

Neue Derivate von 3,3-Dimethylindolinonen

(I. Mitteilung)

Von

KARL BRUNNER und MITARBEITERN

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Innsbruck

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1931)

Indolinone bilden fast ebenso leicht wie Phenole bei der Einwirkung von Halogenen, von Salpetersäure und von konzentrierter Schwefelsäure die entsprechenden Substitutionsprodukte.

Einzelne Brom- und Nitroderivate wurden schon vor Jahren gelegentlich der Mitteilungen über die Gewinnung mehrerer Indolinone angeführt.

Neue mittlerweile gewonnene Chlor- und Jodderivate, ferner neue Nitrokörper sowohl des 3,3-Dimethylindolinons als auch der aus den drei Tolyhydraziden hergestellten Indolinone, endlich ein bisher nicht bekanntes Amidoindolinon und eine mit dieser Aminoverbindung erhaltene Chinolinbase gaben zur vorliegenden Publikation die Veranlassung, der in nächster Zeit eine zweite Mitteilung über Sulfosäuren der Indolinone und über Thioindolinone folgen wird.

Ferner gewinnt diese Mitteilung dadurch an Wert, daß sie über die mir erst in jüngster Zeit gelungenen Versuche berichtet, die zur Ermittlung der Eintrittsstelle der Substituenten und somit zur Aufklärung der Konstitution führten.

Zum eingehenden Studium der Substitutionsprodukte ging ich vom 3,3-Dimethylindolinon und von im Benzolkern methylierten 3,3-Dimethylindolinonen aus, weil die Indolinone, welche an der Stelle Pr-3 beide Wasserstoffatome durch Methylgruppen ersetzt haben, die beständigsten sind und mit den oben erwähnten Reagentien keine direkte Substitution im Pyrrolkern zulassen. Sie sind außerdem leicht und mit guter Ausbeute aus den Phenyl- bzw. den Tolyhydraziden der Isobuttersäure durch Ammoniakabspaltung zu erhalten.

Für die Durchführung der Ammoniakabspaltung habe ich

immer mein Verfahren¹, bei dem ein inniges Gemenge des Säurehydrazides mit 3 Teilen gelöschten und dann wieder frisch gebrannten Kalkes bei einer Badtemperatur von 200—230°, bis die Ammoniakabgabe fast beendet ist, ungefähr eine Stunde erhitzt wird, mit einigen Verbesserungen² benutzt, obwohl ein nachher aufgefundenes und von C. F. BOEHRINGER & SÖHNE patentiertes Verfahren³, bei dem die Alkalimetallverbindungen der Phenyl- bzw. Tolylydrazide erhitzt werden, für die Darstellung von Indolinonen im großen bequemer durchführbar sein soll.

Im folgenden bringe ich nun die bisher nicht veröffentlichten Ergebnisse der teils von mir, teils von Mitarbeitern ausgeführten Experimentaluntersuchung über die Bildung und Eigenschaften und Konstitution von Derivaten der 3, 3-Dimethylindolinone. Die Untersuchungen wurden im Chemischen Institute der Universität in Innsbruck ausgearbeitet, nur das in der demnächst folgenden II. Mitteilung enthaltene Kapitel über Thioindolinone wurde von meinem Sohne im chemischen Laboratorium der Uni-

¹ Monatsh. Chem. 18, 1897, S. 95; 27, 1906, S. 1183, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 106, 1897, S. 104; 115, 1906, S. 987.

² Statt, wie früher ich empfahl, Wasserstoff durchzuleiten, war es bei der Gewinnung obiger Indolinone zulässig, den mit dem Kalkgemenge bis zum Hals vollgefüllten Fraktionierkolben mit Kork zu verschließen. Die bei der Reaktion auftretenden Dämpfe entwichen durch ein säbelförmig erweitertes Ansatzrohr, mit dem der Kolben versehen war. In dem Ansatzrohr verdichtete sich etwas Anilin und unverändertes Säurehydrazid (zusammen zirka 7% des verwendeten Hydrazides), während das abgespaltete Ammoniak in eine Vorlage mit angesäuerter Lackmuslösung eintrat. Durch einen Tropftrichter, der durch den Verschuß der Vorlage führte, wurde so lange verdünnte Salzsäure zugegeben, bis endlich die vorher rasch eintretende Blaufärbung nach 5 Minuten erst eintrat. Dann wurde die Vorlage beseitigt, das im Ansatzrohr angesammelte Öl entfernt und noch überdies das Rohr und der Kolbenhals gereinigt und endlich der Inhalt des Kolbens in ein dünnwandiges Gefäß, worin sich verdünnte Salzsäure befindet, nach dem Auflockern mit einem Draht allmählich eingetragen. Um das ausgeschiedene Indolinon möglichst vollständig von Kalk zu befreien, wird mit Salzsäure übersättigt und erwärmt. Nach mehrstündigem Erkalten wird das Rohprodukt auf dem Büchner-Trichter gesammelt, gewaschen und noch feucht in 15%iger Kalilauge im kochenden Wasserbade gelöst und nach dem Absetzen klar abgegossen. Beim Übersättigen mit Salzsäure fällt dann das Indolinon fast weiß aus und zeigt nach dem Waschen und Trocknen meist schon den richtigen Schmelzpunkt. Andernfalls muß es durch Lösen in warmem Alkohol umkristallisiert werden.

³ D. R. P. Nr. 218.727 vom 27. Juni 1908, Friedländer, Teerfarben-Fabrikation 9, 1908—1910, S. 968.

versität Freiburg i. B. ausgeführt⁴, dessen damaliger Vorstand Herr Geheimrat L. GATTERMANN mir seinerzeit wegen des Zusammenhanges mit meinen Arbeiten über Indolinone die weitere Publikation erlaubte, die im ganz kurzen Auszuge, da sie bisher in keiner Zeitschrift erfolgte, aufgenommen wird.

1. Substitution mit Halogenen.

3,3-Dimethyl-dichlorindolinon.

Nach mehreren Vorversuchen wurde erkannt, daß ein einheitliches Produkt sofort durch Einleiten von trockenem Chlor in eine auf 6—10° abgekühlte Lösung von 1 Teil 3,3-Dimethylindolinon in 5 Teilen Eisessig nach mehrmaligem Schütteln der gesättigten Lösung erhalten wird. Das Chlorprodukt fällt zum Teil schon beim Einleiten und Stehen der Eisessiglösung in fünfseitigen Tafeln kristallisiert, vollständig aber erst nach der Verdünnung mit Wasser in Form von zarten weißen Nadeln. Beide Fällungen zeigten nach dem Umlösen in Alkohol den gleichen Schmelzpunkt, ihre Menge betrug 80% der für ein Dichlorindolinon berechneten. Nach nochmaligem Umkristallisieren schmolz das nun analysenreine Dichlorindolinon bei 185·6° korr.

0·2307 g Chlorprodukt gaben nach dem Glühen mit Kalk 0·2879 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{10}H_9ONCl_2$: Cl 30·85%.

Gef.: Cl 30·87%.

Die Kristalle lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure farblos, die Lösung färbt sich, mit wenig Kaliumbichromatpulver verrieben, zunächst braun, nach ungefähr fünf Minuten aber nimmt sie eine schöne kirschrote Färbung an.

Erwärmt man das Produkt mit ungefähr 10%iger chlorfreier Natronlauge im kochenden Wasserbade, so geht es in Lösung, scheidet sich aber beim Erkalten als Natriumsalz größtenteils wieder in Form von glänzenden Nadeln ab, die beim Verdünnen und Erwärmen leicht in Lösung gehen. Wird diese Lösung mit Salpetersäure übersättigt und vom ausgeschiedenen Dichlorindolinon nach dem Erkalten filtriert, so entsteht im Filtrat mit Silbernitrat keine Trübung. Diese Reaktion beweist, daß im Dichlor-3,3-dimethylindolinon Chlor nicht im Pyrrolkern, sondern

⁴ Inaugural-Dissertation, vorgelegt der Naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät der Universität zu Freiburg im Breisgau von WALTER BRUNNER, 1914.

im Benzolkern sich befindet. Die Stellung der Chloratome ist sicher dieselbe wie im Dibrom-3,3-dimethylindolinon, das von mir schon früher⁵ untersucht wurde, wozu aber noch folgendes nun erst mitgeteilt werden kann.

3,3-Dimethyl-dibromindolinon.

Das Bromprodukt schmilzt nicht schon bei 181°, wie anfänglich gefunden wurde⁶, sondern nach Behandlung mit schwefeliger Säure, darauf folgender Sublimation, die wie beim Dichlorindolinon, unter 7 mm Druck ab 200° ohne Zersetzung erfolgt, und nachfolgender Kristallisation aus Alkohol erst bei 187·6° korr., also um 2° höher als obiges Dichlorindolinon. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich farblos, Stäubchen von Kaliumbichromat, mit der Lösung verrieben, bewirken eine Färbung, die zunächst violett, dann rasch gelbbraun und nach wenigen Minuten kirschrot wird.

Bezüglich der *Konstitution* dieses *Dibromindolinons* wurde schon in der oben zitierten Mitteilung darauf hingewiesen, daß die Bromatome in den Benzolrest des Indolinonmoleküls eingetreten sein müssen, weil die Verbindung selbst beim Kochen mit konzentrierter Kalilauge an diese Brom nicht abgibt.

Die Bestimmung der Stellung der Bromatome im Benzolring bereitete Schwierigkeiten. Der zunächst naheliegende Versuch, durch Oxydation das Dibromindolinon in eine Dibrombenzoesäure von bekannter Stellung überzuführen, war erfolglos, weil mäßige Oxydation keine Veränderung, kräftige Oxydation aber eine vollständige Zerstörung der Verbindung herbeiführte.

Erst durch eine Synthese, die von einem Dibromphenylhydrazin von bekannter Stellung der Bromatome ausging, kam ich bei der Anwendung einer Reaktion, die eine Temperatursteigerung über 100° nicht erforderte, zum Ziel. Eine derartige Reaktion schien mir die Bildung eines Indolinons durch die mäßige Oxydation der entsprechenden *3,3-Dimethylindoleninbase* zu sein.

Ich ging daher, weil weder Dibromphenylhydrazine, ja nicht einmal mehr Dibromaniline noch auch Nitrodibrombenzole im Handel erhältlich sind, von dem bei Schering-Kahlbaum erhältlichen Paradibrombenzol

⁵ Monatsh. Chem. 18, 1897, S. 113, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 106, 1897, S. 113.

⁶ Ebendort.

(F. P. 89°) aus, führte dies nach KÖRNER⁷ in 1,2,5-Nitrodibrombenzol über und gewann durch die Reduktion mit Zinn und Salzsäure 1,2,5-Amidodibrombenzol, das nach der Überführung in das schwerlösliche Nitrat⁸ genügend rein vom Schmelzpunkt 52—54° erhalten wurde. Durch Diazotieren und Behandlung der Lösung mit Zinnchlorür und Salzsäure erhielt ich salzsaures Dibromphenylhydrazin, das nach der Zerlegung mit Natronlauge die freie Base ergab, die nach der Aufnahme in Äther, Trocknen der ätherischen Lösung mit Kaliumkarbonat beim Abdestillieren des Äthers bald kristallisierte.

Nach dem vollständigen Vertreiben des Äthers bekam ich durch Umlösen mit kochendem Ligroin das Dibromphenylhydrazin⁹ der Stellung ($N_2H_3 : Br : Br = 1 : 2 : 5$) hinlänglich rein, F. P. 92—93°. Zur Überführung in die Indoleninbase übergoß ich das Dibromphenylhydrazin in einem Rundkolben, der mit einem Rückflußkühler verbunden war, mit der fünffachen Menge absolutem Äther und brachte frisch im Kohlendioxidstrom destillierten Isobutyraldehyd im geringen Überschuß zu, wodurch das vorher nur suspendierte Dibromphenylhydrazin unter mäßiger Temperaturerhöhung in Lösung ging. Zur Vollendung der Hydrazonbildung ließ ich das Gemisch mehrere Stunden bei Raumtemperatur stehen und erwärmte schließlich eine Stunde auf dem Wasserbade. Nach dem Trocknen mit entwässertem Glaubersalz wurde die filtrierte Lösung in einem Rundkolben zur Vertreibung des Äthers und ungebundenen Isobutyraldehydes unter Evakuieren auf dem Wasserbade erwärmt. Das zurückgebliebene Hydrazon behandelte ich nach dem *von mir* zur Bildung von Indoleninbasen *zuerst aufgefundenen Verfahren*¹⁰ mit der dreifachen Menge frisch geschmolzenen Zinkchlorides, das in möglichst wenig absolutem Alkohol durch Erwärmen am Rückflußkühler gelöst war, u. zw. gab ich die abgekühlte Zinkchloridlösung allmählich zum Hydrazon.

Die Mischung ließ ich zunächst bei Raumtemperatur gut verschlossen 24 Stunden stehen, dann erwärmte ich im Wasserstoffstrome durch 4 Stunden auf dem Wasserbade. Nach dem Erkalten vermischte ich das sirupdicke Reaktionsprodukt mit 50 cm^3 absolutem Äther und ließ es verschlossen 24 Stunden im Eisschrank stehen. Unterdessen hatte sich ein Salz in Krusten

⁷ Jahrber. Chem. 1875, S. 304.

⁸ VIKTOR MEYER und O. STUBER, Liebigs Ann. 165, 1873, S. 180.

⁹ ALB. NEUFELD, Liebigs Ann. 248, 1888, S. 96.

¹⁰ Monatsh. Chem. 16, 1895, S. 849, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 104, 1895, S. 731.

abgeschieden, das gesammelt, mit Äther gewaschen, nach dem Liegen über Schwefelsäure im Vakuum dem Gewichte nach 40% des verwendeten Hydrazons betrug. Das Salz war nicht einheitlich, schmolz bei 140—150° und enthielt neben einer organischen Base, Ammoniak, Zink und Chlor.

In der Überzeugung, daß die im Salz enthaltene organische Base, 3, 3-Dimethyl-4, 7-dibromindolenin ist, denn nur diese Verbindung konnte sich aus dem 1, 2, 5-Dibromphenylhydrazon des Isobutyraldehydes unter Ringschluß durch Ammonabgabe bilden, habe ich ohne weiteres das Salz einem Oxydationsverfahren unterzogen, welches mich, wie ich durch Vorversuche ermittelte, vom Zinkdoppelsalze¹¹ meiner aus dem Isobutyraldehyd gewonnenen Base zum 3, 3-Dimethylindolinon gelangen ließ. Ich erreichte dies durch Eintragen von 2 g Salz in ein auf 8° abgekühltes Gemisch von 40 cm³ 3%iger Permanganatlösung und 60 g Kalilauge, die 12 g Ätzkali enthielt. Das wiederholt aufgeschüttelte Gemisch ließ ich zuerst bei 8—10° ungefähr 18 Stunden, dann noch 24 Stunden bei Zimmertemperatur aufeinander einwirken. Hernach nahm ich mit wenig Alkohol die Manganatfärbung weg, filtrierte die vorher erwärmte Flüssigkeit und leitete in das klare Filtrat Kohlendioxyd ein. Hiedurch fiel ein weißlichgelber kristallinischer Niederschlag, der nach dem Waschen und Trocknen nur 0.12 g wog. Bei der Sublimation im Vakuum, die bei 10 mm Druck schon bei 180° vor sich ging, erhielt ich ein krystallisiertes Produkt, das nach dem Lösen in warmem Alkohol sich in Form dünner Blättchen ausschied, die bei 168° korr. schmolzen. Die Kristalle lösen sich in 15%iger Natronlauge beim Erwärmen und scheiden sich beim Erkalten als Salz ab, das beim Verdünnen in Lösung geht. Säuren, selbst Kohlensäure, fällen das Produkt aus der alkalischen Lösung aus. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure nimmt, mit Stäubchen von Kaliumbichromat verrieben, eine blaßrötliche, später dunkelrote Färbung an.

Der Bildung gemäß ist dieses Produkt ein 3, 3-Dimethyl-4, 7-dibromindolinon, da aber der Schmelzpunkt um 20° tiefer liegt, als der des 3, 3-Dimethyldibromindolinons, welches durch Einwirkung von Bromwasser auf 3, 3-Dimethylindolinon entsteht, so muß letzteres eine andere Stellung der Bromatome haben.

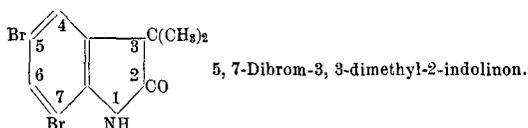
Ein mit dem bei 187.6° korr. schmelzenden Dimethyldibrom-

¹¹ Siehe das vorhergehende Zitat S. 850 bzw. 732.

indolinon identisches Produkt erhielt ich erst, als ich mir nach L. MICHAELIS¹² das Dibromphenylhydrazin der Stellung ($N_2H_3 : Br : Br = 1 : 2 : 4$) herstellte und über das Isobutyrylhydrazon in analoger Weise in das Indolinon überführte.

Dabei ist nur zu bemerken, daß sich nach der Behandlung mit alkoholischem Chlorzink auf Zusatz von Äther kein Zinkdoppelsalz ausschied. Ich behandelte die nach Zugabe von Äther erhaltene Lösung mit stark verdünnter Salzsäure, um Chlorzink in wässrige Lösung zu bringen und sie mit dem Scheidetrichter zu beseitigen, während die alkoholisch-ätherische Lösung neben etwa entstandenem Dibromdimethylindol die durch Hydrolyse frei gewordene Base vorwiegend enthielt. Nach dem Trocknen mit entwässertem Natriumsulfat konnte durch Vermischen der filtrierten ätherischen Lösung mit dem doppelten Volum Petroläther die Indoleninverbindung als ölige Trübung gefällt werden, die sich nach mehrstündigem Stehen im verschlossenen Gefäß so zähflüssig auf dem Boden absetzte, daß die Fällung von der Lösung durch Abgießen befreit werden konnte. Nachdem diese ölige Fällung durch mehrtägiges Verweilen im Vakuumexsikkator über Paraffin vom Äther und Petroläther befreit worden war, wurde sie in möglichst wenig Eisessig gelöst, diese Lösung nach Zusatz von Eis mit Lauge übersättigt und, wie in vorausgehend beschriebener Weise mit 3%iger Permanganatlösung behandelt. Die hernach mit wenigen Tropfen Weingeist entfärbte und warm filtrierte alkalische Lösung gab nach der Übersättigung mit Salzsäure eine weißliche kristallinische Fällung, die nach dem Auswaschen und Trocknen der Sublimation im Vakuum unterworfen wurde. Sie sublimierte bei 9 mm Druck ab 178° vollständig.

Das in fast rein weißen Kristallkörnern angesammelte Sublimat ergab nach dem Umlösen in Alkohol Kristalle, die scharf bei 185·5° schmolzen und deren Mischschmelzpunkt mit dem aus 3,3-Dimethylindolinon und Bromwasser hergestellten Produkt bei 186° lag. Da auch die Färbung mit konzentrierter Schwefelsäure und Kaliumbichromat übereinstimmte, so ist die Identität sichergestellt und kommt somit dem bei der Einwirkung von Bromwasser auf die Eisessiglösung des 3,3-Dimethylindolinons erhaltenen Dibromindolinon die folgende Konstitutionsformel und Benennung zu:



3, 3 - D i m e t h y l m o n o j o d i n d o l i n o n e.

Während die Einwirkung von elementarem Chlor oder Brom auf die Eisessiglösung des 3,3-Dimethylindolinons unmittelbar

¹² Ber. D. ch. G. 26, 1893, S. 2192.

zu zweifach substituierten Derivaten führte, konnte mit elementarem Jod selbst bei der Wärme des kochenden Wasserbades keine Substitution erreicht werden. Sie gelang erst bei Gegenwart von Kaliumjodat¹³.

1 g 3, 3-Dimethylindolinon wurde in einem Glaskolben, der mit einem Luftkühlrohr versehen war, in 10 cm³ Eisessig gelöst. In die zum schwachen Kochen erhitzte Lösung trug ich tropfenweise eine mit wenig Wasser durch Erwärmen bereitete Lösung von 1 g Kaliumjodid und 0.7 g Kaliumjodat ein und erhielt im Kochen, während ich das im Kühlrohr verdichtete Jod ab und zu mit 7 cm³ Eisessig in den Kolben nachwusch. Nach halbstündigem Kochen ließ ich die nur schwach gelbe Lösung über Nacht erkalten. Unterdessen hatte sich eine Ausscheidung von farblosen Kristallnadeln gebildet, die ich, ohne mit Wasser zu verdünnen, auf einer Saugplatte sammelte und mit wenig Eisessig nachwusch. Das Filtrat behandelte ich wieder, wie anfangs, in der Kochhitze mit einem gleichen Gemisch von Kaliumjodid und Kaliumjodat. Nach 16stündigem Stehen im kalten Raum hatte sich eine gleich aussehende Kristallabscheidung gebildet. Nach dem Waschen mit Wasser und mehrstündigem Trocknen an der Luft wog die erste Abscheidung 0.44 g und zeigte den Schmelzpunkt 166—168°, die zweite 0.52 g und schmolz bei 172—173°. Beide stellten also dasselbe Produkt dar, das als einheitlich gelten konnte, da der Schmelzpunkt nach zweimaligem Umkristallisieren aus warmem Alkohol von zirka 50% gleichblieb und bei 172.7—173° korr. lag. Die Verbindung sublimiert bei 8 mm Druck ab 160° unzersetzt in Form von vierseitigen Blättern, die, nochmals aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, bei 173.7° korr. schmelzen.

0.19563 g wurden in verdünntem Alkohol gelöst, hernach mit Natriumamalgam 24 Stunden bei Raumtemperatur endlich eine Stunde auf dem Wasserbade behandelt. Die vom Quecksilber abgeessene Lösung wurde vom Alkohol befreit, mit dem Waschwasser des Quecksilbers vereint und mit Salpetersäure übersättigt. In der von einer geringen Trübung abfiltrierten Lösung fiel mit Silbernitrat Jodsilber. Im Filtrat war, wie nach dem Ausschütteln mit Äther erkannt wurde, reines 3, 3-Dimethylindolinon. Die Menge des Jodsilbers betrug 0.15997 g.

Ber. für C₁₀H₁₀ONJ: J 44.22%.

Gef.: J 44.20%.

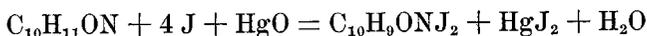
Die Kristalle lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure

¹³ Auf meine Veranlassung hat vor sechs Jahren schon Herr PAUL STOCK ähnlich die Jodsubstitution versucht, bekam aber kein reines Produkt.

farblos, diese Lösung wird, mit wenig Kaliumbichromat verrieben, braun, nach Minuten aber blauviolett.

In 20%iger Natronlauge gibt die Verbindung ein schwerlösliches Salz, das erst beim Kochen damit sich klar löst, beim Erkalten aber wieder sich abscheidet. Die durch Kochen mit 20%iger Natronlauge bewirkte Lösung gibt nach dem Verdünnen und Übersättigen mit Salpetersäure auf Zusatz von Silbernitrat keine Fällung, woraus zu schließen ist, daß Jod einen Wasserstoff des Benzolkerns im Indolinring substituiert hat. Es liegt somit ein Monojod-3,3-dimethylindolinon von vorläufig noch nicht bestimmter Stellung des Jodes im Benzolrest vor.

Um etwa zu einem zweifach mit Jod substituierten 3,3-Dimethylindolinon zu gelangen, versuchte ich ein von VICTOR MEYER und HANS KREIS mit Erfolg zur Darstellung von Mono- und Dijodthiophen benütztes Verfahren¹⁴, bei dem entsprechend der Gleichung:



für je 1 g 3,3-Dimethylindolinon ca. 3·5 g Jod und 1·5 g gelbes Quecksilberoxyd anzuwenden waren.

Zur Ausführung des Versuches löste ich in einem mit Glasstopfen verschließbaren Erlenmeyerkolben 2 g Dimethylindolinon in 50 cm³ Tetrachlorkohlenstoff und setzte eine Lösung von 7 g Jod in 300 cm³ Tetrachlorkohlenstoff und endlich 3 g gelbes Quecksilberoxyd nach und nach unter Schütteln hinzu. Die Mischung blieb bei Zimmertemperatur unter öfterem Aufrühren des Bodensatzes 96 Stunden stehen. Hernach wurde die noch blaßviolett gefärbte Lösung abgossen, filtriert und im kochenden Wasserbade destilliert. Der hiebei zurückgebliebene Rückstand war sirupdick und enthielt noch etwas Quecksilberjodid. Er wurde in Alkohol warm gelöst und zu dieser Lösung der nach dem Abgießen des Tetrachlorkohlenstoffes gebliebene und davon durch Erwärmen vollständig befreite Bodensatz, der harte Klumpen von Quecksilberoxyjodid und Jodindolinon enthält und daher in einer Reibschale zerrieben werden mußte, hinzugegeben. Der so erhaltene Brei gab nach wiederholtem Sättigen mit Schwefelwasserstoff und Filtrieren endlich eine von Quecksilber freie alkoholische Lösung, die in einem Glaskolben durch Einstellen desselben in ein kochendes Wasserbad möglichst von Alkohol befreit wurde. Der gebliebene Rückstand wurde mit wenig Äther durch Erwärmen am Rückflußkühler gelöst. Die noch warm von einem geringen Rückstand abgeessene ätherische Lösung schied beim Stehen im kalten Raum dünne Kristallnadeln ab, die, auf der Saugplatte gesammelt und mit Äther gewaschen, bei 195·5 bis 196° schmolzen. Sie sublimieren bei 8 mm Druck ab 145° unzersetzt. Werden die durch Sublimation gereinigten Kristalle noch in Alkohol um-

¹⁴ Ber. D. ch. G. 17, 1884, S. 1558.

gelöst, so scheiden sich beim Erkalten flache Prismen ab, die bei 202° korr. schmelzen.

0.2121 g lieferten nach der Behandlung der alkoholischen Lösung mit Natriumamalgam, mit Salpetersäure und Silbernitrat 0.1733 g Jodsilber.

Ber. für $C_{10}H_{10}ONJ$: J 44.22%.

Gef.: J 44.16%.

Die Analyse und der Nachweis, daß eine gewogene Menge dieses Jodderivates nach der unter denselben Verhältnissen durchgeführten Behandlung mit Natriumamalgam eine obiger Zusammensetzung fast theoretisch entsprechende Menge 3, 3-Dimethylindolinon vom Schmelzpunkt 151° nach vollständiger Erschöpfung mit Äther ergab, lassen sicher erkennen, daß in dem bei 202° korr. schmelzenden Jodderivat nicht ein Dijodindolinon, sondern ein zweites Monojod-3, 3-dimethylindolinon vorliegt.

Die Lösung der Substanz in konz. Schwefelsäure ist farblos und nimmt beim Verreiben mit einem Bichromatkriställchen sofort eine blauviolette Färbung an. Neben diesem bei 202° schmelzenden Monojoddimethylindolinon erhielt ich bei der Behandlung mit Jod und Quecksilberoxyd auch das vorher besprochene Monojod-3, 3-dimethylindolinon vom Schmelzpunkte 173.7°. Es war in der von den eben erwähnten Kristallen abgegossenen ätherischen Lösung enthalten und, weil es sowohl in Äther wie Alkohol leichter löslich ist, bald rein erhalten worden.

II. Substitutionen mit der Nitrogruppe.

In meiner Mitteilung über die Darstellung und Eigenschaften des 3, 3-Dimethyl-2-indolinons wurde erwähnt, daß bei der Einwirkung von konz. Salpetersäure (1.4 sp. G.) auf die Lösung des Indolinons in Eisessig zwei Mononitroprodukte entstehen¹⁵, von denen eins bei der Darstellung nach dem Erkalten sich abscheidet und in der Menge von etwa 75% der Theorie erhalten wird, während das zweite in der von den Kristallen abgelaufenen Reaktionsmischung nach dem Verdünnen und Vertreiben der Essigsäure erhaltliche nur 6% der Theorie beträgt.

Erst im vergangenen Jahre fand ich, daß durch die Einwirkung von dem üblichen Nitrierungsgemisch auf das 3, 3-Di-

¹⁵ Monatsh. Chem. 18, 1897, S. 112, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 106, 1897, S. 994.

methyldolinon sich ein Dinitroindolinon bildet. Nur das in größerer Menge erhältliche und weniger lösliche Mononitroprodukt ist von mir schon untersucht und beschrieben worden, das in geringer Menge entstehende, leichter lösliche ist von mir damals wohl erwähnt, aber nicht genügend rein (Schmelzpunkt 186°) erhalten worden.

Herr WALTER KLING hat auf meine Veranlassung dieses schwieriger herstellbare Mononitroprodukt rein gewonnen und analysiert.

Das Dinitroprodukt ist bisher nicht erwähnt worden. Des Zusammenhanges halber mögen alle drei Nitroprodukte hier angeführt werden, zumal auch für das schon bekannte und analysierte Mononitroprodukt (Schmelzpunkt 258°) neue Beobachtungen gemacht wurden und Untersuchungen zur Ermittlung der Konstitution mitgeteilt werden.

1. Mononitro-3,3-dimethyl-2-indolinon.

Schmelzpunkt¹⁶ 262° korr.

Zu den in meiner Abhandlung über Indolinone von diesem Nitroprodukt angegebenen Daten ist noch hinzuzufügen, daß es sich bei 8 mm Druck ab 190—220° ohne Zersetzung sublimieren läßt. Der Schmelzpunkt der sublimierten, aus Alkohol umgelösten Substanz liegt bei 262° korr., also um 4° höher, als vorher angegeben ist.

In konz. Schwefelsäure löst sich das Nitroprodukt farblos. Wird diese Lösung mit wenig Kaliumbichromatpulver verrieben, so färbt sie sich braunrot.

Silbersalz. Gibt man zur alkoholischen Lösung des Nitroproduktes eine mit nur so viel Ammoniak versetzte Silbernitratlösung, daß der zuerst entstandene Niederschlag eben gelöst ist, so scheidet sich mitunter alsbald, sonst nach mehrstündigem Stehen im offenen Gefäß ein Silbersalz in mikroskopisch feinen gelben Nadeln ab, das, gesammelt und mit zirka 50%igem Alkohol gewaschen, nach dem Trocknen an der Luft die Zusammensetzung $C_{10}H_9O_3N_2Ag$ hat.

0.1128 g Silbersalz gaben 0.0405 g Silber.

Ber. für obige Formel: Ag 36.09%.

Gef.: Ag 35.89%.

¹⁶ Die Schmelzpunktbestimmungen und Fadenkorrekturen wurden nach E. BERL und A. KULLMANN, Ber. D. ch. G. 60, 1927, S. 811, ausgeführt.

2. Mononitro-3,3-dimethyl-2-indolinon.

Schmelzpunkt 194° korr.

Nach der Abscheidung des oben erwähnten Nitrodimethylindolinons vom Schmelzpunkt 262° lassen sich durch Einengen der davon abgelaufenen Lösungen etwas tiefer gelb gefärbte Kristalle gewinnen, die, wiederholt aus Alkohol umkristallisiert, endlich einen scharfen, gleichbleibenden Schmelzpunkt zeigen. Die Analyse¹⁷ wies darauf hin, daß ein zweites Mononitrodimethylindolinon vorliegt.

0·1232 g Substanz gaben 0·0609 g Wasser und 0·2645 g Kohlendioxyd

0·1470 g „ „ 0·0697 g „ „ 0·3140 g „ „

3·506 mg „ „ 0·440 cm³ Stickstoff bei 18°, 711 mm.

Ber. für C₁₀H₁₀O₃N₂: C 58·23, H 4·89, N 13·60%.

Gef.: C 58·55, H 5·53, N 13·77%.

Gef.: C 58·26, H 5·30%.

Dieses Nitroindolinon gibt in alkoholischer Lösung mit einer ammoniakalischen Lösung von Silbernitrat nach kurzem Erwärmen im offenen Gefäß, um etwaigen Überschuß von Ammoniak zu vertreiben, beim Erkalten ein kadmiumgelbes, in feinen Nadeln kristallisierendes Silbersalz.

In konz. Schwefelsäure löst sich das Nitroprodukt mit blaßgelber Farbe, durch Vermischen mit wenig Bichromatpulver geht die Färbung in eine auffällig braunrote über. Schneller als durch wiederholtes Umkristallisieren läßt sich die Trennung dieses Nitroproduktes von dem isomeren, bei 262° schmelzenden Nitroprodukte bei kleinen Mengen durch Sublimation unter vermindertem Druck erreichen. Bei 10—13 mm Druck sublimiert nämlich das bei 194° schmelzende Nitroprodukt zwischen 145 und 160° vollständig ab, während das vom Schmelzpunkt 262° erst ab 190° einen Anflug des Sublimates¹⁸ zeigt und rasch nur bei 210—220° absublimiert.

3. Din Nitro-3,3-dimethyl-2-indolinon.

Schmelzpunkt 204° korr.

Trägt man 3,3-Dimethylindolinon, 1 g, in ein erkaltetes Gemisch von 3 g konz. Schwefelsäure und 2 g Salpetersäure von

¹⁷ Die Analysen dieser Substanz wurden hier von Herrn WALTER KLING ausgeführt.

¹⁸ Ich benützte einen Sublimationsapparat nach R. EDER. J. HOUBEN, 3. Aufl., 1925, S. 698.

1·4 sp. G. ein, so scheidet sich unter dunkelgrüner, später brauner Färbung ein festes Produkt aus, das beim Erwärmen auf dem Wasserbade in Lösung geht. Nach einstündigem Erwärmen hatte die Abgabe von braunen Dämpfen aufgehört und sich schon auf dem Wasserbade eine kristallinische Ausscheidung gezeigt, die beim Erkalten und Verdünnen mit der zehnfachen Menge Wasser zunahm. Nach mehreren Stunden auf der Saugplatte gesammelt, dann an der Luft getrocknet, wog das Produkt 1·226 g und schmolz bei 190—200°. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus erwärmtem Alkohol blieb der Schmelzpunkt konstant und erreichte 204° korr.

Dieses Nitroprodukt sublimiert bei 8—10 mm ab 190° ebenfalls unzersetzt. Das aus warmem Alkohol umkristallisierte Sublimat schmolz bei 204° korr.

7·46 mg dieser Substanz gaben 1·133 cm³ Stickstoff bei 720·5 mm, 22°.

Ber. für C₁₀H₉O₅N₃: N 16·74%.

Gef.: N 16·77%.

Selbst in kochendem Alkohol ist das Dinitroindolinon schwer löslich, dennoch scheidet sich auf Zusatz einer mit möglichst wenig Ammoniak bereiteten Silbernitratlösung nach und nach ein in haarfeinen Nadeln kristallisiertes Silbersalz ab.

In konz. Schwefelsäure löst sich das Produkt farblos, mit etwas Kaliumbichromat verrieben, wird die Lösung nur blaßgelb und erst nach Minuten braun. Gegen Oxydationsmittel ist das Dinitroindolinon sehr beständig. Bei einem Oxydationsversuch zur Aufklärung der Konstitution des Mononitroindolinons, der mit festem Kaliumbichromat und starker Schwefelsäure ausgeführt wurde, habe ich dieses Dinitroderivat zuerst beobachtet.

Versuche zur Aufklärung der *Konstitution* der hier erwähnten drei *Nitrodimethylindolinone* waren vielfach erfolglos.

Oxydationsmittel, wie Kaliumbichromat und Schwefelsäure oder Permanganat, in alkalischer Lösung, die etwa durch Sprengung des Pyrrolkerns zu bekannten Derivaten der homozyklischen Verbindungen hätten führen sollen, waren erfolglos. Sie ließen entweder die Nitroindolinone unversehrt oder führten zu keinem faßbaren Produkte. Nur einmal konnte ich feststellen, daß das bei 262° schmelzende Mononitrodimethylindolinon, mit Kaliumbichromat und konz. Schwefelsäure bei 0° behandelt, unter Abgabe von nitrosen Dämpfen eine gut kristallisierte Substanz lieferte, die sich bei der Prüfung der Eigenschaften und bei der

Analyse als das oben beschriebene Dinitrodimethylindolinon erwies.

4.496 mg Substanz, F. P. 203°, gaben 0.680 cm³ Stickstoff bei 716 mm, 19°.

Ber. für C₁₀H₆O₅N₂: N 16.74%.

Gef.: N 16.62%¹⁹.

Versuche, ausgehend von den entsprechenden Nitrophenylhydraziden der Isobuttersäure durch Erwärmen mit Kalk unter Ammonabspaltung zu Nitroindolinonen mit von vornherein bekannter Stellung der Nitrogruppe zu gelangen, hatten weder bei dem aus dem Orthophenylhydrazin, noch bei dem aus dem Paraphenylhydrazin mit Isobuttersäure rein hergestellten Hydraziden einen Erfolg. Es trat in beiden Fällen beim Erhitzen von 190 bis 260° keine Abspaltung von Ammoniak ein und konnte kein Nitroindolinon isoliert werden.

Auch hier hat mich endlich der Umweg über das entsprechende Nitroindolenin, das bei der Oxydation das Indolinon ergab, zum Ziele geführt.

a) Bildung von 5-Nitro-3,3-dimethyl-2-indolinon aus Paranitrophenylhydrazin.

Obwohl die seinerzeit von ELLIS HYDE²⁰ auf Veranlassung E. BAMBERGERS ausgeführten Versuche zur Bildung eines Indolderivates durch die Einwirkungen von Chlorzink oder von Salzsäure auf das Azeton-*p*-Nitrophenylhydrazon ergaben, daß sich hiebei kein der E. FISCHER^{SCHEN} Indolynthese analoger Vorgang abspielt, sondern wider Erwarten 2,4-Dichloranilin bildet, habe ich dennoch versucht, durch die mildere Einwirkung einer alkoholischen Lösung von Chlorzink auf das *p*-Nitrophenylhydrazon des Isobutyraldehyds ein Indolderivat zu erreichen, das der Entstehung nach eine 5-Nitro-3,3-dimethylindoleninbase sein müßte.

5 g Paranitrophenylhydrazin (F. 159°) wurden mit 50 cm³ Alkohol am Rückflußkühler auf dem Wasserbade erwärmt und zur erkalteten Suspension 4 g im Kohlendioxydstrom kurz vorher destillierter Isobutyraldehyd gegeben. Sogleich trat unter Aufwallen vollständige Lösung ein. Nach einstündigem Erwärmen am Rückflußkühler destillierte ich ungefähr 40 cm³ Alkohol und ungebundenen Aldehyd ab und brachte das nach dem Erkalten bald erstarrte Produkt auf eine flache Schale, die ich über Schwefelsäure im Vakuumexsikkator 24 Stunden stehen ließ. Es wog 6.1 g und schmolz bei 132—133°.

Zur Behandlung mit alkoholischem Chlorzink löste ich frisch geschmolzenes und gepulvertes Chlorzink in einem Rundkölbchen, das mit einem Rückflußkühler, der am Ende ein offenes Chlorkalziumrohr trug,

¹⁹ Diese Analyse habe ich Herrn Dr. GUIDO MACHEK zu verdanken.

²⁰ Ber. D. ch. G. 32, 1899, S. 1817.

verbunden war, in 8 cm^3 Alkohol durch zweistündiges Erwärmen und wiederholtes Schütteln. Nach dem Erkalten der Lösung leitete ich durch den mit dem Rückflußkühler verbundenen Kolben getrockneten Wasserstoff und trug 3 g *p*-Nitrophenylhydrazon des Isobutyraldehyds ein. Nach vierstündigem Erwärmen auf dem kochenden Wasserbad unter Durchleiten von Wasserstoff bildete die anfangs breiige Masse einen homogenen dunkelroten Sirup. Nach zwölfstündigem Stehen im Vakuum über Schwefelsäure brachte ich zu der von einzelnen Kristallen durchsetzten Masse zunächst 20 cm^3 auf niedrigere Temperatur abgekühlten Äther, schüttelte, um die entstandenen Klumpen zu verteilen, und fügte dann wieder 20 cm^3 Äther hinzu. Um die hiedurch entstandene Fällung eines Zinkdoppelsalzes zu vervollständigen, ließ ich die Mischung im verschlossenen Kolben noch über Nacht bei niedrigerer Temperatur stehen. Dann warf ich den Inhalt auf ein Filter, wusch mit wenig Äther nach und brachte endlich das auf einem Uhrglas ausgebreitete Filter in einen Vakuumexsikkator über Schwefelsäure. Nach eintägigem Stehen wog das vom Filter herab in ein Wägegglas gebrachte Salz 2.795 g. Das Salz enthielt, wie die qualitative Analyse ergab, Ammoniak, Zink, Chlorion und eine beim Erwärmen mit Lauge etwas flüchtige, terpentinartig riechende Base. Das Salz erweichte bei der Prüfung auf den Schmelzpunkt bei 187° und schmolz bei 196°. Da ich bei Versuchen, das Salz durch Umkristallisieren zu reinigen, keinen Erfolg hatte, so habe ich es unmittelbar zur Überführung der darin vorhandenen 5-Nitro-3,3-dimethylindoleninbase in 5-Nitro-3,3-dimethylindolinon demselben Oxydationsverfahren unterworfen, welches ich beim Nachweis der Stellung des 5,7-Dibrom-3,3-dimethyl-2-indolinons angewendet hatte.

In eine auf 12° abgekühlte Mischung von 50 g 20%iger Natronlauge und 44 cm^3 3%iger Permanganatlösung wurden unter Umschütteln 2.28 g des fein verteilten Zinkdoppelsalzes in kleinen Mengen eingetragen. Unter öfterem Schütteln blieb dann die Mischung 24 Stunden bei 12—15° stehen. Hernach verdünnte ich mit 100 cm^3 Wasser, gab zur Reduktion des noch vorhandenen Manganates einige Tropfen Weingeist hinzu und filtrierte die nach mehreren Stunden vom Mangandioxyd klar abgeschiedene Flüssigkeit nach mäßigem Erwärmen durch ein Papierfilter. Das klare gelbliche Filtrat ließ nach dem Übersättigen mit Salzsäure und Lösung des Zinkhydroxydniederschlags eine Trübung erkennen, die aus mikroskopischen gelben Kristallnadelchen bestand. Nach mehrstündigem Stehen wurde der Niederschlag auf einem Saugblättchen gesammelt, gewaschen und an der Luft getrocknet. Das gesammelte Produkt wog nach dem Liegen im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure 0.378 g.

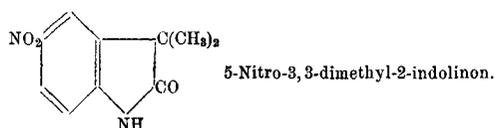
Eine Probe davon schmolz bei 253°. Zur Reinigung unterwarf ich das Produkt der Sublimation, die bei 10 mm Druck von 190—215° vor sich ging. Das noch aus Alkohol umkristallisierte Sublimat bildete blaßgelbe, rhombenförmige Blättchen, die nun bei 262° korr. schmolzen.

7.72 mg Substanz gaben 0.936 cm^3 Stickstoff bei 718 mm, 21°.

Ber. für $C_{10}H_{10}O_3N_2$: N 13.59%.

Gef.: N 13.30%.

Da auch der Schmelzpunkt der Mischung dieser Kristalle mit denen des bei 262° schmelzenden Mononitroindolinons, welches durch Behandeln des 3,3-Dimethylindolinons mit Salpetersäure entstand, sich nicht änderte, so hat das vorher unter 1. behandelte Mononitro-3,3-dimethylindolinon die folgende Konstitutionsformel und Benennung:



b) Bildung von 4- oder 6-Nitro-3,3-dimethyl-2-indolinon.

Von käuflichem *m*-Nitranilin ausgehend, stellte ich mir nach AUG. BISCHLER und S. BRODSKY²¹ *m*-Nitrophenylhydrazin dar, führte diese Verbindung mit im Kohlendioxidstrom destillierten Isobutyraldehyd in *m*-Nitrophenylhydrazon des Isobutyraldehydes über, das nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol und Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure bei 96—97° schmolz. Durch Erwärmen mit einer alkoholischen Lösung von Chlorzink und durch eine ähnlich wie oben unter a) ausgeführte Oxydation mit Kaliumpermanganat erhielt ich ein Mononitro-3,3-dimethylindolinon, das nach der Sublimation und Kristallisation aus Alkohol ein Produkt vom Schmelzpunkt 167° und ein Produkt vom Schmelzpunkt 174—175° ergab. Da keines dieser Produkte mit dem zweiten bei der Einwirkung von Salpetersäure auf die Lösung des 3,3-Dimethylindolinons in Eisessig entstandenen Mononitroindolinon übereinstimmte, habe ich das durch die Oxydation mit Kaliumpermanganat entstandene Nitroindolinon, das vom *m*-Nitrophenylhydrazin abstammte, nicht weiter untersucht.

c) Bildung von 7-Nitro-3,3-dimethyl-2-indolinon.

Der Theorie nach sollte sich dieses Indolinon bei obiger Reaktionsfolge aus dem *o*-Nitrophenylhydrazin bilden. Es stand mir salzsaures *o*-Nitrophenylhydrazin zur Verfügung, das ich unserem Privatdozenten DR. FRANZ HERNLER verdanke, der es nach dem Verfahren von AUG. BISCHLER²² hergestellt hatte.

²¹ Ber. D. ch. G. 22, 1889, S. 2809.

²² Ber. D. ch. G. 22, 1889, S. 2801.

Das aus der Lösung des salzsauren Salzes mit Natriumazetat gewonnene freie *o*-Nitrophenylhydrazin schmolz bei 91°, davon wurden am Rückflußkühler durch Erwärmen 3.7 g mit 25 cm³ Alkohol größtenteils gelöst, mit 4 g frisch destilliertem Isobutyraldehyd versetzt, wodurch das noch nicht vollständig gelöste Nitrophenylhydrazin in Lösung ging. Zur Vollendung der Hydrazonbildung wurde nach einstündiger Einwirkung bei Raumtemperatur noch zwei Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Hernach habe ich durch Destillation im kochenden Wasserbad den Alkohol und ungebundenen Isobutyraldehyd entfernt und das noch flüssige Hydrazon in eine Schale gegossen, worin das Produkt zu einer Kristallmasse bald erstarrte. Diese stellte ich zur Entfernung des bei der Reaktion entstandenen Wassers über Schwefelsäure in den Vakuumexsikkator. Das so bis zur Gewichtskonstanz getrocknete *o*-Nitrophenylhydrazon des Isobutyraldehyds wog 4.09 g. Aus Alkohol kristallisiert, schmolz es bei 61—62°. Durch Vermischen mit einer Lösung von 12 g Chlorzink in 11 cm³ absol. Alkohol und nachträgliches Erwärmen auf dem Wasserbade im Wasserstoffstrom wurde die Bildung der entsprechenden Indoleninbase veranlaßt.

Im Gegensatz zu dem analogen, beim *p*-Nitrophenylhydrazon angegebenen Vorgang konnte hier beim Versuch, durch Zugabe von Äther ein schwerlösliches Zinkdoppelsalz abzuscheiden, keine Ausfällung erreicht werden, sondern wurden nur geringe Mengen klebriger Fällungen bewirkt. Um nun doch, wenn auch mit großem Verlust, die sicher entstandene Indoleninbase abzuscheiden, habe ich die nun ätherische, nur wenig Alkohol enthaltende Lösung zunächst durch Schütteln mit Wasser und Natriumazetat vom Alkohol und dem größten Teil des Chlorzinks befreit und dann mit zirka doppeltnormaler Salzsäure die Indoleninbase aus der ätherischen Lösung herausgeholt. Nach der Übersättigung der abgetrennten salzsauren Lösung, die, um eine Temperaturerhöhung zu vermeiden, mit Eis vermischt worden war, mit Lauge, wurde die Base neuerdings mit Äther ausgeschüttelt. Der Rückstand, der nach dem Abdestillieren des Äthers und nach dem vollständigen Entfernen desselben durch Stehen im Vakuum über Schwefelsäure blieb, wurde in möglichst wenig Eisessig gelöst und unter Kühlung mit Eis in eine Mischung von 100 g Natronlauge von 15% und 80 cm³ 3%ige Kaliumpermanganatlösung mit der Vorsicht eingetragen, daß die Temperatur 12° nie überstieg. Ich ließ die Mischung unter öfterem Umschütteln 48 Stunden bei einer Raumtemperatur von 10—13° stehen. Die vom Manganat grün gefärbte Lösung versetzte ich mit 2 cm³ Alkohol, wodurch bald Entfärbung eintrat, verdünnte dann mit 25 cm³ Wasser und filtrierte durch Papier. Das schwachgelbe Filtrat wurde, um das Nitroindolinon, das sich wie ein Phenol verhält, in Freiheit zu setzen, ohne die Essigsäure, welche lösend wirkt, frei zu machen, mit Kohlensäure gesättigt. Es fiel ein geringer Niederschlag, der unter dem

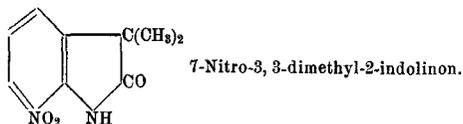
Mikroskope dünne, an den Enden eingekerbte Kristallnadeln erkennen ließ. Die gesammelte und an der Luft getrocknete Fällung wog 0.0559 g. Der Schmelzpunkt einer Probe davon lag bei 186—187°. Nach dem Sublimieren bei 8 mm und 170° schmolz das gelbe kristallisierte Sublimat bei 193° korr. und gab, mit einer Probe des beim Behandeln des 3,3-Dimethylindolinons mit Salpetersäure in geringer Menge erhaltenen Mononitroindolinons vom Schmelzpunkte 194° korr. vermischt, keine Schmelzpunkts-erniedrigung.

8.52 mg Substanz gaben 1.029 cm³ Stickstoff bei 716 mm und 18°.

Ber. für C₁₀H₁₀O₃N₂: N 13.60%.

Gef.: N 13.59%.

Das aus dem *o*-Nitrophenylhydrazon des Isobutyraldehyds auf dem Wege über die Indoleninbase durch Oxydation gewonnene Mononitroindolinon ist also identisch mit dem vorher unter 2. behandelten Mononitroindolinon, F. 194° korr. Letzterem kommt also die folgende Konstitutionformel und Bezeichnung zu:

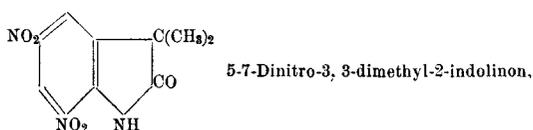


d) Bildung von 5,7-Dinitro-3,3-dimethyl-2-indolinon.

Wurden 0.0796 g des bei 262° korr. schmelzenden 5-Nitro-3,3-dimethyl-2-indolinons in 4 cm³ Nitrierungsgemisch, hergestellt aus 3 Gewichtsteilen konz. Schwefelsäure und 2 Gewichtsteilen Salpetersäure vom sp. G. 1.4, eingetragen und auf dem kochenden Wasserbade 3 Stunden in einem Glaskölbchen erwärmt, so ging das Mononitroprodukt unter Entweichen nitroser Dämpfe alsbald in Lösung. Durch Verdünnen mit der sechsfachen Menge Wasser entstand bald eine kristallinische Ausscheidung, die nach dem Auswaschen und Trocknen 0.0756 g wog und bei 201° schmolz. Nach dem Umkristallisieren aus Alkohol erhöhte sich der Schmelzpunkt auf 204°. Da der Schmelzpunkt einer Mischung mit dem direkt aus 3,3-Dimethylindolinon durch das Nitrierungsgemisch hergestellten, S. 380 unter 3. erwähnten Dinitro-3,3-dimethyl-2-indolinon bei 204° korr. zu beobachten war, so sind diese beiden Dinitroindolinone identisch.

Andererseits gaben 0.0751 g bei 194° korr. schmelzendes 7-Nitro-3,3-dimethyl-2-indolinon, mit 4 cm³ desselben Nitrierungsgemisches auf gleiche Weise behandelt, 0.0721 g bei 200° schmel-

zendes Nitroprodukt, das, aus Alkohol umkristallisiert, bei 203·5° schmolz und keine Schmelzpunktserniedrigung nach dem Vermischen mit dem oben zum Vergleich genommenen Dinitrodimethylindolinon erlitt. Da nun auch in diesem Falle die Identität erwiesen wurde, so gibt also 5-Nitrodimethylindolinon und 7-Nitrodimethylindolinon bei der gleichen Behandlung mit demselben Nitrierungsgemisch die gleiche Ausbeute (nämlich 78% der berechneten) an gleichem Dinitrodimethylindolinon. Das auf S. 380 unter 3. beschriebene Dinitroprodukt hat demnach die folgende Konstitution und Bezeichnung:



Nitroprodukte der aus dem Ortho-, Meta- und Para-Tolylyhydrazide der Isobuttersäure dargestellten Indolinone.

Bearbeitet von ECKHART WIEDNER.

a) Mononitro-7-methyl-3,3-dimethyl-2-indolinon.

Wird fein verteiltes 7-Methyl-3,3-dimethyl-2-indolinon²³ mit der 20fachen Menge Salpetersäure, sp. G. 1·33, übergossen, so geht es unter Entweichen nitroser Gase, beträchtlicher Wärmeentwicklung und dunkelroter Färbung der Flüssigkeit in einen schwarzgrünen Körper über, der nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade eine laubgrüne Farbe annimmt.

Nach dem Erkalten schied sich durch Verdünnen mit Wasser das Reaktionsprodukt aus. Gewaschen und getrocknet betrug seine Menge 90·3% der theoretisch für ein Mononitroprodukt berechneten.

Dasselbe Nitroprodukt mit einer Ausbeute von 91·9% wird erhalten, wenn man eine Lösung des Indolinons in der dreifachen Menge Eisessig mit der sechsfachen Menge Salpetersäure vom sp. G. 1·33 versetzt.

Das Nitroprodukt stellt nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol orange gefärbte Kristalle vom Schmelzpunkte 265 bis 266° dar. Es löst sich in ungefähr der 60fachen Menge siedenden

²³ Monatsh. Chem. 27, 1906, S. 1183, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 115, 1906, S. 987.

den Alkohols von 96%, in der 100fachen Menge kochenden Chloroforms, in der 80fachen Menge Äther bei 12·5°. Es ist bei Zimmertemperatur fast unlöslich in Wasser und Petroläther. Von warmer Kalilauge und selbst mit Sodalösung wird das Nitroindolinon mit orangeroter Farbe aufgenommen, ohne sogleich verändert zu werden. Beim Übersättigen mit Säure fällt nämlich das Nitroprodukt, wie der Schmelzpunkt erkennen läßt, unverändert aus.

Die Analyse gab zu erkennen, daß nur *eine* Nitrogruppe in das Indolinonmolekül eingetreten ist, u. zw. ist aus dem Ergebnis, daß beim Fehlen der Methylgruppe durch die Einwirkung der Salpetersäure sich vorwiegend 5-Nitro-3, 3-dimethylindolinon und nur in geringer Menge 7-Nitroindolinon gebildet hat, das aber hier wegen der Besetzung der Stelle 7 durch die Methylgruppe nicht entstehen konnte, zu schließen, es liege hier 5-Nitro-7-methyl-3, 3-dimethyl-2-indolinon vor.

0·1113 g Substanz gaben 0·0537 g Wasser und 0·2447 g Kohlendioxyd.

0·1662 g „ „ 0·0818 g „ „ 0·3633 g „ „

4·006 mg „ „ 0·473 cm³ Stickstoff bei 712 mm und 18°.

Ber. für C₁₄H₁₂O₃N₂: C 59·97, H 5·49, N 12·72%.

Gef.: C 59·97, H 5·40, N 12·97%.

Gef.: C 59·62, H 5·50%.

Versuche, dieses Mononitroprodukt zu bromieren, blieben selbst bei der Einwirkung unverdünnten Broms auf die Eisessiglösung des Nitroindolinons erfolglos, auch mit Eisenspänen als Bromüberträger wurde immer wieder die ursprünglich eingesetzte Menge Nitroindolinon in Gewicht und Zusammensetzung unverändert wiedergewonnen.

b) M o n o n i t r o - 5 - M e t h y l - 3, 3 - D i m e t h y l - 2 - I n d o - l i n o n.

Versetzt man die Lösung von 1 Teil 5-Methyl-3, 3-Dimethylindolinon in 3 Teilen Eisessig mit 5 Teilen Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1·33, so tritt sofort reichliche Abscheidung gelber Kristalle ein. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad gehen die Kristalle unter Braunfärbung und Entbindung nitroser Dämpfe in Lösung. Durch Erkalten und Verdünnen kommt das Nitroprodukt in einer Menge, die nach dem Waschen und Trocknen 75·4% der für ein Mononitroprodukt berechneten beträgt, zur Abscheidung.

Mehrmals aus siedendem Alkohol, in dem es im Verhältnis 1 : 14 löslich ist, umkristallisiert, bildet es gelbe Kristalle vom Schmelzpunkt 212—213°. Besser ausgebildete Kristalle erhält man

aus kochendem Benzol, worin es sich ungefähr in der 13fachen Menge löst.

0·1431 g aus Benzol kristallisiertes Nitroprodukt, Schmelzpunkt 213°, gaben 0·3132 g Kohlendioxyd und 0·0097 g Wasser

3·505 mg derselben Substanz gaben 0·415 cm³ Stickstoff bei 705 mm und 21°.

Ber. für C₁₁H₁₂O₃N₂: C 59·96, H 5·49, N 12·72%.

Gef.: C 59·69, H 5·45, N 12·73%.

Wie die beim vorher erwähnten Nitroprodukt wegen der Besetzung der Stelle 7 mit der Methylgruppe gemachte Überlegung für die Nitrogruppe die Stelle 5 ergab, so liegt hier wegen der Besetzung der Stelle 5 durch die Methylgruppe die Annahme nahe, daß die Nitrogruppe an der Stelle 7 eingetreten ist. Da auch der Schmelzpunkt dieses Nitroindolinons gegenüber dem 5-Nitro-7-methyl-3,3-dimethylindolinon um mehr als 50° tiefer liegt, also eine ähnliche Differenz im Schmelzpunkte vorliegt, wie bei dem im Benzolrest nicht methylierten 7-Nitro- und 5-Nitro-3,3-dimethylindolinon, so ist für das Nitroindolinon die Bezeichnung:

7-Nitro-5-methyl-3,3-dimethyl-2-indolinon

anzunehmen.

c) Mononitro-6(4)-methyl-3,3-dimethyl-2-indolinon.

Versetzt man die Lösung des Indolinons²⁴ in 10 Teilen Eisessig mit 5 Teilen Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1.33, so färbt sich die Lösung vorübergehend gelb und schließlich bläulichgrün. Nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbad scheidet sich beim Einstellen in Eiswasser ein grün gefärbter Nitrokörper ab, der nach zweimaligem Umkristallisieren aus Alkohol hellgelbe vierseitige Prismen darstellt.

Das Nitroprodukt löst sich ziemlich leicht in Alkohol, in Äther und Benzol aber ist es schwer löslich. Aus Alkohol kristallisiert, schmilzt es bei 252—253°.

²⁴ 6(4)-Methyl-3,3-dimethyl-2-indolinon wurde durch Erwärmen des Meta-Tolyhydrazides der Isobuttersäure mit Kalk hergestellt. Darstellung und Eigenschaften sind in einer Inaugural-Dissertation der Universität Freiburg im Breisgau von WALTER BRUNNER, Weimar 1914, R. Wagners Sohn, angegeben. BRUNNER fand für das aus Methanol, hernach aus Benzol kristallisierte Indolinon: F.P.177—178°, 5·48 mg Substanz gaben 0·424 cm³ Stickstoff bei 703 mm und 17°. Ber. für C₁₁H₁₃ON: N 8·02, Gef.: N 8·36%. In Übereinstimmung damit fand E. WIEDNER: F.P.177—178°; 0·1537 g Substanz gaben 0·4239 g Kohlendioxyd und 0·1060 g Wasser. Ber. für C₁₁H₁₃ON: C 75·38, H 7·48%; Gef.: C 75·22, H 7·71%.

0·3257 g Nitroprodukt gaben 0·7185 g Kohlendioxyd und 0·1712 g Wasser
5·095 mg Substanz gaben 0·610 cm³ Stickstoff bei 703 mm und 18·5°.

Ber. für C₁₁H₁₂O₃N₂: C 59·96, H 5·49, N 12·72%.

Geft.: C 60·16, H 5·88, N 12·96%.

Beim Kochen mit konzentrierter Sodalösung geht das Nitroprodukt nur spurenweise in Lösung, von wässriger Kalilauge wird es bereits in der Kälte sehr leicht zu einer tief orangegelben Lösung aufgenommen, aus der es beim Ansäuern unter Entfärbung, wie der Schmelzpunkt erkennen läßt, unverändert herausfällt.

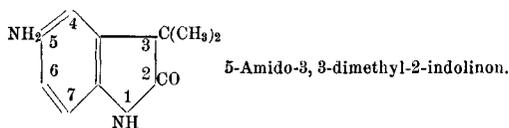
Über die Stellung der Nitrogruppe dieses Nitroindolinons kann nichts Bestimmtes ausgesagt werden. Da die Stelle 5 sowohl im 6- wie auch im 4-Methyl-3, 3-dimethyl-2-indolinon frei ist und die Nitrogruppe, wie die bedeutend überwiegende Bildung von 5-Nitro-3, 3-dimethylindolinon bei der Einwirkung von Salpetersäure auf das 3, 3-Dimethylindolinon erkennen läßt, an der Stelle 5, d. i. an der Parastellung zu dem Atom, das mit Stickstoff verbunden ist, eintritt, so dürfte ein 5-Nitro-6(4)-methyl-3, 3-dimethyl-2-indolinon vorliegen. Ob das zugrunde liegende Indolinon 6-Methyl-3, 3-dimethylindolinon oder 4-Methylindolinon ist, bleibt unentschieden. Eines von beiden Indolinonen scheint sich bei der Ammoniakabspaltung aus dem *m*-Tolyldiazid der Isobuttersäure in überwiegender Menge zu bilden²⁵.

Amido-dimethyl-indolinon.

Bearbeitet von WALTER KLING.

Anschließend an die Nitroindolinone sei nun ein Amidoindolinon erwähnt, das durch Reduktion des Mononitrodimethylindolinons, F. P. 262° korr., erhalten wurde.

Nachdem nun erst für dieses Nitroindolinon die Bezeichnung 5-Nitro-3, 3-dimethyl-2-indolinon erwiesen worden ist, so kommt dem daraus entstandenen Amidoindolinon die folgende Konstitutionsformel und Bezeichnung zu:



²⁵ C. F. BOEHRINGER & SÖHNE erwähnen in der Patentschrift D. R. P. Kl. 12 p, Gr. 2, 1908, daß sie die beiden Isomeren bei der Indolinonbildung aus Propionyl-*m*-Tolyldiazid erhalten haben. WALTER BRUNNER, l. c., hat nur in den Mutterlaugen des bei 177—178° schmelzenden Indolinons ein zweites niederer schmelzendes Indolinon erkannt.

Herr KLING hat auf meine Veranlassung vor einigen Jahren hier das Amidoprodukt hergestellt und untersucht.

9 g Mononitroindolinon (F. P. 262° korr.), 50 g konzentrierte Salzsäure und 18 g Zinn wurden auf dem Wasserbad erwärmt. Nach drei Stunden hatte sich bis auf geringe Reste von ungelöstem Zinn eine klare Lösung gebildet, die, um den Überschuß der Salzsäure zu vertreiben, eingeeengt wurde. Aus der durch Verdünnen und Erwärmen hergestellten Lösung wurde das Zinn durch wiederholtes Einleiten von Schwefelwasserstoff entfernt. Das vom Zinn freie Filtrat wird auf dem Wasserbade zur Kristallisation eingedampft. Die Ausbeute an diesem salzsauren Salz beträgt etwa 70%, bezogen auf das Nitroindolinon.

Die freie Base fällt aus der konzentrierten Lösung des Hydrochlorides auf Zusatz von Ammoniak in einer Menge von 90% der theoretisch aus dem verwendeten Salz berechneten. Durch zweimaliges Umkristallisieren aus Benzol erhält man die Base rein in Form bräunlicher Blättchen vom Schmelzpunkte 184°.

7·780 mg Substanz gaben 4·65 mg Wasser und 19·40 mg Kohlendioxyd
5·565 mg „ „ 0·794 cm³ Stickstoff bei 710 mm und 18°.

Ber. für C₁₀H₁₁ON₂: C 68·14, H 6·87, N 15·90%.

Gef.: C 68·03, H 6·69, N 15·64%.

Eine Molekulargewichtsbestimmung nach RAST ergab einen der einfachen Formel entsprechenden Wert.

7·220 mg in 79·66 mg Kampfer bewirkten eine Erniedrigung von 19·5°.

Mol.-Gew. ber. für C₁₀H₁₂ON₂: 176.

Gef.: 186.

Die Base ist in Alkohol leicht löslich, in Äther oder Benzol mäßig löslich, in Wasser fast unlöslich.

Als primäre Base gibt sie die Isonitrilreaktion. Diese versagt jedoch, wenn man in der gewöhnlichen Weise verfährt. Ein wenn auch nur schwacher Isonitrilgeruch tritt jedoch auf, wenn man in der von M. WADEWITZ und B. RASSOW²⁶ angegebenen Weise am Glasstabe prüft.

In wässriger Lösung gibt sie mit verdünnter Essigsäure und Bleisuperoxyd die LAUTHSCHE Reaktion, indem eine intensive Blaufärbung eintritt. In essigsaurer Lösung gibt sie bei Gegenwart von salzsaurem Anilin mit Kaliumbichromat in konzentrierter Lösung eine violette, in verdünnter eine blaue Färbung, die beim Kochen in Rot übergeht (Indaminreaktion).

²⁶ Z. ang. Chem. 37, 1924, S. 191.

Auch die Indophenolreaktion zeigt die Base, wenn man die wässrige Lösung mit alkalischer α -Naphthollösung schüttelt und Ferrizyankalium zusetzt, wobei sofort Violettfärbung eintritt.

Endlich gibt sie auch die Indolinonreaktion. In konzentrierter Schwefelsäure gelöst und mit festem Kaliumbichromat verrieben, stellt sich eine violette Färbung ein. Die wässrige Lösung der Base zeigt reduzierende Wirkung. Eine neutrale Kupfersulfatlösung färbt sich damit nach kurzem Stehen dunkelrot. Aus einer ammoniakalischen Silberlösung wird beim Erwärmen Silber, aus einer Platinchloridlösung Platin abgeschieden.

Hydrochlorid des *Amidoindolinons*. Das Rohprodukt, welches bei der Reduktion des 5-Nitroindolinons nach Entfernung des Zinns durch Eindampfen der Lösung gewonnen wurde, läßt sich durch Aufnehmen in heißem Wasser und Erkaltenlassen der konzentrierten Lösung leicht reinigen. Man erhält farblose, körnige Kristalle, welche beim Erhitzen, ohne vorher zu schmelzen, unter teilweiser Sublimation verkohlen. Die wässrige Lösung des Salzes färbt sich auf Zusatz von Eisenchlorid blauviolett, auf Zusatz von konzentrierter Salzsäure schlägt die Färbung in Grün um.

9·474 mg Substanz gaben 5·38 mg Wasser und 19·65 mg Kohlendioxyd

6·696 mg „ „ 0·827 cm³ Stickstoff bei 703 mm und 19°

0·1038 g „ „ 0·0710 g Chlorsilber.

Ber. für C₁₀H₁₂ON₂HCl: C 56·46, H 6·16, N 13·18, Cl 16·68%.

Gef.: C 56·57, H 6·35, N 13·35, Cl 16·92%.

Sulfat. Das freie Amidoindolinon wird in der berechneten Menge Normalschwefelsäure gelöst, die Lösung auf dem Wasserbade eingengt. Es kristallisiert das Sulfat in farblosen Prismen aus. Durch Lösen in verdünntem Alkohol und Versetzen mit wenig Äther kann es gefällt und dadurch gereinigt werden. Es bildet dann ein weißes Pulver, das unter Dunkelfärbung bei ungefähr 268° schmilzt. In Wasser ist das Sulfat sehr leicht löslich.

3·946 mg Substanz gaben 0·444 cm³ Stickstoff bei 712 mm und 20°.

Ber. für (C₁₀H₁₂ON₂)₂·H₂SO₄: N 12·44%.

Gef.: N 12·28%.

Quecksilberchloriddoppelsalz. Beim Vermischen einer warmen wässrigen Lösung der freien Base und von Quecksilberchlorid entsteht eine gelblichweiße Trübung. Nach mehrtägigem Stehen setzte sich diese in gelber kristallinischer Form ab. Nach dem Dekantieren der darüberstehenden Flüssigkeit wurde die Ausscheidung abgesaugt, gewaschen und im Vakuum getrocknet.

0·1155 g Substanz gaben 0·0599 g Quecksilbersulfid und im Filtrat 0·0725 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{10}H_{12}ON_2 \cdot HgCl_2$: Hg 44·81, Cl 15·84%.

Gef.: Hg 44·71, Cl 15·53%.

Das Salz färbt sich ebenso wie seine Lösung am Lichte bald violett. Für sich erhitzt, beginnt es bei 160° sich zu zersetzen.

Platindoppelsalz. Platinchloridchlorwasserstoffsäure scheidet aus der salzsauren Lösung des Amidoindolinons gelbe Blättchen ab. Das Salz wurde nach dem Trocknen bei 100°, wobei es sich orange färbte, analysiert.

4·121 mg Substanz gaben 0·292 cm³ Stickstoff bei 696 mm und 20°

0·1779 g „ „ 0·0454 g Platin.

Ber. für $(C_{10}H_{12}ON_2 \cdot HCl)_2PtCl_4$: N 7·36, Pt 25·61%.

Gef.: N 7·56, Pt 25·52%.

Pikrat. Bringt man wässrige oder alkoholische Lösungen von freier Base und Pikrinsäure zusammen, so tritt keine Fällung ein. Erst durch Vermischen der ätherischen Lösungen und vorsichtiges Einengen bei Raumtemperatur scheidet sich ein gelbes kristallinisches Pikrat ab. Es schmolz bei 194—195° unter Dunkel-färbung.

9·083 mg Substanz gaben 3·22 mg Wasser, 15·86 mg Kohlendioxyd

3·704 mg „ „ 0·580 cm³ Stickstoff bei 710 mm und 18°.

Ber. für $C_{10}H_{12}ON_2 \cdot C_6H_3O_7N_3$: C 47·39, H 3·73, N 17·29%.

Gef.: C 47·62, H 3·97, N 17·62%.

Monoazetylprodukt. Beim Versuch, die freie Base durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid zu azetylieren, bildet sich ein Gemenge verschiedener Azetylprodukte. Ein einheitliches Monoazetylprodukt erhielt ich, als ich eine wässrige Lösung von 1 Mol Hydrochlorid des Amidoindolinons mit einem Überschuß von wässriger Natriumazetatlösung versetzte und 3 Mol Essigsäureanhydrid unter öfterem Schütteln zugab. Es entstand eine weiße kristallinische Fällung, die nach zwölfstündigem Stehen abgesaugt wurde. Die getrocknete Fällung wurde zur Beseitigung einer Verunreinigung mit Benzol ausgekocht, dann zweimal durch Fällen mit heißem Wasser aus der alkoholischen Lösung gereinigt. So wurden schwach bräunliche vierseitige Blättchen vom Schmelzpunkte 261° erhalten.

3·234 mg Substanz gaben 0·378 cm³ Stickstoff bei 720 mm und 15°.

Ber. für $C_{10}H_{11}ON_2 \cdot CO \cdot CH_3$: N 12·85%.

Gef. N 13·12%.

Das Monoazetylprodukt ist leicht löslich in Alkohol, Essigester, Eisessig; schwer in Äther, Chloroform, Benzol.

Diazetylprodukt. Ein zweifach azetyliertes Produkt wurde durch nur 15 Minuten dauerndes Kochen einer Mischung von 1 Mol freie Base, 2 Mol entwässertes Natriumazetat und 10 Mol Essigsäureanhydrid erhalten. Nach dem Eingießen des Reaktionsgemisches in kaltes Wasser und Absättigen der freien Essigsäure mit Natriumkarbonat schied sich das Produkt ab. Durch zweimaliges Fälln mit heißem Wasser aus der heißen Eisessiglösung wurde es gereinigt. Es stellte farblose Prismen dar, die einen scharfen Schmelzpunkt von 164° zeigten.

3·373 mg Substanz gaben 0·335 cm³ Stickstoff bei 707 mm und 18°.

Ber. für C₁₀H₁₀ON₂(CO·CH₃)₂: N 10·77%.

Gef. N 10·84%.

Triazetylprodukt. Dieses bildet sich, wenn man das Hydrochlorid der Base mit entwässertem Natriumazetat und überschüssigem Essigsäureanhydrid drei Stunden kocht. Das mit Wasser nach der Absättigung der freien Säure mit Natriumkarbonat gefällte Produkt ist nicht einheitlich. Erst der nach wiederholtem Auskochen mit Ligroin gebliebene Rückstand gab nach der Lösung in einer Mischung von Chloroform und Ligroin beim langsamen Verdunsten des Chloroforms im Vakuum weiße Nadeln von scharfem Schmelzpunkte bei 161°.

3·257 mg Substanz gaben 0·274 cm³ Stickstoff bei 723 mm und 14°.

Ber. für C₁₀H₉ON₂(CO·CH₃)₃: N 9·27%.

Gef.: N 9·52%.

Benzoylprodukt. Die Base wurde mit Benzoylchlorid und Natronlauge geschüttelt und so lange stehen gelassen, bis das anfangs abgeschiedene Öl erstarrte. Das feste Produkt wurde noch mit Sodalösung 12 Stunden stehen gelassen. Zur Entfernung der letzten Reste von Benzoesäure mußte noch eine Stunde mit Alkohol am Rückflußkühler gekocht werden. Das nach genügender Konzentration ausgeschiedene Benzoylprodukt wurde mittels Äther von Äthylbenzoat befreit und dann dreimal aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Es bildete weiße, glänzende Nadeln vom Schmelzpunkte 219°.

5·152 mg Substanz gaben 0·483 cm³ Stickstoff bei 709 mm und 18°.

Ber. für C₁₀H₁₁ON₂·CO·C₆H₅: N 10·00%.

Gef.: N 10·26%.

Diazotierung des Amidoindolinons und Kupplung mit β -Naphthol und „R“-Salz.

Das Amidoindolinon läßt sich in der üblichen Weise diazotieren. Bei der Kupplung mit Aminien, wie z. B. mit Dimethylanilin, mit Diphenylamin und mit Naphthylaminen, entstanden braune bis violette Farbstoffe; mit Phenolen, wie z. B. β -Naphthol und mit „R“-Salz, schön rote Farbstoffe. Der durch Kupplung mit β -Naphthol entstehende Farbstoff konnte, wie folgt, analysenrein dargestellt werden. Eine wässrige Lösung von 1 Mol des Amidoindolinonhydrochlorides und 2 Mol Salzsäure wurde in der üblichen Weise mit Natriumnitritlösung diazotiert. Auf Zusatz von 1 Mol β -Naphthol, gelöst in überschüssiger Natronlauge, fiel ein roter Niederschlag. Nach dem Auskochen mit verdünnter Kalilauge wurde dieser durch Lösen in Eisessig und Ausfällen mit Wasser noch zweimal gereinigt. Es ergab sich so ein rotes Pulver, welches bei etwa 249° schmolz.

2·977 mg Substanz gaben 0·330 cm³ Stickstoff bei 708 mm und 17°.

Ber. für C₂₀H₁₇O₂N₃: N 12·69%.

Gef.: N 12·16%.

Durch Kupplung des diazotierten Amidoindolinons mit 1 Mol „R“-Salz in mit Soda alkalischer Lösung fiel auf Zusatz von Salzsäure und Kochsalz ein rotbrauner Niederschlag. Färbeversuche mit dem Farbstoff ergaben bei Wolle eine zwar lichtechte, aber nicht vollkommen waschechte, dunkelrote Färbung.

Überführung des Amidoindolinons in eine Chinaldinverbindung.

Entsprechend der DÖBNER-MILLERSCHEN Chinaldinsynthese wurde ein Gemisch von gleichen Teilen salzsaurem Amidoindolinon, Paraldehyd und konzentrierter Salzsäure 2½ Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die nach dem Verdünnen mit heißem Wasser und Erkaltenlassen von einem ausgeschiedenen Harz abfiltrierte Lösung wurde mit Pikrinsäure gefällt. Das Pikrat wurde durch Erwärmen mit 20%iger Salzsäure zersetzt. Die freie Pikrinsäure wurde durch Filtration größtenteils, durch Ausschütteln mit Äther vollständig beseitigt. Das von Pikrinsäure und von Äther befreite Filtrat gab nach der Übersättigung mit Ammoniak eine braune, unter dem Mikroskope kristallinische Fällung der freien Base.

Chinaldinbase, C₁₄H₁₄ON₂. Die zunächst als Rohprodukt gewonnene Base betrug etwa 30% der theoretisch berechneten Menge und war noch stark verunreinigt. Durch Lösen in

Alkohol oder in Pyridin konnte sie gereinigt werden. Wenn nämlich diese Lösungen sehr langsam verdunsteten, schied sich die Base als bräunliches, deutlich kristallinisches Pulver ab, das unter Dunkelfärbung erst über 300° schmolz. Reiner und in Form von seidenglänzenden Nadeln wurde die Base beim Versetzen der salzsauren Lösung mit Natriumazetat erhalten.

3·392 mg Base, aus Alkohol, gab 9·205 mg Kohlendioxyd und 1·937 mg Wasser,

2·921 mg Base aus Alkohol gab 0·340 cm³ Stickstoff bei 712 mm und 22°,

3·752 mg mit Natriumazetat abgeschiedene Base gab 0·424 cm³ Stickstoff bei 712 mm und 20°.

Ber. für C₁₄H₁₄ON₂: C 74·34, H 6·19, N 12·39%.

Gef.: C 74·03, H 6·39, N 12·62, N 12·34%.

Dichromat der Chinaldinbase. Wird die Base in möglichst wenig zehntelnormaler Salzsäure gelöst und mit einer gesättigten Lösung von Kaliumdichromat versetzt, so fällt, oft erst nach wiederholtem Reiben mit dem Glasstab, das Dichromat in Form rötlichgelber Nadeln.

2·677 mg Substanz gaben 0·206 cm³ Stickstoff bei 707 mm und 22°.

Ber. für (C₁₄H₁₄ON₂)₂·H₂Cr₂O₇: N 8·36%.

Gef.: N 8·28%.

Mit Platinchloridchlorwasserstoff gibt die in möglichst wenig Salzsäure bewirkte Lösung der Base eine aus hellbraunen Nadeln bestehende Fällung eines *Platinchloriddoppelsalzes*.

4·159 mg Substanz gaben 0·253 cm³ Stickstoff bei 705 mm, und 18°.

Ber. für (C₁₄H₁₄ON₂)₂·H₂PtCl₆: N 6·52%.

Gef.: 6·62%.

Pikrat. Die in möglichst wenig Salzsäure bewirkte Lösung der Base gibt mit einer wässerigen Lösung von Pikrinsäure eine zunächst flockige Fällung, die nach dem Kühlen und Reiben mit dem Glasstab kristallinisch wird. Schmelzpunkt 239 bis 240°.

2·584 mg Substanz gaben 0·365 cm³ Stickstoff bei 709 mm und 19°.

Ber. für C₁₄H₁₄ON₂·C₆H₃O₇N₃: N 15·39%.

Gef.: N 15·40%.

Das Amidoindolinon schien, wie die Theorie voraussehen läßt, durch Diazotieren und Verkochen zu einem Oxyindolinon zu führen.

Die praktische Durchführung des Ersatzes der Amidogruppe durch die Hydroxylgruppe gelang, wohl wegen der Zersetzlichkeit des Oxyindolinons, nicht, obwohl die Versuche mit verschiedenen Abänderungen wiederholt wurden.

Das vorliegende 5-Amido-3,3-dimethylindolinon gab mir die Möglichkeit, die Eintrittsstelle des Jodes bei der Bildung des Monojodindolinons vom Schmelzpunkte $173\cdot7^\circ$, das auf S. 376 der vorliegenden Mitteilung beschrieben wurde, sicherzustellen.

Ich ging von dem durch die Einwirkung von Salpetersäure auf die Eisessiglösung des 3,3-Dimethylindolinons gebildeten Mononitrodimethylindolinon aus, das bei 8 mm Druck im Sublimationsapparate so oft auf 160° erhitzt wurde, bis sich die anfangs auftretenden sattgelben Kristalle des 7-Nitro-3,3-dimethylindolinons nicht mehr verdichteten. Das dann zurückgebliebene 5-Nitrodimethylindolinon wurde schließlich noch aus Alkohol umkristallisiert und zeigte den Schmelzpunkt 262° , korr.

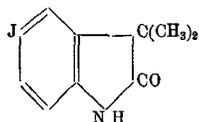
Mit Zinn und Salzsäure wurde das Nitroprodukt in das 5-Amido-3,3-dimethyl-2-indolinon übergeführt und dieses nun diazotiert. Durch Ersatz der Diazogruppe mit Jod unter Abspaltung von Stickstoff erhielt ich ein Jod-3,3-dimethylindolinon. Dabei resultierte bei der Einwirkung von Jodkalium und Kupferbronze auf die filtrierte salzsaure Diazolösung, die aus 3 g Amidoindolinon hergestellt wurde, 1·7 g noch unreines Jodindolinon. Durch Sublimation bei $160\text{--}170^\circ$ unter 7 mm und Umlösen des Sublimates in zirka 50%igem Alkohol erhielt ich fast rein weiße, zarte Nadeln, die bei 172° korr. schmolzen und mit einer Probe des aus dem Indolinon durch Jodierung hergestellten bei $173\cdot7^\circ$ korr. schmelzenden vermischt, keine Schmelzpunkts-erniedrigung zeigten.

0·1969 g des aus dem Amidoindolinon hergestellten Jodindolinons gaben nach der Behandlung mit Natriumamalgam 0·1586 g Jodsilber.

Ber. für $C_{10}H_{10}ONJ$: J 44·22%.

Gef.: J 43·54%.

Damit ist erwiesen, daß dem auf S. 376 behandelten Monojodindolinon die folgende Konstitution und Bezeichnung zukommt:



5-Jod-3,3-dimethyl-2-indolinon.

Um kurz die Ergebnisse der vorliegenden experimentellen Arbeit zusammenfassen, weise ich zunächst darauf hin, daß folgende neue Derivate des 3,3-Dimethyl-2-indolinons hergestellt und analysiert wurden: Ein Dichlorindolinon, zwei Monojodindolinone, ein zweites Mononitroindolinon, ein Dinitroindolinon, ein

Amidodimethylindolinon und mehrere Salze desselben, drei Azetylprodukte und ein Benzoylprodukt dieser Base, ein nach der Diazotierung des Amidindolinons durch Kupplung mit β -Naphthol hergestellter Farbstoff, endlich eine durch Kondensation des Amidindolinons mit Paraldehyd gewonnene Chinaldinbase und einige Salze der Chinaldinbase.

Ferner wurden im Anschluß an die Nitro-3,3-dimethylindolinone ein Mononitro-7-methyl-3,3-dimethyl-2-indolinon, ein Mononitro-5-methyl-3,3-dimethyl-2-indolinon und ein Mononitro-6-oder-4-methyl-3,3-dimethyl-2-indolinon beschrieben und analysiert.

Außerdem wurde die Stellung der Substituenten im Dibrom-3,3-dimethylindolinon, in einem Monojodindolinon, in allen drei Nitroindolinonen, im Amidindolinon sicher nachgewiesen.

Es ergab sich die Erkenntnis, daß die 3,3-Dimethylindolinone sehr beständige Verbindungen sind, daß sie aber wie Phenol mit Salpetersäure und mit Halogenen sehr leicht reagieren und dabei nur Ortho- und Paraverbindungen, d. h. um der üblichen Bezifferung der Indolverbindungen gerecht zu werden, Verbindungen bilden, bei denen die Stelle 7 oder 5, u. zw. vorwiegend 5 substituiert ist, die eben zu dem Kohlenstoffatom, das direkt mit dem Stickstoffatom verbunden ist, in Ortho- bzw. Parastellung steht.
