

Der Methyl ester der Säure konnte durch Einleiten von Salzsäuregas in die methylalkoholische Lösung nicht erhalten werden, da hierbei lediglich das in dem Alkohol unlösliche salzsaure Salz der Säure ausfällt. Da auch ein Versuch mit Dimethylsulfat nicht zum Ziele führte, wurde der Ester endlich aus dem Silbersalz der Säure durch Schütteln mit Jodmethyl und Ather hergestellt. Aus Wasser umkrystallisiert bildet er glänzende Nadelchen vom Schmp. 96°.

0.1099 g Sbst.: 0.2340 g CO₂, 0.0444 g H₂O.

C₁₀H₉O₂NS. Ber. C 57.91, H 4.37. Gef. C 58.08, H 4.52.

6-Methyl-benzthiazol.

Diese Verbindung ist schon von A. W. Hofmann⁴⁾ dargestellt worden. Wir erhielten sie durch Erhitzen der Säure über den Schmelzpunkt als ein bei 250° siedendes Öl.

0.1384 g Sbst.: 0.3270 g CO₂, 0.0614 g H₂O.

C₈H₇NS. Ber. C 64.38, H 4.73. Gef. C 64.45, H 4.96.

4,6-Dimethyl-benzthiazol-2-carbonsäureamid, Schmp. 192°.

4,6-Dimethyl-benzthiazol-2-carbonsäure, Schmp. 114°.

0.1105 g Sbst.: 0.2349 g CO₂, 0.0446 g H₂O. — 0.1264 g Sbst.: 6.9 ccm N (20°, 744 mm).

C₁₀H₉O₂NS. Ber. C 57.91, H 4.38, N 6.78. Gef. C 57.99, H 4.52, N 6.89.

α-Naphththiazol-2-carbonsäureamid, Schmp. 210°.

α-Naphththiazol-2-carbonsäure, Schmp. 129–130°.

0.1117 g Sbst.: 0.2581 g CO₂, 0.0331 g H₂O. — 0.1296 g Sbst.: 6.3 ccm N (13°, 752 mm).

C₁₂H₇O₂NS. Ber. C 62.86, H 3.08, N 6.13. Gef. C 63.04, H 3.31, N 6.34.

197. Arnold Reißert und Alfred Händeler: Über die Einwirkung von Formaldehyd auf formylierte aromatische Amine und auf Isatin.

[Aus d. Marburger Universitätslaboratorium.]

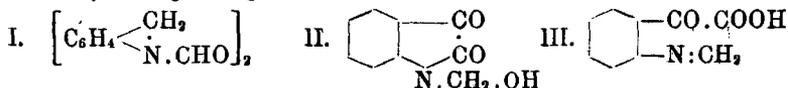
(Eingegangen am 26. April 1924.)

Wie Goldschmidt¹⁾ fand, entsteht bei der Einwirkung von Formaldehyd auf Formanilid bei Gegenwart von Mineralsäuren eine amorphe Base, welche er als dimolekularen Anhydro-formamido-benzylalkohol (I) auffaßt. Wie wir fanden, ist Formaldehyd in wäßriger Lösung indifferent gegen Formanilid, arbeitet man dagegen in verd. Natronlösung, so findet bei gewöhnlicher Temperatur eine langsame Einwirkung statt, als deren Produkt eine nach folgender Gleichung gebildete Verbindung auftritt: $2 \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}\cdot\text{CHO} + \text{CH}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CHO})\cdot\text{CH}_2\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5 + \text{H}\cdot\text{CO}_2\text{H}$; d. h. es reagieren 2 Mol. Formanilid mit 1 Mol. Formaldehyd unter Abspaltung einer Formylgruppe und Bildung eines monoformylierten Methylendianilins. Die abgespaltene Ameisensäure konnte durch ihre reduzierende Wirkung sowie quantitativ durch Titration der in der Reaktionsflüssigkeit unverbraucht gebliebenen Natronlauge nachgewiesen werden. Daß die Methylengruppe beiderseits an Stickstoff gebunden ist, geht daraus hervor, daß die Verbindung bei der Reduktion mit Na-Amalgam in Anilin, N-Methyl-anilin und Ameisensäure gespalten wird. Der Reaktionsverlauf ist daher wahrscheinlich der, daß zunächst ein Teil des Formanilids verseift wird, darauf das in Freiheit gesetzte Anilin in Anhydro-form-

⁴⁾ B. 14, 492 [1881].

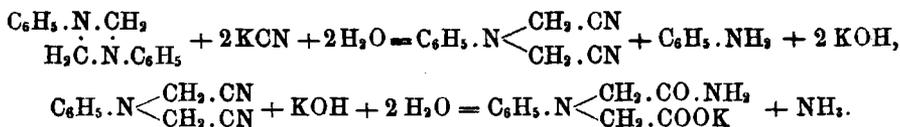
¹⁾ Ch. Z. 24, 97.

aldehyd-anilin übergeht und endlich dieses 1 Mol. Formanilid addiert. Allerdings gelang es nicht, die Verbindung aus Anilin, Formaldehyd und Formanilid aufzubauen. Das an dem einen N-Atom befindliche H-Atom konnte durch Benzoylierung nachgewiesen werden.



Während Methylendiamine durch Cyankalium schon in der Kälte in freie Base und Nitril gespalten werden: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{KCN} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN} + \text{KOH}$, findet bei der entsprechenden formylierten Verbindung in der Kälte keine Einwirkung statt, beim Kochen mit wäßriger Cyankalium-Lösung dagegen tritt eine sehr komplizierte Reaktion ein, als deren Produkte folgende aufgefunden werden konnten: Anilin, Anilino-essigsäure-amid, Anilino-essigsäure, Anilino-diessigsäure-monamid. Die ersten drei Produkte entstehen in normaler Reaktion nach der Gleichung: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{N}(\text{CHO}) \cdot \text{C}_6\text{H}_5 + \text{KCN} + \text{H}_2\text{O} = \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH}_2 + \text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{NH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CN} + \text{H} \cdot \text{CO}_2\text{K}$. Das Anilino-essigsäurenitril wird dann weiter in das Amid und die Säure übergeführt, wie auch die Ammoniak-Entwicklung während der Reaktion anzeigt.

Die Bildung des Anilino-diessigsäure-monamids ist die Folge einer Nebenreaktion, da das Amid nur in einer Menge von 5–6% des Ausgangsmaterials erhalten wurde, sie ist aber deswegen von Interesse, weil hier zwei Essigsäurereste an einen Anilinrest gebunden sind. Dieser Umstand setzt die vorhergehende Entstehung eines dimolekularen Anhydro-formaldehyd-anilins voraus:



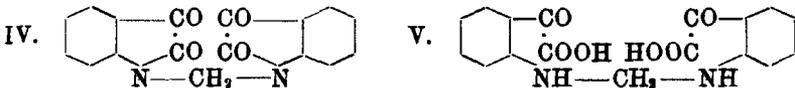
In der *o*- und *p*-Polylreihe konnten die analogen formylierten Methylenditoluidine hergestellt werden, dagegen wurden bei Anwendung von nitrierten Formaniliden lediglich die nicht formylierten nitrierten Methylendianiline erhalten, weil die Neigung zur Verseifung bei diesen Nitro-formaniliden erheblich gesteigert ist.

Als ein acyliertes Anilin kann auch das Isatin angesehen werden. Wir haben daher die Einwirkung des Formaldehyds auf dieses studiert. Hier werden ebenso wie bei den primären aromatischen Aminen je nach den Versuchsbedingungen verschiedene Körper erhalten: Kocht man äquimolekulare Mengen von Isatin und Formaldehyd in wäßriger Lösung, so scheidet sich ein gelber, in heißem Wasser unlöslicher, krystallinischer Körper in geringer Menge ab. Die von diesem heiß filtrierte Lösung liefert beim Erkalten eine zweite Verbindung, welche dem Isatin sehr ähnlich sieht. Da die Reaktion auch bei längerem Kochen nicht vollständig verläuft, ist dieses Reaktionsprodukt stets mit mehr oder weniger unveränderten Isatins gemischt, von dem es durch fraktionierte Krystallisation aus Eisessig oder Methylalkohol getrennt werden kann. Die neue Substanz ist ein Additionsprodukt aus gleichen Molekülen der Komponenten von der Formel $\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$. Daß der Formaldehyd nicht in den Benzolkern des Isatins eingetreten ist, ergibt sich daraus, daß die Verbin-

dung durch Kochen mit Natronlauge unter Abspaltung von Formaldehyd das Isatin quantitativ zurückliefert. Auch die Ketogruppe des Isatins hat sich nicht an der Reaktion beteiligt, denn das Additionsprodukt liefert ein Oxim und ein Hydrazon. Es bleibt also nur die a priori auch wahrscheinlichste Deutung übrig, daß sich der Formaldehyd an die Imidgruppe des Isatins angelagert hat, daß also die neue Verbindung *N*-Oxymethylisatin (II) ist. In Einklang mit dieser Auffassung steht die Tatsache, daß die Verbindung, wie alle am Stickstoff substituierten Isatine²⁾, sich in Natronlauge direkt mit gelber Farbe löst, ohne vorher die für das Isatin selbst charakteristische Violettfärbung zu geben, welche erst bei der Ringspaltung zur Isatinsäure in Gelb übergeht. Die Hydroxylgruppe konnte durch Darstellung eines Acetyl- und eines Benzoylderivats nachgewiesen werden.

Die Aufspaltung des Isatinringes läßt sich durch Alkalien leicht erreichen; wenn man aber versucht, aus dieser Lösung der *N*-Oxymethylisatinsäure die freie Säure herzustellen, so erhält man lediglich geringe Mengen des Ausgangsmaterials zurück, während die Hauptmasse in amorphe, gelbe bis rote Produkte übergeht. Dieser Befund ist so zu erklären, daß die *N*-Oxymethylisatinsäure, wenn man sie aus ihrem Salz in Freiheit setzt, sofort in die Anhydroformaldehyd-anilin-Verbindung der Formel III übergeht, welche nun in Berührung mit Säuren in der bekannten Weise polymerisiert wird.

Das unlösliche Nebenprodukt bei der Darstellung des *N*-Oxymethylisatins erwies sich bei näherer Untersuchung als *N,N'*-Methylen-diisatin (IV). Man kann es in größerer Menge erhalten, wenn man das Kochen



des Isatins mit Formaldehyd lange Zeit fortsetzt. Ein Versuch, die Verbindung aus fertigem *N*-Oxymethylisatin und Isatin darzustellen, ergab ein negatives Resultat, dagegen konnte gezeigt werden, daß *N*-Oxymethylisatin, für sich lange Zeit mit Wasser gekocht, teilweise unter Abspaltung von Formaldehyd in das Methylen-diisatin übergeht. Daß auch in dieser Verbindung der Formaldehyd nicht am Benzolkern haftet, ergibt sich daraus, daß ihre alkalische Lösung beim Ansäuern und Kochen Isatin und Formaldehyd zurückliefert. Ferner zeigt der Umstand, daß die Verbindung sich in Alkali direkt mit gelber Farbe löst, ohne vorher eine tiefere Färbung zu geben, daß die Imidgruppen der beiden Isatinkerne substituiert sind. Endlich konnten in der Verbindung zwei Ketogruppen durch die Bildung eines Dioxims nachgewiesen werden.

Eine dritte Formaldehyd Verbindung des Isatins wurde erhalten, als wir eine eiskalte, kongosaure Lösung von Isatinsäure mit Formaldehyd versetzten. Das Reaktionsprodukt scheidet sich erst ab, wenn man der Lösung überschüssige Mineralsäure zusetzt. Es bildet im Augenblick seiner Ausfällung eine gelbe, amorphe Masse, die soda-löslich ist. Nach kurzem Stehen jedoch vertieft sich die Farbe nach Rot, und die Substanz ist nicht mehr in Soda löslich. Die Analyse dieses Körpers ergab, daß er aus 2 Mol.

²⁾ vergl. Suida, B. 11, 585 [1878]; Baeyer, B. 16, 2193 [1883]; E. Fischer B. 17, 564 [1884]; Schotten, B. 24, 774 [1891].

Isatinsäure und 1 Mol. Formaldehyd unter Abspaltung von 2 Mol. Wasser entstanden ist. Seine Formel ist mithin $C_{17}H_{12}N_2O_5$. Die Entstehung der Verbindung verläuft mit großer Wahrscheinlichkeit über die *N,N'*-Methylen-diisatinsäure (V). Sie enthält nur ein Mol. Wasser weniger als diese und sollte daher durch einseitige Anhydrierung aus ihr entstanden sein; doch kann der Vorgang nicht so einfach verlaufen sein, denn sonst müßte das Produkt noch eine Carboxylgruppe enthalten und also soda-löslich sein, was wie gesagt nicht der Fall ist. Ferner zeigt der Umstand, daß sich der Körper in Natronlauge mit tieferer, allmählich sich nach Gelb aufhellender Farbe löst, das Vorhandensein eines Isatinringes mit einer nicht substituierten Imidgruppe an. Wir verzichten darauf, eine Konstitutionsformel für die Verbindung aufzustellen, und bezeichnen sie ihrer empirischen Zusammensetzung gemäß als *N,N'*-Methylen-diisatin-Hydrat. Zum Methylen-diisatin steht der Körper in naher genetischer Beziehung. Kocht man ihn mit Methylalkohol oder längere Zeit mit Wasser, so verliert er 1 Mol. Wasser und geht in das Methylen-diisatin über. Umgekehrt erhält man aus dem letzteren das Hydrat, wenn man es in Alkali löst und die Lösung ansäuert.

Beschreibung der Versuche.

Formyl-methylendianilin.

24.2 g Formanilid werden unter Erwärmen in 900 ccm Wasser gelöst, die erhaltene Lösung mit 100 ccm $\frac{2}{1}$ -n. Natronlauge und darauf mit 9.4 ccm Formalin-Lösung (32-proz.) versetzt und die Mischung stehen gelassen. Nach einiger Zeit beginnt die Flüssigkeit sich zu trüben und nach 2 Tagen haben sich voluminöse, weiße Krystallmassen abgeschieden. Die Ausbeute beträgt 22.8 g. Durch Umkrystallisieren aus Benzol erhält man die Verbindung in farblosen, seidenglänzenden Nadelchen vom Schmp. 93°. Sie ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Methyl- und Äthylalkohol, schwerer in Benzol. Verd. Salzsäure löst den Körper nicht, konz. dagegen nimmt ihn in der Kälte auf und gibt ihn auf Zusatz von Natronlauge unverändert wieder ab. Siedende Natronlauge spaltet in Formaldehyd, Ameisensäure und Anilin. Als Beimengung ist in dem Formyl-methylendianilin stets Anhydroformaldehydanilin enthalten, das man durch verd. Salzsäure abtrennen kann. Aus Benzol seidenglänzende, weiße Nadeln vom Schmp. 139°.

0.1065 g Sbst.: 0.2906 g CO_2 , 0.0609 g H_2O . — 0.0813 g Sbst.: 8.8 ccm N (22°, 752 mm).

$C_{14}H_{14}ON_2$. Ber. C 74.33, H 6.19, N 12.39. Gef. C 74.44, H 6.40, N 12.67.

0.1840 g Sbst. in 9.8267 g Benzol: Depr. 0.4°. — 0.1623 g Sbst. in 13.7598 g Benzol: Depr. 0.277°. — 0.2541 g Sbst. in 18.3954 g Benzol: Depr. 0.34°.

$C_{14}H_{14}ON_2$. Ber. Mol.-Gew. 226. Gef. Mol.-Gew. 235, 213, 203.

Die Titration des in der Reaktionsflüssigkeit verbliebenen freien Alkalis ergab, daß statt der berechneten 50 % folgende Mengen der angewandten Natronlauge verbraucht waren: 53.5, 53, 51, 51.6 %.

Formyl-benzoyl-methylendianilin.

2 g Formyl-methylendianilin werden in 30 ccm Benzol gelöst, 15 ccm $\frac{2}{1}$ -n. Natronlauge und 1.4 g Benzoylchlorid zugesetzt und 2 Stdn. geschüttelt. Die Benzol-Lösung wird von der wäßrigen Schicht getrennt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und das Benzol in gelinder Wärme verdunstet. Es hinterbleibt ein gelbliches Öl, das, mit Äther behandelt, in eine weiße Krystallmasse übergeht. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhält man farblose, glänzende Nadelchen vom Schmp. 119°, die in Wasser unlöslich, sehr schwer in Äther, leichter in Methyl- und Äthylalkohol und Benzol löslich sind.

0.1165 g Sbst.: 0.3257 g CO₂, 0.0597 g H₂O. — 0.1396 g Sbst.: 10.55 ccm N (15°, 739 mm).
C₂₁H₁₈ON₂. Ber. C 76.36, H 5.45, N 8.48. Gef. C 76.63, H 5.73, N 8.54.

Einwirkung von Cyankalium auf Formyl-methylendianilin.

6.7 g Formylverbindung werden mit 40 ccm Wasser und 2 g Cyankalium am Rückflußkühler 2 Stdn. gekocht. Aus der erkalteten Flüssigkeit scheiden sich weiße, glänzende Blättchen von Anilino-acetamid ab, welche durch Waschen mit Benzol von anhaftendem Anilin getrennt werden. Die durch Äther von Anilin befreite Lösung wird kongosauer gemacht. Nach einigem Stehen scheidet sich das Anilino-diessigsäureamid feinpulverig ab. Durch Einengen des neutralisierten Filtrats konnte endlich eine kleine Menge Anilino-essigsäure gewonnen werden, welche aus Wasser umkrystallisiert den Schmp. 125° zeigte. Es wurden erhalten: Anilin 3.1 g = 46.3% d. Th., Anilino-acetamid 1.9 g = 28.3% d. Th., Anilino-diessigsäure-monamid 0.4 g = 5.9% d. Th.

Das Anilino-acetamid bildet silberglänzende, bei 141° schmelzende Blättchen.

0.1044 g Sbst.: 0.2436 g CO₂, 0.0599 g H₂O. — 0.0606 g Sbst.: 10.3 ccm N (27°, 744 mm).
C₈H₁₀ON₂. Ber. C 64.00, H 6.66, N 18.66. Gef. C 63.66, H 6.42, N 18.57.

Das Anilino-diessigsäure-monamid schien nach einer vorläufigen Analyse mit etwas Diamid gemischt zu sein. Es wurde daher durch Behandeln mit heißer Natriumnitrit-Lösung und Ausfällen mit Säure gereinigt, wobei das Diamid in das Monamid übergeht, letzteres aber auffallenderweise nicht weiter verseift wird.

Der Schmelzpunkt des Amids liegt bei 217°. Es ist sehr schwer löslich in Wasser, Alkohol, Benzol und Aceton, in kalter Soda löslich.

0.0930 g Sbst.: 0.1957 g CO₂, 0.0476 g H₂O. — 0.1124 g Sbst.: 13.6 ccm N (14°, 759 mm).
C₁₀H₁₂O₃N₂. Ber. C 57.6, H 5.77, N 13.46. Gef. C 57.11, H 5.72, N 13.66.

Eine Titration ergab: 0.0586 g Sbst. verbrauchten 2.7618 ccm $N/_{10}$ -Natronlauge.
Ber. Mol.-Gew. 208. Gef. Mol.-Gew. 212.

Mit Natronlauge bis zum Aufhören der Ammoniak-Entwicklung gekocht geht das Amid in die bekannte Anilino-diessigsäure über, welche aus Äther umkrystallisiert den Schmp. 150° und alle von Hausdörfer³⁾ angegebenen Eigenschaften zeigte.

0.1030 g Sbst.: 0.2158 g CO₂, 0.0448 g H₂O. — 0.1209 g Sbst.: 7.3 ccm N (11.5°, 735 mm).
C₁₀H₁₁O₄N. Ber. C 57.41, H 5.26, N 6.69. Gef. C 57.16, H 4.86, N 6.86.

Formyl-methylendi-*o*-toluidin.

Wegen der geringeren Reaktionsfähigkeit des Formtoluids gegenüber der Anilinverbindung arbeitet man hier bei einer Temperatur von 50–60°, im übrigen aber ebenso wie beim Formanilid angegeben. Nach 3 Tagen wird abfiltriert und das Produkt aus Alkohol umkrystallisiert. Es bildet farblose Nadeln vom Schmp. 108–109°. Die Löslichkeitsverhältnisse sind annähernd dieselben wie bei der Anilinverbindung.

0.1346 g Sbst.: 0.3723 g CO₂, 0.0818 g H₂O. — 0.1963 g Sbst.: 19.1 ccm N (20°, 746 mm).
C₁₆H₁₈ON₂. Ber. C 75.59, H 7.08, N 11.02. Gef. C 75.46, H 6.80, N 10.85.

Formyl-benzoyl-methylendi-*o*-toluidin.

Die Verbindung wird ebenso wie in der Anilinreihe hergestellt. Man reinigt sie durch Lösen in Benzol und Fällen mit Ligroin. Der Körper wird als farbloses, fein krystallinisches Pulver vom Schmp. 130° erhalten. Die Löslichkeitsverhältnisse sind ähnlich wie bei der nicht methylierten Verbindung.

³⁾ B. 22, 1798 [1889].

0.1300 g Sbst.: 0.3670 g CO₂, 0.0684 g H₂O. — 0.1432 g Sbst.: 9.7 ccm N (18°, 740 mm).
C₂₅H₂₂O₂N₂. Ber. C 77.06, H 6.14, N 7.82. Gef. C 77.02, H 5.88, N 7.62.

Formyl-methylendi-*p*-toluidin,

wird wie die *o*-Verbindung dargestellt. Aus Methylalkohol umkrystallisiert bildet die Substanz farblose, bei 92—93° schmelzende Nadeln und besitzt dieselben Löslichkeitsverhältnisse wie die *o*-Verbindung.

0.1321 g Sbst.: 0.3640 g CO₂, 0.0840 g H₂O. — 0.1380 g Sbst.: 13.6 ccm N (18°, 750 mm).
C₁₆H₁₈O₂N₂. Ber. C 75.59, H 7.08, N 11.02. Gef. C 75.18, H 7.11, N 11.18.

Formyl-benzoyl-methylendi-*p*-toluidin.

Man verfährt wie bei der *o*-Verbindung. Aus Alkohol krystallisiert die Verbindung in farblosen Nadelchen vom Schmp. 120—121°.

0.1102 g Sbst.: 0.3102 g CO₂, 0.0624 g H₂O. — 0.1512 g Sbst.: 10.9 ccm N (22°, 747 mm).
C₂₃H₂₂O₂N₂. Ber. C 77.06, H 6.14, N 7.82. Gef. C 76.80, H 6.33, N 7.96.

N-Oxymethyl-isatin.

29.4 g Isatin werden mit 800 ccm Wasser gekocht, wobei größtenteils Lösung eintritt, 24 ccm Formalin-Lösung (32-proz.) zugesetzt und gekocht, bis sich nach vorheriger Lösung des Isatins an der Gefäßwandung kleine, gelbe Kryställchen abzusetzen beginnen. Von diesen wird heiß abfiltriert. Aus dem Filtrat krystallisiert das Oxymethyl-isatin in fast reinem Zustand aus, eine weitere Menge davon wird beim Einengen der Mutterlauge gewonnen, während die zuletzt gelöst bleibenden Anteile stark mit Isatin verunreinigt sind. Die Ausbeute beträgt; direkt auskrystallisierte Substanz 22.2 g, aus der Mutterlauge 4.8 g, zusammen 27 g entsprechend 76.7% der Theorie. Aus Methylalkohol oder Eisessig umkrystallisiert, bildet die Verbindung derbe, stark glänzende, rote Krystalle vom Schmp. 156—157°. Sie löst sich beim Erwärmen leicht in Wasser, Methyl- und Äthylalkohol und Aceton, sehr schwer in Äther und Benzol. Kalte Natronlauge nimmt den Körper mit gelber Farbe auf, beim längeren Kochen damit spaltet er Formaldehyd ab und liefert beim Ansäuern Isatin zurück. Säuert man dagegen die Natronlösung an ohne vorher zu erwärmen, so erhält man gelbe, bald verschmierende Massen. Mit thiophen-haltigem Benzol und Schwefelsäure geschüttelt gibt die Verbindung eine tiefbraune Lösung.

0.1267 g Sbst.: 0.2847 g CO₂, 0.0461 g H₂O. — 0.1688 g Sbst.: 12.6 ccm N (20°, 746 mm).
C₉H₇O₃N. Ber. C 61.01, H 3.95, N 7.91. Gef. C 61.30, H 4.07, N 8.23.

Eine Molekulargewichts-Bestimmung ergab 178 (ber. 177).

Das Oxim wird erhalten, wenn man 2 g Oxymethyl-isatin in 12 ccm ²/₁-*n*. Natronlauge löst, eine wäßrige Lösung von 1.2 g Hydroxylamin-Chlorhydrat und 1.5 g Natriumacetat zusetzt und das Gemisch 6 Stdn. stehen läßt. Man filtriert, säuert an und erwärmt noch kurze Zeit auf dem Wasserbad. Beim Erkalten scheidet sich das Reaktionsprodukt in rotgelben, feinen Nadelchen ab, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 138° unter Zersetzung schmelzen.

0.0867 g Sbst.: 0.1792 g CO₂, 0.0340 g H₂O. — 0.0683 g Sbst.: 8.7 ccm N (17°, 745 mm).
C₉H₉O₃N₂. Ber. C 56.24, H 4.16, N 14.57. Gef. C 56.38, H 4.33, N 14.61.

Das Phenyl-hydrazon, durch Erwärmen des Oxymethyl-isatins mit Phenylhydrazin in essigsaurer Lösung auf 50—60° dargestellt, scheidet sich in Nadelchen ab, die, aus Eisessig umkrystallisiert, in glänzenden, orangegelben Nadeln vom Schmp. 180—181° erhalten werden.

0.1068 g Sbst.: 14.7 ccm N (18°, 744 mm). — C₁₅H₁₃O₂N₃. Ber. N 15.72. Gef. N 15.67.

N-Acetoxymethyl-isatin.

2 g Oxymethyl-isatin werden in 10 ccm Pyridin gelöst, unter Kühlung mit 0.9 g Acetylchlorid versetzt und 12 Stdn. stehen gelassen. Die Lösung wird unter Kühlung

in verd. Schwefelsäure gegossen, wobei ein dunkles, allmählich krystallinisch erstarrendes Öl sich abscheidet. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet die Acetylverbindung orangegelbe, glänzende Blättchen vom Schmp. 112—113°, die sich in heißem Wasser, sowie in Methylalkohol, Benzol und Eisessig lösen. Natronlauge löst schon in der Kälte unter Abspaltung von Essigsäure auf.

0.1348 g Sbst.: 7.6 ccm N (18°, 744 mm). — $C_{11}H_9O_4N$. Ber. N 6.57. Gef. N 6.42.

N-Benzoxymethyl-isatin.

Die Darstellung der Verbindung geschieht ebenso wie bei der Acetylverbindung angegeben. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet die Benzoylverbindung kleine, wollige, gelbe Nadelchen vom Schmp. 124—125°, die sich schwer in heißem Wasser, leicht in Methyl- und Äthylalkohol, Benzol und Eisessig lösen. Natronlauge spaltet schon in der Kälte Benzoesäure ab.

0.1310 g Sbst.: 0.3296 g CO_2 , 0.0458 g H_2O . — 0.1761 g Sbst.: 7.8 ccm N (18°, 758 mm).

$C_{16}H_{11}O_4N$. Ber. C 68.32, H 3.91, N 4.97. Gef. C 68.64, H 3.91, N 5.06.

N,N'-Methylen-diisatin.

Diese als Nebenprodukt bei der Darstellung des Oxymethyl-isatins auftretende Verbindung erhält man in besserer Ausbeute, wenn man das Kochen des Isatins mit dem Formaldehyd längere Zeit fortsetzt. So konnten nach 15-stdg. Kochen von gleichen Molekülen Isatin und Formaldehyd mit Wasser aus 14.7 g Isatin 5.2 g Methylen-diisatin gewonnen werden. In der Mutterlauge befanden sich immer noch erhebliche Mengen von Oxymethyl-isatin.

Das Methylen-diisatin ist in Wasser und den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Eisessig unlöslich. Aus Eisessig, der es in der Hitze in geringem Grade löst, gewinnt man den Körper als gelbes Krystallpulver vom Zers.-Pkt. 287°. Die Verbindung zeigt die Indophenin-Reaktion. Von kalter Natronlauge sowie von heißer Soda wird sie gelöst, jedoch beim Ansäuern nicht unverändert wieder abgeschieden, sondern in das weiter unten beschriebene Methylen-diisatin-Hydrat übergeführt.

0.0680 g Sbst.: 0.1667 g CO_2 , 0.0202 g H_2O . — 0.0508 g Sbst.: 4.2 ccm N (16°, 736 mm).

$C_{17}H_{10}O_4N_2$. Ber. C 66.66, H 3.23, N 9.15. Gef. C 66.88, H 3.32, N 9.17.

Methylen-diisatin-dioxim: 0.9 g Methylen-diisatin werden in 3 ccm $\frac{2}{1}$ -n. Natronlauge gelöst, mit 0.4 g Salzsäuren Hydroxylamins, dem die berechnete Menge Natriumacetat zugesetzt ist, versetzt und 4 Std. bei 70—80° gehalten. Die angesäuerte und filtrierte Lösung wird noch kurze Zeit auf dem siedenden Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten scheidet sich das Produkt in moosartigen, grüngelben Krystallgebilden ab, die, aus Wasser oder stark verd. Alkohol umkrystallisiert, den Schmp. 230—231° unter Zersetzung zeigen. Die Verbindung löst sich leicht in Methyl- und Äthylalkohol, schwerer in heißem Wasser, kaum in Benzol.

0.0488 g Sbst.: 7.3 ccm N (15°, 745 mm). — $C_{17}H_{12}O_4N_4$. Ber. N 16.66. Gef. N 17.08.

Methylen-diisatin-phenylhydrazon: Im Gegensatz zu dem Ergebnis der Oximierung konnte beim Kochen der Methylenverbindung mit Phenylhydrazin in Eisessig-Lösung nur ein Monophenylhydrazon erhalten werden. Die Verbindung scheidet sich schon während des Kochens ab. Sie wird mehrmals mit Eisessig ausgekocht. In allen gebräuchlichen Lösungsmitteln fast unlöslich. Der Zersetzungspunkt liegt bei 289—290°.

0.0677 g Sbst.: 8.4 ccm N (14°, 745 mm). — $C_{28}H_{16}O_3N_4$. Ber. N 14.14. Gef. N 14.22.

Methylen-diisatin-Hydrat.

Man löst 14.7 g Isatin in 50 ccm $\frac{2}{1}$ -n. Natronlauge, versetzt unter äußerer Eiskühlung mit der äquivalenten Menge verd. Salzsäure und setzt zu der so hergestellten Isatinsäure-Lösung 5 ccm Formaldehyd-Lösung und einige Tropfen Salzsäure, so daß die Reaktion deutlich kongosauer ist.

Nach 6-stdg. Stehen in Eiswasser wird unter Rühren weitere Salzsäure zugesetzt, wodurch das Produkt als hellgelbe, allmählich gelbrot und pulverig werdende Masse ausfällt. Zur Trennung von mitgefälltem Isatin wird nochmals in Natronlauge gelöst und unter denselben Vorsichtsmaßnahmen wie vorher gefällt. Die Ausbeute beträgt 50—55% der Theorie. Die neue Verbindung ist in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich, ebenso in Soda auch in der Hitze. In Natronlauge löst sie sich mit tieferer Farbe, die sich allmählich nach Gelb aufhellt. Im Capillarrohr erhitzt, färbt sich der Körper gegen 230° dunkel und zersetzt sich bei 262—264° unter Verkohlung.

0.2486 g Sbst.: 0.5735 g CO₂, 0.0835 g H₂O. — 0.1889 g Sbst.: 14.2 ccm N (16°, 736 mm).
C₁₇H₁₂O₅N₂. Ber. C 62.96, H 3.70, N 8.64. Gef. C 62.93, H 3.75, N 8.45.

Das Monoxim der Verbindung wurde in der Weise dargestellt, daß man 2 g in 13 ccm $\frac{2}{1}$ -n. Natronlauge löste, 0.8 g salzsaures Hydroxylamin zusetzte und 3 Stdn. auf dem siedenden Wasserbad erwärmte. Nach dem Ansäuern und Filtrieren wird noch einmal aufgekocht. Beim Erkalten scheidet sich das Oxim in grüngelben Nadelchen ab. Sie werden aus salzsäure-haltigem Wasser umkrystallisiert. Schmp. 208°. In heißem Wasser und Alkohol ist das Oxim löslich, fast unlöslich in Äther und Benzol.

0.0802 g Sbst.: 0.1770 g CO₂, 0.0286 g H₂O. — 0.0965 g Sbst.: 10.8 ccm N (15°, 755 mm).
C₁₇H₁₃O₅N₃. Ber. C 60.17, H 3.83, N 12.36. Gef. C 60.20, H 3.99, N 12.70.

Zur Überführung des Methylen-diisatin-Hydrats in das Methylen-diisatin kocht man es mit der 20-fachen Menge Methylalkohol 1 Stde. am Rückflußkühler, filtriert das ungelöst gebliebene Produkt ab und krystallisiert es aus viel Eisessig um. Das so erhaltene Methylen-diisatin erwies sich mit dem auf direktem Wege hergestellten identisch.

0.1000 g Sbst.: 7.9 ccm N (15°, 749 mm). — C₁₇H₁₀O₄N₂. Ber. N 9.15. Gef. N 9.06.

198. B. M. Margosches, Wilhelm Hinner und Ludwig Friedmann: Über die Einwirkung alkoholischer Jodlösungen auf ungesättigte Fettsäuren und fette Öle; Einfluß von Wasser und Kaliumjodid auf den Reaktionsverlauf.

{Aus d. Laborat. für chem. Technologie I d. Deutschen Techn. Hochschule Brünn.}
(Eingegangen am 14. April 1924.)

In einer ausführlichen Studie¹⁾ haben wir das Verhalten des Jods in verschiedenen seiner Lösungsmittel gegen ungesättigte Fettsäuren und deren Triglyceride bzw. Fette behandelt und gezeigt, daß die Art der Einwirkung den einzelnen Jodlösungen eigentümlich ist. Insbesondere konnte festgestellt werden, daß die Reaktion zwischen Jod in wäßrigen oder mit Wasser mischbaren Lösungsmitteln und Ölsäure bzw. Fetten nicht in einer Anlagerung von Jod, sondern von unterjodiger Säure besteht. Nur in diesem Falle ist der Anlagerungsvorgang unter bestimmten Umständen vollständig, in anderen Lösungsmitteln, in welchen sich an der Anlagerung nur Jod beteiligt, verläuft die Reaktion nie bis zu Ende, sondern nur etwa bis zur Hälfte der quantitativen Umsetzung. Den Verlauf der bei der Einwirkung von Jodlösungen stattfindenden Vorgänge verfolgten wir vorwiegend durch Messung des dabei auftretenden Jodverbrauches und durch die jodometrische Messung der bei der Einwirkung entstehenden Jodwasserstoffsäure.

¹⁾ vergl. Z. Dtsch. Fettind. 44, 97, 205 [1924]; Z. Ang. 37, 202 [1924]; Chem. Umschau d. Fette 31, 41 [1924].