

0.1713 g Sbst.: 15 ccm N (15°, 728 mm).

$C_{12}H_{11}O_5N_2Cl$. Ber. N 9.40. Gef. N 9.81.

Der Äthylester entsteht beim Erwärmen der Säure mit 3-proz. alkoholischer Salzsäure und krystallisiert aus Spirit in lichtbrechenden Blättchen, die bei 241—242° unter Zersetzung schmelzen.

o-Nitro-*m*-chloracetyl-benzylaminaldehyd (Formel IX a oder b, S. 4840.)

(*m*-Chloracetylaminomethyl-*o*-nitro-benzaldehyd).

Oxydiert man unter den üblichen Vorsichtsmaßregeln die *o*-Nitro-*m*-Chloracetyl-benzylaminacrylsäure mit Kaliumpermanganat, so erhält man den *o*-Nitro-*m*-chloracetylbenzylaminaldehyd, welcher aus Alkohol in sehr feinen, zu Büscheln verwachsenen Nadeln vom Schmp. 125° krystallisiert; er ist leicht löslich in Alkohol und Holzgeist, wenig in Chloroform und unlöslich in Benzol und gibt beim Erwärmen mit Aceton und Alkalilauge eine intensive Blaufärbung.

Von diesem Aldehyd stand uns nur eine sehr geringe Menge zur Verfügung; sie war aber ausreichend, um noch das Phenylhydrazon darzustellen, welches sich sofort abscheidet, wenn man den Aldehyd in essigsäure Phenylhydrazinlösung einträgt; es krystallisiert aus Spirit in feinen, zu Büscheln vereinigten Nadeln und schmilzt bei 174°.

0.0968 g Sbst.: 0.1962 g CO_2 , 0.0406 g H_2O .

$C_{16}H_{17}O_3N_4Cl$. Ber. C 55.37, H 4.35.

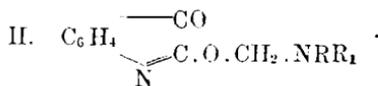
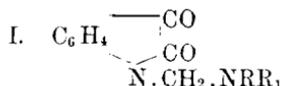
Gef. » 55.27, » 4.69.

**707. Alfred Einhorn und Maximilian Göttler:
Über die Einwirkung von Formaldehyd
und sekundären Basen auf Isatin.**

[Vorläufige Mitteilung aus dem Laboratorium der Kgl. Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingegangen am 13. Dezember 1909.)

Bei der Einwirkung von Formaldehyd und sekundären Basen auf Isatin bilden sich unter Austritt zweier Moleküle Wasser Kondensationsprodukte, welche sich entweder von der Lactamformel I oder Lactimformel II des Isatins ableiten.



Durch die D. R. P. 89979¹⁾ und 92309²⁾ ist es bekannt geworden, daß die Einwirkung von Formaldehyd und sekundären Basen auf Phenole unter Austritt von 2 Molekülen Wasser zu zwei verschiedenen Arten von Verbindungen führen kann, je nachdem die Gruppe $RR_1N \cdot CH_2$ den Wasserstoff des Hydroxyls oder ein Kernwasserstoffatom substituiert; man erhält also entweder dialkylierte Aminomethyläther der Phenole, z. B. $C_6H_5 \cdot O \cdot CH_2 \cdot NRR_1$, oder *N*-dialkylierte Oxybenzylamine, z. B. $C_6H_4 \begin{matrix} OH \\ < \\ CH_2 \cdot NRR_1 \end{matrix}$, Basen, welche gegen kalte Mineralsäuren und Alkalien vollkommen beständig sind. Andererseits gelangte Sachs³⁾, als er ein Säureimid, das Phthalimid, der gleichen Reaktion unterwarf, zu basischen Verbindungen von der Zusammensetzung $C_6H_4 \begin{matrix} CO \\ < \\ CO \end{matrix} N \cdot CH_2 \cdot NRR_1$, in welchen der Imidwasserstoff durch $CH_2 \cdot NRR_1$ ersetzt ist, die aber von Mineralsäuren und Alkalien leicht gespalten werden.

Da auch die von uns erhaltenen Isatin-Basen unbeständig sind und nicht nur durch Säuren, sondern schon beim Erwärmen mit Wasser unter Abspaltung von Formaldehyd und Rückbildung von Isatin zersetzt werden, so glauben wir für sie der Formel I den Vorzug geben zu sollen.

N-Diäthylaminomethyl-isatin.

Kocht man die alkoholische Lösung von 10 g Isatin, 6 g Formaldehyd von 40% und 5 g Diäthylamin 8—9 Stunden unter Rückfluß und dunstet dann ein, so hinterbleibt ein rotbraun gefärbtes Öl als rohes Reaktionsprodukt. Zur Reinigung löst man es unter Kühlung vorsichtig in verdünnter Salzsäure auf, filtriert schnell von unverändertem Isatin und schmierigen Produkten ab und sättigt das Filtrat unter guter Kühlung sofort mit kohlen saurem Kalium, wobei sich ein zähes Öl abscheidet, das bald zu orangeroten Flocken erstarrt, dann in Äther aufgenommen wird und beim Verdunsten desselben wiederum als braunes basisches Öl hinterbleibt, das beim Erkalten krystallisiert.

Wird diese Isatinbase in wenig Chloroform gelöst und vorsichtig Ligroin hinzugesetzt, bis sich Öltropfen abscheiden, und filtriert man nun die Flüssigkeit ab, so scheidet sich beim langsamen Verdunsten das Diäthylaminomethyl-isatin in roten, zu großen Rosetten vereinigten, derben Krystallen ab, welche man mit Ligroin auswäscht und die bei 77—78° schmelzen.

¹⁾ Friedländer, Fortschr. der Teerfarbenfabrikation, Bd. IV, 983.

²⁾ Desgl. Bd. IV, 103.

³⁾ Diese Berichte 31, 32, 33 [1898].

0.2774 g Sbst.: 0.6852 g CO₂, 0.1714 g H₂O. — 0.2157 g Sbst.: 23 ccm N (14°, 727 mm).

C₁₃H₁₆O₂N₂. Ber. C 67.18, H 6.94, N 12.09.
Gef. » 67.36, » 6.91, » 11.99.

Die Base ist in Äther, Alkohol, Chloroform, Essigäther und Benzol leicht löslich, auch von Wasser wird sie leicht mit alkalischer Reaktion aufgenommen; kocht man die wäßrige Lösung jedoch, so verschwindet die Reaktion, die Base zersetzt sich, es entweicht Formaldehyd und Diäthylamin, und es scheidet sich beim Erkalten Isatin ab; der gleiche Zerfall tritt auch bei der Behandlung mit Mineralsäuren ein.

Mit *o*-Phenylendiamin konnte die Verbindung in alkoholischer Lösung bisher noch nicht zur Reaktion gebracht werden, und beim Erwärmen mit demselben in essigsaurer Lösung entsteht unter Zersetzung Indophenazin vom Schmp. 285°.

N-Äthylphenylaminomethyl-isatin.

Wenn 2 g Isatin, 1.9 g Monoäthylanilin und 5 g Formaldehyd von 40% in alkoholischer Lösung 8 Stunden gekocht werden, so erhält man, in allerdings sehr geringer Menge, das Äthylphenylaminomethyl-isatin, welches genau so wie die vorhergehende Verbindung isoliert wurde und sich aus der Chloroform-Ligroin-Mischung in tiefroten, zu Drusen vereinigten, blättrigen Krystallen abscheidet, die bei 98° schmelzen.

Die Verbindung ist in den gebräuchlichen organischen Solvenzien, ausgenommen Ligroin, sehr leicht löslich, mit Wasser kann man sie wohl ihrer schweren Löslichkeit wegen einige Zeit kochen, ohne daß Zersetzung erfolgt.

0.1222 g Sbst.: 0.3274 g CO₂, 0.0662 g H₂O. — 0.1336 g Sbst.: 12.4 ccm N (151°, 717 mm).

C₁₇H₁₆O₂N₂. Ber. C 72.80, H 5.75, N 10.02.
Gef. » 73.07, » 6.06, » 10.24.

Das Studium dieser Verbindungen soll fortgesetzt werden.