

172. L. Marchlewski und L. G. Radcliffe:

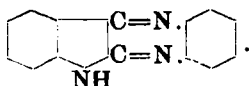
Zur Kenntniss des Isatins.

[VII. Mittheilung.]

(Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften zu Krakau.)

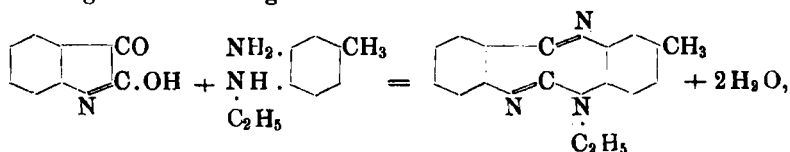
(Eingegangen am 27. März 1901.)

Wie früher aus einander gesetzt wurde und in einer späteren Mittheilung noch an Hand weiteren experimentellen Materials bewiesen werden wird, reagirt Isatin nach Art der Diketone mit *o*-Phenylendiamin unter Bildung von Indophenazin, dessen Constitution unstreitig durch die Formel wieder gegeben wird:



In einer früheren¹⁾ Mittheilung wurde bereits erwähnt, dass Isatin auch mit alkylirten *o*-Diaminen zu reagiren vermag; wir sind jetzt in der Lage, nähere Angaben über die stattfindende Reaction zu machen. Bei Anwendung völlig reinen Materials findet der Umsatz ganz glatt statt. Als Reactionsresultat wurden rothe basische Körper erhalten, die jedoch, entgegen der Erwartung, sauerstofffrei sind, d. h. es werden nicht Azoniumbasen erhalten, sondern die Reaction verläuft in diesem Falle anders als bei Anwendung von nicht alkylirten Diaminen. Isatin reagirt hier nicht wie ein Diketon, sondern nach Art eines *o*-Hydroxyketons.

Wendet man Aethyl-*o*-toluylendiamin [$C_2H_5 \cdot NH:NH_2 \cdot CH_3 = 1:2:4$] an, so verläuft die Condensation mit Isatin in Eisessig-Lösung nach der folgenden Gleichung:

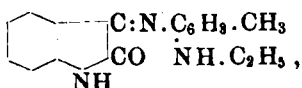


wobei man allerdings das Acetat der obigen Base erhält, in welchem eines der Stickstoffatome als fünfwerthig anzunehmen ist.

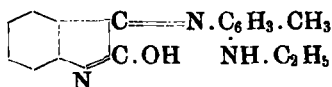
In Anbetracht dieses Verhaltens des Isatins, wird es vielleicht am rationellsten sein, anzunehmen, dass in essigsaurer Lösung dieser Körper jedenfalls nur in der Diketonform vorliegt und, dass das Entstehen obiger, am Azinstickstoff alkylirter Azine als Folge der verschiedenen Geschwindigkeit, mit welcher die primäre und secundäre Amingruppe mit Carbonylsauerstoffen zu reagiren vermag, anzusehen

¹⁾ Diese Berichte 32, 1869 [1899].

ist. Als Zwischenstadium dieser Reaction wäre also das folgende anzunehmen:



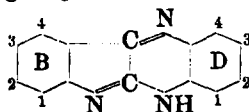
welcher Körper aber, wie überhaupt alle ähnlichen Anhydrokörper des Isatins¹⁾, sich sofort in die Form:



umlagert, die dann weiter zur Bildung der obigen sauerstofffreien Verbindung führt. Diese Erklärungsweise ist unserer Meinung rationeller als die Annahme zweier Isatinformen in essigsaurer Lösung, eine Annahme, die jedoch für die wässrige Lösung Berechtigung hat²⁾.

Der geschilderte Vorgang ist ein neuer Beweis dafür, wie wenig man aus dem Endresultat einer Reaction auf die Constitution des untersuchten Körpers (in diesem Falle des Isatins) schliessen darf.

Die derartig am Azinstickstoff alkylirten Gebilde stammen von dem hypothetischen Ringcomplex



ab, welcher der Einfachheit wegen als *ps*-Indophenazin bezeichnet werden mag. Bis jetzt sind nur solche Derivate desselben bekannt, welche, ausser etwaigen anderen Substituenten, immer den Wasserstoff der Imidgruppe durch einwerthige Radicale ersetzt enthalten. Letztere sollen stets mit *N* gekennzeichnet werden. Die Bezeichnung des oben besprochenen Condensationsproductes ergibt sich übereinstimmend hiermit wie folgt:

N-Aethyl-*D*₃-Methyl-*ps*-Indophenazin.

Bezüglich der Reindarstellung und Eigenschaften dieses Körpers werden folgende Angaben genügen. Isatin, in kochendem Eisessig gelöst, wird mit der äquimolekularen Menge Aethyl-*o*-Toluyldiamin versetzt oder der entsprechenden Menge des Chlorhydrates dieser Base und einem Ueberschuss von Natriumacetat. Die ursprüngliche, hellbraunrothe Farbe wird binnen Kurzem hellgelb und verändert sich beim Verdünnen mit Wasser nicht. Zur Isolirung des Reactionsproducts wird die mit Wasser verdünnte Lösung durch Natriumhydrat-

¹⁾ Ueber solche Derivate des Isatins soll demnächst ausführlicher Mittheilung gemacht werden.

²⁾ Vergl. Marchlewski, Journal für praktische Chemie [2] 60, 407.

lösung alkalisch gemacht. Es fällt sofort ein roth gefärbter Niederschlag aus, der nach dem Abfiltriren und Auswaschen aus verdünntem Alkohol krystallisirt wird. Man erhält so prächtige glänzende Nadeln, die beim Trocknen bei 100° ihren Glanz, nicht aber an Gewicht verlieren. Sie lösen sich in neutralen organischen Solventien leicht mit braunrother Farbe auf, bei Anwesenheit von Säuren wird die Farbe gelb unter Bildung der entsprechenden Salze. Schmp. 213°.

$C_{17}H_{15}N_3$. Ber. C 78.16, H 5.75, N 16.09.

Gef. » 78.28, » 5.69, » 16.32.

Das Chlorhydrat wird leicht erhalten, indem man die ätherische Lösung der Base mit Chlorwasserstoff behandelt oder die Base in einer kleinen Menge concentrirter warmer Salzsäure auflöst und erkalten lässt. Aehnlich kann auch das salpetersaure Salz erhalten werden. Sämmtliche Salze sind gelb gefärbt; durch Wasser werden sie, der Farbe der Lösungen nach zu urtheilen, nicht hydrolysirt; beim Erhitzen verlieren sie jedoch nach und nach die Säure, wobei die freie Base gleichzeitig weg sublimirt.

Analyse des Chlorhydrates:

$C_{17}H_{16}N_3Cl$. Ber. N 14.11. Gef. N 14.30.

Krakau, im März 1901.

173. Zd. H. Skraup und J. König: Ueber Cellose, eine Biose aus Cellulose.

[Aus dem chemischen Institut der Universität Graz.]

(Eingegangen am 1. April 1901.)

In Heft 5 der Berichte erwähnt A. Nastukoff¹⁾ kurz einen Zucker, der bei Hydrolyse von Oxycellulose entsteht und ein dem Mannosehydrazon ähnliches Hydrazon liefert.

Dieser Beschreibung nach könnte dieser Zucker identisch sein mit einer Verbindung, mit der wir uns beschäftigen, und die wir in Kürze charakterisiren wollen. Die ausführliche Mittheilung wird in den »Monatsheften« erfolgen.

Die »Cellose«, wie wir diesen Zucker nennen, entsteht als Acetat bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid und concentrirter Schwefelsäure auf Cellulose. Dieses ist identisch mit dem krystallisirten Acetate, das Franchimont²⁾ schon vor längerer Zeit aus schwedischem Filtrirpapier in derselben Weise erhalten und damals als elffach acetylrte Triglycose aufgefasst hat.

¹⁾ Diese Berichte 34, 720 [1901]. ²⁾ Diese Berichte 12, 1941 [1879].