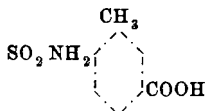


säure, wenn auch nicht „mit Sicherheit ermittelt“, doch mit einem hohen Grade von Wahrscheinlichkeit als



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.**

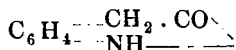
[Mittheilung aus dem chem. Labor. d. Akademie d. Wissenschaften in München.]
(Eingegangen am 25. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

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.

sich später Wachendorff¹⁾, Claisen²⁾ und Bedson³⁾ beschäftigt, ohne bisher das gewünschte Resultat zu erzielen. Andererseits hatte Radziszewski⁴⁾ schon vor der Kekulé'schen Veröffentlichung eine Orthonitrophenylessigsäure angekündigt, welche er im nächsten Jahre näher beschrieben hat. Der Umstand, dass Radziszewski diese Säure nur in sehr geringer Quantität erhalten konnte, scheint die genannten Chemiker von der Wiederholung ihrer Versuche abgehalten zu haben, welche sie, wenn auch nicht zum Isatin, so doch zum Oxindol geführt haben würde, was für die Aufklärung der Natur der Indigogruppe wohl von derselben Bedeutung ist. Die Orthonitrophenylessigsäure bildet sich nämlich bei der directen Nitrirung der Phenylessigsäure in der Wärme nicht nur in beträchtlicher Quantität, sondern es ist auch ihr Reductionsprodukt identisch mit Oxindol.

Dass Oxindol nichts anderes sein kann, als das innere Anhydrid der Orthoamidophenylessigsäure, wurde zunächst auf einem anderen Wege gefunden. Hr. Suida hatte auf meine Veranlassung die Frage in Angriff genommen, ob unter Voraussetzung der Richtigkeit der Kekulé'schen Isatinformel bei der Reduction des Isatins zu Oxindol eine oder zwei CO-Gruppen reducirt werden, und ob in dem ersteren Falle das am Benzol liegende oder das andere CO verändert wurde. Die analytische Behandlung dieses Problems hat, wie man aus der folgenden Mittheilung ersehen wird, zu dem Schluss geführt, dass das Oxindol die Formel



besitzen muss, ein Resultat, welches sofort auf synthetischem Wege die erfreulichste Bestätigung fand, indem die Orthoamidophenylessigsäure bei der Neutralisation einer sauren Lösung ohne weiteres als inneres Anhydrid erhalten wird mit allen Eigenschaften des aus dem Indigo dargestellten Oxindols.

Die Darstellung des Oxydols aus der Phenylessigsäure ist eine höchst einfache Operation. Die Säure wird durch Eintragen in rauchende, im Wasserbade erwärmte Salpetersäure nitrirt, das nach dem Verjagen der Salpetersäure erhaltene Gemisch isomerer Nitrosäuren mit Zinn und Salzsäure reducirt, und die Flüssigkeit nach dem Fällen des Zinnes mit Schwefelwasserstoff concentrirt. Die saure Flüssigkeit wird nun mit Marmor neutralisirt und mit gefällten kohlensaurem Baryt kurze Zeit gekocht. Die isomeren Amidosäuren bilden hierbei Barytsalze, die Orthosäure dagegen nicht, weil sie in Form des Anhydrids in Lösung ist. Aether ~~extrahirt~~ dasselbe daher ohne weiteres

1) Ann. Chem. Pharm. 185, 261.

2) Diese Berichte X, 431.

3) Ebendasselbst X, 530, 1657.

4) Ebendasselbst II, 207 III, 648.

in reinem Zustande. Das so erhaltene Oxindol zeigt den Schmelzpunkt 120° , giebt mit Zinkstaub erhitzt Indol, und liefert mit salpetriger Säure das durch seine Farbreactionen charakteristische Nitrosooxindol.

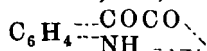
Die Analyse der aus Wasser umkrystallisirten Substanz ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für C_8O_2NO	Gefunden
C	72.18 pCt.	72.19 pCt.
H	5.26 -	5.06 -

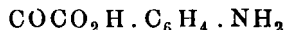
143. W. Suida: Ueber das Isatin und seine Derivate.

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

Nimmt man mit Kekulé¹⁾ an, dass das Isatin die Formel

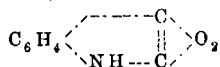


besitzt, so kann man zweifelhaft sein, in welcher Weise der Wasserstoff sich bei der Reduction an die COCO-Gruppe anlagert. Kekule sagt darüber (diese Ber. II, 749): „Die bei Reduction des Isatins entstehenden Produkte lassen verschiedene Deutung zu. Das Dioxindol ist vielleicht ein Aldehyd, beim Oxindol hat wohl schon directere Bindung des Kohlenstoffs stattgefunden.“ Baeyer hat dagegen a. a. O. Dioxindol und Oxindol als geschlossene Ketten formulirt, in denen beide C-Atome der COCO-Gruppe der reducirenden Einwirkung unterworfen sind. Die Schwierigkeit, welche die Beantwortung dieser Frage mit sich bringt, ist indessen nur so lange vorhanden, als man von dem Isatin ausgeht und würde fortfallen, wenn es gelänge, die Isatinsäure zu Dioxindol und Oxindol zu reduciren, da in der Formel derselben



die beiden Kohlenstoffatome der Seitenkette in zwei verschiedenen Formen vorkommen, welche sich bei der Reduction verschieden verhalten,

¹⁾ Meine Formel des Isatins (diese Ber. II, 681)



unterscheidet sich nicht wesentlich von der Kekulé'schen. Ich habe sie damals nur deshalb der einfacheren von Kekulé gleichzeitig aufgestellten vorgezogen, weil das Isatin einen chinonartigen Charakter zeigt. Noch heute bin ich zweifelhaft, welche die richtige ist, weil bei der Anhydridbildung der Amidophenylglyoxalsäure eine solche Verschiebung der COCO-Gruppe wohl denkbar ist, eine Frage, welche ähnlich beim Phenanthrenchinon zu stellen ist. Dagegen ist Kekulé's Isatinsäureformel unzweifelhaft die allein richtige, in Bezug auf das Dioxindol und das Oxindol haben wir uns beide geirrt.

Baeyer.