

Mittheilungen.

252. Aug. Kekulé: Ueber die Constitution des Isatins, der Isatinsäure und des Indols.

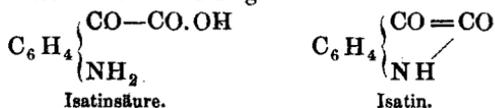
Baeyer und Emmerling haben vor Kurzem der Gesellschaft angekündigt; dass es ihnen gelungen sei, das Indol synthetisch darzustellen. Diese interessante Beobachtung und die Betrachtungen, welche Baeyer und Emmerling bei der Gelegenheit anstellen, veranlassen mich, auch hier eine Hypothese mitzutheilen, die ich unlängst (11 December 1869) in einer Sitzung der Niederrheinischen Gesellschaft zu Bonn ausführlicher dargelegt habe.

Da aus Isatin und Isatinsäure leicht Anthranilsäure und Salicylsäure erhalten werden können, so kann mit grosser Wahrscheinlichkeit angenommen werden, die in Rede stehenden Körper der Indogruppe seien der Metareihe zugehörige Biderivate des Benzols.

Die von Baeyer vor einigen Jahren ausgesprochene Ansicht, die Isatinsäure sei Trioxy-indol, hat wenig Wahrscheinlichkeit; da zur schrittweisen Reduction der Isatinsäure drei verschiedene Reductionsmittel angewandt werden müssen, so liegt die Vermuthung nahe, die Isatinsäure enthalte drei in verschiedener Weise verbundene Sauerstoffatome. Denkt man sich nun, in der α -Toluylsäure (Phenyl-essigsäure) die beiden Wasserstoffatome der Seitenkette durch Sauerstoff ersetzt, so hat man die Säure: $C_6H_5.CO.COOH$; ein Amido-derivat dieser Säure hätte die Zusammensetzung der Isatinsäure.

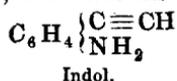
Die normale Säure $C_6H_5.CO.COOH$ stünde zu Oxalsäure genau in derselben Beziehung wie die Benzoesäure zur Kohlensäure; die Existenz einer solchen Säure kann also nicht unwahrscheinlich erscheinen, wenn der Körper auch sehr unbeständig sein mag. Dass ein Amidoderivat dieser Säure bei Oxydation leicht Amidobenzoesäure (Anthranilsäure) erzeugt, kann nicht auffallen; auch die Bildung von Anilin bei weitergehender Spaltung erklärt sich leicht.

Wenn der Isatinsäure wirklich diese Formel zukommt, so muss das Isatin als ein Amid aufgefasst werden. Ein Molecül der Säure genügt zur Bildung dieses Amids, insofern der Oxalsäurerest $CO.COOH$ sich mit dem in demselben Säuremolekül befindlichen Ammoniakrest NH_2 unter Wasseraustritt vereinigt:



Das Isatin wäre demnach dem Carbostyryl, dem Hydrocarbostyryl etc. vergleichbar; seine Umwandlung in Isatinsäure und seine Rückbildung aus dieser wäre leicht verständlich.

Die bei der Reduction der Isatinsäure zuerst entstehenden Producte: Dioxindol und Oxindol, lassen verschiedene Deutung zu. Der erstere Körper ist vielleicht ein Aldehyd; beim Oxindol hat wohl schon directere Bindung des Kohlenstoffs stattgefunden. Wird endlich Indol erzeugt, so geht die Kohlenstoffbindung noch weiter; die beiden Kohlenstoffatome der Seitenkette sind in dreifacher Bindung anzunehmen; das Indol erscheint daher als Amidoderivat des von Glaser entdeckten Acetenylbenzols, und zwar als Metaamidoacetenylbenzol:



Ob diese Formeln wirklich die Constitution der in Rede stehenden Körper ausdrücken, kann natürlich nur durch neue Versuche festgestellt werden, aber es ist einleuchtend, dass diese theoretische Frage von verschiedenen Seiten her experimentell angegriffen werden kann, und es steht daher zu erwarten, dass das Experiment die Lösung ermöglichen wird.

Versuche, die ich vor längerer Zeit in Gemeinschaft mit Dr. Glaser begonnen habe, sind vorläufig ohne Erfolg geblieben. Es ist bis jetzt nicht gelungen, aus Indol das Phenylacetylen darzustellen, oder aus Isatinsäure die normale Säure $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{CO}_2\text{H}$ oder ihr Oxyderivat zu gewinnen. Ich habe jetzt die Frage von ganz anderer Seite her in Angriff genommen und hoffe auf besseren Erfolg. Ich bin nämlich im Begriff aus Toluol dargestellte α -Toluylsäure zunächst in Brom- und dann in Nitro-brom- α -Toluylsäure umzuwandeln. Durch Reduction dieser wird voraussichtlich Metamido- α -Toluylsäure und gleichzeitig ein dem Carbostryl entsprechender Körper entstehen. Gelingt es dann, diese so zu oxydiren, dass der Wasserstoff der Seitenkette durch Sauerstoff ersetzt wird, so sollten Isatinsäure und Isatin gebildet werden.

Nachschrift.

Baeyer's neue Versuche enthalten Nichts, was mit diesen Hypothesen in Widerspruch stände. Die Bildung des Indols aus Nitrozimmtsäure scheint mir sogar mit meiner Indolformel leichter zu deuten als mit der von Baeyer vorgeschlagenen. Ich werde also meine Versuche in Ruhe zu Ende führen; in experimentellen Wissenschaften haben nur die Thatsachen entscheidende Stimme.