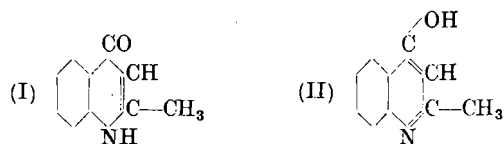


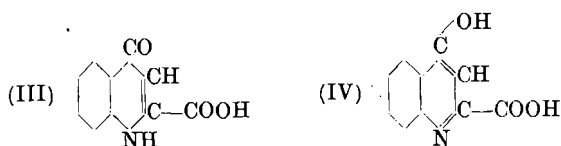
Über neue Isomeriefälle.¹⁾

Von Prof. Dr. G. HELLER.

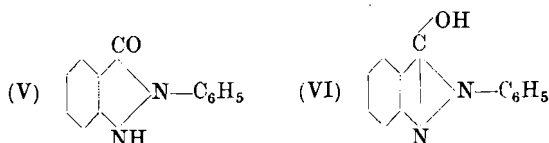
Man ist geneigt, bei Substanzen, welche die CO und NH-Gruppe in para-Stellung zueinander haben und als p-Lactame bezeichnet werden mögen, die gleiche Beweglichkeit des Wasserstoffs anzunehmen, wie bei den eigentlichen Lactamen. Ich habe aber schon früher mit A. Sournlis gezeigt, daß γ -Ketohydrochinaldin (I)



verschieden ist von γ -Oxychinaldin (II). Es sind nicht zwei desmotrope Formen, sondern völlig verschiedene Substanzen, die nicht ineinander umgelagert werden können. Nur bei der Einwirkung von Chlorphosphor ergibt sich die Verwandtschaft, da beide Verbindungen dadurch in γ -Chlorchinaldin übergeführt werden können. Ebenso ist die γ -Ketohydrochinolincarbonensäure (III) verschieden von der γ -Oxychinolincarbonensäure Camps (IV)

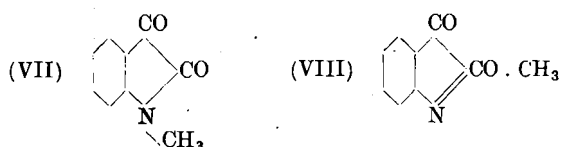


Ein Fall von Desmotropie scheint zwischen 3-Keto-2-phenyl-1,3-dihydroindazol (V) und dem 3-Oxy-2-phenylindazol Freunders

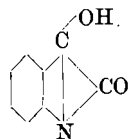


(VI) vorzuliegen. Letzterer erhielt seine Verbindung durch Einwirkung von Pyridin und Phosphoroxychlorid auf Hydrazobenzol-carbonsäure. Kondensiert man dagegen durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, so erhält man eine Verbindung, die 13° niedriger schmilzt. Es zeigte sich, daß die Freundersche Substanz sehr labil ist und schon durch wiederholtes Umkrystallisieren in die andere Form übergeht.

Sehr überraschend war dann die Beobachtung, daß dem Isatin, dieser so oft und gründlich durchforschten Substanz, noch eine neue Erscheinung abzugewinnen war. Bekanntlich sind hier Lactam- (VII)



und Lactimform (VIII) in Gestalt der Methylverbindungen leicht festlegbar. Erstere Substanz ist aus dem Natriumsalz des Isatins mit Jodmethyl von mir erhalten worden, letztere aus dem Silbersalz schon von Baeyer und Oeconomides. Dazu gesellt sich nun als dritter Typus die p-Lactimform; sie möge Isatol genannt werden.

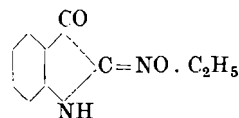


Sie besitzt selbständige Geltung, ist verschieden von gewöhnlichem Isatin und etwas gelber als dieses, krystallisiert, schmilzt einige Grade tiefer als Isatin und gibt damit eine beträchtliche Depression, zeigt keine Ketonreaktionen, gibt keine Indopheninreaktion und wird durch Stehenlassen mit Alkali, schneller beim Erwärmen in Isatin umgelagert. Da diese Reaktion glatt erfolgt, ergibt sich daraus die Monomolekularität der Verbindung. Sie ist im allgemeinen schwer löslich und wird folgendermaßen gewonnen. Man stellt durch Einwirkung von heißer Silberacetatlösung auf alkoholisches Isatin N-Isatinsilber dar, welches von dem bekannten O-Isatinsilber verschieden ist. Letzteres enthält übrigens etwas N-Verbindung. Wird das trockene Salz nun mit nicht getrocknetem Benzol und Benzoylchlorid eine Stunde zum schwachen Sieden erhitzt, so bildet sich

Chlorsilber, das Benzol färbt sich gelb und enthält Isatol, welches sich nach dem Filtrieren beim Stehen allmählich abscheidet, neben etwas Isatin und anderem. Die neue Verbindung krystallisiert aus Methylal und liefert mit Diazomethan Isatolmethyläther, die dritte mögliche Alkylierungsform des Isatins. Die Verbindung ist gelb, krystallisiert aber nicht.

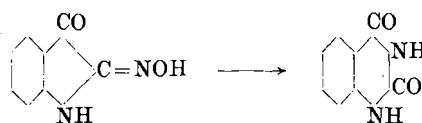
Mit der Isolierung des Isatols ist also die eigenartige und singuläre Tatsache verwirklicht, daß das Wasserstoffatom des Indolrings an drei verschiedenen Stellen in Funktion treten kann. Im Isatol zeigt die Hydroxylgruppe die Eigenschaften eines schwachen Phenols; die Substanz löst sich in verdünnter Natronlauge, aber nicht in Soda und Ammoniak und wird aus der alkalischen Lösung mit Kohlendioxyd wieder abgeschieden. Ein Farbumschlag findet bei der Salzbildung nicht statt.

Das Verhalten des Wasserstoffs am Stickstoff, der sog. Pseudoisatinform, beleuchtet das gelbe α -Isatoäthyloxim

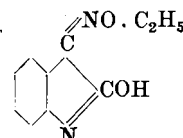


von Baeyer. Es löst sich in Alkali mit violettblauer Farbe und gibt mit Natriumäthylat eine intensiv blaue Lösung. Daraus folgt, daß das violettschwarze Natriumsalz des Isatins, welches aus diesem mit Natriumäthylat entsteht, ein N-Salz ist, wie auch früher von mir angenommen worden war.

Das bisher schwer zugängliche α -Isatoxim entsteht leicht, wenn man die Benzollösung des O-Isatinmethyläthers mit einer Hydroxylaminsalzlösung, welche mit Soda versetzt ist, schüttelt. α -Isatoäthyloxim wird beim Erwärmen mit Alkali rasch farblos, ebenso aber auch, nur langsamer, das α -Isatoxim selbst. Es tritt dabei Beckmannsche Umlagerung ein unter Bildung von Benzoylenharnstoff.

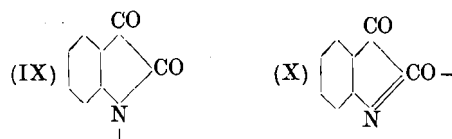


Für die Lactimform des Isatins schließlich ergibt sich die Funktion des Wasserstoffs aus dem Verhalten des gleichfalls von Baeyer dargestellten β -Isatoäthyloxims. Es hat Phenolcharakter, löst sich



in Natronlauge gelb mit schwachem Rotstich. Der Imidwasserstoff des Isatins ist also am stärksten sauer, da die Verbindung, der im freien Zustande die Imidform zukommt, sich in verdünntem Ammoniak und schwer in Soda löst. Auch vermag sie, wie erwähnt, Silberacetat zu zerlegen.

Die Reaktionen der Isatinsalze lassen noch einige Schlußfolgerungen zu. Bekanntlich werden aus Silbersalzen von Lactamen mit Alkylhaloiden vorzugsweise die O-Derivate erhalten, aus den Alkalisalzen dagegen die N-Verbindungen. Hier zeigt sich nun, daß das Silberion in neutraler Lösung zur Bildung von O-Salzen geneigt ist. Für die Umsetzung derartiger Salze nimmt man in der Regel Addition in Orthostellung neben Substitution an. Mehr in das Wesen der Reaktionen dringt folgende Erklärung. Durch den Einfluß des Metalls befindet sich Isatinsilber in einem anderen Schwingungszustande als Isatinnatrium, und der nach Ablösung des Metallatoms durch Halogen verbleibende Rest (IX) kommt in einem anderen



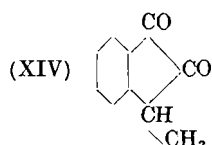
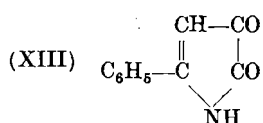
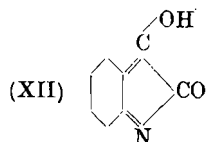
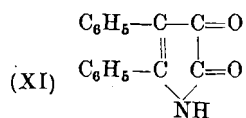
Zustande zur Reaktion, wenn Natrium entfernt ist, als wenn Silber ausgetreten ist. In ersterem Falle tritt Substitutionsreaktion ein, so bei der Methylierung und Benzoylierung. Der Rest des Silbersalzes dagegen ist bestrebt, die herantretende Gruppe von sich abzuschleppen. Die Methylgruppe tritt infolgedessen an den Sauerstoff. Dagegen hat der Rest X nach Ablösung von Silber die Eigenschaft, das Bruchstück der Halogenverbindung an sich zu ziehen.

¹⁾ Vortrag, gehalten auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker, in der Sitzung der Fachgruppe für organische Chemie und Halbfabrikate am Freitag, den 20. Oktober 1916.

O-Isatinsilber gibt mit Methyljodid O-Methylisatin. Die Aufnahme der Benzoylgruppe am Sauerstoff führt dagegen nicht zu einer begünstigten Verbindung. Infolgedessen tritt bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf O-Isatinsilber eine sekundäre Reaktion ein; die Benzoylgruppe geht in Benzoesäure über, Wasserstoff tritt an den Isatinrest, es bildet sich Isatin zurück. Für das N-Silbersalz ist die gleiche Reaktion, Hinüberschieben des Benzoylrestes nach dem Sauerstoff und sekundäre Bildung von Isatin nur untergeordnet, bevorzugt dagegen die Addition an den β -Sauerstoff, worauf auch hier sekundäre Reaktion erfolgt unter Isatolbildung, da dieses keine Neigung zur Bildung einer Benzoylverbindung zeigt.

Auch für nahe verwandte Verhältnisse lassen sich verschiedene Schlußfolgerungen ziehen.

R u h e m a n n hat Diketodiphenyl-pyrrolin XI dargestellt, welches dem Isatin in der Formel ähnlich ist, tiefrote Nadeln bildet



und ein blaues Alkalisalz gibt. Er zieht nun folgende Schlußfolgerung. Da sich aus den Arbeiten A. v. B a e y e r s ergibt, daß die Fähigkeit, violette oder blaue Alkalisalze zu bilden, nur dann erhalten bleibt, wenn der Sauerstoff der α -Ketongruppe durch einen zweiwertigen Rest ersetzt ist, nicht aber, wenn der Ersatz am β -Kohlenstoff vor sich gegangen ist, so bildet sich bei der Salzbildung eine o-chinoide Form, (XII), von der sich die Salze ableiten. Sehr ähnlich in den Eigenschaften ist ferner das 5-Phenyl-2.3-diketopyrrolin (XIII) von M u m m und M ü n c h m e y e r und das 3-Methyl-1.2-indandion (XIV) von v. B r a u n und Derivate.

Da die o-chinoide Schreibweise der Isatinsalze (XII) nicht verschieden sein kann von der Formel der Isatolsalze, so ist die ganze Ausführung R u h e m a n n s hinfällig. Die Blaufärbung der Salze tritt eben nur dann ein, wenn die Imidogruppe Salze bildet, wie beim α -Isoäthylloxim. Es muß also auch für die Pyrrolinderivate angenommen werden, daß ihre Salze Stickstoffsalze sind.

Auch für die von v. B r a u n aufgefundenen Fälle darf dieselbe Erklärung angenommen und dem Wasserstoff am Kohlenstoff die saure Funktion zugeschrieben werden. Nach vielen Beobachtungen muß angenommen werden, daß die Ähnlichkeiten in den Ringsystemen und Typen, ihren Reaktionen und Farbenscheinungen, selbst dann vorhanden sind, wenn ein Atom durch ein anderes bei sonst gleichen Verhältnissen ersetzt ist. So sei nur hingewiesen auf die Verwandtschaft von Triphenylmethyl- und Diphenylstickstoff, von Oxonium-, Thiazonium- und Phenylphenazoniumverbindungen. Aus diesem Grunde ist es wahrscheinlich, daß in dem fünfgliedrigen Ringsystem die beiden orthoständigen Ketongruppen dem benachbarten Wasserstoff die sauren Eigenschaften verleihen, auch wenn derselbe an Kohlenstoff gebunden ist. Das goldgelbe 1.2-Indandion, dessen Färbung durch Eintritt einer Methylgruppe bis zu Rot vertieft wird, löst sich in Soda oder Alkali ohne Überschuß mit blauer Farbe unter Bildung eines C-Salzes, mit mehr Alkali dagegen farblos, offenbar unter Entstehung eines den Isatinlactimsalzen entsprechenden Salzes. Die Annahme von Kohlenstoffsalzen ist namentlich infolge der Anschauungen von M i c h a e l, sowie N e f u. a. über die Salzbildung des Nitroäthans in Mißkredit geraten, später aber doch noch in einzelnen Fällen angenommen worden, so von C l a i s e n und E w a n für das violette Salz des Oxalylidibenzylketons. Nach den Untersuchungen von S c h l e n k über Triphenylmethylnatrium, sowie den Additionsprodukten von Natrium an doppelte Kohlenstoffbindungen, wobei immer gefärbte Produkte entstehen, kann die Existenz von Kohlenstoffsalzen nicht mehr in Zweifel gezogen werden.

Man wird also in Zukunft als Grund des Auftretens von Farbigkeit oder starker Farbvertiefung bei der Salzbildung nicht nur konstitutive Veränderungen und Komplexsalzbildung, sondern auch Entstehung von Stickstoff- oder Kohlenstoffmetallverbindungen in Betracht ziehen müssen. [A. 150.]

Ein Schwefelwasserstoffentwickler für mehrere Zapfstellen.

Von Prof. E. RUPP.

(Eingeg. 11./10. 1916.)

An Laboratoriumsapparaten zur Erzeugung größerer Schwefelwasserstoffmengen aus Schwefeleisen und Salzsäure ist kein Mangel.

Einige neuere Typen sind auch durchaus vollkommen in Hinsicht auf Säureausnutzung und Beschickungsarbeit. Leider weisen aber gerade diese Modelle eine Mehrzahl unter direktem Gasdruck stehender Tuben auf. Deren von einer oder gar mehreren Glasröhren durchzogene und versteifte Verschlüsse dauernd schwefelwasserstoffdicht zu halten, ist in praxi durchaus nicht so einfach. Dasselbe trifft auf Apparate mit Flanschverschlüssen und Dichtungsringen zu. Die größere Säureökonomie dieser Apparate wird dadurch mehr oder weniger illusorisch, so daß erfahrungsgemäß nicht selten auf einen möglichst einfachen Typ zurückgegriffen wird. Ein solcher ist der Zweiflaschenentwickler, der den großen Vorzug hat, nur einen unter direktem Gasdruck stehenden Auslaß zu besitzen. Eine gewisse Schwierigkeit bietet nur die Bereitung einer hohlräumigen Lager-schicht für das Schwefeleisen zur Aufnahme nachentwickelter Schwefelwasserstoffmengen. Das übliche Kieselsteinlager ist zu dicht und verschlammte leicht. Zweckentsprechender befanden wir in mehr-jährigem Versuche eine Unterschicht von G u t t m a n n s c h e n Lochkugeln. Gelegentlich sacken jedoch kleinere Schwefeleisenstücke durch und verursachen

eine unerwünschte Nachentwicklung von Schwefelwasserstoff. Voll befriedigend erwies sich eine Einschnürung und doppelte Tubulierung der Schwefeleisenflasche nach nebenstehender Skizze.

Der Schnürboden wird mit einer gelochten Bleischeibe¹⁾ belegt, und die Oberkammer mit Schwefeleisen angefüllt (ca. 8 kg). Die tubulierte Fußkammer dient zur Aufnahme nachentwickelten Gases. Da dessen Volumen nicht groß zu sein pflegt, genügt die Größe eines Kippunterteiles. Der hierauf entfallende Säureverlust ist also nicht bedeutend.

Für die Säureflasche ist ein um ca. 50 cm überhöhter Standort vorzusehen. Als Füllung dient mit gleichen Teilen Wasser verdünnte rohe Salzsäure, deren Volumen den Rauminhalt der beschickten Schwefeleisenflasche nicht übersteigen soll (Strichmarke).

Als Waschgefäß empfiehlt sich eine stopfenfreie, geblasene Flasche, die mit Gasschlauchstücken zwischen Entwickler und Fernleitung geschaltet wird²⁾. Als Ligatur legt man über die Schlauchenden Spiraldrahttringe. Die Waschflasche wird in einem Drahtkorb an die Wand gehängt.

Dieser einfache Apparat ist leicht dauernd dicht zu halten. Eine Aufstellung unter Abzug ist unnötig. Große Bequemlichkeit bietet die Unterbringung in einem geräumigen flachen Spülbecken³⁾. Den Wasserkran versieht man mit dicht über die Entwicklerflasche einstellbarem Gelenkarm, so daß das Schwefeleisen nach jedem Säureablaß kräftig abgebraust werden kann. Man spart sich dadurch Generalreinigungen und bewahrt den Schwefeleisenstücken eine schlammfreie, gut reaktionsfähige Oberfläche.

Die Verbindung zwischen Niveauflasche und Entwickler wird bei der Spülung nicht gelöst. Betreffende Tubenstopfen können also durch Drahtligaturen gesichert werden.

Die Entwicklerflasche ist bei Warmbrunn, Quilitz & Co. Berlin NW 40, erhältlich. [A. 154.]

¹⁾ Durchmesser ca. 5 cm, Weite der Perforationen 4–5 mm Scheibenrand wellig gezackt. Zur Einbringung durch den Flaschenhals wird die Scheibe etwas durchgebogen, auf ihrem Lager mit einem Holzstab wieder flach gedrückt.

²⁾ Scheint eine Abschlußmöglichkeit zwischen Leitung und Entwickler wünschenswert, so legt man an Stelle des Rohrwinkels einen Glashahn ein.

³⁾ Zum Beispiel Photographische Wanne 60 : 50 : 15 (Charlottenburger Steinzeugwerke) mit Holzlatenrost.

