

Über Indolinone

(III. Abhandlung)

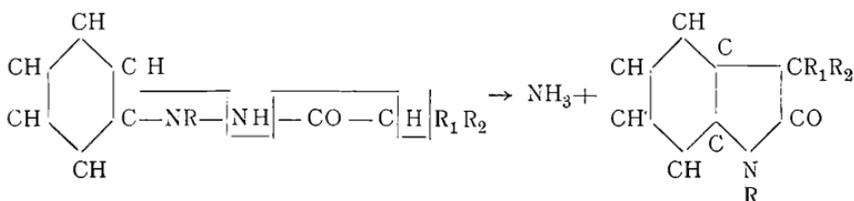
Karl Brunner.

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

(Mit 1 Textfigur.)

Das Verfahren, welches mich von den Methylphenylhydraziden zu den entsprechenden *Pr-n*-Methyl-2-Indolinonen führte,¹ das ferner auch aus Isobutyrylphenylhydrazid das *Pr-3*-, 3-Dimethylindolinon gewinnen liess,² habe ich nun auch bei vielen anderen Phenylhydraziden geprüft.

Das Resultat dieser und der vorher erwähnten Untersuchungen beweist, dass sowohl die Methylphenylhydrazide, als auch die Phenylhydrazide der Fettsäuren und Phenylfettsäuren beim Erwärmen mit trockenem Kalk (auf 190—200°) allgemein nach dem Schema



worin R, R_1, R_2 Alkyle oder Wasserstoffatome, endlich R_1 auch das Phenylradical bedeuten kann, in Ammoniak und Indolinone zerlegt werden.

Allerdings machte ich dabei die Erfahrung, dass die Reaction, wenn R_1 und R_2 Wasserstoffatome sind, wenn also das Radical Methyl mit der Carbonylgruppe verbunden ist, die geringste Ausbeute an Indolinon liefert.

Diese Beobachtung steht in Übereinstimmung mit der auch anderwärts gemachten Erfahrung, dass die Methylgruppe weniger leicht den zum Ringschluss erforderlichen Austritt von Wasserstoff zulässt, als etwa die Methylengruppe. So entsteht nach E. Fischer¹ aus Methyläthylketonphenylhydrazin bei der Indolbildung fast nur Dimethylindol.

Hingegen scheint die Methylengruppe eben so leicht als die Methingruppe die Indolinonbildung, also den Ringschluss unter Abgabe eines Atomes Wasserstoff, das mit einem Wasserstoff des Phenyls und dem der Carbonylgruppe benachbarten Reste, NH, als Ammoniak austritt, zuzulassen, denn ich erhielt aus den Phenylhydraziden der Propionsäure, der normalen Buttersäure, der Phenylelessigsäure unter denselben Bedingungen die entsprechenden Indolinone in ungefähr gleicher Menge, wie aus dem Phenylhydrazide der Isobuttersäure.

Da die Bildung der Indolinone aus den Phenylhydraziden die Abgabe einer entsprechenden Menge von Ammoniak voraussetzt, so konnte ich schon durch die Titrirung des bei der Darstellung freigewordenen Ammoniaks über die Ausbeute an Indolinon einen Schluss ziehen, der sich auch nach der Aufarbeitung der Reactionsmasse bestätigte.

Durch die massanalytische Bestimmung des abgegebenen Ammoniaks konnte ich z. B. sofort feststellen, dass eine dieser Darstellung von Indolinonen entsprechende Bildung von Anthranil aus Formylphenylhydrazid nicht vor sich geht. Beim Erwärmen von Formylphenylhydrazid² mit Kalk tritt nämlich

¹ Ann. der Chemie, Bd. 236, S. 117.

Das Formylphenylhydrazid habe ich durch Vermischen molecularer Mengen von Phenylhydrazin und krystall. Ameisensäure und Abwaschen der nach 12stündigem Stehen abgeschiedenen Krystalle mit Äther sogleich rein (Schmelzpunkt 144°) erhalten. Diese Darstellung entspricht dem von Krauss verbesserten Verfahren von de Vries, das Eug. Bamberger im letzten Heft der Ber. der deutschen chem. Gesellschaft, S. 1264, empfiehlt, das mir aber nicht zur Richtschnur dienen konnte, da ich meine Versuche mit Formylphenylhydrazid schon einige Monate vorher angestellt hatte.

selbst bei einer Temperatursteigerung auf 230° nur spureweise Ammoniak auf. Die von 5 g Formylphenylhydrazid bei zweistündigem Erwärmen mit Kalk abgegebene Ammoniakmenge neutralisirte nur 2 cm^3 Normal-Salzsäure.

Ebenso konnte ich gleich von vornherein constatiren, dass Benzoylphenylhydrazid beim Erwärmen mit Kalk nicht in Ammoniak und Phenanthridon zerfällt.

Bei den Phenylhydraziden der Propionsäure und der normalen Buttersäure war neben der Bildung von Indolinonen auch das Entstehen von Hydrocarbostyryl, respective γ -Methylhydrocarbostyryl nicht ausgeschlossen. Ich konnte aber neben den Indolinonen, deren Schmelzpunkt nach zweimaligem Umkrystallisiren aus Benzol sich nach noch öfterem Umkrystallisiren nicht mehr änderte, andere krystallisirte Verbindungen nicht auffinden. Es scheint also diese Reaction nur unter Bildung eines fünfgliedrigen Ringes vor sich zu gehen.

Noch eine Beobachtung muss ich gleich eingangs erwähnen, weil sie für die Bildung des sogenannten Trimethyl-dihydrochinolins von E. Fischer einige Aufklärung zu geben verspricht.

Als ich nämlich *Pr*-3-Methyl-2-Indolinon mittelst Jodmethyl in *Pr*-1ⁿ-Methyl-3-Methyl-2-Indolinon überführen wollte, erhielt ich statt dieser von mir vor einem Jahre auf anderem Wege¹ erhaltenen Verbindung vom Schmelzpunkte 23° , ein bei 47° schmelzendes Indolinon, das sich bei näherer Untersuchung mit dem *Pr*-1ⁿ-Methyl-3-3-Dimethylindolinon identisch erwies.

Diese Thatsache ist auffällig, denn wenn auch durch die Untersuchungen von Ciamician die directe Methylierung an den Kohlenstoffatomen des Pyrrol- und Indolringes sicher gestellt ist, so zeigen doch alle Gleichungen, welche Ciamician und seine Schüler für den Übergang von Pyrrol in das siebenfach methyilirte Dihydropyridin² und für die Überführung von Indol in das fünffach methyilirte Dihydrochinolin³ aufstellten,

¹ Monatshefte für Chemie, XVII. Bd., S. 486.

Ciamician und F. Anderlini, Ber. d. deutsch. chem. Gesellschaft, XXI. Bd., S. 2862.

C. Zatti und A. Ferratini, Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft, XXIII. Bd., S. 2306.

dass der Anlagerung von zwei Methylgruppen an ein und dasselbe Kohlenstoffatom die Erweiterung des fünfgliedrigen Pyrrolringes zu dem sechsgliedrigen Pyridinringe vorausgehen soll.¹

Im Anschluss an meine Beobachtung bei der Methylierung des *Pr*-3-Methylindolinons ist noch hervorzuheben, dass das *Pr*-3-Äthylindolinon hingegen bei gleicher Behandlung mit Jodmethyl das zunächst erwartete *Pr*-1"-Methyl-3-Äthylindolinon lieferte.

Im Folgenden beschreibe ich die Darstellung und Eigenschaften der Indolinone, welche ich aus den Phenylhydraziden der Essigsäure, Propionsäure, normalen Buttersäure und der Phenylessigsäure gewonnen habe.

Zur Spaltung der Phenylhydrazide in Ammoniak und Indolinon habe ich in allen Fällen das folgende Verfahren eingehalten.

10 g der durch mehrtägiges Stehen im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Phenylhydrazide² wurden mit 40 g

Nimmt man an, dass die zunächst bei der Methylierung von Pyrrol, respective Indolderivaten auftretende Jodwasserstoffsäure die methylierten Derivate hydriert, so ist eine weitere Aufnahme von Methylgruppen, deren dann zwei an einem Kohlenstoffatom haften, recht gut möglich; man wird dann nicht dazu gezwungen, bloss deshalb, weil sich für die Methylgruppen im Pyrrolringe kein Platz mehr findet, eine Erweiterung desselben zum Pyridinringe annehmen zu müssen. Dass die Jodwasserstoffsäure, wenn sie am Pyrrolmoleküle entsteht, hydrirend wirkt, ist nicht unwahrscheinlich; schreiben doch die genannten Autoren (Ber., Bd. XXI, S. 2863), die Methylierung von Pyrrol gelingt schwer, »weil die dabei entstehende Jodwasserstoffsäure verharzend einwirkt, noch ehe sie sich an das zugesetzte Alkali binden kann«.

Beim Indol ist die Erweiterung des Pyrrolringes zum Pyridinringe zweifelhaft. Ist sie wohl beim Pyrrol streng bewiesen?

² Sämtliche Phenylhydrazide stellte ich nach Bülow durch Vermischen von Phenylhydrazin mit einem geringen Überschuss von freier Säure und Erwärmen der Mischung im Ölbad auf 130° dar. Nach dem Aufhören der Wasserdampfentwicklung habe ich das noch flüssige Gemisch in eine Schale gegossen, nach dem Erstarren zerkleinert und mit Äther durchgeschüttelt, abgesaugt und nach dem Trocknen aus Weingeist umkrystallisiert. Durch nochmaliges Abwaschen mit Äther wurden die dabei erhaltenen Krystalle vollkommen farblos und zeigten den richtigen Schmelzpunkt.

Erwärmt man das Gemisch von Phenylhydrazin und freier Säure über eine Stunde im Ölbad auf 130°, so treten endlich alkalisch reagierende Dämpfe auf. Bei einem Versuche mit Propionsäure erhielt ich dann aus den alko-

vorher noch ausgeglühtem weissen Kalk gut gemengt, in einem kleinen Erlenmeyer'schen Kölbchen, das mit dem Gemisch nach mehrmaligem Anklopfen auf die Hand fast vollständig angefüllt war, in ein Ölbad so tief eingesenkt, dass das Öl bis zum Rande des Kölbchens reichte. Durch den Kolben leitete ich mittelst einer kurzen, fast capillaren Röhre Wasserstoff, der vorher eine Wasserflasche mit Chromsäure und dann eine mit concentrirter Schwefelsäure passirte. Das abziehende Gas führte ich zunächst durch eine kleine, leere Vorlage, dann mit Hilfe einer Kugelhöhre in eine Lackmuslösung, die ich mit $\frac{1}{2} \text{ cm}^3$ Normal-Salzsäure versetzt hatte. Das Ölbad erhitze ich zunächst rasch auf 170° , hernach aber liess ich die Temperatur langsam nur so hoch steigen, bis sich durch die Blaufärbung der Lackmuslösung der Beginn der Reaction erkennen liess. Diese Temperatur suchte ich zu erhalten. Zur Lackmuslösung liess ich nach erfolgter Neutralisation immer je 5 cm^3 Normal-Salzsäure zufließen. Dabei beobachtete ich, dass die Ammoniakentwicklung anfänglich rasch vor sich geht und nach einstündigem Erwärmen bis nahe 200° fast vollständig beendet ist. In der Vorlage fand sich ein gelbes Öl, das grösstentheils aus Anilin bestand. Die Schwerlöslichkeit des Sulfates, die Chlorkalkreaction und der Schmelzpunkt des Benzoylderivates, der nach dem Umkrystallisiren desselben aus verdünntem Alkohol bei 161° lag, liessen dasselbe sicher erkennen. Der im Kölbchen vorhandene Kalkbrei war stets gelblich gefärbt und konnte nach dem Erkalten mit dem Glasstabe leicht zerkleinert und umgeschüttet werden. Die zur Gewinnung der Indolinone erforderliche Behandlung desselben hing von der Löslichkeit des entsprechenden Indolinons in Wasser und Äther ab und ist bei jedem einzelnen der folgenden Indolinone speciell angegeben.

Pr-2-Indolinon, Oxindol.

10 g Acetylphenylhydrazid vom Schmelzpunkte 128° lieferten nach obigem Verfahren, bei dem die Temperatur des

lischen Mutterlaugen eine erhebliche Quantität an Propionanilid, das sich aus dem Phenylhydrazid vielleicht unter Abspaltung von Stickstoff und Ammon gebildet haben musste.

Ölbades $1\frac{1}{2}$ Stunden hindurch auf $200\text{--}220^\circ$ erhalten werden musste, neben $0\cdot507\text{ g}$ Ammoniak (i. e. 44% der berechneten Menge) und $2\cdot8\text{ g}$ Anilin nur 2 g Indolinon, das nach dem Eintragen des Kalkbreies in Wasser, Übersättigen mit 240 g Salzsäure vom spec. Gew. $1\ 125$, Filtriren der noch warmen Lösung von harzartigen Ausscheidungen und nach dem Neutralisiren mit Soda durch Schütteln mit Äther gewonnen wurde. Es blieb nach dem Abdestilliren der vorher mit Kaliumcarbonat getrockneten ätherischen Lösung krystallinisch aber noch braun gefärbt zurück. Das Indolinon habe ich durch Abkühlen der warm gesättigten Lösung in Benzol mehrmals umkrystallisirt. Ich erhielt so fast farblose Blättchen, die bei 123° schmolzen.

$0\cdot2055\text{ g}$ dieser durch Liegen an der Luft, endlich im Vacuum über Paraffin von Benzol befreiten Krystalle gaben $0\cdot5433\text{ g}$ Kohlendioxyd und $0\cdot0981\text{ g}$ Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}$
C	72·1	72·2
H.	5·3	5·3

Der Theorie nach musste dieses Indolinon mit dem Oxindol identisch sein. Der um 2° höhere Schmelzpunkt und das blättchenförmige Aussehen der Krystalle meiner Verbindung liessen daran zweifeln.

Ein näherer Vergleich jedoch mit dem nach A. v. Baeyer's Vorschrift¹ aus Phenylelessigsäure durch Nitriren und Reduction der entstandenen Nitrophenylelessigsäuren dargestellten Oxindol beseitigte jeden Zweifel an der Identität beider Verbindungen.

Ich stelle zum schnelleren Überblick die Beobachtungen an beiden Verbindungen zusammen.

Oxindol aus Phenylelessig- säure.	Indolinon.
Aus Benzol flache Pris- men. Schmelzpunkt 122°	Blättchen. Schmelzpunkt 123°

¹ Ber. d. deutschen chem. Gesellschaft, Bd. XI, S. 583.

Die heiss gesättigte Lösung in Wasser scheidet beim Erkalten ölige Tropfen ab, die allmählich sich in Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 121° verwandeln.

Löst sich in concentrirter Schwefelsäure farblos, die Lösung färbt sich mit Kaliumbichromat verrieben, blauviolett, endlich blutroth.

Die Lösung in sehr verdünnter Salzsäure färbt sich nach Zugabe von Natriumnitritlösung gelb und gesteht nach einigen Stunden zu einer Gallerte, die aus gelben, haarfeinen Krystallnadeln besteht.

Das aus Alkohol umkrystallisirte Isatoxim schmolz unter Gasentwicklung gleichzeitig mit der daneben am Thermometer befestigten Probe des Nitrosoproductes aus dem Indolinon bei 198°

Scheidet ölige Tropfen ab, die nach mehrstündigem Stehen Krystallnadeln vom Schmelzpunkt 122° bilden.

Die farblose Lösung in concentrirter Schwefelsäure wird mit Kaliumbichromat violett und bald blutroth.

Das Nitrosoproduct scheidet sich bei gleicher Behandlung nach einigen Stunden in Form einer Gallerte ab, die aus gelben, haarfeinen Krystallen besteht, welche nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei derselben Temperatur, wie Isatoxim unter Gasentwicklung schmolzen.

Es ist also das aus dem Acetylphenylhydrazide gewonnene Indolinon identisch mit dem Oxindol; wenn auch die hier angegebene Darstellung nicht so ergiebig ist, wie die anderer Indolinone, so dürfte doch für die Gewinnung von Oxindol diese Methode den Vorzug verdienen.

Pr-3-Methyl-2-Indolinon, Atroxindol.

10 g Propionphenylhydrazid, vom Schmelzpunkte 156° , lieferten bei obiger Behandlung mit Kalk, wobei nur 40 Minuten langes Erwärmen auf $190-200^{\circ}$ hinreichte, neben 0.802 g Ammoniak, i. e. 77.4% der theoretisch berechneten Menge, und 0.6 g Anilin 7 g Indolinon, entsprechend 78% der theoretisch berechneten Menge. Um das Indolinon zu isoliren, habe

ich den gelben Kalkbrei nach dem Eintragen in Wasser mit 240 g Salzsäure vom spec. Gew. 1 125 übergossen und die Flüssigkeit, ohne zu filtriren, mit Äther ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde noch mit Sodalösung durchgeschüttelt, mit Kaliumcarbonat getrocknet, filtrirt und abdestillirt. Der Rückstand war gelb, krystallisirt, und hatte obiges Gewicht. Auch dieses Indolinon erhielt ich durch Umkrystallisiren aus heissem Benzol am schnellsten ohne bedeutenden Verlust rein. Es stellte farblose Säulen dar, die bei 123° schmolzen.

- I. 0·2046 g der im Vacuum über Schwefelsäure gelegenen Substanz gaben 0·5516 g Kohlendioxyd und 0·1110 g Wasser.
- II. 0·3166 g derselben Substanz gaben 26·9 *cm*³ feuchten Stickstoff, gemessen bei 19° C. und 742 *mm* Barometerstand.
- III. 0·2091 g des aus Wasser umkrystallisirten Indolinons (Schmelzpunkt 113°) zeigten nach mehrtägigem Stehen im Vacuum über Schwefelsäure eine Gewichtsabnahme von nur 0·0004 g und gaben bei der Verbrennung 0·5612 g Kohlendioxyd und 0·1157 g Wasser.

In 100 Theilen.

	Gefunden			Berechnet für
	I	II	III	C_9H_9NO
C	73·5	—	73·2	73·5
H.	6·0	—	6·1	6·1
N	—	9·5	—	9·5

Wurde das Rohproduct aus siedendem Wasser, worin es zuerst schmilzt und nur wenig löslich ist, umkrystallisirt, so erschienen eigenartig bogenförmige Nadeln, die bei 113° schmolzen. Ebenso zeigten die aus Benzollösung abgeschiedenen Krystalle vom Schmelzpunkte 123° nach dem Umkrystallisiren aus kochendem Wasser, wobei allerdings nicht mehr gekrümmte, sondern gerade Krystallnadeln erschienen, den um 10° niedrigeren Schmelzpunkt von 113°. Durch nochmaliges Umkrystallisiren dieser bei 113° schmelzenden Krystalle aus heissem Benzol erhielt ich wieder Krystalle vom höheren Schmelzpunkte 123°. Ebenso konnte ich die in der Capillare bei 123° geschmolzene Probe, wenn ich sie vor dem Erstarren mit einem aus wässriger Lösung gewonnenen Krystalle vom Schmelzpunkte 113° berührte, in Krystalle verwandeln, die

bei 113° schmolzen, und umgekehrt konnte ich die bei 113° geschmolzene Probe durch Berührung mit einem Stäubchen der aus Benzol abgeschiedenen Substanz in Krystalle vom Schmelzpunkte 123° verwandeln.

Da die oben angeführte Analyse III die Annahme eines Krystallwassergehaltes der bei 113° schmelzenden Substanz ausschliesst, da auch beide Formen nach ihrer Lösung in Äther und kaltem Alkohol, wodurch sie nicht in einander übergeführt werden, sowohl gegen Stickstofftrioxyd, wie gegen Silberlösung welche bei beiden Formen nach Zusatz von einem Tropfen Ammoniak sogleich ein gelatinöses Silbersalz abscheidet, sich gleich verhielten und somit die Annahme einer vielleicht hier zum erstenmal beobachteten Fixirung der tautomeren Lactam- und Lactimform unbegründet erscheint, so halte ich diese beiden Formen, die sich, wie ich auch noch untersuchte, in 10procentiger alkoholischer Lösung optisch inactiv erwiesen, für enantiotrope Modificationen.¹

Das *Pr*-3-Methylindolinon musste zufolge seiner Constitutionsformel identisch sein mit dem von P Trinius aus der Orthonitrohydratropasäure durch Reduction gewonnenem Atroxindol.² Die von Trinius ziemlich eingehend beschriebenen Eigenschaften des Atroxindols stimmten vollständig mit denen meiner Verbindung überein. Nur bezüglich des Schmelzpunktes, den der genannte Autor für das aus verdünnter Salzsäure krystallisirte Atroxindol bei 119° fand, herrscht eine unbedeutende Differenz, die sich vielleicht durch obige Beobachtungen erklären lässt. Bezüglich des Verhaltens der Verbindung zu Oxydationsmitteln habe ich den Angaben von Trinius noch hinzuzufügen, dass eine mit Soda versetzte wässrige Lösung des Körpers Permanganat in der Kälte sofort reducirt und auch aus Fehling'scher Lösung beim Kochen Kupferoxydul abscheidet. Das Indolinon geht bei letzterer Behandlung in eine weisse, in Äther schwer lösliche amorphe Substanz vom Schmelzpunkt 197° über, die ich aber, wegen ihrer Unfähigkeit zu krystallisiren, nicht näher untersuchte.

¹ Lehmann, Molecularphysik, 1888.
Ann. der Chemie, Bd. 227, S. 274.

Wie alle bisher von mir gewonnenen Indolinone, zeigt auch diese Verbindung, nach ihrer Lösung in concentrirter Schwefelsäure mit festem Kaliumbichromat verrieben, eine schöne, zunächst rothe, dann allmählig violette, endlich blaue Farbenreaction.

Da Trinius keine Derivate des Atroxindols dargestellt hat, so beschreibe ich zur besseren Charakterisirung dieses Indolinons die folgenden:

Acetylproduct.

Nach mehrstündigem Kochen von *Pr*-3-Methylindolinon mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler scheidet sich auf Zusatz von Wasser ein Öl ab, das nach mehrstündigem Stehen krystallinisch erstarrt. Dieses Product bildet nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus heissem, verdünntem Alkohol farblose Krystallnadeln, die bei 79° schmelzen.

0·2357 g der lufttrockenen Substanz gaben 0·6024 g Kohlendioxyd und 0·1289 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_8NO(C_2H_3O)$
C	69·7	69·8
H.	6·1	5·8

Bz-Dibrom-*Pr*-3-Methyl-2-Indolinon.

Wird eine durch Erwärmen von *Pr*-3-Methylindolinon mit sehr verdünnter Schwefelsäure hergestellte Lösung nach dem Erkalten mit überschüssigem Bromwasser versetzt, so scheiden sich zuerst harzartige Klumpen ab, die aber nach einigen Stunden zu einem weissen krystallinischen Pulver zerfallen. Nach mehrtägigem Stehen wurde das Product von der durch freies Brom braungefärbten Lösung getrennt, mit warmem Wasser gewaschen und nach dem Trocknen aus Alkohol umkrystallisirt. Es schied sich in Form von kugelförmigen Aggregaten farbloser Nadeln ab, die bei 171° schmolzen. Das Bromproduct löst sich beim Erwärmen in Kalilauge, nicht aber in

Säuren auf. Da die Verbindung auch an alkoholische Kalilauge beim Kochen Brom nicht abgibt, so ist Brom jedenfalls nur in den Benzolkern substituierend eingetreten. Nach der Analyse liegt ein Dibrommethylindolinon vor.

0·3007 g im Vacuum über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab 0·3729 g Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_9H_7Br_2NO$
Br	52·8	52·5

Verhalten des Pr-3-Methyl-2-Indolinons gegen Jodmethyl.

In der Absicht, das Pr-1ⁿ-Methyl-3-Methylindolinon zu gewinnen, habe ich 2 g Pr-3-Methylindolinon mit einer Auflösung von 0·4 g Natrium in 8 cm³ wasserfreiem Methylalkohol und 1½ cm³ Jodmethyl 11 Stunden hindurch im Rohr auf 110° bis 120° erwärmt. Das Reactionsproduct reagirte neutral, es wurde nach dem Vertreiben des Methylalkohols und überschüssigen Jodmethyls mit Äther und Wasser aufgenommen.

Die mit Kaliumcarbonat entwässerte ätherische Lösung hinterliess einen öligen Rückstand. Diesen habe ich in heissem, sehr verdünntem Weingeist gelöst und mit concentrirter Sublimatlösung versetzt. Nach einigen Stunden hatten sich farblose, dünne Blättchen eines Doppelsalzes abgeschieden, das bei 117° zu einer trüben Flüssigkeit schmolz. Dasselbe wurde mit heisser, gesättigter Kaliumchloridlösung zersetzt, das freie Indolinon mit Wasserdampf abdestillirt und mit Äther aufgenommen. Nach dem Verdunsten der entwässerten ätherischen Lösung blieb zunächst ein flüssiger Rückstand, der aber im kalten Raume nach einiger Zeit zu Krystallen erstarrte. Ihr Schmelzpunkt lag bei 40°, also um 17° höher als der des Pr-1ⁿ-Methyl-3-Methylindolinons,¹ mit dem die Verbindung identisch sein sollte. Um Gewissheit zu haben, dass der höhere Schmelzpunkt nicht etwa durch die Verunreinigung mit noch unveränderter secundärer Base zu erklären sei, destillirte ich

das Product nochmals mit Wasserdampf ab und verfuhr wie vorher. Nun war der Schmelzpunkt des Indolinons auf 46° und der seines Quecksilberchloriddoppelsalzes auf 122° gestiegen. An eine Identität mit dem *Pr*-1ⁿ-Methyl-3-Methyl-Indolinon war nun nicht mehr zu denken, hingegen wiesen diese Eigenschaften auf das *Pr*-1ⁿ-Methyl-3, 3-Dimethylindolinon hin. Um die Identität mit letzterer Verbindung vollkommen sicherzustellen, habe ich noch mit Bromwasser das Bromproduct dargestellt, dessen Analyse und Schmelzpunkt völligen Aufschluss geben musste, da das *Pr*-1ⁿ-Methylindolinon hiebei ein Tribromderivat¹ vom Schmelzpunkte 160° das *Pr*-1ⁿ-Methyl-3, 3-Dimethylindolinon hingegen ein Dibromderivat² vom Schmelzpunkt 126° liefern musste.

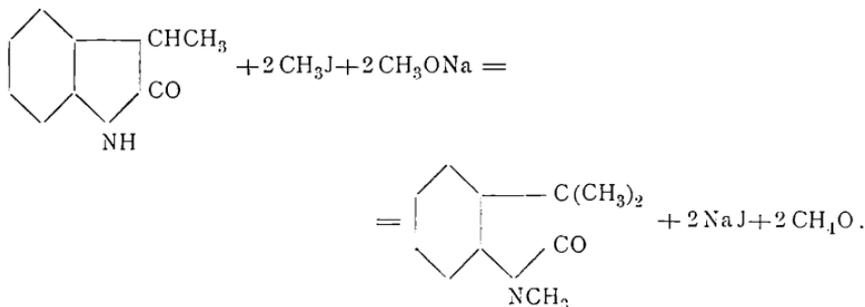
Das hier nun gewonnene Bromproduct schmolz nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol bei 127° und gab bei der Analyse:

0·2301 g lufttrockene Substanz gaben 0·3342 g Kohlendioxyd und 0·0755 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für	
	C ₁₁ H ₁₁ Br ₂ NO	C ₁₁ H ₁₁ Br ₂ NO	C ₁₀ H ₈ Br ₃ NO
C .	39·5	39·6	30·1
H . .	3·6	3·3	2·3

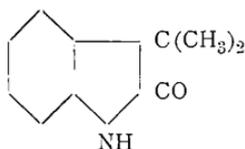
Dadurch ist sichergestellt, dass neben der Methylierung am Stickstoff auch eine directe Methylierung am Kohlenstoff nach folgender Gleichung stattgefunden hat.



¹ Monatshefte für Chemie, Bd. XVII, S. 489.

² Monatshefte für Chemie, Bd. XVII, S. 277

Neben dieser tertiären Base war aber auch das secundäre, am Kohlenstoffatome zweifach methyilirte Indolinon der Formel



bei dieser Behandlung mit Jodmethyl entstanden. Ich erhielt diese Verbindung aus dem vom Quecksilberchloriddoppelsalze abgelaufenen Filtrate. Der Schmelzpunkt des hierbei erhaltenen Productes lag nach dem Umkrystallisiren aus warmem Benzol bei 150° , stimmte also mit dem hohen Schmelzpunkte des *Pr*-3,3-Dimethylindolinons¹ überein.

Es tritt also bei der Einwirkung von Jodmethyl auf *Pr*-3-Methylindolinon die Methylgruppe wenigstens theilweise vorher an das Kohlenstoffatom und erst wenn dies mit Methylgruppen abgesättigt ist, an das secundär gebundene Stickstoffatom.

Pr-3-Äthyl-2-Indolinon.

12 g normales Butyrylphenylhydrazid vom Schmelzpunkte 98° lieferten, mit der bloss dreifachen Menge Kalk auf 190° bis 200° eine Stunde hindurch erwärmt, neben 0·842 g Ammoniak, d. i. $73\cdot5\%$ der theoretisch erforderlichen Ammoniakmenge, und 0·7 g Anilin, 8 g rohes Indolinon, entsprechend einer Ausbeute von 73% der theoretisch berechneten Menge. Da dieses Indolinon in Äther schwer löslich ist, so habe ich das nach dem Übersättigen des Kalkbreies mit 250 g Salzsäure vom spec. Gew. 1·125 ausgeschiedene Indolinon auf einem Filter gesammelt, gewaschen und über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet. Obige Zahl bezüglich der Ausbeute bezieht sich auf die Menge dieses Rohproductes. Es wurde zur Reinigung im Vacuum destillirt und ging dabei unter einem Druck von 44 mm bei $200\text{—}220^\circ$ über. Das schwach gelbgefärbte krystallinisch erstarrte Destillat roch fäcalartig. Ich habe es zur weiteren Reinigung mehrmals aus heiss gesättigter Benzollösung umkrystallisirt und erhielt dabei blassgelb gefärbte Krystalle vom Schmelzpunkte $102\cdot5^\circ$.

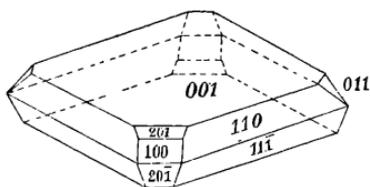
¹ Monatshefte für Chemie, Bd. XVIII, S. 104. Weiters bewies das Bromproduct, das bei 181° schmolz. die Identität mit dieser Verbindung.

Herr Dr. Hermann Graber, Assistent am mineralogischen Institute der deutschen Universität, berichtet über die Form der Krystalle Folgendes:

»Die Krystalle des 3-Äthylindolinons erscheinen als spitz-rhombische, dem monoklinen Krystallsysteme angehörige Tafeln, die immer die Combination (001) als Tafelfläche, das Prisma (110) und die positive Hemipyramide ($\bar{1}11$) erkennen lassen. Prisma und Pyramide sind öfters nahezu im Gleichgewichte entwickelt, meist aber sind die Flächen der ($\bar{1}11$) breiter. Diese Combination zeigen besonders die aus Äther oder aus absolutem Alkohol erhaltenen Krystalle. Flächenreicher sind die aus Benzol erhaltenen, durch die

beistehende Figur illustrierten Krystalle. Ausser den oben genannten Flächen treten hier noch folgende auf: Die Querfläche (100), das Querdoma (201) und ($\bar{2}01$) und das

Längsdoma (011). Das Querdoma (201) ist stets schmaler als das Querdoma ($\bar{2}01$). Die Krystalle erreichen eine Grösse von 2 mm bis zu 1 cm. Die Flächen spiegeln ausgezeichnet, die Signale sind meist einfach, selten doppelt.



Krystallsystem: Monoklin.

Fundamentalwinkel:

$$100.110 = 54^{\circ} 10',$$

$$001.110 = 81 \quad 6$$

$$001.011 = 51 \quad 16$$

$$\beta \text{ (gemessen)} = 74^{\circ} 47',$$

$$\beta \text{ (berechnet)} = 74^{\circ} 40' 40''$$

Symbole	Gemessen	Berechnet
100.001	74° 47'	74° 40' 40''
001. $\bar{1}00$	105 10	105 19 20
100.201	24 43	24 44 40
001.200	49 54	49 56
001. $\bar{2}01$	73 11	73 12
$\bar{2}01. \bar{1}00$	32 8	32 7

Symbole	Gemessen	Berechnet
100.110	54° 10'!	—
110.110	71 39	71° 40'
110.110	108 22	108 20
110.201	57° 55'	57° 54'
110.001	81° 6'!	—
001 111	63 22'	63° 19'
111.110	35 32	35 35
110.111	68° 14'	68° 27'
111.201	51 36	51 16
201 110	60 11	60 17
100.011	80° 33'	80° 31'
011 111	31 39	31 28
111.100	67 52	68 1
111 111	94° 15	94° 12'
011.001	51° 16'!	—
011.011	102 31	102° 32'

Die Krystalle spalten nach (001) und (110) vollkommen, unvollkommen nach (100).

Durch die Endfläche 001 gesehen, wird im Konoskop ein Interferenzbild sichtbar, ähnlich dem eines einaxigen Krystalls. In dünnen Spaltblättchen \parallel (001) aber erblickt man vorne (durch 001 gesehen) die Lemniscaten und Hyperbeln eines optisch zweiaxigen Bildes, die optischen Axen selbst liegen ausserhalb des Gesichtsfeldes. Die Ebene der optischen Axen liegt senkrecht zur Symmetrieebene. Vollständig sichtbar ist das Axenbild durch 201 gesehen und weicht von der Normalen dieser Fläche um einige Grade nach hinten ab.

Der Charakter der Doppelbrechung ist negativ, α also erste Mittellinie.

Der Winkel der optischen Axen ist klein, der scheinbare

$$2E = \text{circa } 38^\circ$$

Die Dispersion ist horizontal,

$$\rho > \nu \text{ um } \alpha \ll.$$

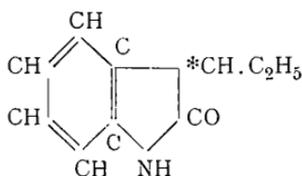
Das Indolinon ist auch in heissem Wasser nur schwer löslich, löst sich aber leicht in Alkohol, weniger leicht in Äther.

- I. 0·2461 g dieser Substanz gaben 0·6717 g Kohlendioxyd und 0·1489 g Wasser.
- II. 0·3032 g derselben Substanz gaben 23·8 cm^3 feuchten Stickstoff, gemessen bei 17°3 und 734 mm Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}$
C	74·4	—	74·5
H	6·7	—	6·8
N	—	8·8	8·7

Nach der empirischen Zusammensetzung und der Bildung kommt der Verbindung folgende Constitutionsformel zu:



Das Vorhandensein eines asymmetrischen Kohlenstoffatoms liess eine Spaltung dieser Verbindung, von der ich, da sie neu ist, um auch ihre Derivate eingehend zu untersuchen, eine grössere Quantität dargestellt hatte, möglich erscheinen. Versuche, mittelst alkoholischer Weinsäurelösung trennbare Salze zu erhalten, führten jedoch wegen der schwach basischen Eigenschaften dieser Verbindung zu keinem Erfolg.

Bezüglich seiner Eigenschaften schliesst sich dieses Indolinon eng an das vorher beschriebene an.

Beim Kochen mit Wasser schmilzt es und geht nur in geringer Menge in Lösung; diese reducirt auch in der Kälte Kaliumpermanganat bei Gegenwart von Soda oder Säuren sofort; auch ammoniakalische Silberlösung, welche bei Gegenwart von wenig Ammoniak einen gelatinösen Niederschlag erzeugt, wird beim Erwärmen reducirt. Beim Kochen mit Fehling'scher Lösung scheidet sich allmählig Kupferoxydul ab.

Gegen hohe Temperatur ist das Indolinon sehr widerstandsfähig. Es lässt sich bei gewöhnlichem Drucke unzersetzt destilliren und siedet bei 742 *mm* Barometerstand zwischen 320 und 323°, Thermometer ganz im Dampf; das Destillat zeigt nach dem Erstarren den Schmelzpunkt der reinen Verbindung.

Mit concentrirter Schwefelsäure und Kaliumbichromat oder Braunstein, nicht aber mit Eisenchlorid, zeigt es eine jener des vorher erwähnten Indolinons ähnliche Farbenreaction. Die Färbung ist zuerst rothviolett, schliesslich blau.

Acetylproduct.

Diese Verbindung habe ich durch Kochen des Indolinons mit der sechsfachen Menge Essigsäureanhydrid unter Anwendung eines Rückflusskühlers dargestellt. Sie fällt beim Verdünnen mit Wasser als Öl aus, das nach mehrstündigem Stehen unter Wasser krystallinisch erstarrt. Die Krystalle wurden aus heissem verdünnten Alkohol umkrystallisirt und bildeten dann seidenglänzende Säulen, die bei 45° schmolzen.

- I. 0·1951 *g* der im Vacuum über Schwefelsäure getrockneten Substanz, die hiebei nur unbedeutend an Gewicht abnahm, gaben 0·5052 *g* Kohlendioxyd und 0·1160 *g* Wasser.
- II. 0·2323 *g* Substanz gaben 14·8 *cm*³ feuchten Stickstoff, gemessen bei 17° und 742 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{10}H_{10}NO (C_2H_3O)$
C	70·6	—	70·9
H...	6·6	—	6·4
N.	—	7·2	6·9

Das Acetylproduct löst sich auch in kochender Salzsäure nicht auf, beim Kochen mit Kalilauge wird es gelöst und verseift. Das nach dem Kochen mit Kalilauge durch Ansäuern abgeschiedene Product zeigt nach dem Umkrystallisiren aus Benzol den Schmelzpunkt des zur Darstellung des Acetylproductes verwendeten Indolinons.

Bz-Dinitro-Pr-3-Äthyl-2-Indolinon.

Eine durch Erwärmen mit 3 Theilen Eisessig hergestellte Auflösung des Indolinons gibt nach Zusatz von 6 Theilen concentrirter Salpetersäure bei kurzem Erwärmen auf dem Wasserbade unter stürmischer Gasentwicklung ein Nitroproduct, das sich beim Verdünnen mit Wasser zunächst ölig abscheidet, aber bald krystallinisch erstarrt. Das krystallinische Product wurde nach dem Auswaschen und Trocknen aus absolutem Alkohol umkrystallisirt.

Es bildet dann strohgelbe, würfelförmige Krystallkörner, die bei 176° schmelzen. Das Nitroproduct gibt beim Erwärmen mit Natriumcarbonat und Wasser eine gelbe Lösung, aus der es durch Säuren, wie der Schmelzpunkt (174°) des gefällten Productes vermuthen lässt, wieder unverändert gefällt wird.

- I. 0·2101 g Nitroproduct gaben 0·3692 g Kohlendioxyd und 0·0730 g Wasser.
- II. 0·2286 g derselben Substanz gaben $33\cdot5\text{ cm}^3$ feuchten Stickstoff, gemessen bei 15° und 745 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_{10}\text{H}_9(\text{NO}_2)_2\text{NO}$
	I	II	
C	.47·9	—	47·8
H..	3·9	—	3·6
N	—	16·8	16·7

Bz-Dibrom-Pr-3-Äthyl-2-Indolinon.

Das in der zehnfachen Menge Eisessig gelöste Pr-3-Äthylindolinon wurde mit so viel Bromwasser versetzt, dass die Mischung, welche bald ein braunroth gefärbtes Bromproduct abschied, auch nach zweitägigem Stehen stark nach freiem

Brom roch. Das allmählig krystallinisch gewordene Product wurde abgesaugt, gewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt. Ich erhielt so fast farblose, büschelförmig angeordnete Krystallblättchen, die bei 150° schmolzen.

- I. $0\cdot2428\text{ g}$ lufttrockenes Bromproduct gaben $0\cdot3359\text{ g}$ Kohlendioxyd und $0\cdot0667\text{ g}$ Wasser.
 II. $0\cdot2964\text{ g}$ derselben Substanz gaben nach dem Glühen mit Kalk $0\cdot3501\text{ g}$ Bromsilber.

In 100 Theilen.

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

Mit wässriger Kalilauge geht das Bromproduct in Lösung; es wird ihm weder hiebei, noch auch beim Kochen mit alkoholischem Kali Brom entzogen, demnach muss das Brom nur in dem Benzolkern substituierend eingetreten sein.

Pr-1"-Methyl-3-Äthyl-2-Indolinon.

3 g Pr-3-Äthylindolinon wurden mit einer Auflösung von $0\cdot5\text{ g}$ Natrium in 10 cm^3 wasserfreien Methylalkohols und 2 cm^3 Jodmethyl im Rohre 14 Stunden hindurch auf 130° erwärmt. Dabei entstand eine blassgrün gefärbte Lösung, die neutral reagirte. Nach dem Verdunsten des Methylalkohols und überschüssigen Jodmethyls habe ich den Rückstand mit Wasser und Äther aufgenommen. Die ätherische, getrocknete Lösung hinterliess nach dem Verdunsten einen öligen Rückstand, den ich, um etwa unverändertes Pr-3-Äthylindolinon zurückzuhalten, im Dampfstrom destillirte. Das dem Destillate mit Äther entzogene Product blieb nach dem Verdunsten des Äthers auch in einer Kältemischung flüssig. Da dieser Lactamäther weder durch Krystallisation, noch durch Quecksilberchlorid, mit dem er ein nicht hinreichend schwer lösliches Doppelsalz bildet, gereinigt werden konnte, so habe ich ihn bei gewöhnlichem

Druck destillirt. Er ging bei 745 *mm* Barometerstand zwischen 280° und 285° (Thermometer ganz im Dampfe) über. Auch dieses nach der Analyse fast vollkommen reine Product blieb in der Kältemischung flüssig.

- I. 0·2155 *g* dieses öligen Productes gaben 0·5958 *g* Kohlendioxyd
0·1482 *g* Wasser.
II. 0·2882 *g* gaben 21·1 *cm*³ feuchten Stickstoff, bei 21° und
738 *mm* Barometerstand.

In 100 Theilen.

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{11}H_{13}NO$
C	75·4	—	75·4
H	7·6	—	7·4
N	—	8·1	8·0

Mit Bromwasser gibt diese Verbindung ein Bromproduct, das, mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt, schwach gelb gefärbte Krystallnadeln darstellt, die bei 161° schmelzen. Beim Kochen mit alkoholischem Kali gibt dieses Bromproduct eine purpurroth gefärbte Lösung, in der nach dem Vertreiben des Alkohols, Ansäuern, Filtriren, mit Chlorwasser- und Schwefelkohlenstoff Brom nachgewiesen werden konnte. Es verhält sich demnach dieses Bromproduct ähnlich wie das von mir vor einem Jahre untersuchte Tribrom-*Pr*-1ⁿ-Methyl-3-Methyl-2-Indolinon.¹

Bei der Methylierung des *Pr*-3-Äthylindolinons tritt also im Gegensatze zu dem Verhalten des *Pr*-3-Methylindolinons die Methylgruppe nicht direct an den Kohlenstoff. Es geht dies sowohl aus der Analyse, welche für ein solches Derivat einen um 0·7% höheren Kohlenstoffgehalt ergeben müsste, wie aus den Eigenschaften des Bromproductes hervor, welches im letzteren Falle das Brom nur im Benzolkern enthalten könnte und dasselbe an alkoholisches Kali beim Kochen nicht abgeben würde, wie dies auch thatsächlich für das Bromproduct des *Pr*-1ⁿ-Methyl-3, 3-Dimethylindolinon nachgewiesen wurde.

¹ Monatshefte für Chemie, XVII. Bd., S. 489.

Pr-3-Phenyl-2-Indolinon.

Das Phenylhydrazid der Phenylessigsäure geht bei der eingangs angegebenen Behandlung mit Kalk fast vollständig in *Pr*-3-Phenylindolinon über.

12 g des bei 169° schmelzenden Phenylhydrazides gaben beim einstündigen Erwärmen mit der vierfachen Menge Kalk bei 190—200° neben 0·3 g Anilin 85% der theoretisch berechneten Menge Ammoniak ab. Die Menge des entstandenen Indolinons, das nach dem Filtriren der mit 260 g Salzsäure vom spec. Gew. 1·125 übersättigten Reaktionsmasse zurückblieb, betrug nach dem vollständigen Trocknen im Vacuum über Schwefelsäure 9·5 g, d. i. 85% der theoretisch berechneten Menge.

Das Indolinon wurde zweimal aus Alkohol und schliesslich noch einmal aus Benzol umkrystallisirt.

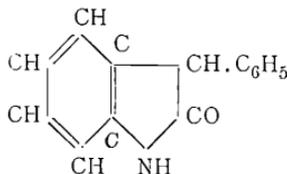
Ich erhielt so ein nur schwach röthlich gefärbtes Product, das unter dem Mikroskope rhombenförmige Blättchen darstellte, die säulenförmig übereinandergeschichtet waren; es schmolz bei 183°

- I. 0·2424 g des Indolinons gaben 0·7130 g Kohlendioxyd und 0·1132 g Wasser.
- II. 0·3569 g derselben Substanz gaben 20·8 cm^3 feuchten Stickstoff, messen bei 19° und 746 mm Barometerstand.

In 100 Theilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_{14}H_{11}NO$
C .	.80·2	—	80·4
H	5·2	—	5·3
N	—	6·6	6·7

Der Verbindung kommt nach der Bildung die Constitutionsformel



zu.

Dieses Indolinon ist, wie die vorigen nicht am Stickstoff methylylirt, in verdünnten Säuren fast unlöslich, wohl aber in Kalilauge löslich. Es reducirt Permanganat bei Gegenwart von Soda nur langsam. Ammoniakalische Silberlösung wird erst nach Zugabe von Kalilauge in der Wärme reducirt.

Mit Fehling'scher Lösung gekocht erzeugt das Indolinon einen weisslichen Niederschlag, ohne Kupferoxydul abzuscheiden.

Die Indolinonreaction mit concentrirter Schwefelsäure und festem Kaliumbichromat ist bei dieser Verbindung von dunkelbrauner Färbung.

Acetylproduct.

Wird die durch zweistündiges Kochen des *Pr*-3-Phenylindolinons mit der vierfachen Menge Essigsäureanhydrid erhaltene Lösung mit Wasser verdünnt, so scheidet sich ein Öl ab, das in dem Masse, als das überschüssige Essigsäureanhydrid durch das Wasser zersetzt wird, zu Krystallen erstarrt. Dieselben stellen nach mehrmaligem Umkrystallisiren aus verdünntem Alkohol farblose, centimeterlange Säulen dar, die bei 103° schmelzen.

0·2229 g des Acetylproductes gaben 0·6225 g Kohlendioxyd und 0·1112 g Wasser.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{10}NO$ (C_2H_3O)
C	76·2	76·5
H.	5·5	5·2

Bz-Monobrom-Pr-3-Phenyl-2-Indolinon.

2 g Phenylindolinon wurden in 20 g Eisessig durch Erwärmen gelöst und nach dem Erkalten mit überschüssigem Bromwasser versetzt. Nach zweitägiger Einwirkung wurde das gelbgefärbte krystallinische Product abgesaugt, getrocknet und mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt.

Es stellte, so gereinigt, lange, farblose Säulen dar, die bei 191° schmolzen.

Die Analyse wies auf ein Monobromderivat hin.

0·2953 g des Bromproductes gaben nach dem Glühen mit Kalk 0·1928 g Bromsilber.

In 100 Theilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{10}BrNO$
Br	27·8	27·8

Wird das Bromproduct mit alkoholischem Kali gekocht, so lässt sich, wenn nach dem Vertreiben des Alkohols die Lösung angesäuert und filtrirt wird, mit Chlorwasser und Schwefelkohlenstoff keine Braunfärbung durch freies Brom erkennen.

Ausser den erwähnten Phenylhydraziden lassen auch noch, wie ich durch Vorproben erkannte, das Phenylhydrazid der Isopropylessigsäure und das Methylphenylhydrazid der Phenylessigsäure nach diesem Verfahren die entsprechenden Indolinone mit ziemlich guter Ausbeute gewinnen.

Bevor ich diese genauer untersuche, will ich mit dem Studium der Reductionsproducte der in vorliegender Abhandlung besprochenen Indolinone beginnen. Vor Allem beabsichtige ich, die am Stickstoffatom methyilirten Indolinone mit Natrium in alkoholischer Lösung zu reduciren, um so, wie dies G. Ciamcian und A. Piccinini¹ beim *Pr*-3, 3-Dimethylindolinon gelungen ist, Homologe der von mir als Indoliumbase bezeichneten Verbindung zu erhalten. Die nähere Untersuchung dieser Basen dürfte Aufklärung darüber geben, dass die von A. Piccinini² als tertiäre Base erkannte und daher als Oxyindolin bezeichnete Verbindung mit Säuren unter Abgabe von Wasser Salze bildet.

Bei der Publication dieser Abhandlung ergreife ich mit Vergnügen die Gelegenheit, um öffentlich der »Gesellschaft zur Förderung deutscher Wissenschaft, Kunst und Literatur in Böhmen« den verbindlichsten Dank auszusprechen, da mir nur durch deren Subvention die Ausführung dieser Untersuchung möglich wurde.

¹ Ber. d. deutschen chem. Ges., Bd. XXIX, S. 2469.

² Gazz. chim., Bd. XXVII, V, 473.

ZOBODAT - 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. 526-548](#)