

469. G. Ciamician und G. Boeris: Ueber die Beziehungen des Trimethylindols zu den Dihydroalkylchinolinen.

(Eingegangen am 26. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Fischer.)

Die vorliegende Abhandlung bildet die eigentliche Fortsetzung einer Arbeit, welche wir vor ungefähr zwei Jahren veröffentlicht haben¹⁾; darin haben wir mitgetheilt, dass das Jodhydrat des Dihydrotrimethylchinolins sich bei der trocknen Destillation zum grössten Theile in Trimethylindol und Jodmethyl spaltet. In der italienisch verfassten, ausführlichen Abhandlung²⁾ haben wir ferner angegeben, dass sich im Destillate, neben dem Indol, kleine Mengen basischer Producte vorfanden, die zum Theil wohl aus dem unverändert sublimirten Jodhydrat herrührten, zum Theil aber wahrscheinlich anderer Natur sein mussten. Diese Vermuthung gründete sich auf die Luftbeständigkeit der isolirten Base, welche nicht die charakteristische Röthung zeigte. Aus Mangel an Material konnten wir damals jedoch die Natur dieses Productes nicht feststellen.

Wir haben deshalb grössere Mengen des besagten Jodhydrates (150 g) destillirt und so eine zur weiteren Untersuchung hinreichende Menge jener Basen erhalten. Zu diesem Zwecke wurde das ölige Destillat (40–50 g) erst mit Wasser, um unverändertes Jodhydrat zu entfernen, und dann mit 5procentiger Salzsäure gewaschen. Dabei blieb die grösste Menge desselben (40 g) ungelöst zurück und stellte das schon als solches erkannte Trimethylindol dar; der basische Antheil ward nun in üblicher Weise in Freiheit gesetzt und bei vermindertem Drucke destillirt; bei 15 mm ging er zwischen 120 bis 125° über. Aus 150 g Jodhydrat wurden so etwa 5 g davon erhalten. Dieses Product, ein an der Luft sich nicht röthendes Oel von chinolinartigem Geruch erwies sich jedoch als ein Gemenge. Das Verhalten der salzsauren Lösung des Basengemisches gegen Natriumnitrit gab bereits einen Fingerzeig für die Trennung der darin enthaltenen Bestandtheile. Man erhält nämlich hierbei neben einem ätherlöslichen Nitrosamin eine stark gefärbte Lösung, welche die Gegenwart einer hydrirten tertiären Indolbase anzeigt. Das gesammte Oel wurde mit Jodmethyl bei 100° digerirt, und die schon in der Kälte beginnende Reaction führte nun zu einer festen Masse (etwa 8 g), die aus Alkohol und Wasser umkrystallisirt wurde. Bei Einhalten einer passenden Verdünnung und langsamem Eindunsten der Lösungen scheiden sich zwei Arten von Krystallen ziemlich getrennt von einander ab, die leicht mit der Pincette ausgelesen werden können. Es liessen sich so leichte, bei 253° schmelzende Nadelchen von derben, würfelförmigen Krystallen vom Schmp. 237° mechanisch trennen.

¹⁾ Diese Berichte 27, 3078.

²⁾ Gazz. chim. 24, 303.

Erstere konnten durch wiederholte Krystallisation aus Alkohol leicht vollständig gereinigt und, auch mit Hülfe mikroskopischer Vergleichung, als das wieder regenerirte Jodhydrat des Dihydrotrimethylchinolins erkannt werden.

Analyse: Ber. für $C_{12}H_{15}NHJ$.

Procente: C 47.84, H 5.31.

Gef. » » 47.79, » 5.70.

Die würfelförmigen Krystalle waren dagegen noch nicht rein genug und erwiesen sich als ein quaternäres alkalibeständiges Ammoniumjodid. Sie wurden daher in kalischer Lösung mit Wasserdämpfen destillirt, um die noch beigemischte eben erwähnte tertiäre Base zu entfernen, mit Kali ausgesalzen und wiederholt aus Alkohol krystallisirt. Es schieden sich so die bekannten quadratischen Tafeln des bei 257° ohne zu schmelzen sich verflüchtigenden Jodmethylats der hydrirten Indolbase ab.

Zur weiteren Bestätigung ihrer Identität haben wir das quaternäre Jodmethylat in die entsprechende Platinverbindung durch Chlorsilber und Platinchlorid übergeführt. Das Chloroplatinat, ein aus gelben Nadelchen bestehender Niederschlag, schmilzt unter Zersetzung gegen 208° .

Analyse: Ber. für $(C_{12}H_{17}NCH_3)_2PtCl_6$.

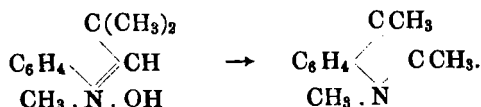
Procente: C 39.64, H 5.08.

Gef. » » 39.49, » 5.38.

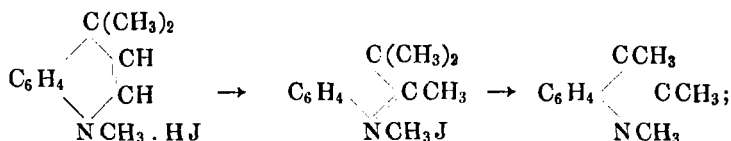
Da dieses Salz noch nicht beschrieben war, haben wir es aus einem noch von Ferratini's Arbeit herstammenden Präparat unserer Sammlung dargestellt und die Identität beider Substanzen bestätigt gefunden.

Aus diesen Versuchen geht somit hervor, dass das Jodhydrat des Dihydrotrimethylchinolins grösstentheils Trimethylindol liefert; in kleiner Menge bildet sich jedoch daneben die entsprechende entmethy-lirte secundäre Base, die sich an der Luft nicht röthet, und die tertiäre hydrirte Indolbase (Tetramethylindolin oder $\gamma\gamma$ -Trimethyl-tetrahydrochinolin nach der neuen in den vorherigen Abhandlungen begründeten Auffassung).

Die Bildung des Trimethylindols aus Dihydrotrimethylchinolin erinnert lebhaft an die Zersetzung des in der vorhergehenden Ab-handlung erwähnten Indolinhydrats. Nach Brunner liefert dasselbe beim Kochen mit Salzsäure Trimethylindol:



Wenn man eine der oben angegebenen Formeln annimmt, so liesse sich die Zersetzung des Dihydrotrimethylchinolins etwa folgendermaassen deuten:



wir sind uns jedoch wohl bewusst, dass der Vorgang bei der Zersetzung auch in anderer Weise erklärt werden könnte. Auf Anregung des Hrn. Dr. J. Herzig in Wien haben wir versucht, diese Reaction weiter zu verfolgen, um zu entscheiden, ob das austretende Jodalkyl sich nicht vielleicht primär am Stickstoff abspaltet und dann eine Umlagerung, die zur Entstehung des Trimethylindols führt, statthat; doch haben wir bis jetzt keine eindeutigen Resultate erhalten können.

Einwirkung von Jodäthyl auf Trimethylindol.

Wir haben zu unseren Versuchen sowohl das nach dem eben beschriebenen Verfahren als auch das nach Degen¹⁾ dargestellte Trimethylindol benutzt und dabei die gleichen Ergebnisse erhalten. Wenn man Trimethylindol mit dem gleichen Gewicht Methylalkohol und der 2 $\frac{1}{2}$ fachen Menge Jodäthyl im Autoclaven während 10 Stunden auf 110° erhitzt, entsteht eine feste Krystallmasse, die nach dem Verjagen des überschüssigen Jodalkyls leicht aus Alkohol gereinigt werden kann. Man erhält so in fast quantitativer Ausbeute weisse Nadelchen, die bei 229° unter Zersetzung schmelzen; dieselben sind nach der Formel C₁₃H₁₇N · HJ zusammengesetzt und entsprechen einer mit dem gewöhnlichen Dihydrotrimethylchinolin homologen Base.

Analyse: Ber. für C₁₃H₁₈NJ.

Procente:	C 49.52,	H 5.71.
Gef.	» 49.52, 49.55, 49.70,	» 6.35, 6.28, 6.45. '

Die letzte Analyse wurde mit einem aus synthetisch nach Degen bereitetem Indol stammenden Präparat ausgeführt.

Wir haben ferner auch das Alkyl nach Herzig u. Meyer bestimmt und gefunden, dass wie beim Jodhydrat des Dihydrotrimethylchinolins auch in unserem Falle eine zu grosse Alkylmenge gefunden wird²⁾.

Alkylbestimmung:

	Ber. für 1	und für 2 Alkylgruppen.
Procente:	4.76	9.52.
Gef.	» 7.11, 6.53, 8.05.	

Wenn man das Jodhydrat destillirt, erhält man neben Jodalkyl, dessen Natur der geringen Menge halber schwer unzweideutig zu

¹⁾ Ann. d. Chem. 276, 160.

²⁾ Monatsh. f. Chem. 15, 618.

bestimmen war, ein Indolderivat, welches ebenfalls nicht mit Sicherheit erkannt werden konnte. Aus 15 g Jodhydrat wurde nur etwa 1 g des Indols erhalten. Die Spaltung geht, wie man sieht, hier schlechter als beim Dihydrotrimethylchinolin.

Die aus dem beschriebenen Jodhydrat in üblicher Weise in Freiheit gesetzte Base ist ein farbloses Oel, das an der Luft sich sofort rötet und unter 21 mm bei 128–130° siedet. Wie in der einleitenden Abhandlung schon erwähnt wurde, verhält sich diese Base bei der fernerer Alkylierung wie das Dihydrotrimethylchinolin. Wenn man sie mit überschüssigem Jodmethyl im Rohr bei 100° digerirt, entsteht eine feste Krystallmasse, aus der unschwer das bei 229° schmelzende Jodhydrat der ursprünglichen Base abgeschieden werden konnte.

Analyse: Ber. für $C_{13}H_{17}NHJ$.

Procente: C 49.52, H 5.71.

Gef. » » 49.52, » 6.19.

Daneben befindet sich aber in den alkoholischen Mutterlaugen ein leichter lösliches, schwer zu reinigendes Jodhydrat einer anderen, wahrscheinlich höher methylierten Base, das wir wegen mangelndem Material noch nicht rein dargestellt haben.

Bologna, im August 1896.

470. G. Ciamician und G. Plancher:¹⁾ Ueber die Einwirkung von Jodäthyl auf α -Methylindol (Methylketol).

(Eingegangen am 26. October; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. E. Fischer.)

Wie in der einleitenden Abhandlung kurz erwähnt wurde, entstehen bei der Einwirkung von Aethyljodid auf Methylketol, neben äthylirten Indolen, zwei Basen der Zusammensetzung



von denen die erste sich wie eine secundäre Base verhält, während die zweite sicher tertiärer Natur ist.

Die erstgenannte Verbindung wurde von E. Fischer und Steche²⁾ in ihrer grundlegenden Abhandlung beschrieben. Die Trennung der beiden Körper aus dem Reaktionsgemisch haben wir mit Hülfe der Acetylverbindungen durchgeführt, da die secundäre Base ein alkalisches, flüssiges Acetylderivat liefert, während die am Stickstoffatom äthylirte, tertiäre Verbindung ein alkalibeständiges, festes sog. Pseudoacetylproduct giebt.

¹⁾ Diese Untersuchung wurde in Gemeinschaft mit Hrn. Dr. Boeris begonnen, nach dessen Uebersiedelung nach Mailand habe ich sie dann mit Hrn. Dr. Plancher fortgesetzt.

G. Ciamician.

²⁾ Ann. d. Chem. 242, 359.