

Destillat erstarrte beim Abkühlen bald zu rosettenartig gruppierten Nadelbüscheln. Ausbeute 5.2 g. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zugabe von etwas Wasser bildet der Ester lange, flache, weiße, spiegelnde Nadeln vom Schmp. 44°.

0.0996 g Subst.: 0.2874 g CO₂. — 0.1425 g Subst.: 0.1227 g H₂O.

C₁₅H₂₆O₂. Ber. C 78.77, H 9.55.

Gef. » 78.68, » 9.46.

Basel, im August 1917.

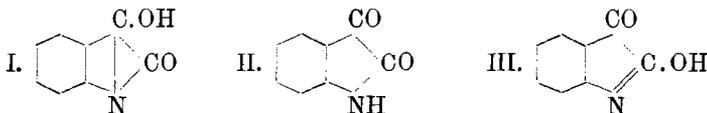
17. Gustav Heller: Neue Isomerien in der Isatin-Reihe.

[Mitteil. aus d. Labor. für angew. Chemie und Pharmazie d. Univ. Leipzig.]

(Eingegangen am 3. November 1917.)

Mit der Auffindung des Isatols¹⁾ (I.) war beim Isatin der eigenartige Fall in die Erscheinung getreten, daß das Wasserstoffatom des Indolringes in dreierlei Weise fungieren kann, wovon zwei Formen selbständige Bedeutung haben, nämlich außer dem Isatol das Isatin (II.), während das dritte Symbol (Lactimformel III) nur in Gestalt seiner Salze und Derivate isolierbar ist²⁾.

Wegen der Neuartigkeit der Tatsachen sollten die gewonnenen Erfahrungen noch an einem anderen Beispiele studiert werden, nämlich beim 2.4-Dimethyl-isatin (IV.), welches nach meiner Beobachtung³⁾



aus Dichlor-essigsäure und *m*-Xylidin-1.2.4 ziemlich bequem erhältlich ist, und dessen *N*-Silbersalz, wie bei der früheren Isatol-Darstellung, in Benzol-Suspension mit Benzoylchlorid behandelt wurde. Überraschenderweise konnte hier nicht nur eine zweite selbständige Form isoliert werden, sondern aus dieser noch zwei weitere Formen erhalten werden, so daß im ganzen vier 2.4-Dimethyl-isatine existieren. Sie sind alle monomolekular, geben unter einander in allen Kombinationen Schmelzpunktsdepressionen, bilden eigene Derivate und sind also selbständige Individuen. Sie werden ihrer Entstehung entsprechend mit römischen Ziffern bezeichnet. Worauf diese neuen Verhältnisse

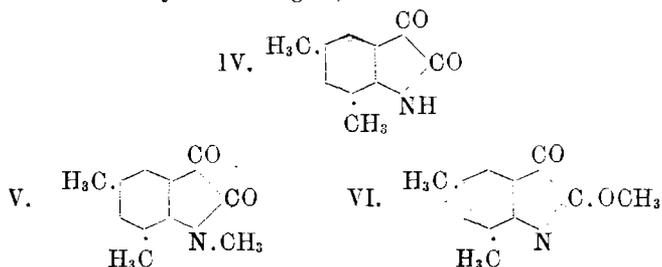
¹⁾ B. 49, 2759, 2771 [1916].

²⁾ Die weiteren Verhältnisse siehe unter 1). ³⁾ A. 358, 363 [1908].

beruhen, läßt sich noch nicht mit Bestimmtheit sagen, und es soll zur weiteren Beurteilung noch mehr Material gesammelt werden.

Sicher festgestellt ist Folgendes: Zuerst wurde peinlichst untersucht, ob nicht dem 2.4-Dimethyl-isatin ein Isomeres beigelegt sei, und das Ausgangsmaterial der gleichen fraktionierten Krystallisation aus Benzol unterworfen, wie das Reaktionsprodukt aus Silbersalz und Acylchlorid, aber mit negativem Erfolge; es war völlig einheitlich. Dimethylisatin I ist in seinen Eigenschaften durchaus analog dem Isatin. Es gibt die Indophenin-Reaktion, die Farbenerscheinung der alkalischen Lösung, bildet mit Natriumäthylat ein dunkelvioletttes Salz und ferner zwei Silbersalze.

Das zunächst aus den Benzol-Mutterlaugen isolierbare zweite Isomere hatte nun gar nicht den erwarteten Isatol-Charakter, sondern stand seinem ganzen Verhalten nach dem Dimethylisatin I viel näher, wie folgende Übersicht zeigt. Beide Substanzen geben die typische Indophenin-Reaktion, II etwas schneller als I, und bilden je ein Phenylhydrazon, die von einander verschieden sind und ihrer gelben Färbung nach als β -Hydrazone charakterisiert sind. Beide Isatine enthalten also die β -Ketongruppe. Während nun Dimethylisatin I ebenso wie gewöhnliches Isatin durch Erhitzen mit Dimethylsulfat auf dem Wasserbade nicht alkyliert wird, geht Dimethylisatin II unter diesen Bedingungen in der Hauptsache in eine Methylverbindung über, welche verschieden ist von der *N*-Alkylverbindung V, die in normaler Weise aus dem



Natriumsalz von Dimethylisatin I durch Erhitzen mit Jodmethyl entsteht¹⁾. Es liegt deshalb die Vermutung nahe, daß der Dimethylisatin-II-methyläther der Formel VI entspricht und demnach das zugehörige Dimethylisatin II die Lactimform besitzt, welche in diesem Falle eine gesonderte Existenz haben würde.

Dagegen spricht aber Folgendes: Wie Isatin, bildet Dimethylisatin I ein *N*- und ein *O*-Silbersalz, die hier erheblichere Unterschiede zeigen, als bei ersterer Substanz; das *O*-Salz müßte sich

¹⁾ Vergl. die entsprechende Bildung aus Isatin: B. 40, 1295 [1907].

also von der tautomeren Form ableiten. Besäße diese nun eine selbständige Geltung, so sollte man erwarten, daß aus dem Silbersalz durch Behandlung mit verdünnter Salpetersäure sich die Lactimform erhalten ließe. Das ist aber nicht der Fall, sondern es bildet sich Dimethyl-isatin I zurück. Ferner sollte sich der Dimethyl-isatin-II-methyläther auch aus dem erwähnten Silbersalz durch Umsetzen mit Jodmethyl bilden, entsprechend der Beobachtung Baeyers beim Isatin. Hierbei wird aber keine Alkylverbindung erhalten, sondern Dimethylisatin I zurückgebildet. Charakteristisch ist ferner, daß Dimethylisatin II anscheinend gar keine sauren Eigenschaften mehr besitzt, denn es löst sich nicht sofort in verdünntem Alkali, sondern allmählich, wobei Umlagerung erfolgt. Beweisend ist noch folgender Umstand: Isatin-*o*-methyläther liefert nach meiner Beobachtung¹⁾ mit Phenylhydrazin unter Erwärmung und Dunkelrotfärbung α -Isatinphenylhydrazon. Im Gegensatz dazu gibt der 2.4-Dimethylisatin-II-methyläther mit der Base keinen Farbumschlag, sondern nach Erwärmen ein gelbes, also β -Hydrazon. Daraus folgt, daß diese Alkylverbindung im Sinne der obigen Formeln strukturidentisch sein muß mit Dimethyl-isatin-I-methyläther und demnach auch Dimethylisatin I und II.

Die beiden weiteren beobachteten Formen des 2.4-Dimethylisatins entstehen in folgender Art. Wird Dimethylisatin II in Alkali verührt, so bildet sich ziemlich rasch ein blaurotes Alkalisalz, welches nach dem Lösen in Wasser und Ansäuern eine neue Form III des Dimethylisatins abscheidet. Die Substanz gibt mit verdünntem Alkali wieder dasselbe schwer lösliche Natriumsalz. Versucht man diese Form umzukristallisieren, so geht sie in eine vierte selbständige Substanz über, die nun beständig ist, aber keine sauren Eigenschaften mehr besitzt, sondern schwach basische.

Ihrer Struktur nach gehören III und IV zusammen. Beide geben keine Indophenin-Reaktion und bilden keine Hydrazone (III gibt mit Phenylhydrazin ein amorphes Produkt); sie haben also Isatol-Charakter, denn sie können keine β -Ketongruppe enthalten. Sie geben ferner mit ätherischer Diazomethan-Lösung, wie Isatol, je einen Methyläther, die von einander und von den vorhin erwähnten verschieden sind. Der Dimethylisatin-III-methyläther bildet sich auch aus dem zugehörigen Natriumsalz durch Erhitzen mit Methylalkohol und Jodmethyl auf 100°, sowie aus dem entsprechenden Silbersalz mit Jodmethyl bei Zimmertemperatur.

¹⁾ B. 40, 1298 [1907].

Die verschiedenen 2,4-Dimethyl-isatine lassen sich also in Gruppen zu je zwei trennen, von denen I und II gleiche Struktur besitzen, ebenso III und IV. Es besteht aber auch eine gewisse Ähnlichkeit zwischen I und III, die sauren Charakter haben, und zwar III am stärksten, und zwischen II und IV, die sich neutral verhalten; IV hat sogar schwach basische Eigenschaften, ebenso wie sein Methyläther, da sie schwefelsaure Salze geben, welche mit Wasser dissoziieren.

Die Sonderstellung von I und II und Strukturähnlichkeit mit Isatin gibt sich auch dadurch kund, daß sie, nicht wie III und IV mit Diazomethan-Lösung die Alkylverbindungen, sondern ebenso wie Isatin farblose Substanzen ergeben, deren Struktur noch nicht feststeht und zunächst das Studium des Verhaltens von *o*-Diketonen gegen Diazomethan erfordert, was hiermit vorbehalten wird.

Der Zusammenhang von Dimethyl-isatin II, III und IV ist ein sehr charakteristischer und eigenartiger. II muß als Zwischenprodukt zum Isatol aufgefaßt werden, in welches es beim Behandeln mit Alkali übergeht. Es schiebt sich also bei diesem Umlagerungsprozeß eine Übergangssubstanz ein, welche beim gewöhnlichen Isatin anscheinend nicht beständig ist, hier aber selbständige Geltung besitzt. Wie aus Isatol bildet sich auch aus Dimethyl-isatin III beim längeren Stehen mit Alkali, rascher beim Erhitzen das zugehörige Isatin zurück. Eine völlige Übereinstimmung in den Eigenschaften ist aber nicht vorhanden; Dimethyl-isatin III ist stärker sauer als Isatol. Dimethyl-isatin IV ist die stabilste Form des Isatols, denn II und III verwandeln sich beim Umkrystallisieren in IV; dieses hat sich bisher nicht in das gewöhnliche Dimethyl-isatin I zurückverwandeln lassen. Derselbe Prozeß vollzieht sich auch beim längeren Stehen bei Zimmertemperatur, so daß die Benzollösung von der Umsetzung des Dimethyl-isatin-Silbers mit Benzoylchlorid, welche ursprünglich neben zurückgebildeter Substanz I nur II enthält, nach 14-tägigem Stehen neben I nur mehr aus IV besteht. Auch bei der Methylierung von II wird neben der zugehörigen Alkylverbindung die des Dimethyl-isatins IV erhalten. Umgekehrt erleidet der IV-Alkyläther bei längerem Erhitzen der Eisessiglösung zum Teil Umlagerung. Diese Verhältnisse konnten noch nicht näher verfolgt werden. Die Dimethyl-isatine I und III entsprechen demnach den Formeln für Isatin und Isatol, aber auch II und IV können ihren Reaktionen zufolge keine wesentlichen Unterschiede gegenüber den bekannten Strukturformeln besitzen.

Die Untersuchung, welche mit Hrn. cand. chem. Fritz Baumgarten ausgeführt worden ist, wird fortgesetzt.

N-Silbersalz des 2.4-Dimethyl-isatins.

Das Salz fällt als grauroter Niederschlag beim Eingießen einer Lösung von 1 Mol. Silberacetat in der 75-fachen Menge heißen Wassers zu 1 Mol. 2.4-Dimethyl-isatin in 40 Tln. warmen Alkohols aus. Man saugt noch heiß ab und wäscht mit warmem und kaltem Wasser, Alkohol und Äther. Pyridin löst leicht mit bläulich roter Farbe, verdünntes Alkali und Ammoniak sind ohne Einwirkung, eine geringe Färbung tritt erst nach längerem Stehen ein.

0.1859 g Sbst.: 0.2883 g CO₂, 0.0512 g H₂O, 0.0712 g Ag.

C₁₀H₈O₂NAg. Ber. C 42.55, H 2.84, Ag 38.30.

Gef. » 42.30, » 3.06, » 38.30.

2.4-Dimethyl-isatin-I-*N*-Methyläther.

2 g Dimethyl-isatin wurden im Bombenrohr in 10 g absolutem Methylalkohol suspendiert und 0.27 g Natrium in 6 g Methylalkohol zugefügt, worauf Lösung erfolgt. Auf Zugabe von 3 g Jodmethyl scheidet sich das Natriumsalz als dunkelvioletter Krystallbrei ab. (Auch auf Zusatz von Äther.) Nach 4-stündigem Erhitzen im Wasserbade krystallisierte eine rotbraune Substanz aus, deren Menge durch Eindampfen der Mutterlauge vermehrt werden kann; sie ist in heißem Ligroin und Äther schwer löslich, mäßig in Benzol, leicht in heißem Methylalkohol und Aceton, sehr leicht in Chloroform. Aus Methylalkohol wurden blättrige, dunkelrote Krystalle vom Schmp. 214° erhalten. Gibt allmählich dunkelgrüne Indophenin-Reaktion, die beim längeren Stehen in Blau übergeht.

0.1227 g Sbst.: 8.2 ccm N (22°, 755 mm).

C₁₁H₁₁O₂N. Ber. N 7.41. Gef. N 7.48.

Die Verbindung löst sich beim Erwärmen langsam in verdünntem Alkali mit gelber Farbe; nach dem Ansäuern krystallisiert die ursprüngliche Substanz wieder aus. Wird eine alkoholische Lösung mit Phenylhydrazin versetzt und kurze Zeit erhitzt, so scheiden sich nach dem Erkalten gelbe Nadeln ab, welche sich aus Alkohol umkrystallisieren lassen und bei 161° schmelzen.

O-Silbersalz des 2.4-Dimethyl-isatins I.

2 g Natriumsalz wurden allmählich unter Umrühren in eine Auflösung von 2 g Silbernitrat in 20 g Wasser eingetragen. Es bildet sich ein dunkel schwärzlichbrauner Niederschlag, der abgesaugt, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Ist in kaltem Pyridin fast unlöslich, beim Erhitzen erfolgt Reduktion unter Spiegelbildung. Löst sich in verdünntem Alkali lang-

sam hellrot, in Ammoniak schwer mit gelber Farbe. Durch verdünnte Salpetersäure und schwaches Erwärmen erfolgt Regenerierung von Dimethyl-isatin I. (Aus dem Natriumsalz durch Ansäuern ebenfalls.)

Die Suspension des Salzes in Methylalkohol setzt sich mit Jodmethyl nur langsam und unvollständig um; dabei wird Dimethyl-isatin I zurückgebildet. Als der gleiche Versuch in Benzol wiederholt wurde, konnte durch Eindampfen des Lösungsmittels in geringer Menge der I-N-Methyläther erhalten werden. Dem Silberniederschlag war unverändertes Dimethyl-isatin beigemischt.

2.4-Dimethyl-isatin II.

9 g N-Dimethyl-isatin-Silber werden mit der 10-fachen Menge nicht getrockneten Benzols und 4.2 g Benzoylchlorid 3 Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Die Umsetzung ist dann beendet, die Farbe der Flüssigkeit tiefrot und Chlorsilber flockig abgeschieden. Man saugt warm ab und stellt das Filtrat in kaltes Wasser. Nach $\frac{1}{2}$ Stunde wird vom ausgeschiedenen, unveränderten Dimethyl-isatin abfiltriert und das Filtrat rasch auf ca. $\frac{1}{4}$ eingedampft und über Nacht stehen gelassen. Die dann auskristallisierte Substanz besteht zum geringen Teile wieder aus unveränderten braunroten Nadeln von Dimethyl-isatin, in der Hauptsache aus großen, dunkelroten, schiefen Prismen, welche durch Auslesen möglichst von Dimethyl-isatin befreit und mit wenig Benzol kurz ausgekocht werden. Die Ausbeute wechselt von 0.2—2.4 g. Die Substanz ist leicht löslich in Chloroform, Benzol, Aceton und Alkohol, mäßig in Eisessig, schwer in Äther, läßt sich aber nicht unverändert umkristallisieren; sie schmilzt bei 204° unter Gasentwicklung; durch Zumischen von gewöhnlichem Dimethyl-isatin erfolgt Depression. Mit Benzol und konzentrierter Schwefelsäure tritt sofort lebhaft dunkelgrüne Indophenin-Reaktion ein, während Dimethyl-isatin I die Reaktion nur allmählich gibt. Die Endfarbe der Schwefelsäure ist in beiden Fällen die gleiche. Dimethyl-isatin II löst sich nicht in 50-prozentiger Schwefelsäure, in konzentrierter und rauchender Säure mit dunkel-trübvioletter Farbe, I mit rubinroter. Durch verdünntes Alkali erfolgt Umlagerung.

0.1406 g Sbst.: 0.3548 g CO₂, 0.0651 g H₂O. — 0.0726 g Sbst.: 5.3 ccm N (13°, 732 mm).

C₁₀H₉O₂N. Ber. C 68.57, H 5.14, N 8.00

Gef. » 68.82, » 5.15, » 8.27.

0.1500 g Sbst.: in 30.5 g Chloroform gaben eine Siedepunkterhöhung von 0.120°.

Mol.-Gew. Ber. 175. Gef. 147.

Wegen der bei längerem Sieden eintretenden Umlagerung in Dimethyl-isatin IV wurde nur eine Bestimmung ausgeführt. Rasch erfolgt

die Umlagerung beim Erhitzen mit hochsiedenden Lösungsmitteln, ebenso bei 14-tägigem Stehen der Benzollösung bei Zimmertemperatur.

2.4-Dimethyl-isatin-II-Methyläther.

0.3 g 2.4-Dimethyl-isatin II wurden in 1.2 ccm Dimethylsulfat eingetragen, wobei alsbald Lösung mit stark blaustichig-roter Farbe erfolgt, welche beim Erwärmen auf dem Wasserbade über braunrot in rot übergeht. Nach 10 Minuten wurde die dreifache Menge Wasser zugegeben und bis zur Zersetzung des Alkylierungsmittels erhitzt, wobei die Substanz in der Hitze krystallisiert. Sie wird abfiltriert, zur Entfernung etwa vorhandener Reste von Ausgangssubstanz mit verdünntem Alkali durchgerührt und aus Methylalkohol krystallisiert. Sie ist darin ziemlich schwer löslich und scheidet sich nach dem Eindampfen in gut ausgebildeten, fast quadratischen, roten Tafeln ab. Der Schmelzpunkt liegt bei 247° unter Dunkelfärbung und Gasentwicklung. Gibt die Indophenin-Reaktion, löst sich nicht in Alkali.

0.0580 g Sbst.: 3.9 ccm N (18°, 751 mm).

$C_{11}H_{11}O_2N$. Ber. N 7.41. Gef. N 7.64.

Wird das erste Filtrat mit mehr Wasser versetzt, so scheidet sich allmählich weitere Substanz ab, die sich nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol als der später beschriebene Dimethyl-isatin-IV-methyläther erwies und damit identifiziert wurde.

Der II-Methyläther gab nach dem Erhitzen in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin und längerem Stehen ein Hydrazon, welches gelbrote, sehr schiefe Prismen vom Schmp. 203° bildete.

2.4-Dimethyl-isatin-II-Phenylhydrazon.

0.2 g Dimethyl-isatin II wurden in wenig Alkohol suspendiert und mit Phenylhydrazin versetzt; bei häufigem Umschütteln und schwachem Erwärmen erfolgt Lösung ohne wesentliche Farbenänderung und beim Stehen allmähliche Krystallisation. Die Substanz ist ziemlich leicht löslich in Alkohol und krystallisiert daraus in gelben, kleinen Nadeln, welche gegen 209° dunkel werden und gegen 216° unter Gasentwicklung schmelzen. Mit dem Hydrazon aus Dimethyl-isatin I erfolgt Schmelzpunktsdepression; unlöslich in Alkali. 2.4-Dimethyl-isatin-I-phenylhydrazon löst sich erst in der 400-fachen Menge Alkohol und schmilzt gegen 272°.

0.0527 g Sbst.: 7.4 ccm N (13°, 731 mm).

$C_{16}H_{15}ON_3$. Ber. N 15.85. Gef. N 15.88.

2.4-Dimethyl-isatin-III.

1.2 g Dimethyl-isatin II wurden mit 6 ccm Wasser und einigen ccm verdünnter Natronlauge verrieben, worauf sich bald ein roter Brei eines schwer löslichen Natriumsalzes bildete. Es wird filtriert, in Wasser gelöst, wovon es blautichig rot aufgenommen wird, angesäuert, und es scheidet dann Dimethyl-isatin III als flockigen, krystallinischen Niederschlag ab, der blautichig rote, vierseitige Prismen bildet. Die Substanz sintert gegen 250° und schmilzt zähflüssig gegen 279°. Mit verdünntem Alkali gibt sie wieder dasselbe schwer lösliche Salz; sie ist auch leicht löslich in verdünnter Soda und Ammoniak. Von organischen Lösungsmitteln wird die Substanz nur schwer aufgenommen, etwas leichter mit gelbroter Farbe von Aceton; dabei tritt aber schon Umlagerung in Dimethyl-isatin IV ein. In Schwefelsäure löst sie sich schwach rotstichig gelb. Eine Indophenin-Reaktion tritt nicht ein; nach längerem Stehen zeigt sich nur eine schwach dunkelgrüne Färbung.

4.298 mg Sbst.: 10.82 mg CO₂, 2.01 mg H₂O. — 4.20 mg Sbst.: 10.58 mg CO₂, 2.02 mg H₂O. — 4.412 mg Sbst.: 0.326 ccm N (22°, 739 mm). (Dr. Lieb.)

C₁₀H₈O₂N. Ber. C 68.57, H 5.14, N 8.00.

Gef. » 68.66, 68.70, » 5.20, 5.34, » 8.31.

Bleibt die Suspension des Natriumsalzes in überschüssiger Natronlauge stehen, so wird die Farbe nach mehreren Stunden langsam heller, rascher erfolgt die Umlagerung auf dem Wasserbade. Nach dem Ansäuern scheidet sich Dimethyl-isatin I aus.

Wird Dimethyl-isatin III mit Alkohol und Phenylhydrazin verührt und schwach erwärmt, so erfolgt Lösung. Die filtrierte Flüssigkeit krystallisiert nicht und sondert auf Zugabe von Essigsäure einen roten Niederschlag ab, der leicht löslich ist und auch nicht krystallisierte. Er war in verdünntem Alkali unlöslich.

Silbersalz des 2.4-Dimethyl-isatins-III.

Es wurden 0.5 g Dimethyl-isatin-III-Natrium in 25 ccm Wasser gelöst und zu 0.5 g Silbernitrat in 10 g Wasser gegeben. Das Silbersalz scheidet sich sofort ab; es ist in trockenem Zustande blautichig rot, löst sich mäßig mit schwach roter Farbe in Pyridin, in verdünnter Natronlauge und Ammoniak leicht mit blautichig roter Farbe und gibt dann beim Ansäuern III zurück.

2.4-Dimethyl-isatin-III-Methyläther.

0.6 g Dimethyl-isatin-III-Silber wurden mit 1.5 g Methylalkohol und 1.5 g Jodmethyl unter zeitweiligem Umschütteln im Dunkeln stehen gelassen. Nach einigen Stunden ist bereits Reaktion unter Gelbrotfärbung bemerkbar. Nach 24 Stunden wurde abgesaugt und die Lösung verdampft, worauf sich blaß-

rote Krystalle ausschieden. Dieselbe Substanz wird aus dem Silber-nieder-schlag durch kurzes Auskochen mit Methylalkohol in gelbroten, flachen, etwas schiefen Tafeln erhalten, welche gegen 210° unter Dunkelfärbung schmelzen und von verdünntem Alkali beim Erwärmen nicht gelöst werden.

Die gleiche Substanz läßt sich auch aus dem Natriumsalz gewinnen. 0.5 g Dimethyl-isatin-III-Natrium wurden im Bombenrohr mit 1 g Methylalkohol und 1 g Jodmethyl 3 Stunden auf 100° erhitzt. Von dem nach dem Erkalten Ausgeschiedenen wurde filtriert (Rückstand A) und das Filtrat eingedampft. Die nunmehr sich abscheidende Substanz erwies sich nach dem Umkrystallisieren als der gleiche III-Methyläther.

Der Rückstand A wurde fraktioniert aus Methylalkohol umkrystallisiert. Die erste Fraktion gab vierseitige, rote Prismen mit Metallglanz, welche sich als der später beschriebene Dimethyl-isatin-IV-Methyläther identifizieren ließen. Die zweite Fraktion lieferte eine nicht ganz einheitliche Abscheidung, welche mit wenig Methylalkohol ausgekocht wurde. Es blieben rote Nadeln ungelöst, die nach Krystallisationsproben Dimethyl-isatin IV waren. Es hat also, wie bei der Darstellung des II-Methyläthers teilweise Umlagerung in IV stattgefunden, worauf dann partielle Methylierung erfolgte.

Derselbe III-Methyläther resultierte schließlich, als Dimethyl-isatin III in ätherischer Suspension mit Diazomethan behandelt wurde. Noch ehe alle Substanz gelöst war, begann die Krystallisation, welche ziemlich vollständig erfolgte. Nach dem Umlösen aus Methylalkohol erwies sich die Verbindung als identisch mit dem III-Methyläther.

0.1318 g Sbst.: 8.8 ccm N (21° , 751 mm).

$C_{11}H_{11}O_2N$. Ber. N 7.41. Gef. N 7.47.

Bei der Einwirkung von Dimethylsulfat auf Dimethyl-isatin III konnte nur Umlagerung in Dimethyl-isatin IV festgestellt werden.

2.4-Dimethyl-isatin IV.

Beim Erwärmen von Dimethyl-isatin III mit Eisessig schlägt die Farbe alsbald nach Gelbrot um, und beim Erkalten krystallisiert Dimethyl-isatin IV aus, welches nach nochmaliger Krystallisation gegen 255° dunkel wird und gegen 267° schmilzt. Die Umlagerung erfolgt ohne wägbare Nebenprodukte, ebenso wie die Umlagerung von Dimethyl-isatin II in III.

Die Substanz ist leicht löslich in heißem Chloroform und Eisessig, mäßig leicht in Alkohol, schwer in Äther, Benzol und Aceton. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit schwacher Orangefärbung, ebenso in rauchender Säure, doch geht in letzterem Falle die Farbe bald in Kirschrot über. Auch hier tritt nach längerer Zeit nur sehr schwache Grünfärbung bei der Indophenin-Probe ein. In verdünntem und konzentriertem Alkali ist die Substanz unlöslich.

0.1234 g Sbst.: 0.3098 g CO₂, 0.0602 g H₂O. — 0.0715 g Sbst.: 5.0 ccm N (12°, 741 mm).

C₁₀H₉O₂N. Ber. C 68.67, H 5.14, N 8.00.
Gef. » 68.47, » 5.42, » 8.05.

0.1150 g Sbst. in 33.2 g Chloroform gaben eine Siedepunktserhöhung von 0.068°, 0.2614 g von 0.155°.

Mol.-Gew. Ber. 175. Gef. 183, 182.

50-prozentige Schwefelsäure löst die Substanz mit schwach rötlich gelber Farbe; auf Zusatz des gleichen Volumens Wasser scheidet sich allmählich ein fast farbloses Salz aus, welches mit mehr Wasser dissoziiert. Durch einstündiges Kochen mit Eisessig und etwas Schwefelsäure wird die Substanz nicht verändert. Alkoholisches Kali löst mit blautichig roter Farbe. Nach 24 Stunden sondert sich die Verbindung auf Zugabe von Wasser unverändert ab. Die alkoholisch-alkalische Lösung färbt sich nach 1½-stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade allmählich dunkel und sondert beim Erkalten einen schwarzen Niederschlag ab, welcher sich nicht krystallisieren ließ. Beim Erhitzen mit Dimethylsulfat wird Dimethylisatin IV nicht verändert. Nach dem Erhitzen mit Alkohol und Phenylhydrazin bis zur Lösung scheidet sich die Substanz nach dem Erkalten unangegriffen aus.

2.4-Dimethylisatin-IV-Methyläther.

Ätherische Diazomethan-Lösung reagiert etwas träge auf Dimethylisatin IV. Man erwärmt kurze Zeit auf dem Wasserbade, worauf Stickstoff-Entwicklung folgt; die nach beendigter Reaktion abgeschiedene Substanz krystallisiert aus Methylalkohol in feuerroten, flachen Prismen mit Metallglanz und zeigt den Schmp. 211°. Mit dem bei 210° schmelzenden III-Methyläther gibt sie eine Depression von 14°.

0.1087 g Sbst.: 7.4 ccm N (22°, 750 mm).

C₁₁H₁₁O₂N. Ber. N 7.41. Gef. N 7.57.

Chloroform und Aceton lösen die Verbindung leicht, heißer Methylalkohol mäßig leicht, Benzol schwer. Sie wird von verdünntem Alkali beim Erwärmen nicht gelöst. Alkoholisches Kali löst etwas stärker rot, doch scheidet sich nach Zugabe von Wasser und Verdampfen des Alkohols die Substanz wieder unverändert ab. Sie liefert mit Schwefelsäure ein fast farbloses Salz. Die methylalkoholische Lösung gibt mit Phenylhydrazin keine Abscheidung. Durch zwei-stündiges Kochen der Eisessig-Lösung erfolgt teilweise Umlagerung, da die aus dem Lösungsmittel in Nadelbüscheln krystallisierende Substanz nun auch Prismen enthielt.

Außer durch Umlagerung von Dimethylisatin III resultiert IV, wenn man den Ansatz von Dimethylisatin-Silber und Benzoylchlorid

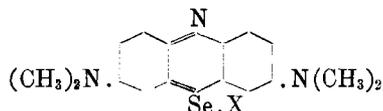
nach dem Absaugen des Chlorsilbers und der ersten, aus zurückgebildetem Material bestehenden Ausscheidung langsam eindunsten läßt. Nach etwa 14 Tagen hat sich ein Gemisch von Dimethyl-isatin I und IV gebildet, welches durch mehrmaliges Auskochen mit 50-prozentiger Essigsäure und Umkrystallisieren aus Eisessig vom Ausgangsprodukt befreit werden kann.

18. P. Karrer: Über Selen-methylenblau.

[Aus der Chemischen Abteilung des Georg-Speyer-Hauses, Frankfurt a. M.]

(Eingegangen am 5. November 1917.)

Vor einiger Zeit¹⁾ habe ich anläßlich der Beschreibung einiger neuer Selenazinfarbstoffe gezeigt, daß die verschiedenen Angaben der wissenschaftlichen und Patentliteratur²⁾ über die Darstellung des sogenannten Selen-methylenblaus, d. h. des 3.6-Tetramethyldiamino-selenazins:



alle durchweg unrichtig sind, daß das Selen-methylenblau bisher überhaupt nicht erhalten worden ist, und daß es nach Verfahren, die den alten Methylenblau-Synthesen entsprechend angelegt sind, niemals entsteht.

Zugleich war damals die Beschreibung eigener Versuche in Aussicht gestellt worden, bei denen das Selen-methylenblau wirklich erhalten wird. Dies hole ich heute nach.

Die Methode ist derjenigen nachgebildet, die Kehrman³⁾ jüngst zur Darstellung von Methylenblau empfahl, und die darin besteht, daß man das Thiodiphenylamin durch Bromlösung in das Phenazthionium-perbromid überführt, das mit Dimethylamin leicht in Methylenblau übergeht:

¹⁾ B. 49, 597 [1916].

²⁾ A. v. Wassermann und E. Wassermann, D. R.-P. 261793. — Cornelius, J. pr. [2] 88, 395. — W. Fraenkel, D. R.-P. 280713.

³⁾ Kehrman, B. 49, 53 [1916].