

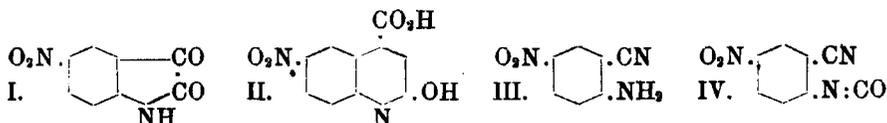
228. W. Borsche, Hildegard Weußmann und A. Fritzsche:
Untersuchungen über Isatin und verwandte Verbindungen,
V. ¹⁾: Über Nitro-isatine.

[Aus d. Allgem. Chem. Institut d. Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 26. Mai 1924.)

In dem soeben erschienenen Heft 3 des laufenden Jahrganges der Schweizer chemischen Zeitschrift findet sich u. a. eine Mitteilung von Rupe und Stöcklin »Über Isatin, Kondensation von Isatin mit Phenyl-hydroxylamin«²⁾, die sich ebenso wie eine zweite im gleichen Heft von Karrer und Haebler »Eine Methode zur Darstellung von Aniliden des Glykoll«³⁾ nahe mit Untersuchungen über die Nitroderivate des Isatins berührt, die im hiesigen Institut schon seit längerer Zeit im Gange sind. Wir hätten mit einer Veröffentlichung darüber gern noch etwas gewartet, möchten sie nun aber, um uns den ungestörten Abschluß unserer Versuche zu sichern, doch nicht länger zurückhalten.

Unsere Versuche⁴⁾ nahmen ihren Ausgang von 5-Nitro-isatin (I), das zuerst von Baeyer⁵⁾ durch Nitrieren von Isatin mit einer Lösung von



Kaliumnitrat in Schwefelsäure erhalten worden ist. Wir haben es nach der Vorschrift von Liebermann und Krauß⁶⁾ dargestellt und mit Malonsäure zu 6-Nitro-2-oxychinolin-4-carbonsäure (II) kondensiert⁷⁾, uns aber vergeblich bemüht, es ebenso wie Isatin⁸⁾ durch Schütteln seiner natronalkalischen Lösung mit Dimethylsulfat in das vom *N*-Methyl-isatin aus leicht zugängliche 1-Methyl-5-nitro-isatin zu verwandeln. Ebenso mißlingen unsere Versuche, aus seinem Oxim durch Destillation für sich 2-Amino-5-nitro-benzonitril (III)⁹⁾ oder durch Destillation mit PCl_5 2-Cyan-4-nitro-phenylisocyanat (IV)¹⁰⁾ zu gewinnen, desgleichen die Darstellung von 5-Nitro-oxindol bzw. von 1-Methyl-5-nitro-oxindol durch Wärmezersetzung der entsprechenden Hydrazone¹¹⁾. Ein Nitro-oxindol bildet sich, wenn man Oxindol unter denselben Bedingungen wie Isatin nitriert¹²⁾. Es enthält aber die Nitrogruppe nicht in 5, da es mit salpetriger Säure zu einem Isomeren des 5-Nitro-isatoxims zusammentritt, sondern in 6.

Um die Konstitution des 5-Nitro-isatins noch auf anderem Wege sicher zu stellen und zu seinen nicht vom Isatin aus zugänglichen Isomeren zu kommen, haben wir die elegante Sandmeyersche Synthese von

¹⁾ IV. Mitteilung: B. 54, 2844 [1921]. ²⁾ Helv. 7, 557 [1924]. ³⁾ ebenda, S. 534.

⁴⁾ siehe darüber auch H. Weußmann, Über 5-Nitro-isatin usw., Dissertat., Göttingen 1923.

⁵⁾ B. 12, 1309 [1879]. ⁶⁾ B. 40, 2501 [1907].

⁷⁾ Borsche und Jacobs, B. 47, 354 [1914].

⁸⁾ Borsche und Jacobs, a. a. O.

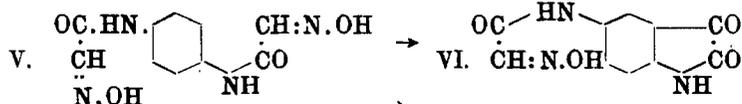
⁹⁾ Isatoxim gibt dabei reichlich Anthrauilensäure-nitril.

¹⁰⁾ Borsche und Sander, B. 47, 2851 [1914].

¹¹⁾ Curtius und Thun, J. pr. [2] 44, 187 [1891].

¹²⁾ Baeyer, B. 13, 1313 [1880].

Isatinen aus Anilinen über die Isonitroso-acetanilide¹³⁾ auf die nitrierten Aniline übertragen. Sandmeyer erwähnt in seiner Abhandlung auffallenderweise nicht, wie weit sie für die Synthese brauchbar sind, obgleich er zahlreiche andere Substitutionsprodukte des Anilins dazu herangezogen hat. Wir fanden, daß sich *m*- und *p*-Nitro-anilin recht glatt, *o*-Nitro-anilin wenigstens leidlich mit Hydroxylamin-sulfosäure und Chloral zu Isonitroso-acet-nitroaniliden umsetzen. Unsere Bemühungen, diese in Isatine zu verwandeln, stießen aber auf Schwierigkeiten, die wir noch nicht vollkommen überwunden haben. Auch die intramolekulare Kondensation der Di-isonitrosoacet-*p*-phenylendiamins (V) haben wir bisher nicht über die erste Stufe, die Bildung von 5-[Isonitrosoacet-amino]-isatin (VI) hinaustreiben können:



Nähere Mitteilungen über dieses wie über das Verhalten der Isonitroso-acet-nitroanilide bei der Reduktion und einigen anderen Reaktionen, denen wir sie unterworfen haben, über die Nitrierung der Isonitroso-acetanilide usw. behalten wir uns für später vor, desgleichen solche über Isatin-5-carbonsäure und ihre Abkömmlinge, die wir auch bereits unter den Händen haben.

Beschreibung der Versuche.

I. Abkömmlinge des 5-Nitro-isatins (I).

5-Nitro-isatinsäure-oxim, $\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_3$ und 5-Nitro-isatoxim, $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_3$: 1.9 g 5-Nitro-isatin werden mit 50 ccm 2-proz. Natronlauge und 0.7 g Hydroxylamin-Chlorhydrat 1 Stde. auf dem Wasserbad erwärmt. Aus der erkalteten Lösung fällt Essigsäure hellgelbe Flocken von 5-Nitro-isatinsäure-oxim, die aus wenig Alkohol in drusenartig zusammenstehenden Nadeln vom Schmp. 209—210° herauskommen.

0.0873 g Sbst.: 0.1380 g CO_2 , 0.0234 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_5\text{N}_3$. Ber. C 42.67, H 3.11. Gef. C 43.12, H 3.00.

Säuert man dagegen die heiße Lösung mit Salzsäure an und erwärmt weiter, so verwandeln sich die zuerst ausfallenden Flocken schnell in ein Krystallpulver von 5-Nitro-isatoxim. Es ist tiefer gefärbt als Nitro-isatinsäure-oxim und schwerer löslich in Alkohol, krystallisiert daraus ebenfalls in Nadeln und zersetzt sich um 225°.

0.1415 g Sbst.: 0.2418 g CO_2 , 0.0336 g H_2O .

$\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{N}_3$. Ber. C 46.38, H 2.41. Gef. C 46.51, H 2.65.

5-Nitro-isatin-hydrazon, $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_4$: Aus 1.9 g Nitro-isatin und 0.75 g Hydrazin-Hydrat durch kurzes Erwärmen in alkoholischer Lösung. Schwer löslich in Alkohol, setzt sich daraus in gelben Nadeln ab, die sich oberhalb 300° zersetzen.

0.0895 g Sbst.: 20.5 ccm N (21°, 753 mm). — $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3\text{N}_4$ Ber. N 27.18. Gef. N 26.84.

6-Nitro-2-oxy-cinchoninsäure, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{O}_5\text{N}_2$ (II): 3.8 g 5-Nitro-isatin werden in 25 ccm Eisessig mit 3.2 g Malonsäure erst 2 Stdn. auf dem Wasserbade, dann 6 Stdn. auf 120° erhitzt. Das Rohprodukt reinigt man durch Auskochen mit Alkohol, danach durch Lösen in verd. Ammoniak und Wiederausfällen mit Essigsäure. Aus viel kochendem Wasser hellgelbe Nadel-

¹³⁾ Helv. 2, 234 [1919].

ehen, sehr schwer löslich in den üblichen organischen Lösungsmitteln. Schmp. oberhalb 300°.

0.1562 g Sbst. (bei 120° getrocknet): 0.2972 g CO₂, 0.0408 g H₂O.
C₁₀H₆O₅N₂. Ber. C 51.28, H 2.92. Gef. C 51.90, H 2.57.

II. 1-Methyl-5-nitro-isatin, C₉H₆O₄N₂.

Aus *N*-Methyl-isatin durch Nitrieren mit Schwefelsäure + Kaliumnitrat, wie 5-Nitro-isatin aus Isatin. Ziemlich leicht löslich in Alkohol; aus 50-proz. Essigsäure gelbrote Blättchen vom Schmp. 203°.

0.1263 g Sbst.: 0.2386 g CO₂, 0.0343 g H₂O.
C₉H₆O₄N₂. Ber. C 52.42, H 2.91. Gef. C 52.54, H 3.04.

Aus der schwefelsauren Mutterlauge von der Nitrierung ließen sich bei einigen Versuchen, bei denen das *N*-Methyl-isatin ziemlich rasch in die Säure eingetragen und nicht besonders sorgfältig gekühlt war, mit Äther kleine Mengen eines Stoffes ausziehen, der aus Alkohol in hellgelben Nadeln krystallisierte und bei 166–167° schmolz. Er ist noch nicht näher untersucht.

1-Methyl-5-nitro-isatin-hydrazon, C₉H₈O₃N₄, krystallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln und schmilzt unter völliger Zersetzung bei 210°.

0.1551 g Sbst.: 33.8 ccm N (16°, 753 mm). — C₉H₈O₃N₄. Ber. N 25.45. Gef. N 25.41.

III. *o*-Amino-benzonitril aus Isatoxim.

8 g Isatoxim (Rohprodukt aus 7.5 g Isatin) werden in einem Fraktionierkolben mit langem und nicht zu engem Ansatzrohr im Öl- oder Metallbade vorsichtig erhitzt. Bei etwa 230° schmelzen sie unter stürmischer Zersetzung. Zugleich geht etwas Wasser, Ammoniak und ein orangefarbenes Öl über, das beim Stehen größtenteils fest wird. Im Kolben bleibt ein schwarzer, zähflüssiger Rückstand, der beim Erkalten glasig erstarrt und auch beim Erhitzen mit freier Flamme kaum noch etwas von dem Destillat liefert. Letzteres kocht bei erneuter Destillation in der Hauptsache von 260–263°. Es wird dadurch farblos und erstarrt beim Erkalten zu derten Krystallen von Anthranilsäurenitril, Schmp. 50°; Sdp.₇₅₁ 262–263°¹⁴⁾. Ausbeute daran etwa 2 g.

IV. 6-Nitro-isatoxim aus 6-Nitro-oxindol.

1.78 g 6-Nitro-oxindol in 105 ccm Alkohol werden mit 1.1 g Natriumnitrit in 70 ccm Wasser und dann unter Kühlung mit 10 ccm 2-*n*. Salzsäure vermischt. Nach einiger Zeit beginnen sich aus der Flüssigkeit braune Kryställchen von 6-Nitro-isatoxim abzuscheiden. Die Hauptmenge bleibt aber gelöst und wird durch Einengen der Mutterlaugen gewonnen. Aus Alkohol, von dem es in der Wärme ziemlich leicht aufgenommen wird, hellbraune Blättchen vom Schmp. 238–239° (Misch-Schmp. mit 5-Nitro-isatoxim um 200°).

0.1094 g Sbst.: 0.1855 g CO₂, 0.0233 g H₂O. — 0.1039 g Sbst.: 18.2 ccm N (16°, 738 mm).
C₈H₅O₄N₂. Ber. C 46.38, H 2.41, N 20.29. Gef. C 46.25, H 2.38, N 20.10.

Über die Reduktion des 6-Nitro-oxindols zu 6-Amino-oxindol¹⁵⁾, über seine Kondensation mit aromatischen Aldehyden, mit Diazobenzol usw. wird später berichtet werden.

V. Nitroderivate des Isonitroso-acetanilids.

Isonitrosoacet-*p*-nitroanilid, NO₂.C₆H₄.NH.CO.CH:N.OH: 6.9 g *p*-Nitroanilin werden nach dem Verfahren von Sandmeyer

¹⁴⁾ vergl. Reißert und Grube, B. 42, 3710 [1909].

¹⁵⁾ Gabriel und Rudolf Meyer, B. 14, 823 [1881].

1½ Stdn. mit 225 ccm Hydroxylamin-Lösung, 8.25 g Chloralhydrat und 125 ccm Wasser gekocht. Das Nitroanilid fällt größtenteils schon aus der siedenden Lösung in gelblichen Kryställchen aus. Es schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus verd. Alkohol bei 204—206°; Ausbeute etwa 8 g.

0.1131 g Sbst.: 0.1915 g CO₂, 0.0366 g H₂O. — 0.1210 g Sbst.: 21.1 ccm N (19°, 758 mm).

C₈H₇O₄N₃. Ber. C 45.93, H 3.35, N 20.10. Gef. C 46.19, H 3.62, N 20.33.

Isonitrosoacet-*m*-nitroanilid: Darstellung wie vorher; Ausbeute wieder etwa 80% der Theorie. Aus verd. Alkohol gelbliche Nadelchen vom Schmp. 181°.

0.0924 g Sbst.: 0.1559 g CO₂, 0.0300 g H₂O.

C₈H₇O₄N₃. Ber. C 45.93, H 3.35. Gef. C 46.03, H 3.63.

Isonitrosoacet-*o*-nitroanilid: Die Ausbeute an Rohprodukt war hier erheblich schlechter wie bei den Isomeren (nur etwa 20% der Theorie). Der Stoff krystallisiert aus heißem Wasser in gelben Nadeln und schmilzt bei 142°.

0.0663 g Sbst.: 11.9 ccm N (21°, 738 mm). — C₈H₇O₄N₃. Ber. N 20.10. Gef. N 20.23.

VI. Di-isonitrosoacet-*p*-phenylendiamin, C₁₀H₁₀O₄N₄ (V).

5.4 g *p*-Phenylendiamin (oder die entsprechende Menge seines Chlorhydrats) wurden in üblicher Weise mit 450 ccm Hydroxylamin-Lösung, 350 ccm Wasser und 16.5 g Chloralhydrat umgesetzt. Dabei lieferten sie 6.9 g bräunlicher Kryställchen, unlöslich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln, leicht in warmer verd. Natronlauge. Sie wurden zur Analyse durch Umfällen daraus gereinigt und veränderten sich bis 285° erhitzt nicht merklich.

0.0979 g Sbst.: 18.9 ccm N (18°, 758 mm). — C₁₀H₁₀O₄N₄. Ber. N 22.40. Gef. N 22.59.

1 g davon wurde in kleinen Anteilen in 10 g konz. Schwefelsäure eingetragen, deren Temperatur auf 70—80° gehalten wurde, und, als alles gelöst war, durch 30 ccm Wasser wieder ausgefällt. Der Niederschlag bildete nach dem Auswaschen und Trocknen ein rotbraunes Pulver, leicht löslich in verd. Alkalilauge, aber fast gar nicht in siedendem Wasser, Alkohol oder Eisessig, bis 285° nicht sichtbar verändert. Bei der Analyse lieferte es Werte, die auf nur einmaligen Ringschluß zum 5-[Isonitrosoacet-amino]-isatin (VI) deuten:

0.0841 g Sbst.: 0.1565 g CO₂, 0.0260 g H₂O. — 0.1138 g Sbst.: 18.3 ccm N (21°, 757 mm).

C₁₀H₄O₄N₂. Ber. C 55.53, H 1.87, N 12.99.

C₁₀H₇O₄N₃. » » 51.50, » 3.00, » 18.02.

Gef. » 50.77, » 3.45, » 18.60.

229. M. Kindscher: Über ein Vorkommen von Kautschuk in mitteldeutschen Braunkohlenlagern.

[Aus d. Staatlichen Materialprüfungsamt zu Berlin-Dahlem.]

(Eingegangen am 31. Mai 1924.)

In der Braunkohle der Cöthener Gegend finden sich vereinzelt Gewirre von Fasergebilden, die eine gelblichbraune Farbe besitzen, weich und schmiegsam sind und in ihrem Äußeren tierischen Haaren ähneln, so daß der Bergmann sie mit der Bezeichnung »Affenhaare« belegt hat. Das mikroskopische Bild läßt aber klar erkennen, daß, infolge des Fehlens jeder inneren Struktur, weder tierische Haare noch Pflanzenfasern in dem Material vorliegen können. Fig. 1 zeigt ein Fließ solcher Gebilde in natürlicher Größe (mit noch anhaftender Braunkohle), das mir durch Vermittlung des Hrn. Prof. Gothan von der Geologischen Landesanstalt Berlin aus der