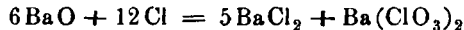


Aus Versuchen über die Einwirkung des Chlors auf Barythydrat folgt also:

1) Bariumhydroxyd BaO_2H_2 nimmt kein Chlor auf. Die Chloraufnahme wird von einem vorhandenen Wasserüberschuss bedingt; je mehr Wasser um so mehr Chlor wird aufgenommen und zwar so lange, bis alles oder fast alles Bariumoxyd, welches in der dargebotenen Substanz vorhanden ist, mit Chlor gesättigt ist, wenn wir auf 1 Mol. BaO 2 Atome Chlor rechnen.

2) Durch die Einwirkung des Chlores erfolgt wahrscheinlich anfangs die Bildung eines unterchlorigsauren Salzes neben Chlormetall, das gebildete unterchlorigsaure Salz zerfällt aber sogleich in chloresaures Salz und Chlormetall, so dass wir im erhaltenen Produkte nur verhältnissmässig kleine Mengen unterchloriger Säure aufzufinden vermögen, während fast die ganze Chlormenge im Chlormetall und chloresauren Salze steckt, so dass wir die Reaction durch die bekannte Gleichung der Einwirkung des Chlores auf Alkalien:



ausdrücken können.

Die Untersuchung über die Einwirkung des Chlors auf Strontianhydrat folgt demnächst.

93. L. Claisen und J. Shadwell: Synthese des Isatins.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Bonn.]

Kekulé's Auffassung des Isatins als inneres Anhydrid einer orthoamidirten Phenylglyoxylsäure¹⁾ hat bereits eine Anzahl von Chemikern zu synthetischen Versuchen zur experimentellen Begründung dieser Formel angeregt. Kekulé selbst hatte auf die Orthonitrophenylelessigsäure als zweckmässigen Ausgangspunkt solcher Synthesen aufmerksam gemacht und Bedson²⁾ und Wachendorff³⁾ zu Versuchen zur Darstellung dieser Säure veranlasst. Indessen gelang es erst Baeyer⁴⁾, diese Nitrosäure in grösserer Menge zu gewinnen, dieselbe zu Oxindol zu reduciren und damit dessen Constitution klarzulegen. Während Baeyer mit der Umwandlung des Amidooxindols in Isatin⁵⁾ die Kekulé'sche Formel als erwiesen betrachtet, glaubt E. v. Sommaruga⁶⁾ aus dem Studium der Ammoniakderivate des Isatins für dasselbe das doppelte Molekulargewicht, die Zusammensetzung $\text{C}_{16}\text{H}_{10}\text{N}_2\text{O}_4$ erschliessen zu müssen.

¹⁾ Diese Berichte II, 748.

²⁾ Ebendasselbst X, 530; 1657.

³⁾ Liebig's Annalen 185, 261.

⁴⁾ Diese Berichte XI, 582.

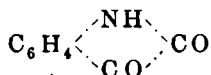
⁵⁾ Ebendasselbst XI, 1228.

⁶⁾ Ebendasselbst XI, 1085.

Einen anderen directeren Weg zur Synthese des Isatins hatte schon früher der Eine von uns gelegentlich seiner Untersuchungen über Säurecyanide¹⁾ angedeutet: Ausdehnung der dort beschriebenen Reactionen auf das Cyanid der Orthonitrobenzoësäure, Ueberführung dieses Körpers in die zugehörige Ketonsäure,



und Umwandlung der letzteren in die Amidoverbindung durch gemässigte Reduction. Die erst in jüngster Zeit begonnene, gemeinschaftliche Untersuchung hat gezeigt, dass das Endprodukt der im vorliegenden Falle überaus glatt und scharf verlaufenden Reactionen in der That mit dem Isatin identisch, letzterem also in Uebereinstimmung mit Baeyer's Resultaten die Kekulé'sche Formel



zuzuerkennen ist.

Zur Darstellung des Orthonitrobenzoylchlorids vermischt man Orthonitrobenzoësäure²⁾ mit der äquivalenten Menge Phosphor-pentachlorid und destillirt, nachdem die lebhaft, schon in der Kälte eintretende Reaction vorüber, das gebildete Phosphoroxychlorid auf dem Wasserbade im Vacuum ab. Im Rückstande hinterbleibt das Säurechlorid als eine schwach gelb gefärbte, beim stärkeren Abkühlen krystallinisch erstarrende, nicht ohne Zersetzung destillirbare Flüssigkeit³⁾.

Zur Umwandlung dieses Säurechlorids in das Cyanid genügt mehrstündiges Erhitzen mit Cyansilber — etwas mehr wie der äquivalenten Menge — im geschlossenen Rohr auf 100°. Durch Erschöpfen des Röhreninhaltes mit absolutem Aether und Verdunsten des letzteren gewinnt man das Cyanid als gelblichweisse, krystallinische Masse, welche, nach Absaugen geringer Menge anhaftenden Oeles, bereits fast rein und zur weiteren Verarbeitung geeignet ist; absolut rein kann es durch Umkrystallisiren aus heissem Petroläther erhalten werden, aus welchem es sich beim Erkalten in schönen, weissen, starkglänzenden, bei 54° schmelzenden Prismen abscheidet. Die Analysen lieferten folgende Werthe:

¹⁾ Diese Berichte XI, 431.

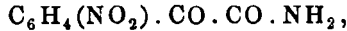
²⁾ Schmelzpunkt der verwandten Säure 144—145°; der chemischen Fabrik von Kahlbaum sind wir für die Darstellung von 500 g Orthonitrosäure zu Dank verpflichtet.

³⁾ Auf gleichem Wege wurde auch das Chlorid der Metanitrobenzoësäure vor Kurzem hier von Richardson dargestellt; dasselbe bildet, entgegen früheren Angaben, eine bei gewöhnlicher Temperatur feste, bei langsamem Abkühlen prächtig krystallisirende, bei etwa 29° schmelzende Masse, die bei vermindertem Luftdrucke ohne jegliche Zersetzung siedet.

	Theorie	Gefunden	
C ₈	54.55	54.53	54.42
H ₄	2.27	2.52	2.47
N ₂ ¹⁾	15.91	16.25	—
O ₃	27.27	—	—
	<u>100.00</u>		

Die Ausbeute an Cyanid ist eine befriedigende; 200 g Säure lieferten 90 bis 100 g fast reines Cyanid.

Längeres Stehen des Cyanids mit rauchender Salzsäure führt dasselbe geradezu quantitativ in das zugehörige Amid,

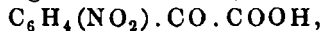


über. Nach etwa zwölfstündiger Einwirkung ist die Umwandlung beendet; man verdünnt mit Wasser, filtrirt und entfernt die Salzsäure durch Auswaschen mit kaltem Wasser, in welchem das Amid kaum löslich ist. Das so resultirende Produkt, eine weisse, fein krystallinische Masse, ist schon nahezu rein; einmaliges Umkrystallisiren aus siedendem Wasser liefert völlig reine Substanz, wie die nachfolgenden Analysen zeigen:

	Theorie	Gefunden	
C ₈	49.48	49.43	49.20
H ₆	3.09	3.34	3.28
N ₂	14.44	—	—
O ₄	32.99	—	—
	<u>100.00.</u>		

Das Amid ist ein weisser, krystallinischer Körper, welcher nur wenig von Alkohol, Aether und kaltem Wasser, leichter von siedendem gelöst wird und sich daraus beim Erkalten in kleinen, weissen, nach einer vorläufigen Bestimmung bei 189° schmelzenden Prismen wieder abscheidet.

Auf die Darstellung der freien Säure,



haben wir vorerst Verzicht geleistet, vielmehr das Amid durch Erwärmen mit Alkalilauge gleich in orthonitrophenylglyoxylsaures Salz verwandelt. Es ist zweckmässig, hierbei allzu starke Concentration der Lösung, Ueberschuss von Alkali und längeres Erwärmen zu vermeiden, da in diesem Falle ein geringer Theil des Salzes unter Bildung bittermandelölartig riechender Produkte, vielleicht unter Abspaltung von Orhonitrobenzaldehyd, Zersetzung erleidet. Arbeitet man dagegen in verdünnten Lösungen, verwendet man abgemessene Mengen Alkali und erwärmt auf dem Wasserbade nur eben bis zum Verschwinden des ammoniakalischen Geruches, so resultirt eine klare, kaum gelblich gefärbte Lösung, welche mit Reductionsmitteln (Natri-

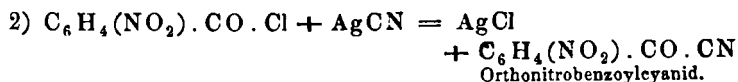
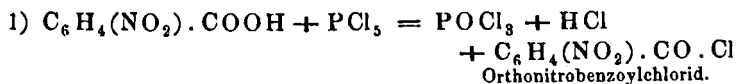
¹⁾ Stickstoff volumetrisch bestimmt.

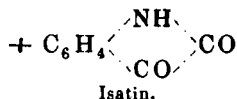
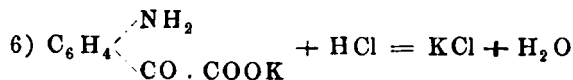
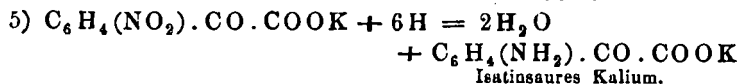
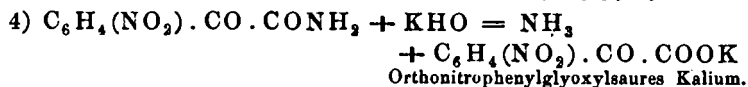
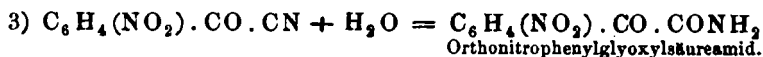
umamalgam. alkalischem Zinnchlorür etc.) behandelt, sich sofort unter Bildung isatinsauren Salzes rothbraun, nach wenigen Minuten wieder heller gelblich färbt.

Die Reduction dieser Salzlösung zu isatinsaurem Salz gelingt am leichtesten bei Behandlung der mit überschüssigem Alkali versetzten Flüssigkeit mit Eisenvitriol. Auch hier haben wir, da es uns nicht um den blossen Nachweis der Bildung von Isatin, sondern um möglichst scharf und glatt verlaufende Reactionen zu thun war, die Reduction quantitativ in der Weise ausgeführt, dass eine abgewogene Menge Amid in der genau entsprechenden Menge stark verdünnter Kalilauge gelöst, darauf nach dem Erkalten ein Ueberschuss von Alkali, und endlich die berechnete Menge Eisenvitriollösung von bekanntem Gehalte allmählig unter stetem Umrühren zugesetzt wurde. Unter Abscheidung von Eisenoxydhydrat findet schon in der Kälte momentane Reduction statt; man filtrirt ab, neutralisirt die gelbe Lösung mit Salzsäure und verdampft auf ein geringes Volumen. Auf Zusatz überschüssiger Säure fällt dann ein reichlicher, rother Niederschlag von Isatin; der noch in Lösung befindliche Rest lässt sich durch Eindampfen zur Trockne, Erschöpfen der Salzmasse mit warmem Alkohol und Verdunsten des letzteren gewinnen. Zur Entfernung geringer Mengen anhaftenden Harzes wurde das Produkt nochmals aus heissem Wasser umkrystallisirt. Die aus der intensiv rothgelben Flüssigkeit beim Erkalten sich abscheidende Krystallisation von dunkelziegelrother Farbe war in ihrem Aussehen von Indig-Isatin nicht zu unterscheiden; eine Analyse und das Studium seiner Reactionen liess jeden Zweifel an der Natur unseres Productes schwinden.

Die Ausbeute an Isatin lässt wenig zu wünschen übrig; bei einem in kleinerem Maassstabe angestellten, allerdings sorgfältig ausgeführten quantitativen Versuche erhielten wir aus 5 g Amid gegen 3 g Isatin.

Eine eingehendere Beschreibung der im Vorhergehenden erwähnten Körper sowie den genaueren Nachweis der Identität unseres Productes mit dem Indig-Isatin werden wir an anderem Orte liefern. Indem wir schliesslich die von der Orthonitrobenzoësäure zum Isatin führenden Reactionen nochmals übersichtlich in Gleichungen zusammenstellen, möchten wir hervorheben, dass alle diese Reactionen bei gewöhnlicher oder nur wenig erhöhter Temperatur verlaufen und somit wohl jeden Gedanken an eine Umlagerung bei der einen oder anderen Phase ausschliessen:





Bonn, Februar 1879.

94. Th. Weyl: Spaltung von Tyrosin durch Fäulniss.

[Aus der chem. Abtheilung des physiologischen Institutes der Universität Berlin.]
(Vorgetragen in der Sitzung vom Verfasser.)

Nachdem es Hrn. E. Baumann gelungen, nachzuweisen, dass bei der Einwirkung der Bauchspeicheldrüse auf Eiweiss Phenol gebildet würde, lag es nahe, daran zu denken, dass der Bildung des Phenols aus Eiweiss die Abspaltung von Tyrosin voranginge. Das Tyrosin könnte dann im weiteren Verlaufe der Fäulniss Phenol liefern. Allein Hr. Baumann suchte nach Einwirkung von Pankreas auf Tyrosin das Phenol vergebens. Ich erhielt dasselbe, als ich den „Pankeschlamm“ auf Tyrosin bei Gegenwart von Wasser im Brüt-Ofen einwirken liess.

In einer ersten Versuchsreihe hatte die Luft freien Zutritt zur faulenden Flüssigkeit. Am fünften oder sechsten Versuchstage liess sich im Destillate der mit Schwefelsäure destillirten Flüssigkeit durch Bromwasser deutlich „Phenol“ nachweisen. Ich erhielt beispielsweise aus 1 g Tyrosin, 25 g Schlamm und 1500 g Wasserleitungswasser am sechsten, siebenten und achten Versuchstage bezüglich 0.0056, 0.0052, 0.0052 Bromniederschlag im Destillate von 50 ccm Flüssigkeit. Am zehnten Versuchstage liess sich „Phenol“ nicht mehr nachweisen. Stoffe, welche wie Fibrin und Leim die Intensität der Fäulniss steigern, erwiesen sich, falls sie in nicht zu grosser Menge den faulenden Flüssigkeiten zugesetzt wurden, ohne Einfluss auf die Menge des erhaltenen Phenols.

Es zeigte sich jedoch bald in einer zweiten Versuchsreihe, dass aus Tyrosin durch den Schlamm bei Gegenwart von Wasser eine viel