
Der Vorgang ist also wesentlich verschieden von der Umwandlung des Pyrrols in Pyridinderivate, wobei nach den Untersuchungen von Ciamician und Silber<sup>1)</sup> der Eintritt des fünften Kohlenstoffatoms in der Metastellung zum Stickstoff erfolgt.

Ähnlich dem Jodmethyl wirken andere Halogenalkyle auf die Indole ein. Erhitzt man z. B. Methylketol in alkoholischer Lösung mit einem Ueberschuss von Jodäthyl 15 Stunden im Wasserbade, so wird es vollständig verändert. Das Reactionsproduct ist aber hier ein Gemenge von zwei Körpern, welche ungefähr zu gleichen Theilen entstehen. Der eine hat die Zusammensetzung  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}$  und ist aller Wahrscheinlichkeit nach ein Dihydroäthylmethylchinolin, welches aus dem Methylketol in folgender Art entstehen kann:



Die Base siedet constant bei 255—57° (Faden im Dampf). Ihr Jodmethylat schmilzt bei 189° (uncorr.).

Das zweite Product ist Aethylmethylketol:

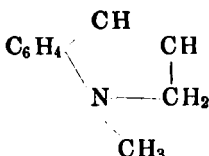


<sup>1)</sup> Diese Berichte XX, 191.

Es siedet bei 287—288° (Quecksilberfaden ganz im Dampf, Barometerstand 752 mm), färbt den Fichtenspan roth, giebt ein dunkelrothes Pikrat und löst sich nicht in verdünnten Säuren.

Benzylchlorid erzeugt ebenfalls aus dem Methylketol eine Chinolinbase, aber in viel geringerer Menge als die zuvor erwähnten Alkyljodide. Ganz anders verhalten sich Benzalchlorid und Benzotrichlorid; das erstere wirkt wie Bittermandelöl<sup>1)</sup>, das zweite wie Benzoylchlorid<sup>2)</sup>.

Bei den Isomeren des Methylketols ist für die Chinolinbildung eine höhere Temperatur nöthig. So wird das Pr-1-Methylindol von Jodmethyl bei 100° kaum angegriffen; beim 12stündigen Erhitzen auf 120° liefert es dagegen in reichlicher Menge eine Base, welche wahrscheinlich das Methylidihydrochinolin

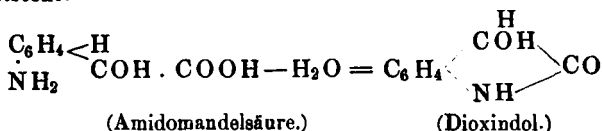


ist. Die ausführliche Beschreibung unserer Versuche wird demnächst in Liebig's Annalen erscheinen.

#### 465. C. Engler und E. Wöhrle: Eine neue Methode zur Darstellung der Mandelsäure und ihrer Derivate.

(Eingegangen am 14. Juli.)

In der Absicht, vom Acetophenon zum Dioxindol zu gelangen, haben wir das Verhalten des Acetophenondibromides und dessen Nitroderivate gegen kaustische Alkalien einer Untersuchung unterworfen, denn es darf erwartet werden, dass Orthonitroacetophenondibromid mit Kalilauge Orthonitromandelsäure und diese durch Reduction eine Amidosäure liefert, aus welcher durch Wasserabspaltung leicht Dioxindol entsteht:



<sup>1)</sup> Diese Berichte XIX, 2988.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XX, 815.