

# Über Indolinone

(II. Abhandlung)

**Karl Brunner.**

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. deutschen Universität in Prag.

(Mit 2 Textfiguren.)

Isobutyrylmethylphenylhydrazid wird<sup>1</sup> beim Erwärmen mit Kalk nach der Gleichung



in *Pr*-1-*n*-Methyl-3,3-Dimethyl-2-Indolinon und Ammoniak gespalten.

Eine analoge Spaltung erleidet mit demselben Reagens das Methylphenylhydrazid der Propionsäure.<sup>2</sup>

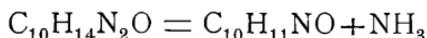
Wichtiger als die Untersuchung, ob noch andere Methylphenylhydrazide dieselbe Spaltung erleiden, schien mir zunächst die Frage, ob auch die Phenylhydrazide in gleicher Weise zerlegt werden.

Bei dem leichten Zerfall derselben in ihre Componenten, der sich nach ihrem Verhalten zu Fehling'scher Lösung, welche sie schon in der Kälte reduciren, vermuthen lässt, war von vorneherein wenig Aussicht vorhanden, dass die beim Erwärmen mit Kalk zur Spaltung in Ammoniak und Indolinon erforderliche Temperatur vor ihrer vollständigen Zerlegung in Säure und Phenylhydrazin erreicht werden könnte. Ich stellte zunächst Versuche mit Isobutyrylphenylhydrazid an und

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, XVII. Bd., S. 481.

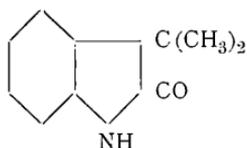
<sup>2</sup> Ibidem, S. 484.

erkannte, dass auch hier durch Erwärmen mit trockenem Kalk auf 170—190° eine fast vollständige Spaltung nach der Gleichung



stattfindet.

Das neue Indolinon, dem nach der Entstehung die Constitution



und die Benennung *Pr*-3, 3-Dimethyl-2-Indolinon zukommt, erhielt ich mit so guter Ausbeute sogleich rein, dass es mir möglich war, dasselbe eingehend zu untersuchen.

Alle Reactionen desselben stehen in Übereinstimmung mit der obigen Constitutionsformel. So z. B. bestätigt die im Folgenden erwähnte Bildung eines Silbersalzes, eines Acetylproductes und eines allerdings leicht zersetzlichen Nitrosamins, dass das Indolinon eine secundäre Base ist.

Bei der Behandlung des Silbersalzes mit Jodmethyl entsteht ein Lactimäther, bei der Einwirkung von Jodmethyl auf eine mit Alkali versetzte alkoholische Lösung des Indolinons bildet sich ein Lactamäther. Auch diese Beobachtungen stehen in Übereinstimmung mit der dem Carbostyryl und in weiterer Hinsicht den Aniliden analogen Constitution dieses Indolinons, von denen schon lange bekannt ist, dass sie unter den obigen Bedingungen den Lactim-, beziehungsweise den Lactamäther bilden.<sup>1</sup>

Der Lactamäther erwies sich identisch mit dem von mir schon auf mehrfache Art gewonnenen *Pr*-1-*n*-Methyl-3, 3-Dimethyl-2-Indolinon.

Das Bromderivat und das Reductionsproduct des Indolinons stimmen vollkommen überein mit den entsprechenden Verbindungen der trimolecularen Base  $(\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{N})_3$ , die ich

<sup>1</sup> Paul Friedländer und Ferd. Müller, Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft, XX. Bd. (1887), S. 2010. — William J. Comstock. Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft, XXIII. Bd. (1890), S. 2275.

durch die Einwirkung von alkoholischem Chlorzink auf Propylidenphenylhydrazin erhielt.<sup>1</sup>

Die Untersuchung gewann durch die mittlerweile von G. Ciamician und seinen Schülern veröffentlichten Abhandlungen<sup>2</sup> erhöhtes Interesse, da hieraus hervorgeht, dass E. Fischer's Dihydrotrimethylchinolin<sup>3</sup> bei der Oxydation mein<sup>4</sup> *Pr*-1*n*-Methyl-3,3-Dimethyl-2-Indolinon liefert, aus welchem G. Ciamician durch geeignete Reduction<sup>5</sup> die von mir beschriebene Indoliumbase und weiters das entsprechende Indolin erhielt.

Aus letzterem stellte G. Ciamician nach Herzig's Methode zur Abspaltung der an Stickstoff gebundenen Methylgruppe die secundäre Base, das *Pr*-3,3-Dimethylindolin dar, welches ich vor ungefähr zwei Jahren durch Behandlung der trimolecularen Base (C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>N)<sub>3</sub> mit Natrium in alkoholischer Lösung gewonnen habe.<sup>6</sup> Ich habe diese Base, deren genaue Untersuchung ich mir damals vorbehielt, unterdessen vollkommen rein erhalten und bringe im Folgenden über ihre Eigenschaften und über ihre Derivate genaue Angaben, welche Ciamician's Charakterisirung derselben<sup>7</sup> gewiss willkommen ergänzen.

### *Pr*-3,3-Dimethyl-2-Indolinon.

Das zur Gewinnung des Indolinons erforderliche Isobutyrylphenylhydrazid stellte ich durch mehrstündiges Erwärmen eines Gemisches von gleichen Theilen Phenylhydrazin und Isobuttersäure im Ölbade auf 130° dar.

Das Reactionsproduct wurde noch vor dem vollständigen Erkalten und Erstarren in Wasser gegossen, darin gut durch-

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, XVI. Bd., S. 849.

G. Ciamician und A. Piccinini, Rndct. R. Acc. Lincei V, vol. V, II, p. 50. — G. Ciamician, Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft, XXIX. Bd. (1896), S. 2460 u. f.

<sup>3</sup> Ann. der Chemie, 242. Bd., S. 348; Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft, XXIII. Bd. (1890), S. 2628.

<sup>4</sup> Monatshefte für Chemie, XVII. Bd., S. 253.

<sup>5</sup> L. c. p. 56 und Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft, XXIX. Bd., S. 2469.

<sup>6</sup> Monatshefte für Chemie, XVI. Bd., S. 864.

G. Ciamician und A. Piccinini, Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft, XXIX. Bd. (1896), S. 2471.

gerührt und abgesogen. Nach dem Trocknen an der Luft wurde das noch unreine Phenylhydrazid in Äther suspendirt, abermals abgesogen und so oft aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt, bis der Schmelzpunkt von  $139-140^{\circ}$  erreicht war.

Zur Darstellung des Indolinons habe ich jedesmal 15 g dieses im Vacuum über Schwefelsäure vollständig getrockneten Phenylhydrazides mit 45 g vorher geglühtem Kalk innig gemischt und in einem Glaskolben im Ölbad, dessen Temperatur auf  $170-200^{\circ}$  gebracht wurde, erwärmt.

Um das Ende der Reaction zu erkennen, leitete ich während des Erwärmens durch den Kolben einen langsamen Strom von Wasserstoff, der das frei gewordene Ammoniak zunächst durch einen Rückflusskühler, dann in Normalsalzsäure führte, von der ich  $70\text{ cm}^3$ , die mit Lackmus gefärbt wurden, vorlegte. Sobald die Salzsäure neutralisirt war, unterbrach ich, nach den Erfahrungen, die ich bei den Vorversuchen machte, das Erwärmen. Durchschnittlich war die hiezu nöthige Menge Ammoniak nach zweistündigem Erwärmen frei geworden. Längeres Erwärmen oder Steigerung der Temperatur hatte keine wesentliche Abgabe von Ammoniak mehr zur Folge, verursachte aber, dass sich der Kolbeninhalt stark bräunte.

Nach dem Erkalten trug ich den nur wenig braun gefärbten, zu Klumpen vereinigten Inhalt des Kolbens in Wasser ein, gab Salzsäure im Überschusse (circa 260 g Säure vom specifischen Gewichte 1.125) nach und nach hinzu und kochte die durch ungelöstes Indolinon trübe Flüssigkeit eine Stunde hindurch am Rückflusskühler. Nach vollständigem Erkalten wurde das abgeschiedene Indolinon von der meist violett gefärbten Kalksalzlösung durch Absaugen getrennt, bis zum Verschwinden der sauren Reaction gewaschen und an der Luft getrocknet.

Dieses Rohproduct wog bei Anwendung obiger Mengen meist über 10 g. Geringe Mengen davon (circa  $\frac{1}{2}\text{ g}$ ) sind noch in der abgeflossenen Kalklösung enthalten und können derselben durch Schütteln mit Äther entzogen werden.

Zur Reinigung wurde das Rohproduct in kochendem Äther gelöst, die Lösung von zurückgebliebener Kieselsäure, die vom Kalk herrührte, abfiltrirt und der Äther der Lösung abdestillirt. Der Rückstand lieferte nach zweimaligem Umkrystallisiren aus

kochendem Benzol das Indolinon in Form von farblosen Prismen, deren Schmelzpunkt auch nach nochmaligem Umkrystallisiren gleich blieb. Die Menge dieses nach dem Resultate der Elementaranalyse vollkommen reinen Productes betrug durchschnittlich  $8\frac{1}{2}$  g.

Diese Ausbeute an reinem Indolinon entspricht nur 62·6% der theoretisch für obige Menge Isobutyrylphenylhydrazid berechneten; sie steht in Übereinstimmung mit der während der Darstellung abgegebenen Ammoniakmenge, welche stets nur 80—85% der nach obiger Gleichung für die Bildung des Indolinons berechneten Menge Ammoniak betrug. Die Ursache dieses Abganges kann nicht dadurch erklärt werden, dass ein Theil des Phenylhydrazides unverändert bleibt, da das Reactionsproduct Fehling'sche Lösung selbst beim Kochen nicht mehr reducirt. Das Ausbleiben der Reduction Fehling'scher Lösung schliesst auch die Annahme einer etwa durch die Gegenwart von Wasser veranlassten glatten Spaltung des Phenylhydrazides in seine Componenten aus.

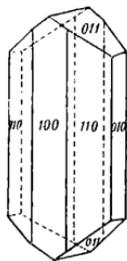
Dennoch muss eine partielle Spaltung des Isobutyrylphenylhydrazides in Isobuttersäure eintreten, da letztere in erheblicher Menge nachweisbar ist. An Stelle von Phenylhydrazin tritt bei dieser Spaltung Anilin auf, das ich durch Einleiten von Wasserdampf in die mit Lauge übersättigte Kalklösung isolirte. Die Schwerlöslichkeit des Sulfates, die Färbung mit Chlorkalk, der Schmelzpunkt der Acetylverbindung, sowie die Carbylaminreaction bestätigten das Auftreten von Anilin. Demnach scheint das Phenylhydrazid durch trockenen Kalk zum Theil in isobuttersauren Kalk, Anilin und vermuthlich freien Stickstoff zerlegt zu werden. Abgesehen von diesen Producten treten bei der Reaction noch Spuren von flüchtigen Producten auf, die der zur Absorption von Ammoniak vorgelegten Salzsäure einen lauchartigen Geruch verleihen.

Das Indolinon ist durch seine gute Krystallisationsfähigkeit ausgezeichnet. Besonders schöne Krystalle entstehen beim langsamen Erkalten einer warm gesättigten Lösung in Benzol.

Herr Dr. Hermann Graber, Assistent am mineralogischen Institut der deutschen Universität hatte die Güte, dieselben

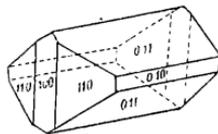
eingehend auf ihre krystallographischen Eigenschaften zu prüfen und berichtet hierüber Folgendes:

»Die dem rhombischen Krystalsystem angehörigen Krystalle zeigen die durch die beiden Figuren illustrierten Formen: Säulen bis zu 1 *cm* Länge und  $\frac{1}{2}$  *cm* Breite, ausgezeichnet durch starken Glanz und gut spiegelnde Flächen. Die Krystalle sind je nach der Art des Lösungsmittels, aus dem sie durch Verdunstenlassen gewonnen wurden, nach zwei verschiedenen Richtungen gestreckt. Die aus Benzol (heiss gesättigte Lösung) erhaltenen vollkommen wasserklaren Krystalle sind säulenförmig nach der Verticalaxe entwickelt (Fig. 1), die aus Äther (kalt gesättigte Lösung) gewonnenen, ebenfalls farblosen Krystalle dagegen nach der Längsaxe (Fig. 2). Beide Krystall-



Erster Typus.  
3, 3-Dimethylindolinon.

Fig. 1.



Zweiter Typus.  
3, 3-Dimethylindolinon.

Fig. 2.

varietäten ähneln einander bezüglich ihrer Form so sehr, dass sie ohne Zuhilfenahme von Instrumenten nur schwer zu unterscheiden sind.

Folgende Flächen wurden beobachtet: (100), (010), (110), (011).

Vorherrschend sind die Flächen des Prismas (110) und des Längsdomas (011). Die Querfläche (100) und die Längsflächen (010) erscheinen als schmale Leisten. Die Endfläche (001) fehlt allen Krystallen.

Pyramidenflächen konnten an den grösseren der goniometrischen Bestimmung unterzogenen Krystallen nicht nachgewiesen werden. Lässt man aber auf einem Objectträger unter dem Mikroskop einen Theil der Mutterlauge verdunsten, so bilden sich alsbald grössere und kleinere Kryställchen, von

denen die zufällig auf ihrer Längsfläche (010) aufgewachsenen häufig die Flächen einer Pyramide erkennen lassen.

Das reflectirte Signal (Websky'scher Spalt) erschien zwar öfters doppelt, aber fast stets ohne störende Verzerrung.

Zur Berechnung des Axenverhältnisses wurden alle gemessenen Bogen der beiden Prismenzonen verwendet.

Krystallsystem:

Rhombisch.

Fundamentalwinkel:

$$100 \ 110 = 40^{\circ}21'$$

$$011 \ 0\bar{1}1 = 71^{\circ}39'$$

Axenverhältniss:

$$a \ b \ c = 0.8496 : 1 \ 0.7219.$$

Winkeltabelle:

| Indices                     | Gemessen | Grenzwerte      | Berechnet      |
|-----------------------------|----------|-----------------|----------------|
| 100 110                     | 40°28'   | 40°15' — 40°39' | <b>40°21'!</b> |
| 110 : 010                   | 49 43    | 49 30 — 50 6    | 49 39          |
| 110 1 $\bar{1}$ 0           | 80 42    | 80 14 — 81 11   | 80 42          |
| 1 $\bar{1}$ 0 1 $\bar{1}$ 0 | 99 19    | 98 38 — 99 45   | 99 18          |
| <hr/>                       | <hr/>    | <hr/>           | <hr/>          |
| 010 011                     | 54°10'   | 54° 7' — 54°13' | 54°10'30"      |
| 011 : 0 $\bar{1}$ 1         | 71 37    | 71 30 — 71 47   | <b>71 39!</b>  |
| 011 01 $\bar{1}$            | 108 20   | 108 16 — 108 23 | 108 21         |
| <hr/>                       | <hr/>    | <hr/>           | <hr/>          |
| 110 : 011                   | 67°45'   | 67°31' — 67°57' | 67°43'54"      |
| 011 1 $\bar{1}$ 0           | 112 12   | 112 3 — 112 20  | 112 16 6 ,     |

An vielen Krystallen wurden mit Flüssigkeits- (Mutterlaugen-) Einschlüssen angereicherte und dadurch trüb erscheinende Anwachskegel beobachtet. Die aus Benzol erhaltenen Krystalle zeigen diese Erscheinung häufiger als die aus Äther gewonnenen. Stets liegt die Basis dieser trüben Anwachskegel an den Enden der Säulen, also in der Richtung des grössten Wachstums.

Hie und da zeigten sich auch an jenen Flächen, die beim Wachsen der Krystalle am Boden oder an den Wänden des Gefässes auflagen, tiefe trichterförmige Hohlräume.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Vergl. Tschermak, Lehrb. d. Min., 4. Aufl., S. 97.

Die bereits erwähnte Eigenthümlichkeit der Krystalle je nach der Art des Lösungsmittels bald nach der Vertical-, bald nach der Längsaxe gestreckt zu erscheinen, machte einige Versuche zur Erklärung dieser Erscheinung wünschenswerth. Zunächst wurde durch folgenden Versuch die thatsächliche Abhängigkeit der Lage der Hauptwachsthumsrichtung des Krystalles von seinem Lösungsmittel festgestellt.

Löst man einen aus Äther gewonnenen Krystall (Fig. 2) in Benzol und bringt einen kleinen Theil der Lösung unter dem Mikroskop zum Verdunsten, so entstehen Säulchen vom Typus Fig. 1. Umgekehrt entstehen durch Umkrystallisirung der aus Benzol gewonnenen Krystalle in Äther Gestalten des Typus Fig. 2. Die beiden Formen sind unter dem Mikroskop leicht auseinander zu halten durch Feststellung der sich nicht ändernden optischen Orientirung (s. u.).

Durch Ätzversuche wurde die Ursache der vorhin beschriebenen Eigenthümlichkeit der Krystalle des 3,3-Dimethylindolinons zu ergründen gesucht. Taucht man einen Krystall circa  $\frac{3}{4}$  Minute lang in Benzol, wobei man ihn zur Verhütung der Bildung gesättigter Höfe im Lösungsmittel hin und her bewegt, so zeigt sich nach dem Trocknen unter dem Mikroskop folgendes Bild: Die Domen (011) sind mit scharfen monosymmetrischen Ätzfiguren bedeckt, die Flächen der Prismenzone (110.1 $\bar{1}$ 0) dagegen wie ausgenagt und deutlich stärker vom Lösungsmittel angegriffen. Bei kürzerer Dauer der Ätzung erscheinen die Prismenflächen schön geätzt, die Domen aber bedeutend weniger.

Bei der Ätzung mit Äther (höchstens  $\frac{1}{2}$  Minute Ätzdauer) bildeten sich auf den Prismenflächen wenig zahlreiche, aber scharfe, nach der krystallographischen *c*-Axe gestreckte monosymmetrische Ätzfiguren, während die Domenflächen mit dicht aneinander gescharten Ätzhügeln bedeckt waren. Das Lichtbild der geätzten Prismenflächen erschien ebenfalls schön monosymmetrisch. Nach Becke<sup>1</sup> sind »Ätzzonen Zonen, welche Flächen grössten Lösungswiderstandes enthalten«. In unserem Falle ist die Primenzone (110.1 $\bar{1}$ 0) Ätzzone für die Ätzung mit

---

<sup>1</sup> F. Becke, Ätzversuche am Fluorit. M. P. M. XI, 1890, S. 416 ff.

Äther, die Domenzone (011.0 $\bar{1}$ 1) Ätzzone für die Ätzung mit Benzol. Dafür spricht die Art des Auftretens der Ätzfiguren, sowie auch ihre auf den Flächen dieser Zonen rinnenförmige Gestalt. Ferner bedingen nach Becke<sup>1</sup> »die Flächen grössten Lösungswiderstandes auch die Form«. Das Wachsthum der Krystalle wird also normal auf die Flächen der Ätzzone am stärksten sein. Mithin erhält man aus Benzol Krystalle des Typus Fig. 1, aus Äther solche vom Typus Fig. 2.

Die Krystalle sind nach (010) und (100) vollkommen, nach (001) unvollkommen spaltbar. Präparate parallel der Verticalaxe zeigen immer Spaltrisse parallel den Kanten des aufrechten Prismas.

Die Licht- und Doppelbrechung ist hoch. Der mittlere Brechungscoefficient  $\beta$  wurde mittelst der Methode der geringsten Abweichung des Spectrums bestimmt.

|         |                               |        |
|---------|-------------------------------|--------|
| $\beta$ | für Roth (rothes Glas)        | 1·652  |
|         | für Gelb (Na-Licht)           | .1·657 |
|         | für Blau (CuO-Ammoniak-Licht) | 1·677  |

Als brechender Winkel wurde der Winkel 010.1 $\bar{1}$ 0 benützt.

$$w = 49^{\circ}45'$$

Der Charakter der Doppelbrechung ist negativ. Die Ebene der optischen Axen liegt parallel (001), in den Krystallen des Typus Fig. 1 also quer zu den Säulen, in denen des Typus Fig. 2 parallel mit der Richtung der Säulen.

Die erste negative Mittellinie  $\alpha$  tritt senkrecht (100) aus, halbirt also den stumpfen Prismenwinkel. Auf allen Flächen des aufrechten Prismas ist der Austritt einer optischen Axe sichtbar.

Der scheinbare Winkel der optischen Axen  $2E$  wurde mittelst des Axenwinkelapparates gemessen.

|      |                                   |         |
|------|-----------------------------------|---------|
| $2E$ | für Roth (rothes Glas) . .        | .80°28' |
|      | für Gelb (Na-Licht)               | .81 48  |
|      | für Blau (CuO-Ammoniak-Licht) . . | .84 43  |

<sup>1</sup> F. Becke, Ätzversuche am Fluorit. M. P. M. XI, 1890, S. 416 ff.

Der wahre Axenwinkel ist demnach.

|     |   |          |             |
|-----|---|----------|-------------|
| 2 V | { | für Roth | .46° 2' 40" |
|     |   | für Gelb | .46 39      |
|     |   | für Blau | .47 22 10.  |

Die Dispersion der optischen Axen ist normal. Die Axenbündel erscheinen im Tageslicht beobachtet in Folge der starken Dispersion ähnlich wie beim Titanit zur Hälfte blau und roth gesäunt.

$$\rho < \nu \text{ um a. «}$$

In Benzol ist das Indolinon in der Wärme reichlich, in der Kälte aber wenig löslich. Noch leichter löst es sich in Alkohol. In Äther und Ligroin ist es weniger gut löslich. Aus allen diesen Lösungsmitteln scheidet es sich in Krystallen vom Schmelzpunkte 151° ab.

Wasser löst das Indolinon selbst beim Kochen nur schwer. Die beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung abgeschiedenen Krystalle schmelzen gleichfalls bei 151°. Es bildet das Indolinon somit kein Hydrat.

Mit Wasserdämpfen ist es nur schwer flüchtig. Es ist fast geruchlos, lässt sich sublimiren und bei gewöhnlichem Druck ohne Zersetzung destilliren. Das Destillat riecht zwar schwach fäcalartig, zeigt aber nach dem Erstarren noch den Schmelzpunkt von 151°. Der Siedepunkt liegt unter gewöhnlichem Druck bei 302·5° (Barometerstand 759 mm, Thermometer ganz in Dampf).

Die Analyse der aus Benzol krystallisirten Substanz ergab:

- I. 0·2107 g lufttrockene Substanz gaben 0·5737 g Kohlendioxyd. (Die Wasserbestimmung missglückte.)
- II. 0·2131 g derselben Substanz gaben 0·5798 g Kohlendioxyd und 0·1346 g Wasser.
- III. 0·3068 g gaben 24·4 cm<sup>3</sup> feuchten Stickstoff, gemessen bei 18·5° und 740 mm Druck.

In 100 Theilen:

|   | Gefunden |      |     | Berechnet für<br>C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> NO |
|---|----------|------|-----|---|
|   | I        | II   | III |   |
| C | .74·3    | 74·2 | —   | 74·5  |
| H | —        | 7·0  | —   | 6·8   |
| N | —        | —    | 8·9 | 8·7   |

Der im Vergleiche zum *Pr-1n*-Methyl-3, 3-Dimethylindolinon verhältnissmässig hohe Schmelzpunkt dieser Verbindung gab Grund zur Vermuthung, dass sie keine monomoleculare sei. Bestimmungen, die durch die Beobachtung der Siedepunkterhöhung von Äther und wegen der dabei langsam erfolgten Auflösung der Pastillen auch von Benzol im Beckmann'schen Apparate ausgeführt wurden, ergaben jedoch nur dem einfachen Moleculargewichte entsprechende Resultate.

Constante für Äther = 21.

| Gewicht des Äthers | Gewicht der Substanz | Temperaturerhöhung | Gefundenes Moleculargewicht | Berechnet für $C_{10}H_{11}NO$ |
|--------------------|----------------------|--------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| 13·23 g            | 0·1410 g             | 0·127°             | 176                         | 161                            |
| 13·23              | 0·2808               | 0·234              | 190                         | 161                            |
| 13·23              | 0·4284               | 0·345              | 197                         | 161                            |

Constante für Benzol = 26·7

| Gewicht des Benzols | Gewicht der Substanz | Temperaturerhöhung | Gefundenes Moleculargewicht | Berechnet für $C_{10}H_{11}NO$ |
|---------------------|----------------------|--------------------|-----------------------------|--------------------------------|
| 14·46 g             | 0·1024 g             | 0·109°             | 173                         | 161                            |
| 14·46               | 0·1930               | 0·194              | 183                         | 161                            |
| 14·46               | 0·3896               | 0·352              | 204                         | 161                            |

In alkalischen und neutralen Lösungen ist das Indolinon gegenüber Oxydationsmitteln sehr beständig.

Fehling'sche Lösung wird selbst beim Kochen nicht reducirt. Ammoniakalische Silbernitratlösung bleibt damit auch in der Wärme unverändert.

Die wässrige und alkoholische Lösung des Indolinons reducirt bei Gegenwart von Soda auch Permanganat in der Kälte nicht. In der Wärme tritt die Reduction ein.<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Ich hoffte hiebei ein Oxydationsproduct des Indolinons isoliren zu können. Bei einem Versuch mit 5 g Indolinon, das ich mit 5 g Ätzkali durch

Mit concentrirter Schwefelsäure und Kaliumbichromat gibt die Verbindung eine ähnlich schöne Farbenreaction, wie die vorher von mir untersuchten Indolinone.<sup>1</sup>

Die Lösung in concentrirter Schwefelsäure färbt sich nämlich beim Verreiben mit einem Kryställchen Kaliumbichromat zunächst dunkel blutroth, dann violett und später blau. Eine ähnliche Färbung verursacht Braunstein. Mit Eisenchlorid tritt diese Farbenreaction nicht ein. Es erinnert dieses Verhalten an die Tafel'sche Reaction<sup>2</sup> der Säureanilide, welche ebenfalls durch Eisenchlorid nicht hervorgerufen wird.

Beim Versuche, das Nitroproduct dieses Indolinons darzustellen, beobachtete ich noch eine andere Farbenreaction, welche diesem und dem *Pr-1n*-Methyl-3, 3-Dimethylindolinon, nicht aber dem *Pr-1n*-Methyl-3-Methylindolinon zukommt.

Löst man nämlich einige Milligramme eines der beiden erst erwähnten Indolinone in concentrirter Salzsäure, kocht und fügt einen Tropfen einer Salpeterlösung zu, so entsteht eine intensiv grüne bis blaugrüne Färbung. Noch schöner stellt sich diese Färbung ein, wenn man das Indolinon in Schwefelsäure, die vorher mit einigen Tropfen Wasser verdünnt wurde, löst, kocht und einen Tropfen Salpeterlösung hinzu gibt. Die Färbung wird durch Salpetersäure und durch salpetrige Säure veranlasst und ist für erstere so empfindlich, dass wenige Tropfen eines schlechten Brunnenwassers eine intensiv grüne Färbung erzeugen.

Auffällig ist der kaum mehr basische Charakter dieses Indolinons.

In verdünnten Säuren löst es sich kaum reichlicher als in Wasser. Es wird diesen Lösungen durch Schütteln mit Äther entzogen.

Ich konnte mit Säuren keine krystallisirten Salze erhalten. Selbst als ich die ätherische Lösung des Indolinons mit trockenem Chlorwasserstoff sättigte, zeigte sich keine Aus-

---

Erwärmen in  $\frac{1}{2}$  l Wasser löste und im kochenden Wasserbade allmähig mit 18 g Kaliumpermanganat in dreiprocentiger Lösung versetzte, habe ich ausser Oxalsäure kein Oxydationsproduct zu isoliren vermocht.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, XVII. Bd., S. 489.

Berichte der deutsch. chem. Gesellschaft, XXV Bd. (1892), S. 412.

scheidung. Nach dem Verdunsten dieser ätherischen Lösung im Vacuum blieb ein krystallinischer Rückstand, der sich in Wasser nicht vollständig löste und bei der Bestimmung des Schmelzpunktes bei  $75^{\circ}$  zusammensinterte, bei  $145^{\circ}$  (annähernd der Schmelzpunkt des freien Indolinons) aber erst vollends schmolz.

Auch konnte ich weder ein Platin- noch Goldchloriddoppelsalz erhalten.

Hingegen gibt das Indolinon mit Basen Salze. Es löst sich beim Erwärmen mit wässriger Kalilauge reichlich auf, die Lösung scheidet nach Zugabe von festem Ätzkali beim Erkalten rhombenförmige Blättchen eines Kaliumsalses ab.

Die concentrirte, wässrige Lösung des Indolinons gibt beim Kochen mit Kupferacetatlösung einen blauen Niederschlag; Silbernitrat erzeugt in der wässrigen Lösung des Indolinons eine flockige Fällung, die mit wenig Ammoniak vermehrt, durch einen Überschuss davon aber sofort wieder gelöst wird.

#### Silbersalz.

Um das Salz in grösserer Menge darzustellen, habe ich Indolinon in Alkohol gelöst, eine äquimoleculare Menge alkoholisches Ammoniak zufließen lassen und mit einem Überschusse von weingeistiger Silbernitratlösung versetzt. Es schied sich ein gelatinöses, unter dem Mikroskop krystallinisches Salz ab, das ich nach dem Absaugen mit warmem Wasser auslaugte. Das Salz ist ziemlich lichtbeständig, es bräunt sich beim Erwärmen und schmilzt bei  $240-245^{\circ}$  unter Zersetzung.

Das lufttrockene Salz hat folgende Zusammensetzung:

0·2587 g Silbersalz gaben 0·4239 g Kohlendioxyd, 0·0866 g Wasser und 0·1034 g Silber.

In 100 Theilen:

|     | Gefunden | Berechnet für<br>$C_{10}H_{10}NOAg$ |
|-----|----------|-------------------------------------|
| C.  | 44·7     | 44·8                                |
| H   | 3·7      | 3·7                                 |
| Ag. | 40·0     | 40·3                                |

## Lactimäther.

Zur Darstellung desselben wurde das Silbersalz mit Äther und einem Überschuss von Jodmethyl im Rohre zehn Stunden hindurch auf  $60^{\circ}$  erwärmt. Der Rückstand der ätherischen Lösung enthielt neben diesem Äther noch unmethylirtes Indolinon, das sich mittelst Petroleumäther, worin es nur schwer löslich, von dem darin leicht löslichen Äther trennen liess. Der Lactimäther krystallisirt erst beim Verdunsten dieses Lösungsmittels und bildet dann grosse, farblose Krystallblättchen, die angenehm nach Blüten riechen, sich in verdünnter Salzsäure leicht lösen und bei  $62^{\circ}$  schmelzen. Mit Wasserdämpfen ist diese Verbindung leicht flüchtig.

0·1697 g Substanz gaben 0·4674 g Kohlendioxyd und 0·1097 g Wasser

In 100 Theilen.

|    | Gefunden | Berechnet für |
|----|----------|---------------|
| C. | 75·1     | 75·4          |
| H  | 7 2      | 7·4           |

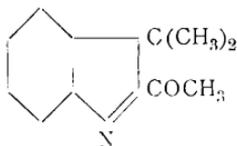
Eine Methoxybestimmung, die durch Kochen mit Jodwasserstoffsäure nach Zeisel ausgeführt wurde, ergab wegen der Flüchtigkeit des Äthers einen nur annähernden Werth. Das nach der Bestimmung zurückgewonnene Product schmolz bei  $151^{\circ}$ , es war also reines Indolinon wieder entstanden.

0·3309 g Substanz gaben 0·4121 g Jodsilber.

In 100 Theilen:

|         | Gefunden | Berechnet für<br>$C_{10}H_{10}N \cdot OCH_3$ |
|---------|----------|--|
| $OCH_3$ | 16·4     | 17·6   |

Dieser Äther hat demnach die Constitution



## Lactamäther.

Das Indolinon wurde zur Darstellung dieses Äthers mit einer Auflösung von Natrium in Methylalkohol und überschüssigem Jodmethyl 16 Stunden hindurch im Rohre auf 100—120° erwärmt. Der Inhalt der Röhre wurde mit Wasser verdünnt und mit Äther ausgeschüttelt. Den Rückstand der ätherischen Lösung habe ich, um etwa unverändertes Indolinon zurückzuhalten, mit Wasserdampf destillirt und das Destillat wieder mit Äther geschüttelt. Der nach dem Abdestilliren des Äthers gebliebene Rückstand erstarrte in der Kälte krystallinisch. Nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin erhielt ich Krystalle, die bei 48° schmolzen. Die alkoholische Lösung derselben gab, mit Quecksilberchloridlösung versetzt, nach längerem Stehen lange Krystallnadeln, die bei 122—123° schmolzen. Die Lösung des Äthers in Eisessig gab mit überschüssigem Bromwasser nach mehrtägiger Einwirkung ein Bromproduct, das zunächst bei 126°, nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol aber bei 128° schmolz und farblose Nadeln darstellte. Diese Beobachtungen stehen in so vollständiger Übereinstimmung mit den Eigenschaften des *Pr-1 n*-Methyl-3, 3-Dimethyl-2-Indolinons, dass an der Identität dieser Verbindungen nicht zu zweifeln ist.<sup>1</sup>

## Acetylproduct.

Das Indolinon wurde zur Bildung des Acetylproductes mit der fünffachen Menge Essigsäureanhydrid eine Stunde hindurch gekocht. Nach der Zersetzung des überschüssigen Anhydrides durch Erwärmen mit Wasser schied sich beim Erkalten das Product in Krystallen ab. Sie wurden abgesogen, gewaschen und nach dem Trocknen aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt. Die Krystalle erscheinen unter dem Mikroskop als säulenförmige Aggregate kurzer Pyramiden, sie schmelzen bei 105° Das

---

<sup>1</sup> Bezüglich des Schmelzpunktes dieses Indolinons stehen meine Beobachtungen in nicht vollständiger Übereinstimmung mit denen G. Ciamician's, da ich den Schmelzpunkt dieser Verbindung niemals oberhalb 50° fand, selbst das aus dem Quecksilberchloriddoppelsalze zurückgewonnene Indolinon zeigte keinen höheren Schmelzpunkt. Wie immer führte ich die Bestimmungen mit einem corrigirten Thermometer aus.

Product lässt sich mit Wasserdampf leicht überdestilliren. Es löst sich in kalter Kalilauge nur sehr langsam, wird aber beim Erwärmen damit rasch gelöst und verseift.

Bei der Analyse wurde ein der Formel  $C_{10}H_{10}NO \cdot C_2H_3O$  gut entsprechendes Resultat erhalten.

- I. 0·2129 g lufttrockene Substanz gab 0·5513 g Kohlendioxyd und 0·1274 g Wasser.
- II. 0·2298 g Substanz gab 14·2  $cm^3$  feuchten Stickstoff, gemessen bei 17·6° und 740  $mm$  Druck.

In 100 Theilen:

|    | Gefunden |     | Berechnet für      |
|----|----------|-----|--------------------|
|    | I        | II  | $C_{12}H_{13}NO_2$ |
| C. | 70·6     | —   | 70·9               |
| H  | 6·6      | —   | 6·4                |
| N  | —        | 7·0 | 6·9                |

Das Acetylproduct wird beim Kochen mit zehnprocentiger Kalilauge bald vollständig verseift.

0·6216 g der Substanz wurden nach der Verseifung mit Phosphorsäure versetzt und destillirt. Das saure Destillat erforderte 25  $cm^3$  Natronlauge zur Neutralisation, von der 1  $cm^3$  0·00496 g NaOH enthielt.

In 100 Theilen:

|        | Gefunden | Berechnet für                    |
|--------|----------|----------------------------------|
|        |          | $C_{10}H_{10}NO \cdot (C_2H_3O)$ |
| Acetyl | 21 4     | 21 1                             |

Die Beobachtungen Suida's,<sup>1</sup> nach denen sich Acetyloxindol beim Lösen in kalter, verdünnter Natronlauge in *o*-Acetylaminophenyllessigsäure umwandelt, liessen auch einen analogen Vorgang bei diesem Acetylproducte möglich erscheinen. Versuche mit normaler Natronlauge, die ich bei Zimmertemperatur darauf einwirken liess, ergaben, dass hiebei schon eine vollständige Verseifung des Acetylproductes in Essigsäure und Indolinon, dessen Menge dem angewandten Acetylproducte fast vollkommen entsprach, stattgefunden hat.

Ebensowenig ist es mir gelungen, das Indolinon selbst aufzuspalten.<sup>1</sup>

### Nitrosoprodukt.

Versuche, durch Vermischen einer kalt gesättigten Natriumnitritlösung mit einer durch Eis gekühlten Lösung des Indolinons in Eisessig ein Nitrosoprodukt zu gewinnen, schlugen fehl. Stets bekam ich dabei das Indolinon, allerdings blass gelb gefärbt, aber doch vom gleichen Schmelzpunkte zurück.

Nach dem Einleiten von Stickstofftrioxyd in die mit Eiswasser gekühlte Lösung des Indolinons in Äther, schieden sich beim Verdunsten der ätherischen Lösung im Vacuum oberflächlich grün gefärbte Krystallblättchen aus, die bei 58° unter Gasentwicklung zu einer dunklen Masse schmolzen. Sie zeigten mit Phenol und Schwefelsäure die Liebermann'sche Reaction der Nitrosokörper.

Aus Petroleumäther bei einer 40° nicht übersteigenden Temperatur umkrystallisirt, stellte das Product schwach gelb gefärbte Blättchen dar, die bei 60° unter Gasentwicklung zu einer schwarzen Masse schmolzen.

Es lag unzweifelhaft ein Nitrosoprodukt vor. Dasselbe ist jedoch sehr unbeständig. Schon beim Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure nahm eine für die Analyse gewogene Probe constant an Gewicht ab und gab bei der Stickstoffbestimmung nach Dumas um 4% weniger Stickstoff als der Zusammensetzung einer Nitrosoverbindung von der Formel  $C_{10}H_{10}NO \cdot NO$  entspricht.

Übergießt man die Substanz mit Wasser, so färbt sich dieses gelbgrün und nach längerem Liegen unter Wasser zeigen die Krystalle, welche vorher bei 60° schmolzen, einen Schmelzpunkt von 148°, sie bestehen also aus regenerirtem Indolinon.

Auch bezüglich dieses Verhaltens zeigt das Indolinon eine Übereinstimmung mit den Säureaniliden, deren von O. Fischer

---

<sup>1</sup> Ich habe Indolinon mit 4 Theilen Barythydrat, das in 16 Theilen warmen Wassers gelöst war, vier Stunden hindurch im Rohr auf 120—130° erwärmt. Beim Verdünnen des Röhreninhaltes blieben Krystalle vom Schmelzpunkte 149° zurück (Indolinon). Die durch Kohlensäure vom Baryt befreite Lösung gab mit Schwefelsäure eine nur unbedeutende Trübung, enthielt also das Barytsalz der zu erwartenden Säure nicht.

beschriebene Nitroverbindungen ebenfalls leicht unter Abspaltung der Nitrosogruppe in die entsprechenden Säureanilide übergehen.<sup>1</sup>

**B-Nitro-Pr-3, 3-Dimethyl-2-Indolinon.  $C_{10}H_{10}NONO_2$ .**

Wird eine durch Erwärmen von einem Theil Indolinon mit fünf Theilen Eisessig hergestellte Lösung mit fünf Theilen concentrirter Salpetersäure vermischt, so färbt sich die Lösung gelb, dann grün und nach kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade dunkelbraun. Beim Erkalten scheiden sich grün gefärbte Krystalle ab. Sie wurden nach dem Verdünnen mit Wasser abgesogen und getrocknet. Ihre grüne Färbung scheint von einem Farbstoff herzurühren, der die vorher erwähnte grüne Farbenreaction des Indolinons hervorruft. Durch nochmalige Digestion dieser Substanz mit einer Mischung von Eisessig und Salpetersäure resultirten Krystalle, welche nicht mehr grün, sondern schwach gelb gefärbt waren, aber ebenso wie die grünen Krystalle bei 252—256° schmolzen. Sie stellten nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Alkohol, worin sie ziemlich schwer löslich sind, gelbroth gefärbte rhombenförmige Blättchen dar, welche bei 258° schmolzen.

Die Analyse wies auf ein Mononitroproduct hin.

- I. 0·2655 g lufttrockene Substanz gaben 0·5660 g Kohlendioxyd und 0·1169 g Wasser.  
 II. 0·2808 g gaben 34 *cm*<sup>3</sup> feuchten Stickstoff, gemessen bei 19° und 756 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

|     | Gefunden |      | Berechnet für<br>$C_{10}H_{10}N_2O_3$ |
|-----|----------|------|---------------------------------------|
|     | I        | II   |                                       |
| C . | 58·1     | —    | 58·3                                  |
| H   | 4·9      | —    | 4·8                                   |
| N   | —        | 13·8 | 13·6                                  |

Das von diesem Nitroproduct bei der Gewinnung abgelaufene saure Filtrat schied nach dem Verdunsten der Essigsäure

<sup>1</sup> Otto Fischer, Ber. der deutsch. chem. Gesellschaft, Bd. X (1877), S. 959 und H. v. Pechmann und L. Frobenius, Ber. der deutsch. chem. Gesellschaft, Bd. XXVII (1894), S. 652.

eine geringe Menge langer, gelber Nadeln, die nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei  $186^{\circ}$  schmolzen. Ihrem Verhalten nach sind sie ebenfalls eine Nitroverbindung, die ich aber wegen ihrer geringen Menge nicht weiter mehr untersuchte.

### *B-Dibrom-Pr-3, 3-Dimethyl-2-Indolinon.*

Giesst man Bromwasser zu einer Lösung des Indolinons in Eisessig, so wird es sofort entfärbt, auf weiteren Zusatz scheidet sich ein weisser, krystallinischer Niederschlag ab. Nach mehrtägigem Stehenlassen mit überschüssigem Bromwasser gesammelt, mit heissem Wasser gewaschen und getrocknet, stellte das Product farblose Kryställchen dar, die allmählig bei  $176^{\circ}$  schmolzen und deren Menge beinahe die doppelte von dem des angewendeten Indolinons war. Es entspricht dies in Bezug auf die bei der Analyse gefundene Zusammensetzung einer theoretischen Ausbeute.

Die durch zweimaliges Umkrystallisiren aus heissem Alkohol gereinigte Verbindung bildete farblose Krystallkörner, die scharf bei  $181^{\circ}$  schmolzen.

Kalilauge löst das Product beim Erwärmen auf und scheidet bei genügender Concentration nach dem Erkalten glänzende Krystallblättchen ab. Brom wird dabei der Verbindung nicht entzogen.

Die lufttrockene Substanz gab bei der Analyse:

- I.  $0\cdot2192\text{ g}$  gaben  $0\cdot3032\text{ g}$  Kohlendioxyd und  $0\cdot0588\text{ g}$  Wasser.  
 II.  $0\cdot3751\text{ g}$  gaben nach dem Glühen mit Kalk  $0\cdot4413\text{ g}$  Bromsilber.

In 100 Theilen:

|     | Gefunden |      | Berechnet für<br>$C_{10}H_9Br_2NO$ |
|-----|----------|------|------------------------------------|
|     | I        | II   |                                    |
| C . | .37·7    | —    | 37·6                               |
| H . | 3·0      | —    | 2·8                                |
| Br  | —        | 50·1 | 50·2                               |

Den Eigenschaften und der Zusammensetzung nach stimmt dieses Product mit dem Bromderivat der trimolecularen Base  $(C_{10}H_{11}N)_3$ <sup>1</sup> überein; nur zeigt das aus der trimolecularen Base

gewonnene Product eine gelbe Farbe, welche auch beim Umkrystallisiren aus Weingeist erhalten bleibt. Krystallisirt man aber dieses Product aus Eisessig um, so erhält man auch hievon farblose Krystalle.

Diese Identität beider Bromderivate stellt das *Pr*-3, 3-Dimethylindolinon in nahe Beziehung zu der trimolecularen Base ( $C_{10}H_{11}N$ )<sub>3</sub>. Es geht daraus hervor, dass die trimoleculare Base bei der Bildung des Bromproductes zunächst in die einfache Form  $C_{10}H_{11}N$  übergeht, welche durch die oxydirende Wirkung von Bromwasser in Indolinon verwandelt wird, das dann durch die weitere Einwirkung von Brom dieses Dibromproduct liefert.

#### Reductionsproduct.

Sehr widerstandsfähig erwies sich das *Pr*-3, 3-Dimethylindolinon gegen Reductionsmittel.

Beim Erwärmen mit Zinkstaub in Eisessiglösung blieb es vollständig unverändert.

Nach der Behandlung mit Natrium in siedender alkoholischer Lösung ging zwar bei der Destillation mit Wasserdampf eine mentholähnlich riechende Base über, jedoch war sie nur spurenweise entstanden, denn fast die ganze Menge des angewendeten Indolinons wurde beim Absättigen der alkalischen, nach der Behandlung mit Wasserdampf zurückgebliebenen Lösung wiedergewonnen.<sup>1</sup> Etwas besser, aber auch sehr unvollständig, ging die Reduction mit Natrium in kochendem Amylalkohol vor sich. Das dabei entstandene Reductionsproduct wurde im Dampfstrom abdestillirt, dem Destillat durch Schütteln mit verdünnter Schwefelsäure entzogen. Die saure Lösung gab mit Ferrocyankalium eine krystallinische Fällung, diese wurde abgesogen, mit wenig kaltem Wasser gewaschen und mit Kalilauge zersetzt. Durch Schütteln mit Äther wurde die in Form von öligen Tröpfchen ausgeschiedene Base aufgenommen. Sie blieb nach dem Verdunsten des Äthers zunächst

---

Diese Widerstandsfähigkeit des Indolinons in alkoholischer Lösung gegen Natrium ist auffällig, wenn man berücksichtigt, dass nach L. Knorr und C. Klotz Carbostyryl und Oxylepidin hiedurch leicht in Tetrahydrochinolin, respective Tetrahydrolepidin übergeführt werden können. (Ber. der deutsch. chem. Gesellsch., Bd. XIX (1886), S. 3300.

ölig zurück, erstarrte aber bei starker Kälte zu langen Krystallnadeln, die bei 35° schmolzen. Mit Platinchlorid gab die salzsaure Lösung der Base eine krystallinische Fällung, die unter dem Mikroskope kurze Nadeln darstellte. Das Doppelsalz schmolz bei 200° unter Zersetzung.

Eine ätherische Lösung der Base gab mit entwässerter Oxalsäure nach kurzem Stehen ein krystallisirtes Oxalat, das nach dem Abwaschen mit Äther bei 139° schmolz.

Mit kalt gesättigter Natriumnitritlösung gab die Base ein Nitrosoprodukt, das zunächst gelbe, ölige Tröpfchen bildete, nach der Aufnahme mit Äther aber beim Verdunsten der Lösung im Vacuum krystallisirte.

Kaliumbichromat färbt eine saure Lösung der Base bald intensiv dunkelbraun; dieselbe Färbung erzeugt auch Eisenchlorid, jedoch erst nach längerem Stehen.

Identisch mit dieser Base ist das Hydrirungsproduct der aus dem Propyldenphenylhydrazin mit alkoholischem Chlorzink von mir dargestellten Base ( $C_{10}H_{11}N$ )<sub>3</sub>, das ich seinerzeit<sup>1</sup> nicht vollkommen rein erhalten hatte. Als ich jetzt dasselbe Product mittelst Ferrocyankalium fällte und nach Zugabe von Lauge mit Wasserdampf destillirte, zeigte sich sowohl bezüglich des Schmelzpunktes der Base, des Platindoppelsalzes und des Oxalates, sowie auch in Bezug auf die übrigen Reactionen vollkommene Übereinstimmung.

Da die Reduction<sup>2</sup> des Indolinons langsam und unvollständig, hingegen die Hydrirung der trimolecularen Base leicht vor sich ging, so zog ich, um die zur Analyse und zur genaueren Charakterisirung des Reductionsproductes erforderliche Menge zu erhalten, das letzte Verfahren vor.

### *Pr-3, 3-Dimethylindolin.*

Die Hydrirung der trimolecularen Base gelingt schon in saurer Lösung mittelst Zinkstaub. Dennoch war dieses Verfahren nicht vortheilhaft, da in der Kälte die Hydrirung nur langsam vor sich ging, und sich anderseits beim Erwärmen,

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie. XVI. Bd., S. 864.

Ich hoffte durch Reduction eines Chlorproductes, das bei der Behandlung des Indolinons mit Phosphorpentachlorid in Benzollösung entsteht, aus

wie ich durch einen Versuch mit Zinkstaub in Eisessiglösung constatirte, eine erhebliche Menge der Base in Dimethylindol umsetzte. Ich habe daher mit Natrium in alkoholischer Lösung zu hydriren versucht und hiebei den gewünschten Erfolg erzielt, als ich statt Äthylalkohol, welcher die trimoleculare Base auch beim Kochen nur wenig löst, Amylalkohol anwendete.

5 g der trimolecularen Base wurden in 25 g Amylalkohol durch Erwärmen gelöst und die siedende Lösung nach und nach mit 5 g Natrium versetzt; dabei wurde, als die Einwirkung des Natriums nachliess, noch allmählig die gleiche Menge Amylalkohol zugefügt. Das nach dem Erkalten erstarrte Gemisch wurde mit warmen Wasser zersetzt und nach vollständiger Abkühlung mit verdünnter Schwefelsäure übersättigt. Die saure Lösung wurde zur vollständigen Beseitigung des Amylalkohols zweimal mit Äther geschüttelt, davon getrennt, mit Lauge übersättigt und im Dampfströme destillirt. Dem Destillate wurde durch Schütteln mit Äther die Base entzogen. Den Rückstand der ätherischen Lösung führte ich in das schwer lösliche ferrocyanwasserstoffsäure Salz über. Dieses wurde mit Lauge zersetzt und die Base abermals mit Wasserdampf abdestillirt. Letztere scheidet sich im Destillate bei genügender Kühlung krystallisirt aus. Die Krystalle wurden auf dem Filter gesammelt und zuerst an der Luft, dann kurze Zeit im Vacuum über Natronkalk getrocknet.

Die Base ist schon bei gewöhnlicher Temperatur etwas flüchtig,<sup>1</sup> sie riecht mentholähnlich, zerfließt in organischen Lösungsmitteln und lässt sich selbst aus Petroleumäther nur mit grossem Verluste und nur bei starker Abkühlung der warmen Lösung umkrystallisiren.

---

Benzol krystallisirte und bei 120° schmilzt, die Verbindung leichter zu erhalten. Beim Kochen der alkoholischen Lösung mit Natrium erhielt ich aber wieder das Indolinon und nur Spuren einer flüchtigen Base.

<sup>1</sup> Eine für die Analyse im Schiffchen abgewogene Quantität von 0·206 g nahm beim Stehen im Vacuum über Natronkalk stetig, und zwar in je vier Stunden um circa 0·004 g an Gewicht ab.

Als ich das bei der Darstellung gewonnene, wässrige Destillat im verschlossenen Glaskolben im warmen Zimmer stehen liess, so waren nach einigen Tagen im Halse desselben zolllange Nadeln der absublirten Base sichtbar.

Sie bildet nadelförmige Krystalle, die bei 34—35° schmelzen, lässt sich unzersetzt destilliren und siedet unter einem Druck von 743 *mm* bei 226—228° (Thermometer ganz im Dampf). Der Schmelzpunkt des nach 24 Stunden vollkommen erstarrten Destillates lag bei 34·5°

Der Base kommt, wie die Analyse bewies, die Zusammensetzung nach der Formel  $C_{10}H_{13}N$  zu.

- I. 0·2601 *g* der destillirten Base gaben 0·7755 *g* Kohlendioxyd und 0·2080 *g* Wasser.
- II. 0·3025 *g* der durch Destillation mit Wasserdampf gewonnenen Base gaben 25·5 *cm*<sup>3</sup> feuchten Stickstoff, gemessen bei 18° und 734 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen.

|   | Gefunden |     | Berechnet für   |
|---|----------|-----|-----------------|
|   | I        | II  | $C_{10}H_{13}N$ |
| C | 81·3     | —   | 81·6            |
| H | 8·9      | —   | 8 8             |
| N | —        | 9·4 | 9·5             |

Die Moleculargewichtsbestimmung auf Grund der beobachteten Gefrierpunktserniedrigung von Benzol ergab, dass der Base nur die einfache Formel  $C_{10}H_{13}N$  zukommt.

Constante für Benzol = 50.

| Menge des Benzols | Gewicht der Substanz | Beobachtete Temperaturniedrigung | Gefundenes Moleculargewicht | Berechnet für $C_{10}H_{13}N$ |
|-------------------|----------------------|----------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| 18·14 <i>g</i>    | 0·1216               | 0·256                            | 131                         | 147                           |
| 18·14             | 0·2199               | 0·450                            | 135                         | 147                           |
| 18·14             | 0·4055               | 0 818                            | 137                         | 147                           |

Mit wässerigen Säuren gibt die Base farblose Lösungen, die salzsaure Lösung gibt beim Verdunsten im Vacuum über Kalk ein farbloses, in langen Blättchen krystallisirtes Hydrochlorid, das sich oberhalb 100° gelb färbt und bei 172° schmilzt, es zerfließt an der Luft nicht, die Lösung desselben gibt mit Platinchlorid ein blassrothes, in kurzen Nadeln krystallisirtes Doppelsalz, das sich beim Erwärmen bald bräunt

und bei circa  $200^{\circ}$  unter Zersetzung schmilzt. Die vom Platin-doppelsalz abgelaufene Lösung färbte sich bald dunkelroth und schied später blaue Flocken ab.

In dem Verhalten gegen Kaliumbichromat, welches die sauren Lösungen der Base sofort braunroth färbt und gegen Eisenchlorid, das nach längerer Einwirkung eine dunkel braun-grüne Färbung verursacht, verräth die Base die alicyclische Homologie<sup>2</sup> zu den Tetrahydrochinolinen.

Ihre sauren Lösungen wirken stark reducirend, so wird Kaliumpermanganat sofort, Silbernitrat und Kupferacetat beim Erwärmen reducirt.

Bei Gegenwart von Alkali wird Permanganat zwar auch schon in der Kälte reducirt, Fehling'sche Lösung und ammoniakalische Silbernitratlösung hingegen bleiben auch beim Kochen unverändert, das letztere Reagens wird erst nach Zusatz von Kalilauge allmählig, und zwar in der Kälte unter Spiegelbildung reducirt.

Beim Vermischen der ätherischen Lösungen der Base und wasserfreier Oxalsäure scheidet sich ein in sechsseitigen Blättchen krystallisirtes Oxalat aus, das, nach der Lösung in wenig absolutem Alkohol mit Äther gefällt, bei  $139^{\circ}$  schmilzt.

Das im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Salz hat die Zusammensetzung  $C_{10}H_{13}N C_2H_4O_2$  und ist somit ein saures Oxalat.

I. 0·2077 g Salz gaben 0·4599 g Kohlendioxyd und 0·1187 g Wasser.

II. 0·3058 g gaben  $16\cdot4\text{ cm}^3$  feuchten Stickstoff, gemessen bei  $19^{\circ}$  und 732 mm Barometerstand.

In 100 Theilen:

|   | Gefunden |     | Berechnet für<br>$C_{10}H_{13}N \cdot C_2H_4O_2$ |
|---|----------|-----|--|
|   | I        | II  |  |
| C | .60·4    | —   | 60·7   |
| H | 6·3      | —   | 6·3  |
| N | —        | 5·9 | 5·9  |

Bei langsamer Steigerung der Temperatur lag der Schmelzpunkt bei  $197^{\circ}$ , bei schnellerem Erhitzen bei  $203^{\circ}$

Bamberger, Ber. der. deutsch. chem. Gesellschaft, Bd. XXIV (1891), S. 1896 und Bd. XXVI (1893), S. 1285.

### Nitrosoprodukt, $C_{10}H_{12}NNO$ .

Bringt man zu der in Eiswasser gekühlten Lösung der Base in Normal-Salzsäure eine kalt gesättigte Lösung der berechneten Menge von Natriumnitrit, so tritt eine blassgelbe milchige Trübung ein, die sich nach kurzer Zeit zu Krystallen verdichtet. Nach dem Ausschütteln mit Äther bleibt beim Verdunsten der mit entwässertem Natriumsulfat getrockneten ätherischen Lösung das Product krystallisirt zurück.

Nach dem Umkrystallisiren aus Ligroin bildet es blassgelb gefärbte Blättchen, die bei  $66^{\circ}$  schmelzen. In ganz farblosen Blättchen von gleichem Schmelzpunkte erhält man das Product durch Umkrystallisiren aus stark verdünntem Alkohol. Die Lösung des Productes in Phenol wird mit concentrirter Schwefelsäure braun, durch Verdünnen mit Wasser carminroth und beim Übersättigen mit Kalilauge blaugrün. Das Product zeigt somit die Liebermann'sche Reaction der Nitrosokörper.

Das aus Petroleumäther umkrystallisirte Product gab nach dem Stehen im Vacuum bei der Analyse:

0·1808 g gaben 0·4509 g Kohlendioxyd und 0·1152 g Wasser.

In 100 Theilen:

|   | Gefunden | Berechnet für<br>$C_{10}H_{12}N.NO$ |
|---|----------|-------------------------------------|
| C | 68·0     | 68·2                                |
| H | 7 1      | 6·8                                 |

Verwendet man zur Darstellung dieses Nitrosoproductes einen Überschuss von Natriumnitrit, so erhält man neben obigem Product noch gelbe, in Alkohol schwer lösliche Krystalle, die erst bei  $192^{\circ}$  schmelzen. Da sich dieselbe Substanz auch bei Einwirkung von concentrirter Salpetersäure auf das bei  $65^{\circ}$  schmelzende Nitrosoprodukt bildet, so dürfte in der hiedurch gewonnenen Substanz vom Schmelzpunkte  $192^{\circ}$  ein Nitronitrosoprodukt vorliegen, wie ja auch L. Hoffmann und W. Königs aus dem Nitrosamin des Tetrahydrochinolins bei gleicher Behandlung ein Nitronitrosoderivat desselben erhielten.<sup>1</sup>

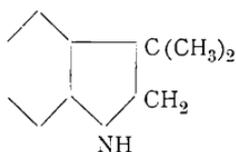
Ich hoffte, durch die mässige Oxydation des Dimethylindolins sogleich das Eingangs beschriebene Indolinon zu

<sup>1</sup> Ber. der deutsch. chem. Gesellschaft, Bd. XVI (1883), S. 730.

erhalten. Bei Versuchen mit allerdings geringen Mengen erhielt ich aber immer intensiv gefärbte verharzte Producte.

Nur bei der Behandlung des Dimethylindolins mit überschüssigem Bromwasser entstand ein Bromproduct, das, aus Alkohol umkrystallisirt, bei  $181^{\circ}$  schmolz, sich in Kalilauge beim Erwärmen löste, beim Erkalten dieser Lösung in Form von farblosen Blättchen (vermuthlich ein Kalisalz) sich auschied und sich somit mit dem vorher beschriebenen *B*-Dibrom-*Pr*-3,3-Dimethyl-2-Indolinon identisch erwies.

Die Bildung dieses Bromproductes gibt den Beweis, dass dem hier beschriebenen Dimethylindolin die schon in Folge der Darstellung wahrscheinliche Constitution



zukommt.

Dieses Dimethylindolin ist somit das letzte der drei theoretisch möglichen Dihydrodimethylindole, deren erstes von Steche<sup>1</sup> aus dem *Pr*-2-3-Dimethylindol durch Hydrirung dargestellt wurde und demnach wohl die Bezeichnung *Pr*-2,3-Dimethylindolin erhalten dürfte, während das zweite von C. Paal und E. Laudenheimer<sup>2</sup> durch Destillation des *o*-Isopropylamidobenzylalkohols dargestellte als *Pr*-2,2-Dimethylindolin zu bezeichnen ist.

Wie ich Eingangs erwähnte, hat G. Ciamician, vom *Pr*-1*n*-Methyl-3,3-Dimethyl-2-Indolinon ausgehend, ebenfalls ein Dimethylindolin erhalten, das, wenn es nicht etwa der Einwirkung von Jodwasserstoff auf Dimethylindol seine Entstehung verdankt, mit dem von mir beschriebenen *Pr*-3,3-Dimethylindolin identisch sein dürfte. Die von Ciamician erwähnten Eigenschaften seines Dimethylindolins lassen diesbezüglich keine sichere Entscheidung zu, da sich die drei bekannten *Pr*-Dimethylindoline in ihrem Verhalten, das ich in folgender Tabelle kurz zusammengestellt habe, nur wenig von einander unterscheiden.

<sup>1</sup> Annalen der Chemie, Bd. 242, S. 371.

<sup>2</sup> Ber. der deutsch. chem. Gesellschaft Bd. XXV (1892), S. 2974.

|  | <i>Pr-2</i> , 3-Dimethylindolin<br>nach A. Steche   | <i>Pr-2</i> , 2-Dimethylindolin<br>nach C. Paal und<br>E. Laudenheimer | <i>Pr-3</i> , 3-Dimethylindolin                             |  |
|--|---|--|---|--|
|  |   |  | nach Ciamician und<br>A. Piccinini                          | vom Verfasser beobachtet   |
| Base:                                    | Ölig?<br>Siedepunkt 229—231°<br>bei 750 <i>mm</i> . | Farbloses Öl.<br>Siedepunkt 210° (un-<br>corr.).                       | Farbloses Öl.<br>Siedepunkt 224—230°<br>bei 758 <i>mm</i> . | Krystallisirt in Nadeln, die<br>bei 34·5° schmelzen.<br>Siedepunkt 226—228° bei<br>743 <i>mm</i> .                   |
| Chlorhydrat:                             | —   | Luftbeständige Krystall-<br>nadeln vom Schmelz-<br>punkt 150°.         | Krystallinisch, nicht zer-<br>fließlich.                    | Nicht zerfließliche Blättchen<br>vom Schmelzpunkte 172°.   |
| Chloroplatinat:                          | —   | Täfelchen, die bei 200°<br>unter Zersetzung<br>schmelzen.              | Krystallinisch, schmilzt<br>unter Zersetzung bei<br>217°.   | Kurze Nadeln, die bei 200°<br>unter Zersetzung schmelzen.  |
| Verhalten der Lösung<br>zu Eisenchlorid: | —   | Braune Färbung.  | —   | Braungrüne Färbung nach<br>längerer Einwirkung.  |
| Fichtenspanreaction:                     | —   | Undeutlich rothbraun.  | —   | Der mit concentrirter Salz-<br>säure befeuchtete Span<br>wird durch die alkoholi-<br>sche Lösung der Base<br>orange. |
| Nitrosamin:                              | —   | Rothbraunes Öl.  | Bildet sich ohne die ge-<br>ringste Gelbfärbung.            | Krystallisirt, Schmelzpunkt<br>66°.  |

|                  | <i>Pr-2</i> , 3-Dimethylindolin<br>nach A. Steche | <i>Pr-2</i> , 2-Dimethylindolin<br>nach C. Paal und<br>E. Laudenheimer | <i>Pr-3</i> , 3-Dimethylindolin    |  |
|------------------|---|--|------------------------------------|--|
|                  |   |  | nach Ciamician und<br>A. Piccinini | vom Verfasser beobachtet                             |
| Pikrat:          | —   | Ölig.  | —                                  | —  |
| Oxalat:          | —   | —  | —                                  | Krystalle vom Schmelzpunkt<br>139°.                  |
| Bromwasser gibt: | —   | —  | —                                  | Das bei 181° schmelzende<br>Dibromdimethylindolinon. |

Die Ausführung der vorliegenden Abhandlung wurde mir durch eine Subvention von Seite der »Gesellschaft zur Förderung Deutscher Wissenschaft, Kunst und Literatur in Böhmen« ermöglicht; ich statue nun hiefür gelegentlich der Publication meinen ergebensten Dank ab.

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1897

Band/Volume: [106\\_2b](#)

Autor(en)/Author(s): Brunner Karl

Artikel/Article: [Über Indolinone. 104-131](#)