

## 130. J. v. Braun und L. Neumann:

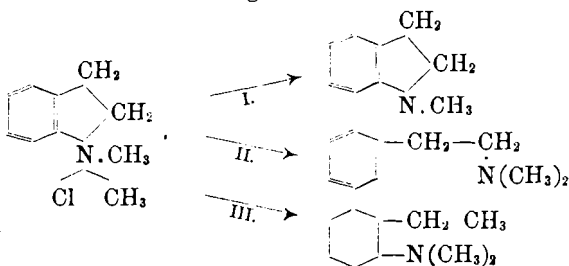
**Aufspaltung des Dihydroindol-Ringes durch Reduktion.**

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau.]

(Eingegangen am 28. April 1916.)

Die Behandlung von Dimethyl-tetrahydrochinoliniumjodid oder besser -chlorid mit Natriumamalgam führt nicht, wie vor ein paar Jahren Emde angegeben hat<sup>1)</sup>, zu *o*-Propyl-dimethylanilin, sondern Versuchen zufolge, die der eine von uns kürzlich gemeinsam mit E. Aust ausgeführt hat<sup>2)</sup>, zu einem Gemisch von Methyl-tetrahydrochinolin und  $\gamma$ -Phenylpropyl-dimethylamin. Wenn auch derselbe Reaktionsverlauf noch bei einer weiteren Anzahl von Chinolinderivaten festgestellt werden konnte, und zwar bei solchen, deren Stickstoff andre Alkylreste als Methylgruppen trägt und deren Benzolkern Substituenten aufweisen, so wurde es doch von uns als durchaus möglich betrachtet, daß bei gewissen andern Variationen der Grundsubstanz vielleicht auch ein reduktiver Angriff auf die Bindung zwischen dem Stickstoff und der cyclisch gebundenen Polymethylenkette erfolgen könnte, so daß dann in der Tat derjenige Reaktionsverlauf realisiert werden würde, den Emde irrtümlicherweise für das hydrierte Chinolin selber angenommen hatte. — Wie die folgenden Versuche lehren, trifft dies in der Tat für das hydrierte Indol zu.

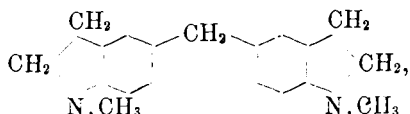
Reduziert man Dimethyl-dihydroindoliumchlorid mit Natriumamalgam, so verläuft die Wasserstoff-Anlagerung gleichzeitig nach allen drei theoretisch denkbaren Richtungen:



Es wird die Bindung zwischen dem Stickstoff und dem freischwebenden Alkylreste (I.), dem Stickstoff und dem Benzolkern (II.) und endlich dem Stickstoff und der cyclisch gebundenen Dimethylenkette des Indolrings (III.) gesprengt.

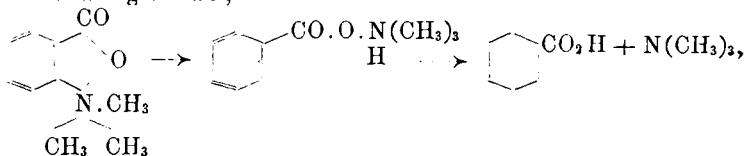
Eine Trennung der drei Basen läßt sich in der Weise durchführen, daß das Gemenge zunächst — ganz wie in der Chinolinreihe — mit Formaldehyd und Salzsäure behandelt wird, wobei I in das mit Wasserdampf nicht flüchtige Diphenylmethanderivat,

<sup>1)</sup> A. 391, 88 [1912].<sup>2)</sup> B. 49, 501 [1916].



übergeht. Zur Trennung von II und III behandelt man das Gemisch in der Kälte mit Jodmethyl, wobei II in das quartäre, bereits bekannte Jodid,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH_2 \cdot N(CH_3)_3J$ , sich verwandelt, während III als Analogon des Dimethyl-*o*-toluidins unter diesen Bedingungen intakt bleibt und rein gefaßt werden kann. Den sicheren Beweis für die fettaromatische Natur von II erbrachten wir überdies dadurch, daß das soeben erwähnte quartäre Jodid sich nach der Behandlung mit Silberoxyd ausschließlich zum Styrol,  $C_6H_5 \cdot CH:CH_2$ , abbauen ließ; die aromatische Bindung des Stickstoffs in III konnten wir dadurch beweisen, daß sein — sich nur sehr schwer bildendes — Jodmethylat nach der Behandlung mit Silberoxyd, ohne einen Kohlenwasserstoff abzuspalten, wieder die Ausgangsbasis III zurücklieferte. Was die Mengenverhältnisse betrifft, so ist die Gesamtausbeute an dem bei der Reduktion entstehenden Basengemisch etwas größer als in der Chinolinreihe, denn sie beträgt über 90 %, während sie dort rd. 80 % der Theorie ausmachte. Noch mehr verschoben ist das relative Mengenverhältnis des cyclischen Produktes der Reduktion (I.) und der aufgespaltenen Basen II und III: die Menge von I beträgt nämlich 75 %, während sie in der Chinolinreihe nur 40 % erreicht; die auf II und III entfallenden 25 % verteilen sich so, daß Base III 17 %, Base II nur 8 % ausmacht. Man ersieht daraus, daß in Bezug auf die reduktive Aufspaltung der Indolring widerstandsfähiger als der Chinolinring erscheint, und das ist deshalb von allgemeinerem Interesse, weil die Hofmannsche Methode der Ringsprengung keinen Vergleich der Festigkeit beider Ringsysteme zuläßt: wie das Dimethyl-tetrahydrochinoliniumhydroxyd, so wird auch Dimethyl-dihydroindoliumhydroxyd bei höherer Temperatur lediglich unter Methylalkohol-Abspaltung, ohne eine Ringöffnung zu erleiden, verändert.

Wir möchten zum Schlusse noch bemerken, daß unter das Schema II der Indolreduktion offenbar auch die von Willstätter und Kahn<sup>1)</sup> festgestellte Reduktion der aromatischen Betaine mit Natriumamalgam fällt,



<sup>1)</sup> B. 37, 1858 [1904]

eine Reduktion, die bei aliphatischen Betainen ebenso ausbleibt wie die reduktive Ringöffnung bei quartären Chloriden der Pyrrolidin- und Piperidinreihe; nur offenbart sich der veränderte Charakter des sauerstoffhaltigen Betainringes gegenüber dem Indolring darin, daß Ringsprengung nach I und III nicht in wahrnehmbarem Umfang eintreten scheint.

#### Experimentelles.

Zur Darstellung des quartären *N*-Dimethyl-dihydroindoljodids gingen wir aus nicht vom schwer zugänglichen Dihydroindol, sondern vom leichter zugänglichen *N*-Methyl-dihydroindol, das schon bei gewöhnlicher Temperatur lebhaft mit Jodmethyl reagiert. Nachdem durch mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade die Vereinigung der Komponenten vervollständigt worden ist, zerreibt man die steinharte Masse mit heißem Alkohol, setzt reichlich Äther zu, saugt ab und krystallisiert das quartäre, in fast quantitativer Ausbeute entstehende Jodid aus Alkohol, der es nicht ganz leicht löst, um. Es schmilzt bei 195—196° und ist in Wasser spielend leicht löslich.

0.2086 g Sbst.: 0.1730 g AgJ.

$C_{10}H_{14}NJ$ . Ber. J 46.15. Gef. J 46.13.

Setzt man das Jodid mit frisch gefälltem Chlorsilber zum Chlorid um und trägt in die konzentrierte Lösung dieses letzteren auf dem Wasserbade portionsweise die doppelt berechnete Menge 5-prozentigen Natriumamalgams ein, so beginnt sehr bald die Abscheidung eines braunen Öles, dessen Menge sich allmählich vergrößert. Nach ca. 8 Stunden beträgt sie über 90 % der Theorie (40 g aus 80 g Jodmethylat). Das Produkt zeigt ganz wie das Reduktionsprodukt des Dimethyl-tetrahydrochinoliniumchlorids eine lebhaftere Färbung mit salpetriger Säure und intensive Malachitgrünreaktion, siedet nicht ganz scharf bei 88—97° (16 mm) und liefert Salze von ganz unscharfem Schmelzpunkt. Nach 18-stündiger Behandlung mit etwas überschüssigem Formaldehyd (1 Mol.) und Salzsäure auf dem Wasserbade, Zusatz von Alkali und Durchleiten von Wasserdampf erhält man im Destillat in verhältnismäßig bescheidener Menge (11 g aus 40 g Rohbase) ein wasserhelles, basisches Produkt (A), während die Hauptmenge als dickes, beim Erkalten zu einer bernsteinähnlichen Masse erstarrendes Öl zurückbleibt. Es zeigt in essigsaurer Lösung mit Bleisuperoxyd die intensive Färbung des Michlerschen Hydrols und ist zweifellos als das aus Methyl-dihydroindol entstehende Diphenylmethanderivat anzusehen.

Der mit Wasserdampf flüchtige Teil A, der die dem Gesamtprodukt zukommenden Farberscheinungen nicht mehr zeigt, stellt eine wasserhelle, leicht bewegliche Flüssigkeit dar, siedet auch nicht völlig

konstant (Hauptmenge 89—91°, kleiner Nachlauf bis 95° bei 16 mm), liefert Salze von unscharfem Schmelzpunkt, besitzt aber die genaue Zusammensetzung einer einheitlichen Verbindung  $C_{10}H_{15}N$ .

0.1160 g Sbst.: 0.3414 g  $CO_2$ , 0.1077 g  $H_2O$ . — 0.1180 g Sbst.: 9.8 ccm N (21°, 752 mm).

$C_{10}H_{15}N$ . Ber. C 80.47, H 10.14, N 9.39.

Gef. » 80.27, » 10.39, » 9.36.

Versetzt man ihn mit dem gleichen Volumen Äther und dann unter guter Kühlung mit der gleichen Gewichtsmenge Jodmethyl, so erfolgt alsbald Abscheidung von quartärem Jodmethylat. Man läßt noch zwei Tage in Eis stehen, saugt ab und erhält in einer Ausbeute, die 71 % des Gemisches A oder 17 % der Gesamtrobbase entspricht,  $\beta$ -Phenyläthyl-trimethyl-ammoniumjodid,  $C_6H_5.(CH_2)_2.N(CH_3)_3J$ , das sofort den richtigen Schmp. (230—231°, Mischprobe) zeigt.

0.1514 g Sbst.: 0.2509 g  $CO_2$ , 0.0877 g  $H_2O$ . — 0.1949 g Sbst.: 0.1578 g AgJ.

$C_{11}H_{18}NJ$ . Ber. C 45.25, H 6.23, J 43.60.

Gef. » 45.20, » 6.48, » 43.77.

Setzt man das Jodid mit Silberoxyd um und destilliert, so wird Trimethylamin als einziges basisches Spaltungsprodukt gebildet. Als nichtbasisches Produkt erhält man Styrol, das vom ersten zum letzten Tropfen bei 144° siedete und durch sein bei 72—73° schmelzendes Brom-Anlagerungsprodukt charakterisiert wurde.

0.1522 g Sbst.: 0.2299 g  $CO_2$ , 0.0504 g  $H_2O$ .

$C_8H_8Br_2$ . Ber. C 41.40, H 3.48.

Gef. » 41.20, » 3.71.

Im ätherischen Filtrat vom Phenyläthyl-trimethyl-ammoniumjodid ist neben unverbrauchtem Jodmethyl das *o*-Äthyl-dimethylanilin (III.) enthalten, das man nach dem Ausschütteln mit verdünnter Säure und Freimachen mit Alkali als farblose, schwach anilinähnlich riechende, unter 19 mm konstant bei 87—88°, unter 747 mm bei 196—197° siedende Flüssigkeit erhält.

0.1144 g Sbst.: 0.3381 g  $CO_2$ , 0.1058 g  $H_2O$ . — 0.1006 g Sbst.: 8.5 ccm N (22°, 747 mm).

$C_{10}H_{15}N$ . Ber. C 80.47, H 10.14, N 9.39.

Gef. » 80.60, » 10.35, » 9.41.

Die Ausbeute beträgt, wie bereits erwähnt, nur 29 % von A oder 8 % des Gesamtproduktes der Reduktion.

Das Chlorhydrat ist ölig und konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden. Das in heißem Wasser lösliche, lachsfarbige Platinsalz schwärzt sich bei 270° und zersetzt bei 273—275°.

0.1096 g Sbst.: 0.0304 g Pt.

$C_{20}H_{32}N_2Cl_6Pt$ . Ber. Pt 27.56. Gef. Pt 27.74.

Das feste Pikrat schmilzt bei 145°.

0.1204 g Subst.: 16.15 cem N (22°, 753 mm)

$C_{16}H_{18}O_7N_4$ . Ber. N 14.82. Gef. N 15.07.

Mit Jodmethyl verbindet sich die Base noch träger als das Dimethyl-*o*-toluidin; während dort die nach 120 Stunden mit der gleichen Gewichtsmenge Jodmethyl umgesetzte Menge 7.5 % betrug<sup>1)</sup>, erreicht sie bei der *o*-Äthylverbindung unter diesen Umständen nur 3.5 %. Das Jodmethylat schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther bei 162—164°,

0.0594 g Subst.: 0.0260 g J<sup>2)</sup>.

$C_{11}H_{18}NJ$ . Ber. J 43.60. Gef. J 43.77.

und liefert nach der Behandlung mit Silberoxyd beim Destillieren *o*-Äthyl-dimethylanilin rein zurück.

Wie im Dimethyl-*o*-toluidin, so ist auch im *o*-Äthyl-dimethylanilin das zum Stickstoff *para*-ständige Wasserstoffatom sehr schwer beweglich: es läßt sich mit salpetriger Säure keine Nitrosierung, mit Benzaldehyd und Chlorzink keine Kondensation erzielen. Aus dem kürzlich<sup>3)</sup> festgestellten Parallelismus zwischen der Additionsfähigkeit des Stickstoffs und der Beweglichkeit der zu N *para*-ständigen H-Atome in *ortho*-substituierten Dimethylanilinen, kann im voraus geschlossen werden, daß auch die Umsetzung mit Formaldehyd eine minimale, eine viel geringere als beim Dimethyl-*o*-toluidin sein wird.

### 131. Martin Freund und Edmund Speyer: Über die Reduktion des Thebains und Phenyldihydrothebains.

Martin Freund: Untersuchungen über das Thebain<sup>1)</sup>.

[Fünfte Mitteilung; aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Frankfurt a. M., Institut des Physikalischen Vereins.]

(Eingegangen am 28. April 1916.)

Auf Grund der Forschungen auf dem Gebiete der Alkaloide der Morphingruppe, welche besonders von Knorr und Pschorr mit ihren Schülern ausgeführt und durch Arbeiten von M. Freund über das Thebain ergänzt worden sind, ist man zu bestimmten Anschauungen in Bezug auf die Konstitution dieser drei Alkaloide gelangt. Knorr hat für sie folgende Formeln in Vorschlag gebracht:

<sup>1)</sup> J. v. Braun, B. 49, 1102 [1916].    <sup>2)</sup> Nach Dennstedt.

<sup>3)</sup> J. v. Braun, B. 49, 1104 [1916].

<sup>4)</sup> Die vier vorangehenden Mitteilungen von M. Freund, vergl. B. 30, 1357—1393 [1897]; 32, 168—196 [1899]; 38, 3234—3256 [1905]; 39, 844—850 [1906].