

**279. J. v. Braun, K. Heider und L. Neumann: Die Aufspaltung des hydrierten Indol- und Chinolin-Ringes durch Reduktion. III. Substituierte Hydro-indol-Basen.**

[Aus dem Chem. Institut der Universität Breslau und dem Chem. Institut der Universität und Techn. Hochschule Warschau.]

(Eingegangen am 2. Oktober 1916.)

Im Gegensatz zum Tetrahydro-chinolin, welches in Form des quartären Chlormethylats durch Natriumamalgam zu einem Gemisch von Kairolin und  $\gamma$ -Phenylpropyl-dimethylamin reduziert wird<sup>1)</sup>, wird der Dihydro-indol-Ring unter analogen Bedingungen nach drei verschiedenen Richtungen, nämlich unter Bildung von *N*-Methyl-dihydro-indol, *o*-Äthyl-dimethylanilin und  $\beta$ -Phenyläthyl-dimethylamin verändert<sup>2)</sup>. Mit Rücksicht darauf, daß in der Chinolin-Reihe der Verlauf der Reduktion durch Substitution im Benzolkern nicht beeinflußt wird, kann auch für die Indol-Reihe mit ziemlicher Sicherheit angenommen werden, daß die Einführung von Substituenten in die aromatische Hälfte des Moleküls keinen Einfluß auf Art und Menge der Reduktionsprodukte ausüben wird. Ein solcher Einfluß schien uns aber nicht ausgeschlossen, wenn man in dem stickstoffhaltigen Ring Veränderungen vornehmen würde, und wir zogen daher bei der Fortführung der Arbeit zunächst eine Anzahl von Dihydro-indol-Derivaten in den Kreis der Untersuchung, die in der Pyrrol-Hälfte mehr oder weniger stark mit Kohlenstoffseitenketten beladen sind; es sind dies das Dihydro-methylketol, das Dihydro-skatol, das  $\alpha, \beta$ -Trimethyl-dihydro-indol und das Hexahydro-carbazol, die natürlich in Form ihrer quartären Chlormethylate untersucht wurden<sup>3)</sup>.

Das Resultat unserer Versuche findet sich in der folgenden Tabelle, in welche der Vollständigkeit halber auch das Dihydro-

<sup>1)</sup> J. v. Braun und E. Aust, B. **49**, 501 [1916].

<sup>2)</sup> J. v. Braun und L. Neumann, B. **49**, 1283 [1916].

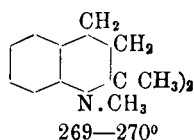
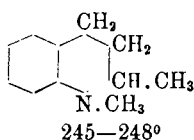
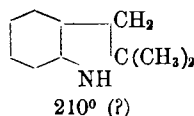
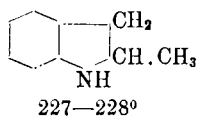
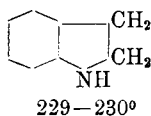
<sup>3)</sup> Der Vollständigkeit halber hätten wir die Versuche noch gern auf das in der Literatur einmal erwähnte  $\alpha, \alpha$ -Dimethyl-dihydro-indol ausgedehnt. Leider war es uns nicht möglich, die Verbindung zu fassen: durch Reduktion des Isopropylen-*o*-aminobenzylalkohols sind wir kein einziges Mal zu einer Base gekommen, die nach Paal und Landenheimer (B. **25**, 2967 [1892]) unter Wasserabspaltung in  $\alpha, \alpha$ -Dimethyl-dihydro-indol übergeht, sondern wir erhielten immer *o*-Toluidin. Es mag sein, daß es uns nicht gelungen ist, die richtigen Bedingungen bei der Reduktion zu treffen, abgesehen davon aber scheint uns, daß die Verbindung noch durchaus revisionsbedürftig ist. Ihr Siedepunkt fällt, wie die folgende Zusammen-

indol selber aufgenommen wurde, und in welcher die relativen Mengen der drei Arten von Reduktionsprodukten zusammengestellt sind.

		Tertiäre cyclische Base	Offene aromatische Base	Fett- aromatische Base
1. Dihydro-indol,		75 %	8 %	17 %
2. Dihydro-methylketol,		40 %	40 %	20 %
3. Dihydro-skatol,		76 %	Spuren	24 %
4. Trimethyl-dihydro-indol,		90 %	10 %	Spuren
Hexahydro-carbazol,		88 %	3.6 %	8.4 %

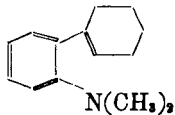
Das Resultat ist nach zwei Richtungen bemerkenswert: Es zeigt erstens, in wie hohem Maße der quantitative Verlauf der Reaktion von der Substitution der Pyrrolhälfte des Indolringes abhängt, wie außerordentlich groß insbesondere die Schwankungen in der Ausbeute an *ortho*-substituierten Dimethyl-anilinen (Spalte 2) sind, es zeigt aber auf der anderen Seite, daß eine einfache Gesetzmäßigkeit für den Verlauf der Wasserstoff-Addition nicht vorzuliegen scheint: vergleicht man z. B. die Basen 1, 2 und 3 miteinander, so folgt, daß Substitu-

stellung zeigt, zu sehr aus der Reihe heraus, so daß Paal und Landenheimer in Wirklichkeit vielleicht eine ganz andere Substanz in den Händen gehabt haben.



tion am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom den Indolring stark lockert, und daß insbesondere die Bindung  $-\text{N}(\text{CH}_3)-\text{CH.R}$  sehr geschwächt wird, während eine Substitution am  $\beta$ -Kohlenstoffatom (Base 3) von viel geringerem Einfluß ist; findet aber, wie in 4 und 5, Substitution an beiden Stellen statt, so kommt die Substitution am  $\alpha$ -Kohlenstoffatom sehr viel weniger zur Geltung, ja der ganze Ring nimmt gegenüber 1 nicht unbedeutend an Festigkeit zu. Das sind zweifellos sehr eigenartige Tatsachen, deren Gesamtergebnis — nachdem noch eine Anzahl analoger Fälle zur Untersuchung gelangt sein wird — vielleicht von Einfluß auf die Vertiefung unserer Vorstellungen über das Spiel der Kräfte in kohlenstoffhaltigen Molekülen sein wird.

Bemerkenswert ist, daß die dem Natriumamalgam gegenüber zutage tretenden Verschiedenheiten in der Ringfestigkeit der Indolbasen bei der Hofmannschen Reaktion sich nicht oder kaum bemerkbar machen. Die zwei Verbindungen, die man als extreme Glieder der Reihe betrachten kann: das Dihydro-methylketol und das Hexahydro-carbazol liefern, wenn man die ihren Jodmethylen entsprechenden quartären Hydroxyde destilliert, die tertiären methylierten Indolbasen und zwar des Dihydro-methylketol völlig rein, die Carbazolbase mit einer nur ganz kleinen Beimengung eines zweiten Stoffes, der aller

Wahrscheinlichkeit nach das Produkt der Ringöffnung, , ist.

Praktisch bietet von den im experimentellen Teil beschriebenen Tatsachen vielleicht die ergiebige Bildung von *o*-Propyl-dimethylanilin aus Dihydro-methylketol ein gewisses Interesse: denn sie zeigt, daß in  $\alpha$ -substituierten Indolen ein für die Gewinnung *ortho*-substituierter Dimethylaniline geeignetes Ausgangsmaterial vorliegt.

#### Experimentelles.

Die Behandlung der den Basen 2, 3, 4 und 5 entsprechenden quartären Chlormethylate mit Natriumamalgam geschah in der früher beschriebenen Weise, und auch die Trennung der Reduktionsprodukte durch sukzessive Anwendung von Formaldehyd in saurer Lösung und von Jodmethyl wurde ganz wie beim Dihydroindol bewerkstelligt. Hervorheben möchten wir, daß es uns beim Dihydro-methylketol und Hexahydro-carbazol möglich war — zum ersten Mal im Gebiete der cyclischen Basen —, die den tertiären Aminen der 1. Spalte entsprechenden Diphenyl-methan-Derivate fest und analysenrein zu

fassen, und daß beim Trimethyl-dihydroindol wenigstens das Jodmethylat des entsprechenden Diphenyl-methan-Körpers rein isoliert werden konnte. Während die *ortho*-substituierten tertiären Aniline der Spalte 3 als solche (dort natürlich, wo sie sich in greifbarer Menge bilden) zu fassen waren, konnten die in Spalte 3 stehenden fettaromatischen Amine bei dem von uns gewählten — wie es scheint, einzig in Betracht kommenden — Trennungsweg nur als quartäre Jodmethylate gewonnen werden; leicht ließen sich aber die aus ihnen durch den Ammoniumhydroxyd-Zerfall hervorgehenden ungesättigten Kohlenwasserstoffe isolieren, die natürlich alle als mehr oder weniger substituierte Styrole aufzufassen sind.

### Dihydro-methylketol (2).


Das bereits bekannte Jodmethylat des *N*-Methyl-dihydro-methylketols bildet sich fast quantitativ, wenn Methyl-dihydroketol mit 1 Mol. NaOH und etwas mehr als 2 Mol. Jodmethyl in wäßriger Suspension auf dem Wasserbade bis zur Bildung einer klaren Lösung erwärmt wird. Die beim Erkalten sich abscheidende Substanz ist sofort analysenrein (Schmp. 202°). Nach dem Umsetzen mit Chlorsilber, Eindampfen und Behandlung mit Natriumamalgam bekommt man in einer 85 % der Theorie entsprechenden Ausbeute ein basisches Öl, das recht einheitlich (unter 15 mm bei 101—102°) siedet, starke Rotfärbung mit salpetriger Säure, intensive Malachitgrün-Reaktion zeigt und eine zwischen  $C_{10}H_{13}N$  und  $C_{11}H_{17}N$  liegende Zusammensetzung hat. Nach 18-stündigem Erwärmen mit  $\frac{1}{2}$  Mol. Formaldehyd in salzsaurer Lösung, Alkalischemachen und Durchleiten von Wasserdampf hinterbleibt in einer 40 % der Rohbase entsprechenden Menge ein sehr bald erstarrendes Öl, das sich wie das Tetramethyldiamino-diphenylmethan schwer in Alkohol löst, aber viel weniger gut daraus kristallisiert. Es schmilzt bei 120° nach vorübergehendem Erweichen und zeigt entsprechend seiner Natur als basisches Diphenyl-methan-Derivat:

$\text{CH}_2 \left[ \begin{array}{c} \text{CH}_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{---} \quad \text{---} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{N} \cdot \text{CH}_2 \end{array} \right]_n$ , bei der Behandlung mit Oxydationsmitteln  
 die Färbung des Michlerschen Hydrols.

0.1022 g Sbst.: 8.1 ccm N (19°, 753 mm).

$C_{21}H_{26}N_2$ . Ber. N 9.1. Gef. N 8.95.

Das diesem Diphenyl-methan-Derivat zugrunde liegende tertiäre

Amin , erhält man völlig rein, wenn man das quar-

tere Jodid des Dihydro-methylketols entjodet und die Ammoniumbase

destilliert. Den Schmelzpunkt des Pikrats fanden wir in Übereinstimmung mit einem Vergleichspräparat bei 158° liegend.

Das mit Wasserdampf nach der Formaldehyd-Behandlung übergehende Öl, das weder die Nitroso-, noch die Malachitgrün-Färbung mehr zeigt, besitzt die genaue Zusammensetzung  $C_{11}H_{17}N$ :

0.1178 g Sbst.: 0.3489 g  $CO_2$ , 0.1115 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{17}N$ . Ber. C 80.88, H 10.50.

Gef. » 80.78, » 10.51,

ist aber nicht, wie im Falle des isomeren Tetrahydro-chinolins, reines fettaromatisches Amin,  $C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot CH(CH_3) \cdot N(CH_3)_2$ , sondern besteht aus letzterem nur zu einem Drittel, während es zu zwei Dritteln *o*-Propyl-dimethylanilin,  $(o)\text{-}C_6H_7 \cdot C_6H_4 \cdot N(CH_3)_2$ , enthält — dieselbe Base, die Emde seinerzeit<sup>1)</sup> irrthümlicherweise in dem Reduktionsprodukt des Kairolin-Chlormethylats angenommen hat. Zur Isolierung dieser Verbindung versetzt man das Gemisch mit etwas mehr als 1 Mol. Jodmethyl, erwärmt nach kurzem Stehen in der Kälte noch  $\frac{1}{2}$  Stunde auf dem Wasserbade, saugt nach Zusatz von Äther das Jodmethylat des [ $\beta$ -Dimethylamino-*n*-propyl]-benzols ab und fraktioniert den Ätherinhalt. Das *o*-Propyl-dimethylanilin verflüchtigt sich als wasserhelle, anilinähnlich riechende Flüssigkeit unter 17 mm konstant bei 104—105°, zeigt also einen genau so viel unterhalb der Siedetemperatur des *o*-Propyl-anilins (116° bei 15 mm)<sup>2)</sup> liegenden Siedepunkt, wie das *o*-Dimethyl-toluidin gegenüber dem *o*-Toluidin.

0.1155 g Sbst.: 0.3425 g  $CO_2$ , 0.1095 g  $H_2O$ .

$C_{11}H_{17}N$ . Ber. C 80.88, H 10.50.

Gef. » 80.87, » 10.61.

Das Pikrat der neuen Base ist in Alkohol ziemlich schwer löslich und schmilzt bei 150°.

0.1029 g Sbst.: 12.9 ccm N (20°, 754 mm).

$C_{17}H_{20}N_4O_7$ . Ber. N 14.3. Gef. N 14.3.

Das Platinsalz kommt aus heißem Wasser, das es in geringer Menge aufnimmt, beim Erkalten als feines rotes Pulver heraus, das sich bei 140° schwärzt und bei 146° schmilzt.

0.1328 g Sbst.: 0.0356 g Pt.

$C_{22}H_{36}N_2Cl_6Pt$ . Ber. Pt 26.56. Gef. Pt 26.81.

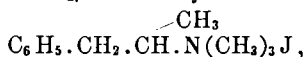
Das Jodmethylat schmilzt bei 148° und bildet sich noch träger als das Jodmethylat des *o*-Äthyl-dimethylanilins, das seinerseits hinter dem Dimethyl-*o*-toluidin zurücksteht: bei 120-stündiger Einwirkung bei Zimmertemperatur gleicher Gewichtsmengen Jodmethyl und Propyl-

<sup>1)</sup> A. 391, 88 [1912].

<sup>2)</sup> J. v. Braun und M. Rawicz, B. 49, 803 [1916].

base beträgt die Umsetzung 3%, während sie bei der Äthylverbindung 3.5% erreicht, um bei der Methylverbindung auf 7.5% zu steigen; das ist bemerkenswert, weil bei der Veresterung *ortho*-substituierter organischer Säuren die vom benachbarten Alkylrest bewirkte sterische Hinderung bekanntlich von der Größe dieses Alkylrestes unabhängig ist<sup>1)</sup>, so daß man es hier mit einer bemerkenswerten Verschiedenheit zu tun hat.

Das Jodmethylat des [ $\beta$ -Dimethylamino-*n*-propyl]-benzols,



0.1185 g Sbst.: 0.0497 g J (nach Dennstedt).

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{NJ}$ . Ber. J 41.6. Gef. J 41.8,

schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther bei 228° und zerfällt nach dem Entjoden mit Silberoxyd beim Destillieren glatt in Trimethylamin und Isoallyl-benzol,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}:\text{CH}\cdot\text{CH}_3$ , das über Natrium destilliert den bekannten Sdp. 176—177° zeigte.

0.0860 g Sbst.: 0.2880 g  $\text{CO}_2$ , 0.0685 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_{10}$ . Ber. C 91.45, H 8.55.

Gef. » 91.40, » 8.85.

### Dihydro-skatol (3).

Das quartäre Jodmethylat des Dihydro-skatols bildet sich aus Dihydro-skatol ebenso leicht wie die analoge Verbindung aus Dihydro-methylketol, zeigt fast denselben Schmelzpunkt (203—204°) und ist in Wasser ebenso schwer löslich.

0.2074 g Sbst.: 0.1692 g AgJ.

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{NJ}$ . Ber. J 43.91. Gef. J 44.10.

Nach der Behandlung mit Chlorsilber, Natriumamalgam und Formaldehyd erhält man das Diphenyl-methan-Derivat der Hydro-skatol-Reihe als eine zwar feste, aber amorphe Masse, die sich in eine krystallisierte analysenreine Form nicht überführen ließ. Der mit Wasserdampf flüchtige Teil der Reaktionsmasse siedet unter 18 mm fast konstant bei 97—98°, besitzt die Zusammensetzung  $\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}$ :

0.1247 g Sbst.: 0.3689 g  $\text{CO}_2$ , 0.1203 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.1401 g Sbst.: 10.8 ccm N (21°, 754 mm).

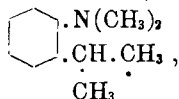
$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{N}$ . Ber. C 80.91, H 10.51, N 8.59.

Gef. » 80.68, » 10.80, » 8.72,

und besteht fast ausschließlich aus [ $\beta$ -Dimethylamino-isopropyl]-benzol,  $\text{C}_6\text{H}_5\cdot\text{CH}(\text{CH}_3)\cdot\text{CH}_2\cdot\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ; denn wenn man ihn vor-

<sup>1)</sup> Vergl. V. Meyer und H. Erb, B. 28, 2789 Anm. 2 [1895]. J. van Loon und V. Meyer, B. 29, 845 [1896].

sichtig in der Kälte mit Jodmethyl behandelt und nach 24 Stunden das Jodmethylat absaugt, so kann im Filtrat nur noch eine Spur eines basischen, anilinähnlich riechenden Körpers isoliert werden, der zweifellos das *o*-Isopropyl-dimethylanilin,



darstellt. Er liefert — mit diesen Feststellungen mußten wir uns begnügen — ein bei 139° schmelzendes (einige Grade vorher aber schon erweichendes) Pikrat von richtigem Stickstoffgehalt:

0.2183 g Sbst.: 28.0 ccm N (20°, 755 mm).

$\text{C}_{17}\text{H}_{20}\text{O}_7\text{N}_4$ . Ber. N 14.29. Gef. N 14.59,

und zeigt ebenso wenig wie Dimethyl-*o*-toluidin und seine Homologen die Nitroso- und Malachitgrün-Färbung.

Das oben erwähnte Jodmethylat,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CH}_3)_3\text{J}$ ,

0.1184 g Sbst.: 0.2053 g  $\text{CO}_2$ , 0.0730 g  $\text{H}_2\text{O}$ , 0.0495 g J. — 0.1140 g Sbst.: 4.6 ccm N (20.5°, 754 mm).

$\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{J}$ . Ber. C 47.20, H 6.61, N 4.57, J 41.60.

Gef. » 47.29, » 6.90, » 4.59, » 41.81,

schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther bei 158° und zerfällt nach der Behandlung mit Silberoxyd beim Destillieren völlig glatt unter Bildung von Trimethylamin und  $\alpha$ -Methylstyrol,  $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{C}(\text{CH}_3) : \text{CH}_2$ , vom Sdp. 163—164° unter 752 mm.

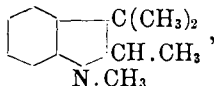
0.2097 g Sbst.: 0.7036 g  $\text{CO}_2$ , 0.1630 g  $\text{H}_2\text{O}$ .

$\text{C}_9\text{H}_{10}$ . Ber. C 91.46, H 8.54.

Gef. » 91.51, » 8.70.

#### $\alpha, \beta$ -Trimethyl-dihydroindol (4).

Das *N, \alpha, \beta*-Tetramethyl-dihydroindol,



läßt sich bekanntlich leicht aus dem Methyl-phenyl-hydrazon des Isopropyl-methyl-ketons durch Kondensation mit Chlorzink<sup>1)</sup> und Reduktion der Indoleninbase mit Zinn und Salzsäure<sup>2)</sup> erhalten. Wir fanden, daß die Reduktion der letzten Anteile sehr viel Zeit erfordert, aber nicht unbedingt nötig ist, wenn man auf das Jodmethylat des *N, \alpha, \beta*-Tetramethyl-dihydro-indols hinarbeitet. Die noch nicht vollends reduzierte, sich infolgedessen an der Luft rötlich färbende Base

<sup>1)</sup> B. 31, 1497 [1898].

<sup>2)</sup> A. 242, 355 [1887].

wird mit Jodmethyl im Rohr 4 Stunden auf 100° erwärmt, die feste rötliche Masse mit Alkohol aufgeköcht, mit Äther versetzt, abgesaugt, in heißem Wasser gelöst, ohne Rücksicht auf eine beim Erkalten erfolgende Abscheidung mit konzentrierter Natronlauge versetzt, dann die abgeschiedene feste Masse in heißem Alkohol gelöst und mit Äther gefällt, wobei die aus nicht reduziertem Ausgangsmaterial hervorgehende Pseudobase gelöst bleibt. Das Jodmethylat des *N,α,β,β*-Tetramethyl-dihydro-indols erhält man so als völlig farblose, sich nicht an der Luft rötende, reine Krystallmasse vom richtigen Verflüchtigungspunkt 251°.

Nach der Umsetzung mit Chlorsilber und Behandlung mit Natriumamalgam liefert das quartäre Jodid in fast theoretischer Ausbeute ein Basengemenge, von dem der allergrößte Teil (90%) mit Formaldehyd in Reaktion tritt. Das Reaktionsprodukt, das mit Oxydationsmitteln intensive Blauviolettfröbung zeigt, stellt eine halbfeste, nur wenig krystallisationsfreudige Masse dar, die sich aber beim Übergießen mit Jodmethyl leicht unter Erwärmung zu einer Krystallmasse vereinigt. Diese schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol-Äther über 300° unter Zersetzung und besitzt die erwartete Zusammensetzung eines Diphenyl-methan-Derivats.

0.1389 g Sbst.: 0.2573 g CO<sub>2</sub>, 0.0811 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>J<sub>2</sub>. Ber. C 50.15, H 6.20.

Gef. » 50.44, » 6.54.

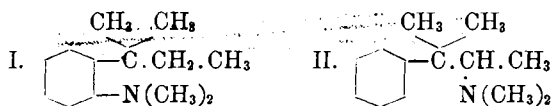
Der geringe, sich mit Formaldehyd nicht kondensierende Teil des Reduktionsproduktes siedet, nachdem er mit Wasserdampf abgeblasen worden ist, sehr konstant bei 122–123° (23 mm), besitzt eine scharf auf die Formel C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>N stimmende Zusammensetzung:

0.1093 g Sbst.: 0.3268 g CO<sub>2</sub>, 0.1062 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>13</sub>H<sub>21</sub>N. Ber. C 81.68, H 11.00.

Gef. » 81.54, » 10.88,

und liefert Salze, die einen verhältnismäßig wenig unscharfen Schmelzpunkt zeigen. Daß die Base in der Tat im wesentlichen das einheitliche *o*-Isoamyl-dimethylanilin (I.) ist und nur Spuren der isomeren fettaromatischen Base (II.) enthält, folgt aus ihrem Verhalten



gegen Jodmethyl, mit welchem in der Kälte nur eine ganz geringe Jodmethylat-Abscheidung erfolgt. Das hiervon befreite Amin liefert nunmehr Salze, die fast völlig scharf schmelzen.



Das Chlorhydrat ist leicht löslich in Alkohol, wird bei 150° rosa und schmilzt bei 164° zu einer violetten Flüssigkeit.

0.1059 g Sbst.: 0.2649 g CO<sub>2</sub>, 0.0948 g H<sub>2</sub>O. — 0.1352 g Sbst.: 0.0207 g Cl (nach Dennstedt).

C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>NCl. Ber. C 68.58, H 9.68, Cl 15.59.

Gef. » 68.20, » 9.95, » 15.33.

Das Pikrat fällt aus der ätherischen Lösung in gelben Nadeln aus, erweicht bei 180° und schmilzt bei 182°.

0.0734 g Sbst.: 8.8 ccm N (21°, 747 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>24</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>. Ber. N 13.33. Gef. N 13.32.

### Hexahydro-carbazol (5).

Das aus dem Hexahydro-carbazol<sup>1)</sup> ganz wie beim Dihydro-skatol und Dihydro-methylketol darstellbare quartäre methylierte Jodid scheidet sich beim Erkalten der wäßrigen Lösung als ein dickes Öl ab, das nach dem Aufnehmen mit Chloroform, Füllen mit Äther und Anreiben mit Alkohol fest wird. Aus heißem Alkohol krystallisiert es in farblosen Krystallen vom Schmp. 187°. Die Ausbeute beträgt 80%.

0.1338 g Sbst.: 0.0515 g J (nach Dennstedt).

C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>NJ. Ber. J 38.58. Gef. J 38.49.

Setzt man es mit Silberoxyd um und destilliert, so erhält man ein im Gegensatz zum sekundären Hexahydro-carbazol nicht erstarrendes Öl, das unter 24 mm völlig konstant bei 162° siedet, der Analyse zufolge reines *N*-Methyl-hexahydrocarbazol ist:

0.1342 g Sbst.: 0.4104 g CO<sub>2</sub>, 0.1107 g H<sub>2</sub>O.

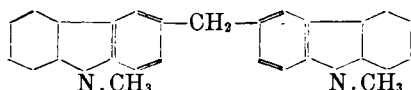
C<sub>13</sub>H<sub>17</sub>N. Ber. C 83.42, H 9.09.

Gef. » 88.40, » 9.23,

zweifelloos aber noch eine kleine, analytisch nicht zum Ausdruck kommende Beimengung enthält: denn die Salze zeigen keinen ganz scharfen Schmelzpunkt (das Pikrat 133—136°, das in Wasser leicht lösliche Platinsalz unscharf um 115° herum), und bei der Einwirkung von Jodmethyl bleibt eine ganz kleine Menge Base unverbunden: wir halten es für wahrscheinlich, daß bei der Destillation zum geringen Teil neben Methylalkohol-Abspaltung noch Öffnung des Indolringes unter Bildung von [*o*-Dimethylamino-phenyl]-1-*cyclo*-hexen-1 stattfindet. Beim Behandeln mit Formaldehyd (½ Mol.) in salz-

<sup>1)</sup> Bezüglich der Darstellung des Hexahydro-carbazols vergl. die Vorschrift von Borsche, A. 359, 49 [1908].

saurer Lösung geht das Methyl-hexahydrocarbazol in das zugehörige mit Wasserdampf nicht flüchtige feste Diphenyl-methan-Derivat,



über, das sich in Alkohol ziemlich leicht löst und durch vorsichtigen Zusatz von Wasser in Form eines farblosen krystallinischen Niederschlags vom Schmp. 116—117° gewonnen werden kann.

0.1101 g Sbst.: 0.3351 g CO<sub>2</sub>, 0.0956 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>27</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>. Ber. C 82.98, H 9.84.

Gef. » 83.01, » 9.71.

Das Chlorhydrat fällt in Äther als voluminöser, weißer Niederschlag aus, der bei 110° schmilzt, aber einige Grade vorher erweicht.

0.1532 g Sbst.: 0.0255 g Cl<sup>1)</sup>.

C<sub>27</sub>H<sub>36</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. Cl 16.32. Gef. Cl 16.64.

Das Jodmethylat bildet sich leicht und schmilzt bei 180°.

0.1326 g Sbst.: 0.0519 g J<sup>1)</sup>.

C<sub>29</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>J<sub>2</sub>. Ber. J 39.32. Gef. J 39.10.

Das zugehörige Hydrol endlich zeigt dieselben Farberscheinungen wie das Michlersche Hydrol, stellt aber eine schwer zu reinigende amorphe, flockige Masse dar. —

Das Produkt der Natriumamalgam-Einwirkung auf das quartäre Methylchlorid des Hexahydro-carbazols bildet sich in einer Ausbeute von 83%, siedet unter 17 mm bei 153—154° und läßt sich mit Formaldehyd zu fast <sup>9</sup>/<sub>10</sub> in das eben erwähnte Diphenylmethan-Derivat überführen. Der nicht mit Formaldehyd reagierende Teil ist sehr schwer flüchtig mit Wasserdampf (für 4 g waren beispielsweise 11 Stunden nötig), stellt ein farbloses und ziemlich geruchloses Öl dar, zeigt keine Nitroso- und Malachitgrün-Färbung, siedet unter 23 mm bei 153—154°, besitzt die Zusammensetzung C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>N:

0.1385 g Sbst.: 0.4201 g CO<sub>2</sub>, 0.1289 g H<sub>2</sub>O. — 0.1435 g Sbst.: 9.1 ccm N (21°, 750 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>N. Ber. C 82.76, H 10.34, N 6.90.

Gef. » 82.72, » 10.41, » 7.26,

liefert unscharf schmelzende Salze und verbindet sich mit Jodmethyl beim Stehen in der Kälte nur zu etwa <sup>2</sup>/<sub>3</sub>. Der nicht an Jodmethyl gehende Teil — das [*o*-Dimethylamino-phenyl]-*cyclo*-hexan, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N.C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>.C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, wurde aus dem Filtrat vom Jodmethylat bei

<sup>1)</sup> Nach Dennstedt.

der sehr geringen Menge, in der er vorhanden war, nur in Form von zwei Salzen gefaßt.

Das Platinsalz (das Chlorhydrat ist ölig) schmilzt bei 169—170°.

0.1397 g Sbst.: 0.2093 g CO<sub>2</sub>, 0.0676 g H<sub>2</sub>O, 0.0365 g Cl, 0.0335 g Pt.

C<sub>28</sub>H<sub>44</sub>N<sub>2</sub>Cl<sub>6</sub>Pt. Ber. C 41.18, H 5.39, Cl 26.07, Pt 23.92.

Gef. » 41.05, » 5.42, » 26.13, » 23.98.

Das Pikrat zeigt den Schmp. 160°.

0.1062 g Sbst.: 12.4 ccm N (21°, 733 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. Ber. N 12.96. Gef. N 13.40.

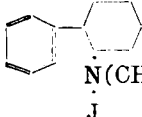
Das vorhin erwähnte Jodmethylat, das im Gegensatz zum quartären Methyljodid des Hexahydro-carbazols in Alkohol leicht löslich ist, leitet sich gleichfalls von einer tertiären Base, C<sub>14</sub>H<sub>21</sub>N, ab und schmilzt ohne Aufschäumen bei 119°.

0.1170 g Sbst.: 0.2222 g CO<sub>2</sub>, 0.0760 g H<sub>2</sub>O, 0.0433 g J.

C<sub>15</sub>H<sub>24</sub>NJ. Ber. C 52.17, H 6.96, J 36.79.

Gef. » 51.80, » 7.27, » 37.01.

Es besitzt die erwartete Formel eines *o*-Phenyl-dimethyl-

amino-*cyclo*-hexan-Jodmethylats, , da es nach

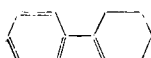
der Entjodung mit Silberoxyd, bei der Destillation im wesentlichen unter Bildung von Tetrahydro-diphenyl und unter nur ganz geringer Bildung von *o*-Phenyl-dimethylamino-*cyclo*-hexan zerfällt. Diese letztere Base, die dem Destillat mit verdünnter Säure entzogen wurde, wurde dadurch charakterisiert, daß sie mit Jodmethyl das Ausgangsjodmethylat (Schmp. 119°, Mischprobe) zurücklieferte. Mit Pikrinsäure lieferte sie ein bei 164—165° schmelzendes Pikrat,

0.1006 g Sbst.: 11.7 ccm N (18°, 755 mm),

C<sub>20</sub>H<sub>24</sub>N<sub>4</sub>O<sub>7</sub>. Ber. N 12.96. Gef. N 13.55,

das von dem ähnlich (bei 160°) schmelzenden Pikrat des [*o*-Dimethylamino-phenyl]-*cyclo*-hexans verschieden ist, da sich ein Gemisch der beiden Salze bereits bei 144° verflüssigt.

Das saure unlösliche Produkt des Ammoniumhydroxyd-Zerfalls besitzt die Zusammensetzung des Tetrahydro-diphenyls,

 = Phenyl-1-*cyclo*-hexen-1.

0.1649 g Sbst.: 0.5501 g CO<sub>2</sub>, 0.1350 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>. Ber. C 91.14, H 8.86.

Gef. » 90.98, » 9.16,

zeigt aber einen etwas niedrigeren Siedepunkt —  $132^{\circ}$  unter 26 mm — als die in letzten Jahren von Friedemann<sup>1)</sup>, Bauer<sup>2)</sup> und zuletzt von K. v. Auwers und Treppmann<sup>3)</sup> aus Phenyl-*cyclo*-hexanol mit Kaliumbisulfat dargestellten Präparate, von denen die ersteren  $133^{\circ}$  unter 20 mm, die letzteren  $133^{\circ}$  unter 17 mm angeben. Auch die von uns gefundenen Werte für Dichte und Lichtbrechung ( $d_4^{20}=0.9931$ ,  $n_D^{20}=1.57179$ ) zeigen kleine Abweichungen von den bis jetzt ermittelten, in der Arbeit von Auwers und Treppmann zusammengestellten Werten, wobei aber die Molekularrefraktion, die aus ihnen resultiert (52.30), das durchaus bei einem 1-Phenyl-*cyclo*-hexan-1 zu erwartende Inkrement gegenüber dem theoretischen Wert (51.35) zeigt. Wenn auch die Auwersschen Zahlen zu einem sehr nahe liegenden  $M_D$ -Wert führen, so glauben wir doch, daß unser Präparat einheitlicher war: weiß man doch, daß die Olefinbildung durch den Zerfall eines Ammoniumhydroxyds eindeutiger als durch Wasserabspaltung aus einem Alkohol zu verlaufen pflegt.

## 280. J. v. Braun: Ringsprengung des Hydro-hydrastinins und Hydro-kotarnins durch Bromcyan.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Breslau und dem Chemischen Institut der Universität und Technischen Hochschule Warschau.]

(Eingegangen am 2. Oktober 1916.)

Aus dem Verhalten des *N*-Methyl-dihydroisoidols (I), das in ringförmiger Bindung Benzylreste am Stickstoff trägt und demzufolge von Bromcyan nicht entmethyliert, sondern im Ring gespalten wird<sup>4)</sup>, ließ sich mit sehr großer Wahrscheinlichkeit voraussagen, daß auch das *N*-Methyl-tetrahydroisochinolin (II.) unter diesen Bedingungen eine Ringöffnung erleiden würde. Ein schon vor längerer Zeit mit einer kleinen Menge dieser Base von mir angestellter Versuch ergab denn in der Tat, daß mit Bromcyan neben einer ätherunlöslichen Verbindung von quartärem Charakter ein Stoff gebildet wird, der flüssig ist, sich leicht in Äther löst, neutralen Charakter besitzt, viel

<sup>1)</sup> Dissertation, Heidelberg 1907.    <sup>2)</sup> A. ch. [8] 1, 384 [1914].

<sup>3)</sup> B. 48, 1217 [1915].

<sup>4)</sup> J. v. Braun, B. 43, 1353 [1910].