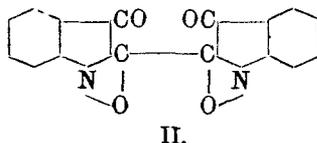
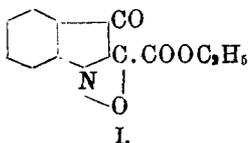


1. Paul Ruggli: Über eine neue Isomerie der Isatogene.

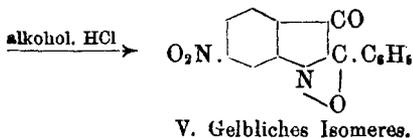
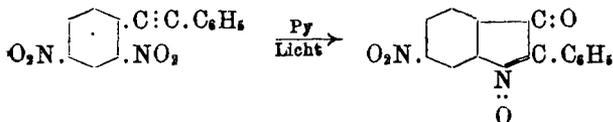
[Mitteilung aus dem Chem. Institut der Universität Straßburg.]

(Eingegangen am 18. Juni 1918.)

A. v. Baeyer¹⁾ erteilte dem von ihm entdeckten Isatogen-säure-ester im Jahre 1882 die Formel I, welche einen N.O.C-Dreiring enthält; für das Diisatogen kam eine analoge Formulierung II in Aufnahme. In neuerer Zeit hat P. Pfeiffer²⁾ durch



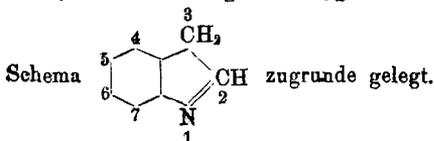
neue Synthesen die Isatogene zu einer Körperklasse ausgebaut; er erhielt eine größere Anzahl dieser intensiv farbigen Verbindungen durch Belichten von *ortho*-nitrierten Tolanen (z. B. Formel III) in Pyridinlösung, wobei sich die Nitrogruppe an die *ortho*-ständige Acetylenbindung anlagert (Formel IV):



¹⁾ B. 15, 780 [1882].

²⁾ Zusammenfassung A. 411, 72 [1916].

³⁾ Der Bezifferung der Isatogene ist das bekannte Indol- bzw. Indolenin-



Gleichzeitig wies er nach, daß die »Dreiringformel« (Typus I und II) die Eigenschaften dieser Körper nicht gut wiedergibt und durch die chinoide Formel (Typus IV) zu ersetzen ist, in welcher die Gruppe $\geq N:O$ die Rolle eines zweiten Carbonyls spielt. Am deutlichsten zeigt sich dieser chinoide Charakter neben der tiefen Farbe in der Bildung typischer schwarzer Chinhydrone mit dem zugehörigen Indoxylderivat. Mit Recht werden daher auch die Formeln des Isatogensäure-esters und des Diisatogens zugunsten der chinoiden Schreibweise modifiziert.

Bei meinen Untersuchungen über Halogenderivate aus *o,o'*-Dinitro-tolan, über die ich demnächst zu berichten hoffe, fand ich in zwei Fällen gelbe und tiefrote Isomere, die zunächst an die Isomerie der gelben Nitro-tolane mit roten Isatogenen erinnerten. Ein wesentlicher Gegensatz bestand jedoch darin, daß in meinem Falle die gelbe Form beim Belichten ihrer Pyridinlösung bestehen blieb, während umgekehrt die rote Form in die gelbe übergeführt werden konnte, und zwar durch Erwärmen mit alkoholischer Salzsäure.

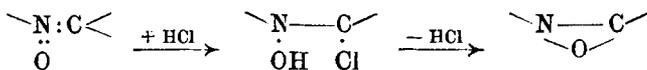
Um diese Umlagerung an einem leichter zugänglichen Material näher zu prüfen, ließ ich auf das nach Pfeiffer erhältliche tiefrote 6-Nitro-2-phenyl-isatogen (Formel IV) alkoholische Salzsäure einwirken. In der Tat entsteht auch hier ein hellgelbes Isomeres, das aber von dem zugehörigen, gleichfalls gelben *o,p*-Dinitro-tolan (Formel III) nach Schmelzpunkt und Eigenschaften durchaus verschieden ist; es handelt sich also um ein neues, drittes Isomeres. Dasselbe gibt sowohl mit *o,p*-Dinitro-tolan (III) wie mit 6-Nitro-2-phenyl-isatogen (IV) eine deutliche Schmelzpunktsdepression. Hieraus geht hervor, daß es sich nicht um einen Fall von Farbendimorphismus¹⁾ oder Kryptoisomerie²⁾ handeln kann; dementsprechend ist auch die Lösung und Schmelze von der der andern verschieden, und es gelingt weder durch Erhitzen noch durch Animpfen einen der beiden andern Körper daraus zu erhalten; es liegt mithin ein selbständiges chemisches Individuum vor.

Vom *o,p*-Dinitro-tolan unterscheidet es sich chemisch vor allem durch seinen gesättigten Charakter: es addiert bei Zimmertemperatur kein Brom, während die Nitro-tolane leicht Dibromide geben. Auch in konzentrierter Schwefelsäure ist es bei Zimmertemperatur beständig; man erhält aus der braunen Lösung nach Eingießen in Wasser den Körper unverändert zurück, während die Nitro-tolane hierbei

1) P. Pfeiffer, B. 48, 1777 [1915].

2) P. Pfeiffer, B. 49, 2431 [1916]; K. Schaum, Ch. Z. 38, 257 [1914].

unter Anlagerung von Wasser an die Acetylenbindung in Nitro-desoxybenzoine übergehen¹⁾. Dagegen bildet der neue Körper ein Oxim, enthält also eine Carbonylgruppe und entspricht hierin den Isatogenen. Da eine prinzipiell neue Formulierung schwer möglich ist, bleibt für das neue Isatogen-ähnliche Isomere nur eine Formel V analog der alten Baeyerschen Dreiringformel übrig, die mit Bildung und Verhalten des Körpers in Einklang steht. Seine Bildung aus dem chinoiden Isatogenkörper durch alkoholische Salzsäure kann man sich so vorstellen, daß die »nitroide« Gruppe $\cdot N \leq \begin{smallmatrix} C \\ O \end{smallmatrix}$, die analog der Nitrogruppe additionsfähig sein muß, Salzsäure (oder Wasser) aufnimmt und dann unter Bildung des äthylenoxyd-artigen Dreirings wieder abspaltet, entsprechend folgender Formulierung:



Die stark ungesättigte »nitroide« Gruppe geht hierbei in den energie-ärmeren Dreiring über, wodurch der chinoiden Charakter der Verbindung und damit auch ihre tiefrote Farbe verloren geht; die Farbe des Isomeren ist nur hellgelb.

Es gelang nicht, die neue Substanz durch Zufuhr von Energie in Form von Sonnenlicht wieder in das tiefrote chinoiden Nitro-phenyl isatogen zurückzuverwandeln, offenbar da es erheblich energieärmer als dieses ist. Daß hingegen die *ortho*-nitrierten Tolane durch Belichten in chinoiden Isatogene übergehen, ist insofern leicht verständlich, als beide ungesättigte Systeme sind, von denen das Isatogen die relativ stabilere Form darstellt.

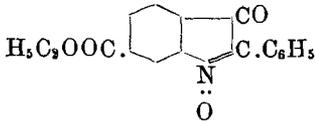
Die chinoiden Isatogene enthalten zwei oximbildende Gruppen, die C:O. und $\geq N:O$ -Gruppe; dementsprechend hat P. Pfeiffer²⁾ zwei isomere Oxime isolieren können. Wenn für das neue Isomere die Dreiringformel zutrifft, kann es nur ein Oxim, nämlich mittels der Carbonylgruppe, bilden. In der Tat war bei der Reaktion mit Hydroxylamin auch bei sorgfältigem Suchen nur ein Oxim zu finden; dasselbe ist von den beiden Oximen des chinoiden 6-Nitro-2-phenylisatogens verschieden.

Der Formel nach besteht ein weiterer Unterschied gegenüber dem chinoiden Isatogenkörper in dem Fehlen des *meta*-chinoiden Charakters, was sich auch im Fehlen der typischen Chinon-Eigenschaften zeigen muß, z. B. in der Unfähigkeit zur Chinhydronebildung. Da aber die Herstellbarkeit des zugehörigen nitrierten Phenyl-indoxyls

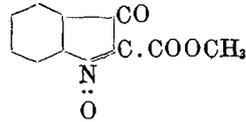
¹⁾ P. Pfeiffer, A. 411, 96 [1916].

²⁾ A. 411, 79 [1916].

in reiner Form nach den bisherigen Methoden fraglich erscheint¹⁾ und einfachere Phenole (Phenol, Resorcin) nicht genügen, wurde ein anderes Material gesucht. Das chinoid 6-Cyan-2-phenyl-isatogen, das mit dem zugehörigen Cyan-phenyl-indoxyl ein beständiges Chinhydrof bildet, ist wiederum zur Umlagerung ungeeignet, weil seine Cyangruppe durch Behandlung mit alkoholischer Salzsäure verestert würde. Es blieb daher das 6 Carbäthoxy-2-phenyl-isatogen (Formel VI), welches P. Pfeiffer²⁾ mit dem zugehörigen Carbäthoxy-



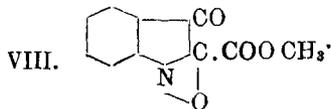
VI.



VII.

phenyl-indoxyl zu einem schwarzen, leicht zersetzlichen Chinhydron kombinierte. Auch hier wurde durch Einwirkung von alkoholischer Salzsäure ein neues, schwach gelbes Isomeres erhalten, das, wie erwartet, mit dem zugehörigen Carbäthoxy-phenyl-indoxyl bisher kein Chinhydron gab. Immerhin ist diesem Versuch kein großes Gewicht beizulegen, da er möglicherweise von subtilen Bedingungen abhängt.

Das Studium der anderen typischen Chinon-Eigenschaft, des Verhaltens gegen angesäuerte Jodkaliumlösung, gab ein durchaus sicheres Bild. Zwar waren die bisher studierten Isatogene infolge ihrer Schwerlöslichkeit nicht in kalter Lösung verwendbar und daher weniger geeignet, doch wurde bald ein genügend lösliches Isomerenpaar für diesen Versuch gefunden. Läßt man auf den orangefarbenen Isatogensäure-methylester (VII.) alkoholische Salzsäure wirken, so erhält man ein gelbes Isomeres der wahrscheinlichen



VIII.

Dreiringformel VIII. Löst man nun Proben der beiden Isomeren in etwas Aceton, fügt eine Lösung von Jodnatrium in Aceton hinzu und versetzt mit Salzsäure, so scheidet sich bei dem chinoiden Isatogensäureester (VII.) Jod in reichlichen Mengen aus, während das Dreiringisomere (VIII.) keine Spur Jod in Freiheit setzt (Stärkereaktion negativ).

¹⁾ Vergl. z. B. J. Schwarz, M. 26, 1261 [1905]; immerhin soll die Darstellung versucht werden.

²⁾ A. 411, 87 [1016].

Aus den genannten Beispielen geht hervor, daß es sich bei dieser Isomerie um eine allgemeine Eigenschaft der Isatogene handelt.

Obgleich gegenwärtig eine gewisse Abneigung gegen Formulierung von dreigliedrigen Ringen zu bestehen scheint¹⁾, dürfte bei den vorliegenden Isomeren der Isatogene der N.O C-Ring (Typus I, V und VIII), zumal in Anlehnung an ein anderes Ringgebilde, doch Existenzmöglichkeit besitzen; liegen doch z. B. im Anthranil und in den Furaxanen²⁾ ähnliche Dreiringe vor. Immerhin soll die Formel mit Vorbehalt gegeben werden. Näheren Aufschluß soll das Studium weiterer Beispiele, besonders auch des Diisatogens und der Beziehungen zum Indigo bringen.

Was die Leichtigkeit der Umlagerung betrifft, so ist sie vorwiegend von den Löslichkeitsverhältnissen abhängig. So isomerisiert sich der leicht lösliche Isatogensäure-ester schon beim Stehen mit kalter alkoholischer Salzsäure, während das schwer lösliche 6-Nitro-2-phenyl-isatogen längeres Erhitzen erfordert.

Man könnte versucht sein, auch bei den Nitriloxiden nach einer ähnlichen Isomerie zwischen den beiden Formeln R.C:N:O und $\text{R.C} \begin{array}{c} \text{=N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ zu fahnden, doch erscheinen diese in Anbetracht ihrer Eigenschaften, sowie aus theoretischen Gründen weniger einladend.

Versuche.

Isomeres des 6-Nitro-2-phenyl-isatogens.

5 g des Nitro-phenyl-isatogens werden in einer Sodawasser-Flasche mit 300 ccm Alkohol übergossen und etwa 5 Minuten ein flotter Chlorwasserstoffstrom eingeleitet. Dann erhitzt man unter Druckverschluß im kochenden Wasserbad etwa 40 Stdn. Die beim Erkalten in fast quantitativer Ausbeute abgeschiedene Substanz krystallisiert sehr schön aus Eisessig, wird aber besser aus reichlichen Mengen Essigester (15 ccm auf 1 g) umkrystallisiert, weil meist geringe orangefarbene

¹⁾ Vergl. z. B. Thiele, B. 44, 2522 [1911]; Angeli, R. A. L. 16, II 790; 20, I 620; auch für die Nitriloxide wird vielfach die offene Formel R.C:N:O der Dreiringformel $\text{R.C} \begin{array}{c} \text{=N} \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$ vorgezogen.

²⁾ H. Wieland mit Semper und Gmelin, A. 358, 36 [1908]; 367, 52, 80 [1909]; 375, 297 [1910]. Vergl. auch die Ketenumverbindungen von Wedekind und Miller, B. 42, 1271 [1909]; ferner Willstätter und Hottenroth, B. 37, 1777 [1904]; auch Staudingers Diskussion der Dreiringformel für Diazoverbindungen, B. 49, 1892 ff., 1964 [1916].

Beimengungen vorhanden sind, die sich hierbei als gesonderte, leicht erkennbare und entfernbare Krystalldrüsen absetzen; ihre Natur ist noch nicht untersucht. Sollte ihre Entfernung nicht vollständig gelingen, so wird die alkoholische oder Essigesterlösung mit wenigen Tropfen konzentrierten alkoholischen Kalis kurz aufgeköcht, wodurch die Beimengungen zerstört werden. Das Hauptprodukt wird durch Kochen der Lösung mit Tierkohle gereinigt und scheidet sich in hellgelben Nadelchen vom Schmp. 151—152° ab. Es ist in Chloroform sehr leicht, in Alkohol und Äther relativ schwer, in Petroläther sehr schwer löslich. Seine Reaktion ist neutral.

20.095 mg' Sbst.: 45.950 mg CO₂, 5.515 mg H₂O. — 5.795 mg Sbst. 0.56 ccm N (15°, 710 mm).

C₁₄H₈O₄N₂ (268.15). Ber. C 62.69, H 3.00, N 10.48.
Gef. » 62.36, » 3.10, » 10.70.

Die heiße, alkoholische Lösung wird durch einen Tropfen konzentrierte Kalilauge tiefrot gefärbt; das chinoide Nitro-phenyl-isatogen wird bei gleicher Behandlung tiefgrün; beide Färbungen, namentlich die grüne, sind unbeständig und gehen rasch in dunkelbraun über.

Der 151°-Körper wurde in Pyridin gelöst, mehrere Tage mit Sonnenlicht und 2 Stdn. mit der Quecksilberbogenlampe bestrahlt; es fand wohl Braunfärbung der Lösung statt, die Aufarbeitung ergab aber nur unveränderte Substanz. — Anschließend sei auch erwähnt, daß das trockne, chinoide Nitro-phenyl-isatogen, wenn es völlig von Pyridin befreit ist, an der Sonne oberflächlich rasch seine leuchtende granatrote Farbe verliert und bräunlich wird. Bei der Aufarbeitung konnte aber kein neuer Körper, sondern nur ein wenig Harz neben unverändertem Ausgangsmaterial gefunden werden.

O x i m.

4 g 151°-Körper wurden mit 20 g Hydroxylamin-chlorhydrat und 250 ccm Alkohol etwa 3 Tage auf dem Wasserbad gekocht. Die erkaltete Lösung wurde in dünnem Strahl in Wasser gegossen und der braune Niederschlag mit 150 ccm halbkonzentriertem Ammoniak in mehreren Portionen verrieben und abgesaugt. Darauf wurde die ungelöste Substanz (3.3 g) mit 50 ccm Eisessig ausgeköcht, wobei 0.58 g eines amorphen, braunen Pulvers vom Schmp. ca. 290° ungelöst zurückblieben. Letzteres ist in allen Lösungsmitteln fast unlöslich und kann nach seiner Stickstoffbestimmung (10.6 % N) kein Oxim sein; da es denselben Wert gibt wie Nitrophenylisatogen, möchte ich es eher für ein Polymerisationsprodukt halten. — Aus dem in Eisessig gelösten Anteil kristallisiert das Oxim in gelben Krystallen, zunächst mit

Krystall-Eisessig, der auf dem Wasserbad vertrieben wird. Der Schmelzpunkt liegt bei nicht zu langsamem Erhitzen bei 180—181° (Zersetzung); die Mischprobe mit dem *N*-Oxim des chinoiden Nitrophenylisatogens (Schmp. 183°) gab eine deutliche Depression. Eine Identität mit dem *C*-Oxim des letzteren ist schon nach dessen Schmp. 250° ausgeschlossen.

34.175 mg Sbst.: 4.6 ccm N (17°, 715 mm).

$C_{14}H_9O_4N_3$ (283.1). Ber. N 14.85. Gef. N 14.91.

Der ursprüngliche Ammoniak-Auszug schied beim Ansäuern nur 0.2 g einer dunklen Substanz ab, die vorwiegend aus Harzen bestand. Durch Umlösen aus Eisessig unter Verwendung von Tierkohle konnte eine minimale, eben zur Mikro-Stickstoffbestimmung ausreichende Menge eines dunkelbraunen Pulvers isoliert werden, das aber nach dem Ergebnis (53.5% N) kein isomeres Oxim sein kann.

Isomeres des 6-Carbäthoxy-2-phenyl-isatogens.

1 g Carbäthoxy-phenyl-isatogen¹⁾ wird mit 50 ccm Alkohol, in welchen 1½ Minuten Chlorwasserstoff eingeleitet wurde, im zugeschmolzenen Kölbchen im kochenden Wasserbad erhitzt, wobei es allmählich mit zunächst orangeroter Farbe in Lösung geht. Nach etwa 24-stündigem Erwärmen krystallisiert aus der inzwischen heller gewordenen Lösung beim Erkalten und Reiben prachtvolle, gelbliche Nadelbüschel, die nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol nur schwach-gelbliche Farbe zeigen und bei 100.5—101.5° schmelzen. Die Ausbeute ist sehr gut.

20.220 mg Sbst.: 51.465 mg CO₂, 8.160 mg H₂O.

$C_{17}H_{13}O_4N$ (295.2). Ber. C 69.15, H 4.44.

Gef. » 69.42, » 4.52.

Isomeres des Isatogensäure-methylesters.

2 g Isatogensäure-methylester²⁾ werden in 100 ccm Methylalkohol suspendiert und 3 Minuten ein mäßiger Chlorwasserstoffstrom eingeleitet. Darauf läßt man unter öfterem Umschwenken bei Zimmertemperatur verschlossen stehen, wobei die orangegelben Krystalle in etwa 24 Stdn. allmählich verschwinden und sich ein rein gelbes Krystallpulver abzuscheiden beginnt. Beim Verdunsten scheidet sich die Hauptmenge ab und wird mit wenig Methylalkohol gewaschen. Die Ausbeute beträgt 1.7 g. Zur Analyse wurde aus Eisessig umkrystallisiert und noch aus Aceton mit Wasser ausgespritzt. Kleine, citronen-

¹⁾ P. Pfeiffer, A. 411, 122 [1916]. ²⁾ A. 411, 149 [1916].

gelbe Nadelchen. Der Schmp. ca. 165° ist unscharf, da schon gegen 150° die Zersetzung unter Braunfärbung beginnt.

0.1470 g Sbst.: 8.5 ccm N (19°, 746 mm).

C₁₀H₇O₄N (205.12). Ber. N 6.80. Gef. N 6.63.

2. W. Schlenk und Egon Meyer: Zur Kenntnis der *p*-Chino-dimethane.

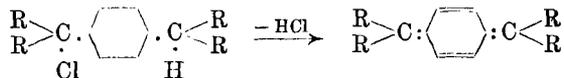
[Aus dem II. Wiener Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 16. April 1918.)

Seitdem Thiele und Balhorn das interessante Tetraphenyl-*p*-chinodimethan, (C₆H₅)₂C : C₆H₄ : C(C₆H₅)₂, entdeckt haben, sind durch Arbeiten von Staudinger¹⁾ und von Tschitschibabin²⁾ neue Darstellungsmethoden für *p*-Chino-dimethane gefunden worden. Gleichwohl sind unsere Kenntnisse auf dem Gebiet dieser merkwürdigen Kohlenwasserstoffe auf Tetraaryl-derivate des noch unbekanntem *p*-Chino-dimethans (*p*-Benzochinon-dimethids), H₂C : C₆H₄ : CH₂, beschränkt geblieben.

Unsere Bemühungen, hier bestehende Lücken auszufüllen, waren insofern von Erfolg, als es uns glückte, einfachere Verbindungen aus dieser Körperklasse, nämlich *as*-Diaryl-*p*-chinodimethane von der Konstitution (R)₂C :  : CH₂ darzustellen.

Der Weg, der uns nach manchen vergeblichen Bemühungen dieses Ziel erreichen ließ, ist im Prinzip derjenige, welchen Tschitschibabin zur Darstellung von Tetraaryl chinodimethanen aufgefunden hat. Tschitschibabin hat gefunden, daß ω, ω'-Tetraaryl-ω-chlor-*p*-xylole sich durch Chlorwasserstoff-entziehende Mittel (Chinolin) gemäß dem Schema:



relativ leicht in die entsprechenden chinoiden Kohlenwasserstoffe verwandeln lassen. Das Prinzip dieser Methode, angewandt auf ω-Diaryl-ω-chlor-*p*-xylole (Diaryl-*p*-tolyl-chlor-methane) führte uns zu *as*-Diaryl-*p*-chinodimethanen:



¹⁾ B. 41, 1355 [1908]; A. 380, 244 [1911].

²⁾ B. 41, 2775 [1908].