

Zum Schluß wäre noch zu bemerken, daß man sich beim Studium der irreversiblen Katalyse statt des Pd-Asbests auch der Pd-Kohle bedienen kann; letztere hält aber, als starkes Adsorbens, einen bedeutenden Teil der Molekeln innerhalb ihrer Micellen zurück und schützt diese dadurch vor Berührung mit der aktiven Oberfläche des Katalysators, so daß ein wiederholtes Überleiten des zu katalysierenden Kohlenwasserstoffs über Pd-Kohle erforderlich wird. Deshalb ist es besser, für solche Versuche Pd-Asbest zu verwenden.

In der irreversiblen Katalyse unter dem Einfluß von Pd handelt es sich um einen Spezialfall der in der Natur sich so oft abspielenden Prozesse der Reduktions-Oxydations-Katalyse.

45. Gustav Heller und Hellmuth Lauth: Isatyd oder Isatin-pinakon.

[Aus d. Laborat. für Angewandte Chemie u. Pharmazie d. Univ. Leipzig.]

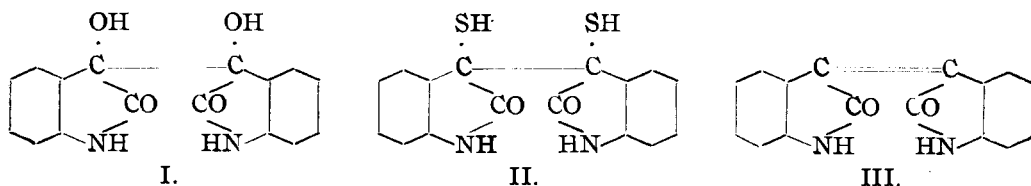
(Eingegangen am 17. Dezember 1928.)

Vor einigen Jahren hat A. Hantzsch¹⁾ mitgeteilt, daß Dioxindol sich in Alkalien bei Ausschluß von Sauerstoff farblos löst, und daß erst bei Zutritt der Luft von obenher Violettfärbung erfolgt, daß somit die farbigen Lösungen Isatydsalze enthalten. Die Farbenreaktion ist nach Hantzsch am besten in Pyridin auf Zugabe von 10-proz. Baryt-Lösung zu sehen. An diese richtige Beobachtung knüpft derselbe eine theoretische Darlegung, in der er diese eigenartige Halochromie-Erscheinung, die sich auch bei ähnlich gebauten Verbindungen, wie Alloxantin oder Hydrindantin zeigt, in Verbindung bringt mit den Metallketylen Schlenks und in der Halbierung der Moleküle und Radikal-Bildung die gemeinsame Ursache der Färbung sieht, obwohl letztgenannter Forscher ausdrücklich betont, daß das Auftreten der Farbe bei seinen Substanzen an den völligen Ausschluß von Wasser gebunden ist.

Daß diesen Vermutungen, welche die Pinakon-Formel I des Isatyds und der verwandten Verbindungen beweisen sollen, keine Bedeutung beizumessen ist, geht aus dem Umstande hervor, daß nach der Angabe von Stollé²⁾ nicht nur das zum Phenyl-dioxindol gehörige Isatyd, sondern

¹⁾ B. 54, 1263 [1921].

²⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 105, 1471 [1923]. Bei den uns freundlichst von Hrn. Prof. Stollé überlassenen Präparaten konnten wir uns überzeugen, daß beide, in Pyridin gelöst, auf Zugabe von Baryt-Lösung gleichzeitig sofort intensive Blaufärbung zeigten, welche innerhalb 5—15 Min. verschwand. Phenyl-dioxindol gab die Erscheinung auch beim Durchleiten von Wasserstoff.



auch ersteres bei völligem Abschluß von Sauerstoff lebhaft gefärbte Salze liefert; ferner ist beim *N*-Diacetyl-isatyd die violette Färbung mit Barytwasser etwa 2 Tage beständig. Auch H. Biltz³⁾ ist durch die Ausführungen von Hantzsch, soweit sie das Alloxantin betreffen, nicht überzeugt.

Wir glauben nun folgenden Tatsachen einen bestimmenden Wert für die Klärung der Isatyd-Frage beimessen zu dürfen und damit das Problem an Hand von neuem experimentellen Material wieder zur Diskussion stellen zu können.

Die Existenz des von M. Kohn und Ostersetzer dargestellten Tetraacetyl-isatyds legte die Frage nahe, ob durch Entacetylieren dieser Verbindung auch wieder Isatyd erhalten werden würde. Daß die Acetylverbindung einer anderen, umgelagerten Substanz angehören könne, wurde zuerst vermutet, als wir fanden, daß der Acylkörper im Gegensatz zum Isatyd durch längere Einwirkung von Zinkstaub und Eisessig nicht weiter verändert wurde. Beim Erwärmen mit Eisessig und Salzsäure auf 50° spaltet die Tetraacetylverbindung zunächst zwei Acetylgruppen ab und geht in eine Substanz über, welche dem aus *N*-Acetyl-isatin durch vorsichtige Reduktion erhaltenen *N*-Diacetyl-isatyd isomer ist. Dieselbe Verbindung bildet sich auch durch Einwirkung von Phenyl-hydrazin auf die alkohol. Lösung des Tetraacetylkörpers in der Wärme. Durch längeres Stehenlassen mit Eisessig und Bromwasserstoff oder durch Lösen in konz. Schwefelsäure können auch die beiden letzten Acylgruppen entfernt werden. Die erhaltene Substanz ist zwar acetyl-frei, aber nicht einheitlich und läßt sich infolge schwerer Löslichkeit nicht umkrystallisieren; sie wurde aber aus Pyridin, in dem sie sich, wie auch in Alkalien, löst, durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure zur allmählichen Abscheidung in Nadeln gebracht, war aber auch dann nicht ganz einheitlich. Die alkalische Lösung erleidet zwar allmählich Veränderung, dabei entstehen aber nur geringe Mengen isatinsaures Salz. Wie das Diacetyl-isatyd durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid oder Behandlung der Pyridin-Lösung in der Kälte mit Acetylchlorid in die Tetraacetylverbindung zurückgeführt wird, so wird das acetyl-freie Produkt entsprechend seiner Uneinheitlichkeit nur zum Teil unter gleichen Bedingungen in die gleiche Tetraacetylsubstanz verwandelt.

Die Pinakon-Struktur besitzt infolge seiner engen Beziehungen zum Isindigo (III) sicher das schon von Laurent erhaltene und später von Wahl und Féricéen⁴⁾ auf bequeme Weise dargestellte Dithio-isatyd (II), welches von letzterem Forscher als Isatin-thiopinakon bezeichnet wird. Der genauere Vergleich der Eigenschaften beider Substanzen läßt über ihre Struktur-Verschiedenheit keinen Zweifel.

³⁾ A. 433, 70 [1923].

⁴⁾ C. 1927, II 75.

Reaktionen des Isatyds und Isatin-thiopinakons.

Isatyd

ist in allen Solvenzien sehr schwer löslich und nicht rein krystallisierbar.

Gibt die Indophenin-Reaktion, aber nur ganz allmählich infolge Oxydation oder Spaltung.

Wird durch Kochen mit Essigsäure-anhydrid in die Tetraacetylverbindung übergeführt.

Gibt in Pyridin mit Baryt-Lösung Violettfärbung.

Bei der Reduktion mit Zinkstaub und Essigsäure entsteht Dioxindol.

Gibt beim Erhitzen mit Alkohol und Sodalösung, nicht wie Laurent angibt, Indin (Isindigo), sondern Isatin; die Färbung verschwindet bald.

Wird von verd. Alkali in der Kälte alsbald gespalten in isatinsaures Salz und Dioxindol.

Gibt, in Alkohol mit essigsauerm Phenylhydrazin erhitzt, Isatin-phenylhydrazon.

Isatin-thiopinakon

löst sich mäßig schwer in vielen Lösungsmitteln und krystallisiert wieder aus.

Reine Substanz gibt auch nach langem Stehen keine Indophenin-Reaktion.

Unter gleichen Bedingungen entsteht keine Acetylverbindung, sondern Isindigo, ebenso mit Pyridin und Acetylchlorid in der Kälte.

Gibt keine Farbenreaktion.

Nach Wahl bildet sich bei der Reduktion Leuko-isindigo. Wir erhielten unter den Entstehungsbedingungen des Dioxindols ein anderes Reduktionsprodukt, welches mit der früher erwähnten Substanz⁶⁾ identisch zu sein scheint.

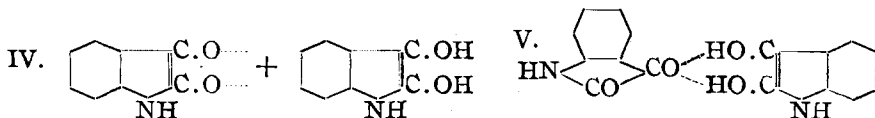
Die sehr ähnliche Färbung der Thiopinakon-Lösung unter gleichen Bedingungen beruht nach Laurent und Wahl auf Bildung von Isindigo; die Färbung hält länger an.

Löst sich ebenfalls langsam in verd. Natronlauge; beim sofortigen Ansäuern fällt erst Amorphes aus, und beim Stehen krystallisiert unveränderte Substanz⁶⁾.

Gibt ebenfalls Isatin-phenylhydrazon.

Die Übereinstimmung der letzten, beiden Substanzen gemeinsamen Reaktion kann nicht besonders auffallen. Bemerkenswert ist, daß eine Isindigo-Bildung aus Isatyd in keinem Falle nachgewiesen werden konnte.

Wir sind demnach der Ansicht, daß Isatyd eine andere Struktur besitzt als Isatin-thiopinakon und halten daran fest, daß ihm eine den Chinhydronen ähnliche, aber infolge der Farblosigkeit strukturell etwas abweichende Formel zukommt. Neben dem zuletzt von G. Heller⁷⁾ befürworteten Symbol IV ist noch auf eine Formel V hinzuweisen, welche der von H. Biltz (l. c.) für Alloxanthin gegebenen analog ist.



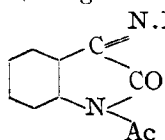
⁵⁾ G. Heller, Ztschr. angew. Chem. **37**, 1018 [1924].

⁶⁾ Läßt man die alkalische Lösung 24 Stdn. stehen, so krystallisiert eine farblose Substanz aus, und das Filtrat, angesäuert und von zuerst ausgeschiedenem Harz filtriert, läßt beim Stehen eine durch Oxydation etwas rötlich gefärbte Verbindung auskrystallisieren, welche wie Isatin-thiopinakon schmilzt. Reinste Substanz färbt sich von 190° ab allmählich dunkel und zersetzt sich gegen 238° unter Aufschäumen, doch bleibt dieses zuweilen aus.

⁷⁾ B. **49**, 1407 [1916]. Siehe die dort sich anschließenden Ausführungen.

Bei der Acetylierung des Isatyds findet dann wahrscheinlich eine Umlagerung in die Pinakon-Form statt; die entstehende Verbindung ist demnach als Tetraacetyl-isatinpinakon zu bezeichnen. Eine gewisse Reserve für diese Auffassung ist allerdings aus zwei im experimentellen Teil mitgeteilten Gründen auszusprechen.

Daran anschließend seien noch einige andere Beobachtungen mitgeteilt, die auf diesem Gebiete gemacht wurden. Wie bekannt, bilden sich bei der Einwirkung von salzsaurem Phenyl-hydrazin auf eine alkohol. Lösung von *N*-Acetyl-isatin und *N*-Benzoyl-isatin die entsprechenden



Hydrazone von nebenstehender Formel. Wir beobachteten nun, daß bei längerer Einwirkung von Phenyl-hydrazin auf die genannten Acyl-isatine schwach gelb gefärbte Substanzen entstehen, welche ihrer Zusammensetzung nach Osazone sind, aber von diesen außer durch den mangelnden Farbcharakter durch ihre Unbeständigkeit unterschieden sind, da bei fortgesetzter Einwirkung der Bildungs-Bedingungen ein Zerfall sich geltend macht, wobei wieder *N*-Acyl-isatin-Phenyl-hydrazon und Isatin-Phenyl-hydrazon entstehen.

Eine gleichfalls fast farblose Verbindung hat G. Heller⁸⁾ früher bei der Einwirkung von Phenyl-hydrazin auf *N*-Oxy-dioxindol erhalten. Es sind vielleicht Substanzen vom Charakter der Osotetrazine, welche nach dem kürzlichen Hinweis von Stollé⁹⁾ in einer farbigen und einer farblosen Form existieren. Da aber hier infolge der Ableitung von cyclischen Verbindungen gewisse Bedenken bestehen, bezeichnen wir die Stoffe zunächst als Iso-acylisatin-osazone.

Anschließend sei erwähnt, daß das von G. Heller¹⁰⁾ erhaltene *O*-Benzoyl-dioxindol auch durch Umsetzung von Dioxindol-kalium, welches in gut reaktionsfähiger Form mit alkohol. Kali sich darstellen läßt, mit Benzoylchlorid in Benzol gewonnen wurde, ebenso auch das Acetyl-dioxindol von Suida¹¹⁾. Es sind keine *N*-Acyl-Verbindungen, denn sie gehen mit Phenyl-hydrazin schon bei Zimmer-Temperatur in Isatin-β-Phenyl-hydrazon über.

Beschreibung der Versuche.

Diacetyl-isatinpinakon.

1 g Tetraacetyl-isatinpinakon (bisher Tetraacetyl-isatyd¹²⁾ genannt) wurden mit 8 g Eisessig unter Erwärmen gelöst und nach Zugabe von 1 ccm konz. Salzsäure 6 Stdn. auf 50–60° erhitzt, wobei sich die neue Substanz allmählich ziemlich vollständig abschied. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol, wobei eine Fraktionierung in der Regel unnötig ist, wird die Verbindung rein erhalten; sie beginnt gegen 280° sich dunkel zu färben und schmilzt gegen 317°, dabei ist je nach der Art des Erhitzens Gas-

⁸⁾ B. 42, 473, 479 [1909].

⁹⁾ B. 59, 1742 [1926].

¹⁰⁾ B. 37, 947 [1904], 39, 2338 [1906].

¹¹⁾ B. 12, 1326 [1879].

¹²⁾ Zur Ergänzung meiner Angabe (B. 37, 945 [1904]), daß beim Acetylieren des Isatyds mehrere Verbindungen entstehen, sei erwähnt, daß bei schwachem Erhitzen von Isatyd mit Essigsäure-anhydrid eine andere Acylverbindung sich bildet. Da sie kein besonderes Interesse besitzt, wird auf ihre Beschreibung verzichtet.

entwicklung zu beobachten. In Eisessig ist die Substanz ebenfalls in der Hitze löslich, schwer in Aceton und Benzol.

Als 2 g Tetraacetyl-pinakon mit 16 g Alkohol und 1.5 g Phenylhydrazin auf 65° erwärmt wurden, begann die gleiche Verbindung nach 1 Stde. sich in der Wärme auszuschcheiden. Nebenher entstand Isatin- β -Phenyl-hydrazon.

0.2297 g Sbst.: 0.5295 g CO₂, 0.0873 g H₂O. — 0.1508 g Sbst.: 9.9 ccm N (21°, 746.5 mm).

C₂₀H₁₈O₄N₂. Ber. C 63.16, H 4.21, N 7.37. Gef. C 62.89, H 4.25, N 7.49.

Die Substanz ist in Alkali löslich und fällt beim sofortigen Ansäuern im wesentlichen unverändert wieder aus. Hat die Lösung kurze Zeit gestanden, so beginnt sich Isatin beim Ansäuern beizumengen, nach 1/4 Stde. ist letzteres vorherrschend. Diese Tatsache braucht nicht unbedingt die Zugehörigkeit der Verbindung zum Isatyd auszudrücken; ein *O*-Diacetyl-pinakon könnte mit Alkali in anderer Weise reagieren als das freie Pinakon. Durch mehrstündiges Kochen der Diacetylverbindung mit Essigsäureanhydrid oder durch Acetylchlorid in Pyridin wird der Tetraacetylkörper zurückgebildet. Sucht man bei der Darstellung der Substanz durch stärkeren Säure-Zusatz zum Eisessig und Kochen völlige Entacetylierung herbeizuführen, so erhält man nur dunkle Produkte infolge tiefgreifender Veränderung.

Entacetylierung des Diacetyl-isatinpinakons.

Ein acetyl-freies Produkt, welches in reinem Zustande nicht erhältlich war, bildet sich, wenn die Diacetylverbindung in der 8–10-fachen Menge 85–90-proz. Schwefelsäure gelöst wird, wobei zuerst Farblosigkeit, dann allmählich Dunkelfärbung eintritt. Gibt man bei Beginn derselben vorsichtig Wasser hinzu, so erhält man ein violettstichig graues Pulver, welches in den üblichen Solvenzien kaum löslich ist. Aufgenommen wird das Präparat von Pyridin; auf vorsichtige Zugabe von Salzsäure läßt sich die Substanz krystallinisch erhalten und zersetzt sich gegen 265–270°. Von kaltem Alkali wird sie farblos gelöst, Übergang in isatinsaures Salz erfolgt dabei in Übereinstimmung mit dem Verhalten des Dithio-pinakons nicht durchgreifend. Auch durch längeres Stehenlassen der Diacetylverbindung mit Eisessig und Bromwasserstoff erfolgt die gleiche, aber nicht glatte Abspaltung der Acetylgruppen.

0.0956 g Sbst.: 7.8 ccm N (20°, 759.5 mm).

C₁₆H₁₂O₄N₂. Ber. N 9.47. Gef. N 9.50.

Der Stickstoff-Wert soll nur dartun, daß die Acetylgruppen entfernt sind; für C und H konnten keine stimmenden Werte erhalten werden.

Als 0.15 g der entacetylierten Substanz mit 0.2 g Natriumacetat und 1.2 g Essigsäure-anhydrid 1 1/2 Stdn. erhitzt wurden, erhielt man bei der Aufarbeitung Tetraacetyl-isatinpinakon in mäßiger Ausbeute.

Isatinpinakon entsteht auch, anscheinend noch weniger glatt, wenn Isatyd in der 8–10-fachen Menge 90-proz. Schwefelsäure gelöst wird. Man beobachtet beim Stehen eine lagsame Gasentwicklung; gießt man nach Beendigung derselben auf Eis, so erhält man ein äußerlich ganz ähnliches, violettstichig graues Produkt, welches sich ebenso verhält, wie die

durch Entacetylieren erhaltene Verbindung, und noch etwas weniger Tetraacetylderivat gibt.

Besser als mit Eisessig und Salzsäure, geht die Entacetylierung mit Essigsäure und Phosphorsäure bei 125° im Rohr. Das erhaltene farblose Reaktionsprodukt war aber nicht einheitlich und gab anscheinend kein Acetylderivat mehr. Bei einem Versuch konnte eine geringe Menge einer Substanz erhalten werden, welche nicht ganz sicher als Isatyd anzusprechen war. Wäre das der Fall, so dürfte wohl eine sekundäre Umlagerung anzunehmen sein.

Verhalten der Isatyde gegen Baryt.

Beim Durchleiten von Wasserstoff durch die Lösungen in Pyridin gibt auf Zusatz einer 10-proz. Baryt-Lösung Tetraacetyl-isatinpinakon eine schwache Rosafärbung, die bei Unterschichten mit mehr Baryt rotviolett wird und sich bald wieder aufhellt. Diacetyl-isatinpinakon wird nur schwach rot, ebenso das entacetylierte Präparat, während umgelagertes Isatyd sich gelb färbt.

Wir bestätigen, daß Dioxindol mit Pyridin-Baryt unter Sauerstoff-Ausschluß keine Färbung gibt, Isatyd aber eine sehr lebhafte Violettfärbung. *N*-Diacetyl-isatyd gibt unter gleichen Bedingungen eine intensiv stahlblaue Färbung, welche 2 Tage beständig war. Auch durch letzteren Umstand wird die von A. Hantzsch gemachte Annahme einer Radikal-Bildung sehr unwahrscheinlich, kommt aber jetzt gar nicht mehr in Frage, da die entacetylierte Substanz und Dithio-isatinpinakon keine Färbung geben. Beim *N*-Dibenzoyl-isatyd ist die Blauviolett-färbung auch sehr intensiv, aber weniger lang anhaltend. Acetyl-dioxindol gibt keine Farbenreaktion. Für die Erklärung ist wichtig, daß *N*-Phenyl-dioxindol wie auch das zugehörige Isatyd die gleiche Blaufärbung mit Alkali zeigen, und man wird als einfachste Deutung anzunehmen haben, daß in beiden Substanzen die gleiche, beim gewöhnlichen Dioxindol nicht vorliegende Gruppierung des eigentlichen Hydro-isatins — NH.C(OH):C(OH) — vorhanden ist, die dann auch im Isatyd enthalten ist, Formeln IV und V.

Damit ist die Halochromie der Isatyde auf die der Phenole zurückgeführt, von denen namentlich mehrwertige, Oxy-ketone¹³⁾ und andere ähnliche Verbindungen zuweilen eine starke Farbvertiefung bei der Salz-bildung zeigen.

¹³⁾ Nach der Anschauung von A. Werner (B. 41, 1062 [1908]) pflegt man hier der inneren Komplexsalz-Bildung die farbgebende Rolle zuzuteilen, da Werner gezeigt hat, daß selbst farblose Substanzen farbige innere Komplexsalze zu bilden vermögen. Liebermann hat damals mit Recht darauf hingewiesen, daß diese Tatsache zur Erklärung der Intensität der echten Beizenfarbstoffe nicht ausreicht. Man wird heute nach der Erkenntnis, daß auch noch andere Ursachen Farbigkeit hervorrufen können, sagen müssen, daß die innere Komplexsalz-Bildung ein Moment ist, welches Farbigkeit bewirken kann, aber nicht das alleinige. Schon das einfachste hierhergehörige Molekül der Anthrachinon-Reihe, das α -Oxy-anthrachinon, welches nach der Wernerschen Theorie die innere Komplexsalz-Bildung in typischer Weise zeigen sollte, gibt außer auf Kupferbeize nur so schwache Ausfärbungen unter Anwendung der empfindlichen Scheurer-Streifen, daß von einer durchgängigen Bildung von Komplexsalzen nicht die

Iso-*N*-Benzoyl-isatin-osazon.

8 g *N*-Benzoyl-isatin wurden mit 7 g Phenyl-hydrazin in 12 g Alkohol rückfließend erhitzt, wobei nach $2\frac{1}{2}$ Stdn. in der Hitze gelbe Krystalle sich abzuscheiden begannen. Die Substanz krystallisiert aus Eisessig in hellgelben Stäbchen vom Schmp. $211-212^0$. Dieselbe Verbindung entstand, als das von G. Heller beschriebene *N*-Dibenzoyl-isatyd¹⁴⁾ in der 6-fachen Menge Alkohol mit überschüssigem Phenyl-hydrazin 3 Stdn. auf dem Wasserbade erhitzt wurde; die durch Zugabe von 33-proz. Essigsäure isolierte Substanz wurde aus Eisessig krystallisiert. Sie ist leicht löslich in Chloroform, mäßig leicht in heißem Alkohol, schwer in Benzol, wird von wäßrigem Alkali schwer, besser von alkoholischem beim Erwärmen gelöst, ohne gleich verändert zu werden. Konz. Schwefelsäure nimmt mit blutroter Farbe auf.

0.1649 g Sbst.: 0.4526 g CO₂, 0.0702 g H₂O. — 0.1432 g Sbst.: 0.3946 g CO₂, 0.0598 g H₂O. — 0.0842 g Sbst.: 11.75 ccm N (23^0 , 754.5 mm). — 0.1035 g Sbst.: 14.55 ccm N (21^0 , 753 mm). — 0.0104 g Sbst. in 0.1166 g Campher: 8.3^0 Depression.

C₂₅H₂₁ON₅. Ber. C 75.21, H 4.87, N 16.25, Mol.-Gew. 431.
Gef. „ 74.88, 75.18, „ 4.77, 4.64, „ 15.98, 16.17, „ 429.

Die Lösung der Verbindung in Eisessig gibt auf Zusatz von wenig Brom-Eisessig keine wesentliche Farbänderung und scheidet beim Stehen die unveränderte Substanz ab; beim Erhitzen der Lösung findet anscheinend eine Bromierung im Kern statt, man erhält eine farblose, aus Eisessig krystallisierende Verbindung vom Schmp. 266^0 .

Iso-*N*-Acetyl-isatin-osazon.

5 g *N*-Acetyl-isatin wurden mit 6 g Phenyl-hydrazin in 10 g Alkohol $2\frac{1}{2}-3$ Stdn. rückfließend erhitzt und das Reaktionsprodukt mit Essigsäure und Wasser abgeschieden. Durch mehrmalige Krystallisation aus Aceton erhält man die Substanz in langen, schwach gelb gefärbten Prismen, welche 1 Mol. Aceton enthalten. (Ber. 11.86 %, gef. 11.96 %.) Die getrocknete Substanz schmilzt gegen 130^0 und ist außer in Ligroin leicht löslich. Auch aus *N*-Diacetyl-isatyd konnte die Verbindung erhalten werden.

Rede sein kann. Da aber das Kupfer bei vielen hierher gehörigen Verbindungen die Entstehung innerer Komplexsalze begünstigt, wird man diesen Lack wohl als solches bezeichnen können, muß aber für die Entstehung der „Beizenfarbstoffe ersten Grades“ nach Liebermann eine andere Ursache suchen. Dafür spricht auch, daß beim Alizarin der Kupferlack zwar etwas tieferfarbig, aber doch nicht wesentlich stärker ist als der des α -Oxy-anthrachinons, während bekanntlich die eigentlichen Beizfärbungen viel kräftiger sind. Für diese Fälle muß wohl außer der inneren eine äußere Komplexsalz-Bildung, d. h. Beteiligung mehrerer Moleküle, am Zustandekommen des Komplexes angenommen werden, wie es z. B. für die Entstehung des sehr lebhaften Türkisch-rotlackes, welcher neben Aluminium Kalk enthält, notwendig ist. Außerdem scheint auch das Entstehen und die Beständigkeit begünstigter Komplexe eine Rolle zu spielen, denn beim Chinizarin, Chrysazin und Anthrarufin, bei denen die innere Komplex-Bildung 2-mal möglich ist, sind nur einzelne Beizen stärker gefärbt, ohne daß irgendwie die Intensität der Alizarin-Färbungen erreicht würde. G. Heller.

¹⁴⁾ B. 37, 945 [1904], 46, 282 Anm. [1913].

0.1660 g Subst.: 0.434 g CO₂, 0.0772 g H₂O. — 0.0649 g Subst.: 10.6 ccm N (21°, 754 mm).

C₂₂H₁₉ON₅. Ber. C 71.57, H 5.1, N 18.97. Gef. C 71.33, H 5.20, N 18.82.

Unterbricht man bei der Darstellung der Substanz das Erhitzen nach 1 Stde., so läßt sich *N*-Acetyl-isatin- β -Phenyl-hydrazon nachweisen, auch konnte diese Verbindung durch Kochen der Eisessig-Lösung des Osazons mit Phenyl-hydrazin nach 1–2 Stdn. isoliert werden; ferner ließ sich bei länger als 3 Stdn. ausgedehntem Kochen die Bildung von Isatin- β -Phenyl-hydrazon beobachten.

O-Benzoyl-dioxindol.

Die früher beschriebene Verbindung wurde auch in folgender Weise erhalten: 1.5 g fein gepulvertes Dioxindol wurden in 5 g absol. Alkohol eingetragen und 4 g einer 17-proz. Lösung von alkoholischem Kali hinzugegeben. Die Substanz geht bald in Lösung, und kurz darauf erfolgt Abscheidung des K-Salzes, welches abgesaugt, mit Alkohol und dann mit Benzol gewaschen wird. Es reduziert Silbernitrat-Lösung. Wird das in Benzol suspendierte Salz unter Kühlung mit Benzoylchlorid umgesetzt, dann filtriert, mit Soda behandelt und aus Alkohol krystallisiert, so erhält man Benzoyl-dioxindol vom Schmp. 134°.

Wird das Dioxindol-Kalium in gleicher Weise mit Acetylchlorid umgesetzt, so läßt sich aus der Benzol-Lösung durch Eindampfen *O*-Acetyl-dioxindol vom Schmp. 127° isolieren. Die gleiche Substanz kann auch erhalten werden, wenn man 3 g Dioxindol mit wenig mehr als der berechneten Menge Essigsäure-anhydrid und 2 Tropfen konz. Schwefelsäure $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Nach Zugabe von etwas Wasser erfolgt allmählich Abscheidung. Durch Umkrystallisieren aus Wasser erhält man die reine Acetylverbindung. Daß die Substanzen, ebenso wie die benzoylierte Verbindung, das Acyl in der Hydroxylgruppe enthalten, was schon durch die Bildung aus *o*-Nitrobenzoyl-mandelsäure wahrscheinlich ist, ergibt sich daraus, daß beide Substanzen, in Alkohol gelöst und mit Phenyl-hydrazin versetzt, schon allmählich bei gewöhnlicher Temperatur, rascher beim Erhitzen, in Isatin- β -Phenyl-hydrazon übergehen.

46. E. Clar: Zur Kenntnis mehrkerniger aromatischer Kohlenwasserstoffe und ihrer Abkömmlinge, I. Mitt.: Dibenzanthracene und ihre Chinone.

[Aus d. Institut für Organ. Chemie d. Techn. Hochschule Dresden.]

(Eingegangen am 19. Dezember 1928.)

Zum Zwecke des systematischen Studiums der kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffe, von denen die mit 4 kondensierten Benzolkernen sämtlich bekannt sind, wurde zuerst versucht, die noch zum größten Teil unbekannten 5-kernigen Kohlenwasserstoffe darzustellen.

Bei der Synthese der Dibenzanthracene konnte mit Erfolg eine Kondensationsmethode verwendet werden, die schon von Elbs¹⁾ in der

¹⁾ Journ. prakt. Chem. [2] **35** 471 [1887], **33**, 185 [1886], **41**, 1 [1890]; B. **17**, 2848 [1884].