

502. E. Schunck und L. Marchlewski: Zur Kenntniss der rothen Isomeren des Indigotins und über einige Derivate des Isatins.

[2. Abhandlung.]

(Eingegangen am 12. October.)

In unserer ersten gleich betitelten Abhandlung¹⁾ lieferten wir den Beweis, dass sämtliche beschriebenen rothen Isomeren des Indigotins identisch sind. Der Beweis wurde durch den Vergleich der physikalischen Eigenschaften der Körper, sowie auch durch die Thatsache, dass alle drei dasselbe Indileucin liefern, erbracht.

Wir sind nun in der Lage mitzuthellen, dass die Identität der Körper noch weiterhin dadurch erhärtet wird, dass sämtliche drei denselben Körper bei der acetylirenden Reduction liefern. Letztere wird in folgender Art ausgeführt. Indirubin, natürlich vorkommend, oder durch Reduction von Isatinchlorid oder schliesslich durch Wechselwirkung von Isatin und Indoxyl dargestellt, wird in Essigsäureanhydrid gelöst, mit viel entwässertem Natriumacetat versetzt und bei Kochtemperatur mit Zinkstaub in kleinen Portionen versetzt. Es tritt bald beinahe gänzliche Entfärbung ein und sobald dies der Fall war, wurde die Flüssigkeit, nach dem Verdünnen mit kaltem Eisessig in viel Wasser gegossen und die Suspension tüchtig durchgeschüttelt. Es entsteht eine gelbe, flockige Fällung, die nach dem Waschen und Trocknen, aus wenig siedendem Eisessig umkrystallisirt wird. Man bekommt so schwach rosa gefärbte, schöne, stark glänzende Nadelchen, die auch nach mehrmaligem Umkrystallisiren nicht ganz farblos zu erhalten waren. In allen drei Fällen wurde derselbe bei 204° schmelzende Körper gewonnen.

Eine nähere Untersuchung zeigte, dass derselbe bereits ein weiter entfernter Abkömmling des Indirubins ist. Alkalien beispielsweise vermögen kein Indirubin zu regeneriren. Der Körper steht also nicht in gleichem Verhältniss zu Indirubin, wie der von Liebermann und Dickhuth²⁾ auf gleiche Art aus Indigotin gewonnene Körper zu letzterem.

Hingegen steht der Körper in naher Beziehung zum Indileucin, er zeigt ähnliche Eigenschaften und liefert beim Kochen mit Alkalien Indileucin, welches durch den Schmelzpunkt identificirt wurde.

Der Körper ist schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in Benzol, ziemlich leicht in Eisessig. Letztere Lösung giebt mit Ferrichlorid eine stark dunkelgrüne Färbung und mit Natriumnitrit eine orangene Lösung. Einer Stickstoffbestimmung nach ist der Körper als als Monoacetylundileucin aufzufassen.

¹⁾ Diese Berichte 28, 539.

²⁾ Diese Berichte 24, 4130.

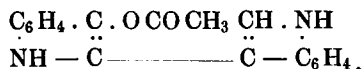
Analyse: Ber. für $C_{18}H_{14}N_2O_2$.

Procente: N 9.65.

Gef. » » 10.00.

Der Körper wurde für die Analyse bei 115° getrocknet.

Seine Constitution wird wahrscheinlich der folgenden Formel entsprechen:

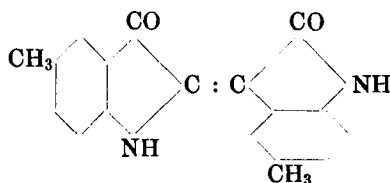


Die Imidgruppen, welche höchst wahrscheinlich den Anlass zu den oben angegebenen Farbenreactionen geben, sind durch keine Acetylgruppen neutralisirt.

Dimethylindirubin.

Bei der Reduction des *p*-Methylisatinchlorids (dargestellt aus *p*-Toluidin und Dichloressigsäure nach der Meyer'schen Methode) mit Zinkstaub in essigsaurer Lösung entsteht neben dem Dimethylindigo — Dimethylindirubin, welches in derselben Weise getrennt und gereinigt wurde, wie es Baeyer¹⁾ im Falle des sog. Indipurpurins aus Isatinchlorid vorschrieb.

Die Eigenschaften des Dimethylindirubins sind denen des Indirubins selbst äusserst ähnlich. Es krystallisirt aus Anilin in chocoladenbraunen Nadelchen. Was die Constitutionsformel anbelangt, so wird höchst wahrscheinlich die folgende richtig sein:



Analyse: Ber. für $C_{18}H_{14}N_2O_2$.

Procente: C 74.47, H 4.82.

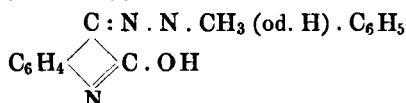
Gef. » » 74.61, » 4.98.

Methylphenylhydrazon des Isatins.

Dieser Körper wurde durch Kochen der alkoholischen Lösung des Isatins mit Methylphenylhydrazin und etwas Essigsäure dargestellt. Nach Wasserzusatz und dem Erkalten scheidet sich das Methylphenylhydrazon in Gestalt von orangenen Nadelchen ab, die zweimal aus Alkohol umkrystallisirt werden. Sie schmelzen bei $172-173^{\circ}$. Die Darstellung dieses Körpers war uns insofern interessant, als durch den Vergleich seiner Eigenschaften mit denen des Phenylhydrazons des Isatins entschieden werden konnte, ob dem letzteren wirklich die Hydrazonformel zuzuschreiben ist, oder ob nicht etwa in diesem

¹⁾ Diese Berichte 12, 459.

Körper, ähnlich wie bei manchen Hydrazonen der Chinone, eine Wanderung des Wasserstoffs anzunehmen sei, die in Folge dessen das Isatinhydrazon zum Azokörper stempeln würde. Der Vergleich beider Körper lehrte jedoch, dass sie durchweg sich analog verhalten und da im Methylphenylhydrazon die Methylgruppe erfahrungsmässig als nicht wanderungsfähig anzusehen ist, so muss diesem Körper, wie auch dem Phenylhydrazon des Isatins, thatsächlich die Phenylhydrazonformel zugeschrieben werden:



Analyse: Ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$.

Procente: N 16.73.

Gef. « « 17.01.

Acetylmethylphenylhydrazon des Isatins

entsteht bei längerem Kochen des Methylphenylhydrazons mit Essigsäureanhydrid. Das Reactionsproduct, welches durch Wasserzusatz abgeschieden wird, kann aus Alkohol umkrystallisirt werden. Erhalten in der Weise gelbe Nadelchen, die bei 145° schmolzen:

Analyse: Ber. für $\text{C}_{17}\text{H}_{15}\text{N}_3\text{O}_2$.

Procente: N 14.33.

Gef. « « 14.41.

Durch Kochen mit Alkalien wird das Acetylproduct verseift, unter Regenerirung des Methylphenylhydrazons vom Schmp. 173° . Endlich möge noch das

β -Naphthylhydrazon des Isatins

erwähnt werden. Es bildet sich leicht beim Kochen von Isatin in alkoholischer Lösung mit salzsaurem β -Naphthylhydrazin unter Zusatz von Natriumacetat. Nach dem Umkrystallisiren aus Alkohol erhält man dunkelgelbe Nadelchen, die bei 234° schmelzen.

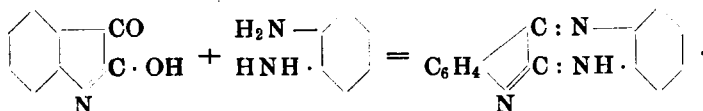
Analyse: Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$.

Procente: N 14.6.

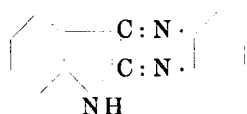
Gef. » » 14.7.

Einwirkung von *o*-Phenylendiamin auf Isatin.

Isatin, welches nach Baeyer in seiner normalen Form als Oxychinon aufzufassen ist, reagirt leicht mit *o*-Phenylendiamin, analog wie z. B. Oxynaphtochinon. Die Reaction lässt sich durch die folgende Gleichung versinnlichen:



Der gebildete Körper, der vielleicht noch den echten Isatinring enthält und welcher ausserdem mit dem Monohydroazincomplex versehen ist, dürfte als Isatomonohydrophenazin bezeichnet werden. Andererseits ist es nicht ausgeschlossen, dass das Isatin in obiger Reaction in seiner Pseudoform reagirt, und in Folge dessen käme dem Körper die Constitution zu:



und es wäre dann als Indophenazin aufzufassen; schliesslich ist es auch nicht unmöglich, dass der Körper, ähnlich wie manche analoge Substanzen, eine desmotrope Verbindung ist und im Sinne beider genannten Formeln zu reagiren vermag.

Hinsberg ¹⁾, der einen analogen Körper unter den Händen hatte, formulirte ihn mit Hülfe der Pseudoisatinformel, ohne jedoch Beweise für die Richtigkeit einer solchen Interpretation zu erbringen. Die Frage wird sicher entschieden werden, sobald sich zeigen wird, dass das Phenylirungsproduct des Reactionsproductes von Isatin und *o*-Phenylendiamin identisch oder verschieden ist von dem Einwirkungsproduct von Isatin auf *o*-Amidodiphenylamin. Versuche in dieser Richtung sind bereits in Angriff genommen. Ueber das Resultat soll bald berichtet werden, sowie auch über das Umsetzungsproduct von Acetyl-*ps*-Isatin und *o*-Phenylendiamin und sein Zersetzungsproduct, einen ungemein schönen und in mancher Beziehung interessanten Körper. Da ersterer Körper übrigens nicht identisch ist mit dem Acetylirungsproduct des aus Isatin und dem Diamin erhaltenen Körpers, so werden wir vorläufig letzteren als Isatomonohydrophenazin bezeichnen.

Isatomonohydrophenazin.

Isatin wird in verdünnter Essigsäure gelöst und mit der berechneten Menge von *o*-Phenylendiamin versetzt. Die Lösung wird zum Kochen erhitzt, worauf sich sofort ein dicker Niederschlag von gelben Krystallen abscheidet. Die Masse wird nach dem Erkalten abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und einige Mal aus Alkohol, in welchem sie sich nicht leicht löst, umkrystallisirt. Man erhält so schöne, gelbe Nadeln, die bei 285—287° schmelzen. Sie lösen sich, wie gesagt, schwer in Alkohol, leicht in Aether, warmem Chloroform und Benzol. Bei vorsichtigem Erhitzen sublimirt der Körper in prächtigen, gelben Nadeln. In concentrirten Mineralsäuren löst er sich mit rothbrauner Farbe. Aus diesen Lösungen fällt Wasser im

¹⁾ Diese Berichte 19, 487.

ersten Augenblick nichts; nach einigem Stehen bildet sich jedoch ein Magma von feinen Kryställchen, welche die ursprüngliche Substanz vorstellen und bei derselben Temperatur schmelzen. Die Lösung in concentrirter Salzsäure kann gekocht werden, ohne dass die Substanz zersetzt wird, eine Thatsache, die bereits darauf hinweist, dass der Körper nicht durch Wechselwirkung von 2 Mol. Isatin und einem Mol. *o*-Phenylendiamin entstand, dass mit anderen Worten kein sozusagen doppeltes Phenylimesatin entstand, da solche Körper bekanntlich durch Säuren leicht in ihre Componenten gespalten werden.

In Alkalien ist der Körper so gut wie unlöslich, beim Kochen wird die Flüssigkeit jedoch gelb, ein Zeichen, dass ein kleiner Theil doch in Lösung geht. In alkoholischem Alkali löst er sich mit rothbrauner Farbe. Die alkoholische Lösung giebt mit mit Ammoniak übersättigtem Silbernitrat eine orangerothe, gallertartige Fällung eines Silbersalzes, welches ähnlich constituirt sein muss wie die Silbersalze Imidogruppen enthaltender Stoffe, der Pyrrolabkömmlinge beispielsweise oder der Imidazole.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_9N_3$.

Procente: C 76.71, H 4.11, N 19.27

Gef. » » 76.88, » 4.12, » 19.17



entsteht sehr leicht beim Kochen von Isatomonohydrophenazin mit Essigsäureanhydrid. Beim Erhalten der Lösung scheiden sich weisse Nadelchen ab, die aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt bei 202° schmelzen.

In concentrirter Salzsäure löst sich das Acetylproduct äusserst schwer mit gelber Farbe; beim Kochen der Suspension wird es verseift, wobei die Lösung rothbraun wird.

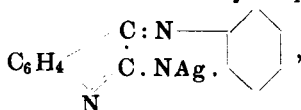
Analyse: Ber. für $C_{16}H_{11}N_3O$.

Procente: C 73.56, H 4.21, N 16.09.

Gef. » » 73.20, » 4.66, » 16.47.

Hier sei erwähnt, dass das Reactionsproduct von *o*-Phenylendiamin und Acetylpseudoisatin bei $260-261^{\circ}$ schmilzt.

Silbersalz des Isatomonohydrophenazins,



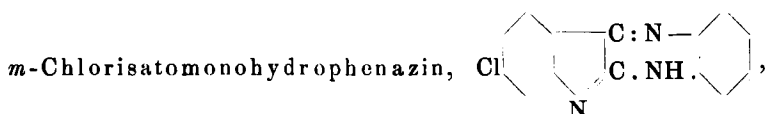
wird dargestellt durch Vermischen alkoholischer Lösungen von Isatomonohydrophenazin und ammoniakalischem Silbernitrat. Im nassen Zustande ist dasselbe gallertartig, rothbraun, dem Ferrihydroxyd ähn-

lich; nach dem Trocknen und Verreiben bekommt man ein roth-braunes Pulver. Für die Analyse wurde das Präparat bei 110—115° getrocknet.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_9N_3Ag$.

Procente: Ag 33.12.

Gef. » » 32.91.



entsteht in ganz derselben Weise wie das nicht chlorirte Product, bei Anwendung von *m*-Chlorisatin und *o*-Phenylendiamin. Es ist sehr schwer löslich in heissem Alkohol und krystallisirt daraus in kleinen gelben Nadelchen. Leichter löslich in siedendem Eisessig, Aether und Chloroform. Aeusserst schwer löslich in concentrirter Salzsäure und in Berührung damit orangeroth werdend. In Alkalien ist es leichter löslich als Isatomonohydrophenazin; es ist auch leicht löslich in alkoholischem Ammoniak. Die Anwesenheit des Chloratoms hat jedenfalls den sauren Charakter des Körpers erhöht. Die alkoholisch-ammoniakalische Lösung giebt mit Silbernitrat einen orangerothern, gallertartigen Niederschlag. Schmilzt noch nicht bei 300°.

Analyse: Ber. für $C_{14}H_9ClN_3$.

Procente: C 66.27, H 3.15.

Gef. » » 66.0, » 3.4.

Acetyl-*m*-chlorisatomonohydrophenazin

bildet sich äusserst leicht beim Kochen des obigen Productes mit Essigsäureanhydrid. Aus der erkalteten Lösung krystallisirt es in weissen Nadelchen. Schmp. 215°.

Analyse: Ber. für $C_{16}H_{10}ClN_3O$.

Procente: N 14.21.

Gef. » » 14.42.

Es liegt auf der Hand, dass auch andere Derivate des Isatins in obigem Sinne mit *o*-Phenylendiamin reagiren werden.

Es wird beispielsweise nicht besonders grosse Schwierigkeiten bieten, Körper darzustellen, die Hydroxyl- resp. Amidogruppen enthalten, und die demnach in gewisser Beziehung zu den Eurhodinen und Eurhodolen stehen würden. Selbstverständlich kann auch *o*-Phenylendiamin durch andere *o*-Diamine ersetzt werden.

Das Studium solcher Körper hat für uns besonders deswegen ein Interesse, weil sie die ersten Repräsentanten einer Körperklasse sind, die einerseits in naher Beziehung zum Pyrrol resp. Indol stehen und andererseits Charaktere besitzen, die sie in Beziehung zu wohl be-

kannten Farbstoffen bringen, nämlich den Indulinen und Safraninen. Auch in der Natur kommen Farbstoffe vor, die Abkömmlinge des Pyrrols sind, und zwar die wichtigsten Erzeugnisse der Natur, nämlich der Blutfarbstoff und das Chlorophyll¹⁾, Thatsachen, die eine vielseitige Ausbaugung dieser Körperklasse lohnend machen dürften.

Kersal, Manchester.

503. Arthur Speier: Ueber die Verbindungen des Acetons mit einigen mehrwerthigen Alkoholen.

[Aus dem I. Berliner Universitäts-Laboratorium.]

(Eingegangen am 14. October.)

Nach den Beobachtungen von E. Fischer²⁾ lassen sich die mehrwerthigen Alkohole durch sehr verdünnte Salzsäure bei gewöhnlicher Temperatur leicht mit dem Aceton verbinden. Das Glycerin nimmt dabei ein Molekül Aceton auf, der Mannit dagegen fixirt drei Moleküle desselben. Da bei den stereoisomeren Alkoholen die Anlagerung der Aldehyde nach früheren Versuchen von E. Fischer³⁾ durch die Configuration stark beeinflusst wird, so durfte man erwarten, dass ähnliche Unterschiede bei der Fixirung des Acetons zu Tage treten würden. Ich habe deshalb auf Veranlassung von Hrn. Prof. Fischer die leichter zugänglichen Polyalkohole mit dem Keton combinirt, hier aber einen viel gleichmässigeren Verlauf der Reaction beobachtet, als es bei dem Bittermandelöl der Fall ist; denn Erythrit, Arabit und Adonit nehmen zwei Moleküle Aceton auf, Sorbit und α -Glucoseptit liefern ebenso wie der Mannit ein Triacetonderivat; nur der Dulcitol macht eine Ausnahme, weil hier eine Diacetonverbindung entsteht. Beim Trimethylenglycol endlich sind meine Bemühungen, ein Acetonderivat zu gewinnen, überhaupt erfolglos geblieben.

Diacetone - Erythrit, $C_4H_6O_4(C_3H_5)_2$.

Schüttelt man feingepulverten Erythrit mit der achtfachen Menge trockenem Aceton (Sdp. 56—58°), welches 1 pCt. gasförmige Salzsäure enthält, so löst er sich rasch auf, und nach zwölfstündigem Stehen ist die Reaction beendet. Durch Schütteln mit gepulvertem Bleicarbonat wird nun die Salzsäure entfernt, und das Filtrat verdampft. Der zurückbleibende schwach gelbe Syrup erstarrt beim Erkalten krystallinisch. Die Ausbeute ist quantitativ.

¹⁾ Siehe unsere dritte Abhandlung: »Zur Chemie des Chlorophylls«, Liebig's Annalen.

²⁾ Diese Berichte 28, 1167.

³⁾ Diese Berichte 27, 1530.