

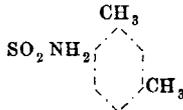
während man eine Differenz von wenigstens 10 bis 11 Wärmeeinheiten hätte erwarten sollen.

Wenn auch auf diesen Mangel an Uebereinstimmung ein gar zu grosses Gewicht nicht zu legen ist, so scheint er doch die Frage anzuregen, ob nicht in den mitgetheilten Beobachtungen ein constanter Fehler enthalten sei, welcher alle Bestimmungen zu klein habe ausfallen lassen. Eine zuverlässige Lösung dieser Zweifel wäre auf jeden Fall sehr erwünscht. Sollten diese meine Bemerkungen eine solche veranlassen, so wäre ihr Zweck erreicht.

Tübingen, den 20. März 1878.

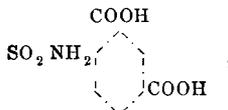
141. Malvern W. Iles und Ira Remsen: Ueber eine neue Bildungsmethode der α -Oxyisophtalsäure (α -Phenoldicarbonensäure).
[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Johns Hopkins Universität.]
(Eingegangen am 25. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Wir haben früher¹⁾ für das bei 95—96° schmelzende Xyloisulfamid die Formel



vorgeschlagen, während Jacobsen behauptet, dass für das bei 137° schmelzende isomere Amid dieselbe Formel (1. 3. 4) „mit Sicherheit ermittelt ist“. Die betreffenden Thatsachen hat der Eine von uns [R.]²⁾ seitdem etwas näher besprochen. Es ist uns nun durch ganz glatt laufende Reactionen gelungen, die Richtigkeit, oder wenigstens die grössere Wahrscheinlichkeit, unsere Anschauungsweise auf eclatante Weise zu beweisen.

Wir haben schon gezeigt, dass durch Oxydation der Parasulfamintoluylsäure mittelst übermangansäuren Kalis eine zweibasische Säure, welche wir Sulfaminisophtalsäure genannt haben, sehr leicht erhalten wird. Ist unsere Ansicht über die Structur des niedrig schmelzenden Amids richtig, so ist die Formel dieser zweibasischen Säure auf folgende Weise auszudrücken:



denn letztere entsteht durch einfache, successive Oxydation der in dem Amid enthaltenen zwei Methylgruppen.

¹⁾ Diese Berichte X, 1042.

²⁾ Ebendasselbst XI, 465.

Durch Schmelzen mit Kalihydrat geht nun die Sulfaminisophtalsäure in eine Oxyisophtalsäure über, und zwar verläuft die Reaction ganz glatt und scheinbar quantitativ, sodass die gebildete Säure sofort rein erhalten wird. Die Säure erwies sich als mit der α -Phenoldicarbonensäure, welche zuerst von Ost¹⁾ und vor kurzem von Tiemann und Reimer²⁾ wieder dargestellt wurde, vollständig identisch.

Das früher beschriebene saure Kaliumsalz der Sulfaminisophtalsäure wurde in feuchtem Zustande in das geschmolzene Kalihydrat in kleinen Quantitäten eingetragen. Das Schmelzen ging ruhig vor sich und die Operation vollendete sich bei verhältnissmässig niedriger Temperatur. Es entwickelte sich Ammoniak, und kurze Zeit nach der Entwicklung ist die ganze Operation beendet. Nun wird die ganze Masse in Wasser gelöst und die Lösung mit Salzsäure übersättigt. Dabei fällt die Säure als eine weisse, voluminöse Substanz aus. Sie wird abfiltrirt und einmal aus Wasser krystallisirt. Auf diese Weise erhält man sie in weissen, zarten Nadeln. In Wasser ist sie sehr schwer löslich; in kaltem Alkohol und Aether leicht löslich; in Chloroform unlöslich, selbst in der Hitze. Die wässrige Lösung giebt mit Eisenchlorid eine starke rothviolette Färbung. Die Säure enthält kein Krystallwasser, und schmilzt bei 298—299⁰ (uncorrig.)

Folgende Salze wurden dargestellt:

Das Cadmiumsalz wurde durch Zusatz einer Lösung von salpetersaurem Cadmium zu der neutralen Lösung des Ammoniumsalzes der α -Oxyisophtalsäure erhalten. Nach einiger Zeit scheiden sich schöne, kurze Nadeln aus. Diese stimmen mit den von Ost beschriebenen überein. Das Salz wurde durch Liegen an der Luft getrocknet, und nachher 12 Stunden über Chlorcalcium stehen gelassen. Die Analyse deutete auf die Formel



	Gefunden		Berechnet
H ₂ O	25.52	25.41 pCt.	25.36 pCt.
Cd	28.82		27.64 -

Das neutrale Silbersalz wurde genau nach der Methode von Ost dargestellt, und besass ganz genau dieselben Eigenschaften. Es wurde scharf getrocknet und analysirt.

	Gefunden	Berechnet
Ag	54.69 pCt.	54.55 pCt.

Das saure Silbersalz, $C_6H_3OH \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \begin{matrix} COOAg \\ COOH \end{matrix}$, konnten wir durch

Zusatz von überschüssigem salpetersaurem Silber zu einer Lösung der freien Säure nicht erhalten. Wir haben auf diese Weise immer das

¹⁾ Journ. f. pract. Chem. N. F. XIV, 93, XV, 301.

²⁾ Diese Berichte X, 1571.

neutrale Salz erhalten. Setzt man aber zu der Lösung des neutralen Ammoniumsalzes Essigsäure und behandelt man mit salpetersaurem Silber, so entsteht das saure Salz, wie Tiemann und Reimer¹⁾ angeben. Das Salz besass alle von Ost angegebenen Eigenschaften.

	Gefunden	Berechnet
Ag	37.20 pCt.	37.37 pCt.

Das neutrale Calciumsalz krystallisirt in sehr kleinen compacten Nadeln, welche in kaltem sowohl wie heissem Wasser leicht löslich sind. Das getrocknete Salz wurde analysirt.

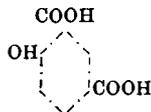
	Gefunden	Berechnet
Ca	17.96 17.95 pCt.	18.18 pCt.

Das neutrale Bariumsalz krystallisirt in zarten Nadeln, welche denen des Calciumsalzes sehr ähnlich sind.

	Gefunden	Berechnet
Ba	42.98 43.45 pCt.	43.21 pCt.

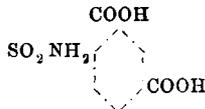
Ferner haben wir unsere Säure mittelst den Reactionen, welche von Tiemann und Reimer²⁾ angegeben sind, auf's sorgfältigste geprüft und nicht den geringsten Unterschied zwischen dieser Säure und der α -Phenoldicarbonsäure gefunden. Es lässt sich also nicht bezweifeln, dass wir es hier mit letzterer Säure zu thun haben.

Die α -Phenoldicarbonsäure hat aber folgende Structur



Denn auf der einen Seite wird sie aus der Salicylsäure durch Einführung von Carboxyl, auf der anderen Seite aber aus Paraoxybenzoësäure durch Einführung von Carboxyl erhalten. Ausserdem liefert sie Paraoxybenzoësäure durch einfaches Erhitzen ihres Kalisalzes. Ich glaube, dass diese Formel eben so gut begründet sei, wie irgend eine andere Formel einer aromatischen Verbindung.

Die Zusammensetzung ferner zwischen dieser α -Phenoldicarbonsäure zeigt, dass die Structur letzterer durch folgende Formel ausgedrückt wird:

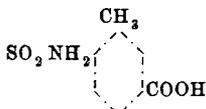


und das ist eben die Structur, die wir schon durch Betrachtung der Oxydationserscheinung der Xylolsulfamide als höchst wahrscheinlich angenommen haben. Danach ist die Formel der Sulfaminparatoluyl-

1) Loc. cit.

2) Loc. cit. Seite 1574, Tabelle II.

säure, wenn auch nicht „mit Sicherheit ermittelt“, doch mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit als



zu schreiben; und unsere frühere Formel des bei 95—96° schmelzenden Amids aufrecht zu erhalten.

Die widersprechenden Resultate von **Jacobsen** und von uns lassen sich nicht leicht erklären. Scheinbar haben wir mit einem Fall von molekularer Umlagerung zu thun; und es fragt sich nur, welche Reactionen können wir als maassgebend betrachten? Nimmt man alle Thatsachen in Betracht, so muss man, wie wir glauben, zu Gunsten unserer Formel entscheiden. Wir haben erstens das fragliche Amid durch sehr glatte Reactionen bei einer niedrigen Temperatur in einen Körper übergeführt, dessen Structur auch durch glatte Reactionen bestimmt ist. Zweitens müssen wir unzweifelhaft auf die Oxydationserscheinungen, welche wir schon besprochen haben, Gewicht legen.

Die Reactionen, welche von **Jacobsen** benutzt wurden, gingen erst bei einer hohen Temperatur vor sich, denn er giebt selbst an, dass beim Erhitzen mit Cyankalium „allmählig sehr stark erhitzt“ wurde; und jeder der mit der Ameisensäure-Methode gearbeitet, weiss, dass dazu eine hohe Temperatur erforderlich ist, und dass die Reaction jedenfalls nicht zu den glatten zu rechnen ist.

Der Satz, dass eine substituierende Gruppe die Methylgruppen, welche sich in der Orthostellung befinden, bei der Oxydation mit Chromsäure beschützt, ist also vorläufig nicht zu verwerfen, sondern er bewährt sich bei der fortgesetzten Untersuchung.

Baltimore, den 11. März 1878.

142. **Adolf Baeyer**: Synthese des Oxindols.

[Mittheilung aus dem chem. Labor. d. Akademie d. Wissenschaften in München.]
(Eingegangen am 25. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Kekulé¹⁾ hat bekanntlich im Jahre 1869 die Ansicht ausgesprochen; dass Isatinsäure Orthoamidophenylglyoxalsäure und Isatin das innere Anhydrid derselben ist. Gleichzeitig kündigte er an, dass er damit beschäftigt wäre, Orthoamidophenyllessigsäure und daraus durch Oxydation Isatin darzustellen. Mit demselben Problem haben

¹⁾ Diese Berichte II, 748.