

Isatin in 21 Röhren zu je 10 Gr. vertheilt, lieferten 51 Gr. Isatindiamid, 46 Gr. Oxydiimidodiamidoisatin und 95 Gr. gereinigtes Desoxyimidoisatin. Die Rechnung verlangt nach Abzug der für die Bildung des Diamids erforderlichen Isatins der Gleichung II entsprechend 43 Gr Oxydiimidodiamidoisatin und 112 Gr. Desoxyimidoisatin. Berücksichtigt man die bei der Reinigung des Imides, als eines amorphen Körpers, nothwendigen Verluste, so ist die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Versuch eine überraschende zu nennen.

Die bisher aus diesen drei Körpern erhaltenen Derivate sind kurz folgende.

Salze des Diamides. Dasselbe verbindet sich mit ein- und zwei-basischen Säuren in der Art, dass ein Molekül Diamid mit einem Molekül Säure zusammen tritt. Dargestellt wurden: Das Hydrochlorat; dasselbe ist ein aus mikroskopischen Nadeln bestehendes, eigelbes Pulver von der Formel $C_{16}H_{12}N_4O_2, HCl$. Das Nitrat gleicht in Farbe, Krystallform u. s. w. dem vorigen Salz, und ist $C_{16}H_{12}N_4O_2, HNO_3$. Das Sulfat ist lichtgelb, krystallisirt in zu kugeligen Aggregaten vereinigten Nadeln; seine Formel $C_{16}H_{12}N_4O_2, H_2SO_4$. Das Chromat, das bei einem Versuch, das Diamid mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure zu oxydiren, erhalten wurde, bildet ein prachtvoll orangegelbes Pulver, das aus wahrscheinlich quadratischen, mit Pyramiden begrenzten Säulen besteht; seine Formel ist $C_{16}H_{12}N_4O_2, H_2CrO_4$.

Reduction des Diamides. Durch Natriumamalgam wird das Diamid reducirt, und gleichzeitig eine Amidogruppe als Ammoniak eliminirt. Der mit Schwefelsäure aus der alkoholischen Lösung abgeschiedene, in Wasser unlösliche Körper, krystallisirt aus Alkohol in kleinen, farblosen Nadeln und besitzt die Formel $C_{16}H_{13}N_3O_3$. Er vermag ein Atom Wasserstoff gegen Metalle auszutauschen, und liefert mit Natrium ein in Wasser leicht lösliches, in langen, farblosen Nadeln krystallisirendes Salz von der Formel $C_{16}H_{12}NaN_3O_3$. Das Kaliumsalz $C_{16}H_{12}KN_3O_3$ krystallisirt in silbern glänzenden, breiten Nadeln.

Durch Kalilauge von mässiger Concentration war es bisher nicht möglich, die zweite Amidgruppe zu entfernen.

Zinn und Salzsäure wirken auf Diamidoisatinsulfat ein; doch wurden günstige Resultate darum nicht erhalten, weil sich das ungleich schwerer lösliche Hydrochlorat abscheidet, und dies offenbar der Wirkung des Wasserstoffes als fester Körper weniger Angriffspunkte darbietet.

Zink und Schwefelsäure sind ohne Wirkung auf das Diamid.

Die durch Oxydationsmittel, sowie durch salpetrige Säure entstehenden Körper bilden noch einen Gegenstand weiterer Untersuchung.

Salze des Oxydiimidodiamidoisatins. So wie das Diamid vereinigt sich auch dieser Körper mit Säuren, und zwar in ganz ähnlicher Art. Es wurde dargestellt: ein Nitrat, das in zu Körnern vereinigten Nadeln krystallisirt, die oben und unten zugespitzt sind, und die Formel $C_{16}H_{14}N_6O_3$, HNO_3 besitzen; ferner ein Sulfat von der Formel $C_{16}H_{14}N_6O_3$, H_2SO_4 , das in grösseren, oben unten durch eine Endfläche begrenzten, farblosen Nadeln krystallisirt. Die Lösungen dieser Salze sind durch eine ausserordentlich intensive, blauerthe Fluorescenz ausgezeichnet, die lebhaft an die bekannte Erscheinung beim Chininsulfat erinnert.

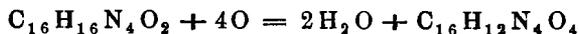
Nitrosoprodukt. Ein solches wurde noch nicht rein erhalten, da es offenbar grosse Neigung besitzt, sich zu zersetzen. Bei der Zersetzung, die die durch Einwirkung von salpetrigsaurem Kalium und Schwefelsäure entstehenden, orangegelben Nadeln durch Wasser erleiden; scheint sich ein Körper zu bilden, der statt der zwei ursprünglich vorhandenen $---N \cdot NO$ -Gruppen eine solche von der

Form $\begin{array}{c} \text{--- N} \backslash \\ \text{--- N} \cdot \text{OH} \\ \text{--- N} / \end{array}$ enthält iness die zweite NO-Gruppe als NO.OH ausgetreten ist.

Reductionsprodukt. Mit Natriumamalgam wird der als Oxydiimidgruppe zu bezeichnende Atomencomplex in der Form von Wasser und Ammoniak eliminirt und findet gleichzeitig eine Aufnahme von vier Wasserstoffatomen statt. Es wird nach dem Schema:



eine Substanz erhalten, die wahrscheinlich das Diamid der Hydrindinsäure ist. Versuche, dieselbe aus Hydrindinsäure zu erhalten, sind noch im Gange. Dieses Reactionsprodukt liefert mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure oxydirt eine Carbonsäure, die sich bildet nach dem Schema:



und ist der Verlauf dieser Oxydation ein geradezu quantitativer. Aus dieser, vorläufig als Diimidohydrindincarbonsäure bezeichneten Säure, wird durch Alkalien in der Hitze Kohlensäure abgespalten und durch Natriumamalgam eine neue, sehr viel wasserstoffreichere Verbindung erhalten. Die weitere Untersuchung wurde vorläufig aus Mangel an Material verhindert. Ob durch Sublimation der bei $300^\circ C.$ noch unveränderlichen Nadeln der ursprünglichen Säure eine neue Verbindung, die in silberglänzenden, farblosen, breiten Nadeln auftritt, erhalten wird, oder ob wirklich blos ein reineres Produkt sublimirt, bleibt gleichfalls vorläufig noch unentschieden.

Reduction des Desoxyimidoisatins. Durch Natriumamalgam wird dieser amorphe Körper, ohne dass Ammoniak entwickelt wird, in ein

dem früher beschriebenen, als Monamidodihydroisatin zu bezeichnenden Körper isomeres Produkt verwandelt, indem die Reaction nur auf der Aufnahme von Wasser beruht; es ist:



der neue Körper ist wie das Produkt, aus dem er entsteht, amorph.

Dieselbe Wirkung wie Natriumamalgam üben auch Wasser oder mässig concentrirte Kalilauge unter Druck aus; in beiden Fällen wurden dem eben beschriebenen Körper identische Substanzen erhalten.

Zinn und Salzsäure reagiren auf das Desoxyimidoisatin; doch ist das erhaltene Produkt noch nicht untersucht.

Da mir durch die vorstehend erwähnten Derivate eine Formel für das Isatin mit C_{16} mehr als wahrscheinlich erscheint, so bin ich jetzt damit beschäftigt, nach einer etwas anderen Betrachtungsweise, als der gewöhnlichen, eine Synthese der Indigokörper vom Stilben ausgehend zu versuchen, indem ich die noch fehlenden 2 Atome Kohlenstoff in Form von Aethylenbromid in das Diamid des Stilbens, das von Märker erhaltene Diamidotoluylen hoffe einführen zu können. Da es mir nicht möglich ist, hier auf eine nähere Erörterung einzugehen, so verweise ich diesbezüglich auf meine ausführliche Abhandlung in den Sitzungsberichten der Wiener Akademie.

Wiener Universitäts-Laboratorium, Mai 1878.

270. P. Tönnies: Ueber die Einwirkung von Brom auf Brenzschleimsäure.

[Mittheilung aus dem chem. Laborat. der Akad. der Wissensch. zu München.]
(Eingegangen am 17. Mai.)

Auf Veranlassung des Hrn. Baeyer¹⁾ habe ich die Einwirkung des Broms auf Brenzschleimsäure und ihre Derivate bei Ausschluss von Wasser untersucht. In dieser Hinsicht lag bisher nur ein Versuch von Malaguti vor, welcher durch die Einwirkung des Chlors auf den Brenzschleimsäureäther das Tetrachlorid desselben dargestellt hat. Es stellte sich hierbei heraus, dass Brom sich zu dem Aether

1) Hr. Robert Schiff hat vor einiger Zeit das Studium des Furfuramids und des Furfurins sich reservirt (diese Ber. X, 1193) und wünscht jetzt (diese Ber. XI, 848) auch unbehindert über die Brompyroschleimsäure u. s. w. disponiren zu können. In dieser letzteren Beziehung kann ich ihm leider nicht willfahren, da ich schon vor längerer Zeit Hrn. P. Tönnies zu einer Untersuchung über die Einwirkung des Broms auf Brenzschleimsäure veranlasst habe, deren Resultate im Folgenden mitgetheilt werden. Hr. Schiff hätte meinen früheren Publicationen und einer Notiz der Herren Jackson und Hill (diese Ber. XI, 289) wohl entnehmen können, dass er sich auf ein Gebiet begiebt, welches schon von Anderen in Angriff genommen ist. Hr. Hill erwähnt darin nämlich, dass er seine schon angefangenen Arbeiten über das Furfurool abgebrochen habe, um mir nicht hinderlich zu werden, und dass