

wenn ich in meiner Mittheilung über das Jodospongin¹⁾ darauf hingewiesen habe, dass der Schwefelgehalt genuiner Eiweisskörper im Allgemeinen ihrer Molekulargrösse umgekehrt proportional ist, dieser Satz selbstverständlich nicht für Spaltungsproducte gültig ist, bei deren Entstehung andererseits schwefelreiche Atomgruppen abgespalten werden. Dann kann natürlich trotz geringerer Molekulargrösse der Schwefelgehalt weniger hoch oder selbst gleich Null sein.

Halle, im Juli 1898.

327. Karl Brunner: Ueber die E. Fischer'sche, aus Methylketol und Jodmethyl darstellbare Base.

[II. Mittheilung.]

(Eingegangen am 18. Juli.)

Zu meiner in der ersten Mittheilung²⁾ erwähnten Synthese der Fischer'schen Base habe ich noch hinzuzufügen, dass sich diese Base aus dem Methylphenylhydrazon des Methylisopropylketons, ausser durch Anwendung von alkoholischer Chlorzinklösung, auch durch die Einwirkung von alkoholischer Schwefelsäure, Bromwasserstoff- und Jodwasserstoff-Säure und sogar von ätherischer Oxalsäurelösung bildet, wenn man die Mischung des Hydrazons mit diesen Säurelösungen bei Zimmertemperatur ca. 24 Stunden stehen lässt.

Bei der Anwendung von alkoholischer Schwefelsäure und Bromwasserstoffsäure bleibt das Salz der Base in Lösung und kann daraus durch Aether gefällt werden; ätherische Oxalsäurelösung und alkoholische Jodwasserstoffsäure hingegen scheiden die bezüglichen Salze der Fischer'schen Base aus.

Das mit alkoholischer Schwefelsäure entstandene und mit Aether gefällte Salz ist ein saures Sulfat, wie denn überhaupt nur ein saures Sulfat nach dem Vereinigen der Fischer'schen Base mit alkoholischer Schwefelsäure auskristallisiert. Dieses Salz schmilzt bei 201° und hat die Zusammensetzung $C_{12}H_{15}N \cdot H_2SO_4$.

Ber. H_2SO_4 36.2. Gef. H_2SO_4 36.1.

Darstellung des Jodides der Fischer'schen Base aus dem Methylisopropylmethylphenylhydrazon mit Jodwasserstoffsäure.

Von den genannten Säuren giebt die alkoholische Jodwasserstoffsäure wegen der Schwerlöslichkeit des Jodides mit guter Ausbeute sogleich ein reines Salz; sie ist deshalb zur Darstellung der Fischer-

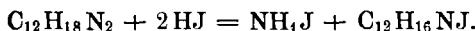
¹⁾ Vgl. Harnack, Zeitschr. f. physiolog. Chemie 24 (1898), 412.

²⁾ Diese Berichte 31, 612.

ischen Base aus Methylisopropylmethylphenylhydrazon den anderen, vorher genannten Säuren und auch entschieden dem alkoholischen Chlorzink vorzuziehen.

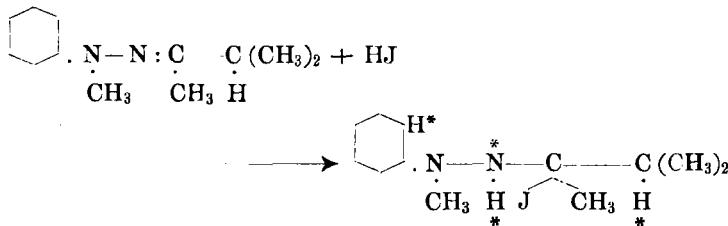
So entstanden z. B. aus 10 g des genannten Hydrazons, das mit einer abgekühlten Mischung von 10 g farbloser Jodwasserstoffsäure von 1.96 spec. Gewicht und 20 ccm Weingeist von 96 pCt. drei Tage hindurch im gut verschlossenen Gefäss bei Zimmertemperatur hingestellt wurde, 10 g reines Jodid. Letzteres war nach dem Einstellen des Gefässes in Eiswasser auf der Saugplatte gesammelt und mit Aether gewaschen worden. Das mit Aether vermischt Filtrat schied noch 1 g desselben, jedoch etwas braun gefärbten Salzes ab. Eine nicht unbedeutende Menge des Jodides war noch in Lösung geblieben, konnte jedoch selbst nach dem Verdunsten im Vacuum, wobei neben würfelförmigen Krystallen von Jodammonium eine braune, klebrige Masse zurückblieb, die sicher, wie der charakteristische Geruch beim Uebergießen mit Kalilauge verrieth, noch das Jodid der Fischer-schen Base enthielt, unter Anwendung verschiedener Lösungsmittel nicht mehr rein erhalten werden.

Berücksichtigt man, dass aus 10 g Hydrazon der Berechnung nach 15.8 g Jodid der Fischer'schen Base entstehen konnten und tatsächlich 11 g krystallisiertes Jodid erhalten wurden, dabei überdies noch eine nicht unbedeutende Menge desselben Salzes in Lösung blieb, so ist diese Darstellung des Jodides eine so vollständige und glatte, dass es gerechtfertigt erscheint, für den Process die Gleichung aufzustellen:



Wie dabei der Indolinring, der nach meiner Auffassung diesem Jodide zu Grunde liegt, unter gleichzeitiger Bildung von Jodammonium zu Stande kommt, ist noch nicht aufgeklärt.

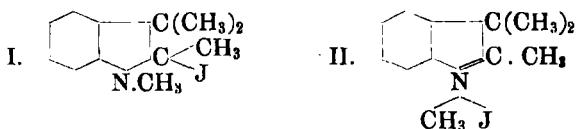
Am nächsten läge es, anzunehmen, dass sich zunächst die Elemente von Jodwasserstoff unter Lösung der doppelten Bindung zwischen dem Stickstoff- und Kohlenstoff-Atom anlagern und so nach folgendem Schema:



ein Additionsproduct bilden. Dieser Process würde der Zurückführung des Hydrazons in das der Phenylhydrazonbildung zu Grunde gelegte aldehydammoniakartige Additionsproduct, welches in diesem Falle die

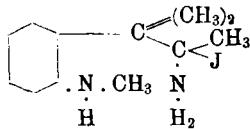
Zusammensetzung $C_6H_5 \cdot NH \cdot NH \cdot C(OH)(CH_3) \cdot CH(CH_3)_2$ hätte, vollkommen entsprechen.

Spaltet diese Verbindung, ähnlich wie bei dem Vorgange der Indolbildung aus Phenylhydrazen, die in obiger Strukturformel mit Sternchen bezeichneten Elemente als Ammoniak ab¹⁾), so könnte der Rest nach gegenseitiger Bindung der freien Affinitäten eine Verbindung von der Constitutionsformel I²⁾) liefern.

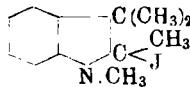


In Anbetracht der Unmöglichkeit, dass ein Körper von der Formel I sich wie ein Salz verhält, dass ein ebenso constituirtes Sulfat, Oxalat und Ferrocyanid bestehen kann, betrachte ich dieselbe als Pseudoform, der die stabile Form II entspricht³⁾.

¹⁾ Ich fasse diesen auffälligen Process als Analogon der von Täuber (diese Berichte 24, 200, 25, 131) beobachteten Bildung von Carbazol aus *o*-Diamidodiphenyl auf, indem ich annehme, dass obige Verbindung, als Hydrazonverbindung aufgefasst, durch die alkoholische Jodwasserstoffsäure, der Benzidinumlagerung ähnlich, jedoch nur in eine Orthoverbindung, nämlich in



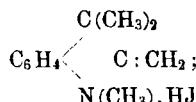
übergeht. Diese Verbindung könnte, entsprechend der Carbazolbildung aus *o*-Diamidodiphenyl, unter Ammoniakabspaltung in



übergehen.

²⁾ Eine entsprechende Formel stellte G. Plancher auf, um den bei der Einwirkung von Jodäthyl auf Methylketol erfolgten Uebergang in das entsprechende »Alkylenindolin« zu erklären. Diese Berichte 31, 1490 u. f.

³⁾ Dem Verhalten eines wahren Salzes könnte durch die Annahme, dass eine Verbindung der Formel I Jodwasserstoff abspaltet und dann an den Stickstoff bindet, noch einfacher entsprochen werden. Das Jodid wäre dann das Jodhydrat einer tertiären Base und zwar



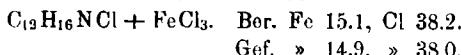
eine derartige Formel lässt sich aber nicht für die Salze der Indoliumbase aufstellen, welche bezüglich ihrer Eigenschaften, wie aus Folgendem hervorgeht, mit denen der Fischer'schen Base correspondiren.

Diese Formel habe ich für das Jodid der Fischer'schen Base in meiner ersten Mittheilung über diese Verbindung auf Grund der Synthese aus dem Methylphenylhydrazon des Isopropylmethylketons und auf Grund der auffälligen Uebereinstimmung zwischen den Salzen der Fischer'schen Base und meiner Indoliumbase¹⁾ aufgestellt.

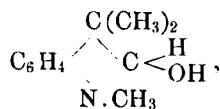
Die Uebereinstimmung der beiden Verbindungen zeigt sich in der Zusammensetzung der Sulfate, da in beiden Fällen nur saure Salze krystallisiert erhalten werden, in der Eigenschaft, durch Ferrocyankalium erst nach dem Ausäuern gefällt zu werden, und besonders aber in dem Verhalten zu Eisenchlorid und Salzsäure. Hier geben nämlich die salzauren Lösungen beider Basen zunächst ölige Fällungen, welche beim Stehen im verschlossenen Gefäße allmählich krystallinisch werden.

Ich habe diese mit der Fischer'schen Base dargestellte Verbindung, weil ich keine Angabe über ihre Zusammensetzung vorfand, nach dem Abwaschen mit starker Salzsäure und Trocknen im Vacuum über Kalk, analysirt.

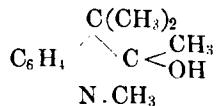
Sie hat die Zusammensetzung eines Doppelsalzes von der Formel:



Gegen Laugen²⁾ reagiren die Salze beider Basen in der Pseudoform I. Es entsteht aus dem Jodid der Indoliumbase das Indolinol der Formel



aus dem Jodid der Fischer'schen Base hingegen bildet sich, indem das entsprechende Indolinol der Formel



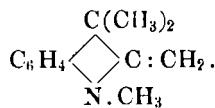
¹⁾ Monatsh. f. Chem. **17**, 253. Auch diese Base bildet sich schon bei Zimmertemperatur durch die Einwirkung von alkoholischer Jodwasserstoff-säure auf das Methylphenylhydrazon des Isobutyraldehydes.

Mit Silberoxyd geben die Jodidlösungen Flüssigkeiten von vorübergehender, gegen Lakmus alkalischer Reaction. Möglicher Weise entstehen, ähnlich wie bei den Jodalkylen des Antipyrins, unbeständige Ammoniumbasen. Knorr, Ann. d. Chem. **293**, 15.

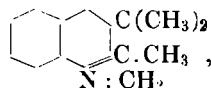
Mit Ferricyankalium und Kalilauge gibt das Jodid der Fischer'schen Base eine vorübergehende intensive Rothfärbung, übereinstimmend mit dem von Decker beschriebenen Verhalten der Chinoliniumjodide gegen diese Reagenzien.

²⁾ Ciamician, diese Berichte **29**, 2468; Piccinini, Gazz. chim. [1] **27**, 473.

— ähnlich der Umwandlung von Trimethylcarbinol in Isobutylen — Wasser abspaltet, eine Base von der Formel:



Diese Formel habe ich neben einer der Claus'schen Methylenformel der Chinoliniumbasen entsprechenden Constitutionsformel, nämlich:



für die Fischer'sche Base aufgestellt¹⁾.

¹⁾ Diese Berichte 31, 614. Wenn G. Plancher (diese Berichte 31, 1491, Rendiconti della R. Accademia dei Lincei Vol. VII, 318) jetzt mittheilt, dass diese Formel schon früher von ihm in Betracht gezogen sei, und dass er die Synthese der Fischer'schen Base aus dem nach meinem (der Referent des Centralblattes für Chemie 1898, 1112, Zeile 17, nennt meine Darstellung irrtümlich das Verfahren von Plancher) Verfahren dargestellten »Indolenin« schon vor meiner Veröffentlichung ausgeführt habe, so ist dies für die Frage der Priorität durchaus belanglos. Denn tatsächlich wurde weder diese Formel noch meine Synthese von ihm vor meiner Mittheilung publicirt. Im Gegentheil findet sich mehrere Monate nach seiner Notiz (Chemiker-Zeitung 22, 37) eine im selben Institute von A. Piccinini ausgeführte Arbeit über die Einwirkung von Jodmethyl auf Trimethylhydrochinolin (Gazz. chim. Ital. 1898, I, Heft 3) vor, welche auch nicht eine Andeutung über die Möglichkeit dieser Formel bringt, sondern noch immer die Dihydrochinolinformel zur Grundlage hat. Ueberhaupt erlaubt Plancher's Synthese, welche erst mittels Jodmethyl, gleichgültig ob mit oder ohne Druck, zu Stande kam, in einem Gebiete, auf welchem die Jodmethylreaction schon mehrmals zu falschen Schlüssen führte, keinen Rückschluss auf die Constitution der Fischer'schen Base. Entsteht sie ja doch auch aus Trimethylindol mittels Jodmethyl ohne Druck! Lag etwa auch nach der Kenntniss dieser Bildungsweise meine Formel, also vor 10 Jahren, schon auf der Hand? Dass bei der Bildung der Fischer'schen Base aus den Indolen mit Jodmethyl eine Wanderung der Alkyle stattfinden muss, beweist ja schon die nach und nach zugegebene Bildung der Gruppe — C(CH₃)₂ —: damit wird auch der 4. und 5. Satz der Einwendungen, die nach Plancher gegen meine Formel sprechen sollen (diese Berichte 31, 1495), entkräftet. Die übrigen dort erwähnten Thatsachen, die gegen meine Formel sprechen sollen, sind zu sehr skizzenhaft, als dass man ihre Beweiskraft würdigen könnte. Dass meine Beweise gegen die Chinolinformel die »allereinfachsten« sind, spricht doch nicht gegen deren Werth; denn — simplex veri sigillum.

Bezüglich des Schlusssatzes (Plancher, l. c. 1495) bemerke ich, dass ich mir das Recht, auf einem Gebiete, das nur durch meine Verbindungen aufgeklärt wurde, mit meinen Methoden zu arbeiten, nie nehmen lasse.

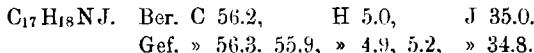
Wiewohl ich schon damals der ersten Formel den Vorzug gab¹⁾, so schien mir es dennoch nothwendig, experimentell die Möglichkeit der zweiten Formel auszuschliessen.

Dies gelang mir durch den Nachweis, dass auch das Methylisopropylidiphenylhydrazon mit alkoholischer Jodwasserstoffsäure ein Jodid liefert, aus dem Kalilauge eine der Fischer'schen ganz ähnliche Base abscheidet.

Darstellung des Jodides von Pr-1-N-phenyl-3,3-dimethyl-2-methylen-indolin²⁾.

Durch mehrtägiges Stehenlassen einer Mischung von 17 g Diphenylhydrazin mit 10 g Methylisopropylketon wurde ein schwach braun gefärbtes Hydrazon erhalten, das mit Pottasche vom abgeschiedenen Wasser und durch Erwärmen im Vacuum bis 100° vom überschüssigen Keton befreit wurde. Da das Phenylhydrazon durch Destillation im Vacuum wegen der hierbei schon bei 140° nachweisbaren Ammoniakabspaltung nicht gereinigt werden konnte, so habe ich daselbe (10 g) ohne weitere Reinigung mit einer abgekühlten Mischung von 15 g farbloser Jodwasserstoffsäure von 1.96 spec. Gewicht und 21 g absolutem Alkohol 24 Stunden hindurch bei Zimmertemperatur im verschlossenen Gefäss stehen gelassen. Es zeigte sich hernach eine geringe Ausscheidung von Krystallen, die durch Zugabe von 50 ccm Aether und Einstellen in Eiswasser sich bedeutend vermehrte. Die Krystalle wurden auf der Saugplatte gesammelt und mit Aether abgewaschen. Die Menge der so gewonnenen Substanz betrug 6 g, ein Theil derselben war offenbar noch in Lösung geblieben. Nach dem Umkristallisiren aus kochendem Weingeist von 90 pCt. stellte sie schwach gelb gefärbte Krystallprismen dar, die bei 192° schmolzen und bei 195° unter Gasentwickelung sich zersetzen.

Die im Vacuum getrockneten Krystalle hatten die Zusammensetzung:



Das Jodid ist in kaltem Wasser schwer, in der Wärme, wobei sich die Lösung schwach trübt, leicht löslich. Kalilauge scheidet aus dieser Lösung eine flüssige Base von schwachem, Gewürz ähnlichem Geruch ab, die sich an der Luft bald fuchsinsrot färbt.

Die rasch nach der Zersetzung des Jodides mit Kalilauge durch Ausschütteln mit Aether aufgenommene Base wurde nach dem Trocknen der ätherischen Lösung mit Pottasche und nach dem voll-

¹⁾ Sitzungsberichte des Vereines »Lotos« Bd. 18, 80. Prag, 19. März 1898.

²⁾ Die Bezeichnung entspricht dem Vorschlage G. Plancher's (diese Beiträge 31, 1493). Eine ausführliche Beschreibung dieser Base und ihrer Salze erfolgt demnächst in den Monatsheften für Chemie.

ständigen Vertreiben des Aethers durch mehrstündigtes Erwärmten im Wasserstoffstrom analysirt. Das Resultat der Analyse stimmte mit der Formel

$C_{17}H_{17}N$. Ber. C 86.8, H 7.2.

Gef. » 85.7, » 7.1,

nur annähernd überein. Besser stimmende Zahlen erhielt ich nach vorausgegangener Destillation der Base im Vacuum in einer Wasserstoffatmosphäre, wobei sie unter 32 mm Druck bei $183 - 185^{\circ}$ überging und sich in der Vorlage als farbloses Oel, das selbst bei -10° nicht erstarrte, verdichtete.

$C_{17}H_{17}N$. Ber. C 86.8, H 7.2.

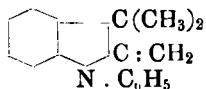
Gef. » 86.8, » 7.3.

In ihren Eigenschaften zeigt die Base grosse Aehnlichkeit mit der Fischer'schen. Ausser der Rothfärbung beim Stehen an der Luft hat sie mit derselben noch die charakteristische Eigenschaft gemein, dass sie in salzsaurer Lösung mit concentrirter Eisenchloridlösung eine gelbe, ölige Fällung giebt, die langsam krystallinisch wird.

Mit ätherischer Pikrinsäurelösung vermischt, bildet die Base ein Pikrat, das sich als gelbes Oel abscheidet, welches nach längerem Stehen krystallisiert und dann zugespitzte, gelbe Krystallblättchen darstellt, die bei 111° ohne Gasentwicklung schmelzen.

Mit alkoholischer Schwefelsäure bildet die Base ein Sulfat, das sich erst nach Zusatz von Aether und zwar in Form von büschelförmig vereinigten Krystallnadeln abscheidet. Das über Schwefelsäure getrocknete Sulfat schmilzt bei 206° und zersetzt sich wenige Grade oberhalb dieser Temperatur unter Gasentwicklung. Ferrocyanium erzeugt in den neutralen Lösungen der Base eine weisse Fällung, die nach Zugabe von Salzsäure sich bedeutend vermehrt.

Die Bildung dieser Base, welche in ihren Eigenschaften vollkommen der Fischer'schen Base entspricht, schliesst die für letztere aufgestellte Formel mit der an das Stickstoffatom gebundenen Methylengruppe aus. Dieser neuen Base muss, gemäss meiner für die Fischer'sche Base aufgestellten Formel, die Constitutionsformel



und die oben angegebene Benennung zukommen.

Prag, k. k. Untersuchungsanstalt f. Lebensmittel.