

driger als Dehydracetonbenzil. Der hohe Schmelzpunkt des Dehydracetonbenzils beruht wohl auf der Gegenwart einer geschlossenen Kette in dessen Molekül — eine Constitution die im Obigen angenommen worden ist.

London, im Januar 1885. Normal School of Science.

31. C. Duisberg: Ueber die Bildung von *p*-Toluyl-*p*-methylimesatin aus Dichloressigsäure und *p*-Toluidin.

[Mittheilung aus dem chem. Universitätslaboratorium zu Strassburg i/E.]

(Eingegangen am 20. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Durch die Einwirkung von *p*-Toluidin auf Dichloressigsäure gelangte P. J. Meyer¹⁾ zu jener schönen Synthese des *p*-Toluyl-*p*-methylimesatins, welche seiner Meinung nach in folgender Weise verläuft:



»Anstatt des der Theorie nach zu erwartenden Körpers von der Zusammensetzung $C_{16}H_{18}N_2O_2$, einer Diamidoessigsäure, womit bei der Verwendung von *o*-Toluidin²⁾ die Reaktion beendigt ist«, bildet sich zunächst auch hier eine solche Verbindung, »die dann in Folge eines sekundären Processes unter Abspaltung von Wasser und freiem Wasserstoff zu einem substituirten Imesatin führt«.

Da nun eine Entstehung von freiem Wasserstoff in Gegenwart der reduktionsfähigen Dichloressigsäure, und in Anbetracht der guten Ausbeute an Imesatin (bis gegen 70 pCt.) unerklärlich ist, so setzte ich Zweifel an die Richtigkeit der obigen Gleichung und führte Versuche aus, die meine Vermuthung bestätigten.

Von Herrn Carl Rumpf auf Schloss Sprath, dem ich mich für die freundliche Ermöglichung dieser Arbeit zu grösstem Dank verpflichtet fühle, und mit Erlaubniss des Herrn P. J. Meyer mit der Ausarbeitung dieser Reaktion beauftragt, gelangte ich durch Auffindung eines interessanten Zwischenprodukts zu dem Resultat, dass bei dieser Einwirkung kein Wasserstoff frei wird, sondern dass als erstes Einwirkungsprodukt ein Körper von der Zusammensetzung $C_{16}H_{16}N_2O$ auftritt, der dann durch Oxydation des Sauerstoffs der Luft in das

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2261.

²⁾ Diese Berichte XVI, 926.

um zwei Wasserstoffatome ärmere *p*-Toluyll-*p*-methyloimesatin $C_{16}H_{14}N_2O$ übergeht.

p-Toluyllamido-*p*-methyloxindol.

Als ich in derselben Weise, wie dieses von P. J. Meyer behufs Gewinnung des substituirten Imesatins angegeben worden ist, die berechnete Menge von *p*-Toluidin auf Dichloressigsäure ¹⁾ einwirken liess und den nach dem Ausziehen mit heissem Wasser, in der Kälte festen, amorphen Rückstand in möglichst wenig heissem, absolutem Alkohol auflöste, erstarrte die tiefroth gefärbte Lösung nach dem Erkalten krystallinisch von sich ausscheidenden, weissen Nadelchen einer Verbindung, die in ihren Eigenschaften wesentliche Verschiedenheit von *p*-Toluyll-*p*-methyloimesatin zeigte. Dieselbe wurde, wegen ihrer Veränderlichkeit an der Luft, möglichst schnell abgesaugt, mit Alkohol bis zur Entfernung des sie rothfärbenden Harzes gewaschen, darauf gepresst und in einer Wasserstoffatmosphäre über Schwefelsäure getrocknet. Nach zweimaligem Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol — wobei ein Eindampfen zu vermeiden ist, — erhielt ich diese Substanz rein weiss und nach dem Trocknen im Vacuum zur Analyse geeignet.

	Berechnet für		Gefunden	
	$C_{16}H_{14}N_2O$	$C_{16}H_{16}N_2O$	I.	II.
C	76.80	76.19	76.11	75.75 pCt.
H	5.60	6.35	6.38	6.24 »

Es ist also ein Körper von der Zusammensetzung $C_{16}H_{16}N_2O$, wie ihn P. J. Meyer zu finden hoffte nach folgender Gleichung gebildet worden.



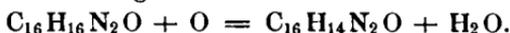
Da, wie ich unten zeigen werde, diese Substanz mit Wahrscheinlichkeit als ein substituirtes Amidooxindol zu betrachten ist, so bezeichne ich sie mit dem Namen *p*-Toluyllamido-*p*-methyloxindol.

Sie ist in den heissen Lösungsmitteln, Alkohol, Aether, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol leicht, in Ligroin und Wasser dagegen schwer, oder unlöslich und krystallisirt, am besten aus Alkohol oder Benzol in kleinen, weissen Nadeln, welche bei 166—167° C. zu einer schwach röthlichen Flüssigkeit schmelzen, die nicht wieder krystallinisch, sondern nur glasig erstarrt. Wird ihre alkoholische Lösung auf die Zunge gebracht, so ruft sie einen stark beissenden,

¹⁾ An Stelle der theueren Dichloressigsäure ist die Anwendung der billigeren Dibromessigsäure trotz der geringeren Ausbente an substituirtem Imesatin empfehlenswerth.

lang andauernden Geschmack hervor. Durch Stehen der farblosen, alkoholischen Lösung an der Luft oder durch Erhitzen derselben am Rückflusskühler, tritt eine tiefrothe Färbung ein und nach einiger Zeit krystallisirt das von P. J. Meyer genauer untersuchte, ca. 90° C. höher (bei 259° C.) schmelzende *p*-Toluyll-*p*-methyimesatin aus. Auch die aus der alkoholischen Lösung des Rohprodukts sich abscheidenden weissen Zwischenproduktkrystalle lösen sich nach einiger Zeit wieder auf und es scheiden sich dann allmählich Krusten von Imesatin ab.

Um nun in exakter Weise festzustellen, ob wirklich der Sauerstoff der Luft die Ursache der Umwandlung dieser Verbindung in das um zwei Wasserstoffatome ärmere substituirte Imesatin $C_{16}H_{14}N_2O$ ist, wurde eine verdünnte, farblose, alkoholische Lösung des *p*-Toluyll-amido-*p*-methyloxindols in ein mit Sauerstoff gefülltes und mit Quecksilber von der Luft abgesperrtes Rohr gebracht. Nach mehrtägigem Stehen hatte der Sauerstoff bedeutend an Volumen abgenommen, die Lösung erschien hochroth gefärbt und aus derselben krystallisirten schöne, goldgelbe, seidenglänzende Nadeln des in kaltem Alkohol schwer löslichen *p*-Toluyll-*p*-methyimesatins aus, das sowohl an seinen physikalischen Eigenschaften, als auch an seiner leichten Ueberführung in das *p*-Methylisatin erkannt wurde. Wendet man bei diesem Versuch als Lösungsmittel Benzol an, so gelingt die Umwandlung ebenfalls, aber bedeutend langsamer.



Durch Verwendung schwacher Oxydationsmittel, oder durch Einleiten von Sauerstoff oder Luft ¹⁾ in die alkoholische Lösung kann man daher die Bildung des substituirten Imesatins beschleunigen. Versetzt man die alkoholische Lösung des Zwischenprodukts mit ammoniakalischem Silbernitrat, so erfolgt unter Abscheidung eines prächtigen Silberpiegels sofortige Oxydation.

In kaustischen und kohlensauren Alkalien ist das *p*-Toluyll-amido-*p*-methyloxindol unlöslich, in alkoholischem Kali aber löst es sich mit tiefblutrother Farbe auf. Mit Säuren bildet es Salze, von denen ich das salzsaure Salz durch Kochen mit concentrirter Salzsäure darstellte. Die weissen Nadeln des Zwischenprodukts verwandeln sich hierbei in ein krystallinisches, sandiges Pulver, von der Zusammensetzung $(C_{16}H_{16}N_2O)(HCl)$.

Ber. für $(C_{16}H_{16}N_2O)HCl$	Gefunden
Cl 12.30	12.18 pCt.

Das salzsaure Salz ist in concentrirter Salzsäure sehr schwer, in heissem Wasser und Alkohol leicht löslich und giebt sowohl beim Kochen mit Wasser, als auch beim Erhitzen für sich Salzsäure ab.

¹⁾ D. R.-P. 27979.

Durch Versetzen seiner alkoholischen Lösung mit Platinchlorid liess sich in Folge eintretender Oxydation ein Platinchloriddoppelsalz nicht erhalten.

Diacetyl-*p*-Toluylamido-*p*-methyloxindol.

Behufs Feststellung der Zahl der Imid- resp. Hydroxylgruppen in dem Zwischenprodukt kochte ich dasselbe eine Stunde lang am Rückflusskühler im Wasserstoffstrom mit überschüssigem Essigsäureanhydrid. Nach dem Versetzen des schwach rothen Einwirkungsprodukts mit verdünntem Alkohol krystallisirten schöne, weisse, seidenglänzende Nadeln aus, die nach zweimaligem Umkrystallisiren analysirt wurden:

Ber. für $C_{20}H_{20}N_2O$	Gefunden
C 71.43	71.26 pCt.
H 5.96	5.87 »

Es ist also eine Diacetylverbindung gebildet worden und damit bewiesen, dass in dem weissen Zwischenprodukt zwei Imid-, resp. eine Imid- und eine Hydroxylgruppe enthalten sind.

Das Diacetyl-*p*-Toluylamido-*p*-methyloxindol ist in Benzol, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Eisessig leicht, in Alkohol und Aether schwerer, in Wasser unlöslich und schmilzt bei $147^{\circ}C$. zu einer farblosen Flüssigkeit. Von Alkalien wird es nicht gelöst und durch den Sauerstoff der Luft nicht mehr verändert.

Nitroso-*p*-Toluylamido-*p*-methyloxindol.

Versetzt man eine verdünnte alkoholische Lösung des Zwischenprodukts mit überschüssiger Salzsäure und der berechneten Menge Kaliumnitrit, so scheidet sich eine gelbe Substanz ab, die erst nach sechsmaliger Krystallisation aus absolutem Alkohol constanten Schmelzpunkt zeigt. Eine Analyse ergab folgende Zahlen:

Ber. für $C_{16}H_{15}N_3O_2$	Gefunden
C 68.33	67.93 pCt.
H 5.34	5.60 »
N 14.95	14.40 »

Ob nun bei der hierbei gebildeten Mononitroverbindung der Wasserstoff einer Imidgruppe ersetzt worden ist, oder ob die Einwirkung, analog wie beim Oxindol¹⁾ so verläuft, dass ein Isatoxim entsteht, konnte ich wegen Materialmangel nicht entscheiden.

Das Nitroso-*p*-Toluylamido-*p*-methyloxindol bildet kleine, hellgelbe Nadelchen, welche oberhalb $220^{\circ}C$. unter Zersetzung schmelzen. Es

¹⁾ Baeyer & Knop, Ann. Chem. Pharm. 140, 34; Baeyer & Comstock, diese Berichte XVI, 1706.

ist in Wasser, Ligroïn, Benzol schwer, in Alkohol, Aether und Chloroform leichter löslich und zeigt mit Phenol und Schwefelsäure die Liebermann'sche Farbenreaktion.

Versuche zur Abspaltung der Toluyllgruppe aus dem Zwischenprodukt waren ohne Erfolg. Während beim Erhitzen derselben mit concentrirter Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf 140° C. vollkommene Zersetzung eintrat, bildete sich bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf 100° C. eine schöne violette Lösung, aus der sich beim Verdunsten über Schwefelsäure neben einem braunen, amorphen Farbstoff nur substituirtes Imesatin isoliren liess. Durch Anwendung reducirender Mittel, wie Natriumamalgam in saurer Lösung, spaltete sich zwar Toluidin ab, doch liess sich das Einwirkungsprodukt nicht krystallisirt erhalten, sondern fiel stets als ein rothes amorphes Pulver aus.

Durch Destillation des intermediären Produktes mit Zinkstaub in einer Retorte erhielt ich ein öliges Destillat, das neben *p*-Toluidin eine Verbindung enthielt, die alle Reaktionen des Indols resp. des Methylindols zeigte. Behufs Isolirung desselben wurde das mit Salzsäure angesäuerte Destillat mit Ligroïn ausgeschüttelt und mit in Benzol gelöster Pikrinsäure versetzt — ich erhielt so im Ganzen nur 0.2 g einer in ziegelrothen Nadelchen krystallisirten Verbindung, welche nach 2maliger Krystallisation aus mit Ligroïn versetztem Benzol verbrannt wurde.

Ber. f. $(C_9H_9N)C_6H_2(NO_2)_3OH$	Gefunden
C 50.00	49.2 pCt.
H 3.33	3.7 »

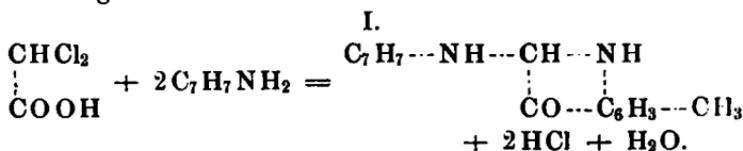
Um zu sehen, ob es gelinge ein weiteres Zwischenprodukt zu isoliren, liess ich 1 Molekül Dichloressigsäure auf 1 Molekül *p*-Toluidin in absolut alkoholischer Lösung einwirken. Es entstand zuerst das in weissen Nadeln krystallisirte, bei 135—136° C. schmelzende Dichloressigsäure-*p*-Toluidin,

Ber. für $C_9H_{11}NCl_2O_2$	Gefunden
C 45.76	45.57 pCt.
H 4.66	4.69 »

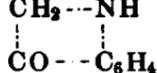
welches sich zwar nach 48stündigem Erhitzen am Rückflusskühler unter tiefrother Färbung veränderte, ohne dass es aber gelang ein neues krystallinisches Produkt zu isoliren.

Versuchen wir nun, uns aus den mitgetheilten Beobachtungen ein Bild über die Einwirkung von *p*-Toluidin auf Dichloressigsäure und über die Constitution der dabei entstehenden Verbindungen zu machen, so ergibt sich Folgendes:

Bei Annahme einer glatten Reaktion hat auf den ersten Blick die Bildung einer Diamidoessigsäure die grösste Wahrscheinlichkeit für sich, die dann unter Abspaltung von Wasser in ihr Lactam resp. Lactim übergeht.

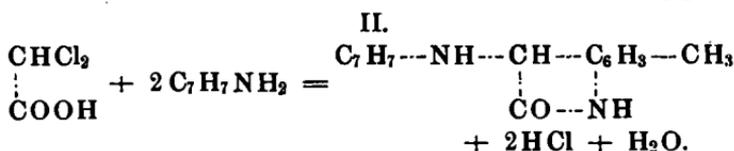
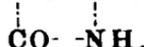


Demnach wäre das Zwischenprodukt, unter Berücksichtigung der letzten Arbeit Baeyer's¹⁾ und der darin angewandten Nomenklatur als ein amidosubstituirtes Pseudoindoxyl $\text{CH}_2\text{---NH}$ zu betrachten,



das mit Leichtigkeit in Indigo überführbar sein müsste.

Ausser dieser Möglichkeit scheint eine zweite nicht ausgeschlossen, bei der unter Wasserabspaltung zuerst ein Dichloracettoluid entsteht, das dann durch die Einwirkung des Toluidins unter Wegnahme von zwei Molekülen Salzsäure in ein substituirtes Amidooxindol übergeht, da dem Oxindol nach Baeyer folgende Formel zukommt $\text{CH}_2\text{---C}_6\text{H}_4$



Es ist mir nun nicht gelungen weder die Diamidoessigsäure resp. das Dichloracettoluid aufzufinden noch durch Abspaltung von Toluidin zum Indoxyl resp. Oxindol zu gelangen, und bin ich daher nicht in der Lage bestimmte Beweise für eine der beiden Möglichkeiten beizubringen. Da es aber unmöglich war aus dem weissen Zwischenprodukt auf direktem Wege Indigo zu erhalten und da bei der Destillation mit Zinkstaub Methyloxindol entsteht, so ist es wahrscheinlich, dass trotz der verschiedenartigen Einwirkung der beiden Chloratome der Dichloressigsäure auf das *p*-Toluidin, wie es Gleichung II verlangt, indem das eine mit dem Wasserstoffatom der Amidogruppe, das andere mit dem Wasserstoffatom des Benzols als Salzsäure austreten muss, die Reaktion nach dieser Gleichung verläuft, und dass das Einwirkungsprodukt somit *p*-Toluylamido-*p*-methyloxindol ist.²⁾

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2189.

²⁾ Durch Einwirkung von Anilin auf Monochloressigäther erhielt C. A. Bischoff, diese Berichte XVI, 1040 einen Körper $\text{C}_8\text{H}_9\text{NO}$, den er Dihydrooxindol nennt.

Ber. f. $C_{18}H_{16}N_2O_2$	Gefunden
C 73.97	73.80 pCt.
H 5.48	5.38 »

Da nun durch Behandlung der so entstandenen Monacetylverbindung mit concentrirter Salzsäure in der Kälte unter Abspaltung von Toluidin das Acetyl-*p*-methylpseudoisatin entsteht, so ist es wahrscheinlich, dass erstere Substanz ebenfalls ein Lactam ist, und bezeichne ich sie daher, zum Unterschied von ihrem Lactim, mit dem Namen Acetyl-*p*-toluyl-*p*-methylpseudoimesatin.

Es ist eine in prächtigen, hochrothen, stark glänzenden Nadelchen krystallisirende Substanz, welche bei 121—122° C. zu einer blutrothen Flüssigkeit schmilzt, die nur glasig erstarrt. Sie ist in Wasser und Alkalien nicht, in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln aber leicht löslich.

Acetyl-*p*-methylpseudoisatin.

Versetzt man die fein pulverisirten Krystalle der vorigen Verbindung mit kalter, concentrirter Salzsäure, so lösen sie sich mit tiefdunkelbrauner Farbe auf und nach wenigen Minuten erstarrt die sich hellgelb färbende Lösung fest krystallinisch. Zieht man das Produkt nun mit heissem Benzol aus, so bleibt nach dem Verdunsten ein gelber, krystallinischer Rückstand, der nach dreimaligem Krystallisiren aus diesem Lösungsmittel rein war.

Ber. für $C_{11}H_9NO_3$	Gefunden
C 65.02	64.90 pCt.
H 4.43	4.52 »

Da die so gebildete Verbindung in ihren physikalischen und chemischen Eigenschaften vollkommene Uebereinstimmung mit dem aus dem *p*-Methylisatin durch Kochen mit Essigsäureanhydrid erhaltenen Acetyl-*p*-methylpseudoisatin zeigte, so ist damit der Beweis erbracht, dass das Acetyl-*p*-methylpseudoimesatin durch concentrirte Salzsäure in obige Substanz übergeht — dass es mithin seine Acetylgruppe mit dem Stickstoff des Kerns verbunden enthält —, dass daher das *p*-Toluyl-*p*-methylimesatin kein Amid, sondern ein Imid des *p*-Methylisatins ist.

Das Acetyl-*p*-methylpseudoisatin krystallisirt in citronengelben Nadeln, welche bei 172° C. schmelzen. Es ist in Wasser, absolutem Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Ligroïn schwer, in Chloroform und Benzol dagegen leichter löslich. Beim Erhitzen mit concentrirter Salzsäure und Schwefelsäure färbt es sich roth und scheint *p*-Methylisatin zu geben. In kalter Natronlauge und in heissem Natriumcarbonat löst es sich leicht auf und bildet dann, ganz analog wie

Suida¹⁾ beim »Acetylisatin« gezeigt hat, das acetyl-*p*-methylisatinsäure Salz, welches beim Ansäuern einen weissen, gelatinösen Niederschlag der freien Acetyl-*p*-methylisatinsäure fallen lässt.

Dieselbe ist in Aether, Schwefelkohlenstoff, Benzol und Ligroïn sehr schwer, in heissem Wasser und Alkohol dagegen leichter löslich und bildet kleine, weisse Nadeln, welche bei 172° C. unter Zersetzung, wahrscheinlich Wasserabspaltung, schmelzen. Beim Kochen mit Eisessig bildet sich das entsprechende Acetyl-*p*-methylpseudoisatin zurück.

Acetyl-*p*-methylisatinsäureäthyläther.

Während das Acetyl-*p*-methylpseudoisatin aus absolutem Alkohol in kleinen, gelben Nadeln krystallisirt, tritt beim Kochen mit verdünntem, wässrigem Alkohol Veränderung ein, indem jetzt beim Erkalten weisse Blättchen auskrystallisiren, die einen bedeutend niedrigeren Schmelzpunkt als obige Verbindung zeigen und deren Analyse Zahlen ergab, die auf eine Verbindung von Acetyl-*p*-methylisatin mit einem Molekül Alkohol stimmten.

Ber. für C ₁₃ H ₁₅ NO ₄	Gefunden
C 62.65	62.54 pCt.
H 6.02	6.16 »

Da die Annahme von Krystallalkohol der Beständigkeit der Verbindung wegen ausgeschlossen erscheint, so wird wahrscheinlich unter Sprengung des Indolringes der Acetyl-*p*-methylisatinsäureäthyläther gebildet worden sein, was natürlich durch Darstellung desselben aus seiner Säure zu entscheiden wäre.

Die Verbindung krystallisirt in weissen, fettglänzenden Blättchen, schmilzt bei 78—79° C. zu einer farblosen Flüssigkeit und ist in Wasser nicht, in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln aber leicht löslich.

Als ich behufs Darstellung einer Nitrosoverbindung die rothen Dämpfe aus Arsenigsäure und Salpetersäure auf in Alkohol suspendirtes *p*-Toluy-*p*-methylisatin einwirken liess, löste sich dieses unter Erwärmung auf, und nach kurzem Einleiten krystallisirten schöne, rothe Nadeln von *p*-Methylisatin aus. Auch unter Anwendung von Kaliumnitrit liess sich eine Nitrosoverbindung nicht erhalten.

Aethyl-*p*-toluy-*p*-methylpseudoisatin.

Reines *p*-Toluy-*p*-methylisatin wurde in absolutem Alkohol gelöst und mit überschüssigem Natriumalkoholat und Bromäthyl 6 Stunden am Rückflusskühler erhitzt. Das sich hierbei abscheidende

¹⁾ Diese Berichte XI, 586.

Bromnatrium wurde abfiltrirt, der Alkohol abdestillirt, der so erhaltene Rückstand mit Wasser behandelt und aus Alkohol zu krystallisiren versucht. Erst nach vielen Mühen gelang es, denselben rein und zur Analyse geeignet zu erhalten.

	Ber. für $C_{18}H_{18}N_2O$	Gefunden
C	77.70	77.73 pCt.
H	6.47	6.47 »

Es ist also der Monäthyläther des *p*-Toluyll-*p*-methylimesatins gebildet worden. Da, wie ich unten zeigen werde, derselbe ein Lactam, also ein Abkömmling des Pseudoisatins ist, so bezeichne ich denselben mit dem Namen Aethyl-*p*-toluyll-*p*-methylpseudoisatin.

Er krystallisirt in grossen, orangerothern, gutausgebildeten Prismen, welche bei 151—152° C. zu einer blutrothen Flüssigkeit schmelzen, und ist in Alkohol, Eisessig, Chloroform, Schwefelkohlenstoff und Benzol leicht, in Aether und Ligroin schwer, in Wasser unlöslich. Von Alkalien und Alkalicarbonaten wird er erst beim längeren Kochen verändert.

Aethyl-*p*-methylpseudoisatin.

Versetzt man die fein zerriebenen Krystalle der vorigen Verbindung mit concentrirter Salzsäure in der Kälte, so lösen sie sich mit tiefbrauner Farbe auf, spalten Toluidin ab und nach kurzem Stehen scheidet sich unter hellrother Färbung eine neue Substanz ab, die nach dem Abfiltriren, Waschen mit kaltem Wasser und Krystallisiren aus heissem Wasser und aus Ligroin in schönen, blutrothen Nadeln resp. Prismen erhalten wurde, welche bei 109—110° C. schmelzen und unverändert destillirbar zu sein scheinen. Sie sind in Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Benzol leicht, in Ligroin und heissem Wasser dagegen schwerer löslich. In heisser Natriumcarbonatlösung oder in kalter Natronlauge lösen sie sich mit hellgelber Farbe auf und scheiden auf Zusatz von Säuren den ursprünglichen Körper wieder ab. Beim Versetzen mit concentrirter Natronlauge tritt Lösung und darauf unter Abscheidung gelber Nadeln ein Erstarren der Flüssigkeit ein. Durch heisse, concentrirte Salzsäure wird die neue Verbindung nicht verändert; mit concentrirter Schwefelsäure und Theerbenzol zeigte sie die Indopheninreaktion; mit alkoholischem Schwefelammonium tritt Entfärbung ein und beim Stehen an der Luft scheidet sich nicht wie beim Aethylisatin¹⁾ Indigo, sondern wie beim Aethylpseudoisatin²⁾ ein in gelben Nadeln krystallisiertes Reduktionsprodukt aus; — auch mit

¹⁾ Diese Berichte XV, 2090.

²⁾ Diese Berichte XVI, 2193.

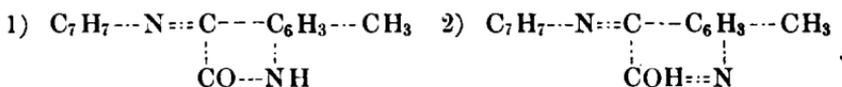
Eisessig und Zinkstaub konnte kein Indigo erhalten werden. Eine Analyse ergab Folgendes:

	Ber. für $C_{11}H_{11}NO_2$	Gefunden
C	69.84	69.90 pCt.
H	5.82	6.16 »

Hieraus ergibt sich mit Sicherheit, dass vorliegender Körper nicht ein Aether des Isatins, sondern ein Abkömmling des Pseudoisatins, mithin Aethyl-*p*-methylpseudoisatin ist.

Da nun diese Verbindung aus dem oben beschriebenen Aether des *p*-Toluyll-*p*-methylmesatins durch concentrirte Salzsäure in der Kälte erhalten wird, wobei eine molekulare Umlagerung nicht wahrscheinlich ist, so folgt, dass auch dieser Körper ein Lactam, also ein Abkömmling des Pseudoisatins ist.

Durch Darstellung der Acetyl- resp. Aethylverbindung des *p*-Toluyll-*p*-methylmesatins und Ueberführung derselben in das Acetyl-*p*-methylpseudoisatin ist also ein sicherer Beweis dafür erbracht, dass bei Richtigkeit der für das *p*-Toluyllamido-*p*-methyloxindol in Gleichung II aufgestellten Formel die Oxydation desselben zu *p*-Toluyll-*p*-methylmesatin nur nach Gleichung IIIa erfolgen kann, mithin dem letzten Körper — je nachdem derselbe als ein Lactam oder Lactim aufzufassen ist — eine von den beiden folgenden Formeln zukommen muss:



Wenn es mir nun auch gelang, durch Ueberführung des acetylirten und äthylirten Mesatins in das Acetyl- und Methylpseudoisatin zu beweisen, dass jene Verbindungen Lactame sind, so lässt sich daraus doch kein Schluss auf die Natur des Mesatins machen, da bekanntlich das Isatin — ein Lactim — durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid in Acetylpseudoisatin — ein Lactam — übergeht. Vielmehr scheint aus der Bildung von Alkalisalzen, sowie aus der leichten Regenerirbarkeit dieser Verbindung aus dem *p*-Methylisatin und *p*-Toluidin hervorzugehen, dass das *p*-Toluyll-*p*-methylmesatin, wie auch P. J. Meyer¹⁾ vermuthet, der Formel (2) entsprechend, ein Lactim ist, welches dann durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid oder Aethylalkohol in das Lactam übergehen müsste.

Elberfeld, im Januar 1885.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 2262 (Anmerkung).