

354. L. Marchlewski und J. Sosnowski: Zur Kenntniss  
des Isatins und seiner Derivate.

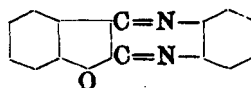
(8. Mittheilung.)

[Vorgelegt der Akademie der Wissenschaften zu Krakau.]

(Eingegangen am 2. Juli 1901.)

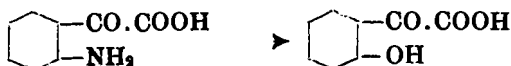
Ueber Cumarophenazine.

In einer der vorhergehenden<sup>1)</sup>, gleich betitelten Abhandlungen haben wir eine Reaction beschrieben, die von dem aus Acetylisatin und *o*-Phenylendiamin darstellbaren *o*-Aminophenylhydroxychinoxalin zu einem Körper führte, dem die Constitutionsformel

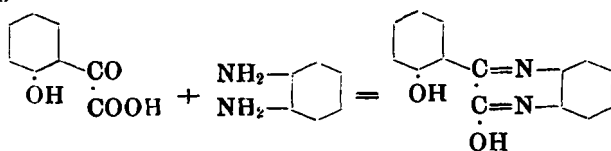


zugeschrieben wurde und der den Namen Cumarophenazin erhielt. Wir sind jetzt in der Lage, weitere, und wie wir glauben, endgültige Beweise für die vorgeschlagene Formel zu liefern.

Wie bereits beschrieben, verwandelt sich Cumarophenazin bei anhaltendem Kochen mit einer wässrigen Lösung von Natriumhydroxyd in eine Verbindung, die wir als *o*-Hydroxyphenyl-Hydroxychinoxalin auffassten. Eine umgekehrte Umwandlung gelang uns damals nicht. Dass Cumarophenazin bei der erwähnten Behandlung wirklich Dihydroxychinoxalin liefert, liess sich direct auf folgende Art beweisen. Wird Isatinsäure diazotirt und die entstehende Diazoverbindung mit angesäuertem Wasser gekocht, so erhält man eine Säure, die nichts anderes sein kann, als die noch unbekannte *o*-Hydroxybenzoylameisensäure



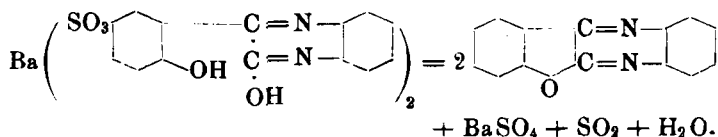
Wird letztere mit *o*-Phenylendiaminchlorhydrat erhitzt, so entsteht sofort ein Körper, der identisch mit dem oben erwähnten Umwandlungsproduct des Cumarophenazins ist. Die Reaction verläuft offenbar wie folgt:



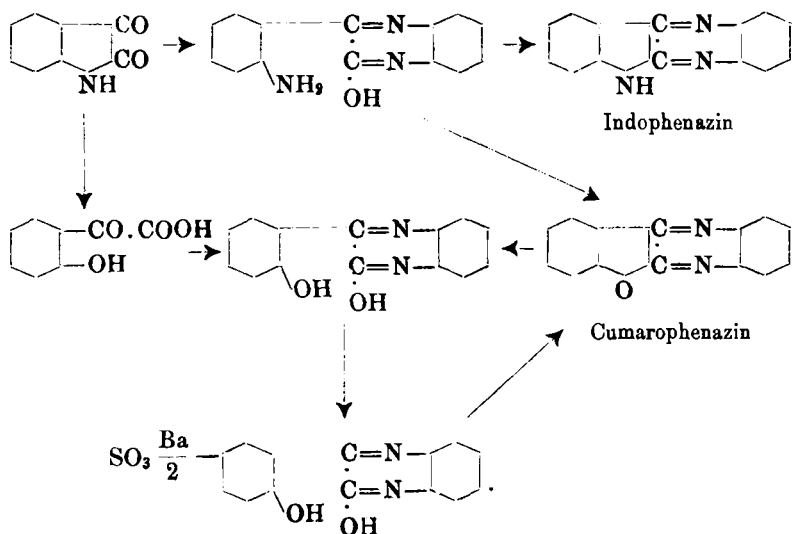
Die Umwandlung des *o*-Hydroxyphenylhydroxychinoxalins in Cumarophenazin erfolgt leicht, wenn man das Baryumsalz der früher

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 1108 [1901].

beschriebenen Sulfosäure dieser Chinoxalinverbindung der trockenen Destillation unterwirft; es bildet sich ein Sublimat, welches nach entsprechender Reinigung sämtliche Eigenschaften des Cumarophenazins besitzt. Die Umsetzung kann wie folgt formuliert werden:



Die beschriebenen Umwandlungen des Isatins sind in folgender Tabelle übersichtlich zusammengestellt:



#### Diazotirung der Isatinsäure und Bildung der *o*-Hydroxybenzoylameisensäure.

Isatin wurde in einer die äquivalente Menge Natriumhydroxyd enthaltenden Lauge gelöst, 15 Minuten gekocht, auf 0° abgekühlt, vorsichtig mit Salzsäure im Ueberschuss versetzt und bei einer 0° nicht übersteigenden Temperatur diazotirt. Die salpetrige Säure wird hierbei schnell verbraucht, aber ein mitunter starkes Schäumen ist nicht zu vermeiden. Fast die theoretische Menge Natriumnitrit wurde verbraucht. Die Diazolösung wurde sodann in eine kochende Lösung von Schwefelsäure eingetragen. Nach beendiger Stickstoffentwicklung wurde die Lösung abgekühlt und mit Aether extrahirt. Es resultirte ein gelbbraun gefärbter Extract. Nach dem Abdestilliren des Aethers hinterblieb ein

stark sauer reagirender brauner Syrup. Letzterer wurde in Wasser gelöst, mit Natriumcarbonat neutralisirt und zur Trockne eingedampft. Das rohe Natriumsalz wurde in der Wärme wiederholt mit kleinen Mengen starken Alkohols ausgezogen. Die dunkelbraunen Verunreinigungen gingen zum grössten Theil in Lösung. Das rückständige, hell bräunlich gelb gefärbte Natriumsalz wurde in Wasser gelöst und zur Darstellung der Chinoxalinabkömmlinge ohne Weiteres benutzt.

*o*-Hydroxyphenylhydroxychinoxalin aus *o*-Hydroxybenzoylameisensäure.

Wird die wässrige Lösung des Natriumsalzes der *o*-Hydroxybenzoylameisensäure mit Essigsäure angesäuert, aufgeköcht und mit *o*-Phenylendiaminchlorhydratlösung versetzt, so entsteht sofort ein gelber, krystallinischer Niederschlag, der nach dem Abfiltriren aus Alkohol krystallisirt wurde. Es wurden so prächtige, gelbe Nadelchen erhalten, die bei 296° schmolzen, sich schwer in kaltem Alkohol, ziemlich schwer in Aether, Benzol und Chloroform, hingegen ziemlich leicht in siedendem Alkohol lösten. Die Farbe der Lösung in concentrirter Schwefelsäure war rothbraun und wurde beim Erwärmen heller, wobei eine Sulfosäure gebildet wurde. Kurz, die Substanz verhielt sich genau so, wie die früher unter demselben Namen beschriebene durch Kochen des Cumarophenazins mit Natriumhydroxyd erhaltene.

$C_{14}H_{10}O_2N_2$ . Ber. N 11.77. Gef. N 11.59.

Umwandlung des *o*-Hydroxyphenylhydroxychinoxalins in Cumarophenazin.

Wird das Baryumsalz der Sulfosäure des *o*-Hydroxyphenylhydroxychinoxalins der trockenen Destillation unterworfen, so entsteht ein krystallinisches, gelbes Sublimat, welches bei näherer Untersuchung sich als identisch mit Cumarophenazin erwies. Das Sublimat wurde zur Reinigung aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt und so hellgelb gefärbte Nadelchen erhalten, deren Farbe nicht unbedeutend heller war, als die des aus *o*-Aminophenylhydroxychinoxalin erhaltenen Cumarophenazins. Dieser Umstand deutete darauf hin, dass es doch vielleicht gelingt, Cumarophenazin ebenso weiss zu erhalten, wie sein früher beschriebenes höheres Homologes. Es gelang auch durch mehrmaliges Umkrystallisiren des genannten Sublimats mit Zuhilfenahme von Thierkohle vollständig weisse Kryställchen zu erhalten. Daraufhin wurde auch ein nach dem früheren Verfahren erhaltenes, gelblich gefärbtes Cumarophenazinpräparat demselben Reinigungsprocess unterworfen und in der That schliesslich ebenfalls, obwohl mit grossen Verlusten, als vollständig weisse Krystallmasse erhalten. Der Vergleich der Letzteren mit der aus dem *o*-Hydroxyphenylhydroxychinoxalin

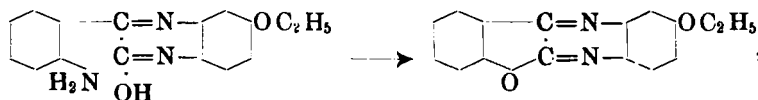
erhaltenen zeigte vollständige Uebereinstimmung. An demselben Thermometer gleichzeitig erhitzt, schmolzen beide Präparate bei  $173.5^{\circ}$ , also etwas höher als früher angegeben. Die Lösungsverhältnisse beider Präparate in organischen Lösungsmitteln, Säuren etc. waren in beiden Fällen die gleichen.

0.1048 g Sbst.: 12.2 ccm N ( $24^{\circ}$ , 947 mm).

$C_{14}H_8N_2O$ . Ber. N 12.73. Gef. N 12.82.

### Aethoxycumarophenazin.

Wird das von dem einen von uns und L. G. Radcliffe<sup>1)</sup> beschriebene, in Alkali lösliche Verseifungsproduct des Condensationsproductes von Acetylisatin mit Aethoxy-*o*-Phenylendiamin in alkoholischer Lösung mit Natriumnitrit bei Anwesenheit von Salzsäure behandelt, so wird ein Körper erhalten, der als Aethoxycumarophenazin zu betrachten ist. Die Reaction verläuft gemäss dem Schema:



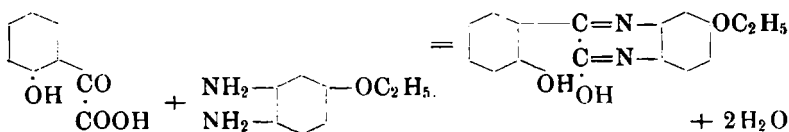
wobei, da das Ausgangsmaterial höchst wahrscheinlich ein Gemisch von zwei Isomeren ist, auch nur ein Gemisch von zwei Stellungsisomeren (in Bezug auf die Aethoxygruppe) entsteht, deren Trennung auf grosse Schwierigkeiten stossen dürfte. Bezüglich des Reactionsverlaufes ist Folgendes zu sagen. Die alkoholische siedende Lösung des *o*-Aminophenylhydroxyäthoxychinoxalins, mit Salzsäure versetzt, giebt eine weisse Fällung des Chlorhydrates. Wird nun eine wässrige Lösung von Natriumnitrit hinzugesetzt, so wird die Farbe der Mischung vorübergehend dunkelrothbraun und bald darauf hellgelb. Wasser, zu der Lösung hinzugesetzt, verursacht eine hellgelbe Fällung des Aethoxycumarophenazins. Um Letzteres ganz rein zu erhalten, verfährt man wie folgt. Das Rohproduct wird zunächst mit kalter verdünnter Natronlauge ausgezogen, wobei eine geringe Menge in Lösung geht. Der Rückstand wird nach gründlichem Auswaschen mit heissem Wasser mehrere Mal aus siedendem, ein wenig verdünntem Alkohol, unter Zusatz von Thierkohle, umkrystallisirt. Erst nach siebenmaligem Umkrystallisiren, wodurch natürlich grosse Verluste verursacht wurden, gelingt es, ein ganz rein weisses Präparat zu erhalten. Aethoxycumarophenazin schmilzt bei  $162.5^{\circ}$ . Es bildet feine, weisse Nadelchen, die sich in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln leicht lösen. Die Lösungen, besonders die in Chloroform, fluoresciren bläulich.

$C_{16}H_{12}N_2O_2$ . Ber. N 10.60. Gef. N 10.75.

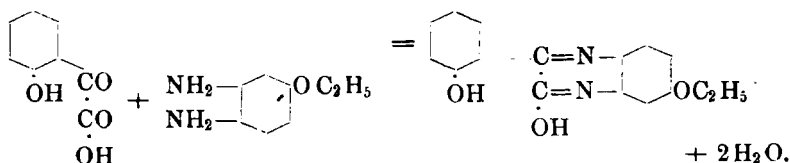
<sup>1)</sup> Diese Berichte 32, 1869 [1899]. Der Körper wurde damals noch als ein Phenimesatin betrachtet.

*o*-Hydroxyphenyl-Hydroxy-Aethoxychinoxalin.

Wird *o*-Hydroxybenzoylameisensäure mit Aethoxy-*o*-Phenyldiaminchlorhydrat in wässriger Lösung gekocht, so bildet sich sehr bald ein gelber Niederschlag, der zur Reinigung mehrere Mal aus Alkohol und Essigsäure umkrystallisiert wird. Man erhält schliesslich einen in gelben Nadelchen krystallisirenden Körper, der gemäss einer der folgenden Gleichungen entstehen musste:



oder



Es ist natürlich auch hier nicht ausgeschlossen, dass ein Gemisch zweier, sich sehr ähnlich verhaltender Isomeren gebildet wird.

*o*-Hydroxyphenylhydroxyäthoxychinoxalin schmilzt bei 242–243°, löst sich, wie zu erwarten, leicht in wässrigen Alkalien auf und wird aus den entstehenden Lösungen durch Essigsäure gefällt. In kaltem Alkohol löst es sich ziemlich schwer, leichter in siedendem Chloroform, Eisessig und Aether nehmen es leicht auf, Benzol schwer. In concentrirter Schwefelsäure löst es sich mit dunkel rothbrauner Farbe auf, die beim Erhitzen nicht wesentlich verändert wird, wobei aber eine in Wasser leicht lösliche Sulfosäure gebildet wird.

$\text{C}_{16}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{N}_2$ . Ber. N 9.93. Gef. N 10.20.

Mit dem Studium der *o*-Hydroxybenzoylameisensäure sind wir zur Zeit beschäftigt; hoffentlich wird es gelingen, das besonders interessante Anhydrid derselben zu gewinnen.

Krakau, im Juli 1901.