

Propylidenessigsäuredibromid:

0.2294 g der im Exsiccator getrockneten Substanz lieferten 0.3300 g Bromsilber.

Ber. für $C_5H_8Br_2O_2$	Gefunden
Br 61.54	61.32 pCt.

Beide Dibromide sind sehr leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und krystallisiren aus demselben in grossen, breiten Nadeln. In Ligroin sind sie etwas schwerer löslich und krystallisiren daraus in grossen, messbaren Prismen, die den Schmelzpunkt $64-65^{\circ}$ hatten.

Die beiden Dibromide stimmen also in allen ihren Eigenschaften genau überein und auch die krystallographischen Messungen ergaben ihre vollständige Identität; es hat sich also hier aus zwei ganz verschiedenen Säuren ein und dasselbe Dibromid gebildet. Ob nun bei der Darstellung schon das Brom so einwirkte, oder ob sich bei längerem Stehen ein Dibromid in das andere umgelagert hatte, muss die weitere Untersuchung ergeben.

Strassburg i/E., im Juli 1891.

419. C. Schotten: Ueber Bromisatinblau und über die Verbindungen von Mono- und Dibromisatin mit Piperidin.

[Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Instituts zu Berlin.]

(Eingegangen am 5. August.)

Vor einigen Monaten ¹⁾ habe ich gezeigt, dass aus dem Dipiperidylisatin sowohl unter der Einwirkung der Wärme allein, als auch bei der Behandlung mit Säureanhydriden mit merkwürdiger Leichtigkeit ein blauer Farbstoff entsteht, dem ich den Namen Isatinblau gegeben habe. Wenn auch die Analyse über die procentische Zusammensetzung des Farbstoffs Aufschluss gab, so konnte ich doch von der Structur desselben nur in soweit Rechenschaft geben, als ich feststellte, dass bei der Farbstoffbildung je zwei Moleküle Isatin mit einem Molekül Piperidin unter durchgreifender Umsetzung beider Componenten zusammentreten.

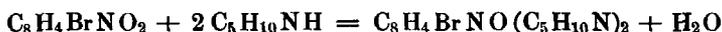
Einen näheren Aufschluss über die Zusammensetzung und Structur des Farbstoffs versprach die Untersuchung des Verhaltens zu erbringen, welches die Verbindungen des gebromten Isatins mit dem Piperidin

¹⁾ Diese Berichte XXIV, 1366.

unter den früher eingehaltenen Bedingungen zeigen würden; und über diese Versuche soll im Folgenden berichtet werden.

Dipiperidyl-monobromisatin.

Erwärmt man eine alkoholische Lösung von Monobromisatin mit der bimolecularen Menge Piperidin, so beginnt sehr bald die Abscheidung der oben genannten Verbindung. Das Dipiperidylmonobromisatin, nach der Gleichung



entstanden, bildet farblose Nadeln, sehr schwer löslich in Alkohol und noch schwerer in Aether. Gegenüber Säuren und Alkalien und bei erhöhter Temperatur verhält es sich, wie die loc. cit. beschriebene, nicht gebromte Verbindung; es braucht daher nur auf jene Angaben verwiesen zu werden.

Bei der Elementaranalyse des neuen Körpers wurden die folgenden Zahlen erhalten:

	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{24}\text{BrN}_3\text{O}$		Gefunden	
C_{18}	216	57.14	56.74	57.22 pCt.
H_{24}	24	6.35	6.64	6.84 »
Br	80	21.17	—	— »
N_3	42	11.11	—	— »
O	16	4.23	—	— »
	378	100.00		

Bromisatinblau.

Erwärmt man das Dipiperidylmonobromisatin mit dem mehrfachen Gewicht Essigsäureanhydrid, so färbt sich die Masse sofort blau und auf Zusatz von Wasser erhält man den Farbstoff in Form eines mikrokristallinischen Pulvers. Im getrockneten Zustand erscheint das Bromisatinblau als ein, wie das Isatinblau, dichroitisches, feines Pulver; im reflectirten Licht kupferroth, im durchfallenden Licht tief königsblau; in seinem Verhalten zu Lösungsmitteln, zu Säuren und Alkalien gleicht es ganz dem Isatinblau.

Die Elementaranalyse ergab die folgende Zusammensetzung:

C	48.81	—	—	—	— pCt.
H	3.75	—	—	—	»
Br	—	29.30	29.90	—	»
N	—	—	—	7.73	»
O	—	—	—	—	(10.11) »

Berechnet man aus diesen Zahlen eine Formel, so ergibt sich, dass auf je 2 Atome Brom 3 Atome Stickstoff und nahezu 22 Atome Kohlenstoff kommen. Auch in dem einfachen Isatinblau war das

Verhältniss der Anzahl der Atome Stickstoff zu derjenigen der Atome Kohlenstoff nahezu = 3 : 22. Während also aus dem hier ermittelten Verhältniss von Brom zu Stickstoff von Neuem hervorgeht, dass bei der Farbstoffbildung zwei Moleküle Isatin, bezw. Bromisatin mit einem Molekül Piperidin zusammengetreten sind, entsprechen die übrigen Zahlen einem derartig einfachen Vorgang nicht, einmal hinsichtlich der Zahl 22 anstatt der für die Kohlenstoffatome geforderten Zahl 21, ganz besonders aber zeigt sich auch hier wieder, dass der Farbstoff mehr Sauerstoff und mehr Wasserstoff, aber weniger Kohlenstoff und weniger Stickstoff enthält, als eine durch Zusammentreten von 2 Molekülen Isatin mit 1 Molekül Piperidin entstandene Verbindung; denn eine solche, $C_{21}H_{15}Br_2N_3O_2$, verlangt:

C	50.30 pCt.
H	2.99 »
Br	31.93 »
N	8.39 »
O	6.39 »

Piperidin-Dibromisatin (Dibromisatinsäurepiperidid).

Eine Verbindung von Piperidin und Dibromisatin wurde zu dem Zweck hergestellt, um zu sehen, ob dieselbe, wenn sie dem Dipiperidylisatin analog zusammengesetzt wäre, ebenfalls noch der Farbstoffbildung fähig wäre, oder ob die Farbstoffbildung durch den weiteren Eintritt von Brom in den Benzolkern unmöglich gemacht würde. Indess hat sich die hier gestellte Frage nicht beantworten lassen, weil die Verbindung, welche das Piperidin mit dem Dibromisatin eingeht, dem Dipiperidylisatin, bezw. -bromisatin nicht analog zusammengesetzt ist; das Dibromisatin vereinigt sich vielmehr nur mit einem Molekül Piperidin und zwar ohne Austritt von Wasser.

Das Dibromisatin habe ich nach dem Vorgang von v. Baeyer und Oeconomides¹⁾ durch mehrstündiges Erhitzen von Isatin mit einer Lösung von Brom in Eisessig dargestellt. Bezüglich der Eigenschaften des Körpers kann ich die Angaben der genannten Autoren bestätigen, mit der Ausnahme, dass ich die Löslichkeit in Alkohol weit geringer gefunden habe. Meines Erachtens ist das Dibromisatin in Alkohol mindestens ebenso schwer löslich, als das Monobromisatin.

Die Analyse des von mir verwendeten Dibromisatins ergab: 31.09 pCt. Kohlenstoff und 1.18 pCt. Wasserstoff, während 31.48 pCt. Kohlenstoff und 0.98 pCt. Stickstoff verlangt werden.

Fügt man zu dem in warmem absolutem Alkohol suspendirten Dibromisatin die bimoleculare Menge Piperidin, so löst sich das Di-

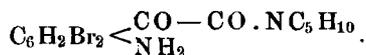
¹⁾ Diese Berichte XV, 2098.

bromid rasch auf, während sich die Flüssigkeit erst roth und dann dunkelgrün färbt. Auch bei mehrstündigem Kochen erleidet die Lösung nun keine weitere sichtbare Veränderung. Nach dem Erkalten scheiden sich schwach gelb gefärbte, kurze Prismen aus, in einer Menge, die nur etwa der halben Menge des angewendeten Dibromides entspricht.

Die Analyse ergibt, dass eine Verbindung von Dibromisatin und Piperidin vorliegt:

	Berechnet		Gefunden		
	für $C_8H_2Br_2NO_2 \cdot C_5H_{10}NH$				
C_{13}	156	40.00	40.56	—	— pCt.
H_{14}	14	3.59	3.97	—	— »
Br_2	160	41.03	—	41.24	— »
N_2	28	7.18	—	—	7.04 »
O_2	32	8.20	—	—	— »

Was die Structur dieser Verbindung betrifft, so kann man sie wohl als das Piperidid der Dibromisatinsäure auffassen:



Das Dibromisatinsäurepiperidid löst sich mässig schwer in Alkohol und ziemlich leicht in Aether; es ist unlöslich in Wasser. Mit wässrigen verdünnten Mineralsäuren und Laugen lässt es sich ohne Veränderung kochen, ebenso mit Eisessig und Essigsäureanhydrid. Dagegen zerfällt es beim Erhitzen mit einem Gemisch von Eisessig und Salzsäure; nach dem Erkalten des Gemisches scheiden sich rothe Nadeln ab, welche allem Anschein nach aus Dibromisatin bestehen. Auch von heisser alkoholischer Lauge wird das Piperidid zersetzt. Der sich durch eine Braunfärbung und einen eigenthümlichen Geruch bemerkbar machende Zersetzungsprocess ist nicht näher studirt worden.

Beim Erhitzen schmilzt das Piperidid, ohne dass eine Blaufärbung eintritt, bei 152^0 zu einer braunen Flüssigkeit zusammen, welche beim Erkalten wieder erstarrt.