

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:<sup>1)</sup> Ueber die Einwirkung von Jodäthyl auf $\alpha$ -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 Steche<sup>2)</sup> 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.

<sup>1)</sup> 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.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 242, 359.

# I. Darstellung des Rohproductes und Abscheidung der Indole. (Boeris, Plancher.)

Die Bereitung des Rohmaterials wurde im Autoclaven vorgenommen. Wir haben darin das Methylketol in Portionen von je 50 g mit der gleichen Menge Eitelalkohol und 125 g Jodäthyl während 15 Stunden auf 95—98° erhitzt. Die Dauer der Operation ist für die Zusammensetzung des Productes von Einfluss. Wie schon die genannten Autoren gefunden haben, kann durch längeres Erhitzen die Menge der Indole vermindert werden. Der Inhalt des Autoclaven stellt nach dem Erhitzen eine flüssige Masse dar; nach dem Abdestilliren des überschüssigen Alkyljodids und des gebildeten Aethers wird der Rückstand mit Kali aufgenommen und nach entsprechender Behandlung bei vermindertem Drucke destillirt. Beim Arbeiten mit grösseren Mengen ist dieses Verfahren der Dampfdestillation vorzuziehen, weil die Basen damit, wie schon E. Fischer und Steche gefunden haben, nur langsam übergehen. Das ganze Product geht bei 22 mm Druck zwischen 137° und 165° über und wiegt beim Verarbeiten von 50 g Methylketol 55 g.

Zur Trennung der darin enthaltenen Indole wurde das so gewonnene lichtgelbe Oel mit fünfprocentiger Salzsäure behandelt, dabei bleiben die Indole ungelöst zurück. Letztere, in entsprechender Weise ausgezogen und getrocknet, wurden der fractionirten Destillation unterworfen. Wenn man die Erhitzung im Autoclaven 15 Stunden fortgesetzt hat, ist ihre Menge gering: aus 50 g Methylketol nur ca. 6 g; hat man dagegen die Operation schon nach sieben Stunden unterbrochen, so kann die Ausbeute bis ca. 20 g betragen. Unter 24 mm Druck ging die ganze Menge zwischen 165° und 185° über; zur Analyse wurde eine Fraction, welche beim mehrmaligen Destilliren unter 12 mm bei 156—158° siedete, verwendet. Diese gab Zahlen, welche zu der schon von E. Fischer und Steche aufgestellten Formel  $C_{11}H_{13}N$  führten.

Analyse: Ber. für  $C_{11}H_{13}N$ .

Procente: N 8.80.

Gef. » » 8.90.

Das weitere Studium dieser Körper werden wir später wieder aufnehmen.

Aus der salzsauren Lösung wurden die Basen in bekannter Weise frei gemacht und nochmals im Vacuum destillirt; bei 22 mm Druck ging nun das gesammte Product zwischen 133° und 140° über.

## II. Verhalten des Basengemisches gegen Essigsäureanhydrid. (Boeris, Plancher.)

50 g der so von den Indolen befreiten Basen wurden mit 300 g Essigsäureanhydrid und 80 g frisch geschmolzenem Natriumacetat drei Stunden lang am Rückflusskühler im Kohlensäurestrom gekocht.

Nach dem Abdestilliren des Anhydrides im luftverdünnten Raum aus dem Wasserbade hinterblieb ein rothgefärbtes dickes Oel, welches, mittels Aether vom Natriumacetat getrennt, zum Theil langsam krystallinisch erstarrt. Ohne jedoch darauf Rücksicht zu nehmen, wurde das Ganze fractionirt destillirt. Bei 25 mm Druck haben wir es in zwei Fractionen getrennt: die erste, bei 170—190° übergehende, blieb fast vollständig flüssig, während die zweite, welche zwischen 194° und 210° aufgefangen wurde, krystallinisch erstarrte. Aus der flüssigen Fraction, welche ihrer Menge nach die vorherrschende war, konnte durch starke Abkühlung eine geringe Krystallabscheidung bewirkt werden, die mit der festen Fraction vereinigt wurde.

Das feste Acetylproduct,  $C_{13}H_{15}(C_2H_3O)NC_2H_5$ , wurde von Dr. Boeris näher untersucht. Aus Petroläther wiederholt unkrystallisirt, bildet es grosse farblose Prismen oder Tafeln, welche bei 116—117° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{17}H_{23}NO$ .

Procente: C 79.37. H 8.95.

Gef. » » 78.98, 79.09, » 9.22, 9.01.

Die von Hrn. Dr. G. Boeris ausgeführte krystallographische Bestimmung ergab für diesen Körper die folgenden Constanten:

Krystallsystem: triklin.

$a : b : c = 1.46532 : 1 : 1.60701$ .

$\alpha = 84^\circ 49\frac{1}{2}'$ ,  $\beta = 100^\circ 4'$ ,  $\gamma = 86^\circ 24'$

Beob. Formen: (100), (001), (110), ( $\bar{1}10$ ), (101), (011), ( $\bar{1}12$ ), ( $\bar{1}01$ ).

Sein Chloroplatinat,  $(C_{17}H_{23}NO)_2H_2PtCl_6$ , kann, da das Acetylproduct schwach basische Eigenschaften besitzt, leicht erhalten werden. Es stellt eine hellgelbe krystallinische Fällung dar, welche, da sie sich beim Erwärmen zersetzt, nicht umkrystallisirt werden konnte. Der Schmelzpunkt liegt gegen 200°.

Analyse: Ber. für  $(C_{17}H_{23}NO)_2H_2PtCl_6$ .

Procente: C 44.20, H 5.20, Pt 21.06.

Gef. » » 44.52, 44.03, » 5.31, 5.51, » 21.30, 21.31.

Das flüssige Acetylderivat,  $C_{13}H_{16}NCOCH_3$ , enthielt natürlich noch von der festen Verbindung und konnte nicht leicht davon befreit werden, es hat aber trotzdem sehr gut zur Reindarstellung der secundären Base  $C_{13}H_{17}N$  gedient.

### III. Darstellung und Eigenschaften der Base $C_{13}H_{17}N$ (Plancher).

Die oben beschriebene, von dem festen Acetylproduct möglichst befreite, flüssige Fraction wurde, da wässriges Kali die Verseifung nur langsam vollzieht, mit 20procentigem, alkoholischem Kali 3 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht. Dabei wird das flüssige Acetyl-

product völlig gespalten, während die feste Acetylverbindung, die in der verwendeten Fraction noch enthalten war, unverändert bleibt <sup>1)</sup>.

Bei der darauffolgenden Destillation im Dampfstrom geht zuerst mit den Alkohol- und Wasser-Dämpfen die regenerirte Base  $C_{13}H_{17}N$  über, und erst gegen Ende der Operation, wenn die Oeltröpfchen trübe werden, beginnt auch das feste Acetylproduct überzudestilliren. Man kann daher in dieser Weise sehr leicht die beiden Körper auf Grund ihrer sehr verschiedenen Flüchtigkeit von einander trennen. Die erhaltene Base bildet ein farbloses Oel von einem erfrischenden kampherartigen Geruch, das, wie schon E. Fischer und Steche beobachtet haben, sich an der Luft nicht röthet. Bei dem verminderten Druck von 25 mm ging bei richtig geleiteter Operation, d. h. wenn die oben erwähnte Dampfdestillation des verseiften Rohproducts zu richtiger Zeit unterbrochen wurde, die gesammte Base zwischen 135° und 140° über. Die Verbindung war noch nicht rein, konnte aber leicht von den sie begleitenden Nebenproducten mit Hülfe ihres schön krystallisirenden Pikrates befreit werden. Dasselbe, in methylalkoholischer Lösung bereitet und aus Methylalkohol umkrystallisirt, bildet gelbe, seidenglänzende Nadeln, welche bei 189—190° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{17}N \cdot C_6H_5(NO_2)_3OH$ .

Procenle: C 54.80, H 4.80.

Gef. » » 55.02, » 5.12.

Die aus dem reinen Pikrat wieder abgeschiedene Base siedet nun innerhalb eines Grades, unter 25 mm Druck bei 139—140°. Sie ist eine sehr beständige Verbindung, welche sich durch viele Eigenschaften von den anderen tertiären, d. h. am Stickstoff alkylierten Indolbasen unterscheidet. Wie gegen den Luftsauerstoff ist sie auch gegen Oxydationsmittel, wie Kaliumpermanganat und Chromsäure, in der Kälte beständig. Beim längeren Kochen mit diesen Reagentien wird sie anscheinend vollständig verbrannt. Trotz dieser so auffallenden Eigenschaften steht sie zu den tertiären Indolbasen in enger Beziehung, denn durch Alkylierung geht sie quantitativ in diese letzteren über.

Ihr Verhalten als secundäre Base wird durch die folgenden Reactionen anscheinend bestätigt, obwohl ihre Structur vor der Hand auch in dieser Hinsicht noch unbestimmt bleibt.

Mit Natriumnitrit in salzsaurer Lösung erhält man eine ölige Ausscheidung, die wir noch nicht genügend untersucht haben.

Mit Phenylisocyanat reagirt die Base nur in der Wärme, und konnten wir ebenfalls das entstehende Product noch nicht erschöpfend charakterisiren. Hingegen haben wir sehr bald das Benzoylproduct,  $C_{13}H_{16}N \cdot COC_6H_5$ , rein erhalten. Durch Schütteln der Base

<sup>1)</sup> Durch einen besonderen Vorversuch haben wir uns überzeugt, dass das feste Acetylproduct durch alkoholisches Kali nicht zersetzt wird.

mit Benzoylchlorid und 20procentiger Natronlauge entsteht eine feste Verbindung, welche sich leicht aus kochendem Petroläther umkrystallisiren lässt. Das Benzoylproduct schmilzt bei 74—75°.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{21}NO$ .

Procente: C 82.45, H 7.24.

Gef. » » 82.15, » 7.44.

Es ist eine schwache Base; von kochender alkoholischer Kalilösung wird es leicht verseift.

Mit Jodmethyl liefert die Base das schon von E. Fischer und Steche beschriebene Jodmethyolat, das Jodhydrat der methyilirten Base,  $C_{13}H_{16}NCH_3 \cdot HJ^1$ ). Es krystallisirt aus Alkohol in grossen tetraëdrischen Individuen; den Schmelzpunkt haben wir in Uebereinstimmung mit den genannten Autoren bei 189° gefunden.

Analyse: Ber. für  $C_{14}H_{20}NJ$ .

Procente: C 51.06, H 6.08.

Gef. » » 51.30, » 6.43.

Die krystallographische Bestimmung ergab:

Krystallsystem: rhombisch, bisphenoidal

$a : b : c = 0.99304 : 1 : 0.90895$ .

Beob. Formen: (110), (101), (011), ( $\bar{1}\bar{1}$ 1).

Das Jodhydrat der äthylirten Base,  $C_{13}H_{16}NC_2H_5 \cdot HJ$ , durch Digestion mit Jodäthyl bei 100° erhalten, wurde durch Fällung seiner alkoholischen Lösung mit Aether gereinigt und ist identisch mit dem jodwasserstoffsäuren Salz der Base, welche wir, wie später angegeben werden soll, aus dem festen Acetylproduct abgeschieden haben. Das Salz bildet weisse Krystalle, die bei 145—146° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{22}NJ$ .

Procente: C 52.48, H 6.41.

Gef. » » 52.53, » 6.57.

Die daraus abgeschiedene Base wird weiter unten beschrieben werden.

#### IV. Reduction der Base $C_{13}H_{17}N$ .

(Boeris.)

Zur Darstellung der hydrirten Base  $C_{13}H_{19}N$  ist es nicht nöthig von ganz reinem Materiale auszugehen; man kann vielmehr auch das rohe, ursprüngliche Basengemisch dazu verwenden, weil das Chlorhydrat der secundären Base gut krystallisirt, während jenes der äthylirten Verbindung syrupartig zurückbleibt. Wir geben daher hier die Vorschrift zur Darstellung der hydrirten Base aus dem Gemisch, da wir uns überzeugt haben, dass die reine, aus dem oben beschriebenen Filtrat abgeschiedene Base die gleiche hydrirte Verbindung liefert.

<sup>1)</sup> Von Hrn. Dr. Boeris untersucht.

Die Reduction wurde in üblicher Weise ausgeführt durch Giessen der siedenden alkoholischen Lösung des Basengemisches auf das Natriummetall, welches sich in einem geräumigen Rückflussapparat befand. Nach vollständiger Auflösung des Metalls (auf je 10 g Base wurden 20 g Natrium und anfangs 60 g Eitelalkohol verwendet), wozu gegen Ende durch Zusatz von siedendem Alkohol nachgeholfen werden musste, haben wir die neue Base durch Destillation mit Wasserdämpfen übergetrieben und die wässrig-alkoholische Lösung mit Salzsäure eingedampft. Der krystallinische Rückstand wird von einem anhaftenden Syrup durch Absaugen befreit und aus Eitelalkohol gereinigt. Man erhält so weisse Blättchen, welche unter vorherigem Sintern bei  $217^{\circ}$  schmelzen. Die Analyse bewies, dass das Chlorhydrat der hydrirten Base,  $C_{13}H_{18}NH$ , vorlag.

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{19}N \cdot HCl$ .

Procente: C 69.18, H 8.88.

Gef. » » 69.23, » 9.27.

Die krystallographische Bestimmung ergab:

Krystallsystem: monoklin.

$$a : b : c = 1.33138 : 1 : 1.28410; \beta = 86^{\circ} 55'.$$

Beob. Formen: (100), (101), (001), ( $\bar{1}01$ ), (011), (110).

Das Pikrat,  $C_{13}H_{19}N \cdot C_6H_2(NO_2)_3OH$ , aus der wässrigen Lösung des salzsauren Salzes mit wässriger Pikrinsäure gefällt und aus Alkohol umkrystallisirt, schmilzt bei  $138^{\circ}$ .

Analyse: Ber. für  $C_{13}H_{19}N \cdot C_6H_3N_3O_7$

Procente: C 54.54, H 5.26.

Gef. » » 54.71, » 5.56.

Die krystallographische Untersuchung ergab:

Krystallsystem: triklin.

$$a : b : c = 1.97272 : 1 : 1.41341.$$

$$\alpha = 113^{\circ} 36', \beta = 111^{\circ} 30', \gamma = 63^{\circ} 18'.$$

Beob. Formen: (100), (010), (001), ( $\bar{1}01$ ), ( $0\bar{1}1$ ), ( $2\bar{1}0$ ), (410).

Die aus der Base  $C_{13}H_{17}N$  erhaltliche hydrirte Verbindung  $C_{13}H_{18}NH$  ist sicher eine secundäre Base, wodurch der Nachweis geliefert ist, dass erstere kein Alkyl am Iminstickstoff enthalten konnte.

Die hydrirte Base liefert nämlich in salzsaurer Lösung mit Natriumnitrit ein durch die Liebermann'sche Reaction charakterisirtes Nitrosamin und verhält sich gegen Phenylisocyanat und Jodmethyl wie ein ächtes secundäres Amin.

Der Phenylharnstoff,  $C_{13}H_{18}N \cdot CO \cdot NHC_6H_5^1)$ , entsteht beim Behandeln der Base in Petrolätherlösung mit Phenylisocyanat. Die Reaction ist ziemlich heftig, und nach dem Erkalten erstarrt das

<sup>1)</sup> Von Hrn. Dr. Plancher untersucht.

Reactionsgemisch zu einer weissen Krystallmasse. Aus Alkohol und aus Petroläther abwechselnd krystallisirt, erhält man feine, weisse, zu Drusen vereinigte Nadeln, welche bei 149—150° schmelzen.

Analyse: Ber. für  $C_{20}H_{24}N_2O$ .

Procente: C 77.92, H 7.79,  
Gef. » » 78.26, » 8.15.

Mit Jodmethyl giebt die Base in zwei getrennten Phasen, also durch zweimalige Methylierung, das quaternäre Ammoniumjodid oder Jodmethylat der methylierten hydrirten Base,  $C_{13}H_{18}NCH_3$ .  $CH_3J$ . Zu seiner Darstellung wurde das reine Imin mit Jodmethyl bei 100° im Rohr erhitzt. Das erhaltene krystallinische Product, welches bei 192° schmilzt, ist das Jodhydrat der methylierten Base, aus welchem letztere mit Kali in Freiheit gesetzt wurde. Bei nochmaliger Digestion mit Jodmethyl wurde nun das nicht mehr durch Kali zersetzbare quaternäre Jodmethylat obiger Zusammensetzung erhalten. Letzteres lässt sich aus Alkohol reinigen und bildet farblose, ebenfalls bei 192° unter Gasentwicklung schmelzbare Nadeln.

Analyse: Ber. für  $C_{15}H_{24}NJ$

Procente: C 52.17, H 6.96, J 36.80.  
Gef. » » 52.19, » 7.28, » 37.02.

Die tertiäre Base  $C_{13}H_{16}NC_2H_5$ , (Plancher)

welche neben der bereits beschriebenen,  $C_{13}H_{17}N$ , bei der Aethylierung des Methylketols in untergeordneter Menge entsteht, kann, wie schon erwähnt wurde, einfach durch Behandlung der genannten Base  $C_{13}H_{17}N$  mit Aethyljodid erhalten werden. Zum Nachweis ihrer directen Bildung aus dem Methylketol haben wir sie aus dem schon beschriebenen, bei 116—117° schmelzenden Acetylproduct dargestellt.

Diese Verbindung, welche durch wässriges oder durch alkoholisches Kali nicht zersetzt wird, lässt sich leicht, wie die ketonartigen Aetylindole, durch Salzsäure spalten<sup>1)</sup>. 5 g derselben wurden mehrere Stunden mit 150 ccm 10 procentiger Salzsäure am Rückflusskühler gekocht, und die erhaltene saure Lösung in üblicher Weise zur Abscheidung der Base verwendet. Letztere stellt ein farbloses, an der Luft sogleich sich röthendes Oel von chinolinartigem Geruch dar, welches bei 18 mm zwischen 138—140° überging. Mit Jodwasserstoffsäure gab dasselbe das bei 145—146° schmelzende Jodhydrat, welches mit dem früher beschriebenen Jodäthylat der Base  $C_{13}H_{17}N$  identisch ist.

Die äthylirte Base giebt auch ein dem bei 116—117° schmelzendem Acetylproduct entsprechendes Benzoylderivat,  $C_{13}H_{15}(COC_6H_5)$

<sup>1)</sup> Siehe E. Fischer, Ann. d. Chem. 242, 380.

$\text{NC}_2\text{H}_5$ , welches wir eigentlich unabsichtlich zur Trennung der beiden im Rohgemisch enthaltenen Basen dargestellt haben. Wir hofften nämlich durch Behandlung des Basengemisches mit Benzoylchlorid in Gegenwart von 20 procentiger Natronlauge nur die secundäre Base zu binden; der Versuch zeigte jedoch, dass das Benzoylchlorid, selbst in der Kälte, wie kochendes Essigsäureanhydrid wirkt und neben dem leicht verseifbaren, schon beschriebenen Benzoylproducte,  $\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{NCO}_2\text{C}_6\text{H}_5$ , auch das kalibeständige Benzoylderivat der tertiären Base liefert. Das Reactionsproduct wurde daher zur Darstellung dieses letzteren mit 20 procentigem alkoholischen Kali einen Tag lang gekocht und dann mit Wasserdämpfen destillirt. Die in der alkalischen Lauge zurückgebliebene Benzoylverbindung liess sich hierauf ausäthern und aus Alkohol umkrystallisiren. Man erhält so grosse, farblose Prismen, welche bei  $125-126^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{22}\text{H}_{25}\text{NO}$ .

Procente: C 82.76, H 7.84.

Gef. » » 82.82, » 8.27.

Wie die übrigen acidylirten Indolbasen, hat auch dieses Benzoylderivat noch schwache salzbildende Eigenschaften.

Schliesslich haben wir auch die hydrirte Base,  $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{NC}_2\text{H}_5$ , dargestellt durch Reduction der aus dem festen Acetylproduct gewonnenen Verbindung mit Natrium und Alkohol. Die in üblicher Weise ausgeführte Operation lieferte ein farbloses, fast geruchloses, an der Luft sich nicht mehr röthendes Oel. Das Pikrat bildet hochgelbe Prismen oder Blätter, welche bei  $117-119^\circ$  schmelzen.

Analyse: Ber. für  $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_3\text{OH}$ .

Procente: C 56.50, H 5.83.

Gef. » » 56.28, » 5.83.

Wir verzichten vor der Hand darauf, für die Base  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}$  eine Constitutionsformel aufzustellen, und hoffen, dass die weiteren Versuche, mit welchen wir uns gegenwärtig beschäftigen, uns erlauben werden, auch diese Frage zu erledigen.

Bologna, August 1896.