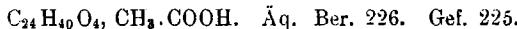


Lösung reagiert sie in der Kälte gegenüber Permanganat gesättigt. Sie zeigt die gleichen Löslichkeitsverhältnisse wie natürliche Eisessig-Desoxycholsäure.

0.2086 g, in Alkohol gelöst, verbrauchten bei der Titration 9.27 ccm $\frac{1}{10}$ -Lauge.



Zur weiteren Identifizierung wurde aus ihr die von Wieland¹⁾ beschriebene, prachtvoll krystallisierende Diformylverbindung hergestellt. Sie schmolz nach dem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol bei 193°. Eine Schmelzpunkt-Depression mit Diformyl-desoxycholsäure trat nicht ein.

Die Bestimmung der spez. Drehung ergab bei einer Konzentration 2.0020 g Sbst, gelöst zu 100 cem absol. Alkohol, im 2.2 dm-Rohr, eine Ablenkung von $\alpha = +4.680^\circ$ [$\alpha_D^{18} = +106.2^\circ$].

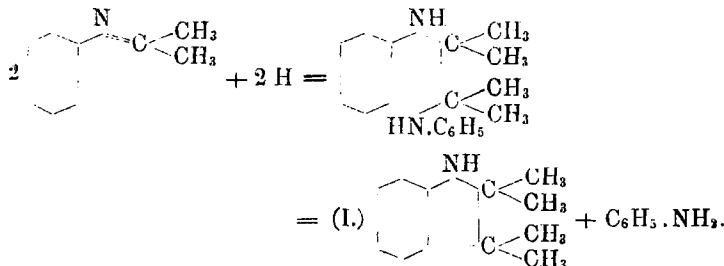
Aus natürlicher Desoxy-cholsäure hergestellte Diformylverbindung ergab: 2.0015 g Sbst., gelöst zu 100 ccm absol. Alkohol; $\ell = 2.2$ dm; $\alpha = +4.671^{\circ}$ [α]_D¹⁸ = +106.1°.

259. E. Knövenagel †: Zur Kenntnis der Keton-anile,
IV Mitteilung²⁾: Über Reduktionsprodukte von Keton-anilen.

(Bearbeitet von Emil Krauch; veröffentlicht von H. Bähr.)

(Eingegangen am 7. Juni 1922.)

Die Reduktion von Aceton-anil mit Natrium und Alkohol führte zu dem 2.2.3.3-Tetramethyl-indolin, $C_{12}H_{17}N$, unter Ab-spaltung von Anilin:



Die von Bähr beobachtete, unter dem Einfluß von Salzsäure so leicht vor sich gehende Chinolin-Bildung hätte auch ein *Py*-Tetrahydro-2.2.4- (oder -2.4.4-)trimethyl-chinolin (von der gleichen Zusammensetzung $C_{12} H_{17} N$) liefern können, wenn die dort beobachtete Methan-Abspaltung ausblieb. Diese anfangs für die erhaltene Base ins Auge gefaßte Möglichkeit wurde aber zugunsten der Annahme,

¹⁵) H. 110, 131 (1920).

²⁾ III, Mitteil., B. 55, 1929 [1922].

daß ein Indolin-Derivat vorliegt, aus folgenden Gründen verlassen: Es war nicht möglich, von der Base $C_{12}H_{17}N$ nach Bährs¹⁾ Reaktion durch Salzsäure Methan abzuspalten. Ferner gab die Base, wie nach M. Kann und J. Tafel²⁾ zu erwarten war, durch Oxydation mit Mercuriacetat keine Dehydrierung des Stickstoffkerns, die nach J. Tafel³⁾ bei *Py*-Tetrahydro-chinolinen und selbst wenn einzelne Methyle im Stickstoffkern enthalten sind⁴⁾, eintritt. Die Schlußfolgerung ist zwar nicht ganz bündig, da hier Doppelmethyle in dem Hydrochinolin vorhanden sein müßten; aber auch die stark basischen Eigenschaften der Indoline, die sich in verd. Essigsäure lösen⁵⁾, wurden bei der Base $C_{12}H_{17}N$ (und ihren im Folgenden beschriebenen Analogen) wiedergefunden. *Py*-Tetrahydro-chinoline sind demgegenüber in verd. Essigsäure unlöslich — eine Eigenschaft, die sogar zu ihrer Trennung von essigsäure-löslichen Basen angewandt wurde⁶⁾. Schließlich konnte auch die für Indoline charakteristische Aufspaltung des Pyrrolkerues zu einem primären Amin durch Reduktion mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor⁷⁾ mit der vorliegenden Base durchgeführt werden, wogegen *Py*-Tetrahydro-chinoline keine Spur eines primären Amins bei der gleichen Behandlungsweise liefern⁸⁾.

Die analoge Reduktion von Aceton-*p*-tolil mit Natrium und Alkohol, sowie hier auch die mit Zink und Salzsäure führte zum 2.2.3.3.5-Pentamethyl-indolin.

Die Reduktion von Aceton- α -naphthil konnte stufenweise durchgeführt werden. Als erstes Reduktionsprodukt entstand bei einer Reduktionstemperatur von nicht über 105°, wie sie mit Alkohol und Natrium sich einstellt, Aceton-*ar*-tetrahydro- α -naphthil (II.).



Der Körper II. konnte zu Aceton und *ar.*-Tetrahydro- α -naphthylamin aufgespalten werden, das zu jener Gruppe von Basen

¹⁾ B. 55, 1912, Gleich. 14 [1922]. ²⁾ B. 27, 826 [1894].

³⁾ B. 25, 1622 [1892].

⁴⁾ G. Ciamician und A. Piccinini, B. 29, 2466 [1896].

⁵⁾ O. R. Jackson, B. 14, 883 (1881).

⁶⁾ E. Bamberger und F. Lengfeld, B. 23, 1144 [1890].

⁷⁾ A. Piccinini und Camozzi, G. 28, II 91 [1898].

⁸⁾ E. Bamberger und F. Lengfeld, B. 23, 1138 [1890].

gehört, die in der Literatur ausführlich beschrieben sind¹⁾). Die Bildung des 2,2,3,3-Tetramethyl-tetrahydro- α -naphthindolins (III.) trat erst bei Reduktion durch Amylalkohol und Natrium unter erhöhtem Druck ein. Dieses hydrierte Indolin war stärker basisch als die gewöhnlichen Indoline. Sein Pikrat wurde durch heißes Wasser nicht hydrolytisch aufgespalten, während das Pikrat von 2,2,3,3,5-Pentamethyl-indolin durch heißes Wasser zerlegt wird.

Durch eine abgestufte Steigerung der Reduktionstemperatur wurde diese Reduktion so geleitet, daß sie in der Reihenfolge von II. nach III. vor sich gehen mußte. Die Konstitution dieses Indolins ist daher in bezug auf die Verteilung seiner Wasserstoffatome sicher.

Aceton- α -naphthil, das in reinem Zustande hellgelb ist, war am Lichte viel weniger farbbeständig als seine hydrierten Derivate; schon nach 24 Stdn. war es tief dunkelbraun gefärbt. Aceton- α -tetrahydro- α -naphthil färbte sich erst nach 4 Tagen schwach braun, und das zugehörige Indolin zeigte wie die analogen Indoline im allgemeinen erst nach längerer Zeit spurenweise Verfärbung.

Der Geruch nach α -Naphthylamin, der dem reinen Aceton- α -naphthil und in geringerem Grade auch dem Aceton-tetrahydro- α -naphthil eigen ist, verschwindet bei dem Naphthindolin. Es riecht piperidin-ähnlich — ein Geruch, der für alle Indoline typisch ist, hier aber ganz besonders deutlich hervortritt.

Zur Analysierung der dargestellten Naphthylamin-Derivate waren besonders die aus Alkohol umkristallisierten Pikrate und sauren Oxalate wegen ihres guten Krystallisiervermögens geeignet. Die sauren Oxalate zeichneten sich noch durch ihre scharfen Schmelzpunkte und durch ihre Luftbeständigkeit aus.

2.2.3,3-Tetramethyl-indolin (I.) aus Aceton-anil.

Eine Lösung von 20 g reinem Aceton-anil in 250 g Alkohol wurde allmählich mit 20 g Natrium versetzt. Die Temperatur stieg im Verlaufe der Reduktion auf dem Wasserbade bis 105°. Der Alkohol wurde aus dem mit Salzsäure angesäuerten Reaktionsgemenge abdestilliert. Die Basen wurden aus dem mit Natronlauge wieder übersättigten Reaktionsgemenge in Dampfstrom übergetrieben. Das übergegangene, in Wasser schwer lösliche Indolin erstarrte und wurde abfiltriert. Das mit Salzsäure angesäuerte Filtrat wurde im Vakuum auf ein geringes Volumen eingedunstet und hieraus nach Zusatz von Alkali das Anilin mit Äther ausgezogen und durch sein Acetyl-derivat (Schmp. 112—114°) identifiziert. Es wurden 13 g Indolin

¹⁾ E. Bamberger und M. Althausse, B. 21, 1786 [1888].

gewonnenen, entsprechend etwa 98% der Theorie. Der Schmelzpunkt des aus Ligroin umkristallisierten Indolins lag bei 39.5°.

0.2127 g bzw. 0.3405 g Sbst. in 13.86 g Benzol: 0.455° bzw. 0.700° Gefrierpkt.-Erniedrig.

Mol.-Gew. Ber. 175. Gef. 179, 185.

0.1265 g Sbst.: 0.3809 g CO₂, 0.1106 g H₂O. — 0.1688 g Sbst.: 0.5087 g CO₂, 0.1483 g H₂O. — 0.1142 g Sbst.: 8 ccm N (21°, 747.5 mm). — 0.1256 g Sbst.: 8.8 ccm N (20°, 747.5 mm).

C₁₂H₁₇N. Ber. C 82.22, H 9.79, N 8.00.

Gef. » 82.12, 82.19, » 9.79, 9.83, » 7.81, 7.84.

Das Indolin ist ein weißes, krystallinisches Produkt, das sich an der Luft in reinem Zustande nur ganz schwach gelblich färbt. Es riecht piperidin-ähnlich. Es gibt mit Chloroform und Kalilauge keine Isonitril-Reaktion. In organischen Lösungsmitteln ist es leicht, in Wasser schwer und in Natronlauge unlöslich. Es gibt kein Carbonat, ist aber in verd. (10-proz.) Essigsäure in der Kälte löslich. Diese Lösung trübt sich beim Erwärmen wieder.

Gegen Salzsäure-Gas ist es auch bei hohen Temperaturen beständig. Bei einem Versuch, Methylgruppen durch Behandlung mit Salzsäure-Gas bei einer Temperatur von 240—280° abzuspalten, konnten auch während $\frac{3}{4}$ -stündigem Durchleiten von Salzsäure nur Spuren eines brennbaren Gases durch Abkühlung mit flüssiger Luft verdichtet werden.

Mit Mercuriacetat blieb die Base auch nach 6-stündiger Behandlung in der Bombe bei 150° nach der Vorschrift von J. Tafel¹⁾ unverändert. Beim Öffnen der Bomben war kein Überdruck vorhanden, und es war auch kein metallisches Quecksilber abgeschieden. Fast alles Indolin wurde unverändert wiedergewonnen.

Bei dem Versuch, das Indolin durch Reduktion mit Jodwasserstoff-säure und Phosphor zu einem primären Amin unter Sprengung des Pyrrol-Kernes aufzuspalten, wurde nach der Vorschrift von Camozzi und Piccinini²⁾ verfahren. Neben viel einer vermutlich im Benzolkerne hydrierten starken Base, die ein kohlensaures Salz gab und die keine Isonitril-Reaktion mit Chloroform und Kalilauge zeigte, wurde auch eine schwächere Base erhalten, die kein kohlensaures Salz gab und sehr deutliche Isonitril-Reaktion zeigte. Der Schmp. des Acetyl-derivates dieser Base lag bei 146—147° (aus Essigester). Außerdem wurde noch viel Ammoniak und ein Kohlenwasserstoff festgestellt, der durch Ammoniak-Abspaltung aus dem Indolin, analog der Beobachtung von Camozzi und Piccinini, entstanden war.

Eine verdünnte alkalische Permanganat-Lösung wurde schon in der Kälte durch das Tetramethyl-indolin reduziert. Die ätherische und die Ligroin-Lösung fluorescierten schwach bläulich. Am Schliffrande der Gläser, in denen die Base aufbewahrt wurde, trat

¹⁾ B. 25, 1622 [1892]. ²⁾ G. 28, II 91 [1898].

mit der Zeit eine Blaufärbung auf. Beim Erhitzen mit Phthalsäure-anhydrid unter Zusatz von Chlorzink gab die Base eine tief dunkelgrüne Färbung, die auf Zusatz von Natronlauge verschwand und beim Sättigen mit Salzsäure wieder hervortrat. In schwefelsaurer Lösung mit Kalium-bichromat versetzt, gab das Indolin eine rotbraune, mit Eisenchlorid in salzsaurer Lösung eine grünblaue und mit überschüssiger verd. Salpetersäure eine rote Färbung.

Das mit verd. Salzsäure entstehende salzsaure Salz des Indolins war in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich. Aus heißem Wasser umkrystallisiert, schmolz es unscharf zwischen 201° und 207° unter Dunkelfärbung und Zersetzung.

0.1153 g Sbst.: 0.0776 g AgCl. — 0.1268 g Sbst.: 0.0860 g AgCl.
 $C_{12}H_{18}NCl$. Ber. Cl 16.76. Gef. Cl 16.65, 16.78.

Das Pikrat (Schmp. 74° aus Wasser) wurde durch Zusammengeben der ätherischen Lösungen von molekularen Mengen Pikrinsäure und Indolin gewonnen. Nach dem Abdunsten des Äthers hinterblieb ein braunes Öl, das, mit Wasser angerieben, krystallinisch erstarnte. Es war leicht löslich in Alkohol und Aceton, etwas schwerer in Äther, unlöslich in Ligroin. Die Löslichkeit in kaltem Wasser betrug etwa 1:160.

Das Nitrosoderivat (Schmp. 44.5° aus Ligroin) wurde in salzsaurer Lösung mit einer molekularen Menge Natriumnitrit unter guter Kühlung dargestellt. Die Kühlung ist wesentlich, auch darf die Salzsäure nur in einer ungefähr molekularen Menge angewandt werden, um eine Umlagerung zu dem *p*-Nitrosamin zu vermeiden (s. u.).

0.1996 g Sbst.: 0.5174 g CO_2 , 0.1445 g H_2O . — 0.1600 g Sbst.: 0.4140 g CO_2 , 0.1156 g H_2O . — 0.1489 g Sbst.: 18.2 ccm N (21°, 756 mm). — 0.1654 g Sbst.: 20.4 ccm N (22°, 756 mm).

$C_{12}H_{16}ON_2$. Ber. C 70.54, H 7.90, N 13.73
 Gef. ▶ 70.70, 70.57, ▶ 8.10, 8.09, ▶ 13.88, 13.82.

Das Nitrosoderivat ist unlöslich in Wasser und Natronlauge. In verd. Salzsäure löst es sich zwar nur wenig, gibt sich aber hier durch die tiefe Dunkelbraunfärbung seiner Lösung sofort zu erkennen. Mit Wasserdämpfen ist es flüchtig. Es krystallisiert aus Ligroin in braunen, aus Alkohol in dunkelgrünen Krystallen. An der Luft färbt es sich bald schwarz. Es ist leicht löslich in Äther und Ligroin, etwas schwerer in Alkohol.

Umlagerung zum 5-Nitroso-2.2.3.3-tetramethyl-indolin: 3.5 g des sorgfältig getrockneten Nitrosoderivates vom Schmp. 44.5° wurden in 17 g trocknem Äther gelöst und mit 40 g absolut-alkoholischer Salzsäure versetzt. Nach 1-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur hatte sich das salzsaure Salz des *p*-Nitrosoderivates als voluminöser, an der Luft mißfarbig werdender, grüner Krystallbrei

abgeschieden. In Wasser war es mit smaragdgrüner Farbe leicht löslich. Es begann bei 170° unter Dunkelfärbung und Zersetzung zu schmelzen. Ein scharfer Schmelzpunkt war auch nach dem Umkristallisieren aus Alkohol nicht vorhanden. Das Produkt war schon deshalb und auch wegen seiner Unbeständigkeit an der Luft zur Analyse ungeeignet. Es konnte aber dadurch genügend gekennzeichnet werden, daß es sich wieder nitrosieren ließ, wobei sich eine braune, flockige Masse abschied, die die Liebermannsche Reaktion gab.

Das Acetyl-derivat des Indolins (Schmp. 83° aus Ligroin) wurde mit Acetylchlorid dargestellt.

0.1130 g Sbst.: 0.3200 g CO₂, 0.0920 g H₂O. — 0.1243 g Sbst.: 0.3530 g CO₂, 0.1008 g H₂O. — 0.1459 g Sbst.: 8.6 ccm N (19°, 755.5 mm). — 0.1341 g Sbst.: 8.2 ccm N (26°, 756 mm).

C₁₄H₁₉ON. Ber. C 77.36, H 8.82, N 6.45.

Gef. • 77.25, 77.45, • 9.11, 9.08, ▶ 6.70, 6.72.

Das Acetyl-derivat ist leicht löslich in Alkohol, Äther und Ligroin, schwer löslich in Wasser. Durch Alkali konnte es wieder verseift werden. Bei dieser Verseifung konnte das neu gewonnene Indolin von dem unveränderten Acetyl-derivat durch Wasserdampf-Destillation teilweise getrennt werden. Die mit Wasserdampf zuerst übergegangene Base, die nicht fest werden wollte, wurde, um sie von dem gleichzeitig mit übergegangenem Acetyl-derivat zu befreien, im Vakuum destilliert. Auch jetzt trat noch keine Erstarrung des Destillates ein. Dagegen zeigte das aus dieser flüssigen Base hergestellte Acetyl-derivat den gleichen Schmelz- und Misch-Schmelzpunkt mit dem ursprünglichen Acetyl-derivat vom Schmp. 83°. Erst nach 4 Wochen wurde die aus dem Acetyl-derivat gewonnene flüssige Base teilweise fest, und das feste Produkt war identisch mit dem Tetramethyl-indolin (Schmp. 39.5°).

Versuch zur Elektro-reduktion von Aceton-anil.

Dieser Versuch wurde in einem zylindrischen Bleigefäß von einem Halbmesser von 3.6 cm ausgeführt. Das Bleigefäß selbst diente bei der Reduktion als Kathode. Vor dem Versuch wurde das Bleigefäß mit 20-proz. Schwefelsäure gefüllt und 25 Min. ein Strom von 7 Amp. pro qdm, zwecks Vergrößerung der inneren Oberfläche des Gefäßes, hindurchgeschickt. Hierbei diente das Bleigefäß selbst als Anode. Durch Umkehrung des Stromes wurde das schwammige Bleisuperoxyd auf der inneren Oberfläche des Gefäßes wieder zu Blei reduziert.

Die Reduktion selbst wurde mit 26.2 g Aceton-anil, die in 125 g 50-proz. Schwefelsäure gelöst waren, bei einer Stromdichte von 12 Amp. pro qdm und bei einer Temperatur von 16—24° ausgeführt. Die Lösung des Aceton-anils bedeckte 156.4 qcm der Kathoden-Oberfläche. Wegen der Empfindlichkeit

des Aceton-anils gegen heiße Säuren konnte keine höhere Temperatur bei der Reduktion gewählt werden. Obgleich bei dieser hohen Stromdichte reduziert wurde und die 5-fache Strommenge hindurchgeschickt wurde als die, die zur Einführung von 2 Wasserstoffatomen in 2 Moleküle Aceton-anil nötig gewesen wäre, konnte doch nur unverändertes Aceton-anil zurückgewonnen werden.

2.2.3.3.5-Pentamethyl-indolin aus Aceton-*p*-tolil.

Dieses Indolin wurde aus 29.4 g Aceton-*p*-tolil (Schmp. 41°) auf die gleiche Art wie das Tetramethyl-indolin dargestellt, nur wurde der Alkohol unmittelbar aus dem alkalischen Reaktionsgemenge aus einem Destillationskolben mit hohem Fraktionieraufsatz abdestilliert. Es gingen nur Spuren von Basen mit dem Alkohol über. Der Rückstand wurde wiederholt ausgeäthert. Die mit Ätzkali getrocknete ätherische Lösung wurde im Vakuum bei 14 mm destilliert. Durch fraktionierte Destillation konnte *p*-Toluidin vom Schmp. 120° von dem Indolin, das erst über 135° überging, getrennt werden.

Das Indolin war infolge des großen Überschusses des angewandten Reduktionsmittels frei von Aceton-*p*-tolil (Probe mit Oxalsäure, vergl. später). Die Rohausbeute betrug etwa 95% der Theorie. Wurde mit Amylalkohol statt mit Äthylalkohol und Natrium reduziert, so waren die Ausbeuten ungefähr ebenso gut.

Das Pentamethyl-indolin ist ein lichtbeständiges, gelbes Öl, das auch nach tagelangem Stehen in der Kältemischung nicht fest wurde. In verd. Essigsäure war es im Gegensatz zu Tetramethyl-indolin auch in der Wärme löslich. Mit Kaliumpermanganat, Phthalsäure-anhydrid, Kaliumbichromat und Eisenchlorid traten die beim Tetramethyl-indolin beschriebenen Reaktionen ein, nur war die Eisenchlorid-Färbung mehr gelbbraun statt grünblau. In organischen Lösungsmitteln war das Indolin leicht, in Wasser schwer löslich. In konz. Schwefelsäure löste es sich mit blaugrüner Farbe; beim Erwärmen färbte sich die Lösung hellbraun.

Das salzaure Salz (Schmp. 201—205° unt. Zers.) war in kaltem Wasser ziemlich schwer löslich und konnte aus Wasser umkristallisiert werden.

Das Acetyl-derivat (Schmp. 51° aus Aceton) wurde durch Erhitzen von 20 g Indolin und 40 g Essigsäure-anhydrid unter Zusatz eines Tropfens konz. Schwefelsäure erhalten. Das überschüssige Anhydrid wurde mit Sodalösung zersetzt und das Acetyl-derivat mit Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und nach dem Abdestillieren des Äthers der Rückstand, da er nicht erstarren wollte, im Vakuum destilliert. Bei

14—15 mm ging das Acetyl-derivat von 165—167° über und jetzt erst erstarrte das Destillat.

0.2043 g Sbst.: 10.9 ccm N (16°, 734 mm). — 0.1634 g Sbst.: 8.7 ccm N (17°, 734 mm).

$C_{15}H_{21}ON$. Ber. N 6.06. Gef. N 5.97, 5.94.

Das Acetyl-derivat ist ein schwach gelber Körper, der sich an der Luft stärker gelb färbte. Er ist in der Wärme in verd. Salzsäure löslich und wurde aus dieser Lösung durch Natronlauge unverändert wieder abgeschieden. In Wasser ist das Acetyl-derivat schwer, in organischen Lösungsmitteln leicht löslich.

Das Nitrosoderivat des Pentamethyl-indolins (Schmp. 48.5° aus Alkohol) wurde ebenso wie das des Tetramethyl-indolins dargestellt.

0.1697 g Sbst.: 0.4482 g CO_2 , 0.1224 g H_2O . — 0.1529 g Sbst.: 0.3999 g CO_2 , 0.1112 g H_2O . — 0.1803 g Sbst.: 20.9 ccm N (14°, 735 mm). — 0.2163 g Sbst.: 25 ccm N (14°, 735 mm).

$C_{13}H_{18}N_2O$. Ber. C 71.51, H 8.32, N 12.84.
Gef. • 71.23, 71.33, * 8.07, 8.14, > 13.12, 13.02.

Das Nitrosoderivat ist in reinem Zustande eine hellbraune, kristallinische Substanz. Es ist leicht löslich in Ligroin und Äther, etwas schwerer in Alkohol und unlöslich in Wasser. Mit konz. Salzsäure tritt schon in der Kälte starke Gasentwicklung und Auflösung ein. In verd. Salzsäure ist es beim Erwärmen löslich und wird aus dieser Lösung durch Natronlauge wieder abgeschieden, zeigt also auch noch wie das Acetyl-derivat basische Eigenschaften.

Das Pikrat des Pentamethyl-indolins (Schmp. 144° aus Methylalkohol) wurde wie das des Tetramethyl-indolins dargestellt. Es ist ein rotbraunes Salz, leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer löslich in Wasser und unlöslich in Ligroin. Durch heißes Wasser wird das Salz hydrolytisch gespalten.

Oxalsäure gibt mit Pentamethyl-indolin in alkoholischer Lösung keine Fällung. Dies kann zur Trennung von Pentamethyl-indolin von Aceton-*p*-tolil dienen. Das Indolin gibt in alkoholischer Lösung in einer Verdünnung nicht über 1:5 mit einer etwa 10-proz. Lösung von Oxalsäure in Alkohol, auch nach stundenlangem Stehen keine Fällung. Aceton-*p*-tolil dagegen gibt bei Einhaltung derselben Konzentrationen nach wenigen Minuten eine Fällung. In stärker verdünnten Lösungen geht die Fällung des Tolils weniger leicht vor sich. Wurden zu etwa 1 ccm der alkoholischen Lösung von Indolin und Oxalsäure einige Tropfen der Aceton-*p*-tolil-Lösung gegeben so trat nach etwa 5 Min. Fällung ein.

Aceton-*p*-tolil wurde auch in saurer Lösung mit Zink und siedender 20-proz. Salzsäure reduziert zu Pentamethyl-indolin. Diese Art der Reduktion ist in bezug auf Ausbeute und Reinheit der

Produkte nicht so vorteilhaft, wie die alkalische Reduktion. Es bilden sich Chlorzink-Doppelsalze, deren Zerlegung durch Wasserdampf-Destillation in alkalischer Lösung viel Natronlauge erfordert. Das mit Wasserdampf übergegangene Öl wurde im Vakuum destilliert und von dem bei 140—150° übergehenden Teile das Nitrosoderivat hergestellt, das nicht fest werden wollte. Doch schieden sich nach dem Auflösen des Öls in absol. Alkohol, beim Eindunsten der Lösung, Krystalle vom Schmp. 42—43° ab. Der Misch-Schmelzpunkt mit dem früher dargestellten Nitrosoderivat (Schmp. 48—49°) lag zwischen 43 und 48°, je nach den von den Produkten angewandten Mengen.

Aceton- α -naphthil.

Dieser Körper wurde hier zum ersten Male nach der von Jäger angegebenen Methode¹⁾ dargestellt: 143 g α -Naphthylamin (1 Mol.), 29 g Aceton ($\frac{1}{2}$ Mol.) und $\frac{1}{2}$ g Jod wurden in einem Kolben unter guter Rückflußkühlung 6 Stdn. erhitzt. Der Wasseraustritt ging viel leichter von statten, als bei der Kondensation von Aceton und Anilin. Schon nach 10 Min. hatten sich reichliche Mengen Wasser abgeschieden. Die Temperatur schwankte während der Reaktion zwischen 120° und 150°. Die Reaktionsmasse wurde unter Zusatz von Äther mit Ätzkali getrocknet und im Vakuum destilliert, wobei die Substanz stark im Destillationskolben aufschäumte. Erst nach wiederholter Destillation wurde das Sieden ruhiger. Die Ausbeute betrug etwa 40 % der Theorie auf das angewendete Aceton berechnet. Der Siedepunkt des Aceton-naphthils ist 200—203° bei 12 mm.

Aceton- α -naphthil ist ein zähes, gelbes Öl von naphthylaminähnlichem Geruch. Es konnte auch in der Kältemischung nicht zum Krystallisieren gebracht werden. Die Base ist leicht löslich in organischen Lösungsmitteln und schwer löslich in Wasser. Schon die wäßrige Lösung gab mit Oxydationsmitteln, wie Eisenchlorid und Silbernitrat, eine Blaufärbung. Bei Anwesenheit größerer Mengen von Aceton-naphthil in alkoholischer Lösung wurde diese Färbung äußerst intensiv. In alkoholischer Lösung mit Äthynitrit versetzt, gab das Aceton-naphthil²⁾ eine rotgelbe Färbung, die auf Zusatz von Salzsäure blauviolett wurde²⁾. In verd. Essigsäure in Aceton-naphthil löslich. Es bildet kein Carbonat.

0.3081 g Sbst.: 0.9570 g CO₂, 0.1981 g H₂O. — 0.2826 g Sbst.: 0.8835 g CO₂, 0.1877 g H₂O. — 0.1256 g Sbst.: 8.8 ccm N (20°, 747.5 mm). — 0.1023 g Sbst.: 7.2 ccm N (21°, 747.5 mm).

¹⁾ Jäger, Dissertat., Heidelberg 1914; B. 54, 1722 [1921].

²⁾ Liebermann, A. 183, 265.

$C_{13}H_{13}N$. Ber. C 85.20, H 7.15, N 7.65.
Gef. » 84.72, 85.26, » 7.19, 7.43, » 7.85, 7.80.

Aufspaltung des Aceton- α -naphthils.

30 g Aceton-naphthil werden 2 Stdn. unter Rückflußkühlung mit der 5 fachen Menge 20-proz. Salzsäure erhitzt. Hierauf konnte Aceton abdestilliert und durch die Jodoform-Probe nachgewiesen werden. Aus dem Rückstand, der stark verharzt war, konnte α -Naphthylamin abgeschieden werden.

Das saure Oxalat des Aceton- α -naphthils (Schmp. 167.5°, aus Alkohol) schied sich beim Zusammengießen der ätherischen Lösungen von Base und Oxalsäure als schwammige, gelbe Masse ab. Sie wurde mit Äther ausgewaschen und aus absolutem Alkohol umkristallisiert. Es schieden sich beinahe rein weiße Krystalle aus, die an der Luft einen hellblauen Anflug bekamen. Das Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich, leichter löslich in heißem Wasser, schwer löslich in Äther, unlöslich in Chloroform und leicht löslich in heißem Alkohol.

0.1632 g Sbst.: 7.0 ccm N (10°, 741 mm).

$C_{13}H_{15}O_4N$. Ber. N 5.12. Gef. N 4.96.

Das Pikrat des Aceton- α -naphthils wurde wie die beschriebenen Pikrate in ätherischer Lösung dargestellt. Es schied sich aus der Äther-Lösung sofort als schwammige, gelbe Masse ab. Aus Wasser kristallisiert es in feinen, hellgelben Nadeln vom Schmp. 210°, wobei gleichzeitig Dunkelfärbung und Zersetzung eintraten.

0.2186 g Sbst.: 0.4416 g CO_2 , 0.0780 g H_2O .

$C_{19}H_{16}O_7N_4$. Ber. C 55.32, H 3.91.

Gef. » 55.10, » 3.99.

Aceton- α -tetrahydro- α -naphthil (II.) aus Aceton- α -naphthil.

Zur Erfassung dieses Produktes muß in sehr verd. äthyl-alkobolischer Lösung reduziert werden, um die Temperatur bei der Reduktion nicht über 105° steigen zu lassen. Zu 30 g Aceton-naphthil, die in 530 g Äthylalkohol gelöst waren, wurden allmählich 85 g Natrium zugegeben. Die Verarbeitung der Reaktionsmasse geschah wie bei der Darstellung des Pentamethyl-indolins. Bei 14—15 mm destillierte die Hauptmenge der Base (21 g) von 193—196° über. Diese Fraktion bildet ein grünlich gelbes Öl, das noch ganz schwach nach α -Naphthylamin riecht und sich an der Luft allmählich dunkler färbt, aber viel langsamer als Aceton- α -naphthil. Die Base bildet kein Carbonat.

0.3108 g Sbst.: 0.9537 g CO_2 , 0.2448 g H_2O . — 0.2880 g Sbst.: 0.8830 g CO_2 , 0.2266 g H_2O . — 0.1300 g Sbst.: 6.8 ccm N (16°, 740 mm). — 0.1200 g Sbst.: 8.0 ccm N (16°, 740 mm).

$C_{13}H_{17}N$. Ber. C 83.35, H 9.16, N 7.49.

Gef. » 83.69, 83.62, » 8.81, 8.81, » 7.64, 7.52.

Außer den Analysen führten noch folgende Versuche und Erwägungen zu der Auffassung eines Aceton-*ar.*-tetrahydro- α -naphthils. Daß die Hydrierung nur im stickstoff-freien Benzolkerne stattgefunden hatte, war bei der geringen Basizität des Produktes und nach dem Ergebnis der Versuche von Bamberger und Althausse¹⁾ als sicher anzunehmen.

Zur Unterscheidung des Aceton- α -naphthils von Aceton-*ar.*-tetrahydro- α -naphthil wurden die salzsauren Salze beider Basen dargestellt. Beide Salze wurden wegen der Empfindlichkeit der Basen gegen heiße Säuren durch Eindunsten im Vakuum der in der Kälte bereiteten salzsauren Lösungen der Basen gewonnen. Das aus Wasser umkristallisierte salzsäure Salz des Aceton-naphthils beginnt bei 180° sich zu zersetzen unter Dunkelfärbung und schmilzt bei 215°. Das salzsäure Salz des Aceton-tetrahydro-naphthils schmilzt nach dem Umkristallisieren aus Wasser bei 199°. Der Misch-Schmelzpunkt beider Salze lag bei 170–180°. Auch äußerlich unterschieden sich die beiden in gleicher Weise hergestellten Salze voneinander. Das salzsäure Aceton-naphthil kristallisiert aus Wasser in feinen, verfilzten Nadeln, während das hydrierte salzsäure Salz sich in derben Krystallen aus Wasser abscheidet.

Das saure Oxalat des Aceton-*ar.*-tetrahydro- α -naphthils wurde in ätherischer Lösung mit molekularen Mengen Base und Oxalsäure dargestellt. Es waren nach dem Umkristallisieren aus Alkohol schneeweisse Nadeln, die sich an der Luft schwach gelblich färbten. Es schmolz bei 152–153°, wobei es sich braun färbte und zersetzte, aber bis zu diesem Punkte rein weiß blieb. Es war leicht löslich in heißem und kaltem Alkohol, schwer löslich in Wasser und Äther. Beim Erhitzen der wässrigen Lösung trat hydrolytische Spaltung ein.

0.2121 g Sbst.: 0.5066 g CO₂, 0.1339 g H₂O. — 0.2333 g Sbst.: 0.5566 g CO₂, 0.1473 g H₂O.

C₁₅H₁₉O₄N. Ber. C 64.94, H 6.91.
Gef. » 65.14, 65.07, » 7.06, 7.07.

Das Pikrat des Aceton-*ar.*-tetrahydro- α -naphthils wurde wie das Pikrat des Aceton-naphthils dargestellt. Es kristallisierte aus Alkohol in gelblich-braunen Krystallen aus, die von 175–185° unter Zersetzung schmolzen.

Aufspaltung des Aceton-*ar.*-tetrahydro- α -naphthils: 20 g dieser Base wurden 1 Stde. mit der 5-fachen Menge 20-proz. Salzsäure am Rückflußkühler erhitzt. Es konnte darauf aus dem Reaktionsgemenge Aceton abdestilliert und durch die Jodoform-Reaktion nachgewiesen werden.

Der sehr große Überschuß der angewandten Reduktionsmittel bei der Darstellung der Base macht es an sich unwahrscheinlich, daß das Aceton aus noch unreduziertem Aceton-naphthil stammte, zudem

¹⁾ B. 21, 1786 [1888].

konnte aus dem von Aceton befreiten, alkalisch gemachten Reaktionsgemenge eine Base mit Wasserdampf übergetrieben werden, deren saures Oxalat, aus Alkohol umkristallisiert, bei 160° schmolz. Der Schmp. des Dioxalats des *ar.*-Tetrahydro- α -naphthylamins, das zum Vergleich aus α -Naphthylamin dargestellt worden war, wurde bei 159—160° gefunden. Der Misch-Schmelzpunkt beider Dioxalate lag bei 158—160°.

2.2.3.3-Tetramethyl-*ar.*-tetrahydro- α -naphthindolin (III.) aus Aceton- α -naphthil.

Da bei der Reduktion von Aceton-naphthil mit Äthylalkohol und Natrium die doppelte Bindung zwischen dem Stickstoff- und dem Kohlenstoffatom nicht angegriffen worden war, wurde die Temperatur bei der Reduktion erhöht. Dies ließ sich durch Anwendung von Amylalkohol statt des Äthylalkohols und durch einen Überdruck von $\frac{1}{3}$ Atm. bei der Reduktion erreichen. Der Gang des Prozesses wurde so geleitet, daß als erstes Reduktionsprodukt das Aceton-tetrahydro-naphthil entstehen mußte. Es wurden zu 27 g Aceton-naphthil, die in 60 g Amylalkohol gelöst waren, zuerst 30 g Natrium ohne Druck-erhöhung und ohne Erhitzung zugefügt, so daß die Reduktionstemperatur anfangs ungefähr der bei der äthyl-alkoholischen Reduktion gleich war. Erst dann wurde eine Quecksilbersäule von 30 mm Höhe vorgelegt und gleichzeitig kräftig erhitzt. Die Einwirkung bei erhöhtem Druck unter Hinzufügen von weiteren 70 g Natrium dauerte 2 $\frac{1}{2}$, Stdn. Es wurde im ganzen etwa 5-mal soviel Natrium zugefügt, als zur Reduktion bis zum Naphthindolin theoretisch erforderlich war. Die Verarbeitung der amyalkoholischen Lösung geschah auf bekannte Art, nur wurde der Amylalkohol aus der angesäuerten Lösung so weit wie möglich durch Vakuum-Destillation entfernt. Bei der späteren Vakuum-Destillation der Basen ging von 160—170° bei 25 mm Druck eine geringe Menge Öl über, das sich durch den Schmp. seines sauren Oxalates als *ar.*-Tetrahydro- α -naphthylamin erwies. Von 200—205° ging ein hellgelbes Öl über. Aus diesem schied sich eine geringe Menge fester Substanz ab. Das Öl wurde in Ligroin gelöst und trockne Kohlensäure eingeleitet, wobei sich etwas ölige Substanz aus der Ligroin-Lösung abschied, die später nach dem Auswaschen mit Äther fest wurde. Es war dies wahrscheinlich das Carbonat einer starken Base, die bei solchen Reduktionen mit α -Naphthylamin-Derivaten als Nebenprodukt entsteht. Wegen ihrer geringen Menge wurde dieses Produkt nicht näher untersucht. Die Hauptmenge des Destillates (12 g) stellte ein hellgelbes, sehr lichtbeständiges Öl dar. Mit Wasserdämpfen war es in geringem Grade flüchtig. Er war leicht

löslich in organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in Wasser, unlöslich in Natronlauge. Die Base zeigte stark reduzierende Eigenschaften. Eine alkoholisch-wässrige Silbernitrat-Lösung wurde schon in der Kälte reduziert. Dagegen war Fehlingsche Lösung ohne Einfluß. Die Base zeigte eine schwach bläuliche Fluorescenz. Sie war dem *ar.*-Tetrahydro- α -naphthylamin ähnlich, mit Ausnahme ihrer Reduktionsfähigkeit gegenüber alkoholischer Silbernitrat-Lösung, da ja das *ar.*-Tetrahydro- α -naphthylamin diese erst in der Wärme reduziert¹⁾.

0.1701 g Sbst.: 8.4155 g Benzol; 0.47° Gefrierpt.-Erniedrig. — 0.3061 g Sbst.: 8.3412 g Benzol; 0.83° Gefrierpt.-Erniedrig.

$C_{16}H_{21}N$. Mol. Gew. Ber. 229. Gef. 227, 234.

Nach diesen Daten und den mitgeteilten Dioxalat- und Pikrat-Analysen liegt das genannte Naphthindolin vor.

Das saure Oxalat des Naphthindolins wurde wie die übrigen Dioxalate dargestellt. Es war ein weißes, lichtbeständiges Salz und schmolz nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 183°.

0.2563 g Sbst.: 0.6371 g CO_2 , 0.1825 g H_2O . — 0.2532 g Sbst.: 0.6300 g CO_2 , 0.1757 g H_2O .

$C_{18}H_{25}O_4N$. Ber. C 67.66, H 7.89.

Gef. » 67.79, 67.86, » 7.97, 7.77.

Das Pikrat des Naphthindolins wurde wie die übrigen Pikrate dargestellt. Es war ein braunes Salz. Der Schmp. war nicht scharf. Es begann bei 150°, sich dunkler zu färben; bei 163° trat Schmelzen ein. Es war in heißem Wasser ohne Zersetzung leicht löslich. Ebenso war es in Aceton und heißem Alkohol leicht löslich. Schwerer löste es sich in kaltem Alkohol und kaltem Wasser. Es war unlöslich in Äther und schwer löslich in Ligroin. Für die Analyse wurde es aus Alkohol umkristallisiert.

0.2935 g Sbst.: 0.6196 g CO_2 , 0.1447 g H_2O .

$C_{22}H_{26}O_7N_4$. Ber. C 57.61, H 5.72.

Gef. » 57.57, » 5.52.

¹⁾ Bamberger und Althausse, B. 21, 1795 [1888].
