

Eine neue Gruppe substituierter Dioxindole

von

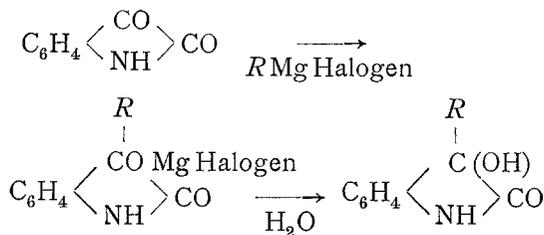
Moritz Kohn.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. April 1910.)

Seit der klassischen Arbeit von Baeyer und Knop¹ ist das Dioxindol erst vor einigen Jahren von Heller² neuerlich dargestellt und genauer untersucht worden. Von Alkylderivaten des Dioxindols sind lediglich die am Stickstoff alkylierten Produkte bekannt, welche Colman³ sowie Michaelis⁴ beschrieben haben.

Eine neue Gruppe von substituierten Dioxindolen läßt sich, wie im folgenden mitgeteilt wird, erhalten, wenn man das Isatin der Grignard'schen Reaktion unterwirft.



Trotzdem stets auf ein Mol Isatin $2\frac{1}{2}$ Mole der magnesiumorganischen Verbindung kamen, war bloß eine Carbonylgruppe des Isatins in Reaktion getreten. Das Verhalten des Isatins bei der Grignard'schen Reaktion erinnert mithin an das Verhalten des Phtalimids und der alkylierten Phtalimide bei der Grignard-

¹ Annalen, 140, 9 u. f.

² Berl. Ber., 37, 946.

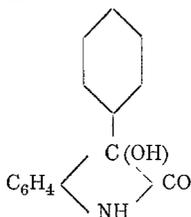
³ Annalen, 248, 121.

⁴ Berl. Ber., 30, 2814.

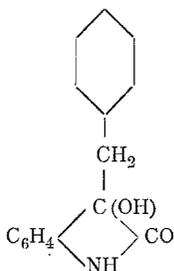
schen Reaktion, welche nach den Beobachtungen von Sachs und Ludwig¹ sowie von Beis² sich auch nur mit einem Molekül Magnesiumhalogenalkyl in Reaktion bringen ließen, indem Abkömmlinge des Isoindolinons resultierten.

Die außerordentlich geringe Löslichkeit des Isatins in Äther hat zur Folge, daß stets ein Teil des verarbeiteten Isatins unangegriffen bleibt, indem er von der entstehenden zähen Magnesiumverbindung umhüllt und so der weiteren Umsetzung entzogen wird. Das den Rohprodukten beigemengte Isatin erschwert auch ihre weitere Reinigung in erheblichem Maße.

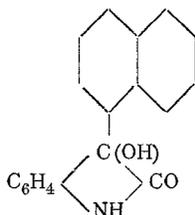
Bisher wurde durch Einwirkung von Phenylmagnesiumbromid das Phenylderivat



durch Einwirkung von Benzylmagnesiumbromid das Benzylderivat



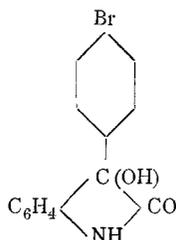
durch Einwirkung von α -Naphthylmagnesiumbromid das α -Naphthylderivat



¹ Berl. Ber., 37, 385.

² Comptes rendus, 1904, I, 987.

und schließlich durch Einwirkung von *p*-Bromphenylmagnesiumbromid das *p*-Bromphenylderivat



erhalten. In allen vier Fällen wurde nach dem gleichen Verfahren gearbeitet: Die aus $2\frac{1}{2}$ Molen der Halogenverbindung in der üblichen Weise bereitete Grignardlösung wird von dem unverbrauchten Magnesium abgegossen und hierauf 1 Mol fein gepulverten Isatins in kleinen Anteilen eingetragen. Sodann wird der Kolbeninhalt, aus dem die Magnesiumverbindung sich in Form eines zähen Kleisters abgeschieden hat, noch eine halbe Stunde in lebhaftem Sieden erhalten. Hierauf wird erkalten gelassen und mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure unter guter Kühlung zersetzt. Nachdem der Äther auf dem Wasserbade verjagt ist, wird die Flüssigkeit einer Wasserdampfdestillation unterworfen, um sie von den flüchtigen Reaktionsprodukten (Benzol, Diphenyl, Toluol etc.) zu befreien. Das gelbbraune Rohprodukt wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und schließlich in fein gepulvertem Zustande mit 20- bis 30prozentiger überschüssiger Kalilauge während einer Stunde im siedenden Wasserbade digeriert. Hierbei gehen die Dioxindole in Lösung. Man saugt die alkalischen Flüssigkeiten auf gehärtetem Filter ab und fällt aus dem Filtrate durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure die Dioxindole aus. Die Fällung, welche bereits bedeutend lichter gefärbt ist als das Rohprodukt, wird neuerlich abgesaugt, mit Wassernachgewaschen und schließlich mehrmals aus Alkohol oder aus 50prozentiger Essigsäure, eventuell unter Tierkohlezusatz umkrystallisiert. Man erhält so die Dioxindole in Form rein weißer, nadeliger Krystalle.

Ob in der Lösung der Dioxindole in Alkalilaugen Alkalisalze enthalten sind, in welchen an Stelle des Imidowasserstoffes Kalium eingetreten ist, oder ob der Laktamring bei der

Einwirkung der Alkalis unter Bildung der entsprechenden Aminomandelsäuren aufgesprengt wird, ist vorläufig noch nicht untersucht worden.

Das Phenylderivat, aus Alkohol unter Zusatz von Tierkohle umkrystallisiert, bildet lange, weiße, glänzende Nadeln, die bei 213° (unkorr.) zu einer gelbbraunen klaren Flüssigkeit schmelzen. Die Analyse ergab:

- I. 0.1836 g vakuumtrockener Substanz lieferten bei der Verbrennung 0.5043 g CO_2 und $0.0841\text{ g H}_2\text{O}$.
 II. 0.2462 g lieferten 13.4 cm^3 trockenen Stickstoff bei 19° C. und 746 mm Barometerstand.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$
	I.	II.	
C	74.91	—	74.61
H	5.09	—	4.93
N ..	—	6.24	6.23

Die Substanz ist auch in stark verdünnter Essigsäure leicht löslich, ziemlich schwer löslich in Äther; in Spuren löst sie sich auch in kochendem Wasser.

Das Benzylderivat wurde für die Analysen mehrmals aus Alkohol umkrystallisiert. Es bildet weiße, nadelförmige Kryställchen, die bei 171 bis 173° schmelzen.

- I. 0.1757 g vakuumtrockener Substanz lieferten 0.4834 g CO_2 und $0.0830\text{ g H}_2\text{O}$.
 II. 0.2312 g lieferten 0.6380 g CO_2 und $0.1130\text{ g H}_2\text{O}$.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}$
	I.	II.	
C	75.03	75.26	75.26
H	5.24	5.43	5.53

Der Körper ist auch in heißem Wasser löslich. In gut ausgebildeten prismatischen Nadeln bleibt er beim Abdunsten seiner ätherischen Lösungen zurück.

Zur Gewinnung des α -Naphtylderivates muß das Rohprodukt des öfteren mit heißer Kalilauge ausgezogen

werden. Die Substanz wurde zunächst aus Alkohol, sodann aus 50prozentiger Essigsäure umkrystallisiert und für die Analysen bei 110° getrocknet.

- I. 0·1778 g lieferten bei der Verbrennung 0·5119 g CO₂ und 0·0720 g H₂O.
 II. 0·2019 g lieferten 0·5792 g CO₂ und 0·0836 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	C ₁₈ H ₁₃ O ₂ N
C	78·53	78·27	78·49
H	4·50	4·60	4·77

Die Substanz beginnt sich oberhalb 200° zu verfärben und schmilzt bei 233°.

Das *p*-Bromphenylderivat wurde zunächst mehrmals aus 50prozentiger Essigsäure und schließlich aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Es bildet feine wollige Nadelchen, die bei 193 bis 195° (unkorr.) unter Verfärbung schmelzen.

0·1903 g vakuumtrockener Substanz lieferten 0·1192 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		C ₁₄ H ₁₀ BrO ₂ N
Br	26·66	26·30

Im reinen und trockenen Zustande sind sämtliche hier beschriebene Dioxindole völlig luftbeständig.