

## 247. G. Plancher: Ueber die Methylirung der Indole.

(Eingegangen am 13. Mai.)

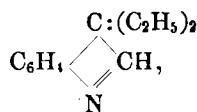
Aus einer langen Reihe von Versuchen, welche von E. Fischer begonnen<sup>1)</sup> und in diesem Laboratorium fortgesetzt sind, ergiebt sich, dass durch Einwirkung des Methyl- resp. des Aethyl-Jodids auf Methylketol<sup>2)</sup> zwei Reihen homologer Basen entstehen. Für die Anfangsglieder dieser beiden Reihen



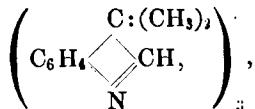
nahm man auf Grund der Fischer'schen Ansicht die Constitution eines Trimethyl- resp. eines Triäthyl-Dihydrochinolins an. Durch Reduction gelangte man zu den Basen  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{N}$  und  $\text{C}_{15}\text{H}_{23}\text{N}$ , für welche man analog die Formel eines Trimethyl- resp. Triäthyl-Tetrahydrochinolins aufstellte. Durch Einwirkung von Jodäthyl erhält man ausserdem auch eine Base  $\text{C}_{13}\text{H}_{17}\text{N}$ , welche das Alkyl nicht am Stickstoff angelagert enthält, und die man für ein Diäthyldihydrochinolin gehalten hat<sup>3)</sup>.

Diese Base nun war Gegenstand eingehender Untersuchungen, bei deren Verlauf ich eine Beobachtung machte, welche mich an der Chinolinformel zweifeln und mich annehmen liess, dass die Base wie alle sogen. Dihydrochinoline wahrscheinlich als ein Indolderivat zu betrachten sei.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat gab diese Base in der Wärme eine Säure  $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ , während sie in der Kälte beständig gegen das Reagens ist. Die Säure verliert Kohlensäure und geht über in die Base:



welche mit der Brunner'schen Verbindung:



homolog ist<sup>4)</sup>. Durch Einwirkung von Kali auf die Jodmethylverbindung der Base und darauf folgende Einwirkung von Bromwasser gelangt man zum Diäthylmethoxyindolin und zum Diäthylmethyldi-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 242, 348.

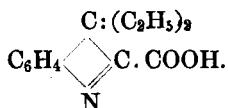
<sup>2)</sup> Gazz. chim. 27, a, 411. Diese Berichte 29, 2481.

<sup>3)</sup> Gazz. chim. 27, a, 397. Diese Berichte 29, 2477.

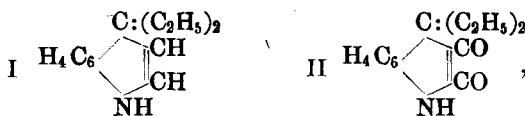
<sup>4)</sup> Monatsh. f. Chem. 16, 851 und 17, 254.

bromindolinon. Die Eigenschaften dieser beiden Verbindungen stimmen genau mit denjenigen der Brunner'schen Homologen überein<sup>1</sup>).

Die Säure  $C_{13}H_{15}NO_2$  hätte darnach die Formel:



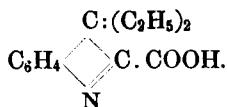
Will man sich den Uebergang eines Dihydrochinolins in eine Säure obiger Constitution erklären, so stösst man auf eine Reihe von Schwierigkeiten. Man könnte annehmen, dass man von der Base (Formel I) zu einem Diketon (Formel II):



von letzterem zur Oxsäure:



und schliesslich durch Wasseraustritt zur eigentlichen Säure gelangt:

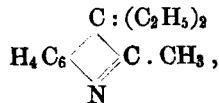


Ein derartiger Uebergang würde nicht ohne Beispiel sein, da es ja bekannt ist, dass Benzil durch Einwirkung von alkoholischem Kali in Benzilsäure übergeht<sup>2</sup>):



Eine solche Erklärung erscheint jedoch nicht vollkommen befriedigend.

Es war angemessener, der Base  $C_{13}H_{17}N$  folgende Formel zu geben:

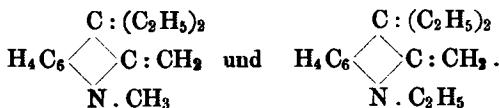


welche ein viel klareres Bild des Vorganges gibt.

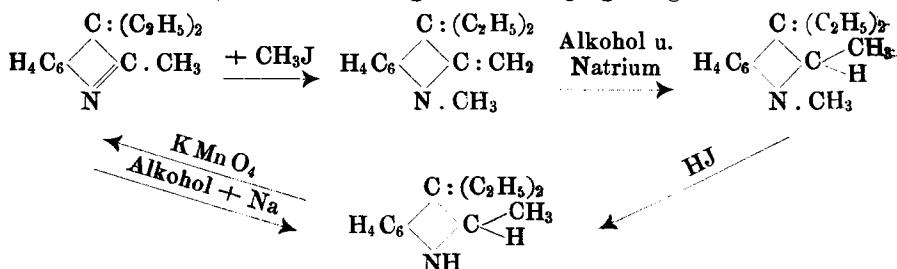
<sup>1</sup>) Monatsh. f. Chem. 17, 253. Piccinini, Gazz. chim. 27, a, 473.

<sup>2</sup>) Klinger, diese Berichte 19, 1863.

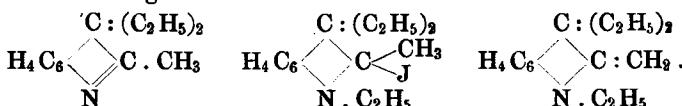
Für die Basen  $C_{14}H_{19}N^1)$  und  $C_{15}H_{21}N^2)$ , welche man durch Behandeln mit Jodmethyl resp. Jodäthyl aus der vorhergehenden erhält, ergeben sich, wenn man von der Chinolinformel absieht, folgende Formeln:



Eine solche Formulirung ist aber ebenfalls nicht einwandsfrei, wie man dies weiter unten sehen wird. Auf alle Fälle ist sie vorzuziehen, weil man für die entstehende Base eine Structur nicht anzunehmen braucht, welche verschiedenartig ist von derjenigen der Muttersubstanz, wie dies die folgenden Uebergänge zeigen:



Die Einwirkung des Jodalkyls liesse sich in folgender Weise erklären. Das Jodalkyl wird zuerst addirt; das so entstehende Additionsproduct spaltet, mit Alkali behandelt, ein Molekül Jodwasserstoff ab auf Kosten des Wasserstoffatoms des Methys unter doppelter Bindung in der Seitenkette:



Diese Auffassung lässt sich auch auf die durch Einwirkung von Methyljodid erhaltenen Basen ausdehnen. In dieser letzteren Reihe fehlte bis jetzt ein Glied, welches der Base  $C_{13}H_{17}N$  entspricht. Ich bin auf nachstehendem Wege zu diesem gelangt.

Von den sogenannten tertären Tetrahydrochinolinen kann man vermittelst der Jodwasserstoffsäure zu den entsprechenden secundären Basen gelangen. Nachstehende Formeln erläutern dies.



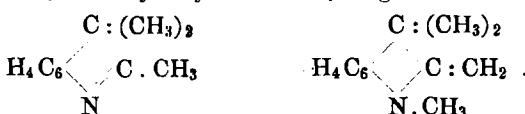
<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 242, 361.

<sup>2)</sup> Gazz. chim. Ital. 27, a, 403. Diese Berichte 29, 2479.

Die secundäre diäthylirte Base wurde aber auch durch Reduction der Base  $C_{13}H_{17}N$  erhalten, und neuerdings habe ich gefunden, dass auch der entgegengesetzte Uebergang unter Anwendung von Kaliumpermanganat bewerkstelligt werden kann. Bei Anwendung dieser letzten Reaction auf die secundäre Dimethylbase<sup>1)</sup> gelingt es, die Base  $C_{11}H_{13}N$  zu erhalten.

Wahrscheinlich bildet sich diese Base als secundäres Product bei Einwirkung von Jodmethyl auf Methylketol, wie dies Fischer gezeigt hat. (Ann. d. Chem. 242, 359.)

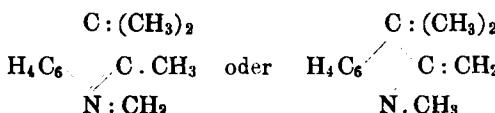
Daher haben auch der Körper  $C_{11}H_{13}N$  und die Fischer'sche Base  $C_{12}H_{15}N$  (Trimethyldihydrochinolin) folgende Formeln:



Um einen strengeren Beweis für obenstehende Formeln zu bringen, habe ich die Synthese der Base  $C_{11}H_{13}N$  und der Fischer'schen Base durch Condensation des Phenylhydrazons des Methylisopropylketons mit alkoholischer Chlorzinklösung und darauffolgende Methylierung ausgeführt. Dieselbe wurde von mir in der Chemiker-Zeitung mitgetheilt<sup>2)</sup>.

In Anbetracht des vorläufigen Charakters jener Mittheilung habe ich von Aufstellung einer Constitutionsformel abgesehen und habe mir vorbehalten, die Reaction auf andere Ketone und substituirte Phenylhydrazine auszudehnen. Die jetzt von Brunner vorgeschlagene Formel lag ja auf der Hand, ich wollte aber dieselbe erst durch weitere Thatsachen stützen.

Die einfachste derartiger Reactionen ist offenbar die Synthese der Fischer'schen Base aus dem Methylphenylhydrazon des Methylisopropylketons, welche ich schon vor der Veröffentlichung Brunner's<sup>3)</sup> ausgeführt habe. Derselbe hält solche Synthesen für genügend beweisend, um für diese Basen die Formeln



aufzustellen, und glaubt, dass die von mir zuerst ausgeführte Synthese weniger sicher sei, weil die Methylierung unter Druck vor sich geht. Man wird indess dem schwachen Druck, entsprechend 30 cm Quecksilber, welchen man bei allen Methylierungen anwendet, um die Dämpfe des Jodmethyls im Apparate zurückzuhalten, kaum irgend einen Ein-

<sup>1)</sup> Gazz. chim. Ital. 23, b, 115.

<sup>2)</sup> Chem.-Ztg. 22, 37.

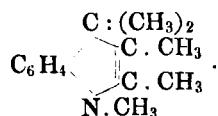
<sup>3)</sup> Diese Berichte 31, 613.

fluss auf den Gang der Reaction zuschreiben dürfen. Uebrigens findet diese Reaction auch in der Kälte und ohne irgend welchen Druck statt.

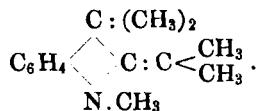
Die von Brunner veröffentlichte Synthese beweist im Wesentlichen nicht mehr, als die von mir schon veröffentlichte.

Um jene Einwände zu widerlegen, waren neue Versuche meinerseits nötig, welche ich ausgeführt habe und nun beschreiben werde.

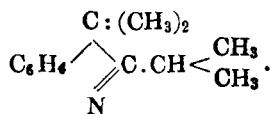
Durch weitere Behandlung der Fischer'schen Base gelangten Zatti und Ferratini<sup>1)</sup> zu einer Base C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>N, welche Pentamethyldihydrochinolin sein und nachstehende Constitution haben sollte:



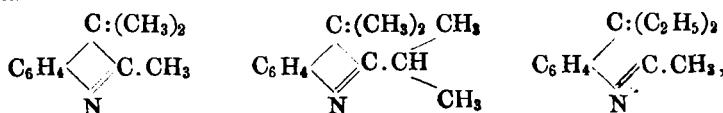
Nach der neueren Formulirung würde sie folgende Constitution haben:



Analog der Fischer'schen Base müsste dieser Körper auch erhalten werden durch Condensation des Phenylhydrazons des Diisopropylketons und darauffolgende Methylirung unter intermediärer Bildung einer Base:

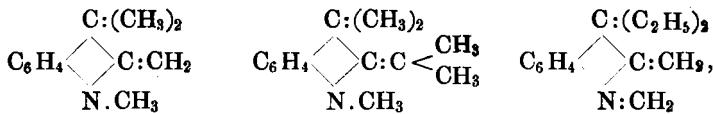


Es erhellt, dass man gegen diese Synthese nicht mehr die Einwände erheben kann, welche man der Synthese der Fischer'schen Base entgegenhalten könnte. Eine Erweiterung des Kernes würde in diesem Falle nicht vor sich gehen können, wenn man nicht eine Wanderung eines Methyls der Isopropylgruppe annehmen will. Ich habe nun in der That diese Synthese verwirklicht und werde dieselbe unten beschreiben. Um etwaigen Einwendungen zu entgehen, führe ich gleich an, dass die Methylirung des Productes direct<sup>z</sup>nach der Condensation bei niedriger Temperatur und ohne jeglichen Druck stattfand. Für die Basen:



<sup>1)</sup> Gazz. chim. Ital. 21, b, 326.

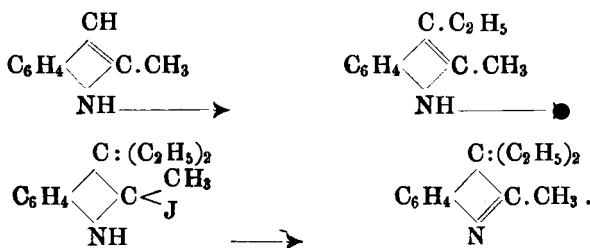
habe ich nun den Namen Indolenine in Vorschlag gebracht und für die Basen vom Typus der Fischer'schen,



kann man den Namen Alkylenindolin an Stelle der Bezeichnung: »tertiäre Dihydrochinoline« einführen.

Diese Bezeichnungen werden sowohl in dieser Mittheilung als auch in den folgenden gebraucht, in welchen ich einige Male die ersteren pseudosecondäre Basen im Gegensatz zu den letzteren nennen werde.

Der Uebergang des Methylketols zum Indolenin kann in den einzelnen Phasen durch die nachstehende Reihe von Formeln erklärt werden, welche die Einwirkung des Jodäthyls erläutern, bei welcher sämmtliche Zwischenprodukte erhältlich sind:



Von dem Uebergange der Indolenine zu den Alkylindolinen ist schon weiter oben gesprochen.

Die Frage ist jedoch noch durchaus nicht vollständig abgeschlossen und weit umfangreicher, als Hr. Brunner glaubt.

Die von ihm angeführten Beweise gegen die Chinolinformel sind die allereinfachsten und konnten sicher Demjenigen nicht entgangen sein, der schon so lange Zeit auf diesem Gebiete arbeitet; Hr. Brunner kann versichert sein, dass die zweite der Formeln, welche er vorgeschlagen hat, vor langer Zeit im hiesigen Laboratorium in Erwägung gezogen war. Diese Formel wurde deshalb bis jetzt nicht veröffentlicht, weil sie für viele Thatsachen, die Hrn. Brunner nicht bekannt sein konnten, keine ganz befriedigende Erklärung giebt. Die Formel mit der Methylengruppe am Stickstoff glaube ich in einer Arbeit, die demnächst in den Rendiconti della R. Accademia dei Lincei erscheinen wird, widerlegt zu haben.

Diese Thatsachen mögen im Folgenden erwähnt werden.

1. Das Diäthylmethylindolenin ( $\gamma$ -Diäthyldihydrochinolin) giebt ein Acetyl derivat<sup>1)</sup>, welches nicht gut definiert ist, ferner ein gut

<sup>1)</sup> Gazz. chim. Ital. 27, a, 398; diese Berichte 29, 2477.

charakterisirtes Benzoylderivat<sup>1)</sup>, denen beiden die nachstehenden Formeln entsprechen:



Dieselben verseifen sich leicht mit alkoholischem Kali unter Bildung der Ausgangsbase und sind in alkoholischer Lösung gegen Kaliumpermanganat beständig.

Das am Stickstoff acetylirte Derivat kann durch Erwärmen in ein am Kohlenstoffatom acetylirtes Derivat übergeführt werden, welches durch alkoholisches Kali nicht verändert wird, aber beim Kochen mit Chlorwasserstoffssäure die Base zurückbildet.

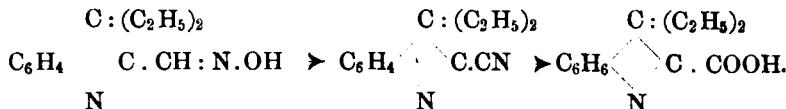
Die Methylenindoline dagegen geben gut krystallisierte Acetyl- und Benzoyl-Derivate, welchen die nachstehenden Formeln:



zukommen dürften, weil dieselben durch Chlorwasserstoffssäure und nicht durch Kali<sup>2)</sup> verseift werden und ferner sich mit Benzaldehyd, wie die echten Ketone<sup>3)</sup>, condensiren. Dieselben sind ebenfalls beständig gegen Permanganat. Dieser Umstand, welcher gegen die Existenz einer Aethylenbindung zu sprechen scheint, findet sich nicht bei den Basen, von denen diese Derivate sich ableiten.

2. Die Fischer'sche Base reagiert mit Benzaldehyd und mit salzsaurer Diazobenzol<sup>4)</sup> unter Bildung von Derivaten, welche in allem den entsprechenden Körpern ähnlich sind, welche das Methylketol<sup>5)</sup> unter denselben Bedingungen und mit denselben Reagentien liefert. Die Methylenwasserstoffe werden daher dieselben Eigenschaften wie die Pyrrolwasserstoffatome des Indols haben.

3. Das Diäthylmethylindolenin liefert, mit salpetriger Säure behandelt, ein Oxim, welches bei 169° schmilzt und durch Essigsäure-anhydrid ein Nitril bildet, von dem man durch Verseifung zur selben Säure C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub>, welche weiter oben erwähnt wurde, gelangt.



<sup>1)</sup> Gazz. chim. Ital. 27, a, 400; diese Berichte 29, 2478.

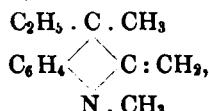
<sup>2)</sup> Gazz. chim. Ital. 27, a, 412; diese Berichte 29, 2481.

<sup>3)</sup> Gazz. chim. Ital. 24, b, 300.    <sup>4)</sup> Ibid. 24, b, 194—195.

<sup>5)</sup> Ann. d. Chem. 242.

(Das Trimethylindolenin verhält sich ebenso, wie aus Versuchen erhellte, die noch im Gange sind.) Eine Reaction, die ebenfalls mit der neuen Formel sich nicht leichter erklären lässt.

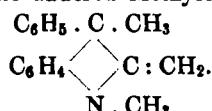
4. Sowohl durch Einwirkung von Jodäthyl auf *N*- $\alpha$ - $\beta$ -Trimethylindol, als auch durch Einwirkung des Jodmethyls auf die beiden Isomeren  $\alpha$ -Aethyl- $\beta$ -methyl- und  $\alpha$ -Methyl- $\beta$ -äthyl-Indol erhält man die gleiche Base C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>N, welche die Constitution, die durch nachstehende Formel ausgedrückt ist, hat:



weil dieselbe beim Oxydiren ein  $\beta$ - $\beta$ -Aethylmethyl-*N*-methylindolinon, welches durch sein Dibromderivat charakterisiert wurde, liefert.

Man müsste hier daher eine Wanderung der Alkyle annehmen.

5. Ferner bildet sich durch Einwirkung von Jodmethyl auf  $\alpha$ -Phenylindol eine Base, welche nachstehende Constitution haben muss, da sie sich wie die anderen Methylenindoline verhält.



Auch hier muss man die Wanderung der Phenylgruppe annehmen.

Das Verhalten der Basen, die aus den Indolen durch Alkylierung entstehen, bietet somit noch manches, was durch ein weiteres Studium festgestellt und erklärt werden muss. Vorläufig kann man daher die Frage nach ihrer Constitution nicht als vollkommen erledigt betrachten. In Anbetracht der langen Arbeit, welche im hiesigen Laboratorium diesem Gebiete gewidmet wurde, möchte ich Hrn. Brunner bitten, die weitere Verfolgung der hier angedeuteten Fragen und das nähere Studium der in dieser vorläufigen Mittheilung erwähnten Körper uns überlassen zu wollen.

#### Experimenteller Theil.

Oxydation von  $\beta\beta$ -Diäthyl- $\alpha$ -methylindolin ( $\gamma\gamma$ -Diäthyl-tetrahydrochinolin). —  $\beta\beta$ -Diäthyl- $\alpha$ -methylindolenin ( $\gamma\gamma$ -Diäthyldihydrochinolin).

1.90 g des Chlorhydrates vom Schmp. 217<sup>1)</sup>) wurden in 50 ccm Wasser gelöst und mit 50 ccm 50-prozentiger Kalilösung versetzt. Man setzt genügend Eis in Stückchen hinzu und schüttelt stark um. Sodann versetzt man mit kleinen Portionen Permanganatlösung von

<sup>1)</sup> Ciamician und Plancher, Gazz. chim. Ital. 27, a, 404. Diese Berichte 29, 2480.

2 pCt., bis die violette Farbe stehen bleibt. Das Reactionsproduct äthert man aus und reinigt durch Destilliren in strömendem Wasser dampf. Man erhält auf diese Weise eine Base, die leichter als Wasser ist, mit Salzsäure ein Salz bildet, mit Pikrinsäure ein Pikrat, das, aus Alkohol umkristallisiert, bei etwa 189—190° schmilzt. Wie sich nun aus dem Schmelzpunkt und seinen anderen Eigenschaften ergiebt, ist dies das Pikrat des  $\beta\beta\alpha$ -Diäthyl- $\alpha$ -methylindolenins<sup>1)</sup>. Durch Kali wird die freie Base isolirt, welche an dem charakteristischen, campherähnlichen Geruch erkennbar ist.

Oxydation von  $\beta\beta\alpha$ -Trimethylindolin ( $\gamma\gamma$ -Dimethyltetrahydrochinolin). —  $\beta\beta\alpha$ -Trimethylindolenin ( $\gamma\gamma$ -Dimethyl-dihydrochinolin).

Die Oxydation nimmt man in der oben beschriebenen Weise vor, ebenfalls vom salzauren Salze ausgehend, welches bei 198—199° schmilzt<sup>2)</sup>. Das Pikrat, aus Alkohol umkristallisiert, bildet durchsichtige, gelbe Nadeln, welche in diesem Lösungsmittel wenig löslich sind. Schmp. 158°.

$C_{11}H_{13}N(C_6H_4(NO_2)_3OH)$ . Ber. C 52.58, H 4.12.

Gef. » 52.44, » 4.22.

Der Zusammensetzung nach entspricht es dem Pikrat eines Trimethylindolenins,  $C_{11}H_{13}N$ . Die aus dem Pikrat in Freiheit gesetzte Base ist farblos und hat einen safranähnlichen, etwas stechenden Geruch. Dieselbe ist beständig gegen Kaliumpermanganat und bräunt sich nicht an der Luft; ihre Eigenschaften sind denen der entsprechenden Diäthylverbindung vollkommen ähnlich.

Condensation des Phenylhydrazons vom Methylisopropylketon mit Zinkchlorid.

$\beta\beta\alpha$ -Trimethylindolenin ( $\gamma\gamma$ -Dimethyl-dihydrochinolin).

Das Phenylhydrazon des Methylisopropylketons entsteht bei gewöhnlicher Temperatur. Der Siedepunkt liegt bei 175—176° unter 47 mm Druck. 20 g des Hydrazons erwärmt man auf dem Wasserbade mit einer Lösung von 70 g granulirtem Zinkchlorid in 45 g absolutem Alkohol 8 Stunden lang im Wasserstoffstrome. Nach dem Abkühlen der Masse verdünnt man mit 150 ccm 2-prozentiger Salzsäure. Es scheidet sich schnell eine Doppelverbindung der Base mit Zinkchlorid aus in Gestalt eines weissen, krystallinischen Pulvers, welches man durch Krystallisation aus absolutem Alkohol reinigt. Es bildet farblose, bei 225° fast ohne Veränderung schmelzende Prismen. Der Analyse nach entspricht der Körper der Formel  $(C_{11}H_{13}N)_2ZnCl_2$ . Beim Behandeln mit wässrigem Kali scheidet sich eine ölige Base

<sup>1)</sup> Gazz. chim. **27**, a, 399. Diese Berichte **29**, 2478.

<sup>2)</sup> A. Ferratini, Gazz. chim. Ital. **23**, b, 115.

ab, welche mit Aether extrahirt und dann destillirt wurde. Der Siedepunkt liegt bei 227—229° unter gewöhnlichem Druck. Die Base stellt eine farblose bewegliche Flüssigkeit dar, welche dieselben Eigenschaften zeigt, wie die durch Oxydation von  $\beta\beta\alpha$ -Trimethylindolin erhaltene Base. Sie giebt ein in Wasser leicht lösliches Chlorhydrat; das Pikrat vom Schmp. 158° ist mit dem oben erwähnten identisch.

$C_{11}H_{13}N$  ( $C_6H_2(NO_3)_3OH$ ). Ber. C 52.58, H 4.12.  
Gef. » 52.55, » 4.55.

Dieses Salzes bedienten wir uns zur Herstellung der reinen Base, deren Siedepunkt bei 228—229° unter 744 mm Druck liegt. Sowohl die Analyse, als auch die Molekulargewichtsbestimmung entsprechen der Formel  $C_{11}H_{13}N$ .

$C_{11}H_{13}N$ . Ber. C 82.02, H 8.17.  
Gef. » 83.23, » 8.59.

Molekulargewichtsbestimmung. Lösungsmittel: Benzol.  
 $C_{11}H_{13}N = 153$ .

Conc.	Temp.-Erniedrigung	Mol.-Gew. (k = 50)
1. 1.0372	0.33	157
2. 2.2369	0.72	155

Hier nach ist dieser Körper identisch mit dem Trimethylindolenin.

Einwirkung von Jodmethyl auf Trimethylindolenin.  
 $\beta\beta$ -N-Trimethyl- $\alpha$ -methylenindolenin (Trimethyldihydrochinolin).

Die Base reagiert schon bei gewöhnlicher Temperatur mit Methyljodid. Die Reaction vollendet sich rascher beim Erwärmen am Rückflusskübler und unter Anwendung eines Drucks von 30 cm Quecksilber.

Das so erhaltene Jodmethylat wurde mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert und bildet dann farblose Prismen oder Blättchen, die bei 253° unter Zersetzung schmelzen. Der Körper ist identisch mit dem Jodhydrat des Trimethyldihydrochinolins von Fischer.

$C_{12}H_{15}N.J$ . Ber. C 47.84, H 5.36.  
Gef. » 48.00, » 5.49.

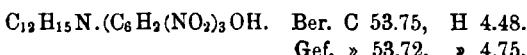
Aus dieser Jodverbindung wird durch wässriges Kali eine farblose Base in Freiheit gesetzt, welche sich schnell an der Luft röthet und ein Pikrat vom Schmp. 148°<sup>1)</sup> giebt.

Condensation des Methylphenylhydrazons vom Methylisopropylketon. —  $\beta\beta$ -N-Trimethyl- $\alpha$ -methylenindolenin (Trimethyldihydrochinolin).

Das Methylphenylhydrazone des Methylisopropylketons siedet bei 130—140° unter 40 mm. Ich behandelte 20 g des Phenylhydrazons mit

<sup>1)</sup> E. Fischer und Steche, Ann. d. Chem. 242, 355.

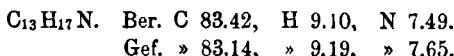
einer kalten Lösung von 60 g Zinkchlorid in 50 g Alkohol und liess die Mischung 2 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen. Am ersten Tage wurde die Mischung dicklich, und am Ende des zweiten Tages war sie fest geworden. Auf Zusatz von trocknem Aether schied sich die Zinkdoppelverbindung ab, welche an der Wasserstrahlpumpe abgesaugt und mit Aether ausgewaschen wurde. Die alkoholisch-ätherische Lösung enthält nun noch uncondensirtes Methylphenylhydrazon, man kann jedoch die Condensation zu Ende führen durch Abdestilliren des Aethers und Erwärmern der zurückbleibenden alkoholischen Lösung auf dem Wasserbade. Sowohl aus dem oben erwähnten Niederschlage, als auch aus dem Rückstand der Lösung kann man durch Kali das Trimethyldihydrochinolin abscheiden, welches, in das Pikrat verwandelt, als solches den Schmelzpunkt 148° zeigt.



Man erhält somit hier direct die Fischer'sche Base.

#### Condensation des Phenylhyrazons des Diisopropylketons mit Zinkchlorid. — $\alpha$ -Isopropyl- $\beta\beta$ -dimethylindolenin.

Die Condensation dieses Phenylhyrazons wurde in der beim homologen Körper beschriebenen Weise ausgeführt. Hierbei gelang es aber nicht, eine Zinkverbindung zu isoliren. Ich machte die ganze Masse mit wässriger Kalilauge alkalisch, extrahierte darauf mit Aether und trennte in gewöhnlicher Weise die gebildete Base von den nicht basischen Anteilen des Productes. Die Base wurde im Wasserstoffstrom destillirt; sie siedet zwischen 250° und 260° bei 750 mm. Das Destillat erstarrt zu einer krystallinischen Masse, aus Blättchen bestehend, gemengt mit einer ölichen Masse. Durch Filtration trennt man die feste Verbindung vom Oele und kann nun durch Umkrystallisiren aus Petroleumäther farblose Prismen von beträchtlicher Grösse erhalten. Der Schmelzpunkt liegt bei 80°.



Diese Base kann daher als ein Isopropyldimethylindolenin angesehen werden. Dieselbe zeigt schwachen Geruch, die Dämpfe besitzen einen erfrischenden, zugleich stechenden Geruch, ähnlich dem der beiden anderen Indolenine. Die Base bildet Salze mit verdünnten Säuren. Das bromwasserstoffsaure Salz ist krystallinisch. Die Base färbt sich nicht an der Luft und ist beständig gegen Kaliumpermanganat.

Das Molekül entspricht der einfachen Formel.

Molekulargewichtsbestimmung nach der Gefrierpunktsmethode:  
Lösungsmittel: Benzol.

Concentration	Temperatur- Erniedrigung	Mol.-Gew. ( $k = 50$ )
1. 0.5381	0.1450	186
2. 1.4578	0.4025	181
$C_{13}H_{17}N: 187$ ber.		

Einwirkung von Jodmethyl auf Dimethylisopropyl-indolenin.

$\alpha$ -Isopropyliden- $\beta\beta$ -N-trimethylindolin  
(Pentamethyldihydrochinolin).

Jodmethyl wirkt schon bei niedriger Temperatur und unter gewöhnlichem Druck auf die Base ein. Erwärmst man aber auf  $100^\circ$  2 Stunden lang im Einschlussrohr, so erhält man das gleiche Product vollständiger und schneller. Das gebildete Jodmethyлат ist fest. Es wird mit trockenem Essigester gewaschen, darauf entfärbt und aus absolutem Alkohol umkrystallisiert. Dies muss man öfters wiederholen und möglichst rasch dabei arbeiten, um Oxydation zu vermeiden. Der Körper bildet farblose Prismen oder Schüppchen vom Schmp.  $185^\circ$ .

$C_{14}H_{20}N$ . J. Ber. C 51.05, H 6.12.  
Gef. » 51.08, » 6.40.

Die Eigenschaften entsprechen denjenigen, welche Zatti und Ferratini<sup>1)</sup> beim Jodhydrat des Pentamethyldihydrochinolins fanden, nur dass der Schmelzpunkt des letzteren Präparates niedriger liegt, etwa bei  $173^\circ$ .

Diese Differenz ist meiner Meinung nach nur auf geringe Verunreinigungen ihres Präparates zurückzuführen, welches in einer Reaction erhalten war, die daneben noch andere Producte entstehen liess.

Behandelt man den Körper mit Kalilauge, so entsteht eine Base, welche sich sofort bei Luftzutritt röthet. Die Identität wurde nachgewiesen mittels des Pikrats vom Schmp.  $148^\circ$ , und vermittelst des Goldsalzes, das bei etwa  $150^\circ$  schmilzt. Der Synthese nach gehört der Base der Name: »Isopropylidentrtrimethylindolin«.

Die hier angedeuteten Versuche sollen am anderen Orte ausführlich beschrieben und fortgesetzt werden.

Bologna, den 9. Mai 1898.

---

<sup>1)</sup> Gazz. chim. Ital. 21, b, 326.