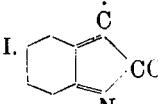


181. Gustav Heller: Neue Isomeren in der Isatin-Reihe (IV).

[Mitteilung a. d. Labor. f. angew. Chemie u. Pharmazie d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 12. Juli 1920.)

Bei weiteren Versuchen und Nachprüfungen hat sich für das dritte Isomere des Isatins, das Isatol (I.) Folgendes ergeben: Wie

I. 

OH schon früher mitgeteilt¹⁾, deuteten Molekulargewichts-Bestimmungen darauf hin, daß die Substanz Assoziation zeigt. In siedendem Eisessig wurden Zahlen erhalten, welche sich dem dreifachen Molekulargewicht nähern. Auch in schmelzendem Phenol und Veratrol weisen die erhaltenen Werte auf denselben Zustand hin. Ich halte es aber nicht für gerechtfertigt, hieraus auf Polymerie zu schließen. Ist schon nach dem vorhandenen Material bei dimolekularen Verbindungen der Schmelzpunkt fast ausnahmslos höher als man ihn für das einfache Molekül erwarten sollte (eine Ausnahme bildet die dimolekulare Cinnamyliden-malonsäure²), so ist es noch mehr bei dreifach polymeren Molekülen der Fall. Nun schmilzt aber Isatol ungefähr 6° niedriger als Isatin. Es kann sich also bei jenem wohl nur um Assoziation handeln.

Isatol wurde nochmals (mit Friedrich Villforth) dargestellt und aus Methylal krystallisiert.

Nach freundlicher Mitteilung von Hrn. Dr. Seebach aus dem hiesigen mineralogischen Institute bildet Isatol langgestreckte, prismatische Krystalle, die in der Prismenzone meist von 4 Flächen begrenzt sind. Die Krystalle sind selten terminal ausgebildet, häufig verrundet und mit gut erkennbarer Spaltbarkeit nahezu senkrecht zur Längsachse. Häufig Krystallgruppen.

0.0774 g getrocknete Substanz in 25.4 g Veratrol geben eine Depression von 0.049°, 0.2287 g Sbst. von 0.144°. Konstante 63.8. — 0.2444 g Sbst. in 31.3 g Phenol geben eine Depression von 0.122°, 0.2010 g Sbst. in 32.8 g Phenol von 0.110°.

Mol.-Gew. Ber. 147. Gef. 396, 399; 468, 405.

Der Übergang des Isatols in Isatin erfolgt nicht durch einfache Umlagerung, sondern geht anscheinend durch dimolekulare, Isatoid-ähnliche Substanzen (siehe unten) hindurch. Löst man Isatol in Alkali und säuert an, so fallen Flocken aus, die nicht einheitlich sind. Sie sind im Gegensatz zum krystallisierten Isatol schwach basisch, lösen sich in konz. Salzsäure und scheiden sich auf Zugabe von Wasser allmählich wieder aus. Beim Versuch, aus Methylal zu krystallisieren, erhält man neben Krystallen Harz. Dementsprechend

¹⁾ B. 49, 2760 [1916].

²⁾ Liebermann, B. 28, 1440 [1895]; Riiber, B. 35, 2411 [1902].

erweicht die Substanz früher als Isatol, gegen 170° und schmilzt gegen 175° unter schwacher Gasentwicklung. Läßt man die alkalische Isatollösung stehen oder erhitzt, so findet die Umwandlung in isatin-saures Salz statt, in der Hitze anscheinend glatter als in der Kälte. Eine Bildung des Friedländerschen Anhydro- α -isatin-anthraniilids ist auch im Sonnenlicht nicht zu beobachten. Vielleicht bildet sich eine analoge Substanz beim Stehenlassen des Dimethyl-isatols¹⁾ mit Alkali²⁾.

Die typischen Eigenschaften der Isatole scheinen bei dem Dimethyl-isatol besser hervorzutreten, als beim einfachsten Isatol. Jenes wird durch Alkali nicht alsbald verändert, und als Beweis für seine Monomolekularität darf wohl angeführt werden, daß sein krystallisierter Methyläther durch Erhitzen mit Essigsäure sofort in den zweifelsohne monomolekularen Lactimäther glatt umgelagert wird³⁾. Abweichend ist beim Dimethyl-isatol⁴⁾ der leichte Übergang in eine basische Verbindung. Da diese sich nicht in Alkali löst, kann sie nicht denselben Typus haben wie das Methyl-isatoid (siehe unten); dadurch komplizieren sich diese Verhältnisse wieder.

Für das Isatinon⁵⁾ hat sich die angenommene Struktur als nicht richtig erwiesen. Der Umstand, daß diese Verbindung aus dem Isatin-O-methyläther erhalten worden ist, daß ferner bei den Molekulargewichts-Bestimmungen in einigen Lösungsmitteln Werte erhalten worden waren, welche auf eine Verdoppelung des Moleküls hinweisen, ließen es angezeigt erscheinen, noch weitere Versuche über die Substanz anzustellen. Dabei ergab sich dann, daß nach der Zeiselschen Methoxyl-Bestimmungsmethode stets ein positives Resultat erhalten wurde, welches allerdings nicht ganz an den Gehalt von einer Methoxylgruppe auf zwei einfache Moleküle heranreichte, damit aber einen Zusammenschluß wahrscheinlich machte.

Unter diesen Umständen wurde das nach Baeyer und Oekonomides⁶⁾ aus Isatin-lactimäther von selbst allmählich entstehende Methyl-isatoid zum Vergleich herangezogen (mit Paul Jacobsohn). Die Beschreibung zeigte zunächst einige Unterschiede. Methyl-isatoid ist nach den genannten Forschern in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich; aus Alkohol umkrystallisiert, wird der Körper in gelben, warzenförmig gebildeten Nadelchen erhalten. Isatinon war ziemlich leicht löslich in heißem Alkohol und Eisessig und wurde in vierseitigen, gut ausgebildeten Prismen erhalten.

¹⁾ Unter Annahme der M. M. Richterschen Bezifferung ist die Verbindung als 5.7-Dimethyl-isatol zu bezeichnen.

²⁾ Vergl. B. 51, 1277 Anm. [1918]. ³⁾ B. 51, 1279 [1918].

⁴⁾ B. 51, 187 [1918] = Dimethyl-isatin III. ⁵⁾ B. 52, 437 [1919].

⁶⁾ B. 15, 2094 [1882].

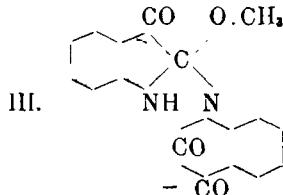
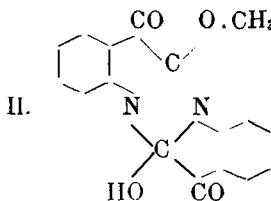
Ersteres schmilzt bei 219° unter Zersetzung, während für Isatinon gefunden war: Färbt sich von 215° ab dunkel und schmilzt gegen 226° unter lebhafter Gasentwicklung. Gar nicht erwähnt sind die basischen Eigenschaften der Substanz, und in Bezug auf das Verhalten gegen Alkali ist nur die Überführbarkeit in Isatin angeführt. Übereinstimmend ist das Fehlen der blauen Indophenin-Reaktion.

Zur näheren Untersuchung wurde sein gepulverter Isatin-*O*-methyläther längere Zeit dem Lichte ausgesetzt, sowie auch in Benzollösung stehen gelassen, wobei der Übergang in das schwer lösliche gelbe Methyl-isatoid in einigen Stunden bis Tagen zu beobachten war. Durch zweimalige Krystallisation aus Eisessig wurde die reine Substanz erhalten, welche sich mit dem »Isatinon« identisch erwies. Die Formel der Substanz ist von Baeyer und Oekonomides mit Hülfe des analogen Isobutyl-brom-isatoids ermittelt worden und weist auf eine Verbindung von einem Molekül Isatin-*O*-methyläther mit einem Mol. Isatin hin; doch »macht das Methyl-isatoid durch schwere Löslichkeit und geringeres Krystallisationsvermögen den Eindruck einer komplizierten Verbindung¹⁾. Infolge des von mir beobachteten Übergangs der Verbindung in alkalischer Lösung in Anhydro- α -isatin-anthraniid dürfte aber doch wohl die Zusammensetzung $C_{17}H_{12}O_4N_2$ anzunehmen sein. Die von mir mitgeteilten Kohlenstoffzahlen stimmen gut zu dieser Formel, unbrauchbar ist nur eine der beiden Stickstoff-Bestimmungen.

0.1842 g Sbst.: 0.1304 g AgJ.

Methoxyl Ber. 10.06. Gef. 9.35.

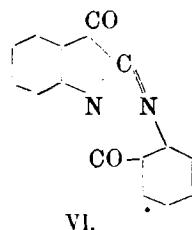
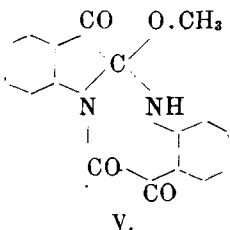
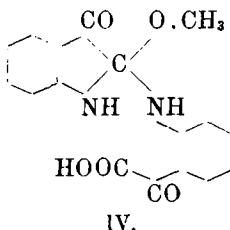
Daraus ergeben sich dann folgende Symbole II oder III als wahr-



scheinlichste für das Methyl-isatoid, von denen eines der alkalischen Lösung und der desmotropen früher von mir als »Isatinol« bezeichneten Verbindung zukommt. Letzterer Name ist zu streichen und durch Iso-methyl-isatoid zu ersetzen. Die Verbindung wurde nochmals dargestellt; nach eintägigem Stehen im Exsiccator war sie schon in Methyl-isatoid zurückverwandelt. Zu berücksichtigen war, daß bei der veränderten Sachlage eine Öffnung des Ringes stattgefunden haben

¹⁾ B. 15, 2097 [1882].

konnte, wodurch das Symbol IV. entstehen sollte. Da die Isoverbindung sich aber nicht in Soda und verdünntem Ammoniak löst, so ist



dieser Fall außer Betracht zu lassen. Dagegen ist auf das Symbol V. hinzuweisen, dessen siebengliedriger Ring vielleicht eine Erklärung dafür gibt, daß die alkalische Lösung durch die Einwirkung des Lichtes zerfällt und unter Abspaltung von Methylalkohol und Ameisensäure in Anhydro- α -isatin-anthraniqid (VI.) übergeht. Die Formeln III. und V. hätten dann ähnlich saure Funktion wie Isatin. Eine Entscheidung für ein Symbol läßt sich zurzeit nicht treffen.

Es konnte noch beobachtet werden, daß nicht gar zu verdünnte alkalische Lösungen zuerst eine dunklere, salzartige Verbindung abscheiden, welche beim Auswaschen mit Wasser die hellgelbe Anhydroverbindung gab. Beim längeren Stehen mit Alkali verschwindet die Substanz wieder infolge Spaltung in Isatin und Anthranilsäure, was mit der isolierten Verbindung nach Friedländer und Roschdestwensky durch Erhitzen mit verd. Alkali erfolgt.

5-Chlor-isatol (mit Marie Meyer).

Technisches Chlor-isatin wurde durch Lösen in heißer Soda, Ausfällen und Krystallisation aus Alkohol gereinigt. 18.4 g wurden in 1200 ccm heißen Alkohols gelöst und eine warme Lösung von 17 g Silberacetat in 1500 ccm Wasser unter Umschütteln hineinfiltriert und das Silbersalz isoliert¹⁾.

8.7 g Chlor-isatin-Silber wurden mit 87 g Benzol und 4.2 g Benzoylchlorid 1—1½, Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt, wobei ab und zu umgerührt werden muß. Das Filtrat scheidet beim Stehen allmählich Chlor-isatol ab, welches zunächst noch schwache Indophenin-Reaktion zeigt, aber nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Eisessig rein ist und bei 188° unter Aufschäumen schmilzt. Die Substanz ist leicht löslich in heißem Alkohol, Aceton, Chloroform und Essigester. Als Isatol ist sie durch folgende Eigenschaften charakterisiert: Sie reagiert nicht mit Phenyl-hydrazin und gibt mit Di-

¹⁾ Vergl. B. 49, 2770 [1916].

methylsulfat bei Wasserbad-Temperatur keine Reaktion. Diese Proben wurden auch mit der nicht umkristallisierten Verbindung angestellt. Sie hat keine basischen Eigenschaften und geht mit heißem Alkali in Chlor-isatinsäure über.

0.0816 g Sbst.: 5.95 ccm N (19.5°, 757 mm). — 0.1806 g Sbst.: 0.1457 g AgCl.

$C_8H_4O_2NCl$. Ber. N 7.72, Cl 19.54.
Gef. ▪ 8.29, ▶ 19.96.

5-Chlor-isatin- α (2)-phenylhydrazon.

Man geht aus vom Chlor-isatin-lactimäther, der wie Isatin-lactimäther¹⁾ im Rohr bei 100° dargestellt wurde. Er krystallisiert aus Benzol, sintert gegen 128°, ist gegen 132° geschmolzen und gibt mit Phenyl-hydrazin in Alkohol ein dunkelrotes α -Hydrazon²⁾, welches in Benzol und Essigester schwer löslich ist, leichter in Aceton und Alkohol, woraus es in feinen Nadeln auskrystallisiert, welche bei 250° unter Aufblähen und Dunkelfärbung schmelzen. Wird das Hydrazon mit Natronlauge und Zinkstaub erwärmt und filtriert, so färbt sich das anfänglich farblose Filtrat durch Chlor-indigo-Bildung grünblau.

0.0879 g Sbst.: 12.35 ccm N (18.5°, 747 mm).

$C_{14}H_{10}ON_3Cl$. Ber. N 15.52. Gef. N 15.83.

Der Lactimäther kann außer durch Belichtung auch durch Erhitzen mit Eisessig in das Chlor-methyl-isatoid übergeführt werden, doch verläuft die Reaktion nicht einheitlich.

5-Brom-isatol.

10 g 5-Brom-isatin-Silber, welches in analoger Weise wie das Chlorderivat dargestellt war, wurden mit 100 g Benzol und 4.2 g Benzoylchlorid, welches vorher mit Calciumcarbonat geschüttelt worden war, 3 Stdn. unter öfterem Umschütteln und Umrühren auf dem Wasserbade mit Rückflußkühler erhitzt und heiß filtriert. Das Filtrat wurde wiederholt eingedampft und in drei Fraktionen krystallisiert gelassen. Die erste Fraktion gab 1.3 g Ausbeute, ließ sich aus Aceton krystallisieren, war aber im übrigen schwer löslich. Die Substanz gab keine Indophenin-Reaktion und zeigte die Reaktionen eines Isatols. Es löst sich hellorange-gelb in verdünnter Natronlauge, die allmählich verblaßte, aber nicht so schnell wie Bromisatin. Die beiden anderen Fraktionen enthielten alkaliunlösliche Substanzen.

¹⁾ B. 49, 2771 [1916]. ²⁾ Vergl. B. 40, 1298 [1907].

Brom-isatin-Silber und Jodmethyl.

5 g Silbersalz wurden mit 4 g Jodmethyl und 15 g Benzol im Rohre 2 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach dem Filtrieren in der Wärme hatte sich nach 24 Stdn. 0.25 g Substanz abgeschieden (Filtrat A). Es war ein Gemisch aus Nadeln und Körnern. Über die Zusammensetzung gab das Verhalten gegen Phenyl-hydrazin Auskunft. Als die Benzollösung des Gemisches damit versetzt wurde, färbte sich die Lösung nach kurzer Zeit rot und schied ein rotes α -Hydrazon aus. Damit ist die Anwesenheit von 5-Brom-isatin-lactimäther erwiesen. Beim weiteren Stehen bildet sich aber auch allmählich ein hellgelbes Hydrazon. Dessen Natur ergab sich aus der Aufarbeitung des Filtrates A. Die Benzollösung wurde auf dem Wasserbade konzentriert und mit dem mehrfachen Volumen Ligroin versetzt, worauf orangefarbene Nadeln auskrystallisierten (Filtrat B). Sie waren leicht löslich in heißem Alkohol, Benzol, kaltem Chloroform, ziemlich leicht in heißem Äther. Zur Reinigung wurde wiederholt aus Ligroin umkrystallisiert; Schmp. 172—173°. Die Substanz gibt die dophenin-Reaktion, löst sich leicht in konz. Salzsäure, ferner leicht in verd. Alkali und krystallisiert nach dem Ansäuern unverändert aus. Sie ist durch dieses Verhalten als *N*-Methyl-5-brom-isatin charakterisiert.

0.0544 g Sbst.: 2.7 ccm N (13.5°, 757 mm).

$C_9H_6O_2NBr$. Ber. N 5.84. Gef. N 5.83.

Die Verbindung gibt in Benzollösung mit Phenyl-hydrazin dasselbe, oben erwähnte gelbe Hydrazon. Damit ist die Tatsache bewiesen, daß der primär entstehende 5-Brom-isatin-lactimäther sich schon bei Wasserbad-Temperatur zum Teil in *N*-Methyläther umlagert. Beim Isatin-lactimäther erfolgt diese Umlagerung erst bei höherer Temperatur¹⁾.

Aus dem Filtrate B schieden sich bei 8-tägigem Stehen noch 0.93 g Substanz ab, welche der Isatoid-Reihe anzugehören schienen. Doch sind die Verhältnisse hier komplizierter und konnten mit geringen Mengen Material nicht näher untersucht werden. Wie Baeyer und Oekonomides²⁾ schon fanden, erfolgt die Polymerisierung des Brom-isatin-lactimäthers leichter als die der bromfreien Substanz.

5-Brom-isatin-2-phenylhydrazon.

Die oben erwähnte Substanz ist im allgemeinen schwer löslich und krystallisiert aus Alkohol in dunkelroten, viereckigen Täfelchen mit grünlichem Metallschimmer, die sich bei 241—242° zersetzen.

¹⁾ B. 52, 441 [1919].

²⁾ B. 15, 2093 [1882].

Die Substanz gibt eine ganz schwach violette Indophenin-Reaktion. Reduziert man mit Natronlauge und Zinkstaub in der Wärme, so färbt sich das Filtrat bald bläulich infolge Brom-indigo-Bildung.

0.0733 g Sbst.: 8.4 ccm N (13°, 756 mm).

$C_{14}H_{10}ON_3Br$. Ber. N 13.30. Gef. N 13.40.

5-Brom-isatin-N-methyläther.

Die oben erhaltene Substanz läßt sich in glatter Weise entsprechend der früher gefundenen Methode¹⁾) darstellen. 4 g trocknes, fein zerriebenes Brom-isatin wurden in 18 g absol. Alkohol suspendiert und eine Lösung von 0.4 g Natrium in 8 g absol. Alkohol unter gutem Umschütteln zugegeben. Das entstehende Natriumsalz wurde nach dem Isolieren mit der 3—4 fachen Menge Jodmethyl im Rohr 2 Stdn. auf 100° erhitzt. Die erhaltene Substanz wurde zuerst aus Wasser und dann aus Ligroin krystallisiert, wobei sternförmig gruppierte Nadelbüschel vom Schmp. 172° erhalten wurden, welche mit den vorhin beschriebenen identisch waren.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

182. R. Weißgerber und O. Kruber:

Über das Thionaphthen im Steinkohlenteer.

[Mitteilung aus dem wissenschaftlichen Laboratorium der Gesellschaft für Teerverwertung m. b. H. in Duisburg-Meiderich.]

(Eingegangen am 5. Juli 1920.).

Seit der Auffindung des Thiophens im Steinkohlenteer durch V. Meyer und den sich daran anschließenden, umfangreichen Arbeiten über diese Verbindung und ihre Homologen ist von dem in den Teerölen in organischer Bindung auftretenden Schwefel nur noch selten in der wissenschaftlichen Literatur die Rede gewesen. Und doch ist jedem Fachmann seit vielen Jahren die große Bedeutung geläufig, welche der Schwefel in den technischen Erzeugnissen des Steinkohlenteers besitzt. Man weiß, daß in diesen, gleichgültig welcher Fraktion sie entstammen, stets geringe Mengen Schwefel organisch gebunden anzutreffen sind, und man kennt auch seit langer Zeit nur allzugut die unheilvolle Rolle, welche dieses Element durch seine zerstörende Wirkung auf die in der Technik zur Anwendung kommende Metallapparatur oder — bei Verwendung der Teeröle für motorische und Heizzwecke — in Form seines Verbrennungsproduktes als schweflige

¹⁾ B. 40, 1295 [1907].