

Es wäre uns nun erwünscht gewesen, die nach der vorliegenden chemischen Untersuchung kaum zweifelhafte Identität der beiden Körper noch auf krystallographischem Wege durch eine Messung der Goldsalze bestätigt zu sehen. Die Herren Salkowski besaßen die grosse Liebenswürdigkeit, das von ihnen dargestellte Goldsalz aus Fibrin uns zu einer solchen Untersuchung zu leihen, wofür wir ihnen zu bestem Danke verpflichtet sind. Das Salz zeigte denselben Schmelzpunkt wie das obige Goldsalz (86—87°). Leider ist es uns nicht gelungen, die Salze in einer für die Messung geeigneten Form zu gewinnen. Hr. Privatdocent Dr. C. A. Tenne, Custos an der hiesigen mineralogisch-petrographischen Sammlung, hat der Untersuchung des unzulänglichen Materiales viel Zeit und Mühe gewidmet, wofür wir ihm herzlich danken; aus seinen Mittheilungen an uns sei nur das Eine hervorgehoben, dass die mikroskopische Untersuchung keinen zweifellosen Grund oder Beweis für die Identität der beiden Salze, allerdings auch keinen für die entgegengesetzte Eigenschaft ergeben hat, und dass die Salze sicher nicht dem rhombischen, sondern wahrscheinlich dem monoklinen Systeme angehören.

229. C. Schotten: Ueber Isatinblau, einen aus der Verbindung von Isatin und Piperidin entstehenden Farbstoff.

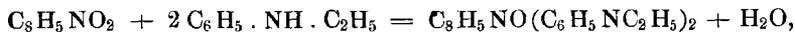
[Aus der chemischen Abtheilung des physiologischen Instituts zu Berlin.]

(Vorgetragen in der Sitzung am 27. April vom Verfasser.)

Während sich Isatin mit Ammoniak in den verschiedensten Verhältnissen vereinigt, sodass aus den beiden Componenten unter Austritt von Wasser eine ganze Anzahl von Verbindungen ¹⁾ entsteht, gestaltet sich die Einwirkung organischer Basen auf das Isatin weit einfacher. Primäre Basen ²⁾, wie Amylamin und Anilin, wirken in der Weise, dass äquimoleculare Mengen von Base und Isatin unter Austritt von einem Molekül Wasser zusammentreten,



von secundären Basen ³⁾, wie Aethylanilin, vereinigen sich zwei Moleküle unter Austritt von einem Molekül Wasser mit Isatin

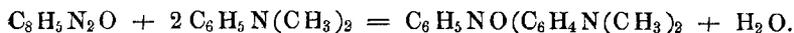


¹⁾ Vergl. Beilstein, 2. Aufl. Bd. II, S. 1035 ff.

²⁾ Schiff, Ann. Chem. Pharm. 144, S. 45; Engelhardt, Jahresbericht 1855, S. 541.

³⁾ Schiff, loc. cit. S. 55.

tertiäre Basen¹⁾ endlich wirken nur unter Zuhülfenahme von Chlorzink, wie gewisse Kohlenwasserstoffe und Phenole, es treten zwei Moleküle der Base mit einem Molekül Isatin unter Austritt von einem Molekül Wasser zusammen



Um auch das Verhalten secundärer Basen mit einem zweiwerthigen Alkoholradical zu Isatin kennen zu lernen, liess ich Piperidin, und zwar in derselben Weise, wie man die primären Basen zur Einwirkung gebracht hat, d. h. in alkoholischer Lösung und im offenen Gefäss, auf Isatin einwirken.

Dipiperidylisatin.

Erwärmt man eine alkoholische Lösung von Isatin mit der bimolecularen Menge von Piperidin auf dem Wasserbad, so beginnt sehr bald die Abscheidung eines farblosen krystallisirten Körpers und nimmt im weiteren Verlauf der Digestion zu. Lässt man nach Ablauf etwa einer Stunde erkalten, saugt die Krystalle ab und wäscht mit Alkohol nach, so hat man die neue Verbindung bereits im reinen Zustand. Aus der abfiltrirten Lösung lässt sich durch Zusatz von Wasser eine weitere Menge derselben Verbindung ausfällen. Was die Ausbeute betrifft, so kann man aus 10 g Isatin mit Leichtigkeit 15 g und mehr der Verbindung mit Piperidin erhalten. Die Analyse derselben ergab, dass sich zwei Moleküle Piperidin mit einem Molekül Isatin unter Austritt von Wasser vereinigt haben:



	Ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}$		Gefunden	
C ₁₈	216	72.24	71.66	— pCt.
H ₂₅	25	8.36	8.47	— »
N ₃	42	14.05	—	13.68 »
O	16	5.35	—	— »
	299	100.00		

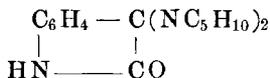
Das Dipiperidylisatin krystallisirt aus Alkohol, in welchem es sich zumal in der Kälte nicht leicht löst, in farblosen flachen Prismen. Noch viel schwieriger, als in Alkohol, löst es sich in Aether und fast gar nicht in Benzol und in Chloroform.

Das Dipiperidylisatin lässt sich ohne Zersetzung auf 100° und wenige Grade darüber erhitzen; über die Veränderung, welche es in höherer Temperatur erleidet, soll im folgenden Abschnitt ausführlicher gesprochen werden. Gegen Mineralsäuren ist es wenig beständig; beim Uebergiessen mit solchen entsteht zunächst eine schön blutrothe bis kirschrothe Lösung, dann Spaltung in Isatin und Piperidin. Etwas beständiger ist es gegen Alkalien, wird aber in der Wärme ebenfalls

¹⁾ Baeyer und Lazarus. diese Berichte XVIII, 2642.

in seine Componenten gespalten. In Eisessig löst sich das Dipiperidylisatin unter Zersetzung mit grüner Farbe; über sein Verhalten zu Säureanhydriden und Säurechloriden wird, wie über dasjenige in höherer Temperatur, im folgenden Abschnitt gesprochen werden.

Ueber die Structur des Dipiperidylisatins, wie des Isatins selbst, welches letztere nach den Untersuchungen von Baeyer¹⁾ in zwei tautomeren Formen, als Hydroxyl- und als Imidverbindung auftritt, hat mir die vorliegende Untersuchung einen Aufschluss nicht gegeben. Man könnte annehmen, dass zuuächst ein Molekül Piperidin auf die Hydroxylgruppe des Isatins unter Wasseraustritt wirke, so wie es wohl bei der Einwirkung des Ammoniaks auf eine warme alkoholische Isatinlösung geschieht, und dass sich dem ersten Product ein zweites Molekül anlagert, mit mehr Wahrscheinlichkeit wird man aber annehmen, dass die Imidwasserstoffatome von zwei Molekülen Piperidin mit einem Sauerstoffatom des als Imidverbindung zu denkenden Isatins als Wasser austreten unter Bildung einer Verbindung:



von solcher Structur, wie sie Baeyer und Lazarus²⁾ für die Verbindungen des Isatins mit Kohlenwasserstoffen, Phenolen und tertiären Basen statuiren.

I s a t i n b l a u.

Erhitzt man das Dipiperidylisatin über 100° hinaus und lässt dabei die Temperatur ganz langsam ansteigen, so geht es mit vorübergehender Blaufärbung unter Abgabe von Piperidin, aber unter Wahrung seines krystallinischen Aussehens in einen braunen, in Alkohol übrigens schwer löslichen, Körper über. Die Bestimmung der Gewichtsabnahme zeigt, dass, wenn bei etwa 150° ein constantes Gewicht erreicht ist, nicht ganz die einem Molekül Piperidin entsprechende Gewichtsmenge sich verflüchtigt hat. Während bei einer derartigen Umsetzung je 299 Gewichtstheile auf 214 Theile reducirt werden müssten, wurden in zwei Versuchen statt der Zahl 214 die Zahlen 224.9 bzw. 225.7 erhalten.

Ganz anders als bei langsam ansteigendem Erhitzen verhält sich das Dipiperidylisatin, wenn man es schnell auf eine zwischen 125 und 160° liegende Temperatur erhitzt und gleichzeitig durch Evacuiren des Gefässes oder durch Ueberleiten eines Luft- oder Gasstromes dafür sorgt, dass das aus der Verbindung entweichende Piperidin fortgeführt wird. Bei derartig raschem Erhitzen geht das Dipiperidyl-

¹⁾ Baeyer und Oekonomides, diese Berichte XV, 2093.

²⁾ Diese Berichte XVIII, 2637.

isatin, und zwar unter annähernder Wahrung seiner Krystallform, in einen blauen Farbstoff über und die Feststellung der Gewichtsabnahme zeigt, dass in diesem Fall weit mehr als ein Molekül Piperidin abdestillirt ist; zwei Moleküle der Verbindung mit zusammen vier Molekülen Piperidin haben fast drei Moleküle des Letzteren abgegeben. In einem mit 1.46 g Substanz unter Anwendung des Vacuums ausgeführten Versuche, welcher aus äusseren Gründen nicht ganz bis zu Ende geführt werden konnte, ergab sich eine Gewichtsabnahme von 0.542 g, während die nur der Hälfte des in der ursprünglichen Verbindung vorhandenen Piperidins entsprechende Menge 0.415 g beträgt und auch die Elementaranalyse des blauen Rückstandes mit 72.04 pCt. C und 5.88 pCt. H zeigte, dass mehr als die Hälfte des Piperidins abdestillirt war, denn die Verbindung von 1 Mol. Isatin mit 1 Mol. Piperidin mit dem Moleculargewicht 214 enthält 6.54 pCt. Wasserstoff.

Die Versuche, den blauen Farbstoff durch Erhitzen des Dipiperidylisatins zu gewinnen, wurden indessen nicht fortgesetzt, da ich schon vorher eine weit glattere Methode zur Darstellung desselben aufgefunden hatte, nämlich die Behandlung des Dipiperidylisatins mit Säureanhydriden.

Uebergiesst man das farblose Isatinderivat mit Essigsäureanhydrid oder mit Propionsäureanhydrid, so wird die ganze Masse schon bei gewöhnlicher Temperatur und im Verlauf von wenigen Secunden tief indigoblauf. Bei der Herstellung grösserer Mengen des Farbstoffes wurde das Dipiperidylisatin gewöhnlich mit dem mehrfachen Gewicht Essigsäureanhydrid übergossen, in einer verschlossenen Flasche tüchtig umgeschüttelt oder unter zeitweiligem Umschütteln eine Zeit lang auf etwa 60° erwärmt, dann die blaue Masse in Wasser gegossen und nach dem Absitzen abgesaugt und mit Wasser ausgewaschen. Ein anderes Mal wurde das Dipiperidylisatin mit Essigsäureanhydrid und absolutem Aether mehrere Stunden im zugeschmolzenen Rohre auf 100° erhitzt und der entstandene blaue Farbstoff abfiltrirt und mit Aether ausgewaschen. Es hat sich gezeigt, dass in allen Fällen derselbe Körper entstanden war.

Das Isatinblau erscheint dem unbewaffneten Auge als ein tiefblaues, bisweilen fast schwarzes, schwach glänzendes Pulver, welches sich, zumal nach nochmaligem Eindampfen mit wenig Eisessig, unter dem Mikroskop als aus flachen prismatischen Krystallen bestehend ausweist. Die Krystalle besitzen in hohem Grade die Eigenschaft des Dichroismus. Durch einen Nicol betrachtet erscheinen sie abwechselnd goldgelb und je nach ihrer Dicke farblos oder schwach grünlichblau; und der an der Glaswandung haften gebliebene oder mit Hülfe eines Pistills auf eine Glasplatte aufgestrichene Farbstoff erscheint im durchfallenden Lichte tiefblau, im reflectirten goldgelb und glänzend. Wie schon aus der Herstellungsweise hervorgeht, lässt sich der Farbstoff

ohne Zersetzung auf eine Temperatur von mindestens 160° erhitzen. Bei etwa 230° erfolgt vollkommene Zersetzung unter Destillation eines braunen Oels.

Das Isatinblau löst sich mässig leicht in Eisessig, noch weniger leicht in Alkohol und in Aether; die Lösungen sind tief indigoblau gefärbt. In Benzol und in Chloroform löst sich der Farbstoff nicht.

Im Spectralapparat betrachtet zeigt die blaue Eisessiglösung einen Absorptionsstreifen zwischen 655 und $628 \mu\mu$ ($35 - 41$ der Kirchhoff'schen Scala). Der sehr kräftige Streifen fällt nach der rothen Seite scharf, nach der gelben allmählich ab. Das Roth jenseits $655 \mu\mu$ wird auch bei starker Concentration der Lösung ungeschwächt durchgelassen, während bei derselben Concentration in allen anderen Theilen des Spectrums eine schwache continuirliche Absorption stattfindet. Der Streifen liegt in derselben Spectralgegend, wie derjenige einer schwefelsauren Indigolösung, wie man sie für analytische Zwecke herstellt; doch reicht der letztere bei etwa gleicher Farbenintensität von 643 bis $616 \mu\mu$ ($38.5 - 44$ d. K. S.) und im Violett zeigt sich eine viel stärkere continuirliche Absorption als beim Isatinblau. Hat die Essiglösung des Isatinblaus eine Zeit lang gestanden, so gewahrt man neben jenem Streifen einen zweiten ganz schwachen im Gelbgrün zwischen 589 und $580 \mu\mu$ ($50 - 53$ d. K. S.); er ist durch eine theilweise Zersetzung des Farbstoffs zu Stande gekommen.

Bei längerem Stehen der Eisessiglösung, schneller beim Kochen, geht das Blau allmählich in Roth über und unter nicht näher untersuchten Bedingungen entsteht zuweilen ein in Aether mit prachtvoll purpurrother beständiger Farbe löslicher Körper. Gleich rothe Lösungen erhält man auch, wenn man das Dipiperidylisatin mit wasserfreier Ameisensäure oder mit Säurechloriden behandelt.

Viel leichter, als durch Eisessig, wird das Isatinblau durch Mineralsäuren zersetzt. Einigermassen beständig ist es aber gegenüber Alkalien. Man kann eine Zeit lang sogar mit alkoholischem Alkali kochen, ehe die blaue Farbe der Lösung verschwunden ist, um einem schönen Kirschroth Platz zu machen.

Unterwirft man das Isatinblau mit alkoholischer Kalilauge der Destillation, so geht kein Piperidin über. Als etwa 6 g des Farbstoffs in dieser Weise behandelt worden waren, blieben nach dem Eindampfen des mit Salzsäure angesäuerten Destillats nur Spuren einer nach Acetamid riechenden Substanz. Aus der zurückbleibenden alkalischen Lösung lässt sich durch Säuren nicht Isatin fällen, sondern ein in Alkohol nur schwierig löslicher braunrother Körper, welcher die Indopheninreaction nicht giebt. Dieses Verhalten scheint mir zu beweisen, dass das bei der Farbstoffbildung betheiligte Piperidin hierbei gleichzeitig mit dem Isatin eine durchgreifende Umsetzung erleidet.

Behufs Feststellung der Zusammensetzung des Isatinblaus wurde ausser der Elementaranalyse sowohl die Menge Farbstoff, als auch die Menge Piperidin bestimmt, welche bei der Zersetzung von abgewogenen Mengen von Dipiperidylisatin unter der Einwirkung des Essigsäureanhydrids entstehen. Die letzteren Bestimmungen führten wieder zu dem Ergebniss, dass aus zwei Molekülen Dipiperidylisatin mit vier Molekülen Piperidin drei Moleküle Piperidin abgespalten werden.

Einmal nämlich lieferten 5 g Dipiperidylisatin 2.75 g Farbstoff, entsprechend einem Verlust von etwa 2.25 g Piperidin oder auf das Moleculargewicht bezogen 134 Theile statt der berechneten 127; andererseits lieferten 11.9 g des farblosen Isatinderivates 4.9 g Piperidin statt der berechneten 5.07 g. In dem letzteren Falle wurde das Piperidin in der Weise bestimmt, dass die essigsäure Lösung des Farbstoffs mit Salzsäuregas gesättigt, behufs Spaltung des Acetpiperidins mehrere Stunden am Rückflusskühler gekocht und dann eingedampft wurde. Als Rückstand blieben hier 7 g fast farbloses salzsaures Piperidin.

Auf die soeben mitgetheilten Bestimmungen habe ich deswegen einen so grossen Werth gelegt, weil mir die Elementaranalyse des Farbstoffs einen befriedigenden Aufschluss über die Structur desselben nicht gegeben hat; d. h. so sehr ich durch die Uebereinstimmung der Analysen von auf verschiedene Weise hergestellten Präparaten von der constanten Zusammensetzung des Farbstoffs überzeugt bin, so wenig vermag ich aus den erhaltenen Werthen eine Formel zu berechnen, welche aus der Herstellungsweise des Körpers erklärlich wäre.

Für die folgenden Analysen war Präparat:

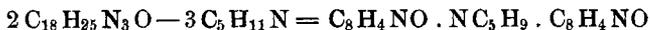
I durch Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Aether im Rohr und durch Auswaschen mit Aether,

II durch Erwärmen mit Essigsäureanhydrid, Eingiessen in Wasser und Auswaschen mit Wasser,

III durch Eindampfen von II mit wenig Eisessig und Auswaschen mit Wasser hergestellt. Die Stickstoffbestimmung ist mit Präparat II ausgeführt worden. Es mag auch daran erinnert werden, dass die oben mitgetheilte Analyse des durch Erhitzen von Dipiperidylisatin erhaltenen Farbstoffs bezüglich des Werthes für Kohlenstoff (72.04) mit den folgenden übereinstimmt.

	I.	II.	III.
C	72.12	72.12	72.21 pCt.
H	5.24	5.24	5.28 »
N	—	11.73	— »

Mit diesen Werthen will ich diejenigen zusammenstellen, welche einer Verbindung entsprechen, die durch Abspaltung von 3 Molekülen Piperidin aus 2 Molekülen Dipiperidylisatin entstanden wäre,



Berechnet für $C_{21}H_{17}N_3O_2$

C	73.47	pCt.
H	4.96	»
N	12.24	»
O	9.33	»

Gegenüber diesen Zahlen muss man in der analysirten Substanz ein erhebliches Deficit an Kohlenstoff und Stickstoff constatiren. Man kann diesen Befund nicht etwa durch die Annahme der Bildung einer Acetylverbindung oder der Verunreinigung des Farbstoffs mit einer Acetylverbindung zu erklären suchen und zwar deshalb nicht, weil auch in dem durch Erhitzen gewonnenen Präparate nur 72.04 pCt. Kohlenstoff gefunden worden sind; ich glaube vielmehr, dass der reine Farbstoff die gefundene Zusammensetzung hat. Diejenige Formel, welche den mitgetheilten und allein ausgeführten, nicht etwa aus einer grösseren Anzahl ausgesuchten, Analysen vielleicht am besten entsprechen würde, von deren Zustandekommen ich aber zur Zeit keine Rechenschaft geben kann, ist die Formel $C_{36}H_{30}N_5O_4$ mit

C	72.48	pCt.
H	5.03	»
N	11.74	»
O	10.74	»

und die Analyse bestätigt somit die schon oben ausgesprochene Ansicht, dass das bei der Ueberführung des Dipiperidylisatins in den Farbstoff nicht austretende Piperidin beim Eintritt in das Farbstoffmolekül eine Zersetzung erleidet.

Nach Durchsicht der Literatur nun bezüglich etwaiger dem beschriebenen Isatinblau verwandter Farbstoffe scheint mir besonders derjenige bemerkenswerth, welchen Victor Meyer ¹⁾ und Ciamician und Silber ²⁾ durch die Einwirkung von Pyrrol auf eine mit Schwefelsäure angesäuerte wässrige Isatinlösung erhalten haben und bezüglich dessen Bildungsweise und Constitution auch die genannten Autoren zu einem abschliessenden Urtheil nicht gekommen sind; nach Vergleichung der Eigenschaften und der durch die Analysen gewonnenen Zahlen halte ich sogar die Identität der in Rede stehenden Farbstoffe nicht für ausgeschlossen. Weiter ist aber auch die Existenz einer

¹⁾ V. Meyer, diese Berichte XVI, 2974; V. Meyer und Stadler ebenda XVII, 1034.

²⁾ Ciamician und Silber, ebenda XVII, 142.

Beziehung des Isatinblaus zum Indin und zum Isatopurpurin ¹⁾ nicht unwahrscheinlich, zumal wenn man die Farbenveränderungen, beziehungsweise die Umwandlung in rothe Farbstoffe berücksichtigt, welche das Isatinblau und das Dipiperidylisatin unter der Einwirkung von Alkalien, Säuren und Säurechloriden erleidet.

Mit der Untersuchung der Einwirkung des Piperidins auf Chinone und Hydrochinone bin ich gegenwärtig beschäftigt.

230. A. Pinner und R. Wolfenstein. Ueber Nicotin.

[II. Mittheilung vorgetr. von Hrn. Pinner in der Sitzung am 13. April.]

(Eingegangen am 30. April.)

Ueber die Einwirkung von Benzoylchlorid auf Nicotin. Bereits vor 30 Jahren hat Herr H. Will in einer kurzen Notiz in Liebigs Annalen (Bd. 118, S. 206) eine Beobachtung über die Wirkung von Benzoylchlorid auf Nicotin mitgetheilt, deren Beschreibung hier wörtlich folgt:

»Vermischt man Nicotin nach und nach mit Chlorbenzoyl, so vereinigen sich beide unter starker Erhitzung zu einer dicken zähen Masse, die ganz geruchlos ist, wenn man einen Ueberschuss des einen oder des andern Körpers vermeidet. Auch bei längerem Stehen wird die Verbindung nicht krystallinisch. Versetzt man eine Lösung von Nicotin in wasserfreiem Aether mit Chlorbenzoyl, so scheidet sich die nämliche zähflüssige Verbindung aus, welche aber schon nach wenigen Stunden unter der Schicht des wasserfreien Aethers zu strahlig krystallinischen, weissen, wawellitähnlichen Kugeln erstarrt. Mit (feuchter) Luft in Berührung zerfliessen dieselben in kurzer Zeit zu einem gelblichen Syrup«.

Dann folgen Analysenergebnisse:

Gefunden		Ber. für $C_{12}H_{12}NOCl$;
C = 64.9 pCt.	64.6 pCt.	C = 65.01 pCt.
H = 5.2 »	5.7 »	H = 5.41 »
Cl = 16.1 »	15.8 »	Cl = 16.0 »

»Die Verbindung lässt sich hiernach betrachten als salzsaures Benzoylnicotin $\left. \begin{matrix} C_5H_5 \\ C_7H_5O \end{matrix} \right\} N \cdot HCl$, oder wahrscheinlicher

¹⁾ Vergl. Beilstein, 2. Aufl. Bd. II S. 1042 und 1038.