

25 g Dimethylanilin. In die Nitroverbindung waren mithin bei 10–15° 8.33 %, in die Nitrosoverbindung 71.45 % des Dimethylanilins umgewandelt worden.

II. 40 g Dimethylanilin wurden in 135 g konzentrierter Schwefelsäure gelöst und mit 32 g Nitrit genau in derselben Weise wie beim ersten Versuch behandelt; nur wurde die Temperatur von 28–30° eingehalten. Auch die Aufarbeitung der Reaktionsflüssigkeit geschah ganz ebenso wie dort, und zwar unter Kühlung.

Das Ergebnis war, daß bei 28–30° 23.5 g *p*-Nitroverbindung, entsprechend 17.13 g Dimethylanilin, und 19.5 g *p*-Nitrosoverbindung, entsprechend 15.73 g Dimethylanilin, sich gebildet hatten. In die Nitroverbindung waren demnach bei 28–30° 42.85 %, in die Nitrosoverbindung 39.33 % des Dimethylanilins übergeführt worden.

III. 10 g Nitrosodimethylanilin wurden langsam und unter Rühren bei einer 20° nicht übersteigenden Temperatur in 135 g konzentrierter Schwefelsäure eingetragen, nach 20–30 Minuten mit 6.5 g (1.4 Mol) Natriumnitrit allmählich und in kleinen Anteilen versetzt; dann wurde noch  $\frac{5}{4}$  Stunden gerührt. Die Temperatur wurde während dieser ganzen Zeit zwischen 25° und 30° gehalten. Dann wurde das Ganze auf Eis gegossen und fraktioniert unter Kühlung mit Soda gefällt. Zuerst wurden nur geringe bräunliche Fällungen erhalten und abfiltriert, was so lange fortgesetzt wurde, bis erneuter Sodazusatz eine grünliche Fällung erzeugte. Dann wurden die bis dahin erhaltenen Niederschläge vereinigt, getrocknet (Gewicht 0.4 g) und hierauf in Äther gelöst. Die Ätherlösung wurde zur Entfernung beigemengter Nitrosoverbindung mit verdünnter Kaliumbisulfatlösung geschüttelt, wobei sie eine rein gelbe Färbung annahm und beim Verdunsten 0.2 g *p*-Nitrodimethylanilin vom Schmp. 148–149° hinterließ. Eine weitere Reinigung war bei der geringen Menge nicht angängig.

Das Filtrat des *p*-Nitrodimethylanilins, das stets recht kalt gehalten werden muß, wurde mit der eben erwähnten Bisulfatlösung vereinigt und dann mit Soda schwach alkalisch gemacht. Dabei schied sich die Nitrosobase größtenteils aus; sie wurde abfiltriert, getrocknet und im Soxhletschen Extraktionsapparat mit getrocknetem Äther ansgezogen. Ein weiterer Anteil an Nitrosobase wurde durch Ausäthern des Filtrats gewonnen. Aus den vereinigten Ätherlösungen wurden 9.05 g unveränderten Nitrosodimethylanilins vom Schmp. 83–84° zurückerhalten.

#### 147. Gustav Heller: Notiz über die Konstitution des Isatyds.

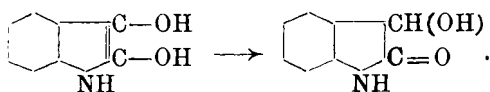
[Mitteil. a. d. Laborat. f. angewandte Chemie u. Pharmazie d. Univ. Leipzig.]

(Eingegangen am 3. Juni 1916.)

Vor zwölf Jahren habe ich die Mitteilung gemacht<sup>1)</sup>, daß bei der Reduktion des Isatins in saurer Lösung mit Zinkstaub Isatyd gebildet wird, während A. v. Baeyer<sup>2)</sup> angenommen hatte, daß zunächst Hydroisatin entsteht, welches sich zu Dioxindol umlagert:

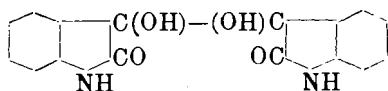
<sup>1)</sup> B. 37, 938 [1904].

<sup>2)</sup> B. 33, Sonderheft S. LXII ff. [1900].



Da das Isatyd isolierbar ist und durch weitere Reduktion allmählich in Dioxindol übergeht, so hat es Chinhydron-artigen Charakter. Dafür spricht auch der Umstand, daß die Verbindung sich durch Kombination von Isatin und Dioxindol synthetisieren läßt und durch Alkali in der Kälte in die Komponenten gespalten wird.

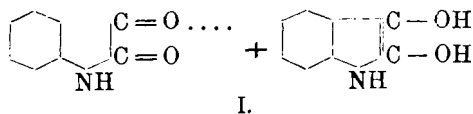
Vor einiger Zeit haben nun M. Kohn und Klein<sup>1)</sup> mitgeteilt, daß sie durch reduzierende Acetylierung von Isatin, und neuerdings M. Kohn und Ostersetzer<sup>2)</sup> auch durch Acetylierung von Isatyd selbst, ein Tetraacetyl-isatyd erhalten haben, dessen Zusammensetzung durch Analyse und Molekulargewichtsbestimmung, namentlich aber auch durch Bestimmung der Acetyle festgelegt ist, und sie kommen infolgedessen zur Ansicht, daß von den möglichen Isatydformeln nur die eines Pinakons:



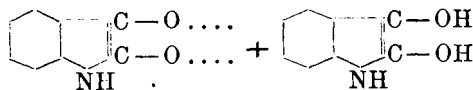
in Betracht' komme, da nur diese die Einführung von vier Acylgruppen gestatte.

Gegen diese Anschauung liegen aber gewichtige Gründe in dem vorhin geschilderten Verhalten des Isatyds vor; denn von einem Pinakon ist eine Spaltung des Moleküls mit Alkali in der Kälte nicht zu erwarten.

Diese Schwierigkeiten überwindet nun die folgende Auffassung des Isatyds, wonach dasselbe so zustande kommt, daß ein Molekül des primär entstehenden Hydroisatins mit einem Molekül Isatin zu der Chinhydron-artigen Substanz zusammentritt, der mit Berücksichtigung der Pfeifferschen Schreibweise<sup>3)</sup> etwa folgendes Symbol I zu-



I.



II.

käme. Diese Formulierung gestattet nicht nur den Eintritt von vier Acylgruppen, sondern erklärt auch die Aufspaltung mit Alkali — mit dem Übergang in Isatinsäure schwindet eben der Zusammenhalt der

<sup>1)</sup> M. 33, 929 [1912].

<sup>2)</sup> M. 37, 25 [1916].

<sup>3)</sup> A. 404, 1 [1914].

beiden Hälften — sowie die Leichtigkeit der Bildung durch Reduktion von Isatin, wobei das primär entstehende Hydroisatin sofort mit unveränderter Substanz zusammentritt. Andererseits erfolgt die Zusammenlegung von Dioxindol und Isatin nur träge, da offenbar die Neigung ersterer Verbindung, sich in Hydroisatin zurückzuverwandeln, sehr gering ist.

Auch die Farblosigkeit der Substanz läßt sich erklären, wenn man annimmt, daß die Bindung der beiden Komponenten doppelt erfolgt und dadurch etwas fester ist, als sie bei Chinhydronen zu sein pflegt. Es kommt dann die Thielesche Regel zur Geltung, daß die beiden Doppelbindungen der farbigen Hälfte verschwinden und dafür eine neue Doppelbindung auftritt, womit die Aufhebung der Färbung verbunden ist. Für diese Änderung spricht auch der Umstand, daß Isatyd sich langsamer in Alkali löst als Isatin.

Formel II ist demnach dasjenige Symbol, welches die größte Wahrscheinlichkeit besitzt.

#### 148. M. Claasz: Über die Einwirkung von Halogenverbindungen auf Sulfurylindoxyl.

##### (IV. Abhandlung über heterocyclische Sulfone.)

[Mitteilung aus dem Org.-chem. Laboratorium der Techn. Hochschule Danzig.]  
(Eingegangen am 30. Mai 1916.)

Bei der Beschreibung des Sulfurylindoxyls<sup>1)</sup> hatte ich erwähnt, daß dieses Sulfon in Mineralsäuren, außer in konzentrierter warmer Schwefelsäure, sich nicht löst. Daraus hatte ich gefolgert, daß dieser Verbindung basische Eigenschaften fehlen, und führte diese Beobachtung auf die Anwesenheit der SO<sub>2</sub>-Gruppe im Ringe zurück. Bei weiteren Untersuchungen hat sich nun herausgestellt, daß das Sulfurylindoxyl dennoch, jedoch nur unter gewissen Bedingungen, zur Salzbildung befähigt ist. Löst man es nämlich in Eisessig und sättigt mit gasförmiger Salzsäure, so erstarrt die Lösung alsbald zu einem Krystallbrei feiner Nadelchen des Chlorhydrats. Durch Verdünnen und Waschen mit Äther kann das Salz isoliert werden. Es schmilzt bei 172° unter lebhafter Zersetzung. Merkwürdigerweise ist es in Wasser unlöslich; erst beim Erwärmen erfolgt Lösung, jedoch unter vollständiger Hydrolyse und Abscheidung der Base. Man kann also dem Sulfurylindoxyl, entgegen den früheren Angaben, gewisse, wenn auch schwache basische Eigenschaften nicht absprechen.

Dieses im Zusammenhange mit der l. c. geschilderten Reaktivität der Methylenwasserstoffe ließ die Frage entstehen, ob bei Einwirkung

<sup>1)</sup> B. 49, 619 [1916].