

Über Indolinone

von

H. Schwarz.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Universität in Innsbruck.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Mai 1903.)

Auf die Anregung Professors Brunner hin unternahm ich es, die Reihe der von ihm seinerzeit untersuchten Indolinone¹ fortzusetzen.

Pr-3-Isopropylindolinon.

Um zu diesem Indolinon zu gelangen, war es notwendig, das Phenylhydrazid der Isopropylelessigsäure darzustellen. Dazu wurde ein Gemisch von Phenylhydrazin und einem geringen Überschuß von Isopropylelessigsäure (Siedepunkt 171°) auf dem Ölbad allmählich auf 125° bis 135° erhitzt und durch 2½ Stunden auf dieser Temperatur erhalten. Hernach ließ ich erkalten und goß das noch flüssige Gemisch in eine Schale, worin es bald zu einem kompakten Krystallkuchen erstarrte. Nach 12stündigem Stehen wurde dieser zerkleinert, in wenig Wasser aufgenommen und mit Ammoncarbonat versetzt, bis die saure Reaktion verschwand. Nun wurde die Flüssigkeit abgesaugt, die am Filter zurückbleibenden Krystalle mit Ammoncarbonatlösung, endlich mit Wasser nachgewaschen und trocknen gelassen. Der trockene, gelbe Krystallbrei wird nun aus kochendem, auf 30% verdünnten Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert. Die warm filtrierte Lösung scheidet rasch farblose Blättchen ab, die den Schmelzpunkt von 104° zeigen. Aus diesem Hydrazid wurde

¹ Monatshefte für Chemie, XVII, 479; XVIII, 95, 527.

das Indolinon nach dem von Brunner angegebenen Verfahren¹ dargestellt. Ein Teil des durch mehrtägiges Stehen im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Hydrazids wurde mit vier Teilen vorher gut ausgeglühtem Calciumoxyd innig gemengt. Das Gemisch wurde nun in einen Erlenmeyer'schen Kolben gefüllt, so daß es den Boden drei Zentimeter hoch bedeckte. Durch den Kolben wurde während des Versuchs trockenes Wasserstoffgas in langsamem Strome geleitet. Das abziehende Gas wurde zunächst durch eine Kugelhöhre in eine Woulff'sche Flasche geleitet, die wenig, mit einigen Tropfen Lackmuslösung versetzte Normalsalzsäure enthielt. Sobald die Salzsäure durch das austretende Ammoniak neutralisiert war, konnte frische Salzsäure aus einer Bürette, die im mittleren Hals der Woulff'schen Flasche befestigt war, zugefügt werden. Endlich mußte das Gas noch eine zweite mit Normalsalzsäure gefüllte Vorlage passieren. Das im Erlenmeyer'schen Kolben befindliche Gemisch wurde nun auf dem Öbade allmählich erhitzt. Bei 227° trat die Reaktion ein. Nun erhielt ich diese Temperatur durch zwei Stunden, nach welcher Zeit keine Ammoniakabspaltung mehr stattfand. Die Menge des bei diesem Prozeß aus 10 g Hydrazid abgespaltenen Ammoniaks, das maßanalytisch bestimmt wurde, erreichte, wie nachstehende Tabelle erkennen läßt, durchschnittlich 77·1% der nach folgender Gleichung berechneten Ammoniakabspaltung: $C_{11}H_{16}N_2 = C_{11}H_{13}N + NH_3$.

Verwendete Normal-HCl	Entsprechend NH_3	Prozente der berechneten Menge NH_3
25·6 cm^3	0·435 g	49·2 % ²
34·5	0·586	68·7
42·8	0·727	82·2
43·9	0·746	84·3
40·9	0·694	78·5
41·9	0·712	80·5
37·7	0·641	72·4
37·2	0·625	70·6
41·3	0·701	79·2
40·5	0·687	77·6

¹ Monatshefte für Chemie, XVIII, 530.

² Wegen Undichtheit des Apparates die geringe Menge.

In der Kugel des Kugelrohres fand sich ein braungelb gefärbtes Öl vor; der größte Teil desselben destillierte bei 183°. Die Chlorkalkreaktion sowie der Schmelzpunkt des Acetylproduktes, der bei 115° lag, ließen es als Anilin erkennen. Außer diesem Öl traten auch flüchtige Stoffe auf, die der vorgelegten Salzsäurelösung einen phenylcarbylaminähnlichen Geruch verliehen.

Der Kalkbrei, der stets gelbbraun gefärbt war und eigentümlich fäkalartig roch, konnte ohne Schwierigkeit mit dem Glasstabe zerkleinert und umgeschüttet werden. Er wurde in Wasser eingetragen, einige Zeit digeriert und hierauf mit konzentrierter Salzsäure übersättigt, bis aller Kalk gelöst war. Nach dem Erkalten wurde die Flüssigkeit mit Äther ausgeschüttelt, wobei das Indolinon mit brauner Farbe in Lösung ging. Die ätherische Lösung wurde mit Soda geschüttelt und dann über geglühtem Kaliumcarbonat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb das Indolinon krystallinisch, jedoch braun gefärbt zurück.

Lösungsversuche, die ich mit konzentriertem und verdünntem Alkohol, Benzol, Chloroform, Aceton, Benzin und siedendem Wasser unternahm, zeigten, daß sich zur Krystallisation am besten verdünnter Alkohol und siedendes Wasser eigneten. Besonders schöne Krystallnadeln erhielt ich, indem ich das Rohprodukt in siedendem konzentriertem Alkohol löste, dann das vierfache Volumen destilliertes Wasser zugeß und nun mehrere Tage stehen ließ.

Aus allen oben erwähnten Lösungsmitteln scheiden sich Krystalle vom Schmelzpunkt 106° ab. Sie erweisen sich als weiße Nadeln von oft ganz beträchtlicher Länge. Aus einer Lösung in verdünntem Alkohol einer ganz bestimmten Konzentration haben sich, wie ich beobachtete, bräunlich gefärbte, sichelförmig gekrümmte Nadeln abgeschieden, die denselben Schmelzpunkt von 106° zeigten.

Die Analyse der aus heißem Wasser krystallisierten Substanz ergab:

1. 0·2974 g lufttrockene Substanz gaben 0·8208 g Kohlendioxyd und 0·199 g Wasser.

II. 0·1386 g gaben 10·5 cm³ feuchten Stickstoff, gemessen bei 21° und 719 mm Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{11}H_{13}NO$
C	75·26	—	75·43
H	7·431	—	7·43
N	—	8·14	8·00

Die Molekulargewichtsbestimmung auf Grund der beobachteten Gefrierpunktserniedrigung von Benzol ergab, daß dem Indolinon nur die einfache Formel $C_{11}H_{13}NO$ zukommt.

Konstante für Benzol = 49°.¹

Menge des Benzols	Gewicht der Substanz	Beobachtete Temperaturerniedrigung	Gefundenes Molekulargewicht	Berechnet für $C_{11}H_{13}NO$
25·38	0·092	0·09	197	175
25·38	0·176	0·20	170	175
25·38	0·340	0·395	166	175

Das *Pr*-3-Isopropylindolinon verändert ammoniakalische Silbernitratlösung auch in der Wärme nicht.

Die von Brunner bei anderen Indolinonen beobachteten Farbenreaktionen zeigten sich auch hier.

Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure färbt sich, mit pulverisiertem Braunstein verrieben, zunächst ziegelrot, nimmt dann eine blutrote Farbe an, die nach längerem Stehen an der Luft in Braun übergeht. Eine ganz ähnliche Erscheinung zeigte sich, wenn man statt Braunstein einige Kryställchen Kaliumbichromat anwendete.

Versetzt man konzentrierte Salzsäure, die wenige Milligramm Indolinon gelöst enthält, mit einigen Tropfen konzentrierter Salpeterlösung, so tritt rasch eine intensiv grüne Färbung auf, die allmählich dunkel wird und sich endlich in Karminrot ändert.

¹ Dammer, Handbuch der anorgan. Chemie, Bd. I, 91.

Setzt man einer Lösung von Salpeter in konzentrierter Salzsäure eine geringe Menge Indolinon zu und kocht, so tritt eine blaßrote Färbung auf, die beständig ist.

Mit Quecksilberchlorid gibt die wässrige Lösung des Indolinons nach mehrstündigem Stehen einen weißen krystallinen Niederschlag; bei längerem Stehen an der Luft nahm er eine gelbbraune Färbung an und zeigt nach dem Trocknen bei 100° einen Schmelzpunkt von 139°.

Silbersalz.

Versetzt man eine ziemlich konzentrierte Lösung des Indolinons in stark verdünntem Alkohol mit alkoholischer Silbernitratlösung, so fällt ein weißer, lockerer, krystallinischer Niederschlag, der sich an der Luft auch bei Abschluß von Licht rasch bräunt. Dieses Silbersalz schmilzt bei 163° und hat lufttrocken die Zusammensetzung $C_{11}H_{12}NOAg$.

Die Analyse ergab:

- I. 0·183 g Substanz gaben 0·3208 g Kohlendioxyd und 0·0728 g Wasser. (Die Silberbestimmung mißglückte.)
- II. 0·1796 g derselben Substanz gaben 0·3092 g Kohlendioxyd, 0·0724 g Wasser und 0·0686 g Silber.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_{12}NOAg$
	I.	II.	
C	46·53	46·94	46·80
H	4·30	4·47	4·26
Ag	—	38·19	38·29

Laktimäther.

Dieser wurde dargestellt, indem das Silbersalz mit Äther und einem Überschuß von Jodmethyl im Rohr eingeschlossen und durch 12 Stunden auf zirka 70° erwärmt wurde. Nach dem Öffnen des Rohres fand sich neben dem in Äther gelösten Reaktionsprodukt und Jodsilber noch unverändertes Silbersalz. Aus der ätherischen Lösung krystallisierten weiße, säulenartige, eigentümlich astartig verzweigte Krystalle, die einen Schmelzpunkt von 82° zeigten. Sie haben einen angenehmen Geruch und lösen sich in Alkohol, Äther, Benzol, Chloroform, sowie in Salzsäure überaus leicht.

Die Analyse der lufttrockenen Substanz ergab folgendes Resultat:

- I. 0·1826 g Substanz gaben 0·5115 g Kohlendioxyd und 0·1268 g Wasser.
 II. 0·2296 g gaben 15 cm^3 feuchten Stickstoff, gemessen bei 15° und 707 mm Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{12}H_{15}NO$
C	76·39	—	76·19
H	7·72	—	7·93
N	—	7·44	7·40

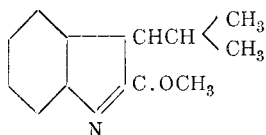
Die Methoxylbestimmung, die ich nach Zeisel¹ vornahm, indem ich das Indolinon mit Jodwasserstoffsäure vom spezifischen Gewicht 1·70 kochte, wies auf die Aspaltung einer Methoxylgruppe hin. Das nach der Bestimmung zurückgewonnene Produkt zeigte den Schmelzpunkt 106°; es war also wieder reines Indolinon entstanden.

0·2404 g Substanz gaben 0·2944 g Jodsilber.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_{11}H_{12}N.OCH_3$
OCH_3	16·15	16·40

Dieser Äther hat daher folgende Konstitution:



Laktamäther.

1 g *Pr*-3-Isopropylindolinon wurde mit einer Auflösung von 0·5 g Natrium in 10 cm^3 wasserfreiem Methylalkohol und 3 cm^3 Jodmethyl im Rohr eingeschlossen und durch 16 Stunden im Toluolbad auf der Temperatur von 110° bis 120° erhalten. Beim Öffnen des Rohres zeigte sich ein ziemlich bedeutender

¹ Monatshefte für Chemie, VI, 989.

Druck. Da sich unverbrauchtes Jodmethyl vorfand, wurde die Flüssigkeit auf dem Wasserbade verdampft. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen und mit Äther ausgeschüttelt. Einige Tropfen schwefliger Säure bleichten die von freiem Jod herrührende dunkle Färbung. Die ätherische Lösung wurde über entwässertem Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb eine dicke Flüssigkeit zurück, die nach mehrtägigem Stehen ziemlich große, massive, schwach bräunlich gefärbte Krystalle abschied. Zum Umkrystallisieren verwendete ich zunächst konzentrierten Alkohol, ohne jedoch günstige Resultate zu erzielen. Hingegen erhielt ich aus der heißen Lösung des Laktamäthers in konzentriertem Alkohol nach Zugießen von warmem Wasser und mehrtägigem Stehen sehr schöne weiße Nadeln vom Schmelzpunkt 96° .

Die Analyse ergab folgendes Resultat:

- I. 0.1877 g lufttrockener Substanz gaben 0.5232 g Kohlendioxyd und 0.1331 g Wasser.
 II. 0.2104 g derselben Substanz gaben 14.3 cm^3 feuchten Stickstoff, gemessen bei 20° und 712 mm Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}\cdot\text{NCH}_3$
	I.	II.	
C	76.002	—	76.19
H	7.83	—	7.93
N	—	7.26	7.4

Diese Verbindung erwies sich als vollkommen identisch mit dem aus dem Methylphenylhydrazid der Isopropylessigsäure gewonnenen *Pr*-1ⁿ-Methyl-3-Isopropylindolinon, das später beschrieben wird.

Acetylprodukt.

Zur Bildung des Acetylproduktes wurde ein Teil Indolinon mit vier Teilen Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler $5\frac{1}{2}$ Stunden hindurch gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch zur Zersetzung des überschüssigen Säureanhydrids mit Wasser versetzt, erwärmt und dann in Eis

gekühlt. Es schieden sich allmählich grünlichweiße prismatische Krystalle ab, die durch Umkrystallisieren aus Alkohol leicht rein erhalten werden konnten. Sie schmolzen bei 104°. Kalte Kalilauge löst sie fast gar nicht, dagegen lösen sie sich in warmer Lauge ziemlich rasch und werden dabei verseift. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

- I. 0·2054 *g* lufttrockene Substanz gaben 0·5407 *g* Kohlendioxyd und 0·1295 *g* Wasser.
 II. 0·1986 *g* derselben Substanz gaben 12·05 *cm*³ feuchten Stickstoff, gemessen bei 22° und 701 *mm* Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{13}H_{15}NO_2$
C	71·79	—	71·88
H	7·00	—	6·91
N	—	6·33	6·45

Bz-Dibrom-Pr-3-Isopropylindolinon.

Pr-3-Isopropylindolinon wurde in sehr verdünnter Schwefelsäure unter Erwärmen gelöst. Gießt man nun zu der Lösung Bromwasser, so tritt, wenn kein allzugroßer Überschuß von Brom vorhanden ist, Entfärbung ein. Nach Zusatz eines Überschusses von Bromwasser scheiden sich allmählich braungelbe krystallinische Klumpen ab. Nach mehrtägigem Stehen wurde das Reaktionsprodukt, das sich in ziemlicher Menge auf dem Boden des Gefäßes angesammelt hatte, von der durch freies Brom braun gefärbten Lösung getrennt und mit heißem Wasser gewaschen. Das rohe Produkt schmolz bei 164°. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhielt ich ein gelbbraunes krystallinisches Pulver, dessen Schmelzpunkt bei 142° lag.

Das Bromprodukt löst sich in Normalkalilauge ziemlich gut; es wird ihm jedoch weder hiebei noch beim Kochen mit alkoholischem Kali Brom entzogen; damit ist erwiesen, daß das Brom nur in den Benzolkern substituierend eingetreten ist. Die Analyse lieferte ein Resultat, das auf ein Dibromisopropylindolinon hinwies.

- I. 0·2432 *g* der im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0·3512 *g* Kohlendioxyd und 0·76891 *g* Wasser.
 II. 0·222 *g* derselben Substanz gaben 0·2494 *g* Bromsilber.

In 100 Teilen:	Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_{11}Br_2NO$
	I.	II.	
C	39·38	—	39·63
H	3·50	—	3·30
Br	—	47·80	48·04

***Pr*-1ⁿ-Methyl-3-Isopropylindolinon.**

Dieses Indolinon stellte ich nach dem früher beschriebenen Verfahren durch Erhitzen des Methylphenylhydrazids der Isopropylelessigsäure mit Kalk dar.

Das Methylphenylhydrazid gewann ich, indem ich einen Teil Methylphenylhydrazin (Kahlbaum) mit einem Teil Isopropylelessigsäure (Schmelzpunkt 171°) unter Kühlen allmählich mischte und dann auf dem Ölbad nach und nach auf 140° erhitzte. Diese Temperatur wurde durch 3 bis 4 Stunden erhalten. Nach dem Erkalten wurde das noch flüssige Gemisch, um noch vorhandene freie Fettsäure zu entfernen, mit Ammoncarbonat versetzt, bis die Flüssigkeit schwach alkalisch reagierte. Nun wurde mit Äther ausgeschüttelt und die ätherische Lösung über entwässertem schwefelsaurem Natrium getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers und längerem Stehen schieden sich prismatische gelbbraune Krystalle ab. Durch Umkrystallisieren aus heißem konzentrierten Alkohol, dem das Doppelte seines Volums an Wasser zugesetzt wurde, konnten sie leicht farblos erhalten werden. Ich erhielt so weiße blättchenförmige Krystalle, während die darüberstehende Flüssigkeit rosenrot gefärbt war. Der Schmelzpunkt lag bei 61°.

Die Analyse des bisher noch nicht dargestellten Hydrazids lieferte folgendes Resultat:

- I. 0·2114 g der im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0·5408 g Kohlendioxyd und 0·1665 g Wasser.
 II. 0·21 g derselben Substanz gaben 27·2 cm³ feuchten Stickstoff, gemessen bei 23° und 711 mm Druck.

In 100 Teilen:	Gefunden		Berechnet für $C_{12}H_{13}N_2O$
	I.	II.	
C	69·78	—	69·90
H	8·75	—	8·74
N	—	13·62	13·59

Ein Teil des im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Methylphenylhydrazids wurden mit vier Teilen vorher gut ausgeglühtem Calciumoxyd innig gemengt. Das Gemisch wurde nun unter Anwendung des oben beschriebenen Verfahrens auf dem Ölbad allmählich erhitzt. Bei zirka 230° trat zuerst Ammoniak auf. Ein weiteres Erhitzen auf 245° beförderte die Abspaltung des Ammoniaks. Die maÑanalytische Bestimmung ergab, daÑ 10 g Methylphenylhydrazid 0·6238 g Ammoniak, i. e. $75\cdot6\%$ der berechneten Menge abspalten.

Das Reaktionsprodukt war grünbraun gefärbt und klebte fest am Boden des Kölbchens, so daÑ man ihn absprenge und samt dem daran haftenden Kalkbrei in kleine Stücke brechen mußte. Das Ganze wurde in Wasser eingetragen, einige Zeit digeriert und dann, um den Kalk zu lösen, mit konzentrierter Salzsäure im ÜberschuÑ versetzt. Nach dem Erkalten wurde die Lösung mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung über entwässertem Natriumsulfat getrocknet und hierauf der Äther abdestilliert. Der Rückstand stellte eine dicke, braune Flüssigkeit dar, aus welcher sich auch nach mehrtägigem Stehen keine Krystalle abschieden. Nun wurde in Wasser aufgenommen, mit Natriumcarbonat versetzt, bis sich eine schwach alkalische Reaktion zeigte, dann mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde über entwässertem Natriumsulfat getrocknet und der Äther hierauf abdestilliert. Der gelbe, zähflüssige Rückstand schied Krystalle von Rhomboëdern ähnlicher Form ab. Durch Umkrystallisieren aus heißem Alkohol konnten weiÑe Nadeln erhalten werden, welche den Schmelzpunkt von 96° zeigten, d. i. derselbe, der den Krystallen des Laktamäthers des *Pr*-3-Isopropylindolinon eigen war.

Die Analyse der aus heißem Alkohol gewonnenen Krystalle gab folgendes Resultat:

- I. 0·2294 g der im Vakuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 0·6428 g Kohlendioxyd und 0·1606 g Wasser.
- II. 0·2024 g derselben Substanz gaben $14\cdot2\text{ cm}^3$ feuchten Stickstoff, gemessen bei 20° und 712 mm Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{11}H_{12}O \cdot NCH_3$
	I.	II.	
C	76·41	—	76·19
H	7·89	—	7·93
N	—	7·5	7·4

Alkohol, Äther und Benzol lösen dieses Indolinon leicht in der Kälte, wogegen es von Wasser, selbst in der Siedehitze, nur wenig gelöst wird. Die beim Erkalten der heiß gesättigten Wasserlösung sich abscheidenden Krystalle zeigen denselben Schmelzpunkt wie das aus Alkohol krystallisierte Produkt. Mit Braunstein gibt die Lösung des Indolinons in konzentrierter Schwefelsäure zunächst eine karminrote und nach längerem Stehen eine braune Färbung. Kaliumdichromat rief anfangs eine ziegelrote Färbung hervor, die dann in Braun umschlug. Versetzt man eine wenige Milligramm Indolinon enthaltende Lösung in konzentrierte Salzsäure mit einem Tropfen Salpeterlösung, so tritt eine intensiv gelbgrüne Färbung auf.

Diese Reaktionen sowohl, wie die Elementaranalyse und die Bestimmung des Schmelzpunktes erwiesen die vorausgesetzte Identität des *Pr*-1ⁿ-Methyl-3-Isopropylindolinon mit dem Laktamäther des *Pr*-3-Isopropylindolinon.