

N-Oxy-isatin.

4 g Kallesche Anhydro-hydroxylamino-mandelsäure wurden in 50 ccm *n*-Sodalösung gelöst, mit Eis versetzt und eine Lösung von 2.6 g Kaliumpermanganat in 80 ccm Wasser langsam zulaufen lassen. Man filtriert vom Braunstein ab und läßt das Filtrat direkt in 50 ccm $\frac{2}{1}$ -*n*. Salzsäure einlaufen. Die von einigen Flocken abfiltrierte Lösung wird ausgeäthert. Der Äther hinterläßt eine rote halb feste Masse, welche die Indophenin-Reaktion mit einem Stich ins Violette zeigt, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln schon in der Kälte leicht löslich ist, jedoch auf keine Weise in reiner Form erhalten werden konnte.

Das offenbar vorliegende *N*-Oxy-isatin wurde daher in warmem Wasser gelöst, von geringen ungelösten Verunreinigungen abfiltriert und die intensiv rote Lösung, mit überschüssigem essigsäurem Phenyl-hydrazin versetzt, stehen gelassen. Das auskristallisierte Hydrazon zeigt die von Heller angegebenen Eigenschaften des *N*-Oxy-isatin-phenylhydrazons. Wir erhielten es in orangegelben, mattglänzenden Blättchen vom Schmp. 213° (Heller gibt 220° an).

0.0666 g Sbst.: 0.1624 g CO₂, 0.0268 g H₂O. — 0.0932 g Sbst.: 13.8 ccm N (20°, 745.5 mm).
C₁₄H₁₁O₂N₃. Ber. C 66.42, H 4.34, N 16.6. Gef. C 66.50, H 4.50, N 16.53.

**195. Arnold Reißert und Hans Hoppmann:
Die Einwirkungsprodukte des Ammoniaks auf Isatin.**

[Aus d. Marburger Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 26. April 1924.)

Eine der interessantesten und mannigfaltigsten Reaktionen der organischen Chemie ist die Einwirkung des Ammoniaks auf das Isatin. Bereits im Jahre 1842 und in der Folgezeit hat Laurent¹⁾ diese Reaktion studiert. Sie lieferte ihm eine große Zahl von verschiedenen Körpern, die er entsprechend dem damaligen Stande der theoretischen Chemie in Ermangelung einer Konstitutionsbestimmung mit Trivialnamen belegte, die er durch Umwandlung der Bezeichnung der Komponenten in phantastischer Weise bildete. Später hat sich dann Sommaruga²⁾ mit dieser Reaktion beschäftigt und den von Laurent gefundenen Verbindungen noch einige weitere hinzugefügt. Dadurch ist eine verwirrende Fülle von Körpern bekannt geworden, deren Konstitution und deren Beziehungen zueinander bis heute unbekannt geblieben sind.

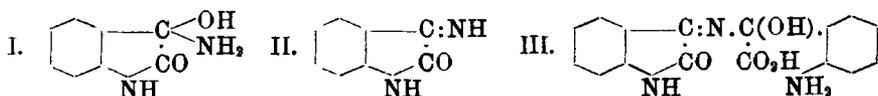
Wir haben uns die Aufgabe gestellt, mit dem Licht der modernen chemischen Anschauungen das über diesem Gebiet lagernde Dunkel möglichst aufzuhellen. Wir gingen dabei systematisch so vor, daß wir die Einwirkung des Ammoniaks zunächst unter möglichst milden Bedingungen vornahmen und diese allmählich verstärkten. So ist es uns gelungen, zu einheitlichen Reaktionsprodukten zu gelangen und deren Konstitution in den meisten Fällen festzustellen.

Das erste Einwirkungsprodukt des Ammoniaks auf Isatin ist eine farblose lockere Verbindung der beiden Komponenten, welche wir als ein Keton-ammoniak der Form I auffassen. Diese Verbindung erhält man in schön kristallisierter Form, wenn man die alkohol. Suspension des Isatins

¹⁾ J. pr. [2] 25, 456 [1842], 35, 108 [1845].

²⁾ A. 190, 367 [1877], 194, 85 [1878]; B. 12, 980 [1879]; M. 1, 575 [1880].

unter Kühlung mit Ammoniak sättigt und das Einleiten des Gases dann noch einige Zeit fortsetzt. Man beobachtet dabei einen Übergang der Lösungsfarbe von Gelbrot über Dunkelrot nach Violett und darauf wieder Aufhellung nach Gelbrot, während gleichzeitig das Isatin in Lösung geht. Beim weiteren Einleiten findet dann die Ausscheidung der neuen Verbindung statt. Sie wurde von Laurent nicht beobachtet, weil dieser sogleich in der Wärme arbeitete und so über dieses erste Einwirkungsprodukt hinweg zu weiteren Derivaten gelangte. Das Isatin-ammoniak, wie wir diesen Körper nennen, ist äußerst unbeständig. Schon beim Liegen an der Luft färbt es sich unter Aushauchen von Ammoniak gelbrot und hinterläßt Isatin.



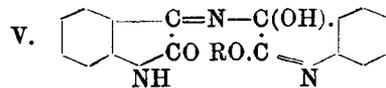
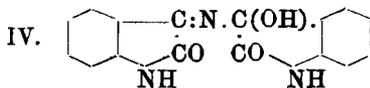
Wenn man das Ammoniak nur solange einleitet, daß noch keine Krystallabscheidung erfolgt, und nun über Nacht stehen läßt, so krystallisiert eine andere Verbindung in dunkelgelben, rechtwinklichen Prismen aus, das ist das von Laurent als Imesatin bezeichnete Produkt. Dieses ist aus gleichen Molekülen Isatin und Ammoniak unter Abspaltung von Wasser entstanden und ist das β -Isatin-imid (II), also das Stellungsisomere des in der voranstehenden Abhandlung beschriebenen α -Imids des Isatins. Daß diese Verbindung erst sekundär aus dem zuerst gebildeten Isatin-ammoniak entsteht, geht daraus hervor, daß, wenn man durch längeres Einleiten des Gases das letztere herstellt und dieses durch weiteren Alkohol-Zusatz wieder in Lösung bringt, nun nach längerem Stehen wieder das Imid auskrystallisiert.

Eine weitere, von Laurent hergestellte Verbindung ist die prächtig krystallisierende, rote Imasatinsäure, deren Ammoniumsalz man erhält, wenn man die Einwirkung des Ammoniaks auf die alkohol. Isatin-Lösung sehr lange fortsetzt oder wenn man Isatin mit starkem wäßrigem Ammoniak lange Zeit stehen läßt. In letzterem Falle bildet sich daneben ein phenol-artiger Körper.

In einer späteren Abhandlung beschreibt Laurent unter dem Namen Isamsäure eine Verbindung, welche er erhält, wenn er Isatin in Kali löst, Ammoniumsulfat zusetzt und das Gemisch eindampft. Die Isamsäure ist, was Laurent nicht erkannt hat, mit der Imasatinsäure identisch. Der Isamsäure kommt die Formel $C_{16}H_{13}O_4N_3$ zu, sie ist also gemäß folgender Gleichung entstanden: $2C_8H_5O_2N + NH_3 = C_{16}H_{13}O_4N_3$. Da das β -Isatin-imid unter gelinderen Bedingungen aus dem Isatin entsteht als die sog. Isamsäure, war anzunehmen, daß ersteres das Vorprodukt der Isamsäure ist, und daß diese sich in der Weise bildet, daß 1 Mol. Isatin-imid sich an 1 Mol. isatinsaures Ammonium addiert. Dann würde der Verbindung die Konstitution III beizulegen sein. Die Richtigkeit dieser Auffassung wird dadurch bewiesen, daß man die Säure auch erhält, wenn man eine Lösung von isatinsaurem Natrium mit der äquivalenten Menge fein gepulverten Isatin-imids 2—3 Tage bei gewöhnlicher Temperatur stehen läßt und nach erfolgter Lösung die Säure aus ihrem Na-Salz in Freiheit setzt. Gemäß obiger Konstitutionsformel bezeichnen wir die Säure als β -Isatinimidyl-*o*-aminomandelsäure.

Die beste Darstellungsmethode der Verbindung ist die folgende: Man kocht Isatin in wäßriger Lösung etwa $\frac{3}{4}$ Stdn. mit der 2 Mol. entsprechen-

den Menge Ammoniumacetat. Beim Erkalten scheidet sich das entstandene Ammoniumsalz der Säure teilweise aus, der Rest befindet sich in der Lösung. Die Ausbeute ist fast theoretisch. Hervorzuheben ist die stark saure Natur der Säure, welche sich darin zeigt, daß sie Essigsäure aus ihrem Ammoniumsalz auszutreiben vermag, wie aus der beschriebenen Reaktion hervorgeht. Eine weitere bemerkenswerte Eigenschaft der Säure ist die, daß sie sich in keiner Weise in das zu erwartende, 2 Isatin-Kerne enthaltende Anhydroprodukt IV überführen läßt. Die Verhältnisse liegen hier ähnlich wie bei der *o*-Aminophenyl-essigsäure, welche nach neueren Untersuchungen von Neber³⁾ gleichfalls in unerwartetem Grade gegen wasserentziehende Mittel beständig ist.



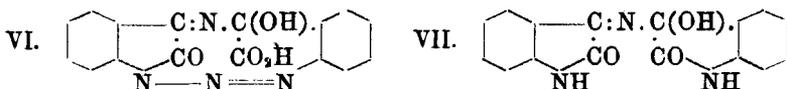
β -Isatinimidyl- β -dioxindol-*O*-alkyläther.

Eigentümlich verläuft auch die Einwirkung esterifizierender Mittel auf die Säure. Man erhält nicht die zu erwartenden Ester, sondern Verbindungen, welche 1 Mol. Wasser weniger enthalten und welche daher entgegen den Erfahrungen bei den mit der Säure angestellten Anhydrierungsversuchen als beiderseits geschlossene Körper vom Typus V angesehen werden müssen. Bei der alkalischen Verseifung liefern diese Körper die rote Säure unverändert zurück.

Ein weiteres Merkmal der Säure ist die Indifferenz der darin enthaltenen Aminogruppe. Diese läßt sich nicht benzoylieren, was wohl auf einer ähnlichen Ursache beruht wie die Unfähigkeit zum Ringschluß mit der Carboxylgruppe. Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid erhält man lediglich ein Monobenzoylderivat, in welchem die Benzoylgruppe wahrscheinlich an dem Hydroxyl haftet.

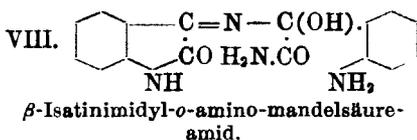
Daher wurde versucht, die primäre Aminogruppe durch Diazotierung nachzuweisen. Wenn man eine wäßrige Aufschwemmung der Säure mit der berechneten Menge Nitritlösung schüttelt, so findet Lösung statt, ohne daß salpetrige Säure entwickelt wird, und beim Ansäuern fällt eine Säure aus, welche durch Ersatz von 3H-Atomen durch 1N-Atom entstanden ist. Die Beständigkeit der Verbindung läßt eine Formulierung, welche sie als Diazoverbindung kennzeichnen würde, nicht zu, daher erscheint eine Bindung der zunächst entstandenen Diazogruppe an die Hydroxylgruppe oder die Carboxylgruppe ausgeschlossen, letztere auch deswegen, weil die Verbindung noch eine freie Carboxylgruppe enthält. Es bleibt also nur die Möglichkeit übrig, daß die Diazogruppe sich mit der Imidgruppe des anderen Isatin-Kerns zu einer Dreistickstoffkette vereinigt hat, wie es Formel VI veranschaulicht. Wir bezeichnen demgemäß die Verbindung als β -Isatinimidyl-*o,N*-azomandelsäure. Nimmt man die Diazotierung mit Äthylnitrit im Überschuß vor, so findet außer der vorher beschriebenen Einwirkung noch Eintritt von 2 Äthylgruppen statt, so daß eine Verbindung entsteht, welche sowohl an der Hydroxylgruppe als auch an der Carboxylgruppe einen Äthylrest trägt. Bei der Verseifung dieses Esters entsteht das Monoäthylderivat der Isatinimidyl-azomandelsäure.

³⁾ B. 54, 826 [1921].



Es wurde schon erwähnt, daß beim langen Stehen von Isatin mit wäßrigem Ammoniak neben der sogenannten Imasatinsäure von Laurent ein Körper von phenol-artigen Eigenschaften entsteht, das ist das von Laurent als Imasatin bezeichnete Produkt. Man erhält es, wenn man die ammoniakalische Lösung mit Kohlensäure behandelt. Seiner empirischen Zusammensetzung nach wäre der Körper als Anhydrid der Isatinimidylaminomandelsäure oder Imasatinsäure aufzufassen, da aber, wie schon gesagt, die Säure in keiner Weise in ein inneres Anhydrid übergeführt werden konnte, so wurde versucht, die Verbindung aus Isatinimid und Isatin aufzubauen, analog der Bildung der Säure selbst aus Isatinimid und Isatinsäure. Diese Synthese ließ sich leicht verwirklichen. Man erhält die Verbindung, wenn man äquimolekulare Mengen von Isatinimid und Isatin mit wenig Alkohol 1 Stde. gelinde erwärmt, in einer Ausbeute von $\frac{3}{6}$ der theoretischen Menge. Durch Lösen des Reaktionsprodukts in Natronlauge und Einleiten von Kohlensäure erhält man die Verbindung als undeutlich krystalline, gelblichgraue Masse. Sie ist, wie gesagt, identisch mit Laurents Imasatin. Der Darstellung aus Isatinimid und Isatin nach kann der Körper keine andere Konstitution als VII haben; wir bezeichnen ihn als β -Isatinimidyl- β -dioxindol. Es ist uns jedoch nicht gelungen, ihn in genetische Beziehung zu der sog. Imasatinsäure zu setzen, da es auf keine Weise gelang, diese Säure daraus herzustellen, und da auch eine Anhydrisierung der Säure, wie bereits erwähnt, nicht ausführbar war.

Endlich konnte von den von Laurent aufgefundenen Körpern noch das Amasatin in seiner Konstitution aufgeklärt werden. Laurent erhielt die Verbindung als Nebenprodukt seiner Imasatinsäure. Wie wir feststellen konnten, entsteht sie aus dem Ammoniumsalz dieser Säure durch Wasserabspaltung und ist mithin als deren Amid (VIII) anzusehen.



Unter dem Namen Isamid schreibt Laurent eine Verbindung, die er durch Wasserabspaltung aus dem Ammoniumsalz seiner Isamsäure erhalten hat. Er hat sie richtig als das Amid der Isamsäure interpretiert. Ebenso wie Isamsäure und Imasatinsäure identische Verbindungen sind, ist auch das Isamid identisch mit dem Amasatin, was Laurent entgangen ist. Es ist somit gelungen, von den von Laurent aufgefundenen Verbindungen die folgenden in ihrer Konstitution aufzuklären und mit rationellen Bezeichnungen zu versehen: Imesatin, Imasatinsäure oder Isamsäure, Imasatin, Amasatin oder Isamid.

Schließlich haben wir uns mit der schon von Sommaruga (l. c.) ausgeführten Einwirkung des Ammoniaks unter Druck auf Isatin beschäftigt. Die dabei entstehenden Verbindungen sind offenbar äußerst komplizierter Natur. Es fehlt ihnen die charakteristische Rot- oder Gelbfärbung, welche alle näheren Isatin-Abkömmlinge mit Ausnahme des Isatinammoniaks aufweisen; sie sind ferner dadurch ausgezeichnet, daß sie auf keine Weise zu einfachen Isatin-Körpern abgebaut werden können. Wenn

man die Ammoniak-Einwirkung bei gewöhnlicher Temperatur vornimmt, so erhält man nur den von Sommaruga Diimido-isatin oder Isatin-diamid benannten Körper, welcher dieselbe empirische Zusammensetzung aufweist wie die einfachen Isatin-imide, aber, wie wir nachweisen konnten, mindestens die 6-fache Molekulargröße besitzt. Arbeitet man wie Sommaruga bei 100°, so entsteht neben dem genannten Produkt die Verbindung, welche Sommaruga als Oxy-diimido-diamido-isatin bezeichnet. Eine Konstitutionsbestimmung dieser äußerst kompliziert zusammengesetzten Körper ließ sich wegen ihrer Indifferenz gegen chemische Eingriffe nicht ausführen.

Beschreibung der Versuche.

Isatin-ammoniak.

Man löst 14.7 g Isatin in 100 ccm absol. Alkohol in der Hitze und läßt unter Rühren erkalten, wobei sich das Isatin fein verteilt ausscheidet. Unter Eiskühlung wird darauf ein Strom trocknen Ammoniaks durch die Suspension geleitet. Nachdem die Farbe der Lösung, in der das Isatin verschwunden ist, wieder gelb geworden ist, beginnt bei weiterem Einleiten des Gases die Abscheidung von Krystallen; wenn sich deren Menge nicht mehr vermehrt, saugt man sie ab, wäscht mit etwas absol. Alkohol nach und trocknet auf Ton. Der Körper ist vollkommen farblos, wird jedoch beim Liegen an der Luft, langsamer in einer Ammoniak-Atmosphäre gelbrot und besteht nun aus reinem Isatin vom Schmp. 198—199°.

Daß dem Körper die in der Einleitung angegebene Konstitution eines Isatin-ammoniaks und nicht etwa die des Isatin-ammoniums zukommt, ergibt sich aus seiner Farblosigkeit. Die Isatinsalze sind violett gefärbt, und diese Färbung kommt auch dem Ammoniumsalz zu, was daraus hervorgeht, daß die Isatin-Lösung beim Einleiten des Gases zunächst diese Farbe annimmt. Auch bei Anwendung von Äther oder Benzol erhält man dieselbe Verbindung, doch vollzieht sich die Einwirkung des Ammoniaks alsdann langsamer, weil diese Lösungsmittel weniger von dem Gase aufnehmen.

β-Isatin-imid (Imesatin).

Laurent beschreibt die Darstellung dieser Verbindung folgendermaßen: »Man löst Isatin in siedendem Alkohol auf und setzt noch einen kleinen Überschuß von Isatin hinzu. Man leitet sodann durch die heiße Lösung einen Strom von trockenem Ammoniakgas. Dann läßt man die Auflösung 6—24 Stdn. ruhig stehen. Es setzen sich schöne Krystalle von gelbbrauner Farbe ab, mit einer andern pulverigen, in Schüppchen krystallisierenden Substanz gemengt. Man trennt durch Aussuchen die großen Krystalle von dem Pulver.«

Wie wir fanden, erhält man das Imid als einziges Reaktionsprodukt in einer Ausbeute von 90—95% der Theorie, wenn man folgendermaßen verfährt: Man geht genau ebenso vor, wie bei der Darstellung des Isatin-ammoniaks, bricht jedoch das Einleiten des Gases ab, ehe eine Krystallausscheidung stattfindet, und läßt nun mindestens 6 Stdn. stehen. Nach dieser Zeit haben sich kleine, gelbe, rechtwinklige Prismen abgeschieden. Zur Reinigung reibt man die Krystalle mit Wasser an, versetzt vorsichtig mit der zur Lösung eben erforderlichen Menge Natronlauge und filtriert in die berechnete Menge verd. Salzsäure. Die Lösung wird darauf mit Soda versetzt und das ausgeschiedene Imid auf dem Wasserbade getrocknet. Es stellt ein bei 175—176° schmelzendes Pulver dar.

0.1500 g Sbst.: 0.3598 g CO₂, 0.0575 g H₂O.

C₈H₆ON₂. Ber. C 65.73, H 4.13. Gef. C 65.59, H 4.28.

Eine Bestimmung des durch Natronlauge abspaltbaren Ammoniaks ergab:

0.2145 g Sbst.: 14.7 ccm ⁿ/₁₀-HCl. — C₈H₆ON₂. Ber. NH₃ 11.74. Gef. NH₃ 11.57.

Das β-Isatinimid ist in siedendem Wasser löslich, leicht löslich in Alkohol, schwerer in Äther, unlöslich in Benzol und Ligroin. In Natronlauge löst es sich mit gelbroter Farbe, beim längeren Stehen dieser Lösung findet Abspaltung von Ammoniak statt. Säuren bewirken beim längeren Stehen oder Kochen gleichfalls Spaltung in Isatin und Ammoniak. Gegenüber dem in der vorhergehenden Abhandlung beschriebenen α-Isatinimid besitzt die β-Verbindung größere Beständigkeit. Beim Kochen mit Wasser zeigt die β-Verbindung erst nach längerer Zeit geringe Ammoniak-Abspaltung, während die α-Verbindung dabei rasch gespalten wird. Charakteristisch ist ferner die Färbung der Lösung in Natronlauge, bei der α-Verbindung tief violett, bei der β-Verbindung gelbrot. Die β-Verbindung zeigt ebensowenig wie das α-Imid die Indophenin-Reaktion. Beim Erwärmen der alkohol. Lösung des β-Imids mit der berechneten Menge Anilin erhält man nach dem Erkalten der Lösung eine Krystallisation des β-Isatin-anilids⁴⁾ vom Schmp. 225—226°.

β-Isatinimidyl-*o*-aminomandelsäure (Imasatinsäure oder Isamsäure).

Auch diese Verbindung konnten wir durch Einwirkung von Ammoniakgas auf die alkohol. Suspension des Isatins unter Eiskühlung erhalten, indem wir das Einleiten 15—20 Min. fortsetzten, die Lösung 2 Stdn. stehen ließen und dann den Alkohol durch Überleiten eines Luftstroms verdampften. Die zurückbleibende Masse wurde mit Wasser verrieben, mit soviel verd. Natronlauge versetzt, daß eben alles gelöst wurde, von Verunreinigungen abfiltriert und Kohlensäure eingeleitet. Dabei scheidet sich der in der Einleitung erwähnte phenol-artige Körper in gelblichen Massen ab. Die nötigenfalls vorher auf dem Wasserbad eingeeengte Lösung der Säure fällt man nach vollständigem Abkühlen mit der eben ausreichenden Menge verd. Salzsäure. Es ist darauf zu achten, daß das Ausfällen stets ganz in der Kälte vorgenommen und ein größerer Überschuß an Säure vermieden wird, da die Verbindung gegen Mineralsäuren ziemlich empfindlich ist.

Die Darstellung der Säure mit wäßrigem Ammoniak gestaltet sich folgendermaßen: Man übergießt 5 g Isatin mit 80—100 ccm starkem wäßrigem Ammoniak und läßt bei gewöhnlicher Temperatur 12—14 Stdn. stehen. Das Isatin ist mit gelbroter Farbe gelöst. Die Aufarbeitung führt man wieder so aus, daß man den auch hier entstandenen phenol-artigen Körper mit Kohlensäure ausfällt und darauf das Filtrat ansäuert.

Als beste Darstellungsmethode der Säure ist die folgende zu empfehlen: Man kocht 14.7 g Isatin mit 10.7 g Salmiak und 16.4 g wasserfreiem Natriumacetat in wäßriger Lösung etwa ³/₄ Stdn. Beim Erkalten scheidet sich ein dicker Brei gelber Krystalle ab, welche aus dem Ammoniumsalz der Säure bestehen, ein Teil des Salzes bleibt in Lösung. Aus beiden Teilen des Reaktionsprodukts gewinnt man durch Zusatz von Salzsäure die freie Säure. Arbeitet man dabei möglichst konzentriert und engt die Mutterlauge der Säure nach dem Neutralisieren ein, um sie dann wieder mit Salzsäure zu fällen, so ist die Ausbeute an der roten Säure nahezu quantitativ.

⁴⁾ vergl. Knoevenagel, J. pr. [2] 89, 46 [1914].

Die Darstellung der Säure aus β -Isatinimid und isatinsaurem Natrium endlich führt man folgendermaßen aus: Man löst 14.7 g Isatin in 50 ccm $\frac{2}{1}$ -n. Natronlauge, setzt 14.6 g β -Isatinimid zu und läßt 2—3 Tage stehen. Falls nach dieser Zeit noch nicht vollständige Lösung des Imids erfolgt ist, kann man diese durch gelindes Erwärmen herbeiführen. Die nötigenfalls filtrierte Lösung wird mit Salzsäure versetzt, um die Säure zu fällen. Die Ausbeute beträgt 25.5 g entsprechend 87% der Theorie.

0.1203 g Sbst.: 0.2727 g CO_2 , 0.0462 g H_2O . — 0.0949 g Sbst.: 11.6 ccm N (21° , 750 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{O}_4\text{N}_3$. Ber. C 61.72, H 4.2, N 13.5. Gef. C 61.85, H 4.3, N 13.61.

Eine Bestimmung des Ammoniaks im Ammoniumsalz der Säure ergab:

0.3124 g Sbst.: 10 ccm $\frac{n}{10}$ -HCl. — $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{O}_4\text{N}_4$. Ber. NH_3 5.18. Gef. NH_3 5.44.

Die Säure krystallisiert aus Alkohol in schön roten, prismatischen Kryställchen, welche bei 164—165° unter Zersetzung schmelzen. In Alkohol und Pyridin ist sie leicht löslich, schwer in Äther und fast unlöslich in Benzol und Ligroin. In konz. Mineralsäuren ist die Säure mit tief violetter Farbe löslich, die beim Verdünnen in Gelbrot übergeht. Die Lösungen in Alkalien sind rein gelb, beim Kochen findet keine Zersetzung statt, beim längeren Stehen oder gelinden Erwärmen mit verd. Mineralsäuren dagegen tritt Rückbildung von Isatin ein. Die Verbindung zeigt nicht die Indophenin-Reaktion.

Das Anilinsalz stellt man her, indem man eine wäßrige Lösung der Säure mit der berechneten Menge Anilin und etwas salzsaurem Anilin erhitzt. Beim Erkalten der Lösung scheidet sich das Salz in gelben Kryställchen vom Schmp. 198° ab.

0.0943 g Sbst.: 0.2256 g CO_2 , 0.0422 g H_2O . — 0.1410 g Sbst.: 17.0 ccm N (15° , 752 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{20}\text{O}_4\text{N}_4$. Ber. C 65.32, H 4.98, N 13.86. Gef. C 65.26, H 5.00, N 14.06.

Das Benzoylderivat der Säure wird erhalten, wenn man die Lösung des Na-Salzes mit Benzoylchlorid schüttelt. Auch bei Anwendung überschüssigen Benzoylchlorids entsteht nur ein Monobenzoylderivat. Zur Trennung von der Benzoesäure kann man das mit Salzsäure ausgefällte Benzoylprodukt der Sublimation im Vakuum unterwerfen oder die Benzoesäure durch Extraktion mit Ligroin entfernen. Der Rückstand wird aus Alkohol umkrystallisiert; Schmp. 188°.

0.1125 g Sbst.: 0.2738 g CO_2 , 0.0428 g H_2O . — 0.1445 g Sbst.: 12.5 ccm N (15° , 766 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{O}_5\text{N}_3$. Ber. C 66.5, H 4.12, N 10.12. Gef. C 66.39, H 4.25, N 10.21.

Die Benzoylverbindung ist in heißem Wasser löslich, leicht löslich in Alkohol, wenig löslich in Äther, Benzol und Ligroin. In konz. Schwefelsäure löst sie sich mit tiefblauer Farbe, die beim Verdünnen in Gelbrot umschlägt.

β -Isatinimidyl-*o*-aminomandelsäureamid (Amasatin).

Wenn man das Ammoniumsalz der roten Säure auf 170—175° erhitzt, so geht es unter Wasserabgabe in das Amid der Säure über. Man krystallisiert aus Alkohol um und erhält die Verbindung in gelben Kryställchen vom Schmp. 193°. Das Amid löst sich in konz. Mineralsäuren ebenso wie die Säure selbst mit violetter Farbe. Bei der alkalischen Verseifung erhält man die Säure zurück.

0.1500 g Sbst.: 0.3415 g CO_2 , 0.0625 g H_2O . — 0.1435 g Sbst.: 0.3210 g CO_2 , 0.0580 g H_2O — 0.1000 g Sbst.: 15.5 ccm N (18° , 762 mm).

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_4$. Ber. C 61.91, H 4.54, N 18.06. Gef. C 62.1, 61.6, H 4.66, 4.52, N 18.3.

β -Isatinimidyl-*o*-aminomandelsäureanilid.

Das Anilid erhält man, wenn man die Säure mit überschüssigem Anilin im Wasserbade 4 Stdn. erhitzt. Nach Entfernen des Anilins durch verd. Essigsäure und Umkrystallisieren aus Alkohol wird das Anilid in schönen, kleinen, gelben Blättchen vom Schmp. 168° gewonnen.

0.1149 g Sbst.: 0.2889 g CO_2 , 0.0493 g H_2O . — 0.1604 g Sbst.: 20.3 ccm N (15° , 756 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N}_4$. Ber. C 68.4, H 4.7, N 14.5. Gef. C 68.6, H 4.8, N 14.61.

β -Isatinimidyl- β -dioxindol-*O*-alkyläther.

Diese Verbindungen erhält man, wenn man die Lösung der Säure in dem betreffenden Alkohol unter Eiskühlung mit Salzsäure sättigt, wobei die anfangs gelbrote Lösung eine tief violette Farbe annimmt. Nach einigem Stehen des Gemisches stumpft man die Salzsäure durch vorsichtigen Zusatz von verd. Sodalösung ab, wodurch das Produkt ausgefällt wird. In Alkohol und Aceton sind die Äther leicht löslich, in Äther wenig löslich und unlöslich in Benzol und Ligroin.

Methyläther, $C_{17}H_{13}O_3N_3$, bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, kleine, hellgelbe Kryställchen vom Schmp. 186—187°.

0.1126 g Subst.: 0.2739 g CO_2 , 0.0447 g H_2O . — 0.1232 g Subst.: 15.0 ccm N (18°, 749 mm). $C_{17}H_{13}O_3N_3$. Ber. C 66.43, H 4.26, N 13.68. Gef. C 66.36, H 4.41, N 13.82.

Äthyläther, $C_{18}H_{15}O_3N_3$, aus Alkohol kleine gelbe Kryställchen vom Schmp. 197°.

0.0959 g Subst.: 0.2377 g CO_2 , 0.0414 g H_2O . — 0.1090 g Subst.: 12.6 ccm N (17°, 741 mm). $C_{18}H_{15}O_3N_3$. Ber. C 67.3, H 4.7, N 13.08. Gef. C 67.6, H 4.8, N 13.1.

Propyläther, $C_{19}H_{17}O_3N_3$, scheidet sich zunächst als Öl ab, das bei längerem Stehen erstarrt. Aus Alkohol dunkelgelbe Kryställchen vom Schmp. 181°.

0.1210 g Subst.: 0.2402 g CO_2 , 0.0565 g H_2O .

$C_{19}H_{17}O_3N_3$. Ber. C 68.03, H 5.11. Gef. C 68.17, H 5.2.

Durch Natronlauge werden die drei Äther leicht verseift unter Rückbildung der roten Säure.

 β -Isatinimidyl-*o*,*N*-azomandelsäure.

3 g Imidyl-mandelsäure werden mit 150 ccm Wasser innig verrieben, 1 g Natriumnitrit, in Wasser gelöst, zugesetzt und bis zur Lösung der Säure geschüttelt. Beim Ansäuern der nötigenfalls filtrierten Lösung fällt die neue Verbindung in gelben Flocken in fast quantitativer Ausbeute aus. Sie schmilzt unter plötzlicher Zersetzung bei ca. 140°.

0.1170 g Subst.: 0.2428 g CO_2 , 0.0341 g H_2O . — 0.0759 g Subst.: 11.2 ccm N (12°, 751 mm).

$C_{16}H_{10}O_4N_4$. Ber. C 59.6, H 3.13, N 17.3. Gef. C 59.3, H 3.41, N 17.1.

 β -Isatinimidyl-*o*,*N*-azoäthylmandelsäure-äthylester.

Man löst 2 g Säure in 20 ccm Alkohol und versetzt die Lösung mit 1 g Äthyl-nitrit, setzt darauf einige Tropfen konz. Salzsäure zu und läßt 3—4 Stdn. stehen. Nach dieser Zeit haben sich gelbe, zugespitzte Kryställchen abgeschieden. Aus der Mutterlauge läßt sich der Rest des Produkts durch Fällen mit Wasser gewinnen. Die freiwillig ausgeschiedenen Krystalle wurden ohne weitere Reinigung analysiert, da sie sich beim Kochen mit Lösungsmitteln zersetzen. Schmp. 214—215°.

0.1069 g Subst.: 0.2486 g CO_2 , 0.0432 g H_2O . — 0.1444 g Subst.: 18.65 ccm N (16°, 759 mm).

$C_{20}H_{18}O_4N_4$. Ber. C 63.47, H 4.79, N 14.8. Gef. C 63.44, H 4.52, N 14.93.

 β -Isatinimidyl-*o*,*N*-azoäthylmandelsäure.

Um den Ester zu verseifen, erwärmt man ihn mit verd. Natronlauge auf dem Wasserbade bis zur Lösung und fällt die freie Säure mit Salzsäure aus. Sie bildet eine gelbe Masse vom Schmp. 195°.

0.1217 g Subst.: 0.2742 g CO_2 , 0.0481 g H_2O . — 0.1279 g Subst.: 17.6 ccm N (14°, 761 mm).

$C_{18}H_{14}O_4N_4$. Ber. C 61.69, H 4.03, N 16.0. Gef. C 61.47, H 4.4, N 16.15.

 β -Isatinimidyl-*o*,*N*-azomandelsäure-äthylester.

Isomer mit der vorigen Verbindung ist der Ester der nicht äthylierten Säure, welchen man durch Veresterung der Säure mit Alkohol und Salzsäuregas erhält. Durch Fällen mit Sodalösung gewinnt man den Ester in Gestalt gelber Flocken. Er schmilzt bei 214—215°.

0.1502 g Subst.: 0.3395 g CO_2 , 0.0576 g H_2O . — 0.1279 g Subst.: 17.6 ccm N (14°, 764 mm).

$C_{18}H_{14}O_4N_4$. Ber. C 61.69, H 4.03, N 16.0. Gef. C 61.66, H 4.29, N 16.15.

β -Isatinimidyl- β -dioxindol (Imasatin).

Diese Verbindung entsteht als Nebenprodukt bei der Darstellung der Isatinimidyl-aminomandelsäure nach dem Verfahren von Laurent. Als alleiniges Reaktionsprodukt oder zum mindesten als Hauptprodukt erhält man sie in einer Ausbeute von 80% d. Th., wenn man äquimolekulare Mengen von Isatin und β -Isatinimid innig gemischt auf 145—150° erhitzt oder mit wenig Alkohol 1 Stde. am Rückflußkühler erwärmt. Man nimmt das Reaktionsprodukt in Natronlauge auf, filtriert und fällt durch Einleiten von Kohlensäure. Zur Reinigung wird das Lösen und Fällern in derselben Weise 1—2-mal wiederholt. Der Körper bildet eine graugelbe, pulverige Masse ohne besonders ausgesprochenes Krystallisationsvermögen. Im Capillarrohr erhitzt, beginnt er bei etwa 200° zu sintern, schmilzt aber erst bei 230° zusammen. In den gebräuchlichen Lösungsmitteln ist er schwer löslich. Natronlauge nimmt ihn mit gelbbrauner Farbe auf. Kochen mit Säuren oder Alkalien spaltet die Verbindung nicht unter Rückbildung von Isatin auf.

0.0928 g Sbst.: 0.2225 g CO₂, 0.0326 g H₂O. — 0.1306 g Sbst.: 16.0 ccm N (16°, 767 mm).

C₁₆H₁₁O₃N₃. Ber. C 65.51, H 3.78, N 14.32. Gef. C 65.41, H 3.94, N 14.3.

Benzoylderivat: Beim Benzoylieren nach Schotten-Baumann entsteht auch bei Anwendung überschüssigen Benzoylchlorids nur ein Monobenzoylprodukt. Die Verbindung ist undeutlich krystallinisch und zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich oberhalb 240°.

0.1409 g Sbst.: 0.3601 g CO₂, 0.0506 g H₂O.

C₂₃H₁₅O₄N₃. Ber. C 69.5, H 3.81. Gef. C 69.72, H 4.01.

Polymeres Isatin-imid

(Diimido-isatin oder Isatin-diamid Sommaruga).

Man erhält diese Verbindung als einziges Reaktionsprodukt, wenn man 5 g Isatin in 40 ccm Alkohol suspendiert und unter Kühlung durch eine Kältemischung Ammoniakgas bis zur Sättigung und dann noch 3 Stdn. hindurchleitet. Das Reaktionsgefäß wird dann verschlossen und 12—14 Stdn. bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Das Reaktionsprodukt hat sich in Gestalt papierartig verfilzter Nadelchen abgeschieden. Die Ausbeute beträgt 50—60% des angewandten Isatins. Die Verbindung ist farblos, in den gebräuchlichen Lösungsmitteln kaum löslich und zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt, sondern zersetzt sich oberhalb 300°. Der Körper zeigt alle Merkmale des von Sommaruga erhaltenen Diimido-isatins.

0.1403 g Sbst.: 0.3385 g CO₂, 0.0522 g H₂O. — 0.0837 g Sbst.: 13.85 ccm N (15°, 760 mm).

C₈H₆O₂N₂. Ber. C 65.73, H 4.13, N 19.16. Gef. C 65.82, H 4.16, N 18.9.

Verfährt man so, daß man die Druckflasche, statt bei Zimmertemperatur stehen zu lassen, 8—10 Stdn. im siedenden Wasserbad hält, so entsteht neben dem polymeren Isatin-imid der von Sommaruga als Oxy-diimido-diamido-isatin bezeichnete Körper, welcher sich von dem ersteren durch Herauslösen mit Alkohol trennen läßt. Die von Sommaruga für diese Verbindung angegebenen Eigenschaften können wir bestätigen.

0.1603 g Sbst.: 0.3326 g CO₂, 0.0609 g H₂O. — 0.1180 g Sbst.: 26 ccm N (22°, 750 mm).

C₁₆H₁₄O₃N₆. Ber. C 56.78, H 4.17, N 24.85. Gef. C 56.60, H 4.23, N 25.3.

Sommaruga hat aus seinem Diimido-isatin durch Kochen mit Kalilauge die Hälfte der darin enthaltenen Ammoniakreste abspalten können und gelangte so zu der Verbindung, welche er Monamido-isatin nannte. Wir können die Angaben von Sommaruga bestätigen. Die Analyse des so dargestellten Körpers ergab:

0.2525 g Sbst.: 0.6068 g CO₂, 0.0863 g H₂O. — 0.2093 g Sbst.: 27 ccm N (19°, 752 mm).

C₁₆H₁₃O₃N₃. Ber. C 65.52, H 3.75, N 14.33. Gef. C 65.54, H 3.80, N 14.64.

Bei längerem Kochen mit Natronlauge erhält man aus dem sogenannten Diimido-isatin eine Verbindung, welche durch Abspaltung von zwei Drittel der darin befindlichen Ammoniakreste entstanden ist.

0.2260 g Sbst.: 0.4982 g CO₂, 0.0830 g H₂O. — 0.2488 g Sbst.: 25.6 ccm N (14°, 750 mm), C₂₄H₂₀O₇N₄. Ber. C 60.3, H 4.23, N 11.76. Gef. C 60.14, H 4.1, N 11.9.

Die Verbindung wird als gelblich gefärbter, flockiger Niederschlag erhalten, der sich aus Alkohol umkrystallisieren läßt. Sie zeigt keinen scharfen Schmelzpunkt und zersetzt sich unter Braunfärbung oberhalb 280°.

Die Zusammenstellung der beiden beschriebenen Spaltungsreaktionen ergibt, daß in dem sogenannten Diimido-isatin mindestens sechs Ammoniakreste enthalten sein müssen und der Verbindung daher als kleinste mögliche Formel die folgende beizulegen ist: C₄₈H₃₆O₆N₁₂.

196. Arnold Reißert und Kurt Brüggemann: Über die Einwirkung des Cyanalkaliums auf aromatische Senföle.

[Aus d. Marburger Universitätslaboratorium.]

(Eingegangen am 26. April 1924.)

Wie wir fanden, addieren sich Cyanalkalien mit bemerkenswerter Leichtigkeit an aromatische Senföle, wenn man dafür Sorge trägt, die Komponenten in einem beiden gemeinsamen Lösungsmittel zur Einwirkung zu bringen. Als ein solches Lösungsmittel erwies sich verd. Alkohol als das geeignetste. Die Reaktion verläuft nach der allgemeinen Gleichung: Ar.N:C:S + KCN = Ar.NK.C(:S).CN. Man erhält also Verbindungen, welche aromatisch substituierte Derivate des Thio-oxaminsäurenitrils darstellen. Das phenylierte Produkt und eine Reihe von diesem nahestehenden Körpern wurde im Jahre 1904 von dem einen von uns¹⁾ durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf die entsprechenden ungeschwefelten Produkte dargestellt. Die nunmehr gefundene Reaktion liefert jedoch diese Körper in viel bequemerer Weise und in vorzüglicher Ausbeute, so daß wir dieses Gebiet weiter ausbauen und eine große Zahl hierher gehöriger Verbindungen herstellen konnten.

Auch die in der angeführten Arbeit des einen von uns beschriebene Darstellung von Isatin-Körpern aus diesen Oxalsäure-Derivaten wurde von neuem studiert, ohne daß jedoch bessere Erfolge als früher erzielt werden konnten. Die gleichfalls bereits früher ausgeführte Überführung dieser Körper in Derivate des Benzthiazols wurde auf breiterer Basis wiederholt und lieferte uns eine Reihe neuer Verbindungen dieser Klasse.

Die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf die Nitrile, welche gleichfalls in der Absicht ausgeführt wurde, zu ringförmigen Verbindungen zu gelangen, führte die geschwefelten Nitrile lediglich in die ungeschwefelten Oxamide über, indem der Schwefel glatt zu Schwefelsäure oxydiert und die Cyangruppe zur Carbonamidgruppe verseift wurde gemäß der Gleichung: Ar.NH.CS.CN + 4H₂O₂ = Ar.NH.CO.CO.NH₂ + H₂SO₄ + 2H₂O.

Es wurde ferner versucht, durch Ersatz des Schwefels durch den 2-wertigen Rest eines aromatischen Amins zu Hydrocyan-carbodiaryl-imiden zu gelangen entsprechend dem Schema: Ar.NH.CS.CN + Ar.NH₂ = Ar.NH.C(:N.Ar).CN + H₂S. Die so zu erhaltenden Verbindungen bieten ein besonderes Interesse, da sie bekanntlich über die ihnen entsprechenden Thioamide nach der Sandmeyerschen Reaktion in Isatine und Indigo-Farbstoffe überführbar sind. Die Reaktion ließ sich in der

¹⁾ Reissert, B. 37, 3708 [1904].