

## 126. A. Binz und R. Hueter: Zur Kenntnis des Isatins.

[Aus dem Chemischen Institut der Handels-Hochschule Berlin.]

(Eingegangen am 8. Juni 1915.)

Die am Kern sitzende Carbonylgruppe des Isatins reagiert mit Aminen entweder unter Bildung von Substanzen vom Typus des

Isatin- $\beta$ -anils,  $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C:N.C}_6H_5 \\ \text{NH} \end{array} \text{CO}$ , oder aber es treten zwei Moleküle des

Amins in Reaktion, wie es beim Dipiperidyl-isatin,  $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C(NC}_5\text{H}_{10})_2 \\ \text{NH} \end{array} \text{CO}$ , der Fall ist.

Arbeiten auf dem Indigogebiete veranlaßten uns, die Einwirkung des Isatins auf *p*-Phenylendiamin zu untersuchen und wir fanden hierbei, daß das Isatin je nach den Arbeitsbedingungen einerseits in normaler Weise mit einem Molekül der Base in Reaktion tritt, andererseits ähnlich wie bei der Reaktion mit Piperidin zur Bildung eines höhermolekularen Produktes Veranlassung gibt.

Das erste Reaktionsprodukt ist das bisher noch nicht dargestellte

*p*-Aminophenyl-imesatin,  $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C:N.C}_6H_4.NH_2 \\ \text{NH} \end{array} \text{CO}$ .

Wird dieses weiter mit Isatin behandelt, oder wendet man von vornherein einen Überschuß des letzteren an, so bildet sich eine Substanz, die man als

Di-(*p*-aminophenyl-imesatyl)-imesatin,  
 $C_6H_4 \begin{array}{c} \text{C:N.C}_6H_4.NH.C.NH.C_6H_4.N:C \\ \text{NH} \end{array} \text{CO} \quad \text{OC} \begin{array}{c} \text{C}_6H_4 \\ \text{NH} \end{array} \text{CO} \quad \text{OC} \begin{array}{c} \text{C}_6H_4 \\ \text{NH} \end{array} \text{CO}$ ,

bezeichnen kann, und die offenbar dadurch zustande kommt, daß zunächst *p*-Aminophenyl-imesatin entsteht und dann zwei Moleküle davon sich mit einem Molekül Isatin kondensieren.

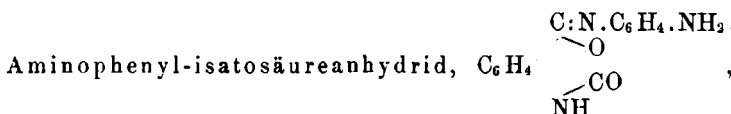
Das gleiche Kondensationsprodukt entsteht unmittelbar auch aus äquimolekularen Mengen von Isatin, *p*-Phenylendiamin-chlorhydrat und Natriumacetat, also bei Gegenwart freier Essigsäure. Unter diesen Bedingungen ist die Substanz von Möhlau und Litter<sup>1)</sup> dargestellt und, wie uns scheint, infolge eines Versehens in der Litterschen Analyse irrtümlich als *p*-Aminophenyl-imesatin beschrieben worden.

<sup>1)</sup> J. pr. [2] 73, 471 [1906].

Die Rolle der Essigsäure wird durch die Annahme verständlich, daß ein Teil der Base gebunden wird, so daß auf den Rest ein Überschuß von Isatin einwirkt.

Außer mit Isatin reagiert die freie Aminogruppe des *p*-Aminophenyl-imesatins auch mit Benzaldehyd. Das höhermolekulare Kondensationsprodukt dagegen reagiert mit Benzaldehyd nicht. Versuche, die freie Aminogruppe des *p*-Aminophenyl-imesatins durch Acetylieren oder Diazotieren nachzuweisen, verliefen resultatlos, was mit der Empfindlichkeit der Substanz gegen Säure in Zusammenhang steht.

Durch Oxydation wurde aus dem *p*-Aminophenyl-imesatin eine Substanz erhalten, deren Zusammensetzung einem



entspricht, ohne daß wir diese Konstitutionsformel anders als analytisch stützen könnten.

### Experimentelles.

#### 1. *p*-Aminophenyl-imesatin.

Löst man in einem heißen Gemisch von 80 ccm Alkohol und 20 ccm Wasser 7.5 g Isatin mit 5 g *p*-Phenylendiamin, so tritt nach kurzem Kochen Krystallbildung ein, die nach 24-stündigem Stehen mit quantitativer Ausbeute beendet ist. Aus Alkohol rubinrote Nadeln. Schmp. 239—241° unter Zersetzung. Die Substanz verbrennt schwer und wurde darum mehrfach analysiert<sup>1)</sup>.

0.1685 g Sbst.: 0.4351 g CO<sub>2</sub>, 0.0703 g H<sub>2</sub>O. — 0.1970 g Sbst.: 0.5093 g CO<sub>2</sub>, 0.0784 g H<sub>2</sub>O. — 0.1838 g Sbst.: 0.4731 g CO<sub>2</sub>, 0.0726 g H<sub>2</sub>O. — 0.1315 g Sbst.: 0.3427 g CO<sub>2</sub>, 0.0504 g H<sub>2</sub>O. — 0.1446 g Sbst.: 0.3767 g CO<sub>2</sub>, 0.0635 g H<sub>2</sub>O. — 0.1194 g Sbst.: 0.3767 g CO<sub>2</sub>, 0.0635 g H<sub>2</sub>O. — 0.1194 g Sbst.: 18.2 ccm N (19°, 747 mm). — 0.1439 g Sbst.: 22.3 ccm N (18°, 741 mm).

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>O. Ber. C 70.89,  
Gef. » 70.42, 70.51, 70.20, 71.07, 71.05,  
Ber. H 4.67, N 17.71.  
Gef. » 4.67, 4.49, 4.41, 4.29, 4.91, » 17.52, 17.72.

Durch kurzes Erwärmen mit Eisessig, ebenso durch Erwärmen mit Isatin in Alkohol geht die Substanz in das bei 3 beschriebene

<sup>1)</sup> Einen Teil der Analysen sowie Vorversuche zu dieser Arbeit führten die Hllrn. Dr. F. Klaus und Dr. K. Schlieder aus.

Produkt über. Offenbar spaltet Eisessig einen Teil des Isatins ab, das dann mit unzersetzter Substanz weiter reagiert. Mit Benzaldehyd erwärmt, gibt *p*-Aminophenyl-imesatin eine gelbe Benzylidenverbindung, die sich nicht ohne Zersetzung umkrystallisieren ließ und darum nicht untersucht wurde.

*p*-Aminophenyl-imesatin in alkoholischer Lösung gibt mit der äquivalenten Menge Natriumalkoholat unter Zusatz von etwas Äther ein Natriumsalz, wobei aber nicht wie beim Behandeln des Isatins mit Natriumalkoholat ein Farbumschlag erfolgt.

0.1785 g Sbst.: 0.0475 g  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ .

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{ONa}$ . Ber. Na 8.88. Gef. Na 8.62.

Durch Zerreiben des Natriumsalzes mit der berechneten Menge fünfprozentiger Silbernitratlösung wird das dunkelfarbige Silbersalz erhalten.

0.3424 g Sbst.: 0.1049 g Ag.

$\text{C}_{14}\text{H}_{10}\text{N}_3\text{OAg}$ . Ber. Ag 31.38. Gef. Ag 32.36.

Mit Natronlauge und Hydrosullit verküpt, gibt *p*-Phenylimesatin auf Baumwolle nur eine schwache und unechte Färbung.

Übergießt man das *p*-Aminophenyl-imesatin mit der 10-fachen Menge technischen Wasserstoffsperoxyds, so tritt in der Kälte langsam, rascher in der Wärme Schwarzfärbung ein. Das Wasserstoffsperoxyd muß vorher, wenn nötig, mit Natronlauge neutralisiert werden. Das schwarze Reaktionsprodukt erschien unter dem Mikroskop in Form langer Krystallnadeln, die sich aber nicht weiter umkrystallisieren ließen und zur Reinigung mit heißem Alkohol ausgewaschen wurden. Schmelzpunkt unscharf bei 232°. Die Substanz hat Ähnlichkeit mit B androwskis durch Oxydation von *p*-Phenylendiamin erhaltenen Base<sup>1)</sup>, indessen gibt letztere ein wasserlösliches Sulfurierungsprodukt, das Isatinderivat dagegen ein wasserunlösliches. Die Analyse läßt auf Aminophenyl-isatensäureanhydrid schließen:

0.1600 g Sbst.: 0.3843 g  $\text{CO}_2$ , 0.0624 g  $\text{H}_2\text{O}$ . — 0.2255 g Sbst.: 32.6 ccm N (20°, 749 mm).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}_2$ . Ber. C 66.38, H 4.38, N 16.61.

Gef. » 65.51, » 4.36, » 16.60.

## 2. *p*-Aminophenyl-dibrom-isatin.

Durch Aufkochen äquimolekularer Mengen von Dibromisatin und *p*-Phenylendiamin in wäßrigem Alkohol wie bei 1 entstehen rotviolette Krystalle, die sich aus Alkohol oder Pyridin unlösen lassen. Schmelzpunkt oberhalb 300°.

<sup>1)</sup> B. 27, 480 [1894]; Erdmann, B. 37, 2906 [1904].

0.1566 g Sbst.: 0.2438 g CO<sub>2</sub>, 0.0326 g H<sub>2</sub>O. — 0.1858 g Sbst.: 17.6 ccm N (24°, 767 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>N<sub>3</sub>Br<sub>2</sub>O. Ber. C 42.52, H 2.30, N 10.64.  
Gef. » 42.46, » 2.33, » 10.99.

### 3. Di-(*p*-aminophenyl-imesatyl)-imesatin.

Aus einer siedenden Lösung von 16 g Isatin und 5 g *p*-Phenylendiamin in 120 ccm Alkohol und 30 ccm Wasser scheiden sich nach kurzem Aufkochen gelbliche Krystalle aus. Durch Umlösen aus Pyridin entstehen gelbrote Schuppen, die unter dem Mikroskop sehr charakteristisch und vollkommen anders aussehen wie die bei 1 beschriebene Substanz. Schmp. 310° unter Zersetzung. Die nach Möhlau und Litter (s. o.) ausgeführte Kondensation liefert das gleiche Produkt.

0.1447 g Sbst.: 0.3810 g CO<sub>2</sub>, 0.0543 g H<sub>2</sub>O. — 0.2298 g Sbst.: 0.6037 g CO<sub>2</sub>, 0.0804 g H<sub>2</sub>O. — 0.2829 g Sbst.: 0.7442 g CO<sub>2</sub>, 0.1035 g H<sub>2</sub>O. — 0.1625 g Sbst.: 22.4 ccm N (21°, 755 mm). — 0.1384 g Sbst.: 19.0 ccm N (21°, 757 mm). — 0.0930 g Sbst.: 13.2 ccm N (19°, 744 mm).

C<sub>36</sub>H<sub>25</sub>N<sub>7</sub>O<sub>3</sub>. Ber. C 71.61, H 4.18, N 16.25.  
Gef. » 71.81, 71.65, 71.74, » 4.20, 3.92, 4.09, » 15.71, 15.88, 16.18.

Durch Erwärmen mit *p*-Phenylendiamin geht die Substanz in *p*-Aminophenyl-imesatin über.

## 127. P. Pfeiffer und Fr. Wittka<sup>1)</sup>: Über das Aussalzen der Aminosäuren und die Trennung von Aminosäuren mit Hilfe von Neutralsalzen.

(Eingegangen am 26. Mai 1915.)

In zwei vor kurzem erschienenen Arbeiten<sup>2)</sup> wurde mitgeteilt, daß einfache Aminosäuren und auch Polypeptide die Eigenschaft haben, Alkali- und Erdalkalisalze zu gut charakterisierten Verbindungen zu addieren, eine Tatsache, die von Wichtigkeit für das Verständnis des Verhaltens der Eiweißkörper gegen Neutralsalze ist. Auf

<sup>1)</sup> Vorversuche zu dieser Arbeit sind von Hrn. J. v. Modolski durchgeführt worden.

<sup>2)</sup> P. Pfeiffer und J. v. Modolski, H. 81, 329 [1912]; 85, 1 [1913].