

510. C. Haslinger:
Über die Einwirkung von Äthylamin auf Isatine.

[Vorläufige Mitteilung.]

(Eingegangen am 7. August 1907.)

Kürzlich machte Hr. Geheimrat Liebermann, dem ich auch die Anregung zu der nachstehenden Arbeit verdanke, darauf aufmerksam¹⁾, daß das Verhalten des Isatins und der substituierten Isatine gegen die einfachsten aliphatischen Ammoniake bisher noch ganz ungenügend bekannt sei. Während über die Einwirkung von aromatischen Aminen und Diaminen, sowie von Pyrrol und Piperidin auf die Isatine zahlreiche Arbeiten vorliegen, ist von aliphatischen Aminen nur das Amylamin²⁾ — und zwar recht ungenügend — in seiner Einwirkung auf Isatin untersucht worden.

Zunächst habe ich das Verhalten des Äthylamins gegen Isatin und dessen Substitutionsprodukte zu studieren begonnen. Hierbei ergab sich sofort, daß schon bei Einwirkung von Äthylamin auf die Isatine in der Kälte drei verschiedene Arten von Verbindungen erhalten werden können, die sich scharf von einander unterscheiden, da die eine Art³⁾ gelbe, die zweite farblose und die dritte grüne cantharidenglänzende Krystalle bildet. Vom Dibromisatin kann man durch Abänderungen der Darstellungsweise alle drei Arten von Verbindungen gewinnen; vom Isatin und Monobrom-isatin wurde bisher nur die gelbe und die weiße Verbindungsform erhalten.

Die Reaktionen treten beim Übergießen der fein gepulverten Substanz mit bestimmten Mengen 33-prozentiger alkoholischer oder eben-solcher wäßriger Äthylaminlösung schon in der Kälte ein; in einem Falle — bei der Darstellung der weißen Substanz aus Dibrom-isatin — erwies sich ein weiteres Verdünnen mit Alkohol und gelindes Erwärmen als zweckmäßig. Die spezielle Darstellung folgt bei den einzelnen Verbindungen.

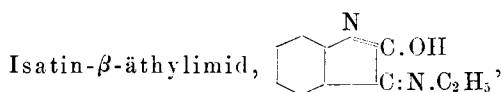
Alle drei Verbindungsklassen lösen sich in konzentrierter Schwefelsäure, die gelbe mit roter bis rotvioletter, die grüne mit blauer Farbe; fügt man Wasser hinzu, so scheiden sich in beiden Fällen die betreffenden Isatine ab. Dagegen löst sich die weiße Substanz in konzentrierter Schwefelsäure farblos und wird aus dieser Lösung durch Wasserzusatz unverändert wieder ausgefällt. Rauchende Salzsäure gibt mit der gelben Art sofort eine rote Lösung; nach einigem

¹⁾ Diese Berichte **40**, 2497 [1907].

²⁾ Ann. d. Chem. **144**, 53.

³⁾ Zu dieser gehört auch das von H. Schiff (s. o.) dargestellte gelbe Amylmesatin.

Stehen schlägt die Farbe in orangegelb um, und die Isatine scheiden sich ab; auf die grüne Verbindung wirkt rauchende Salzsäure viel langsamer ein: nach einigen Stunden fällt das zugrunde liegende Dibromisatin in feinen Kryställchen aus. Die aus Dibromisatin und Äthylamin dargestellte weiße Substanz wird durch rauchende Salzsäure weder gelöst noch angegriffen; die aus Isatin erhaltene wurde jedoch schon in der Kälte mit schwach gelblicher Farbe gelöst.

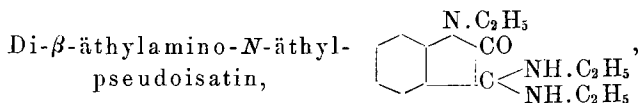


erhält man, wenn man Isatin mit der gleichen Gewichtsmenge 33-prozentiger alkoholischer Äthylaminlösung übergießt; nach kurzer Zeit scheiden sich gelbe Kryställchen ab, die man auf Ton absaugt. Für die Analyse wurde die Substanz in wenig Chloroform gelöst und durch vorsichtigen Zusatz von Ligroin in Form feiner gelber Nadelchen gefällt. Mit verdünnten Säuren gibt die Substanz zunächst eine rote Lösung — wahrscheinlich bildet sich das betreffende Salz, — dann schlägt die Farbe in orange um, und es scheidet sich Isatin ab. Im Schmelzröhrchen erhitzt, schäumt die Verbindung bei ca. 152° auf und hinterläßt eine violette blasige Masse, die sich in Alkohol mit rotvioletter Farbe löst.

0.2012 g Sbst.: 0.5080 g CO₂, 0.1053 g H₂O. — 0.2037 g Sbst.: 28.95 ccm N (21.5°, 766 mm).

C₁₀H₁₀N₂O. Ber. C 68.92, H 5.76, N 16.09.

Gef. » 68.89, » 5.85, » 16.28.



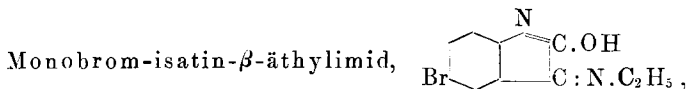
erhält man beim Übergießen von Isatin mit seinem vierfachen Gewicht 33-prozentiger, alkoholischer Äthylaminlösung. Nach einigem Stehen färbt sich die Lösung schön rotviolett, und bald scheiden sich weiße Kryställchen ab, die man durch schnelles Lösen in heißem Essigester und rasches Abkühlen umkrystallisiert. In trockenem Zustand hält sich die Substanz monatelang unverändert, dagegen zersetzt sie sich in Lösung selbst in der Kälte rasch unter Abspaltung von Äthylamin und allmählicher Braunfärbung. Auffallend ist ihre Beständigkeit gegen konzentrierte Schwefelsäure.

0.2069 g Sbst.: 0.5197 g CO₂, 0.1638 g H₂O. — 0.1525 g Sbst.: 21.98 ccm N (21°, 763 mm).

C₁₄H₂₁N₃O. Ber. C 68.01, H 8.50, N 17.00.

Gef. » 68.50, » 8.87, » 16.47.

Die Bildung dieser Substanz ist also nach folgender Gleichung erfolgt:

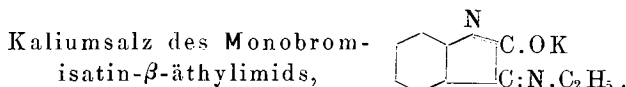


wurde durch Übergießen von 1 g Monobromisatin mit 2 ccm 33-prozentiger, alkoholischer Äthylaminlösung dargestellt. Die Substanz zeigt die Farbe, dieselben Reaktionen und ähnliche Lösungsverhältnisse wie das gelbe Isatin- β -äthylimid; bei ca. 167° verwandelt sie sich unter Aufschäumen in eine violette, blasige Masse.

0.2088 g Sbst.: 0.1576 g AgBr. — 0.2167 g Sbst.: 20.42 ccm N (21°, 764 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{BrN}_2\text{O}$. Ber. Br 31.62, N 11.07.

Gef. » 32.12, » 10.79.

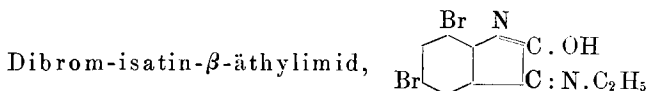


Fügt man zu einer alkoholischen Lösung des Monobromisatinäthylimids tropfenweise wäßrige Kalilauge, so scheidet sich ein in feinen roten Nadelchen krystallisierendes Kaliumsalz ab: mit Wasser zerfällt es sofort in seine Komponenten.

0.2203 g Sbst.: 0.3289 g CO_2 , 0.0646 g H_2O . — 0.2174 g Sbst.: 18.64 ccm N (21°, 763.5 mm). — 0.2173 g Sbst.: 0.1378 g AgBr. — 0.2610 g Sbst.: 0.0772 g K_2SO_4 .

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{BrN}_2\text{O.K}$. Ber. C 41.23, H 2.74, N 9.62, K 13.40.

Gef. » 40.72, » 3.29, » 9.81, » 13.28.

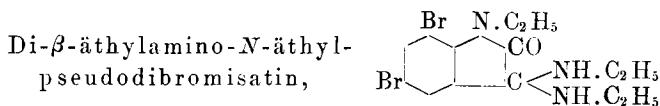


Übergießt man Dibromisatin mit 33-prozentiger, alkoholischer Äthylaminlösung (je 2 ccm für 1 g Dibromisatin), so erhält man das gelbe Dibromisatin- β -äthylimid. Es zeigt dieselben Eigenschaften wie die oben beschriebenen Analoga; der Zersetzungspunkt liegt höher, bei ca. 175°.

0.2126 g Sbst.: 0.2848 g CO_2 , 0.0534 g H_2O . — 0.2167 g Sbst.: 15.50 ccm N (18°, 760 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_8\text{Br}_2\text{N}_2\text{O}$. Ber. C 36.14, H 2.41, N 8.43.

Gef. » 36.53, » 2.81, » 8.24.



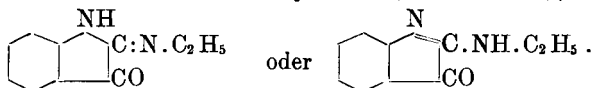
Die weiße Substanz läßt sich aus Dibromisatin gewinnen, wenn man 1 g Dibromisatin in 50 ccm Alkohol suspendiert, mit 2.5 g Äthylaminlösung über-

gießt und solange erhitzt, bis sich die Flüssigkeit eben rotviolett färbt. Kühlt man dann rasch ab, so schießen nach kurzer Zeit feine weiße, seidenglänzende Nadelchen an. Diese Substanz ist gegen Säuren und — im Gegensatz zu den aus Isatin bezw. Monobromisatin erhaltenen analogen Produkten — gegen Lösungsmittel außerordentlich beständig.

0.1977 g Sbst.: 0.2980 g CO₂, 0.0767 g H₂O. — 0.2123 g Sbst.: 19.52 cem N (21°, 761.5 mm). — 0.2048 g Sbst.: 0.1874 g AgBr.

C₁₄H₁₉Br₂N₃O. Ber. C 41.48, H 4.69, N 10.37, Br 39.50.
Gef. » 41.11, » 4.35, » 10.49, » 39.89.

Dibrom-isatin- α -äthylimid (bezw. -amid),



Läßt man Dibromisatin mit Äthylaminlösung längere Zeit stehen, so scheiden sich neben der weißen Substanz kleine, grüne, cantharidenglänzende Kryställchen ab. Diese Substanz läßt sich nur schwer von der viel leichter entstehenden weißen trennen. Es gelang schließlich in folgender Weise:

1 g Dibromisatin wurde mit 12 g 33-prozentiger, wäßriger Äthylaminlösung übergossen: es schieden sich bald die grünen Kryställchen ab; nach zweitägigem Stehen wurden sie abfiltriert und mit wenig Essigester nachgewaschen. Das unter den angegebenen Bedingungen gewonnene Präparat ist nur durch wenig weiße Substanz verunreinigt; man entfernt diese durch zweimaliges Auskochen des Rohprodukts mit etwas Essigester. Die grüne Substanz löst sich in Alkohol mit prachtvoll violetter Farbe und kann daraus wieder krystallisiert erhalten werden. Andere Lösungsmittel nehmen sie kaum auf.

0.2068 g Sbst.: 0.2752 g CO₂, 0.0595 g H₂O. — 0.1942 g Sbst.: 13.80 cem N (20°, 766 mm). — 0.1952 g Sbst.: 0.2194 g AgBr.

C₁₀H₈Br₂N₂O. Ber. C 36.14, H 2.41, N 8.43, Br 48.19.
Gef. » 36.29, » 3.13, » 8.19, » 47.85.

Die grüne Substanz ist, wie die Analyse zeigt, isomer zu der gelben; kommt der Äthyliminogruppe bei der letzteren die β -Stellung zu, so dürfte sie bei der grünen Verbindung die α -Stellung einnehmen.

Die drei analogen Substanzen (die gelbe, die weiße und die grüncantharidenglänzende) lassen sich auch vom Dichlorisatin aus gewinnen.

Organisches Laboratorium der Technischen Hochschule zu Berlin.