

Über Indolinone

von

D. Lieber.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. April 1908.)

Angeregt durch Prof. Dr. Karl Brunner versuchte ich, die von dem Genannten entdeckte¹ und in mehreren Fällen durchgeführte Darstellungsmethode, welche es im allgemeinen gestattet, Phenylhydrazide der Fettsäuren und phenylsubstituierte Fettsäuren durch Erhitzen mit Kalk in Indolinone überzuführen, auf das Isobutyryl- α -Naphthylhydrazid und das Isobutyryl- β -Naphthylhydrazid auszudehnen.

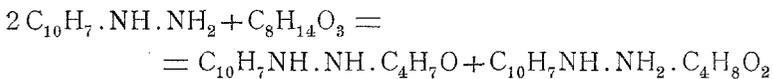
Zunächst versuchte ich, die genannten zwei Hydrazide durch längeres Erwärmen der entsprechenden Hydrazine,² wie sie im Handel erhältlich sind, mit überschüssiger *i*-Buttersäure zu erhalten, kam aber nach mehreren Versuchen insofern zu keinem günstigen Resultate, als ich nichtkrystallisierbare, schmierige Massen erhielt, die ich nicht zu reinigen vermochte. Da ich aus den schwachen Reaktionen, die die beiden Naphthylhydrazine mit Fehling'scher Lösung und Brenztraubensäure gaben, und aus der geringen Ausbeute beim Umkrystallisieren aus heißem Wasser, mit Grund auf eine bereits weit vorgeschrittene Zersetzung der Hydrazine, welche überdem auch ihr Aussehen bekundete, schließen konnte, verwendete ich in Hinkunft als Ausgangsmaterial die salzsauren Salze, auch im Handel erhältlich, und machte aus diesen durch Kalilauge die betreffenden Naphthylhydrazine frei; andererseits zog ich es,

¹ Monatshefte für Chemie, 17, 479; 18, 95, 527; 24, 568; 27, 1183.

² Annalen der Chemie, 232, 236.

durch einen Vorversuch belehrt, vor, statt der *i*-Buttersäure deren Anhydrid zu wählen.

Ich löste 50 g salzsaures α -Naphthylhydrazin in möglichst wenig heißem Wasser und versetzte die filtrierte Lösung mit 22 g gelösten Kaliumhydroxydes, wodurch das α -Naphthylhydrazin ausfiel. Bei dem nunmehr folgenden Abkühlen, Filtrieren und Waschen des Niederschlages trat durch die Berührung mit der Luft sofort eine oberflächliche Braunfärbung desselben ein; die Ausbeute betrug 67·5%. Das im Vakuum-exsikkator wohlgetrocknete Hydrazin wurde nun in möglichst wenig Benzol gelöst und zum Zwecke der Darstellung des *i*-Butyryl- α -Naphthylhydrazides mit 13·7 g, der für 27·4 g Hydrazin berechneten Menge, *i*-Buttersäureanhydrid zusammengebracht; es spielte sich nun unter starker Erwärmung der Vorgang ab, der sich durch die Gleichung

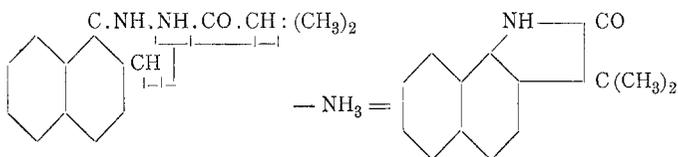


darstellen läßt, und schon aus der heißen Lösung schied sich eine dichte Krystallmasse ab. Durch Absaugen dieser Krystalle und ziemlich weitgehendes Abdestillieren des Benzols aus dem Filtrate gewann ich schließlich ein Gemenge von *i*-Butyl- α -Naphthylhydrazid und *i*-buttersaurem α -Naphthylhydrazin, welches von dem etwa noch unverbundenen Anteile der Ausgangsmaterialien und dem genannten Salze durch längeres Behandeln mit Wasser befreit wurde, und dessen Menge 86·3% der berechneten Menge betrug. Die wässrige Lösung des *i*-buttersauren Salzes gab beim Versetzen mit Kalilauge eine nur geringe Ausbeute an α -Naphthylhydrazin.

Pr-3, 3-Dimethyl- α -Naphthindolinon.

Das so gewonnene *i*-Butyl- α -Naphthylhydrazid erhitzte ich nun unter Anwendung eines Paraffinbades im Wasserstoffstrome in Portionen zu je 5 g mit etwa 20 g CaO bis 230° C. des Paraffins, während ein innerhalb des Fraktionierkolbens nahe an das Gemenge geführtes Thermometer 180° C. im Durchschnitte zeigte. Der Strom von trockenem Wasserstoffe

führte das sich abspaltende Ammoniak in vorgelegte halb-normale Salzsäure, welche mit Lackmus gefärbt, das Eintreten der Reaktion erkennen und durch maßanalytische Bestimmung deren quantitativen Verlauf verfolgen ließ. Auch der von mir verwendete Kalk war nach dem Vorgange Prof. Dr. Brunner's durch Löschen mit wenig Wasser und nochmaliges Glühen im Platintiegel möglichst fein verteilt. Die durchschnittlich auftretende Menge Ammoniak ergab sich aus den einzelnen Titrationen zu etwa 70% des berechneten Betrages. Der Vorgang läßt sich durch das folgende Schema wiedergeben:



Nach dem Abkühlen im Wasserstoffstrome löschte ich den Kalk mit Wasser und säuerte dann mit Salzsäure an, wobei das Indolinon, welches sich gebildet hatte, in Form von braunen Flocken zurückblieb. Es wurde zum Zwecke der Reinigung abgesaugt, mit Wasser, in dem es unlöslich ist, gewaschen, getrocknet und dann entweder aus heiß konzentrierten alkoholischen Lösungen durch Abkühlen oder durch Zugabe von Wasser umkrystallisiert, welche beiden Methoden aber nur durch häufig wiederholte Anwendung zum Ziele führten, sich aber trotzdem als die verwendbarsten der zahlreichen versuchten erwiesen. Schließlich erhielt ich weiße, kleine Krystalle von einem konstanten Schmelzpunkte, der bei 201° C. (unkorr.) lag. Die elementaranalytische Bestimmung von C, H und N ergab ebenso wie die Ermittlung des Molekulargewichtes durch Bestimmung der Erniedrigung des Gefrierpunktes von Eisessig eine Übereinstimmung mit den aus der Bildungsformel erwarteten Zahlenwerten, welche durch die folgende Angabe der Untersuchungsergebnisse wiedergegeben wird.

- I. 0·2180 g Substanz gaben 0·6351 g Kohlendioxyd und 0·1245 g Wasser.
- II. 0·3382 g Substanz gaben 18·5 cm³ feuchten Stickstoff, gemessen bei 12° C. und 727 mm Barometerstand.

III. In 15·85 g Eisessig gelöst, bewirkten 0·4259 g Substanz eine Gefrierpunktserniedrigung von 0·482°.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für |
|---------|----------|------|------------------|
| | I | II | $C_{14}H_{13}NO$ |
| C | 79·45 | — | 79·58 |
| H | 6·40 | — | 6·22 |
| N | — | 6·43 | 6·65 |

Molekulargewicht:

| | Gefunden | Berechnet |
|----------|----------|-----------|
| III..... | 217·3 | 211·17 |

Zur Molekulargewichtsbestimmung ist noch hinzuzufügen, daß drei Versuche, bei welchen Benzol als Lösungsmittel verwendet wurde, zu große Werte für die Molekulargröße ergaben. Überdem erwähne ich auch noch das Auftreten einer Rotblaufluoreszenz der Indolinlösungen in allen von mir verwendeten Lösungsmitteln; eine charakteristische Färbung beim Zusammenbringen von Kaliumbichromat oder Braunstein mit einer Auflösung des Indolinons in konzentrierter Schwefelsäure beobachtete ich nicht.

Laktamäther.

Um die Verbindung zu erhalten, erhitzte ich je 1 g *Pr*-3, 3-Dimethyl- α -Naphthindolinon mit 0·5 g Na, 10 cm^3 getrocknetem Methylalkohol und 3 cm^3 Methyljodid im zugeschmolzenen Rohre in einem Schießofen durch etwa 15 Stunden hindurch auf 120 bis 130° C. Nach dieser Zeit ließ ich das Rohr sich abkühlen und fand nach dem Öffnen desselben eine ölige, braune Flüssigkeit vor, die sich mit Äther ausschütteln, mit wenig schwefeliger Säure von der braunen Jodfärbung befreien und nach dem Abdunsten des Äthers leicht krystallisiert erhalten ließ. Dieses Produkt zeigte nach dem Umkrystallisieren aus demselben Lösungsmittel einen Schmelzpunkt von 78·5° C. (unkorr.) und es ergab die elementaranalytische Bestimmung seines Gehaltes an C, H und N die folgenden Zahlen:

I. 0·2266 g Substanz gaben 0·6649 g Kohlendioxyd und 0·1373 g Wasser.

II. 0·5856 g Substanz gaben 31·7 cm^3 feuchten Stickstoff, gemessen bei 18·5° C. und 715 mm Barometerstand.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_{15}H_{15}NO$ |
|---------|----------|------|-----------------------------------|
| | I | II | |
| C | 80·02 | — | 79·93 |
| H | 6·79 | — | 6·73 |
| N | — | 6·20 | 6·23 |

Acetylprodukt.

Zur Darstellung des Acetylproduktes wurde das Indolinon mit beiläufig der sechsfachen Menge Essigsäureanhydrid am Rückflußkühler erwärmt und nach etwa 6 Stunden mit etwas Wasser versetzt. Alsbald schieden sich Krystallbüschel ab und schließlich erstarrte die ganze Flüssigkeit nach Zugabe von mehr Wasser zu einer Krystallmasse. Das auf diese Weise erhaltene Produkt ließ sich aus heißem, starken Alkohol leicht umkrystallisieren und auf diese Weise reinigen. Sein Schmelzpunkt lag bei 106·5° C., die quantitative Bestimmung gab mit den vermuteten Zahlen folgende Übereinstimmung:

- I. 0·2040 g Substanz gaben 0·5691 g Kohlendioxyd und 0·1104 g Wasser.
 II. 0·3944 g Substanz gaben 19 cm^3 feuchten Stickstoff, gemessen bei 19° C. und 711·5 mm Barometerstand.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $C_{16}H_{15}NO_2$ |
|---------|----------|------|-------------------------------------|
| | I | II | |
| C | 76·09 | — | 75·83 |
| H | 6·06 | — | 5·98 |
| N | — | 5·48 | 5·55 |

Nunmehr versuchte ich noch ein Quecksilberchlorid-doppelsalz zu erhalten, indem ich die alkoholische Lösung des Indolinons mit gesättigter, wässriger Lösung von Quecksilberchlorid versetzte; allein dabei fiel ein Gemenge von Salz und freier Base aus. Als ich dann statt der wässrigen Lösung eine gesättigte, alkoholische Lösung von Sublimat verwendete, erhielt ich zwar beim Eindunsten der Lösung ein Doppelsalz,

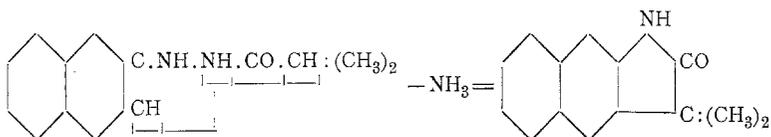
welches unter Zersetzung schmolz, mit Schwefelwasserstoff ebenso wie mit Silbernitrat Niederschläge gab und bei heftigem Erwärmen einen kohligen Rückstand hinterließ, sich aber nicht reinigen ließ. Wenn ich nämlich mit verdünntem Alkohol zu waschen versuchte, so löste sich scheinbar mehr von dem Indolinon als von dem noch anhaftenden Sublimat und es hinterblieb ein Gemenge, welches einen höheren Gehalt an Quecksilber, beziehungsweise Chlor aufwies, als der war, welcher sich nach der Annahme berechnen ließ, daß sich äquimolekulare Mengen von Sublimat und Indolinon aneinander anlagern; auch wechselten diese Mengen mit den Bedingungen beim Auswaschen. Bei der Verwendung von Wasser blieb dagegen schließlich reines Indolinon zurück, was auf die völlige Abspaltung des Sublimates schließen läßt. Zu diesen Ergebnissen führten außer den genannten Erkennungszeichen drei quantitative Chlor- und drei quantitative Quecksilberbestimmungen.

P-3, 3-Dimethyl- β -Naphthindolinon.

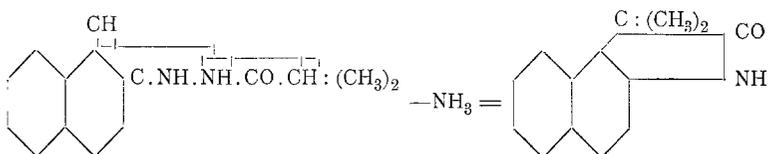
Auch zur Darstellung dieses, zum vorhin beschriebenen stellungsisomeren, Indolinons ging ich zunächst von dem salzsauren Salze des β -Naphthylhydrazins aus, machte aus diesem durch Kalilauge das β -Naphthylhydrazin frei und versetzte dessen Benzollösung mit der berechneten Menge *i*-Buttersäureanhydrid, um auf diese Weise zum β Naphthylhydrazid der *i* Buttersäure zu gelangen. Sowohl beim Freimachen der Base als auch bei der Darstellung des eben genannten Hydrazides fand ich keinen wesentlichen Unterschied gegenüber den analogen Operationen bei den α -Verbindungen, und da auch die Zahlen, welche Aufschluß geben über die Ausbeute, sich nicht sehr von denen im ersten Falle unterscheiden, so sehe ich davon ab, nähere Angaben über diese vorbereitenden Arbeiten zu machen.

Wieder erhitzte ich unter denselben Bedingungen wie früher je 5 g *i*-Butyryl- β -Naphthylhydrazid mit der beiläufig vierfachen Menge fein verteilten Kalziumoxydes im Wasserstoffstrome und titrierte das auftretende Ammoniak aus und fand auch hier im Durchschnitte etwa 70% des berechneten Betrages.

Für die Darstellung des Vorganges durch eine Strukturformel bleibt hier die Wahl zwischen den beiden folgenden offen:



oder



Wieder gewann ich das rohe Indolinon durch Löschen und Neutralisieren des Kalkes und krystallisierte es teils aus heißem, starkem, teils aus verdünntem Alkohol durch Wasserzugabe um. Nach oft wiederholtem Reinigen erhielt ich schließlich weiße Krystalle, welche konstant bei 145.5° C. (unkorr.) schmolzen. Die übrigen Eigenschaften stimmten mit den beim α -Indolinon erwähnten überein. Nun bestimmte ich elementaranalytisch den Gehalt an C, H und N und durch die Erniedrigung des Gefrierpunktes von Eisessig, die die Substanz hervorrief, das Molekulargewicht und fand dabei Zahlen, die mit den aus der Formel berechneten die folgende Übereinstimmung aufwiesen:

- I. 0.2397 g Substanz gaben 0.7004 g Kohlendioxyd und 0.1366 g Wasser.
- II. 0.2986 g Substanz gaben 18.9 cm^3 feuchten Stickstoff, gemessen bei 21° C. und 710 mm Barometerstand.
- III. In 15.85 g Eisessig gelöst, bewirkten 0.3153 g Substanz eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.372° .

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}$ |
|---------|----------|------|--|
| | I | II | |
| C | 79.69 | — | 79.58 |
| H | 6.38 | — | 6.22 |
| N | — | 6.69 | 6.65 |

Molekulargewicht:

| | Gefunden | Berechnet |
|----------|----------|-----------|
| III..... | 208·5 | 211·17 |

Laktamäther.

Um zu diesem zu gelangen, erhitzte ich je 1 g β -Indolinon mit 0·5 g Natrium, gelöst in 10 cm^3 trockenem Methylalkohol unter Zugabe von 3 cm^3 Methyljodid im zugeschmolzenen Rohre auf etwa 120° C. 15 Stunden lang. Wie beim α -Indolinon hatte sich dann eine braune, ölige Flüssigkeit gebildet, welche nach dem Entfärben durch wenig schweflige Säure mit Äther ausgeschüttelt wurde und nach dem Abdampfen dieses Lösungsmittels zu Krystallen erstarrte. Diese wurden gereinigt, wobei wieder Äther zur Anwendung kam und zeigten einen Schmelzpunkt von 155·5° C. Bei der Bestimmung von C, H und N ergaben sich die folgenden Zahlen:

- I. 0·2336 g Substanz gaben 0·6980 g Kohlendioxyd und 0·1410 g Wasser.
 II. 0·3090 g Substanz gaben 16·2 cm^3 feuchten Stickstoff, gemessen bei 18·7° C. und 715·2 mm Barometerstand.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für |
|---------|----------|------|------------------|
| | I | II | $C_{15}H_{15}NO$ |
| C | 79·64 | — | 79·93 |
| H | 6·76 | — | 6·73 |
| N | — | 5·99 | 6·23 |

Acetylprodukt.

Dasselbe stellte ich in der Weise dar, daß ich das β -Indolinon mit der etwa 5 bis 6 fachen Menge Essigsäureanhydrid in einem Kolben mit Luftkühlrohr mehrere Stunden lang erhitzte. Nach dem Abkühlen fiel entsprechend der Zugabe von Wasser das Acetylprodukt in Form glänzender Krystallbüschel aus, die sich durch Umkrystallisieren aus heißem, starkem Alkohol leicht reinigen ließen und dann einen Schmelzpunkt von 139·5° C. (unkorr.) konstant zeigten; sie waren nach dem mehrmaligen Umkrystallisieren rein weiß. Die Ana-

lysenresultate waren im Vergleich zu den berechneten Zahlen für C, H und N die folgenden:

- I. 0·1865 g Substanz gaben 0·5170 g Kohlendioxyd und 0·1026 g Wasser.
 II. 0·3196 g Substanz gaben 17 cm³ feuchten Stickstoff, gemessen bei 19° C. und 714·1 mm Barometerstand.

In 100 Teilen:

| | Gefunden | | Berechnet für |
|---------|----------|------|--------------------|
| | I | II | $C_{16}H_{15}O_2N$ |
| C | 75·60 | — | 75·83 |
| H | 6·17 | — | 5·98 |
| N | — | 5·64 | 5·55 |

Aus den α - und β -Naphthylhydraziden der Isobuttersäure entstehen somit bei Erhitzen mit Kalk die entsprechenden Indolinone unter Ammoniakabspaltung ebenso wie bei den Phenyhydraziden dieser Säure. Jedoch ist zu bemerken, daß, obwohl die Ammoniakabgabe auf einen ebenso leichten Zerfall dieser Hydrazide schließen läßt, die gebildeten Indolinone selbst wegen ihrer geringen Krystallisationsfähigkeit und ihrer Unbeständigkeit gegenüber Salzsäure, nicht in der Menge erhalten werden konnten, welche sich aus der Ammoniakabgabe berechnen ließ.

Von Naphthindolinonen habe ich in der Literatur nur das α - und β -Naphthoxindol vorgefunden, welche Hinsberg¹ aus den Naphthylindolsulfosäuren durch Erhitzen mit Salzsäure darstellte. Daher sind die oben beschriebenen Naphthindolinone neu. Es bliebe noch zu versuchen übrig, ob Naphthylhydrazide anderer Fettsäuren ebenso leicht die Bildung neuer Indolinone zulassen.

¹ Berl. Ber., 21, 114 (1888).