

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.

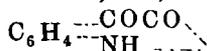
Die Analyse der aus Wasser umkrystallisirten Substanz ergab folgende Zahlen:

	Berechnet für C_6O_2NO	Gefunden
C	72.18 pCt.	72.19 pCt.
H	5.26 -	5.06 -

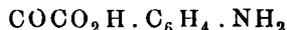
143. W. Suida: Ueber das Isatin und seine Derivate.

[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

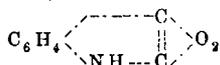


besitzt, so kann man zweifelhaft sein, in welcher Weise der Wasserstoff sich bei der Reduction an die COCO-Gruppe anlagert. Kekule sagt darüber (diese Ber. II, 749): „Die bei Reduction des Isatins entstehenden Produkte lassen verschiedene Deutung zu. Das Dioxindol ist vielleicht ein Aldehyd, beim Oxindol 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)

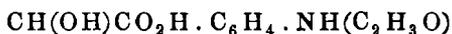


unterscheidet sich nicht wesentlich von der Kekulé'schen. Ich habe sie damals nur deshalb der einfacheren von Kekulé gleichzeitig aufgestellten vorgezogen, weil das Isatin einen chinonartigen Charakter zeigt. Noch heute bin ich zweifelhaft, welche die richtige ist, weil bei der Anhydridbildung der Amidophenylglyoxal-säure 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.

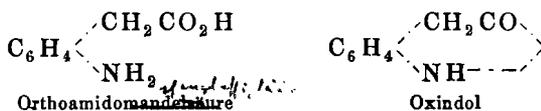
Baeyer.

indem die CO-Gruppe im Allgemeinen viel leichter reducirt wird, als die Carboxylgruppe. Da nun aber die Isatinsäure in alkalischer Lösung nicht reducirbar erscheint, während sie in saurer Lösung in Isatin übergeht, so bedurfte es zur Ausführung dieser Aufgabe eines Kunstgriffes, welcher darin besteht, die Isatinsäure durch Einführung einer sauren Gruppe in das NH_2 auch in saurer Lösung beständig zu machen.

Isatin geht durch Behandlung mit Essigsäureanhydrid in Acetylisatin über, welches in Kali gelöst acetylisatinsaures Kali liefert. Die hieraus durch Säuren abgeschiedene, beständige Acetylisatinsäure bindet bei der Reduction 2 Atome Wasserstoff ohne Sauerstoff zu verlieren, das entstehende Produkt kann daher nicht ein Aldehyd sein, sondern muss mit der Acetylorthoamidomandelsäure identisch sein, welche zum Dioxindol offenbar in derselben Beziehung steht wie die Acetylisatinsäure zum Isatin.



Behandelt man nun diese Substanz mit Jodwasserstoff, so erhält man nach ganz kurzem Kochen Oxindol, unter gleichzeitiger Elimination der Acetylgruppe und Reduction des Hydroxyls. Auch in diesem Falle kann es nicht zweifelhaft sein, wo die Reduction stattgefunden hat, da die alkoholische Gruppe der Mandelsäure jedenfalls leichter angegriffen wird als das Carboxyl. Es kann also nur Orthoamidophenylelessigsäure entstanden sein, welche durch freiwillige Wasserabspaltung das Oxindol liefert:



Die Synthese des Oxindols aus Phenylelessigsäure hat die Richtigkeit dieses Raisonnements vollständig bestätigt.

Acetyl-Isatin.

Erhitzt man 1 Gr. Isatin mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler 3—4 Stunden und lässt dann abkühlen, so erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallbrei. Man presst nun am Besten die Krystalle zwischen Filtrirpapier von der Mutterlauge ab, und krystallisirt dieselben mehrmals aus Benzol um. Man erhält so gelbe, prismatische Nadeln, die sich in kaltem Wasser schwer, in Alkohol leicht lösen. Beim Kochen mit Wasser bilden sie schon Isatin zurück, leichter noch mit Salzsäure. Von kalter Natronlauge werden sie verändert, heisse Natronlauge bildet isatinsaures Natron. Der Schmelzpunkt liegt bei 141°

Die Analyse ergab die Formel für Acetyl-Isatin $\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NO}_3$.

Acetyl-Isatinsäure.

Löst man Acetyl-Isatin in verdünnter, kalter Natronlauge auf, und fällt sofort mit verdünnter Schwefelsäure aus, so erhält man ein gelbes Krystallmehl, das mehrmals aus Alkohol umkrystallisirt wurde.

Die so erhaltene Substanz bildet farblose Nadeln, die in kaltem Wasser schwer, in Alkohol, Aether und Benzol leichter löslich sind und bei 160° C. schmelzen. In Natronlauge lösen sich die Krystalle, verändern sich jedoch schon nach kurzem Stehen. Das Bleisalz und das Silbersalz sind weisse Niederschläge.

Die Analyse giebt stimmende Zahlen mit der Formel der Acetyl-Isatinsäure $C_{10}H_9O_4N$. Salzsäure bildet beim Kochen mit dieser Säure Isatin zurück.

Reduction der Acetyl-Isatinsäure.

Löst man Acetyl-Isatinsäure in Essigsäure auf, und trägt gewöhnliches, dreiprocentiges Natrium-Amalgam ein, und sorgt dafür, das die Lösung immer sauer ist, so wird die Acetyl-Isatinsäure zu einer neuen Säure reducirt. Die Reaction ist beendet, wenn eine herausgenommene Probe beim Kochen mit Salzsäure keine Isatinfarbe mehr giebt.

Man gewinnt nun diese Säure am Besten so rein, dass man die ganze Masse am Wasserbade eindampft, dann in wenig Wasser löst, und mit salpetersaurem oder essigsaurem Blei die Säure in das schwer lösliche Bleisalz verwandelt, welches als krystallinischer, farbloser Niederschlag zu Boden fällt. Der gesammelte Niederschlag wird mit Wasser und Alkohol gewaschen, sodann in Wasser suspendirt, und das Blei mit Schwefelwasserstoff ausgefällt.

Das vom Schwefelblei getrennte Filtrat wird eingedampft und der Krystallisation überlassen. Es scheiden sich nach einiger Zeit farblose, sternförmig gruppirte Nadeln aus, die durch nochmalige Verwandlung in die Bleiverbindung und Zersetzen derselben mit Schwefelwasserstoff rein erhalten wurden.

Die Krystalle schmelzen bei 142° C., sind in Wasser, Alkohol, Chloroform, Eisessig leicht, dagegen in Aether schwer und in Ligroin ganz unlöslich. In Natronlauge lösen sich die Krystalle sehr leicht, beim Kochen mit Salzsäure geben sie kein Isatin mehr.

Die Analyse ergab:

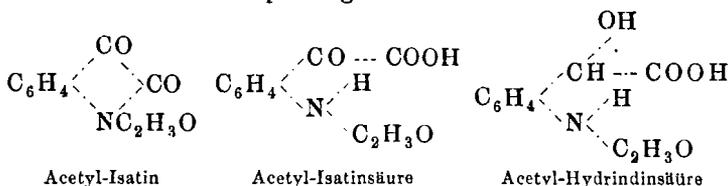
	Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_4$	Gefunden
C	57.41 pCt.	57.22 pCt.
H	5.26 -	5.62 -

Versucht man nun diese Säure, die ich kurzweg Acetylhydrindinsäure nennen will, weiter zu reduciren, sei es mit Jodwasserstoff und Phosphor, sei es mit Natriumamalgam, so tritt immer Abspaltung der

Acetylgruppe ein, und die offene Kette schliesst sich wieder. Bei diesen Reductionen tritt nämlich stets neben Essigsäure Oxindol auf, das an seinem Schmelzpunkt (120° C.) sowie an der charakteristischen Nitrosoreaction als solche erkannt wurde.

Die Einführung der Acetylgruppe in das Dioxindol als auch in das Oxindol gelingt leicht, und habe ich aus dem Acetyloxindol, das bei 130° C. schmilzt und am Wasserbade bereits in schönen Nadeln sublimirt, durch Lösen in Natronlauge, Ansäuern der Flüssigkeit und Ausschütteln derselben mit Ligroin, einen neuen, in Nadeln krystallisirenden Körper erhalten, mit dessen näherem Studium ich noch beschäftigt bin.

Die oben angeführten Formeln zu Grunde legend, ergibt sich für die beschriebenen Körper folgende Structur:



Die Untersuchung wird fortgesetzt.

144. Emil Elsässer: Ueber eine Elektrolyse mit Wasserstoffentwicklung an beiden Polen.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. d. Universität Tübingen.]

(Eingegangen am 25. März; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Jahre 1866 veröffentlichte Prof. Beetz¹⁾ eine Abhandlung über eine Elektrolyse mit Wasserstoffentwicklung an beiden Polen, bei welcher als Anode ein Magnesiumdraht diente.

Ohne Kenntniss derselben habe ich im December 1876 in diesen Berichten S. 1818 eine kurze Abhandlung über denselben Gegenstand veröffentlicht. Indem Herr Beetz in einer darauf folgenden Note (Jahrg. 1877, S. 118) seine Priorität wahrte, bezweifelte er zugleich die Richtigkeit einiger meiner Angaben, insbesondere der Behauptung, dass das Verhältniss der beiden Wasserstoffvolumina unabhängig von der Stromstärke, und in gewissen Grenzen auch von der Concentration der angewandten Salzlösungen sei. Dies veranlasste mich, noch einige Versuche über den Einfluss verschiedener Stromstärken und Concentrationen anzustellen.

Die Versuche wurden mit einem Hofmann'schen Chlorwasserstoffzersetzungsapparat gemacht. Der als Anode dienende Magnesium-

¹⁾ Pogg. Ann. 127, 46