

Neue Derivate von 3, 3-Dimethylindolinonen*

(II. Mitteilung)

Von

KARL BRUNNER und MITARBEITERN

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Innsbruck

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. Mai 1933)

In der ersten Mitteilung über Halogen- und Nitroderivate wurde die leichte Substituierbarkeit der Wasserstoffatome im Benzolkern der 3, 3-Dimethylindolinone durch Halogene und durch die Nitrogruppe dargetan.

In der hier folgenden zweiten Mitteilung sollen die Derivate behandelt werden, welche durch die Einwirkung von Schwefelsäure, dann von Schwefelphosphor auf diese Indolinone entstehen.

Es war von vornherein nicht wahrscheinlich, daß Indolinone, ohne vorher durch die Wirkung der Schwefelsäure im Pyrrolringe aufgespalten zu werden, Sulfosäuren bilden. Schon der Umstand, daß bisher Sulfosäuren der Indole und der Indolinone durch direkte Einwirkung von Schwefelsäure nicht erhalten, sondern, sofern sie überhaupt in der chemischen Literatur erwähnt sind, nur auf Umwegen hergestellt wurden, schien eine direkte Bildung auszuschließen.

So wurde z. B. Oxindolsulfosäure analog der A. v. BAEYER-SCHEN Darstellung¹ des Oxindols von J. MARTINET und O. DORNIER² durch die Reduktion der *o*-Nitro-*p*-sulfo-phenylelessigsäure erhalten.

Auch die im verflorenen Jahre von der I. G. Farbenindustrie-A.-G. patentierten Verfahrensarten³ der Darstellung von

* I. Mitteilung: Monatsh. Chem. 58, 1931, S. 369, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 140, 1931, S. 369. In der ersten Mitteilung wurde auf S. 370 erwähnt, daß in der zweiten Mitteilung im kurzen Auszuge ein Kapitel über Thioindolinone folgen werde, welches schon im Jahre 1914 von meinem Sohne Walter abgeschlossen wurde.

¹ Ber. D. ch. G. 11, 1878, S. 588.

² Compt. rend. 172, 1921, S. 330. Diese Darstellung ist schon in dem von Dr. JULIUS HAUSMANN am 15. Okt. 1913 angemeldeten und unter D.R.P. Nr. 289028, Kl. 12 p, erteilten Patent angegeben. Frdl. Teerfarb. Fabrikat. XII, S. 251.

³ D. R. P. 555933, Kl. 12 p, ausg. 4/VIII. 1932. Chem. Centr. (II) 1932, S. 1976.

Indolsulfosäuren gehen von fertigen Sulfosäuren der Hydrazin-komponente der E. FISCHERSCHEN Indolsynthese aus.

Der Darstellung gemäß enthalten diese Indolsulfosäuren die Sulfogruppe im *Benzolkern* des Indolkomplexes. Salze von Sulfosäuren, welche die Sulfogruppe im *Pyrrolkern* enthalten, sind schon früher gewonnen worden, aber nicht durch direkte Einwirkung von Schwefelsäure, sondern mit Hilfe von Sulfiten. Es sind dies die Sulfosäuren, welche O. HINSBERG⁴ durch die Einwirkung von Glyoxalnatriumbisulfit auf α - und β -Naphthylamin erhielt. Ein Verfahren, mit dem bei Anwendung von Methyl- und Äthylanilin *N*-Methyl- und *N*-Äthylindolsulfosäuren gewonnen werden konnten⁵.

Ebenso enthält das indolinsulfosaure Natrium, welches HERMANN LEUCHS aus einem Indoleninhydrochlorid der Formel $C_{22}H_{17}N \cdot HCl$ ⁶ mit Natriumsulfit gewann, die Sulfogruppe im Pyrrolkern.

Die im Pyrrolkern mit der Sulfogruppe substituierten Sulfosäuren spalten die Sulfogruppe beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure als Schwefeldioxyd ab, während die im Benzolkern des Indols mit der Sulfogruppe substituierten, hiedurch nicht gespalten werden, sondern sich wie Sulfosäuren des Phenols verhalten.

3, 3-Dimethylindolinone lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure in der Kälte unverändert, denn auch nach stundenlangem Stehen bei Zimmertemperatur fällt beim Verdünnen das Indolinon unverändert aus.

Wird aber die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure auf dem kochenden Wasserbade eine Stunde erwärmt, wodurch keine Verkohlung und keine Gasentwicklung eintritt, so fällt nachträglich beim Verdünnen das Indolinon nicht mehr aus und es kann der erkalteten Lösung mit Äther kein Indolinon mehr entzogen werden. Nach der Beseitigung der im Überschuß zugeetzten Schwefelsäure mit Bariumkarbonat gibt die Lösung nach genügender Konzentration ein schön kristallisiertes Barytsalz, das durch die Resultate der Analyse sich als Salz einer *Mono-sulfosäure* des verwendeten Indolinons erwies.

Wurde *3, 3-Dimethylindolinon* mit rauchender Schwefel-

⁴ Ber. d. ch. G. 21, 1888, S. 110.

⁵ Ber. d. ch. G. 27, 1894, S. 3257.

⁶ Liebigs. Ann. 461, 1928, S. 41.

säure auf dem Wasserbade einige Stunden erwärmt, so entsteht eine *Disulfosäure*.

1-Methyl-3,3-Dimethylindolinon liefert bei gleicher Behandlung mit rauchender Schwefelsäure nur eine Monosulfosäure, ohne dabei die am Stickstoff haftende Methylgruppe zu verlieren.

3,3,7-Trimethylindolinon gibt mit konzentrierter Schwefelsäure nach einstündigem Erwärmen auf dem kochenden Wasserbade eine Monosulfosäure.

Sogar das an der Stelle 3 nur eine Methylgruppe tragende *Atoxindol* verträgt ohne Zersetzung oder Verkohlung die Behandlung mit konzentrierter Schwefelsäure auf dem kochenden Wasserbade und liefert nach der Entfernung der Schwefelsäure mit Bariumkarbonat das Baryumsalz einer Monosulfosäure mit einer Ausbeute von 94·8% der berechneten Menge. Ebenso liefert Oxindol eine Monosulfosäure. Alle durch die direkte Einwirkung von Schwefelsäure auf Indolinone hergestellten Sulfosäuren enthalten die Sulfogruppen im Benzolkern des Indolkomplexes. Es geht dies schon dadurch hervor, daß sie durch Erwärmen mit Schwefelsäure entstanden sind und auch durch andere Mineral-säuren beim Kochen unter gewöhnlichem Druck die Sulfogruppe nicht abgeben und daß sie sich so wie Sulfosäuren des Phenols verhalten, wie dies besonders bei der Monosulfosäure des 3,3-Dimethylindolinons untersucht wurde.

Analog wie bei der *p*-Phenolsulfosäure nach den Untersuchungen von JUL. OBERMILLER⁷ durch Brom in wässriger Lösung unter Bildung bromierter Phenolprodukte die Sulfogruppe als Schwefelsäure abgespalten wird, läßt die Indolinonsulfosäure unter Bildung von Dibromindolinon nach mehrtägiger Einwirkung von Bromwasser die Sulfogruppe als Schwefelsäure vollständig austreten, so daß durch Bromwasser die Schwefelbestimmungen der indolinonsulfosauren Salze sich quantitativ durchführen ließen.

Ebenso bewirkt konzentrierte Salpetersäure die Abspaltung der Sulfogruppe unter Bildung von Nitroindolinonen. Durch einstündiges Erhitzen mit Salzsäure im Rohr auf 180° konnte eine fast vollständige Spaltung der Indolinonsulfosäure in Schwefelsäure und Indolinon erzielt werden. Mit wenig Substanz und schnell läßt sich die Sulfogruppe der 3,3-Dimethylindolinon-sulfosäure und vieler Phenolsulfosäuren durch Vermischen mit entwässerter Oxalsäure in einer Proberöhre und Erwärmen des

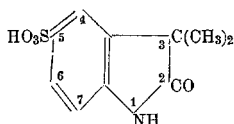
⁷ Ber. D. ch. G. 42, 1909, S. 4361.

Gemenges im Paraffinbade auf 170—180° abspalten. Nach beendigter Zersetzung der Oxalsäure wird der Rückstand mit Wasser und Salzsäure aufgenommen. Die filtrierte Lösung wird nach genügendem Zusatz von Salzsäure mit Chlorbarium geprüft. Das auf dem Filter gebliebene Indolinon zeigt nach dem Trocknen den richtigen Schmelzpunkt.

Das Natriumsalz der 3, 3-Dimethylindolinonsulfosäure gab mit Phosphorpentachlorid ein kristallisiertes Sulfochlorid, dieses mit Ammonkarbonat ein Sulfamid. Durch Erwärmen mit Zinn und Salzsäure lieferte das Sulfochlorid ein Merkaptan, das in alkalischer Lösung durch Umsatz mit Monochloressigsäure eine gut kristallisierende Indolinonthioglykolsäure ergab, deren Kristalle nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Alkohol scharf bei 193·4° bis 193·6° (korr.) schmolzen.

Durch den Vergleich dieser Thioglykolsäure mit der aus 5-Amido-3, 3-dimethylindolinon⁸ nach der Diazotierung, Überführung des mit Kaliumxanthogenat hergestellten Esters in das Merkaptan und Behandlung desselben mit Monochloressigsäure hergestellten Thioglykolsäure, die den genau gleichen Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt zeigte, ergab sich, daß die Sulfo-Gruppe an der Stelle 5 des 3, 3-Dimethylindolinons eingetreten war.

Versuchsteil.



3, 3 - D i m e t h y l - 2 - i n d o l i n o n - 5 - s u l f o s ä u r e.

10 g gepulvertes 3, 3-Dimethylindolinon wurden in einem Glaskolben, der, um das Eintreten von Wasserdämpfen zu verhindern, mittels Kork mit einem offenen Glasrohr versehen war, allmählich unter Umschütteln mit 30 g (16 cm³) konzentrierter Schwefelsäure vermischt und 4—5 Stunden auf dem kochenden Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten goß ich die klare, nur schwach gelb gefärbte Lösung in eine geräumige Schale, in der sich ungefähr 300 cm³ Wasser befanden. In diese Lösung wurde nach und nach eine Mischung von 60 g Bariumkarbonat mit Wasser eingetragen. Nach beendetem Aufbrausen wurde durch

⁸ Siehe I. Mitteilung, S. 390.

Umrühren unter mehrstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade die nun neutralisierte Flüssigkeit vom Bodensatz ab durch eine Nutsche gegossen. Der zurückgebliebene Niederschlag wurde noch zweimal mit Wasser erwärmt und abgesaugt. Die vereinigten Filtrate gaben nach dem Einengen und nochmaligem Filtrieren, auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht, einen rein weißen Rückstand, der 18.7 g wog. Da die nachträgliche Untersuchung ergab, daß nur das Bariumsalz einer Monosulfosäure vorlag, so entspricht diese Menge einer Ausbeute von 97.6% der theoretisch berechneten.

Bariumsalz. Durch Lösen dieses Rückstandes in heißem Wasser und Einstellen der in ein Becherglas filtrierten Lösung in ein kochendes Wasserbad schied sich nach richtiger Konzentration beim Erkalten des Wasserbades das Salz in gut ausgebildeten rhombenförmigen Täfelchen, deren Ecken abgeschnitten waren, nach mehrstündigem Stehen reichlich aus. Das Salz verwittert rasch an der Luft. Bald nach der Abscheidung eingewogen, enthält es 4 Mol. Kristallwasser.

0.2345 g lufttrockenes Salz erlitten durch Erhitzen auf 130—135° einen Gewichtsverlust von 0.0234 g.

Ber. für $(C_{10}H_{10}O_4NS)_2Ba + 4 H_2O: H_2O$ 10.43%.

Gef.: 9.98%.

0.2111 g bei 135° getrocknetes Salz gab 0.0789 g $BaSO_4$.

0.1849 g wasserfreies Salz gab nach dreitägiger Einwirkung von überschüssigem Bromwasser im mit Glasstopfen verschlossenen Erlenmeyerkolben und nachträglichem Zusatz von Bariumchlorid einen Bariumsulfatniederschlag, der nach dem Trocknen und Waschen mit warmem Alkohol, wodurch das im Niederschlag noch gebliebene Dibromdimethylindolinon entfernt wurde, 0.1388 g $BaSO_4$.

Ber. für $(C_{10}H_{10}O_4NS)_2Ba: S$ 10.38, Ba 22.24%.

Gef.: S 10.32, Ba 22.01%.

Das bei der Schwefelbestimmung entstandene Dibromindolinon wog 0.1770 g, somit 91.6% der für die vollständige Überführung in Dibromindolinon berechneten Menge. Es schmolz nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 184°, war also 5,7-Dibrom-3,3-dimethyl-2-indolinon⁹.

Freie Sulfosäure, 1.813 g kristallwasserhaltiges Barytsalz wurde nach der Lösung mit der berechneten Menge titrierter Schwefelsäure versetzt und nach der Abscheidung des Bariumsulfates im Vakuum über Schwefelsäure zur Trockne gebracht. Es blieb ein zäher Rückstand, der nach dem Lösen in wenig

⁹ l. c. Seite 375.

Wasser nach mehrtägigem Stehen im Freien lange Kristallblättchen unter dem Mikroskop erkennen ließ, aber nicht durchkristallisierte. Die nach wiederholtem Verreiben mit dem Glasstab und Stehen im Vakuum über Schwefelsäure eingewogene Säure wurde bei Raumtemperatur bis zur Gewichtskonstanz im Vakuum über Schwefelsäure gelassen. Die Säure schmolz unter Schwärzung ohne Gasentwicklung bei 245—247°, eine eingewogene Probe verlor, bis 135° erwärmt, 5·16% an Gewicht und nahm bei Steigerung der Temperatur unter Braunfärbung ständig an Gewicht ab.

0·1644 g über Schwefelsäure im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknete Säure gab nach Neutralisation und mehrtägiger Einwirkung von Bromwasser neben Dibromindolinon vom Schmelzpunkte 186°, das mit warmem Alkohol entfernt wurde, 0·1386 g Bariumsulfat.
Ber. für $C_{10}H_{11}O_4NS + 2 H_2O$: S 11·57%.
Gef.: S 11·58%.

Demnach enthält die im Vakuum getrocknete Säure noch 2 Moleküle Kristallwasser, das sich aber beim Erwärmen nicht ohne Zersetzung abspalten läßt.

Kalziumsalz. Das durch fünfstündiges Erwärmen auf dem kochenden Wasserbad mit 10 g Dimethylindolinon und 30 g konzentrierter Schwefelsäure erhaltene Gemisch wurde in gleicher Weise wie bei der Gewinnung des Bariumsalzes mit 30 g gefällttem Kalziumkarbonat digeriert. Das nach der Trennung von Kalziumsulfat und überschüssigem Kalziumkarbonat erhaltene Filtrat brachte ich zur vollständigen Beseitigung von Kalziumsulfat zur Trockne und nahm den Rückstand in wenig Wasser auf, setzte etwas Alkohol zu und filtrierte nach einstündigem Stehen von abgetrenntem Kalziumsulfat ab. Da die Lösung nach dem Einengen keine Kristalle abschied, dampfte ich sie vollständig ein und sammelte den Trockenrückstand. Er wog nach dem Trocknen bei 107° 16·12 g. Es entspricht dies einer Ausbeute von nahezu 100%, da die theoretische Berechnung bei Anwendung von 10 g Dimethylindolinon 16·16 g Kalziumsalz ergeben sollte.

0·2019 g bei 106—108° bis zur Gewichtskonstanz getrocknetes Salz gab nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0·0548 g Kalziumsulfat.
Ber. für $(C_{10}H_{10}O_4NS)_2Ca$: Ca 8·20%.
Gef.: Ca 7·99%.

Natriumsalz. Das Salz wurde entweder durch Wechselerzersetzung der Lösungen von 12 g lufttrockenem Bariumsalz

und 2 g wasserfreiem Natriumkarbonat oder von 10 g getrocknetem Kalziumsalz mit ungefähr 2 g Natriumkarbonat durch Vermischen der warmen Lösungen bis zur alkalischen Reaktion und Eindampfen der von den Karbonatniederschlägen befreiten Lösungen zur Trockne gewonnen. Für die Analyse wurde der Trockenrückstand in käuflichem Weingeist durch Kochen am Rückflußkühler fast vollständig gelöst. Die warm filtrierte Lösung schied, nachdem ungefähr ein Fünftel des verwendeten Alkohols abdestilliert wurde, beim Abkühlen mit Eis Kristalle ab, die auf einer Nutsche gesammelt, mit wenig Alkohol gewaschen und durch vier Stunden an der Luft getrocknet wurden.

0·2190 g des lufttrockenen Salzes verloren bei 95°—98° 0·0269 g Wasser.

Ber. für $C_{10}H_{10}O_4NSNa + 2H_2O$: H_2O 12·27%.

Gef.: 12·28%.

0·1919 g wasserfreies Salz gaben nach dreitägiger Einwirkung von Bromwasser und nachträglichem Erwärmen zur Vertreibung des überschüssigen Broms beim Filtrieren durch ein getrocknetes und gewogenes Filter 0·2112 g 5,7-Dibrom-3,3-dimethylindolinon F. 185° bis 186°, d. i. 95·12% der theoretisch nach vollständiger Abspaltung der Sulfogruppe möglichen Menge. Im Filtrat fiel nach Zugabe von Bariumchlorid 0·1664 g Bariumsulfat.

24·11 mg bei 135° getrocknetes Salz gab 6·32 mg Natriumsulfat.

Ber. für $C_{10}H_{10}O_4NSNa$: S 12·19, Na 8·74%.

Gef.: S 11·89, Na 8·49%.

Das aus der warmen alkoholischen Lösung rasch abgetrennte Salz stellte Büschel von zarten, langen Nadeln dar, während das langsam auskristallisierte Salz wohlausgebildete Prismen bildete, die an der Luft verwitterten. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich das Salz, wie auch die vorher erwähnten Salze farblos, beim Verreiben dieser Lösung mit festem Kaliumdichromat stellt sich eine auffällig braune, nicht aber die blauviolette Indolinonfärbung ein. Die wässrige Lösung des Natriumsalzes reagiert gegen Lackmus neutral.

Funktionelle Derivate der 3,3-Dimethylindolinon-5-sulfosäure.

3,3-Dimethylindolinon-5-sulfochlorid.

In einem Erlenmeyerkolben vermengte ich 5 g gepulvertes, dann bei 150—160° getrocknetes Natriumsalz der Sulfosäure mit 5 g in einer vorgewärmten Reibschale zerriebenem Phosphor-pentachlorid möglichst innig und erwärmte das Gemisch $\frac{3}{4}$ Stunden auf 130—135°. Nach dem Erkalten wurde die zähe Masse

mit 50 g Eisstückchen und Wasser gemischt und bei 15° Raumtemperatur vier Stunden unter öfterem Schütteln hingestellt. Das ungelöste Sulfochlorid nahm ich durch wiederholtes Schütteln mit Äther auf. Die abgeschiedene ätherische Lösung blieb eine Nacht über entwässertem Natriumsulfat stehen und ließ nach dem Abdestillieren des Äthers das Sulfochlorid als kristallinische Masse zurück, die nach dem Trocknen im Vakuum über Schwefelsäure 4·2 g wog, somit 85% der theoretisch berechneten Menge, d. i. von 4·932 g, betrug. Nach dem Lösen in kochendem Benzol und Erkalten der klar abgegossenen Lösung erhielt ich das Sulfochlorid in Kristallen, die selbst nach einigen Stunden noch nach Benzol rochen und erst nach 24stündigem Liegen im Vakuum über Schwefelsäure den Benzolgeruch verloren und dann erst scharf bei 197° schmolzen.

0·1226 g des über Schwefelsäure und Paraffin im Vakuum gebliebenen Sulfochlorides gaben, mit chlorfreier Natronlauge gelöst, dann eingedampft und mit Kaliumnitrat geschmolzen, mit Salpetersäure und Silbernitrat 0·0679 g Chlorsilber.

Ber. für: $C_{10}H_{10}O_3NClS$: Cl 13·66%.

Gef.: Cl 13·71%.

3,3-Dimethylindolinon-5-sulfonamid.

1 Teil Dimethylindolinonsulfochlorid habe ich mit 12 Teilen fein zerriebenem Ammonkarbonat in einer Reibschale innig vermengt. Das Gemenge habe ich dann in einem Glaskolben zunächst eine Stunde im Wasserbade, dann ein Stunde im Ölbad auf 130° erwärmt. Nach dem Erkalten brachte ich Wasser hiezu und ließ damit unter wiederholtem Umschütteln mehrere Stunden stehen. Nach dem Sammeln auf der Saugplatte und Nachspülen mit Wasser wurde das Produkt über Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Das Rohprodukt betrug 61% der berechneten Menge. Zur Reinigung löste ich in möglichst wenig kochendem Alkohol und ließ die filtrierte Lösung über Nacht bei niedriger Temperatur stehen. Das Sulfonamid hatte sich in Form von gezähnten Blättchen abgeschieden, deren Schmelzpunkt bei 251—254° lag. Nochmals dann aus absolutem Alkohol umkristallisiert, zeigten die nun aus zarten Prismen bestehenden Kristalle einen Schmelzpunkt von 254—255°.

0·2185 g gaben, mit Ätznatron und Kaliumnitrat im Silbertiegel eingedampft und mit Ätznatron verschmolzen, bei der Fällung der angesäuerten Lösung mit Bariumchlorid 0·2164 g Bariumsulfat.

5.22 mg gaben 0.549 cm^3 Stickstoff bei 716 mm und 16°.

Ber. für $C_{10}H_{12}O_3N_2S$: S 13.35, N 11.67%.

Gef.: S 13.61, N 11.73%.

3,3-Dimethylindolinon-5-merkaptan.

Zu 7 g Zinn und 14 cm^3 Salzsäure, 1.19 spez. Gew., die in einem mit Rückflußkühler verbundenen Kolben auf dem Drahtnetz zum Kochen erhitzt wurden, brachte ich unter Umschütteln 2.6 g aus Benzol umkristallisiertes und nachträglich über Schwefelsäure und Paraffin vom Benzol befreites Indolinonsulfochlorid. Nach neuerlicher Zugabe von 10 cm^3 konzentrierter Salzsäure wurde, um das Zinn fast vollständig in Lösung zu bringen, noch 6 Stunden gekocht. Der Inhalt des Kolbens wurde mit Wasser verdünnt und das nach dem Erkalten neben wenig unverbrauchtem Zinn fest abgeschiedene Produkt auf der Nutsche gesammelt, gewaschen, kurze Zeit auf Papier, dann über konzentrierter Schwefelsäure im Vakuum getrocknet. Die Ausbeute betrug 1.56 g, d. i. 81.2% der theoretisch berechneten Menge. Dieses blaßgelbe Rohprodukt, das unter dem Mikroskop neben weißen Flocken aus farblosen Prismen bestand, schmolz bei 155—157°.

Für die Analyse wurde zur Reinigung das Produkt in reinem Äther gelöst und der ätherischen filtrierten Lösung zunächst ein geringer Teil mit wenig Kalilauge entzogen, dann erst mit entsprechend viel Kalilauge die Hauptmenge aus der ätherischen Lösung herausgeholt. Nach dem Übersättigen dieser letzten alkalischen Lösung mit Salzsäure fiel das Produkt rein weiß in zarten Nadeln aus, die bei 156—157° schmolzen.

0.2150 g Substanz gaben, mit der zehnfachen Menge Natriumhydroxyd und wenig Wasser gelöst und nach Zugabe von 0.5 g Kaliumnitrat eingedampft und geschmolzen, bei der nachträglichen Fällung der angesäuerten Lösung mit Bariumchlorid 0.2515 g Bariumsulfat.

Ber. für $C_{10}H_{11}ONS$: S 16.60%.

Gef.: S 16.07%.

Das Produkt hatte schwachen Merkaptangeruch, löste sich in Lauge, war in Petroläther schwer, in Äther leichter löslich. Eine alkoholische Lösung gab mit alkoholischer Bleiazetatlösung eine gelbe Fällung, mit alkoholischem Silbernitrat eine weiße, flockige Fällung, die beim Erwärmen sich gelb färbte.

3,3-Dimethylindolinon-5-thioglykolsäure.

Äquimolekulare Mengen von obigem Indolinonmerkaptan und halbnormaler Kalilauge wurden mit etwas Alkohol durch

mäßiges Erwärmen in Lösung gebracht und mit einer Lösung von einer äquivalenten Menge Monochloressigsäure, die vorher mit halbnormaler Lauge neutralisiert worden war, kurze Zeit gelinde erwärmt und dann mehrere Stunden bei Raumtemperatur hingestellt. Dann wurde der Alkohol fast vollständig vertrieben und mit Salzsäure übersättigt. Dadurch fiel ein weißlicher, zunächst amorpher Niederschlag aus, der nach dem Stehen über Nacht einen in quergestreiften Säulen kristallisierten Bodensatz gebildet hatte. Nach dem Sammeln auf der Nutsche, Auswaschen und Trocknen betrug dieses Rohprodukt, als Indolinonthioglykolsäure berechnet, 73·9% der theoretisch möglichen Menge. Zur Reinigung wurde das Produkt in 50%igem Alkohol durch Kochen am Rückflußkühler gelöst, mit etwas Tierkohle versetzt und noch warm filtriert. Das schwach eingeeengte Filtrat ergab nach dem Stehen über Nacht blaßgelbliche Kristallkörner, deren Pulver einen Schmelzpunkt von 193·4° (korr.) zeigte.

0·2475 g gaben, mit Salpeter und Ätzkali verschmolzen, nach der Fällung der angesäuerten Lösung mit Chlorbarium 0·2311 g Bariumsulfat.

Ber. für $C_{12}H_{13}O_3NS$: S 12·77%.

Gef.: S 12·83%.

Diese 3,3-Dimethylindolinon-thioglykolsäure ist in Wasser schwer, in Alkohol leicht, in Äther, in Benzol wenig, in Petroläther schwer löslich.

Die alkoholisch wässrige Lösung gibt mit Bleiazetat keine Ausscheidung, mit Silbernitrat erst nach Zusatz einer Spur Ammoniak eine weiße, flockige Fällung, die sich beim Erwärmen, ohne geschwärzt zu werden, etwas löst und beim Erkalten eine kristallinische Abscheidung erkennen läßt.

Natriumsalz. Die durch Versetzen obiger Thioglykolsäure mit der berechneten Menge titrierter Natronlauge hergestellte Lösung gibt beim Einengen keine kristallisierte Abscheidung, sondern trocknet endlich gummiartig ein. Wird aber zu der noch sirupdicken Lösung unter Umrühren tropfenweise 96%iger Alkohol zugesetzt, so scheidet sich ein weißes Salz aus, das unter dem Mikroskop rechteckige Blättchen mit abgestumpften Ecken erkennen läßt. Nach dem Absaugen und Trocknen an der Luft erhielt ich ein weißes, in Wasser leicht, in Alkohol schwer lösliches Salz. Lufttrocken enthielt es kein Kristallwasser.

0·2377 g lufttrockenes Salz gaben 0·0616 g Natriumsulfat.

Ber. für $C_{12}H_{12}O_3NSNa$: Na 8·42%.

Gef.: Na 8·39%.

Versuche zur Ortsbestimmung der Sulfo-Gruppe.

Wie eingangs erwähnt wurde, wies das Verhalten der Sulfosäure darauf hin, daß die Sulfo-Gruppe nicht im Pyrrolkern etwa durch Verdrängen einer Methylgruppe des 3,3-Dimethylindolinons eingetreten sein kann, sondern nur im Benzolkern des Indolkomplexes.

Um nun die Stellung im Benzolkern zum Stickstoffatom des damit konjugierten Pyrrolkernes zu ermitteln, stellte ich zunächst Versuche an, durch die Einwirkung von Isobuttersäureanhydrid auf die Phenylhydrazinparasulfosäure (Kahlbaum) das Hydrazid zu gewinnen, um dieses dann durch Erwärmen mit Kalk in eine Indolinonsulfosäure, die dann die Sulfo-Gruppe an bestimmter Stelle enthalten mußte, zu verwandeln. Weil es mir aber nicht gelang, etwa gebildetes Hydrazid der Sulfosäure von ungebundener Phenylhydrazinsulfosäure zu trennen, brach ich diese Versuche ab und ging von einem von mir untersuchten Indolinonderivat aus, das im Benzolkern in Parastellung zu dem Stickstoffatom des Pyrrolkernes substituiert war.

Es war dies das aus 3,3-Dimethyl-2-indolinon leicht rein erhältliche 5-Nitro-3,3-Dimethylindolinon¹⁰.

Um dies vollkommen rein zu erhalten, wurde das bei der Nitrierung des Dimethylindolinons neben dem 5-Nitroindolinon in geringer Menge entstehende 7-Nitrodimethylindolinon durch Umkristallisieren aus Alkohol, wobei es, da es in Alkohol viel leichter löslich ist, in der Mutterlauge blieb, entfernt. Das aus der alkoholischen Lösung auskristallisierte, fast reine 5-Nitroindolinon wurde dann noch, um die letzten Spuren von 7-Nitroindolinon zu beseitigen, unter einem Druck von nur 8 mm bei 160° der Sublimation unterworfen, wodurch das 7-Nitroindolinon absublimierte, während bei dieser Temperatur das 5-Nitroindolinon noch zurückblieb. Durch nochmaliges Umlösen des Rückstandes mit Alkohol bekam ich dann das 5-Nitrodimethylindolinon vom Schmelzpunkte 262° (korr.) vollkommen rein.

Das daraus durch Reduktion mit granuliertem Zinn und Salzsäure, spez. Gew. 1.186, gewonnene salzsaure Salz des 5-Amidodimethylindolinons gewann ich mit einer Ausbeute von 95% der theoretisch berechneten Menge. Die mit Ammoniak aus einer Lösung des Hydrochlorides nach mehrstündigem Stehen

¹⁰ l. c. S. 387.

kristallisiert abgeschiedene Base zeigte in Übereinstimmung mit dem von W. KLING¹¹ aus demselben Nitroindolinon hergestellten Amidindolinon, das nach dem Umkristallisieren aus Benzol bei 184° schmolz, einen Schmelzpunkt von 180° (unkorr.).

Die nach der Diazotierung von 3·8 g des salzsauren Salzes der Base mit Natriumnitrit erhaltene Diazosalzlösung ließ ich in eine Lösung von 3·5 g wasserfreiem Natriumkarbonat und 2·8 g Kaliumxanthogenat in 20 cm³ Wasser, die sich in einem geräumigen Glaskolben befand und auf 70—80° erwärmt worden war, nach und nach zufließen, wobei unter Aufbrausen, infolge der Kohlendioxyd- und Stickstoffentwicklung sich sofort der Xanthogenatester als gelber Niederschlag abschied¹². Er wurde zur Reinigung durch Schütteln mit Äther, worin er ziemlich schwer löslich war, aufgenommen. Nach dem Trocknen der vereinigten ätherischen Lösung mit entwässertem Natriumsulfat blieben nach dem Abdestillieren und vollständigen Entfernen des Äthers im Vakuum über Schwefelsäure 4·17 g des allerdings noch nicht gereinigten Xanthogenatesters zurück, von dem eine Probe, aus Alkohol kristallisiert, wetzsteinförmige Kristalle gab, die bei 200—202° (unkorr.) schmolzen.

4 g des nicht weiter gereinigten Xanthogenatesters wurden in 100 cm³ 96%igem Alkohol gelöst und in einem geräumigen, mit Rückflußkühler versehenen Kolben mit 50 cm³ einer Lösung, die 2·8 g NaOH enthielt, nach Zugabe von wenig Zinkstaub 24 Stunden auf dem kochenden Wasserbade erwärmt. Die Mischung habe ich dann noch heiß filtriert und zum Filtrat, nachdem die Temperatur auf 50° gesunken war, eine mit Natronlauge neutralisierte Lösung von 2·3 g Monochloressigsäure so lange zugesetzt, bis die auf Bleiazetatpapier durch Tropfen der Mischung anfangs deutlich eingetretene Gelbfärbung verschwand, also kein Mercaptan mehr vorhanden war. Nach der Vertreibung des Alkohols wurde die trübe Lösung filtriert und mit Salzsäure übersättigt. Die hiedurch gefällte Thioglykolsäure war zunächst ein amorpher, weißer Niederschlag, der aber nach mehrstündigem Stehen der Mischung kristallinisch wurde. Die auf der Nutsche gesammelte und an der Luft getrocknete, noch ungereinigte Thioglykolsäure wog 2·92 g. Da die Berechnung bei Anwendung von 4 g Xanthogenatester 3·62 g verlangt, so entspricht die er-

¹¹ l. c. S. 391.

¹² RUDOLF LEUCKART, J. prakt. Chem. 41, 1890, S. 185 u. f.

haltene Ausbeute 80·1% der Theorie. Das Rohprodukt wurde durch mehrmaliges Umkristallisieren aus einer Mischung von 50 cm^3 Wasser und 96%igem Alkohol unter Zugabe von Tierkohle umkristallisiert. Ich erhielt so farblose, rhombenförmige Kristallblättchen vom Schmelzpunkte 193·4—193·6° (korr.).

0·1953 g lufttrockene Substanz gaben mit Kaliumnitrat und Kaliumhydroxyd verschmolzen nach der Fällung der angesäuerten Schmelze und Fällung mit Bariumchlorid 0·1822 g Bariumsulfat.

Ber. für $C_{12}H_{12}O_3NS$: S 12·77%.

Gef.: S 12·82%.

Weil nun diese aus dem 5-Amidoindolinon dargestellte Thio- glykolsäure eine 3,3-Dimethylindolinon-5-thioglykolsäure ist, so muß auch die aus der 3,3-Dimethylindolinonsulfosäure her- gestellte Indolinonthioglykolsäure, deren Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit einer Probe obiger Thio- glykolsäure bei 193·6° liegt, eine gleiche Konstitution haben und die vorliegende 3,3-Dimethylindolinonsulfosäure die Sulfogruppe an der Stelle 5 tragen.

3,3-Dimethyl-2-indolinon-disulfosäure.

Bearbeitet von MARIA VON MIKOSS.

Läßt man statt käuflicher konzentrierter Schwefelsäure rauchende Schwefelsäure von 30—32% SO_3 auf Dimethylindolinon bei der Temperatur des kochenden Wasserbades einwirken, so entsteht eine Disulfosäure, die wahrscheinlich die 5,7-Disulfosäure des Dimethylindolinons ist.

Das Verhalten der Salze dieser Disulfosäure gegen Brom- wasser oder auch gegen rauchende Salpetersäure, wobei 5,7-Di- bromdimethylindolinon bzw. 5,7-Dinitrodimethylindolinon ent- stehen, läßt den Schluß zu, daß auch die durch Brom bei gewöhn- licher Temperatur oder wie bei der Einwirkung von rauchender Salpetersäure bei 80° verdrängten Sulfogruppen die gleichen Stellen besetzt hatten, daß also diese Disulfosäure eine 3,3-Di- methylindolinon-5,7-disulfosäure ist. Ein direkter Beweis wurde nicht geliefert.

Zur Darstellung der Salze dieser Disulfosäure wurde ein Teil zerriebenes 3,3-Dimethylindolinon nach und nach unter äußerlicher Kühlung mit kaltem Wasser in die zweieinhalbfache Gewichtsmenge rauchender Schwefelsäure, deren Gehalt an SO_3 , maßanalytisch bestimmt, 32·39% betrug, eingetragen. Nach ein-

stündigem Stehen der wiederholt umgeschüttelten Mischung wurde zur Vollendung der Reaktion noch eine halbe Stunde auf dem kochenden Wasserbade erwärmt, nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch durch vorsichtiges Eingießen in die etwa 20fache Menge Wasser verdünnt. Die Lösung wurde zu einer Aufschlammung von so viel Bariumkarbonat gebracht, daß nach wiederholtem Rühren unter Erwärmen auf dem Wasserbad die Lösung neutral reagierte. Die nach der Trennung vom Niederschlage und durch wiederholtes Auswaschen desselben gewonnenen Filtrate ergaben nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade einen zähen nicht kristallisierten Rückstand. Eine kristallinische Ausscheidung konnte erst nach dem Auflösen dieses Rückstandes und Eindunsten unter fleißigem Umrühren erreicht werden, wenn nach dem Eintreten einer festen Ausscheidung am Rande der Lösung, ohne weiter zu erwärmen, gerührt wurde.

Bariumsulfat. Das nach dem angegebenen Verfahren zur Kristallisation gebrachte Salz stellt unter dem Mikroskop durchsichtige rhombenförmige Blättchen dar, die in Wasser leicht, in kochendem Alkohol fast unlöslich sind.

0·2070 g lufttrockene Substanz verloren, bei 170° getrocknet, 0·0287 g Wasser
0·1783 g „ „ „ gaben 0·0895 g Bariumsulfat.

Ber. für $C_{10}H_9O_7NS_2Ba + 4H_2O$: H_2O 13·62%.

Gef.: H_2O 13·80%.

Ber. für $C_{10}H_9O_7NS_2Ba$: Ba 30·03%.

Gef.: Ba 29·54%.

Natriumsulfat. Das Salz wurde durch Zugabe einer warmen Lösung von Natriumkarbonat zur kochenden Lösung des Bariumsulfates bis zum Eintritt der alkalischen Reaktion hergestellt. Durch Konzentrieren der nach der Beseitigung des gefällten Bariumkarbonates erhaltenen Lösung konnte auch dieses Salz wieder nur zur Kristallisation gebracht werden, wenn der in der Wärme noch zähflüssige Rückstand während des Erkaltes mit dem Glasstab verrührt wurde. Das nach dem Absaugen auf einer Porzellanplatte gewonnene Salz enthält noch 3 Moleküle Kristallwasser, das bei 140° entweicht.

0·1930 g lufttrockenes Salz verloren bei 140° 0·0245 g Wasser
0·1987 g bei 140° getrocknetes Salz gaben 0·0740 g Natriumsulfat.

Ber. für $C_{10}H_9O_7NS_2Na_2 + 3H_2O$: H_2O 12·86%.

Gef.: H_2O 12·69%.

Ber. für $C_{10}H_9O_7NS_2Na_2$: Na 12·59%.

Gef.: Na 12·34%.

Kaliumsalz. Das Salz wurde ebenso dargestellt wie das Natriumsalz. Es kristallisiert aber schon beim Konzentrieren der Lösung in farblosen vierseitigen Blättchen aus. Die auf der Saugplatte gesammelten Kristalle enthielten lufttrocken kein Kristallwasser.

0·1945 g lufttrockene Substanz gaben 0·0850 g Kaliumsulfat
3·81 mg lufttrockenes Salz gaben 0·76 mg Wasser, 4·215 mg Kohlendioxyd.
Ber. für $C_{10}H_9O_7NS_2K_2$: K 19·76, C 30·20, H 2·28%.
Gef.: K 19·61, C 30·14, H 2·23%.

Freie Sulfosäure. Die aus dem Barytsalz durch vorsichtigen Zusatz der berechneten Menge Schwefelsäure hergestellte Lösung der freien Sulfosäure bildete nach dem Eintrocknen im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure eine kristallisierte Masse, die zur Reinigung mit Alkohol aufgenommen und von einer geringen Menge ungelösten Bariumsalzes abfiltriert wurde. Nach dem Einengen und Verdunstenlassen der alkoholischen Lösung bei Zimmertemperatur schied sich die freie Säure in durchsichtigen Doppelpyramiden ab. Im Vakuum über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, zeigte die Substanz bei der Analyse folgende Zusammensetzung:

0·2357 g Substanz gaben 0·0947 g Wasser und 0·3130 g Kohlendioxyd
0·1537 g „ „ , mit Kaliumoxydhydrat und Salpeter verschmolzen,
0·2192 g Bariumsulfat.
Ber. für $C_{10}H_{11}O_7NS_2 + H_2O$: C 35·39, H 3·86, S 18·91%.
Gef.: C 35·93, H 4·47, S 19·58%.

Die Elementaranalyse wies darauf hin, daß die zur Wägung gebrachte Sulfosäure noch 1 Mol. Kristallwasser enthielt, tatsächlich entwich die einem Mol Wasser entsprechende Menge beim Trocknen bei 100°.

0·1990 g Substanz verloren bei 100°: 0·0120 g Wasser.
Ber. für $C_{10}H_{11}O_7NS_2 + H_2O$: H_2O 5·31%.
Gef.: H_2O 6·03%.

Proben der trockenen Säure und ihre Salze geben, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, nach dem Verreiben mit einem Körnchen Kaliumdichromat zunächst eine braune, später eine kirschrote Färbung. Lösungen der Salze werden weder durch neutrales noch basisch essigsäures Blei gefällt.

Wie schon vorher erwähnt wurde, werden durch Bromwasser bei der Einwirkung auf die Lösungen der Salze unter

Bildung von 5,7-Dibromdimethylindolinon beide Sulfogruppen abgespalten.

Es wurde dies durch folgenden Versuch nachgewiesen. Beim Eintragen von Bromwasser in die mit Salzsäure angesäuerte Lösung des Bariumsalzes verschwindet die Bromfärbung und fällt bald Bariumsulfat und ein lichtgelbes Bromprodukt aus. Die nach mehrstündigem Einwirken von überschüssigem Bromwasser von dieser Fällung abfiltrierte Flüssigkeit enthält noch freie Schwefelsäure. 0.2689 g des wasserfreien Bariumsalzes wurden gelöst und mit Salzsäure angesäuert. Die Lösung wurde in einem mit eingeschlifftem Stöpsel verschließbaren Erlenmeyerkolben mit so viel Bromwasser versetzt, daß selbst nach 24 Stunden bei wiederholtem Umschütteln die Mischung noch deutlich braun war. Nach der Vertreibung des überschüssigen Broms wurde das ausgeschiedene Bromprodukt und Bariumsulfat quantitativ gesammelt und gewaschen. Das saure Filtrat enthielt freie Schwefelsäure, die nach der Fällung mit Bariumchlorid 0.1403 g Bariumsulfat ergab. Der nach dem Auswaschen des Niederschlages mit warmem Alkohol vom Bromprodukt befreite Teil des zurückgebliebenen Bariumsulfates wog 0.1239 g. Es ergab sich also, wenn man die Mengen beider Bariumsulfatniederschläge berücksichtigt, daß fast die ganze Menge der vorhandenen Sulfogruppen als Schwefelsäure abgespalten wurde.

Ber. für $C_{10}H_9O_7NS_2Ba$: S 14.03%.

Gef.: S 13.44%.

Die alkoholische, vom Bariumsulfat abgelaufene Lösung schied nach dem Erkalten der konzentrierten Lösung ein kristallisiertes, mit dem durch die direkte Einwirkung von Brom auf das Dimethylindolinon erhaltenen 5,7-Dibromindolinon identisches Bromprodukt ab.

Rauchende Salpetersäure wirkt ebenfalls auf die Dimethylindolinondisulfosäure in der Weise ein, daß beide Sulfogruppen abgespalten werden und an deren Stelle zwei Nitrogruppen unter Bildung von 5,7-Dinitro-3,3-dimethylindolinon eintreten.

0.1998 g lufttrockenes Natriumsalz gaben nach einstündigem Erwärmen mit rauchender Salpetersäure im Wasserbade auf 80° bei der nachträglichen Verdünnung ein Nitroprodukt, das nach dem Umkristallisieren aus Alkohol bei 199° (unkorr.) schmolz. 8.59 mg des Nitroproduktes gaben 1.310 cm³ Stickstoff bei 701 mm und 20°.

Ber. für $C_{10}H_9ON(NO_2)_2$: N 16.74%.

Gef.: N 16.44%.

Es lag also das 5,7-Dinitro-3,3-dimethylindolinon vor, das bei 204° (korr.) schmilzt.

Im Filtrat des abgeschiedenen Nitroproduktes gab die Fällung mit Bariumchlorid 0.2217 g Bariumsulfat.

Ber. für $C_{10}H_9O_7NS_2Na_2 + 3H_2O$: S 15.27%.

Gef.: S 15.24%.

Während die Sulfogruppen der 3,3-Dimethylindolinondisulfosäure durch Bromwasser und auch durch Salpetersäure vollständig abgespalten werden, gelingt deren Abspaltung und Ersatz durch Wasserstoff nur schwer.

Bei der Einwirkung von 9%igem Ammoniak auf das Natriumsalz der Disulfosäure konnte selbst nach sechsstündigem Erhitzen im zugeschlossenen Rohr auf 120° nachträglich weder Schwefelsäure noch schweflige Säure als Spaltungsprodukt vorgefunden werden.

Natriumamalgam wirkte nach achttägiger Einwirkung auf eine Lösung des Natriumsalzes der Disulfosäure so ein, daß bei der nachträglichen Behandlung mit verdünnter Permanganatlösung nur die durch Abspaltung *einer* Sulfogruppe entstandene Schwefelsäure nachgewiesen werden konnte.

0.2845 g kristallwasserhaltiges Natriumsalz gaben nach obiger Behandlung 0.1470 g Bariumsulfat. Es entspricht dies nur 7.10% S, während bei der Abspaltung beider Sulfogruppen eine 15.27% S entsprechende Bariumsulfatmenge aufzufinden gewesen wäre.

Durch einstündiges Erhitzen mit 20%iger Salzsäure im Rohr auf 180°, wobei eine geringe Verkohlung eintrat, konnte das Natriumsalz der Disulfosäure fast vollständig in Schwefelsäure und 3,3-Dimethylindolinon zerlegt werden.

1.2345 g des bei 140° wasserfrei gemachten Natriumsalzes gaben nach obiger Behandlung mit Salzsäure und nachträglicher Verdünnung beim Ausschütteln mit Äther an diesen 0.4145 g 3,3-Dimethylindolinon vom Schmelzpunkte 152° ab und schieden bei der Fällung der sorgfältig von den ätherischen Lösungen abgezogenen wässrigen Lösung 1.5115 g Bariumsulfat ab.

Berücksichtigt man, daß bei glatter Abspaltung beider Sulfogruppen der verwendeten Menge an Natriumsalz das Gewicht des 3,3-Dimethylindolinons 0.5467 g betragen sollte und daß das wasserfreie Natriumsalz der Disulfosäure 17.53% S enthält und 1.5115 g Bariumsulfat einem Gehalt von 16.74% S entspricht, so ergibt sich, daß eine nahezu vollständige Spaltung der Disulfosäure durch die Behandlung mit Salzsäure erfolgt ist.

Der im Molekül der Dimethylindolinondisulfosäure vorhandene Imidwasserstoff ließ noch die Bildung eines Azetyl- oder Benzoylderivates möglich erscheinen. Beim Versuch aber konnte weder mit Essigsäureanhydrid oder mit Azetylchlorid, noch mit Benzoylchlorid ein derartiges Derivat erhalten werden.

1-Methyl-3,3-Dimethyl-2-indolinon-
sulfosäure.

Bearbeitet von JOSEF RIEDL.

Während das am Stickstoffatom nicht methylierte 3,3-Dimethylindolinon mit rauchender Schwefelsäure von 32% SO₃ beim Erwärmen auf dem kochenden Wasserbade eine Disulfosäure des Indolinons entstehen läßt, liefert 1-Methyl-3,3-Dimethylindolinon mit rauchender Schwefelsäure von sogar 37.7% SO₃ bei gleicher Behandlung nur eine Monosulfosäure, die übrigens auch, wie später erkannt wurde, mit käuflicher konzentrierter Schwefelsäure von 98% bei gleicher Behandlung entsteht. Die am Stickstoff haftende Methylgruppe bleibt in beiden Fällen erhalten.

Das Ausgangsmaterial zur Darstellung dieser Säure wurde nach dem Verfahren von K. BRUNNER durch Erwärmen von Isobutyrylmethylphenylhydrazid, das aus Isobuttersäure und asymmetrischem Methylphenylhydrazin gewonnen war, mit Kalk und nachträglicher Wasserdampfdestillation der mit Salzsäure übersättigten Reaktionsmasse bereitet. Um, wie beim nicht methylierten 3,3-Dimethylindolinon, dessen Sulfosäuredarstellung hier gleichzeitig ausgeführt wurde, ohne weitere Vorversuche an Material zu sparen, eine vollständige Überführung des 1-Methyl-3,3-dimethylindolinons in die Sulfosäure zu erreichen, wurde das durch Umkristallisieren aus Petroläther gereinigte 1-Methyl-3,3-Dimethylindolinon nach und nach in die 7fache Gewichtsmenge an rauchender Schwefelsäure eingetragen und das Gemisch zunächst drei Stunden bei Raumtemperatur gelassen, dann eine halbe Stunde auf dem kochenden Wasserbade erwärmt.

Das nach dem Erkalten in dünnem Strahl vorsichtig in Wasser gegossene Gemisch schied kein Indolinon mehr ab, gab auch beim Ausschütteln mit Äther an diesen kein Indolinon ab. Die erhaltene Lösung wurde mit aufgeschlämmtem Bariumkarbonat digeriert und bis zur neutralen Reaktion damit versetzt. Die filtrierte Flüssigkeit gab nach dem Eindampfen auf dem Wasserbade einen schellackartigen, spröden Rückstand, dessen Menge, als Barytsalz einer Monosulfosäure berechnet, fast 100% der theoretisch berechneten betrug. Kristallisiert konnte ich das in Wasser sehr leicht lösliche Salz nur dadurch erhalten, daß ich die zur Sirupdicke eingedampfte Lösung unter stetem Umrühren mit einem spitzen Glasstab erkalten ließ.

Bariumsalz. Das so gewonnene Salz, das unter dem Mikro-

skop spitze Nadeln erkennen ließ, enthält lufttrocken noch 4 Moleküle Kristallwasser, die durch Erwärmen auf 135° vollständig entweichen.

0·3833 g lufttrockenes Salz verloren, bei 135° getrocknet, 0·0367 g Wasser.

Ber. für $(C_{11}H_{12}O_4NS)_2Ba + 4 H_2O$: H_2O 10·03%.

Gef.: H_2O 9·57%.

4·231 mg lufttrockenes Salz gaben 5·743 mg Kohlendioxyd und 1·870 mg Wasser.

Ber. für $(C_{11}H_{12}O_4NS)_2Ba + 4 H_2O$: C 36·79, H 4·49%.

Gef.: C 37·02, H 4·95%.

0·2027 g bei 135° getrocknetes Salz gaben 0·0736 g $BaSO_4$.

Ber. für $(C_{11}H_{12}O_4NS)_2Ba$: Ba 21·27%.

Gef.: Ba 21·42%.

Natriumsalz. Das Bariumsalz lieferte nach allmählichem Zusatz einer Natriumkarbonatlösung bis zum Eintritt der alkalischen Reaktion auf Lackmus nach der Beseitigung des in der Hitze gefällten Bariumkarbonates eine farblose Lösung, die beim Eindunsten nach genügender Konzentration unter ständigem Umrühren ein kristallisiertes Natriumsalz gibt, welches selbst nach mehrtägigem Stehen über konzentrierter Schwefelsäure noch $\frac{1}{2}$ Mol. Kristallwasser enthielt, das bei 135° entweicht.

0·2684 g über Schwefelsäure getrocknetes Salz verloren bei 135° 0·0072 g Wasser.

Ber. für $C_{11}H_{12}O_4NSNa + \frac{1}{2} H_2O$: H_2O 3·14%.

Gef.: H_2O 2·68%.

0·1876 g bei 135° getrocknetes Salz gaben 0·0484 g Na_2SO_4 .

Ber. für $C_{11}H_{12}O_4NSNa$: Na 8·29%.

Gef.: Na 8·35%.

Kaliumsalz. Die durch Wechselersetzung des Bariumsalzes der Sulfosäure mit Kaliumkarbonat gewonnene Lösung gab nach der Beseitigung des Bariumkarbonatniederschlages beim Eindunsten nach der Bildung einer Kristallhaut unter Verrühren mit dem Glasstab ein in Prismen kristallisierendes Kaliumsalz, das sich nach dem Erkalten gut absaugen und an der Luft trocknen ließ. Das lufttrockene Salz enthält $1\frac{1}{2}$ Moleküle Kristallwasser, das es durch Erwärmen auf 135° verliert.

0·2075 g lufttrockenes Salz gaben 0·0573 g K_2SO_4 .

Ber. für $C_{11}H_{12}O_4NSK + 1\frac{1}{2} H_2O$: K 12·20%.

Gef.: K 12·39%.

0·1673 g bei 135° getrocknetes Salz gaben nach dem Verschmelzen mit Ätzkali und Salpeter 0·1305 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{11}H_{13}O_4NSK$: S 10·93%.

Gef.: S 10·95%.

Freie Sulfosäure. Die nach der Fällung einer gewogenen Menge des Bariumsulfates mit der berechneten Menge an normaler Schwefelsäure nach der Beseitigung des Bariumsulfatniederschlags erhaltene Lösung ließ nach dem Einengen bis zur Sirupdicke beim Reiben mit dem Glasstabe die freie Säure im kristallisierten Zustand erhalten. Die Säure stellte unter dem Mikroskop vier-eckige Blättchen dar, die garbenförmig angereicht schienen. Die lufttrockenen Kristalle verlieren bei 100° zwei Moleküle Kristallwasser und zersetzen sich unter Bräunung und Gasentwicklung von ungefähr 220° ab.

0·3445 g lufttrockene Säure verloren, bei 100° erwärmt, 0·0424 g Wasser.

Ber. für $C_{11}H_{13}O_4NS + 2 H_2O$: H_2O 12·37%.

Gef.: H_2O 12·31%.

0·1865 g bei 100° getrocknete Säure gaben, mit Ätzkali und Salpeter verschmolzen, nach der Fällung mit Bariumcarbonat 0·1778 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{11}H_{13}O_4NS$: S 12·56%.

Gef.: S 13·09%.

Die hier vorliegende Sulfosäure enthält die Sulfogruppe sicher im Benzolkern des Indolinonkomplexes. Es geht dies daraus hervor, daß die Sulfogruppe erst durch Erhitzen der Säure mit Salzsäure im geschlossenen Rohr durch eine Stunde auf 180° vollständig abgespalten wurde und freies 1-Methyl-3, 3-Dimethylindolinon entstand, das, nach der Wasserdampfdestillation aus Petroläther umkristallisiert, bei 47° und dessen Bromprodukt bei 131° schmolz.

Bei der quantitativen Bestimmung der nach dem Ausschüteln mit Äther erhaltenen salzsauren Lösung ergab sich, daß durch die Wirkung der Salzsäure im Bombenrohr die Sulfogruppe vollständig als Schwefelsäure abgespalten wurde.

0·4865 g bei 135° getrocknetes Natriumsalz gaben 0·3934 g $BaSO_4$.

Ber. für $C_{11}H_{13}O_4NSNa$: S 11·56%.

Gef.: S 11·11%.

Durch Bromwasser tritt schon bei Zimmertemperatur nach eintägiger Einwirkung eine vollständige Abspaltung der Sulfo-gruppe als Schwefelsäure, jedoch unter Bildung des bei 131° schmelzenden Dibrom-1-Methyl-3, 3-Dimethylindolinons ein.

0·4255 g bei 135° getrocknetes Bariumsulfat gaben 0·2967 g $BaSO_4$.

Ber. für $(C_{11}H_{13}O_4NS)_2$, Ba: S 9·93%.

Gef.: S 9·80%.

Auch durch Erwärmen des Kaliumsalzes mit rauchender Salpetersäure auf nur 80° wird nach halbstündiger Einwirkung die Sulfogruppe als Schwefelsäure vollständig abgespalten.

0·1807 g bei 135° getrocknetes Kaliumsalz gaben nach der Einwirkung von rauchender Salpetersäure und der Abscheidung des dabei entstandenen Nitrokörpers bei der Fällung mit Bariumchlorid 0·146 g Bariumsulfat. Ber. für $C_{11}H_{12}O_4NSK$: S 10·93%. Gef.: S 11·09%.

Die Stelle der Sulfogruppe, die bei der 1-Methyl-3,3-dimethylindolinonsulfosäure sicher im Benzolkern des Indolinonkomplexes haftet, etwa durch die Überführung in eine Sulfobenzoesäure von bekannter Stellung mit Hilfe von Kaliumpermanganat oder Kaliumbichromat und Schwefelsäure zu bestimmen, gelang nicht.

3,3,7-Trimethylindolinonsulfosäure.

Das aus dem Isobutyrylorthotolyhydrazid durch Erwärmen mit Kalk gewonnene 3,3,7-Trimethylindolinon gibt mit konzentrierter Schwefelsäure, auf dem Wasserbade erwärmt, ebenfalls eine Monosulfosäure, der im Hinblick auf die Entstehung der *o*-Toluidinsulfosäure-5 aus *o*-Toluidin und Schwefelsäure, wobei also die Sulfogruppe in Parastellung zur Amidogruppe eintritt, die Bezeichnung 3,3,7-Trimethylindolinonsulfosäure-5 zukommen dürfte. 5 g des 3,3,7-Trimethylindolinons habe ich mit 15 g (8·2) cm^3 konzentrierter Schwefelsäure übergossen, wobei anfangs eine gelinde Erwärmung eintrat und auf dem kochenden Wasserbade vier Stunden erwärmt. Die hernach durch Eingießen in 50 cm^3 Wasser verdünnte Lösung schied nach zwölfstündigem Stehen nur eine geringe flockige Trübung aus und gab beim Ausschütteln mit Äther an diesen nur 0·07 g unverändertes Indolinon ab. Nach der Entfernung der im Überschuß zugesetzten Schwefelsäure mit 30 g Bariumkarbonat bekam ich eine Lösung, die auf dem Wasserbade, nahe zur Trockne eingedampft, ein fast farbloses Barytsalz in kleinen Kristallen zurückließ, dessen Menge nach dem Trocknen auf Papier an der Luft 86·5%, der für das Barytsalz einer Monosulfosäure in bezug auf 5 g Indolinon berechneten Menge betrug. Durch nochmaliges Lösen und Kochen mit Tierkohle bekam ich nach genügender Konzentration der filtrierten Lösung gut ausgebildete farblose Kristalle.

Bariumsalz. Es bildet aus warm gesättigter Lösung, beim

Erkalten ausgeschieden, säulenförmige Kristalle, die unter dem Mikroskop schief abgeschnittene Kristallprismen darstellen. Sie lösen sich erst in ungefähr 20 Teilen warmen Wassers und enthalten kein Kristallwasser.

0·6814 g lufttrockenes Salz verloren, bis 180° erwärmt, nur 0·0018 g an Gewicht.

0·2017 g über Schwefelsäure im Vakuum gelegenes Salz gab 0·0716 g Bariumsulfat.

0·1959 g desselben Salzes gaben, in wenig Wasser gelöst, mit überschüssigem Bromwasser und Bariumchlorid mehrere Tage verschlossen hingestellt und dann auf dem Wasserbade erwärmt, nach der Entfernung des gleichzeitig abgeschiedenen Bromproduktes mit warmem Alkohol an Bariumsulfat 0·1412 g.

Ber. für $(C_{11}H_{12}O_4NS)_2Ba$: Ba 21·27, S 9·93%.

Gef.: Ba 21·44, S 9·90%.

Eine Probe des Bariumsalzes gab, mit konzentrierter Schwefelsäure und einem Körnchen Kaliumdichromat verrieben, eine zunächst gelbrote, dann dunkelkirschrote Färbung.

Natriumsalz. Die heiße Lösung des Bariumsalzes habe ich mit so viel einer Sodalösung, die eine dem Bariumsalz entsprechende Menge wasserfreien Natriumkarbonates enthielt, versetzt, daß die heiße Mischung eine eben alkalische Reaktion annahm und nach der Beseitigung des gefällten Bariumkarbonates auf dem Wasserbade zur Trockne gebracht. Der Salzurückstand wurde mit der ungefähr 40fachen Menge Alkohol am Rückflußkühler fast vollständig gelöst und heiß filtriert. Nach langem Stehen in der Kälte schied sich das Natriumsalz in zarten, farblosen Nadeln reichlich ab, die, bei 135° getrocknet, nur unbedeutend an Gewicht abnahmen. Wird das durch Kristallisation aus heißem Alkohol gewonnene Salz in wenig Wasser in der Wärme gelöst, dann im offenen Gefäß bei Raumtemperatur hingestellt, so scheidet sich das Natriumsalz in vierseitigen Tafeln ab, die vor dem vollständigen Eintrocknen gesammelt und nach kurzem Liegen, auf Filtrierpapier eingewogen, $4\frac{1}{2}$ Moleküle Kristallwasser enthalten, die aber bei längerem Liegen an der Luft allmählich verwittern.

0·8957 g noch unverwittertes Natriumsalz verloren, bei 135° getrocknet, 0·1994 g Wasser.

Ber. für $C_{11}H_{12}O_4NSNa + 4\frac{1}{2} H_2O$: H_2O 22·63%.

Gef.: H_2O 22·26%.

0·1855 g bei 135° getrocknetes Natriumsalz, in Wasser gelöst, mit Bromwasser im verschlossenen Kolben zwei Tage hingestellt, gaben nach dem Filtrieren als Rückstand ein Bromprodukt, das, aus Alkohol

kristallisiert, bei 177° schmolz, somit als das bei 179° schmelzende 3,3,7-Trimethylmonobromindolinon¹³ angesehen werden kann. In dem vom Bromprodukt abgelaufenen vollständig gesammelten Filtrat fielen mit Bariumchlorid 0·1551 g Bariumsulfat. Ferner gaben 0·1707 g bei 135° getrocknetes Natriumsalz nach dem Abrauchen mit Schwefelsäure 0·447 g Natriumsulfat.

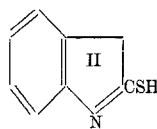
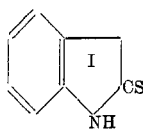
Ber. für $C_{11}H_{12}O_4NSNa$: S 11·37, Na 8·30%.

Gef.: S 11·57%, Na 8·18%.

3,3-Dimethyl-2-Thioindolinon.

Derivate des 3,3-Dimethylindolinons, die im Pyrrolkern des Indolinonkomplexes das Schwefelatom enthalten, konnten durch die Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf dieses Indolinon hergestellt werden.

Läßt man das Phosphorpentasulfid unter Erwärmen auf die Lösung des Indolinons in Xylol einwirken, so entsteht in einer Ausbeute von 62% der für die Formel $C_{10}H_{11}NS$ berechneten Menge ein schwefelhaltiges Produkt, das im unreinen Zustand einen der Haut lange anhaftenden ekelhaften Geruch hat, der an den von Merkaptanen der aliphatischen Reihe erinnert. Die Analysen der durch mehrmaliges Umkristallisieren gereinigten Verbindung führen zur obigen Formel, die mit der Konstitution I oder II überein-



stimmt. Die Bildung der Verbindung aus dem 3,3-Dimethylindolinon mit Schwefelphosphor und die Gewinnung eines Azetyl- und gelben Benzoylproduktes weist auf die Formel I hin, das Verhalten der Verbindung aber wird besser als durch I durch die Formel II erklärt¹⁴.

Die Verbindung ist nämlich farblos und hat einen allerdings schwachen, aliphatischen Merkaptanen ähnlichen Geruch, sie löst

¹³ Monatsh. Chem. 27, 1906, S. 1186, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 115, 1906, S. 1186.

¹⁴ Der Abschnitt über Thioindolinone ist der Inauguraldissertation entnommen, die schon im Jahre 1914 der Naturwissenschaftlich-mathematischen Fakultät der Universität zu Freiburg in Breisgau von WALTER BRUNNER vorgelegt wurde.

sich leicht schon in der Kälte in verdünnten Laugen und Ammoniak und gibt mit Schwermetallsalzen Fällungen. Wie bei allen Merkaptanen läßt sich mit Jodalkyl leicht der Thioäther gewinnen.

Zur Darstellung des 3,3-Dimethyl-2-Thioindolinons wird 3,3-Dimethylindolinon in der fünffachen Gewichtsmenge Xylol gelöst und mit der doppelten Menge Phosphorpentasulfid am Rückflußkühler im Paraffinbad bei 140° eine Stunde erhitzt. Allmählich bildet sich unterhalb der Xylollösung ein fester Kuchen, der nach Abgießen der Lösung mit Benzol erwärmt und so gewaschen wird. Die filtrierte Xylol- und Benzollösung wird vereinigt und dann am lebhaft siedenden Wasserbad eingedampft. Es bleibt ein meist dunkelbrauner, harziger Rückstand, der größtenteils aus dem Thioprodukt besteht. Um dieses rein und kristallisiert zu erhalten, erwies es sich als vorteilhaft, den Rückstand mit etwas Alkohol zu lösen und dann erst mit Wasser zu verdünnen und aufzukochen. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Thioprodukt in kleinen glänzenden, fast geruchlosen Nadeln ab, deren Schmelzpunkt sich durch weiteres Umkristallisieren aus Benzol nicht wesentlich erhöht. Die aus Benzol erhaltenen Kristalle sind wohlausgebildet, oft bis 8 mm lang, zeigen prismatischen Bau und sind wie auch die durch Wasser erhaltenen Nadeln stark lichtbrechend.

Das 3,3-Dimethyl-2-Thioindolinon ist in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht, in Petroläther aber schwer löslich. Die Löslichkeit in heißem Wasser ist ziemlich beträchtlich, während es sich in kaltem Wasser praktisch nicht löst. Die lufttrockene Substanz enthält kein Kristallwasser. Mit Wasserdämpfen ist sie nicht flüchtig, sondern wird bei länger anhaltendem Kochen mit Wasser zerlegt. Auch läßt sie sich nicht sublimieren und ist zum Unterschied vom Indolinon im Vakuum nicht destillierbar. Während der saure Charakter stärker ist wie der des Indolinons, tritt der basische Charakter noch mehr zurück als beim Indolinon; so löst sich das Thioindolinon in konzentrierter Salzsäure nur in der Wärme. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich farblos, die Lösung zeigt beim Verreiben mit einem Kaliumdichromatkrystall nicht mehr die tief violette Färbung, sondern nur braunrote Farbentöne. Eine allgemeine Reaktion auf diese Thioindolinone liefert die von TSCHUGAEFF angegebene Reaktion mit Benzophenonchlorid, welche blaue bis olivgrüne Farbentöne

gibt¹⁵. Der Schmelzpunkt des aus Benzol umkristallisierten Thioindolinons liegt bei 108—109°¹⁶.

0.2446 g lufttrockene Substanz gaben 0.1408 g Wasser und 0.6066 g Kohlendioxyd.

0.2826 g gaben 21.0 cm³ feuchten Stickstoff bei 717 mm und 19°.

0.2479 g gaben bei der S-Bestimmung 0.3305 g Bariumsulfat.

10.09 mg Substanz gaben, in 1.34 g Benzol gelöst, eine Siedepunktserhöhung von 0.109°.

17.23 mg Substanz gaben, in 1.34 g Benzol gelöst, eine Siedepunktserhöhung von 0.190°.

Ber. für C₁₀H₁₁NS: C 67.79, H 6.36, N 7.91, S 18.08%.

Gef.: C 67.46, H 6.44, N 8.01, S 18.17%.

Molekulargewicht für C₁₀H₁₁NS:

Ber.: 177.

Gef.: 179, 177.

Die Fällungen, die das Merkaptan mit Schwermetallsalzen gibt, sind alle schwer löslich, jedoch nur selten kristallinisch. Eine alkoholische Bleiazetatlösung fällt ein schleimiges, schwach gelbes Merkaptid. Gibt man zu einer alkoholischen Lösung des Merkaptans eine in der Kälte gesättigte Quecksilberchloridlösung, so entsteht eine weiße, kristallinische Fällung, die, nach einiger Zeit abfiltriert und mit Alkohol gewaschen und vor Licht geschützt getrocknet, bei 227—228° schmilzt.

0.32315 g Substanz gaben 0.1803 g Quecksilbersulfid.

Ber. für C₁₀H₁₀NSHgCl: Hg 48.59%.

Gef.: Hg 48.08%.

Um das Silbersalz des Merkaptans darzustellen, wurde die Lösung von 1 g Merkaptan in 30 cm³ Alkohol mit einer alkoholischen Lösung von 1 g Silbernitrat versetzt und nur so viel verdünntes Ammoniak zugefügt, daß die Mischung eben noch eine saure Reaktion erkennen ließ. Es fiel ein dottergelber, kristallinischer Niederschlag, der, im Dunklen an der Luft getrocknet, bei der Analyse ergab:

¹⁵ Ber. D. ch. G. 35, 1902, S. 2482.

¹⁶ Hier liegt ein 2- oder α -Thiodimethylindolinon vor. Erst kürzlich wurde von B. ODDO und Q. MINGOIA (Chem. Centr. II, 1932, S. 874) das Thioindoxyl, eine 3- oder β -Thioverbindung, und ein 2- oder β -Merkaptoindol C₈H₇NS, F. 148—150°, aufgefunden, zu dem obiges Thiodimethylindolinon homolog ist. Im Hinblick auf die Alkalilöslichkeit wäre auch für die vorliegende Verbindung die Benennung 2-Merkapto-3,3-Dimethylindol am Platze.

0·1683 g lieferten bei Fällung mit Salzsäure 0·08255 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{10}H_{10}NSAg$: Ag 37·98%.

Gef.: Ag 36·92%.

Methylthioäther. Läßt man Jodmethyl auf Lösungen des Mercaptans in Laugen einwirken, so tritt bei Zimmertemperatur noch keine Reaktion ein, erhitzt man aber im Bombenrohr auf 80°, so wird nicht wie bei aliphatischen Mercaptanen ein Thioäther gebildet, sondern unter Ersatz des Schwefelatoms durch Sauerstoff das Dimethylindolinon zurückgebildet. Hingegen entsteht bei der Einwirkung von Jodmethyl auf das Silbersalz des Mercaptans der dem Laktimäther des Indolinons entsprechende Methylthioäther. 1 g des vorher beschriebenen Silbersalzes wird mit 1 cm³ Jodmethyl und 5 cm³ trockenem Äther im Bombenrohr auf 80° erwärmt. Nach einstündiger Einwirkung wird nach dem Erkalten vom Jodsilber abfiltriert und der Äther abdestilliert. Es bleibt ein übelriechendes Öl zurück, das durch Einimpfen von Kristallen, die beim Abfiltrieren des Jodsilbers am Filterrand entstehen, fast vollständig erstarrt. Die Kristallmasse wird am Tonteller abgepreßt und durch Sublimation unter vermindertem Druck gereinigt. Die Kristalle sind stark lichtbrechend, farblos und besitzen einen äußerst unangenehmen Geruch. Mehrmals aus Petroläther umkristallisiert, schmelzen die Kristalle des erheblich flüchtigen Thioäthers bei 65°.

4·06 mg Substanz gaben 6·48 mg Wasser und 16·44 mg Kohlendioxyd (nach PREGL).

6·04 mg Substanz gaben 7·30 mg Bariumsulfat (nach PREGL).

Ber. für $C_{11}H_{13}NS$: C 69·03, H 6·85, S 16·78%.

Gef.: C 69·19, H 7·01, S 16·60%.

Denselben Thioäther erhält man, ähnlich wie bei der Entstehung der Alkylderivate des Pseudothioharnstoffes, durch Addition von Jodmethyl an das Thioindolinon. Erwärmt man 1 g des Thioindolinons mit 1·5 cm³ Jodmethyl und 3 cm³ Petroläther im Bombenrohr 9 Stunden auf 60—70°, so erhält man nach dem Erkalten des Rohres kleine, schwach gelb gefärbte Nadeln, die in Wasser leicht löslich, in Kohlenwasserstoffen schwer löslich sind. Aus Chloroform kann das Produkt leicht gereinigt werden, wenn man es darin löst und mit Petroleum ausfällt. Die erhaltenen Kristalle sind zur Analyse noch nicht zu verwenden, da sie immer freies Jod enthalten. Sie wurden deshalb mit reinem, trockenem Benzol, worin das Produkt vollständig unlöslich ist, eine Stunde am Wasserbade gekocht, wodurch das freie Jod in Lösung geht

und mit dem Benzol von den Kristallen entfernt werden kann. So gereinigt, schmilzt die Verbindung bei 165°.

2·695 mg Substanz gaben 1·97 mg Jodsilber.

Ber. für $C_{11}H_{14}NJS$: J 38·77%.

Gef.: J 39·51%.

Wird dieses Jodmethylat in etwas Methylalkohol und Wasser gelöst und in der Kälte mit Sodalösung versetzt, so scheiden sich ölige Tröpfchen ab, die, mit Äther geschüttelt, von ihm aufgenommen werden. Beim Verdampfen der abgeschiedenen ätherischen Lösung erhält man eine farblose, ölige Flüssigkeit, die in der Kältemischung erstarrt. Die erhaltenen Kristalle wurden aus leicht flüchtigem Petroläther umkristallisiert. Ihr Schmelzpunkt lag bei 65°.

5·435 mg Substanz gaben 6·585 mg Bariumsulfat (nach PREGL).

Ber. für $C_{11}H_{13}NS$: S 16·78%.

Gef.: S 16·65%.

Der Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und die Analyse zeigten, daß das Produkt mit dem vorher beschriebenen Methylthioäther identisch ist.

Thioglykolsäure. Erhitzt man gleiche Teile des Merkaptans und Monochloressigsäure in Chloroformlösung am Rückflußkühler eine halbe Stunde zum Sieden, so scheidet sich beim Erkalten das zu erwartende salzsaure Salz nicht ab. Der nach dem Verdampfen der Chloroformlösung bleibende Rückstand enthält jedoch neben etwas unverbrauchter Monochloressigsäure freie Thioglykolsäure. Um die Thioglykolsäure rein zu erhalten, wurde zur Lösung der Monochloressigsäure gut mit Wasser digeriert, dann der trockene Rückstand in Benzol gelöst. Nach mehrstündigem Stehen der Benzollösung über entwässertem Natriumsulfat wurde filtriert und die Thioglykolsäure mit Petroleumäther gefällt. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Ligroin erhielt man die freie Säure in schwach gelb gefärbten Nadeln vom Schmelzpunkte 151°.

7·78 mg Substanz gaben 3·80 mg Wasser und 17·63 mg Kohlendioxyd.

6·52 mg „ „ bei der Schwefelbestimmung 6·30 mg Bariumsulfat.

Ber. für $C_{12}H_{13}O_2NS$: C 61·23, H 5·57, S 13·64%.

Gef.: C 61·11, H 5·41, S 13·85%.

Während die eben erwähnten Derivate das Thioindolinon als Merkaptan erscheinen lassen, sind die mit Säureanhydriden

entstehenden Produkte besser unter der Annahme der tautomeren Formel I zu erklären.

Azetylprodukt. Kocht man das Thioindolinon mit der zehnfachen Menge Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde auf freier Flamme mit Luftkühlrohr, so entsteht eine gelb gefärbte Lösung, die, in Wasser gegossen, eine ölige Flüssigkeit abscheidet. Das Öl erstarrt nach einigen Tagen zu einer Kristallmasse, die aus wenig des leicht flüssigen Teiles eines käuflichen Petroläthers umkristallisiert werden kann. Der Schmelzpunkt der Kristalle, die einen durchdringenden, aber nicht unangenehmen Geruch haben, liegt bei 39—40°.

6·36 mg Substanz gaben 3·28 mg Wasser und 15·31 mg Kohlendioxyd.
 6·52 mg „ „ bei der Schwefelbestimmung nach PREGL 6·85 mg
 Bariumsulfat.
 Ber. für $C_{12}H_{13}ONS$: C 65·70, H 5·98, S 14·63 %.
 Gef.: C 65·65, H 5·77, S 14·77 %.

Benzoylprodukt. Wird zu einer alkalischen Lösung des Thioindolinons Benzoylchlorid tropfenweise zugesetzt und mit Eiswasser gekühlt, so scheidet sich, falls die Flüssigkeit noch alkalisch ist, ein stark gelb gefärbtes Öl ab. Es wurde, nachdem durch wiederholtes Schütteln der Geruch nach Benzoylchlorid verschwunden war, mit Äther aufgenommen. Das nach dem Verdampfen der mit Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung zurückgebliebene Produkt wurde dann in wenig Petroläther gelöst. Beim Stehen der Lösung im offenen Gefäß scheiden sich, nachdem der größte Teil des Petroläthers sich verflüchtigt hat, gelbe Kristalle von rhombischem Querschnitt ab. Die Verbindung ist geruchlos und wie die Azetylverbindung in organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich. Nochmals aus Petroläther umkristallisiert, schmolzen die Kristalle bei 80°.

5·58 mg Substanz gaben 2·65 mg Wasser und 14·80 mg Kohlendioxyd.
 6·65 mg „ „ bei der Schwefelbestimmung nach PREGL 5·55 mg
 Bariumsulfat.
 Ber. für $C_{17}H_{15}ONS$: C 72·55, H 5·69, S 11·40 %.
 Gef.: C 72·34, H 5·31, S 11·47 %.

Versuche, mit Hilfe von Oxydationsmitteln zu einem Disulfid zu gelangen, hatten bei diesem Thioindolinon keinen Erfolg, wohl aber gelang es, die beiden folgenden homologen Thioindolinone mit Ferrizyankalium in alkalischer Lösung in Disulfide überzuführen.

3,3,7-Trimethyl-2-Thioindolinon.

Die Reaktion zur Darstellung der Thioindolinone verläuft bei den aus den Tolyhydraziden nach BRUNNERS Verfahren gewonnenen homologen Indolinonen viel glatter; während beim 3,3-Dimethylindolinon durch die Behandlung mit Schwefelphosphor zunächst harzartige Produkte erhalten wurden, die erst nach einer verlustreichen Reinigung zum kristallisierten Thioindolinon führten, lieferten die homologen Indolinone sogleich fast farblose Kristallmassen.

Durch Erwärmen der Xylollösung des aus dem *o*-Tolyhydrazide der Isobuttersäure gewonnenen 3,3,7-Trimethylindolinons mit Phosphorpentasulfid auf 140° wurde ein Produkt erhalten, das nach dem Abdestillieren des Xylols unter vermindertem Druck auf dem Wasserbade schwach braungelb gefärbte Kristalle von widerlichem Geruch bildete. Es wurde in verdünntem Alkohol in der Wärme gelöst und mit Wasser gefällt. Man erhält so fast geruchlose, rein weiße, stark glänzende Nadeln in einer Ausbeute von 70—80% des verwendeten Indolinons. Die Kristalle sind in heißem Wasser löslich, jedoch in geringerem Maße als die des vorher besprochenen Thioindolinons. Leicht löslich sind sie in Alkohol, Äther, Benzol. Das übrige Verhalten ist dem Merkaptan des Dimethylindolinons sehr ähnlich, so löst sich auch dieses Merkaptan in verdünntem Alkali schon in der Kälte. Es schmilzt bei 153—154°.

0.1499 *g* Substanz gaben bei der Schwefelbestimmung 0.1813 *g* Bariumsulfat.

7.070 *mg* Substanz gaben 0.477 *cm*³ Stickstoff bei 717 *mm* und 21°.

Ber. für C₁₁H₁₃NS: S 16.77, N 7.34%.

Gef.: S 16.62, N 7.33%.

3,3,7-Trimethyl-2-thioglykolsäure.

Auch diese Thioglykolsäure wurde durch die Einwirkung von Monochloressigsäure auf das freie Thioindolinon nach einstündigem Sieden der Chloroformlösung erhalten. Der nach dem Abdestillieren des Chloroforms gebliebene Rückstand wurde mehrmals mit Wasser digeriert und das zurückgebliebene Harz in Äther gelöst. Durch Lösen des Ätherrückstandes in Benzol und Fällung mit Petroläther konnten nach der Beseitigung der zunächst gefällten harzartigen Tropfen nach eintägigem Stehen im Eisschrank weiße, zu Drusen vereinigte Kristalle erhalten werden. Ihr Schmelzpunkt lag bei 90°.

4.41 *mg* Substanz gaben bei der Schwefelbestimmung nach PREGL 4.225 *mg* Bariumsulfat.

Ber. für $C_{13}H_{15}O_2NS$: S 12·87%.

Gef.: S 13·16%.

Wie bei aliphatischen Merkaptanen durch gelinde Oxydationsmittel Disulfide entstehen, sollten auch Thioindolinone, da sie sich ja sonst wie Merkaptane verhalten, bei mäßiger Oxydation Disulfide geben. Beim vorher behandelten Dimethylthioindolinon konnte kein Disulfid gefaßt werden. Dieses Trimethylindolinon aber und auch das nächstfolgende lieferte ein Disulfid.

Disulfid. Läßt man auf eine Lösung des Trimethylthioindolinons in Kalilauge unter Eiskühlung und Umrühren eine 5%ige Ferrizyankaliumlösung einwirken, so fällt ein gelblicher Niederschlag aus, der, abgesaugt und in Äther gelöst, nach dem Waschen der ätherischen Lösung mit Kalilauge und Wasser beim Verdunsten des Äthers sich kristallisiert abscheidet. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man das Produkt in auffallend glänzenden Kristallblättchen, deren Schmelzpunkt bei 127—128° liegt. 0·1135 g Substanz gab 0·1408 g Bariumsulfat.

Ber. für $C_{11}H_{12}NS - SNH_{12}C_{11}$: S 16·86%.

Gef.: S 17·04%.

Nach längerem Liegen an der Luft werden die Kristalle matt und lösen sich nicht mehr im Alkohol. Es entstehen neben Monosulfid Polysulfide, die in Alkohol unlöslich sind.

3, 3, 5 - T r i m e t h y l - 2 - T h i o i n d o l i n o n .

Diese Verbindung wird wie das vorige Thioindolinon, jedoch aus dem 3. 3. 5-Trimethylindolinon hergestellt. Bereits beim Eindampfen der nach der Behandlung mit Phosphorpentasulfid erhaltenen Xylollösung, mit der die zum Auslaugen des Rückstandes verwendeten Benzollösungen vereinigt wurden, kristallisiert das Merkaptan aus, das, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, feine, stark glänzende Nadeln darstellt, die bei 167° schmelzen. Die Ausbeute ist dem Gewichte nach gleich dem des verwendeten Indolinons.

0·2128 g Substanz gaben bei der Schwefelbestimmung 0·2622 g Bariumsulfat.

Ber. für $C_{11}H_{13}NS$: S 16·77%.

Gef.: S 16·93%.

Die alkoholische Lösung des Merkaptans gibt mit Kupferazetatlösung eine dunkelgrüne, amorphe Fällung, mit gesättigter Quecksilberchloridlösung eine unter dem Mikroskop als Kristallnadeln erkennbare Fällung.

Silbersatz. Gibt man Silbernitratlösung zu einer Lösung des Merkaptans in Alkohol unter Zutropfen von wenig Ammoniak, so

erhält man einen gelben Niederschlag des Silbersalzes. Läßt man die Mischung am Lichte stehen, so verschwindet die gelbe Färbung und das Salz wird farblos.

0·2001 g Silbersalz gaben 0·0951 g Chlorsilber.

Ber. für $C_{11}H_{12}NSAg$: Ag 36·19%.

Gef.: Ag 35·78%.

Thioglykolsäure. Die aus gleichen Gewichtsteilen Merkaptan und Monochloressigsäure in der zehnfachen Menge Chloroform hergestellte Lösung wurde nach einstündigem Kochen am Rückflußkühler verdampft. Der Rückstand wurde nach dem Wegwaschen der unverbrauchten Monochloressigsäure in Benzol gelöst und mit Petroläther versetzt. Es fiel dadurch die Thioglykolsäure in nadelförmigen Kristallen von schwach gelber Farbe vom Schmelzpunkte 136° aus.

0·1934 g Substanz gaben 0·1846 g Bariumsulfat.

Ber. für $C_{13}H_{15}O_2NS$: S 12·87%.

Gef.: S 13·11%.

Disulfid. Wird die Lösung des Merkaptans in warmer Kalilauge stark mit Wasser verdünnt und mit 5%iger Ferrizyankaliumlösung tropfenweise unter Umrühren und Eiskühlung versetzt, so scheidet sich allmählich ein Oxydationsprodukt als gelblicher Niederschlag ab, der, in Äther gelöst, nach dem Durchschütteln mit Natronlauge, vom unveränderten Merkaptan befreit, nach dem Verdampfen des Äthers neben etwas Polysulfid aus dem Disulfid besteht. Zur Reinigung wurde der Ätherrückstand in verdünntem Alkohol in der Kälte gelöst und die filtrierte Lösung bei Zimmertemperatur verdunstet. Das Disulfid scheidet sich allmählich in Kristallen ab, die schließlich, aus Ligroin umkristallisiert, kleine, farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 165° lieferten.

4·79 mg Substanz gaben bei der Schwefelbestimmung nach PREGL 5·895 mg Bariumsulfat.

Ber. für $C_{11}H_{12}NS - SNH_2C_{11}$: S 16·86%.

Gef.: S 16·89%.

3,3,6-Trimethyl-Thioindolinon. Das aus dem *m*-Tolylhydrazide der Isobuttersäure durch Erwärmen mit Kalk hergestellte 3,3,6-Trimethylindolinon, das durch die Vakuumdestillation von dem gleichzeitig, aber in ganz geringer Menge entstandenen 3,3,4-Trimethylindolinon getrennt worden war, gab bei der Einwirkung von Phosphorpentasulfid und gleicher Auf-

arbeitung des Reaktionsproduktes wie bei den vorher erwähnten Trimethylthioindolinonen in 60—70%iger Ausbeute das 3, 3, 6-Trimethylthioindolinon als feines, weißes Kristallpulver vom Schmelzpunkte 135—136°.

5·510 mg Substanz gaben bei der Schwefelbestimmung nach PREGL 6·766 mg Bariumsulfat.

Ber.: für $C_{11}H_{13}NS$: S 16·77%.

Gef.: S 16·86%.

Das Verhalten ist den anderen strukturisomeren Thioindolinonen analog. So liefert es auch mit Schwermetallsalzen gefärbte Fällungen, das Silbermerkaptid ist gelblich, das Kupfersalz grün.

Die aus den Indolinonen durch die Einwirkung von Phosphorpentasulfid entstandenen Thioindolinone können in zwei tautomeren Formen, nämlich als:

—NH—CS- oder als —N=C—SH-Verbindung reagieren.

Für eine solche Tautomerie ist bei dem vom 3, 3-Dimethylindolinon-5-Sulfochlorid durch Behandlung mit Zinn und Salzsäure erhaltenen Merkaptan keine Möglichkeit vorhanden, weil dem Sulfhydryl kein Stickstoffatom benachbart ist. Es haftet eben die Sulfhydrylgruppe im Benzolkern an der Stelle, wo vorher durch die Einwirkung der Schwefelsäure auf das Indolinon die SO_3H -Gruppe eingetreten war.

Die hier beschriebenen Sulfosäuren sind bisher in der chemischen Literatur noch nicht erwähnt. Sie bilden sich leicht und mit fast theoretischer Ausbeute, so daß es wertvoll erschien, sie hier mitzuteilen. Bilden ja doch Sulfosäuren der Indole wichtige Zwischenprodukte für die Gewinnung von Farbstoffen. Es soll noch untersucht werden, ob die aus den Sulfosäuren hergestellten Thioglykolsäuren nach deren Überführung mit Phosphortrichlorid in die Thionylsäurechloride mit Aluminiumchlorid die Entstehung eines Oxythionaphthenringes zulassen, der dann mit Oxydationsmittel die Bildung einer Thioindigoverbindung ermöglichen könnte.

Außerdem versprechen die Sulfosäuren jener Indolinone, die im Pyrrolkern an der Stelle 3 ein asymmetrisches Kohlenstoffatom haben, wie z. B. das Atroxindol oder das von mir und HEIMO MOSER hergestellte 5-Äthoxy-1-Methyl-3-Methyl-3-Äthyl-2-Indolinon¹⁷, mit Hilfe von optisch aktiven Basen eine Spaltung der razemischen Verbindung zuzulassen.

¹⁷ Monatsh. Chem. 61, 1932, S. 24, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 141, 1932, S. 392.