

Das Salz riecht höchst unangenehm und ist in Alkohol, Äther, Essigester und Chloroform leicht löslich. Das frisch bereitete Salz schmilzt rasch erhitzt bei etwa 130° und zersetzt sich dann plötzlich.

Di-*sek.*-butyl-bleidibromid.

Die ätherische Lösung des roten Öls wurde stark gekühlt und tropfenweise mit gekühlter ätherischer Bromlösung versetzt, bis die Farbe hellgelb war. Der Äther wurde im Vakuum verdunstet und der Rückstand aus heißem Alkohol krystallisiert.

0.1614 g Sbst.: 0.1006 g PbSO₄. — 0.3006 g Sbst.: 0.1900 g PbSO₄. —
0.2282 g Sbst.: 0.1778 g AgBr.

C₈H₁₈PbBr₂. Ber. Pb 43.04, Br 33.27.

Gef. » 42.47, 43.17, » 33.16.

Das erhaltene Salz bildete gelbe Nadeln von schwach metallischem Geruch, leicht löslich in heißem Alkohol, schwerer in kaltem Alkohol, Äther und Chloroform. Beim Erhitzen verhält es sich wie das Isopropylderivat.

Di-3-pentyl-bleidibromid.

Das Salz wurde analog dem *sek.*-Butylderivat aus dem bei der Elektrolyse von Diäthylketon gewonnenen Öl bereitet. Die Ausbeute war gering. Das Produkt bestand aus schönen, seideglänzenden, aber braungelben, sehr zersetzlichen Krystallen von den ungefähren Löslichkeitsverhältnissen des Butylderivats.

0.1023 g Sbst.: 0.0615 g PbSO₄. — 0.0820 g Sbst.: 0.0602 g AgBr.

C₁₃H₂₂PbBr₂. Ber. Pb 40.47, Br 31.43.

Gef. » 41.05 » 31.24.

45. Rudolf Pummerer:

Über Isatin-anile. IV.¹⁾: Desmotropie-Erscheinungen.

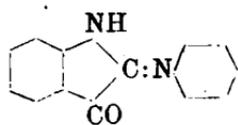
[Aus dem Chem. Labor. der Kgl. Bayer. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 31. Januar 1911.)

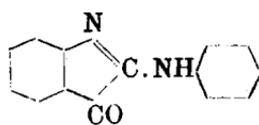
Das Problem der Tautomerie geht zurück auf von Baeyers Arbeiten über das Isatin. Während inzwischen viele andere Fälle von Tautomerie durch Isolierung der beiden Isomeren ausgebaut werden konnten, ist es in der Isatin-Reihe bisher nicht gelungen, eine Verbindung in zwei desmotropen Formen zu fassen, welche der Lactam- bzw. Lactim-Form entsprechen. Im Folgenden werden zwei solche Fälle beschrieben.

¹⁾ III. Mitteilung: B. 43, 1376 [1910]. Dort ist auch die Begründung der angewandten Zählweise gegeben (N = 1).

I. Isatin-2-anil und Isatin-2-anilid:



gelbbraune Blätter



violette Prismen.

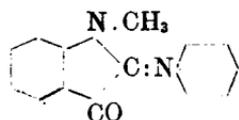
Wie schon Tr. Sandmeyer¹⁾, der Entdecker des Isatin-2-anils (α -Isatinanilids), beobachtet hat, löst sich die Substanz in Alkohol rotbraun, in Benzol aber himbeerrot und krystallisiert hieraus in braunvioletten, langgestreckten Prismen vom Schmp. 126°. Zweifel an der chemischen Identität dieser Krystalle mit den braunen krystallinischen Flocken, in welchen man die Base durch Soda aus ihren Salzlösungen erhält, sind bisher nirgends laut geworden.

Es hat sich nun gezeigt, daß die braune Form von der violetten verschieden ist und aus verdünntem Alkohol in großen gelbbraunen Krystallblättern erhalten werden kann. Beide Isomeren zeigen denselben Schmelzpunkt (126°), auch beim Eingehen in ein vorgewärmtes Bad. Dies ist vermutlich durch die beginnende Umlagerung der braunen Form in die violette zu erklären, denn schon bei längerem Erwärmen auf 110° ließ sich in der gelben Krystallmasse die Bildung einzelner violetter Prismen beobachten. Bei dieser Temperatur sublimieren auch beide Formen unter Bildung gelber Blättchen.

Verhalten gegen Lösungsmittel. Übergießt man feingepulverte Proben der beiden Isomeren mit Petroläther (oder Pinen), so färbt die violette Form das Lösungsmittel sofort rot an, die braune zunächst gar nicht, sondern erst ganz allmählich mit rötlicher Farbe. In Benzol oder anderen Lösungsmitteln von Zimmertemperatur lösen sich beide Isomeren mit annähernd gleicher Farbe; setzt man jedoch die Umwandlungsgeschwindigkeit der Isomeren durch Abkühlen herab, so erhält man aus der gelben Form z. B. mit trockenem, gekühltem Benzol (Chlorbenzol, Äthylenbromid, Methylal) gelbbraune Lösungen, die sich trotz dauernder Kühlung in 1–2 Minuten rot färben. Die violette Form löst sich in den genannten gekühlten Lösungsmitteln sofort rot, in Aceton (oder Phthalsäurediäthylester) von –20° zunächst blaurot, dann braunrot; Alkohole lösen selbst bei –20° sofort rotbraun, die Farbe bleibt beim Erhitzen unverändert. Polymerie konnte ausgeschlossen werden durch rasche kryoskopische Untersuchung der violetten und braunen Form in Benzol, der letzteren auch noch in *p*-Toluidin, das rotbraun löst.

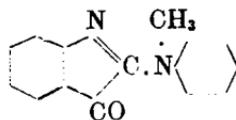
¹⁾ Buntrock, Ztschr. für Farbenindustrie 2, 129 [1903].

Isomere Methylderivate. Da sich chemische Unterschiede der gelbbraunen und violetten Form nur andeutungsweise feststellen lassen, habe ich die entsprechenden Methylderivate dargestellt, um Anhaltspunkte für die Konstitution der Isomeren zu erhalten.



gelbrot

1-Methyl-isatin-2-anil



blauviolett

Isatin-2-methylanilid.

Das methylierte Anil entsteht bei der Alkylierung von Isatin-2-anil mit Natriumäthylat und Jodmethyl und wird durch Säuren in 1-Methylisatin und Anilin gespalten. Das Methylanilid erhält man bei der Umsetzung von Isatinchlorid mit Monomethylanilin in Benzollösung, es liefert bei der Hydrolyse Isatin und Monomethylanilin; letztere Spaltung tritt schon mit wäßrigem Alkohol sehr leicht ein, wie überhaupt das Methylanilid in mehreren Punkten an von Baeyers Isatin-O-methyläther erinnert. So auch in der tieferen Farbe gegenüber dem 1-Methylderivat. Farbe und Metallglanz des blauviolettten Methylanilids erinnern so augenfällig an das nicht methylierte violette Anilid, daß an ihrer Zusammengehörigkeit nicht zu zweifeln ist, während das gelbrote 1-Methylderivat dem gelbbraunen, nicht methylierten Anil entspricht. Die Methylgruppe bringt in beiden Fällen eine merkliche Farbvertiefung mit sich; ein Wandern der Methylgruppe war nicht herbeizuführen.

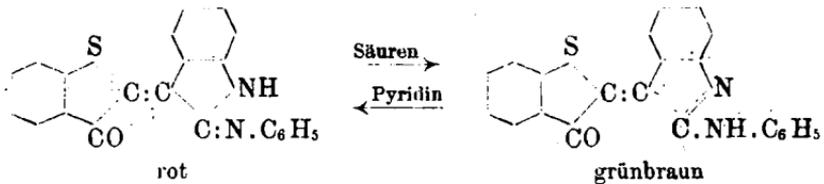
Salzbildung der Isomeren. Auffallend ist der Basizitätsunterschied der methylierten Verbindungen. Schüttelt man die Benzollösungen mit 30-prozentiger Essigsäure, so geht nur das Methylanilid zum Teil in die Säure unter intensiver Gelbfärbung der wäßrigen Schicht. Auch beim Durchschütteln mit konzentrierter Bisulfitlösung reagiert das 1-Methyl-isatin-2-anil nicht, während das Methylanilid fast quantitativ als farblose, schwer lösliche Bisulfitverbindung gefällt wird.

Trotz des Mindergehalts an einem Methyl ist Isatin-2-anil basischer als 1-Methyl-isatin-2-anil; es schließt sich in seinem Verhalten gegen Essigsäure und Bisulfit¹⁾ vollständig dem Methylanilid an, so daß man die Salze von der Anilid-Form ableiten muß. Dies folgt auch aus der Beobachtung, daß das trockne Chlorhydrat beim Übergießen mit einer Mischung von gekühltem Benzol und ganz wenig trockenem Pyridin nicht etwa zuerst eine gelbbraune,

¹⁾ Schwefligsäureverbindung: D. R.-P. 125 916 [1898], Geigy & Co.

sondern sofort eine rote Lösung gibt. Daß aus den wäßrigen Salzlösungen durch Soda oder Bariumcarbonat trotzdem das braune Anil gefällt wird, hat wohl seine Ursache in der umlagernden Wirkung des Wassers. Auch aus der Küpe erhält man bei Luftzutritt braunes Anil, und mit steigendem Wassergehalt enthalten die Alkohollösungen weniger violette Form. Konzentrierte Schwefelsäure löst die violetten Anilide unter Farbaufhellung gelbbraun, während das gelbrote 1-Methyl-isatin-2-anil eine tief braunrote Lösung liefert. Auch das in Benzollösung mit Äther-Chlorwasserstoff darstellbare Chlorhydrat des methylierten Anils ist rot.

II. Thioindigoscharlach-2-anil und -anilid:



In analoger Weise, wie aus Isatin-2-anil und Indoxyl durch alkalische Kondensation Indigrot-2-anil erhalten wird¹⁾, gelangt man bei Verwendung von 3-Oxy-1-thionaphthen zum Thioindigoscharlach-2-anil. Diese Verbindung tritt in zwei desmotropen Formen, einer roten und einer grünbraunen, auf, welche als Anil- bzw. Anilid-Form anzusprechen sind. Wie beim Isatin-2-anil lagert sich auch hier die Anilform beim Erhitzen in das Anilid um, aber schon weit unter dem Schmelzpunkt, nämlich bei 170—180°; das Schmelzen tritt erst bei 226° ein. Überhaupt liegen hier die Verhältnisse der Untersuchung günstiger, da die Umwandlungsgeschwindigkeiten der Isomeren sehr klein sind und sich die Lösungen daher chemisch unterscheiden lassen: Schüttelt man die rote wie die grünbraune Benzollösung mit zweifach normaler Salzsäure durch, so reagiert die erstere nicht, das Anilid wird dagegen vollständig als grünblaues Chlorhydrat gefällt. Durch längere Einwirkung oder starke Säuren wird auch die rote Form in das blaue Chlorhydrat verwandelt, dessen Zerlegung dann die grünbraune Base liefert. Verdünnte Essigsäure entzieht der Benzollösung kein Anilid. In Eisessig läßt sich eine rote Lösung der roten Form bereiten, die sich allmählich in eine violette Lösung der grünbraunen Form verwandelt. Die Umlagerung ließ sich durch das Anwachsen der Leitfähigkeit verfolgen.

¹⁾ III. Mitteilung: B. 43, 1378 [1910].

Eine $1/246$ -Normallösung zeigte bei 25° für die spezifische Leitfähigkeit den Anfangswert $10^{-7} \cdot 3.2$, welcher im Lauf von 6 Stunden auf $10^{-6} \cdot 4.8$ stieg, und nun konstant blieb. Die Lösung enthielt jetzt nur mehr die braune Form, wie sich durch Fällen mit Wasser, Aufnehmen in Benzol und Durchschütteln mit Säure zeigen ließ. Ein Kontrollversuch in $1/165$ -Normallösung gab ein ganz ähnliches Resultat, eine Konstante der Umlagerungsgeschwindigkeit hat sich nicht ergeben; zur quantitativen Untersuchung durch Lösungsmittel ist der Fall auch deshalb wenig einladend, weil die grünbraune Form in Eisessig wie in Nitrobenzol etwas assoziiert ist (gefunden Mol.-Gew. 394, 426 statt 354). Dagegen wurde qualitativ der

Einfluß der Lösungsmittel

studiert. Alle Solvenzien lösen die grünbraune Form kalt sehr schwer, Aceton oder Alkohol fast nicht. Das rote Isomere ist in kaltem Alkohol ebenfalls sehr schwer löslich, schwer in Eisessig, in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Nitrobenzol und Aceton dagegen ziemlich leicht. Letzteres Solvens kann zur Trennung der Isomeren dienen. Nach den neuen Anschauungen, die Dimroth über die Beziehung zwischen Löslichkeit und Gleichgewicht bei intramolekularen Umlagerungen entwickelt hat¹⁾, ist es begreiflich, daß die braungrüne Lösung des Anilids in Benzol oder Nitrobenzol beim Kochen zum großen Teil in eine Lösung der roten Form verwandelt wird²⁾. Die beste Methode zur Überführung der braunen Form in die rote ist Kochen mit Pyridin. Verküpt man die rote Form und bläst dann Luft ein, so scheidet sich genau $2/3$ der Substanz in brauner, $1/3$ in roter Form ab.

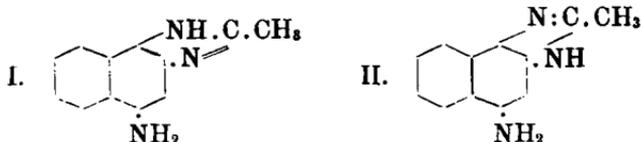
In den letzten Jahren sind mehrere Fälle von Aniliserie aufgefunden und als Stereoisomerie gedeutet worden³⁾. Diese Erklärungsmöglichkeit habe ich bei den Isatinanilen bisher nicht erwähnt. Durch diese Auffassung würde die so deutliche Analogie mit den isomeren Methylverbindungen verdeckt; auch der Umstand, daß beide Isomeren hier das gleiche Salz (der basischen Form) geben, spricht gegen Raumisomerie; ebenso ist die leichte Verwandelbarkeit durch kalte Lösungsmittel am besten mit der Wanderung eines Wasserstoffatoms zu erklären.

¹⁾ A. 377, 127 [1910].

²⁾ Auch das in Petroläther so schwer lösliche Isatin-2-anil (siehe oben), wird durch dieses Solvens größtenteils in violett Anilid verwandelt, wie sich aus der Farbe und einer Verdunstungsprobe der Lösung ergibt.

³⁾ W. Manchot und J. R. Furlong, B. 42, 3030, 4383 [1909]; 43, 3359 [1910]; O. Anselmino, B. 38, 3989 [1905]; 40, 3465 [1907]; 43, 462 [1910]; F. Straus und A. Ackermann, B. 43, 596 [1910].

Der Nachweis dieser Art von Desmotropie bedeutet nun nicht nur für die Chemie des Isatins bzw. der Lactame einen Fortschritt, sondern auch für die der Amidine; zu deren cyclischen Vertretern man ja die Isatinanile rechnen kann. Frühere Fälle von angeblicher Amidin-Desmotropie wurden von Wheeler widerlegt¹⁾. Zu erwähnen sind nur zwei isomere, sehr beständige Formen eines Äthenyltriaminonaphthalins²⁾:



Hier ist Meldola die einseitige Verwandlung von I in II gelungen; die eigenartige Methode — Behandlung mit Eisen und Salzsäure — zeigt aber, daß nicht Wanderung eines Wasserstoffatoms vorliegt, sondern, wie Meldola auch annimmt, intermediäre Bildung eines Reduktionsproduktes.

Experimentelles.

(Mitarbeitet von Dr. F. Grube.)

Isatin-2-anil.

Die früher³⁾ gegebene Vorschrift zur Einwirkung von Nitrosobenzol auf Indoxylsäure ist zweckmäßig so abzuändern, daß schließlich die Reaktionsflüssigkeit $\frac{2}{3}$ Volumprocente Alkohol enthält. $\frac{1}{3}$ der Alkoholmenge wird der Indoxylsäurelösung vorher zugesetzt, $\frac{2}{3}$ dienen zur Lösung des Nitrosobenzols; die Versuchstemperatur soll zwischen 0—8° liegen. Man vermeidet dann das Zusammenklumpen der Masse und erhält 80 % Ausbeute an sehr reinem Produkt. Aus der nach einstündigem Stehen der Reaktionsmischung abgesaugten Flüssigkeit krystallisieren allmählich große, gelbbraune Blätter des Isatin-2-anils, vermischt mit wenig violetten Prismen.

Zur Reindarstellung der braunen Form werden 5 g violettes Anilid (aus hochsiedendem Petroläther umkrystallisiert) in 60 g Sprit gelöst und langsam in 300 g mit Eisstücken versetztes Wasser getropft. Die hellgelbe trübe Flüssigkeit, aus der sich ein Gemisch von gelben und violetten Krystallen abzuschneiden beginnt, wird sofort durch Glaswolle filtriert. Aus dem Filtrat scheiden sich dann im Lauf einiger Stunden kleine gelbe Kryställchen ab, die frei von violetter Form sind.

0.1288 g Sbst.: 0.3566 g CO₂, 0.0524 g H₂O. — 0.2074 g Sbst.: 23.9 ccm N (18°, 729 mm).

¹⁾ Wheeler und Johnson, Am. **31**, 577; C. **1904**, II, 108.

²⁾ Meldola, Eyre und Lane, Soc. **83**, 1185, C. **1903**, II, 1443; Meldola und Lane, Soc. **85**, 1592 [1904], C. **1905**, I, 613.

³⁾ I. Mitt., B. **42**, 4273 [1909].

$C_{14}H_{10}N_2O$. Ber. C 75.64, H 4.54, N 12.62.

Gef. » 75.53, » 4.45, » 12.70.

Verdunstet man eine Lösung von Isatin-2-anil in absolutem Alkohol über Schwefelsäure, so krystallisieren die violette und gelbe Form neben einander aus, ebenso aus Petroläther, hier jedoch sehr viel mehr violette. Um zu beweisen, daß die gelbe Form monomolekular ist, haben wir versucht, in Benzol möglichst rasch eine kryoskopische Bestimmung (I) zu machen. Die Ablesung erfolgte nach einer Minute; die Umwandlung in violette Form schien noch nicht ganz beendet zu sein, eine spätere Ablesung ergab das gleiche Resultat. Bestimmung II wurde mit gelber Form in *p*-Toluidin gemacht, das rotbraun löst, also sicher gelbbraune Form enthält. Die dritte Bestimmung wurde mit violetter Form in Benzol ausgeführt.

Kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung:

a) der gelben Form:

1. in Benzol ($K = 50$): 22.30 g Benzol; Sbst. 0.0762 g; Depr. 0.077°;

2. in *p*-Toluidin ($K = 53$)¹⁾: 21.02 g *p*-Toluidin; Sbst. 0.0496 g; Depr. 0.056°;

b) der violetten Form:

in Benzol: 20.04 g Benzol; Sbst. 0.2100 g; Depr. 0.252°.

Mol.-Gew. Ber. 222.1. Gef. I. 221.9; II. 223.3; III. 207.9.

1-Methyl-isatin-2-anil.

5 g Isatin-2-anil wurden in 60 ccm absolutem Alkohol warm gelöst, 10 g 5-prozentige Natriumäthylatlösung zugegeben und in der Wärme unter Rückfluß 3 g Jodmethyl zugetropft. Nachdem die blaue Farbe des Alkalisalzes verschwunden war, wurden nochmals 2 g der Äthylatlösung und 1.5 g Jodmethyl zugegeben. Nach im ganzen einer Viertelstunde wurde abgekühlt und der Alkohol im Vakuum abdestilliert. Aus der konzentrierten Lösung schieden sich rote Prismen ab (2.7 g), die nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 132° schmolzen. Schwer löslich in kaltem Petroläther, ziemlich schwer in kaltem Sprit; heiße Solvenzien lösen leicht.

0.1224 g Sbst.: 0.3412 g CO_2 , 0.0559 g H_2O .

$C_{15}H_{12}N_2O$. Ber. C 76.27, H 5.09.

Gef. » 76.03, » 5.11.

Beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure wird die Substanz in Anilin und 1-Methylisatin (Schmp. 133°) gespalten. Das methylierte Anil ist mit Hydrosulfit und Natronlauge verküppbar und scheidet sich bei Luftzutritt wieder ab. Kalte Essigsäure löst die Verbindung nicht, verdünnte Salzsäure mit gelblicher Farbe.

¹⁾ K. Auwers, Ph. Ch. 42, 516 [1903].

Isatin-2-methylanilid.

5 g Isatinchlorid wurden in 100 ccm trockenem Benzol unter Rückfluß kochend gelöst, dann 3 g Monomethylanilin zugetropft und nach 10 Minuten erkalten gelassen. Das abgeschiedene rotbraune Chlorhydrat des Isatin-2-methylanilids wurde abgesaugt und auf Ton getrocknet, dann in möglichst wenig Eiswasser unter Schütteln rasch gelöst, von ungelöstem Isatin abfiltriert und die Chlorhydratlösung mit Natriumbisulfidlösung im Überschuß versetzt. Nach wenigen Sekunden erfüllt sich die gelbgrün fluoreszierende Flüssigkeit mit den farblosen Krystallen der Bisulfidverbindung. Nach zweistündigem Stehen in der Kälte werden sie abgesaugt und noch feucht mit zweiprozentiger Natronlauge gut verrieben. Die violette Base wird abgesaugt, auf Ton abgepreßt und im Vakuum über Phosphorpentoxyd getrocknet. Sie ist in allen Solvenzien bedeutend leichter löslich als die 1-Methylverbindung; aus Petroläther krystallisiert sie in langen, blauvioletten Tafeln vom Schmp. 103—104°.

0.1244 g Sbst.: 0.3458 g CO₂, 0.0596 g H₂O. — 0.1149 g Sbst.: 12.3 ccm N (18°, 730 mm).

C₁₅H₁₃ON₂. Ber. C 76.23, H 5.12, N 11.87.

Gef. » 75.81, » 5.36, » 11.80.

Beim Übergießen mit verdünnter Salzsäure wird die Base in das rotbraune Chlorhydrat verwandelt, das beim Erwärmen in Lösung geht. Bald darauf scheidet sich Isatin ab; aus der stark alkalisch gemachten Flüssigkeit wurde durch Äther Monomethylanilin extrahiert, das als Acetylverbindung (Schmp. 101°) nachgewiesen wurde. Dieselbe Spaltung tritt beim Erwärmen mit Wasser oder wäßrigem Alkohol sehr leicht ein, auch kalte Natronlauge zerlegt das Anilin sehr rasch. Auch dieses Anilid ist mit Hydrosulfit und Natronlauge verküppbar. Wasserfreier Methylalkohol verwandelt es in einen schwerlöslichen Körper, der in gelben Prismen vom Schmp. 262° auskrystallisiert¹⁾. Das gelbe Produkt gibt die Indophenin-Reaktion und löst sich in warmer Natronlauge farblos auf. Diese Lösung scheidet nach Zusatz von Hydrosulfit an der Luft Indigo ab; die nähere Untersuchung des gelben Körpers steht noch aus.

Die experimentellen Angaben über Thioindigoscharlachaniil finden sich in der folgenden Abhandlung.

¹⁾ Methylisatoid, das Umwandlungsprodukt des Isatin-O-methyläthers schmilzt bei 219°, vergl. A. v. Baeyer u. Spir. Ökonomides, B. 15, 2093 [1882].