

121. Adolf Baeyer: Ueber die Einwirkung des Fünffachchlorphosphors auf Isatin und auf verwandte Substanzen.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Akad. d. Wissensch. in München.]
(Eingegangen am 14. März.)

In der letzten Mittheilung über die Synthese des Indigblaus¹⁾ habe ich ein Chlorid des Isatins beschrieben, welches durch Reduktion in Indigblau übergeführt werden kann. Dieses Chlorid ist seitdem in krystallisirtem Zustand erhalten und analysirt worden.

Isatinchlorid.

5 g Isatin werden mit 6—7 g Fünffachchlorphosphor und 8—10 g trockenem Benzol in einem mit Kühlrohr versehenen Kölbchen auf dem Wasserbade erwärmt. Nach Beendigung der sehr lebhaften Salzsäureentwicklung ist alles Isatin gelöst und eine dunkelbraune Flüssigkeit entstanden, welche beim Erkalten zu einem Brei von braunen Nadelchen erstarrt. Dieselben werden durch Absaugen von der Mutterlauge befreit, sofort mehrmals mit Ligroin ausgewaschen und im Vacuum über Kali und Schwefelsäure getrocknet. Die Ausbeute ist nahezu die von der Theorie verlangte, 4 g anstatt 5.5 g.

Das Isatinchlorid ist mit blauer Farbe leicht löslich in Aether, Alkohol, Eisessig und heissem Benzol, schwer löslich in kaltem Benzol und in Ligroin. Es verschmiert sich zum grössten Theil beim Versuch es umzukrystallisiren, zersetzt sich vollständig beim Stehen an feuchter Luft und beim Erwärmen auf 100°, schmilzt unter Zersetzung gegen 180°.

Die Analyse konnte nur annähernde Zahlen geben, da die Substanz nicht phosphorfrei erhalten werden konnte und beim Glühen nach vorbergegangenem Anfeuchten circa 6 pCt. Phosphorsäure hinterliess. Berechnet man den Phosphor als Phosphoroxychlorid, so ergibt sich folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet
C	55.66	58.01
H	2.81	2.42
Cl	21.80	21.45.

Trotz dieser Ungenauigkeit reichen die gefundenen Zahlen indessen doch hin um die früher aus theoretischen Gründen angenommene Formel C_8H_4ClNO als richtig erscheinen zu lassen.

Indigblau aus Isatinchlorid.

Zur Darstellung von Indigblau aus dem Isatinchlorid eignen sich folgende zwei Methoden am besten.

¹⁾ Diese Berichte XI, 1296.

Isatinchlorid wird in Eisessig, der mit etwas Zinkstaub versetzt ist, unter Umschütteln eingetragen. Die anfangs von unzersetztem Chlorid braun gefärbte Flüssigkeit wird schnell farblos, man filtrirt nun und lässt sie 24 Stunden an der Luft stehen.

Die Farbe der Flüssigkeit geht dabei schnell durch Grün in Violett über, während sich schöne Krystalle von Indigblau absetzen, die von der Indigpurpurin enthaltenden Mutterlauge getrennt werden. Das so erhaltene, mit Wasser, Alkohol und Aether gewaschene Indigblau gab bei der Analyse folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet
C	73.2	73.3
H	4.4	3.8.

Die zweite Methode, welche noch bessere Ausbeute zu liefern scheint, besteht darin, dass das Isatinchlorid mit einer Lösung von Jodwasserstoffgas in Eisessig übergossen wird. Unter starker Jodausscheidung geht das Chlorid in Indigblau über, welches in gewöhnlicher Weise zu reinigen ist.

Indigpurpurin.

Mit Zinkstaub erhält man aus Isatinchlorid etwa 50 pCt. an blauem Farbstoff, welcher das Blau und das Purpurin in sehr wechselnden Mengen enthält, und zwar überwiegt das Purpurin in der Regel. Das Purpurin wird aus der essigsäuren Lösung durch Wasser und kohlen-saures Natron ausgefällt, es ist leicht löslich in Eisessig, löslich in Alkohol, Aether, Benzol, Chloroform. Beim Verdünnen einer alkoholischen Lösung mit Wasser scheidet es sich in krystallinischen Flocken aus, aus Chloroform krystallisirt es in verzweigten Nadeln. Das Absorptionsspectrum seiner Lösungen ist charakteristisch und dabei total verschieden von dem des Indigblaus. Das Indigpurpurin ist isomer mit Indigblau und identisch mit dem von Baeyer und Emmerling¹⁾ aus Isatin durch Behandlung mit Acetylchlorür, Dreifachchlorphosphor und Phosphor erhaltenen. Die Substanz verhält sich im Allgemeinen wie Indigblau, sublimirt ebenso und giebt z. B. auch eine Küpe, ist indessen den Oxydationsmitteln gegenüber weit beständiger. Die Analyse ergab folgendes Resultat:

	Gefunden	Berechnet
C	73.2	73.3
H	3.7	3.8
N	10.5	10.7.

Chloroxindolchlorid.

Fünffachchlorphosphor wirkt auf Oxindol ebenso energisch ein wie auf Isatin, das Produkt der Reaction ist aber schwerer zu isoliren,

¹⁾ Diese Berichte III, 514.

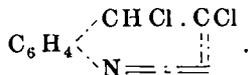
da leicht Verharzung eintritt. Man verfährt am besten folgendermassen. Oxindol in Mengen von 2 g wird mit dem 3—4fachen Gewicht Fünffachchlorphosphor und wenig Phosphoroxychlorid einige Minuten auf 50—60° erwärmt. Man löst darauf die flüssige Masse in Aether und giesst die bräunliche Lösung in einen Kolben, in welchem sich mit Wasser angerührte Schlemmkreide befindet. Nach dem Verdampfen des Aethers destillirt man im Dampfstrom, wobei Oeltropfen übergehen, welche schon im Kühler erstarren.

Das so erhaltene Chloroxindolchlorid besitzt einen zugleich an Indol und an Faeces erinnernden und dabei etwas stechenden Geruch, der besonders beim Kochen mit Wasser hervortritt. Unter Wasser schmilzt es beim Kochen, trocken erhitzt erst bei 103—104° und erstarrt dann zu einer krystallinischen Masse. Aus heissem Wasser, in dem es ziemlich schwer löslich ist, scheidet es sich in glänzenden, farblosen Blättchen aus, genau ebenso wie Indol. In Alkohol, Aether, Eissessig, Benzol, Ligroin ist es sehr leicht löslich.

Das Chloroxindolchlorid besitzt die Zusammensetzung $C_8H_5Cl_2N$:

	Gefunden			Berechnet
C	52.0	51.4	51.8	51.6
H	3.1	3.1	2.9	2.7
Cl	38.0	—	—	38.17
N	7.9	—	—	7.5.

Der Vorgang bei der Bildung desselben besteht darin, dass zunächst die CONH-Gruppe des Oxindols in derselben Weise wie beim Isatin angegriffen und in CCIN verwandelt wird, zugleich findet aber auch Ersetzung eines Wasserstoffatoms durch ein Chloratom unter Bildung von Dreifachchlorphosphor statt. Die Frage ob dieses Chloratom in das Benzol oder in die Seitenkette tritt, kann leicht entschieden werden, da das Dioxindol bei der Einwirkung von Fünffachchlorphosphor denselben Körper liefert, wodurch bewiesen ist, dass das Chlor an die Stelle des Hydroxyls im Dioxindol tritt und also sich in die Seitenkette begiebt. Die Formel des Chloroxindolchlorids ist demnach folgende:



Sehr bemerkenswerth ist die grosse Beständigkeit des Chloroxindolchlorids. Von Kalilauge wird es zwar gelöst, durch Säuren aber unverändert wieder ausgefällt, während Isatinchlorid schon durch Wasser zersetzt wird. Ebenso wirkt Natriumamalgam weder in wässriger, noch in alkoholischer oder essigsaurer Lösung darauf ein, kurz es finden sich die Chloratome in diesem Körper ähnlich fest gebunden vor wie im Chlorbenzol. Die Substanz hat ferner keinen basischen Charakter und verbindet sich nicht mit Pikrinsäure. Concentrirte

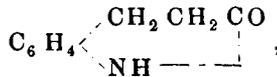
Schwefelsäure zersetzt dieselbe sofort unter Chlorwasserstoffentwicklung und Bildung eines in Wasser unlöslichen, amorphen, grünen Körpers von offenbar sehr complicirter Natur.

Indol aus Chloroxindolchlorid.

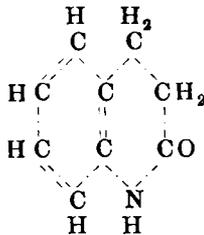
Die Zusammensetzung des Chloroxindolchlorids stimmt mit der eines zweifach gechlorten Indols überein, auch gelingt es leicht auf trockenem Wege durch Erhitzen mit Zinkstaub oder mit Kalihydrat und Eisenfeile Indol daraus darzustellen. Schwieriger ist indessen diese Ueberführung auf nassem Wege zu bewerkstelligen. Es ist oben schon bemerkt, dass Natriumamalgam Chloroxindolchlorid nicht angreift. Trägt man aber in eine kochende alkoholische Lösung Natriumstücke ein, so entweichen bei steigender Temperatur Dämpfe, welche einen mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn roth färben. Noch besser gelingt dieser Versuch bei Anwendung von Amylalkohol. Sehr auffallend ist das Verhalten des Chloroxindolchlorids gegen rauchende Jodwasserstoffsäure, indem dadurch das Chlor unter starker Jodausscheidung schon in der Kälte eliminirt wird. Leider bildet sich dabei aber nicht, wie man erwarten konnte, Indol, sondern ein amorphes, farbloses Körper, den ich vorläufig Retinindol nennen will. Zur Darstellung desselben trägt man Chloroxindolchlorid in mit Jodwasserstoffgas gesättigten Eisessig ein, der zur Entfernung des Jods mit einer Lösung von Phosphor in Schwefelkohlenstoff versetzt ist. Aus der Eisessiglösung fällt Wasser weisse, amorphe Flocken von Retinindol, welche nicht zum Krystallisiren gebracht und daher auch nicht analysirt werden konnten. Das Retinindol besitzt schwach basische Eigenschaften, ist in Alkohol und Eisessig leicht, in Natronlauge unlöslich. Mit Wasserdämpfen ist es nicht flüchtig. In Eisessig gelöst und mit salpetrigsaurem Kali versetzt giebt es eine rothe Lösung, aus der Wasser rothe Flocken fällt. Mit Eisessig ertheilt es ferner einem mit Salzsäure befeuchteten Fichtenspahn eine rothe Färbung. Diese Farbenreactionen stimmen, wie man sieht, mit dem Verhalten des Indols vollständig überein, und andererseits erinnert die Beschaffenheit dieses Körpers sehr an das von Hrn. Königs im hiesigen Laboratorium vor kurzem dargestellte, amorphe Reductionsprodukt des Chinolins, welches ebenfalls durch salpetrige Säure roth gefärbt wird. Beim Erhitzen des Retinindols destillirt unter theilweiser Verkohlung ein krystallinisch erstarrendes Oel über, welches alle Eigenschaften des Indols besitzt. Fasst man diese Reactionen zusammen, so wird es in hohem Grade wahrscheinlich, dass das Retinindol zum Indol in derselben Beziehung steht, wie der Königs'sche Körper zum Chinolin.

Die eben geschilderten, interessanten Umwandlungsprodukte des Oxindols führten darauf, verwandte Körper aufzusuchen, um dieselben ebenfalls der Einwirkung von Fünffachchlorphosphor auszusetzen. So

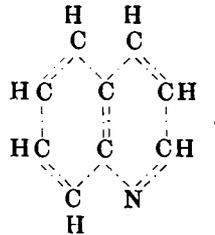
hat Hr. Jackson auf meine Veranlassung aus der methyilirten Phenyl-essigsäure — der Hydratropasäure — das methyilirte Oxindol mit dem Methyl in der Seitenkette, dargestellt und ist mit dem Studium desselben beschäftigt. Aus der Reihe der Zimmtsäure sind zwei Oxindole bekannt, das Carbostyryl und das Hydrocarbostyryl von Buchanan und Glaser ¹⁾. Das Carbostyryl, welches nach meinen Versuchen das innere Anhydrid der Orthoamidozimmtsäure zu sein scheint, unterscheidet sich dadurch von dem Oxindol, dass es ebenso wie das Cumarin nicht spontan aus der zugehörigen Säure entsteht, sondern nur unter gewissen Bedingungen. Das Hydrocarbostyryl entspricht dagegen völlig dem Oxindol. Reducirt man die rohe Nitrohydrozimmtsäure mit Zinn und Salzsäure und versetzt die Flüssigkeit mit einem Ueberschuss von Natronlauge, so extrahirt Aether sofort das Hydrocarbostyryl, welches keine sauren, wohl aber schwach basische Eigenschaften besitzt. Der so erhaltene Körper,



verhält sich nun gegen Fünffachchlorphosphor genau wie Oxindol. Man erhält ein mit Wasserdämpfen flüchtiges, leicht krystallisirendes Produkt, welches schwach nach Chinolin riecht. Behandelt man dasselbe in alkoholischer Lösung mit Natriumamalgam, so wird Chlor entzogen und ein nicht flüchtiger, farbloser Körper gebildet, der, mit Chromsäure oxydirt auf Zusatz von Natronlauge ein ganz wie Chinolin riechendes, flüchtiges, basisches Oel liefert. Die Bildung von Chinolin auf diesem Wege, welche übrigens noch der genaueren experimentellen Bestätigung bedarf, hat zwar nichts Auffallendes, wenn man sich der Körner'schen Formel erinnert:



Hydrocarbostyryl



Chinolin nach Körner

jedoch dürfte der dadurch in Aussicht gestellte Zusammenhang zwischen der Chinin- und der Indigogruppe einer besonderen Beachtung werth sein. Ich möchte mir das Studium analoger Orthoamidosäuren in dieser Richtung und speciell die Einwirkung des Fünffach-

¹⁾ Zeitschr. f. Chemie 1869.

chlorphosphors auf dieselben vorbehalten, und sage schliesslich Hrn. P. Friedländer für die eifrige Unterstützung, welche er mir bei dieser Arbeit hat angedeihen lassen, meinen besten Dank.

122. W. Demel: Ueber das Amidonitrosulfuret des Eisens.

[Auszug aus einer der k. Akademie d. Wissensch. zu Wien vorgelegten Arbeit.]
(Eingegangen am 13. März.)

Durch Reaction von Schwefelammonium, salpetrigsaurem Kali und einer Eisenoxydulsalzlösung erhielt Roussin¹⁾ das „Binitrosulfuret des Eisens“ und gab dieser Verbindung die Formel:



Nach ihm beschäftigte sich Porczinsky²⁾ und später Rosenberg³⁾ mit dieser Substanz. Beide gaben neue Darstellungsmethoden an und stellten neue Formeln auf.

Die differirenden analytischen Resultate und Ansichten über diese interessante Verbindung veranlassten mich, dieselbe einer Untersuchung zu unterziehen. Ich befolgte die Darstellungsmethode Roussin's, es gelang mir aber trotz mehrfacher Modificationen niemals, eine vollständige Auflösung des bei der oben erwähnten Reaction entstehenden Niederschlages herbeizuführen; aus dem Filtrate jedoch erhielt ich Krystalle, zuerst in Form von schwarzen Nadeln, beim Unkrystallisiren aus Wasser aber als prachtvoll glänzende, kleine, schwarze Prismen.

Nach vielen Versuchen erwies sich folgende Darstellungsart am geeignetsten. Man löst 20 g salpetrigsaures Kali (von Trommsdorff) in 300 ccm Wasser und bringt die Lösung zum Sieden, worauf 40 ccm gewöhnliche Schwefelammoniumlösung zugesetzt werden, und dieses Gemenge wenige Minuten lang erhitzt wird. Unter Umschwenken des Kolbens, in welchem die Reaction stattfindet, wird dann eine Lösung von 33 g krystallisirtem Eisenvitriol in 200 ccm Wasser nach und nach zugesetzt und die Flüssigkeit noch zehn Minuten lang sieden gelassen. Hierbei löst sich der entstandene schwarze Niederschlag zum Theile auf, während die Flüssigkeit eine dunkelbraungrüne Farbe annimmt. Man filtrirt, und es scheiden sich aus dem Filtrate die schwarzen Krystalle aus. Die Mutterlaugen zersetzen sich beim Eindampfen auf dem Wasserbade unter Abscheidung einer braunen, Schwefel und Eisen enthaltenden Substanz.

Die Krystalle zersetzen sich an der Luft, lassen sich indessen im luftverdünnten Raume und am besten in zugeschmolzenen Röhren

1) Ann. Chem. Pharm. 107. 120.

2) Ann. Chem. Pharm. 125. 302.

3) Diese Berichte III, 312.