

Der Diacetylfumarsäureester, der sich beispielsweise mit Phenylhydrazin unter Wasseraustritt und unter starker Erwärmung vereinigt, soll hinsichtlich seiner Reactionsfähigkeit demnächst genauer untersucht werden.

Chemisches Laboratorium des Herrn Prof. Dr. J. Wislicenus  
in Leipzig.

#### 524. A. Baeyer und M. J. Lazarus: Ueber Condensations- producte des Isatins.

[Mitth. aus dem chem. Laborat. der k. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 15. October.)

Im Jahre 1879 hat Baeyer mitgetheilt, dass das Isatin sich in ähnlicher Weise wie die Aldehyde mit Kohlenwasserstoffen, Phenolen und tertiären Basen condensiren lässt<sup>1)</sup>. Die damaligen vorläufigen Angaben sollen nun in dieser Abhandlung vervollständigt werden.

#### I. Indophenin.

In der angeführten Mittheilung ist angegeben, dass Isatin sich bei Gegenwart von Schwefelsäure mit Toluol, Xylol, Naphtalin und anderen Kohlenwasserstoffen zu farblosen Verbindungen condensiren lässt, während Benzol eine blau gefärbte Verbindung, das Indophenin, giebt. Bekanntlich hat V. Meyer später nachgewiesen, dass die Bildung des Indophenins auf der Anwesenheit des Thiophens im Benzol beruht, und dass reines Benzol sich mit Isatin und Schwefelsäure nicht blau färbt. Da bisher nur eine Analyse des Bromindophenins veröffentlicht ist<sup>2)</sup>, so sollen an dieser Stelle die Resultate mitgetheilt werden, welche Hr. Dr. P. Friedländer bei der Untersuchung des Indophenins und des Dibromindophenins erhalten hat.

Indophenin. Das zur Analyse verwendete Indophenin wurde aus reinem Thiophen in der Weise dargestellt, dass eine 1 procentige Lösung in reinem Benzol bei einer Temperatur von 0—5° mit einer Auflösung von überschüssigem Isatin in 20—30 Theilen kalter, 65grü-

<sup>1)</sup> Diese Berichte XII, 1310.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI, 1477.

diger Schwefelsäure zwei Minuten kräftig durchgeschüttelt wurde. Die so erhaltene rein blaue Lösung wurde in Wasser gegossen, der Niederschlag auf dem Filter mit heissem Wasser ausgewaschen und wiederholt, noch feucht, 6—8 mal zuerst mit 50 pCt. Essigsäure, dann 3—4 mal mit Eisessig ausgekocht, dann mit Alkohol gewaschen und schliesslich bei 30° getrocknet.

Die Analyse gab folgende Zahlen:

	Berechnet für $C_{12}H_7NOS$	Gefunden	
		I.	II.
C	67.61	67.20	— pCt.
H	3.28	3.51	— »
S	15.02	15.23 <sup>1)</sup>	15.62 » <sup>2)</sup>

Es ergibt sich daraus, dass bei der Bildung des Indophenins ein Molekül Isatin mit einem Molekül Thiophen zusammentritt, während bei den weiter unten zu besprechenden Condensationen ein Molekül Isatin sich mit zwei Molekülen des Kohlenwasserstoffes oder Phenols vereinigt. Dem ganzen Verhalten nach scheint das Indophenin eine hochmolekulare Verbindung zu sein, so dass die obige Formel wahrscheinlich verdoppelt oder vervielfacht werden muss.

Dibromindophenin (aus Dibromisatin). Die Darstellung dieses Körpers fand in derselben Weise statt wie die des Indophenins, nur wurde der Niederschlag gleich mit Eisessig ausgekocht.

Analyse:

	Berechnet für $C_{12}H_5Br_2NOS$	Gefunden	
		I.	II.
C	38.80	38.35	— pCt.
H	1.35	1.53	— »
S	8.62	9.11	9.02 »
Br	43.12	—	43.36 »

## II. Isatin und Kohlenwasserstoffe.

Während das reine Benzol sich auch bei langem Stehen mit concentrirter Schwefelsäure weder in der Kälte noch in der Wärme mit Isatin zu vereinigen scheint, wirkt Toluol sofort.

Toluisatin. Zur Darstellung dieses Körpers fügt man reines, schwefelfreies Toluol im Ueberschuss zu einer Lösung von Isatin in Schwefelsäure und schüttelt kräftig um, bis die rothe Farbe der Lösung sich in grünlichbraun verwandelt hat. Die Flüssigkeit wird hierauf in Wasser gegossen, das überschüssige Toluol im Dampfströme abdestillirt und die zurückbleibende Krystallmasse nach der Reinigung

<sup>1)</sup> Nach Carius.

<sup>2)</sup> Nach Carius.

mit Thierkohle aus Alkohol umkrystallisirt. Die Substanz wird so in Form glänzender, farbloser Nadeln vom Schmelzpunkt 200—201° gewonnen.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{22}H_{19}NO$
	I.	II.	
C	84.19	84.07	84.34 pCt.
H	6.23	6.15	6.07 »

Das Toluisatin ist leicht löslich in Alkohol, Aether und Benzol, schwer in Ligroin, unlöslich in Wasser, in Säuren und Alkalien.

Da bei der Reduction und bei zahlreichen anderen Veränderungen des Isatins immer nur das dem Benzolkern zunächst stehende Sauerstoffatom angegriffen wird, so ist es im höchsten Grade wahrscheinlich, dass das Toluisatin durch Vertretung dieses Sauerstoffatoms durch zwei Toluolreste entstanden ist, und es würde sich nur darum handeln, zu untersuchen, ob im Toluisatin die Lactimbildung erhalten ist oder ob, ähnlich wie bei der Reduction, eine Umlagerung in die Lactamform stattgefunden hat, mit anderen Worten, ob dem Toluisatin das Isatin oder das Pseudoisatin zu Grunde liegt, was durch folgende Formeln ausgedrückt werden kann:



Zur Entscheidung dieser Frage wurden verschiedene Versuche angestellt, die alle eine merkwürdige Beständigkeit des Toluisatins ergaben. Wie schon angegeben, löst sich das Toluisatin in wässrigen Alkalien selbst beim Kochen nicht auf. Beim Schmelzen mit Kaliumhydroxyd löst es sich auf, wird aber beim Behandeln der Schmelzen mit Wasser wieder unverändert abgeschieden, was auf die Bildung eines sehr unbeständigen Salzes hinweist. Bei längerem Schmelzen und sehr hoher Temperatur geht es zwar in eine Carbonsäure über, doch scheint dabei eine tiefer greifende Umwandlung stattzufinden.

Die Unlöslichkeit in Alkalien macht es wahrscheinlich, dass das Toluisatin keine Hydroxylgruppe enthält, — eine Vermuthung, die durch den Versuch Bestätigung fand.

Kocht man das Toluisatin 2—3 Stunden mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler, so erhält man nach Entfernung des Essigsäureanhydrids beim Umkrystallisiren aus verdünnter Essigsäure dünne, farblose, bei 142—143° schmelzende Nadeln, welche eine Acetylverbindung des Toluisatins darstellen, da sie beim Kochen mit Alkalien diesen Körper regeneriren.

## Die Analyse ergab:

	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{21}NO_2$
C	81.06	81.12 pCt.
H	6.01	5.90 »

Der Körper ist demnach ein Monoacetyltoluisatin, und zwar, wegen seiner Beständigkeit, offenbar ein Abkömmling des Pseudoisatins. Zur Entscheidung der vorliegenden Frage kann jedoch diese Reaction nicht benutzt werden, da das Isatin sich beim Kochen mit Essigsäureanhydrid in das Acetylpseudoisatin verwandelt. Es wurden daher Versuche angestellt, um den Aethyläther des Toluisatins zu erhalten. Zu diesem Zwecke wurde das Toluisatin in alkoholischer Lösung mit einem Molekül Natriumäthylat und Jodäthyl 2—3 Stunden im zugeschmolzenen Rohr im Wasserbade erhitzt. Nach Entfernung des Alkohols und Jodäthyls extrahirte Aether aus dem Rückstande ein Oel, welches im Vacuum langsam erstarrte. Durch langsames Verdunsten der ätherischen Lösung wurde der Körper in Form von fast farblosen Blättchen vom Schmelzpunkt  $108^{\circ}$  erhalten.

## Die Elementaranalyse ergab folgendes Resultat:

	Gefunden		Berechnet für $C_{24}H_{23}NO$
	I.	II.	
C	84.37	84.31	84.45 pCt.
H	8.09	8.01	7.98 »

Der so erhaltene Aether des Toluisatins wird weder durch Kochen mit alkoholischem Kali noch durch Erhitzen mit Salzsäure auf  $150^{\circ}$  verseift, was dafür spricht, dass das Toluisatin ein Abkömmling des Pseudoisatins ist. Da aber auch in diesem Falle die Möglichkeit nicht ausgeschlossen ist, dass beim Kochen mit alkoholischem Kali eine Umlagerung stattgefunden hat, wurde Aethylpseudoisatin mit Toluol condensirt. Die Erscheinungen bei dieser Reaction sind dieselben wie bei Anwendung des Isatins, und man erhält ein Product, welches vollkommen identisch ist mit dem Aethyläther des Toluisatins.

## Analyse:

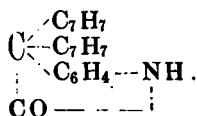
	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{23}NO$
C	84.25	84.45 pCt.
H	8.13	7.98 »

Daraus geht unzweifelhaft hervor, dass bei der Condensation von Toluol mit Isatin eine Umlagerung des Isatins in Pseudoisatin in derselben Weise wie bei der Reduction des Isatins zu Oxindol stattfindet, d. h. dass der Ersatz des Isatinsauerstoffatoms durch Kohlenwasserstoffreste denselben Effect auf die Amidgruppe im Isatinringe ausübt, wie der durch Wasserstoff. Aus dieser Betrachtung folgt, dass das

Toluisatin ein Oxindol ist, in dem 2 Wasserstoffatome durch 2 Tolye ersetzt sind:



Hervorgehoben zu werden verdient endlich noch, dass dass Toluisatin als ein Derivat des Triphenylmethans aufgefasst werden kann, und zwar als ein Amidophenylditolylessigsäureanhydrid, entsprechend folgender Formel:



Tolubromisatin. Das genau auf die obige Weise aus Bromisatin und Toluol erhaltene Product krystallisirt in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 235°.

	Gefunden	Ber. für $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{BrNO}$
Br	20.14	20.42 pCt.

Die Acetylverbindung krystallisirt in Nadeln vom Schmelzpunkt 156° und wird schon bei längerem Kochen mit Wasser zersetzt.

### III. Isatin und Phenole.

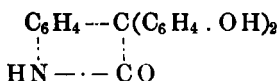
Die Phenole verbinden sich mit Isatin ausserordentlich leicht, sogar schon bei Gegenwart von Salzsäure. Untersucht wurden von diesen Körpern nur die Phenol- und Anisolverbindung.

Phenolisatin. Zur Darstellung dieses Körpers löst man Isatin in einem Ueberschusse von Phenol auf und setzt unter Umrühren so lange concentrirte Schwefelsäure zu, bis die Farbe des Isatins verschwunden ist. Die Lösung wird darauf in Wasser gegossen, die sich ausscheidenden gelben Flocken in Ammoniak gelöst, mit Thierkohle gekocht und hierauf mit verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Die so erhaltene Substanz wird in Aether gelöst und die Lösung nach dem Trocknen mit Chlorcalcium bis zur beginnenden Trübung mit Chloroform versetzt. Beim langsamen Verdunsten scheiden sich feine, weisse Nadeln ab, welche bei 220° schmelzen und bei der Analyse folgende Zahlen gaben:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{NO}_3$
C	75.57	75.55	75.71 pCt.
H	4.85	4.93	4.73 >

Die Substanz ist demnach durch Eintritt zweier Phenolreste in ein Molekül Isatin entstanden und besitzt daher der Analogie mit dem

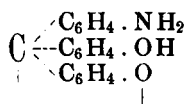
Toluisatin entsprechend aller Wahrscheinlichkeit nach folgende Zusammensetzung:



Das Phenolisatin ist in Aether leicht löslich, schwer in Benzol und Chloroform, in Wasser so gut wie unlöslich. In Alkalien löst es sich leicht und wird durch Säuren wieder ausgefällt. Durch mehrstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler erhält man eine Monoacetylverbindung, welche, aus Essigsäure umkrystallisirt, farblose Nadeln vom Schmelzpunkte 185° bildet. Die Analyse des Körpers gab nachfolgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für C <sub>22</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>4</sub>
C	73.54	73.53 pCt.
H	4.98	4.73 »

Versetzt man die alkalische Lösung des Phenolisatins mit Ferricyankalium, so entsteht eine tief rothviolette Färbung, welche mit der Zeit wieder verschwindet. Obwohl es nicht gelang, dieses Oxydationsproduct im reinen Zustande zu erhalten, so ist doch aller Wahrscheinlichkeit nach anzunehmen, dass es ein durch Wasseraufnahme und nachherige Kohlensäure- und Wasserabspaltung entstandenes Amidobenzaurin ist von der Formel:



Anisolisatin. Anisol verbindet sich ebenso wie Toluol beim Behandeln mit einer Lösung von Isatin in Schwefelsäure. Nur ist für die Darstellung zu bemerken, dass es zweckmässig ist, einen Ueberschuss von Isatin anzuwenden. Die in ähnlicher Weise wie oben isolirte Verbindung wird nach der Reinigung mit Thierkohle aus Aether umkrystallisirt und so in farblosen Nadeln vom Schmelzpunkt 65° erhalten. Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten:

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für C <sub>22</sub> H <sub>19</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>
C	76.32	76.37	76.52 pCt.
H	5.64	5.60	5.50 »

Die Verbindung ist in den gewöhnlichen Lösungsmitteln leicht löslich, wird dagegen von Alkalien ebenso wenig wie das Toluisatin gelöst.

#### IV. Isatin und tertiäre Basen.

Dimethylanilinisatin. Zur Darstellung desselben wird Isatin mit einem Ueberschusse von Dimethylanilin und Chlorzink 5—6 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt, die Reaktionsmasse hierauf mit Wasser ver-

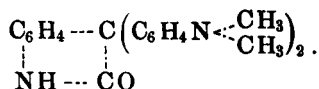
setzt und das überschüssige Dimethylanilin im Wasserdampfströme abdestillirt. Das mehr oder weniger grün gefärbte Reactionsproduct wird in verdünnter Schwefelsäure gelöst, die Lösung mit Thierkohle entfärbt, filtrirt und mit Natronlauge gefällt. Der erhaltene Niederschlag wird nach dem Trocknen aus siedendem Alkohol umkrystallisirt, wodurch man die neue Verbindung in Form farbloser, glänzender, prachtvoll ausgebildeter Prismen vom Schmelzpunkt  $234^{\circ}$  erhält.

Die Analyse ergab:

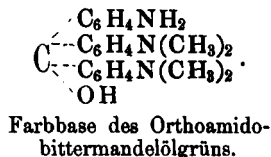
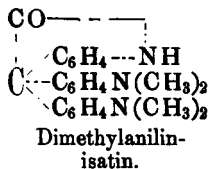
	Gefunden	Ber. für $C_{24}H_{25}N_3O$
C	77.33	77.62 pCt.
H	6.99	6.73 »

Die Verbindung ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in Aether, Alkohol und Ligroin. In verdünnten Säuren löst sie sich leicht auf und wird durch Alkalien unverändert wieder ausgefällt.

Wie die Analyse zeigt, entsteht die eben beschriebene Base durch Vertretung eines Sauerstoffatoms im Isatin durch zwei Dimethylanilindereste, was durch folgende Formel ausgedrückt wird:



Behandelt man eine saure Lösung der Base mit Oxydationsmitteln, wie Braunstein, Mennige, Chloranil u. s. w., so erhält man einen prachtvoll blaugrünen Farbstoff, der jedoch nur bei Anwendung einer essigsäuren Lösung beständig, bei Anwesenheit von Mineralsäuren dagegen sehr vergänglich ist. Es ist demnach wohl kaum zweifelhaft, dass dieses Oxydationsproduct identisch ist mit dem von O. Fischer und C. Schmidt<sup>1)</sup> entdeckten Orthoamidobittermandelölgrün. Seine Bildung aus dem Condensationsproducte von Isatin und Dimethylanilin erklärt sich dann durch gleichzeitige Wasseraufnahme Kohlensäureabspaltung und Oxydation.



<sup>1)</sup> Diese Berichte XVII, 1893.