

**618. Rudolf Pummerer und Max Goettler:
Über Isatin-anile. (I. Mitteilung.) Darstellung, Hydrat- und
Salzbildung des Isatin-*p*-dimethylamido-2-anils.**

{Aus dem Chem. Institut der Kgl. Bayr. Akad. der Wissensch. zu München.}
(Eingegangen am 12. August 1909.)

Läßt man auf Isatin aromatische Amine einwirken, so findet mit Ausnahme weniger Fälle sehr leicht Kondensation statt unter Bildung der Isatin-3-anile (Aryl-imesatine). Dagegen sind die Isatin-2-anile (α -Isatin-anilide) nur durch die schöne Synthese von Sandmeyer zugänglich geworden, die aber eben doch in jedem einzelnen Fall ziemlich umfangreiche präparative Arbeit erfordert. Es schien uns daher wünschenswert, unter Benutzung des gegebenen technischen Ausgangsmaterials — Indoxyl(säure) — einen bequemen Weg zur Darstellung der 2-Anile zu finden. Ein solcher bot sich nun dar in der Einwirkung aromatischer Nitrosoverbindungen, einer Methode, die von P. Ehrlich und F. Sachs¹⁾ aufgefunden und von letzterem auf eine große Zahl von Methylenverbindungen angewendet worden ist. Dabei wurde die Reaktion fast immer in alkoholischer Lösung vorgenommen, wenn nötig unter Zusatz eines alkalischen Kondensationsmittels. H. Bechhold²⁾ hat bereits Indoxylsäure mit Nitrosoantipyrin durch Kochen in alkoholischer Lösung kondensiert und in 35 % Ausbeute das entsprechende Azomethin erhalten, daneben Indigo.

Wir haben nun gefunden, daß man durch Einwirkung aromatischer Nitrosoverbindungen auf Indoxyl(säure) in wäßriger Lösung die gesuchten Isatin-2-anile gut gewinnen kann; damit ist zugleich ein bequemer Weg zur Überführung von Indoxyl in Isatin gegeben. Der Badischen Anilin- und Sodafabrik sprechen wir für die bereitwillige Überlassung verschiedener Ausgangsmaterialien auch hier unseren besten Dank aus.

Einwirkung von Nitroso-benzol und *p*-Nitroso-dimethylanilin auf Indoxylsäure.

Die Einwirkung der Nitrosoverbindungen findet schon in neutraler, wäßriger Lösung in der Kälte momentan statt, die Ausbeuten an Anil betragen bis zu 75 % der Theorie. Bei der Einwirkung von Nitroso-benzol erhält man so unter Abspaltung von Kohlensäure und Wasser das von Sandmeyer³⁾ entdeckte Isatin-2-anil. In Gegenwart von 10-proz. Natronlauge tritt dagegen die

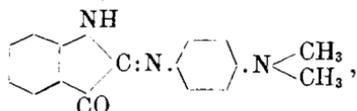
¹⁾ Diese Berichte **32**, 2341 [1899]. ²⁾ Diese Berichte **36**, 4131 [1904].

³⁾ Buntrock, Ztschr. f. Farbenind. II, 129.

Anilbildung sehr in den Hintergrund, es entsteht neben Indigo hauptsächlich ein violetter Küpenfarbstoff, der als Indigrot-2-anil erkannt wurde.

Ein ähnlicher blauvioletter Farbstoff und sehr viel Indigo entsteht bei der Einwirkung von Nitroso-dimethylanilin auf Indoxylsäure in Gegenwart von 10-proz. freiem Alkali. In schwach alkalischer oder neutraler Lösung erhält man dagegen in sehr guter Ausbeute ein blaurotes Zwischenprodukt vom Schmp. 105°, das dem gesuchten Dimethylamidoanil (Schmp. 182°) sehr ähnlich ist und außerordentlich leicht, z. B. durch Umkrystallisieren, in dieses übergeht. Die Spaltung des Zwischenprodukts mit heißer Mineralsäure liefert Isatin (Ausbeute 70 %, berechnet auf Indoxylsäure).

Das *p*-Dimethylamido-2-anil des Isatins,



krystallisiert aus Chloroform in blauroten Prismen, die sich in verschiedenen Lösungsmitteln mit wechselnder Farbe lösen, z. B. in Methylalkohol rot, in Schwefelkohlenstoff blau. Aus wäßrigem Aceton umkrystallisiert — so erhält man es am besten aus dem Zwischenprodukt —, bildet es prachtvolle, grün metallglänzende Prismen; in dieser Substanz liegt ein Hydrat des Anils mit 1½ Krystallwasser vor. Das Wasser entweicht an der Luft nicht, im Exsiccator oder bei 100° wird es jedoch leicht abgegeben. Auch aus wenig Wasser enthaltenden Lösungsmitteln, z. B. feuchtem Amylalkohol, kommt das Anil als Hydrat heraus, ebenso beim offenen Verdunsten seiner Lösung in Äther oder Pyridin. Löst man das wasserfreie Anil in verdünnter Säure und fällt rasch mit Alkali, so erhält man ebenfalls das Hydrat, dessen alkoholisch wäßrige Lösung neutral reagiert. Daß die Salze Schiffischer Basen in manchen Fällen zur Wasseraufnahme geneigt sind, ist durch die Arbeiten von Hantzsch und Schwab¹⁾, sowie Dimroth und Zoeppritz²⁾ bekannt geworden, aber die freien Basen zeigen dort diese Neigung nicht, im Gegensatz zu unserem Fall.

Läßt man die saure Lösung des Anils kurze Zeit stehen, so tritt durch Spaltung Isatin auf, das in der berechneten Menge aus der Flüssigkeit auskrystallisiert; die Lauge enthält Amidodimethylanilin. Dieselbe Isatin-Spaltung wird auch schon durch schwächere Säuren

¹⁾ Diese Berichte **34**, 823 [1901].

²⁾ Diese Berichte **36**, 984 [1903].

(z. B. Phosphorsäure oder 5-proz. Weinsäure) bewirkt. Versetzt man derartig »gespaltene« Lösungen des Anils mit Bicarbonat, so krystallisiert allmählich aus der Flüssigkeit das noch unbekannte Isatin-*p*-dimethylamido-3-anil.

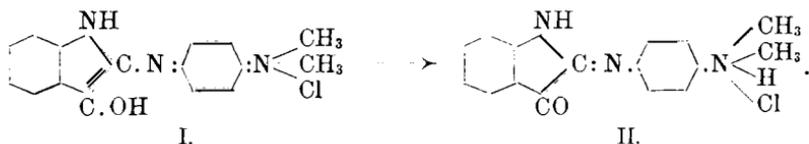
Das *p*-Dimethylamido-2-anil löst sich zum Unterschied vom einfachen 2-Anil in Natronlauge nur spurenweise auf; mit alkoholischem Kali gibt es dieselbe intensiv blaue Farbenreaktion. Bei der Alkylierung mit Natriumäthylat und Jodmethyl tritt die Methylgruppe an den Indol-Stickstoff; durch diese Substitution wird die Fähigkeit der Hydratbildung aufgehoben. Die Farbe der methylierten Verbindung ist bedeutend tiefer, nämlich blau.

Salzbildung des Isatin-*p*-dimethylamido-2-anils.

Das Isatin-*p*-dimethylamido-2-anil bildet zwei Reihen von Salzen, gelbe und blaue. Mit einem Überschuß von ätherischer Salzsäure entsteht ein gelbes Dichlorhydrat, dessen sauer reagierende Lösung sehr rasch Isatin abscheidet. Versetzt man aber die Benzol- oder Chloroformlösung der Base mit der für 1 Mol. berechneten Menge verdünnter, ätherischer Salzsäure, so erhält man ein blaues Monochlorhydrat, dessen Lösung neutral reagiert. Das Salz zieht bei der Darstellung und Isolierung stets begierig Wasser an; auch im Exsiccator hält es hartnäckig $\frac{1}{2}$ Molekül Wasser fest, das erst beim Erwärmen über 100° entweicht. Hierbei erleidet aber das Salz eine wesentliche Veränderung, es färbt sich nämlich gelb und ist nunmehr in Chloroform unlöslich. Wasser löst auch dieses Salz mit tief braunroter Farbe und neutraler Reaktion; diese Lösung scheidet allmählich Isatin ab. Das blaue wie das gelbe Monochlorhydrat lösen sich in Phenol blau, diese blaue Lösung liefert beim Füllen mit Benzol-Petroläther das blaue Salz. Man hat also die Möglichkeit, auf diese Weise das gelbe Salz in das blaue zurück zu verwandeln. Übrigens geht das blaue außer durch Erhitzen noch durch Verreiben mit (auch feuchtem) Äther oder Aceton in das gelbe Salz über. Die Molekulargewichtsbestimmungen des blauen Salzes in Phenol sprechen für die einfache Formel. Noch zwei andere Salze der blauen Reihe wurden dargestellt, nämlich ein Pikrat (+ $\frac{1}{2}$ Pikrinsäure) und ein Oxalat (+ $1\frac{1}{2}$ Oxalsäure). Beachtenswert ist das Auftreten der Zahl $\frac{1}{2}$ sowohl beim Hydrat wie bei der analytischen Zusammensetzung der Salze.

Im Vorstehenden sind zum ersten Mal von einer Azomethinverbindung zwei verschiedenfarbige Salze mit einem Äquivalent Säure beschrieben. Bei der Salzbildung von Amido- und

Oxy-azomethinen ist schon in vielen Fällen¹⁾ Farbvertiefung festgestellt und chinoide Konstitution dieser Salze diskutiert worden. Hier muß betont werden, daß manchmal auch die Azomethin-Gruppe $\text{N}:\text{CH}$. als solche tief gefärbte Salze liefert. So ist das Chlorhydrat des farblosen *o*-Chlorbenzyliden-*p*-chloranilins²⁾ gelb und aus dem gelben Isatin-3-anil erhielten wir ein tief braunrotes Chlorhydrat. Dagegen bildet das dunkle Isatin-2-anil, die Grundsubstanz unserer oben beschriebenen Verbindung, belle Salze, also kann man unser blaues Chlorhydrat nicht ohne weiteres als Anilsalz auffassen. Die Verhältnisse erinnern vielmehr lebhaft an die analogen Erscheinungen bei Amino-azoverbindungen, die von J. Thiele³⁾ entdeckt und neuerdings besonders von A. Hantzsch und F. Hilscher⁴⁾ systematisch untersucht worden sind; die dort gegebene Formulierung erweist sich auch in unserem Fall als brauchbar. Man kann annehmen, daß in dem blauen Monochlorhydrat ein chinoides Dimethylimoniumsalz (I) vorliegt, das sich unter verschiedenen Bedingungen in das beständigere gelbe, normale Salz verwandelt:



Auch bei anderen Anilen wurde die Bildung tief gefärbter Salze beobachtet, so beim *p*-Phenylamido-2-anil und dem analogen Derivat des Thionaphthenchinons. Schließlich möge noch folgende Übergangsreihe Platz finden, deren ähnlich gebaute Glieder zur Bildung tief gefärbter Monochlorhydrate befähigt sind:

- | | |
|--|--|
| 1. $\text{Ar}:\text{N}:\text{N}:\text{Ar}:\text{NH}_2$ | 2. $\text{Ar}:\text{CH}:\text{N}:\text{Ar}:\text{NR}_2$ |
| 3. $\text{O}_2\text{N}:\text{Ar}:\text{N}:\text{CH}:\text{Ar}:\text{NR}_2$ ⁵⁾ | 4. $\text{CH}_3:\text{CO}:\text{CH}:\text{CH}:\text{Ar}:\text{NR}_2$ ⁶⁾ |

¹⁾ F. J. Moore und Gale, Amer. Chem. Journ. **30**, 394; Moore und Woodbridge jr., ibid. **30**, 1001, über Verfärbung von Salzen sind Versuche im Gange; F. G. Pope, Journ. Chem. Soc. **93**, 532; Pope und Fleming, **93**, 1914 [1908].

²⁾ Hantzsch und Schwab, loc. cit.

³⁾ Diese Berichte **36**, 3965 [1903].

⁴⁾ A. Hantzsch und F. Hilscher, diese Berichte **41**, 1171 [1908]; **42**, 2129 [1909].

⁵⁾ Guyot und Granderye, Compt. rend. **134**, 550. Base orange-gelb, Chlorhydrat violett.

⁶⁾ Rupe und Siebel, Chem. Zentralbl. **1906**, II, 1324. Base stroh-gelb, Salzlösung tiefrot.

Experimentelles.

I. Einwirkung von Nitroso-benzol¹⁾ auf Indoxylsäure.

Zur Darstellung von Isatin-2-anil wurde technische Indoxylsäure-Schmelze in heißem Wasser unter Luftabschluß gelöst und unter sorgfältiger Kühlung mit verdünnter Schwefelsäure abgestumpft, so daß eben noch keine Fällung eintrat; 3500 ccm Flüssigkeit enthielten schließlich 44 g Indoxylsäure. Dieser Lösung wurden 35 g Natriumbicarbonat zugefügt und unter gutem Rühren in einem offenen Stutzen bei etwa 10° eine alkoholische Lösung von Nitrosobenzol (etwa 1½ Mol.-Gew.) zuließen gelassen. Den Zeitpunkt, wo alle Indoxylsäure reagiert hat, erkennt man daran, daß der Auslauf einer auf Fließpapier gebrachten Probe nach einigen Minuten beim Ansäuern keine Blaufärbung von Indigo mehr bestehen läßt. Der zu Beginn der Reaktion ausfallende hellbraune Niederschlag wird allmählich dunkler und klumpt zusammen; er wird auf Kaliko abgesaugt und auf Ton getrocknet, wobei vollständige Erhärtung der weichen Masse eintritt (Rohgewicht 80 g). Das aus Benzol umkrystallisierte Produkt (28.5 g = 52 % der Theorie) schmolz übereinstimmend mit der Literaturangabe bei 125–126°; um allzu große Verluste zu vermeiden, beschleunigt man die Krystallisation durch Impfen; bei längerem Stehen sind manchmal Spuren eines roten Körpers — vermutlich Dianil — beigemischt.

Das nach dem vorstehenden Verfahren dargestellte Rohprodukt enthält nur wenig Indigo, daneben noch etwas violetten Farbstoff. Durch Einblasen von Luft in die grün fluoreszierende Lauge erhält man noch etwa 10 g dieser beiden Produkte. Die Bildung der letzteren wird zur Hauptreaktion, wenn man in Gegenwart von 10-proz. Natronlauge arbeitet.

II. Kondensation von *p*-Nitroso-dimethylanilin und Indoxylsäure.

Die Reaktion von *p*-Nitrosodimethylanilin und Indoxylsäure findet schon in essigsaurer Suspension statt. Hierbei, wie mit wachsendem Alkaligehalt der Flüssigkeit, tritt aber die Bildung von Indigo und dem Analogon des oben erwähnten violetten Farbstoffs in den Vordergrund. Die besten Bedingungen für die Bildung des anilähnlichen Kondensationsproduktes und damit für die Darstellung von Isatin sind in neutraler oder schwach saurer Lösung gegeben. Man arbeitet etwa wie folgt: Zu einer neutralen Lösung von 22 g Indoxyl-

¹⁾ Die Darstellung des Nitrosobenzols erfolgte nach D. R.-P. 89978, Frdl. IV, 47.

säure in etwa 2 l Flüssigkeit läßt man eine Lösung von *p*-Nitrosodimethylanilinchlorhydrat von bekanntem Gehalt zulließen, bis alle Indoxylsäure reagiert hat¹⁾. Es wurden 22 g eines 90-prozentigen technischen Chlorhydrats verbraucht, die in 570 ccm Wasser gelöst waren. Vor der Zugabe von je 50 ccm Chlorhydratlösung fügt man der Reaktionsflüssigkeit die zum Abstumpfen der Säure nötige Menge Natriumbicarbonat (im ganzen 10 g) in wäßriger Lösung von bestimmtem Gehalt zu. Während der Operation wird lebhaft gerührt; die Temperatur beträgt 15°. Der sich anfangs abscheidende Körper ist gelbbraun, verwandelt sich aber nach kurzer Zeit in ein violettes Krystallpulver, das abgesaugt und auf Ton getrocknet wird; Ausbeute 30–34 g. Aus der Lauge können durch Einblasen von Luft noch weitere 2–3 g isoliert werden.

Zwischenprodukt.

Das rohe Material besteht der Hauptmenge nach aus einer Substanz, die dem fertigen Dimethylamidoanil außerordentlich nahe steht, sehr leicht in dieses übergeht, aber damit nicht identisch ist. Während dieses bei 182° schmilzt, erweicht das Rohprodukt schon etwas unter 100°, um bei 105° zu schmelzen. Dieser Schmelzpunkt ändert sich nicht wesentlich, wenn man die Substanz in 80-prozentigem Sprit unter Kühlung auflöst und in Wasser einfiltriert. Dabei wird keineswegs alle Substanz wieder ausgefällt; aber auch bei dreimaliger Wiederholung dieser Operation findet keine Änderung des Schmelzpunktes statt, ebensowenig, wenn man aus eiskalter $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure umlöst und mit Bicarbonat fällt. Die Fällungen aus Alkohol stellen rote, mikrokristallinische Flitter dar, während das fertige Anil bei derselben Behandlung derbe, grün metallglänzende Prismen liefert; die erstere Fällung wird beim Reiben auf Ton sehr stark elektrisch, die letztere nicht. Die Farbe des in Äther dargestellten Chlorhydrats ist grünlichbraun, zum Unterschied von der gelben des Anilchlorhydrats. Die Lösung des Zwischenproduktes in Säuren gibt auf Zusatz von Ferrocyankalium eine blauschwarze Fällung, die beim Zersetzen mit Alkalien den oben erwähnten blauvioletten Farbstoff in unreinem Zustand liefert. Diese Reaktion bleibt beim fertigen Anil aus.

Da das Zwischenprodukt schon beim Auflösen in Äther und Verdunsten des Lösungsmittels, beim Auflösen in Aceton und Fällen mit Wasser, beim Umkrystallisieren aus irgend welchen Lösungsmitteln, z. B. Amylalkohol oder Chloroform, in Anil vom Schmp. 182° übergeht, so ist es uns leider nicht gelungen, die Substanz in reinem Zustand darzustellen. Die Analysenzahlen

¹⁾ Prüfung wie bei Nitrosobenzol. In beiden Fällen wurde die Kondensation bloß in wäßriger Lösung untersucht.

der luft- oder exsiccatorrocknen Substanz stimmen auch bei gleicher Darstellungsweise nicht befriedigend überein, stehen aber den für das Anil berechneten zum Teil sehr nahe. Auch das — möglicherweise isomere — Zwischenprodukt ist zur Wasseraddition befähigt, die Werte schwanken zwischen $\frac{1}{2}$ und $1\frac{1}{2}$ Molekülen.

Zur

Darstellung von Isatin

erhitzt man ohne weitere Reinigung 10 g des lufttrocknen Materials mit 30 ccm Wasser und 15 g konzentrierter Schwefelsäure $\frac{1}{4}$ Stunde lang auf dem Wasserbade, kühlt mit Eis, saugt ab und löst das Isatin in Natronlauge. Das Filtrat vom Indigo und violetten Farbstoff liefert beim Ansäuern 3.95 g reines Isatin¹⁾ (d. i. umgerechnet auf die Gesamtmenge 69 % der Theorie). Der durch Säure vom Indigo (0.53 g) getrennte violette Farbstoff wiegt 0.1 g. Dieser entsteht als Hauptprodukt beim Arbeiten in 10-prozentiger Natronlauge. Hier sowie in essigsaurer Lösung wirkt Nitrosodimethylanilin stark oxydierend; die annähernd neutrale Lösung bietet für die Methylen-Kondensation die besten Bedingungen.

Verwendet man an Stelle von Indoxylsäure Indoxyl, so sind die Resultate ähnlich; im allgemeinen entsteht etwas mehr Indigo, z. B. als Hauptprodukt (42 %) in 10-prozentiger Natronlauge. Nur Indigo lieferte unter diesen Bedingungen *p*-Nitroso-diphenylamin; aber auch da kann man Anilbildung erzielen, z. B. beim Versetzen einer schwach alkalischen Indoxylsäurelösung mit in Alkohol gelöster Nitrosobase.

III. Isatin-*p*-dimethylamido-2-anil.

Darstellung und Beschreibung.

Zur Verwandlung des unter II beschriebenen Zwischenproduktes in Anil löst man es am besten in warmem, 80-prozentigem Aceton auf; beim Erkalten krystallisieren äußerst intensiv gefärbte, grün metallglänzende, an den Enden abgerundete Prismen vom Schmp. 182°, die im durchfallenden Licht rote Farbe zeigen; auch der Strich ist rot, das in der Reibschale gepulverte Produkt ist grün. Aus der Acetonlauge wird durch Zusatz von etwa dem doppelten Volumen Wasser noch eine weitere Menge von Krystallen gefällt; die Gesamtausbeute beträgt 50–60 % der Theorie, berechnet auf Indoxylsäure. Die grünen Krystalle sind ein Hydrat des gesuchten Anils, dessen Molekül $1\frac{1}{2}$ Krystallwasser addiert (Bestimmung I). Beim Liegen im Exsiccator oder beim Trocknen (100°) verlieren sie das gesamte

¹⁾ Das andere Spaltungsstück, *p*-Amido-dimethylanilin, wurde durch seine Benzalverbindung (Schmp. 98°) und die Methylenblau-Reaktion nachgewiesen.

Wasser und liefern das Dimethylamidoanil, das bei dieser Darstellungsweise rotgrün dichroitische, metallglänzende Prismen vom Schmp. 182° bildet. Aus Chloroform krystallisiert die Substanz in blauroten Prismen oder Tafeln.

0.3607, 0.5966, 0.3245 g Sbst.: 0.0336, 0.0552, 0.0305 g H_2O .

$C_{16}H_{15}ON_3 + 1\frac{1}{2}H_2O$.

Ber. H_2O 9.24. Gef. H_2O (I) 9.3, (II) 9.25, (III) 9.39.

0.1414 g Sbst.: 0.3763 g CO_2 , 0.0730 g H_2O . — 0.2010 g Sbst.: 30.4 ccm N (18° , 699 mm). — 0.1900 g Sbst.: 27 ccm N (16° , 721 mm).

$C_{16}H_{15}ON_3$. Ber. C 72.39, H 5.69, N 15.88.

Gef. » 72.57, » 5.77, » 16.31, 15.70.

In Methylalkohol löst sich das Anil mit rein roter Farbe leicht auf; Essigester löst blaurot, ebenso Chloroform; Benzol löst kalt schwer mit violettblauer Farbe, noch schwerer Äther oder Schwefelkohlenstoff; die Lösung in letzterem Solvens ist rein blau. Addition irgend eines Lösungsmittels — abgesehen von Wasser — wurde nicht beobachtet. Dieses wird aber sehr begierig auch aus organischen Lösungsmitteln angezogen (z. B. aus Äther, Amylalkohol, Alkohol); auch beim Verdunsten der Pyridinlösung an der Luft erhält man das Hydrat (Bestimmung III). Ebenso beim Auflösen der wasserfreien Verbindung in Säure und Fällen mit Wasser (Bestimmung II). An der Luft ist das Hydrat vollkommen beständig; eine Molekulargewichtsbestimmung (gef. 200) in Äthylenbromid zeigte Zerfall in die Komponenten an.

Salzbildung.

Chlorhydrate. Schüttelt man das Dimethylamidoanil oder sein Hydrat mit einem Überschuß von ätherischer Salzsäure, so erhält man ein (eventuell noch etwas wasserhaltiges) gelbes Dichlorhydrat vom Schmp. $135-136^{\circ}$, das nach dem Trocknen im Exsiccator analysiert wurde. Hier wie in den folgenden Fällen wurden die Salze einfach in Wasser gelöst und die Säure gefällt.

0.1526 g Sbst.: 0.1288 g AgCl.

$C_{16}H_{15}ON_3, 2HCl$. Ber. Cl 20.96. Gef. Cl 20.87.

Arbeitet man dagegen unter Vermeidung eines Überschusses von Salzsäure, so läßt sich ein blaues Monochlorhydrat erhalten. 2.4 ccm einer titrierten ätherischen Chlorwasserstoffsäure (entsprechend 137 mg HCl) werden mit ca. 20 ccm Petroläther verdünnt und unter gutem Schütteln und Feuchtigkeitsabschluß zugetropft zu einer Lösung von 1 g Dimethylamidoanil in 70 ccm Chloroform. Ein Teil des Salzes fällt sofort aus; bei mehrstündigem Stehen krystallisieren prächtige, blaue Prismen mit violetter Metallglanz, die unter Ausschluß

von Feuchtigkeit abgesaugt und im Exsiccator getrocknet werden. Auch bei Verwendung von 200 ccm Benzol statt Chloroform als Lösungsmittel wird ein sehr schön krystallinisches Produkt erhalten. Das Chlorhydrat hält meist Spuren von Base beigemischt, die durch kurzes Digerieren mit warmem Benzol extrahiert werden. Das so gereinigte Salz löst sich in Chloroform oder Phenol mit blauer Farbe, in Essigester oder Alkohol blaurot, in Wasser tief braunrot.

Diese frisch bereitete, wäßrige Lösung reagiert neutral; sie färbt Filtrierpapier und blaues Lackmuspapier mit demselben rotvioletten Ton an, in dem nicht eingetauchten Teil bleibt das Lackmuspapier blau. Das blaue Salz zieht bei der Darstellung und Isolierung sehr gierig Feuchtigkeit an, die im Exsiccator bis auf $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser wieder weggeht. Die Analyse des exsiccatorgetrocknen blauen Monochlorhydrats gab folgende Werte:

0.0838 g Sbst.: 0.0387 g AgCl.

$C_{16}H_{15}N_3O, HCl + \frac{1}{2} H_2O$. Ber. Cl 11.42. Gef. Cl 11.42.

Wasserbestimmung (120°). Ber. H_2O 2.89. Gef. H_2O 2.72 bzw. 2.75.

0.2008 g bzw. 0.1089 g Sbst. verloren 0.0055 g bzw. 0.0030 g H_2O .

Molekulargewichtsbestimmungen des Salzes in Phenol ergaben Werte zwischen 240 und 205 (einfaches Molekulargewicht 301); die niedrigen Zahlen finden zum Teil ihre Erklärung durch eine beginnende Zersetzung der Phenollösung.

Die Entstehung des gelben Chlorhydrats beobachtet man beim Erhitzen des blauen im Schmelzpunktsrohr von etwa 100° ab. Das gelbe Salz, bei 120° dargestellt, schmilzt unscharf zwischen 210—220° unter Zersetzung. Es entsteht auch beim Verreiben des blauen mit Äther oder Aceton in der Reibschale. Auch die feuchten Lösungsmittel bewirken diese Veränderung. Chloroform löst das blaue Salz mit blauer Farbe, das gelbe nicht. Phenol, Alkohol und Wasser lösen beide Salze mit jeweils der gleichen Farbe. Die frisch bereitete, wäßrige Lösung scheidet beim Versetzen mit Alkalien das grüne Hydrat ab; läßt man sie einige Zeit stehen, so wird die Reaktion sauer, und aus der Flüssigkeit krystallisiert Isatin.

Oxalat. 1 g Dimethylamido-2-anil wurde fein gepulvert und mit einer ätherischen Lösung von 1 g wasserfreier Oxalsäure (ber. für 2 Mol. Oxalsäure 0.61 g) 48 Stunden geschüttelt. Das gebildete blaue Salz läßt sich aus Alkohol rasch umkrystallisieren und bildet dann blaue Nadelchen vom Schmp. 155°. Chloroform löst sehr schwer mit blauer Farbe, Aceton violettrot, Wasser braun. In Benzol ist das Salz unlöslich. Das exsiccatorgetrockne Salz wurde analysiert.

0.1890 g bzw. 0.2214 g Sbst.: 0.0397 g, bzw. 0.0463 g CaO.

$C_{16}H_{15}ON_3 + 1\frac{1}{2} C_2O_4H_2$.

Ber. Oxalsäure 33.73. Gef. Oxalsäure 33.68, 33.54.

Pikrat. Konzentrierte Chloroformlösungen von Pikrinsäure und Anil zusammengewogen, geben eine tief blau gefärbte Flüssigkeit, aus der allmählich ein Pikrat krystallisiert. Man erhält es auch durch Schütteln des Anils mit einer Äther-Pikrinsäure-Lösung. Aus Benzol umkrystallisiert, bildet das Pikrat blauschwarze, im durchfallenden Licht gelbgrüne, flache Prismen vom Schmp. 179—180°. Chloroform löst blau, ebenso Benzol. Letzteres löst heiß sehr schwer, aber kalt fast gar nicht. Aceton und Alkohol lösen leicht mit roter Farbe. Das aus Benzol umgelöste Pikrat enthält $\frac{1}{2}$ Molekül Pikrinsäure.

0.1062 g Sbst.: 0.2325 g CO₂, 0.0457 g H₂O.

C₁₆H₁₅ON₃ + $\frac{1}{2}$ C₆H₃N₃O₇. Ber. C 60.04, H 4.34.

C₁₆H₁₅ON₃·C₆H₃N₃O₇. » » 53.41, » 3.67.

Gef. » 59.71, » 4.60.

Alkylierung des Dimethylamido-2-anils.

5 g Dimethylamidoanil wurden in 100 g heißem Alkohol gelöst, 9.2 g einer 5-prozentigen Natriumäthylatlösung zugegeben und in die unter Rückfluß siedende Mischung 2.84 g Jodmethyl eingetropfelt. Nach $\frac{3}{4}$ -stündigem Kochen wurden nochmals dieselben Mengen der Reagenzien zugegeben. Nach einer weiteren halben Stunde wurde abgekühlt, die blaue Lösung mit Wasser gefällt und die Abscheidung der blauen Substanz durch Zugabe von etwas Kochsalzlösung beschleunigt. Die abgesaugte, etwas schmierige Krystallisation (3 g) wird aus wäßrigem Aceton umkrystallisiert: schwarze, metallglänzende Tafeln und Spieße vom Schmp. 125—126°. Petroläther löst auch heiß ziemlich schwer; aus Ligroin ist das Anil umkrystallisierbar. Benzol löst schon in der Kälte sehr leicht, Alkohol heiß sehr leicht; beim Abkühlen erfolgt Krystallisation.

0.1207 g Sbst.: 0.3211 g CO₂, 0.0656 g H₂O.

C₁₇H₁₇ON₃. Ber. C 73.06, H 6.15.

Gef. » 72.55, » 6.08.

0.2 g Anil wurden mit 5 g 1-prozentiger Salzsäure übergossen, nach kurzer Zeit krystallisiert *N*-Methyl-isatin heraus (Schmp. 133° nach dem Umlösen aus Natronlauge). Es ist also der Indolstickstoff methyliert worden. Versuche, ein Hydrat oder Benzol-Additionsprodukt¹⁾ des methylierten Anils zu fassen, waren erfolglos.

p-Dimethylamido-3-anil des Isatins.

Das *p*-Dimethylamido-2-anil des Isatins wird durch Säuren außerordentlich leicht in Isatin und *p*-Amido-dimethylanilin gespalten. Läßt man z. B. eine wäßrige Lösung seiner Chlorhydrate stehen, so kry-

¹⁾ Analog dem später zu beschreibenden Anil des Thionaphthenchinons.

stallisiert — besonders rasch beim Dichlorhydrat — die berechnete Menge Isatin aus der Flüssigkeit. Versetzt man verdünnte, auf solche Art gespaltene Lösungen von 2-Anil mit einem Überschuß von Bicarbonat, so scheiden sich allmählich aus der Flüssigkeit violettrote Prismen von *p*-Dimethylamido-3-anil aus. In Benzol ist die Substanz ziemlich schwer löslich; eine zuerst aus Amylalkohol, dann aus Alkohol, der ziemlich leicht löst, unkrystallisierte Probe bildete dreikantige Prismen vom Schmp. 221—222°.

0.1324 g Subst.: 0.3495 g CO₂, 0.0659 g H₂O. — 0.1563 g Subst.: 0.4146 g CO₂, 0.0770 g H₂O. — 0.1550 g Subst.: 23.1 ccm N (23°, 712 mm).

C₁₆H₁₅ON₃. Ber. C 72.39, H 5.69, N 15.88.

Gef. » 71.99, 72.34, » 5.56, 5.51, » 16.10.

Säuren spalten auch diese Verbindung spielend leicht in Isatin und *p*-Amido-dimethylanilin. Bisulfit liefert mit diesem wie den beiden anderen Dimethylamidoanilen ein farbloses Additionsprodukt. Das der 3-Verbindung wird von Bicarbonatlösung nicht sofort zersetzt, sondern geht farblos in Lösung; erst beim Stehen oder Erwärmen scheidet sich das Anil wieder ab.

619. L. Moeser und H. Borck: Über Verbindungen, die Eisensuperoxyd, FeO₂, enthalten.

[Mitteilung aus dem Universitätslaborat. des Prof. Naumann zu Gießen.]

(Eingegangen am 28. Oktober 1909.)

Bei der Darstellung von Strontiumferrat und dessen Analyse fanden W. Eidmann und L. Moeser¹⁾, daß es bei schwachem Erhitzen unter Sauerstoffabgabe zerfällt und in eine braune Masse übergeht, die sich bei stärkerem Erhitzen an der Luft unter Wiederaufnahme von Sauerstoff in eine schwarze Verbindung verwandelt. Letztere wird durch Wasser langsam, durch Säuren rasch, unter Sauerstoff-Entwicklung und Bildung der betreffenden Strontium- und Ferriverbindungen zersetzt. Die beiden genannten Verfasser vermuteten, daß es sich um ein höheres Oxyd des Eisens, vielleicht FeO₂, handle. Dieselbe schwarze Verbindung wurde erhalten durch Erhitzen eines Gemenges von Fe(OH)₃ und Sr(OH)₂ an der Luft oder im Sauerstoffstrom. Aus den Analysen der so erhaltenen Verbindungen ließen sich jedoch keine sicheren Schlüsse auf die Zusammensetzung ziehen, da die Präparate durch Fe₂O₃, SrO, SrCO₃ und H₂O stark verun-

¹⁾ Diese Berichte **36**, 2290 [1903].