

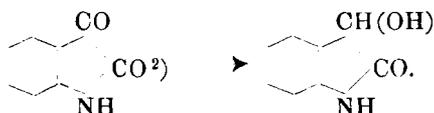
obwohl sie in einer Kohlendioxydatmosphäre 5 Stunden zu schwachem Sieden erhitzt, hierauf mit Wasserdampf übergetrieben und nach dem Trocknen bei gewöhnlichem Druck fractionirt wurde. Bei 233–236° gieng 1 g eines schwach gelblichen Oeles über, das Permanganat in Sodalösung entfärbte und allerdings Estergeruch besass, aber, nach der deutlichen Stickstoffreaction zu urtheilen, der Hauptsache nach aus unverändertem Pyrazolinderivat bestand.

#### 145. Gustav Heller: Ueber die Reduction des Isatins.

[Mittheilung aus dem chemischen Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 2. März 1904.)

Die Reduction des Isatins hat seit der umfassenden Untersuchung A. Baeyer's über die Indigogruppe keine Bearbeitung gefunden. Es sei kurz daran erinnert, dass das Isatin nach den Versuchen von A. Baeyer und C. A. Knop<sup>1)</sup> durch Natriumamalgam in Dioxindol übergeführt wird, indem zwei Wasserstoffatome addirt werden:



Schon früher war durch O. L. Erdmann<sup>3)</sup> bekannt geworden, dass Isatin durch Schwefelammonium in eine farblose, schwer lösliche Substanz verwandelt wird, welche er Isatyd nannte. Die richtige

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. 140, 1 [1866].

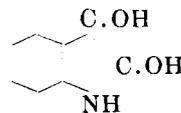
<sup>2)</sup> Dieses Symbol kommt dem freien Isatin und seinen sauren Lösungen zu. (Vergl. A. Baeyer, diese Berichte 33, Sonderheft LXV [1900]). In den alkalischen Lösungen und Salzen besitzt die Verbindung dagegen die tautomere Formel. (Der Uebergang lässt sich, worauf P. Friedländer und H. Ostermaier (diese Berichte 14, 1921 [1881]) aufmerksam gemacht haben, durch eine Farbenreaction illustriren, welche namentlich bei einiger Verdünnung sehr deutlich ist. Die anfänglich blautichig-rothe Lösung des Stickstoffnatriumsalzes geht nicht nur beim Erwärmen, wie Friedländer und Ostermaier angaben, sondern auch sehr bald bei gewöhnlicher Temperatur in die hellgelbe des Sauerstoffsalzes über. Isatinsäure wird unter diesen Bedingungen noch nicht oder höchstens spurenweise gebildet, sondern erst beim Kochen, da bei der Einwirkung von Benzoylchlorid nur aus Lösungen, die erhitzt gewesen sind, Benzoylisatinsäure entsteht. Auch beim Ansäuern der alkalischen Isatinlösungen ändert sich die Farbe zunächst kaum, erst allmählich nimmt die Röthung zu, und es krystallisirt dann Isatin aus.)

<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. [1] 24, 15 [1841].

Bruttoformel für diese Verbindung rührt von A. Laurent<sup>1)</sup> her, der zu derselben Zeit Untersuchungen über das Gebiet des Indigos anstellte und die Substanz durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff-Ammoniak auf eine alkoholische Lösung von Isatin erhielt. Er erbrachte durch die Analyse den Beweis, dass das Isatyd aus zwei Molekülen Isatin unter Aufnahme zweier Wasserstoffatome gebildet wird.

A. Baeyer beobachtete dann, dass auch in wässriger saurer Lösung Isatin zu Isatyd reducirt werden kann, während diese Verbindung in alkalischer Lösung als Zwischenproduct zum Dioxindol nicht auftrat.

Als ferneres Reductionsproduct des Isatins führt Baeyer<sup>2)</sup> dann noch das Hydroisatin an, welches durch Schütteln der kalten essigsauren Lösung des Isatins mit Zinkstaub entsteht. Ueber die Constitution beider Verbindungen sind bisher experimentelle Beiträge nicht geliefert worden; vermuthungsweise hat Baeyer bezüglich der Bildungsweise des Hydroisatins die Ansicht geäußert, dass sich die beiden Wasserstoffatome zunächst an je ein Sauerstoffatom anlagern,

dass also die Formel  dem Hydroisatin zukomme,

welches somit die tautomere und labile Form des Dioxindols sei. Diese Annahme stützt sich auf die Angabe Baeyer's, dass eine wässrige, mit wenig Salzsäure versetzte Lösung von Isatin durch Zinkstaub nach kurzem Kochen entfärbt wird, und dass sich mit Aether dann Dioxindol extrahiren lässt, dessen Bildung durch Umlagerung des primär gebildeten Hydroisatins erklärt wurde. Diese Meinung wurde noch durch die Untersuchungen von Joh. Thiele gekräftigt<sup>3)</sup>, welcher im Anschluss an die Resultate der Baeyer und Rupe'schen Muconsäurearbeit gezeigt hat, dass der Wasserstoff bei Zuführung an zwei unmittelbar miteinander verbundene doppelte Bindungen an die beiden Enden tritt. Hydroisatin wäre somit das wahre, dem Brenzcatechin entsprechende Dioxindol.

Versuche zur bequemen Darstellung des Dioxindols veranlassten mich, mit gütigem Einverständnis des Hrn. Geh. Rath v. Baeyer, auch der Natur des Hydroisatins und Isatyds näher zu treten, und es gelang mir, die Constitution der Substanzen zunächst soweit zu klären, als ich fand, dass das Hydroisatin keine selbstständige Existenz

<sup>1)</sup> Journ. für prakt. Chem. [1] 25, 436 [1842].

<sup>2)</sup> Diese Berichte 12, 1309 [1879].

<sup>3)</sup> Diese Berichte 33, Sonderheft LXII [1900].

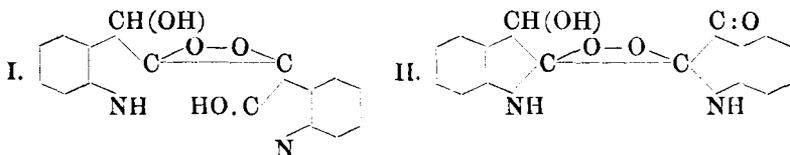
hat, vielmehr mit dem Isatyd identisch ist. Lässt man nämlich die nach Baeyer dargestellte, entfärbte und filtrirte Hydroisatinlösung stehen, welche man zweckmässig mit etwas Wasser versetzt, um die Ausscheidung von essigsauerm Zink zu vermeiden, so setzen sich nach mehreren Stunden schwach gelbe Krystalle ab, deren Menge allmählich zunimmt und die nichts anderes sind als Isatyd. Wegen der Schwerlöslichkeit und leichten Veränderlichkeit der Substanz gelang es nicht, ihre Molekulargrösse nach den üblichen Methoden festzustellen. Auf indirectem Wege liess sich indessen unschwer beweisen, dass die von Laurent angenommene Formel die richtige ist und die Verbindung somit die Zusammensetzung  $C_{16}H_{12}N_2O_4$  besitzt. (Ein Multiplum derselben ist zwar möglich, aber nicht wahrscheinlich.) Da nun Isatin, wie schon erwähnt, bei weitergehender Reduction in saurer Lösung in Dioxindol übergeführt wird, was übrigens in wässriger Lösung nach meinen Versuchen kaum möglich ist, aber unter anderen Bedingungen leicht gelingt, so wird man doch wieder auf die von Baeyer gemuthmaasste Aehnlichkeit mit Chinon und Hydrochinon hingeführt; dann ergiebt sich für das Isatyd von selbst die Stellung des Chinhydrons, und diese entspricht dem ganzen Verhalten desselben am besten. Isatyd ist denn auch, entsprechend dem Chinhydron, eine Verbindung von einem Molekül Isatin mit einem Molekül Dioxindol (dessen Bildung die der isomeren Substanz natürlich vorausgehen kann).

Von verdünntem Alkali wird Isatyd langsam gelöst; es kann also bei der Reduction in alkalischer Lösung als Zwischenproduct nicht erhalten werden; dabei tritt Spaltung ein, in Folge deren beim Ansäuern Isatin auskrystallisirt, und zwar in einer Menge, welche der erwähnten Zusammensetzung entspricht. Der umgekehrte Vorgang, die Synthese aus Isatin und Dioxindol findet indessen nicht so leicht statt, und es bedarf dazu längeren Erhitzens der wässrigen Lösungen beider Componenten auf dem Wasserbade. Die Reaction lässt sich nicht ganz quantitativ gestalten, da das Dioxindol, wie schon Baeyer angiebt, in wässriger Lösung sehr leicht Sauerstoff anzieht und in Isatyd übergeht. In Folge dessen bleibt die Ausbeute an letzterer Substanz immer hinter der Berechnung zurück, da sich ein Theil des Dioxindols, bei der Unmöglichkeit den Sauerstoff vollständig auszuschliessen, ohne Mitwirkung des Isatins umwandelt.

In seinen Reactionen verhält sich das Isatyd wie ein Gemenge von Isatin und Dioxindol, sodass bei den meisten Umsetzungen ein Gemisch mehrerer Substanzen erhalten wird. Ein charakteristisches Derivat lässt sich indessen auf indirectem Wege gewinnen. Baeyer giebt an, dass Acetylisatin sich bei der Reduction dem Isatin analog

verhält und ebenfalls bei gewöhnlicher Temperatur in eine farblose Verbindung übergeführt wird. Diese ist das diacetylrte Isatyd, welches durch Alkali auch gelöst und gespalten wird; unter den Spaltungsproducten liess sich Acetylisatin nachweisen.

Für die Formulirung der Verbindung kommen nur zwei Symbole in Betracht, von denen das Erstere wegfällt, da die Verbindung sich



nicht sofort in Alkali löst, was man von einem zwei Hydroxyle enthaltenden Körper erwarten sollte. Die Bildung eines Diacetylisatyds ist ferner nur mit dem zweiten Symbol vereinbar.

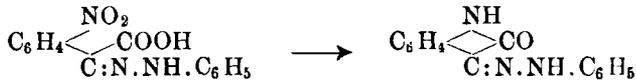
Bemerkenswerth ist noch die Farblosigkeit des Isatyds im Gegensatz zum intensiv gelb gefärbten Chinhydron, gegenüber dem gefärbten Isatin und schwach gefärbten Chinon.

Der Uebergang von Isatin über das Isatyd zum Dioxindol lässt sich am besten in folgender Weise illustriren, die auch zugleich die bequemste Darstellungsmethode letzterer Substanz ist. Fügt man zur kalten Lösung von Isatin in Eisessig Zinkstaub hinzu, so tritt bald Entfärbung ein, und auf Zusatz von etwas Wasser scheidet sich nach kurzer Zeit Isatyd ab, wodurch die Masse eine breiförmige Consistenz annimmt. Erhitzt man nun auf dem Wasserbade unter weiterer Zugabe von Zinkstaub, so findet im Laufe einiger Stunden wieder Lösung statt, und die Flüssigkeit enthält jetzt Dioxindol.

Zur Charakterisirung des Dioxindols wurde dasselbe in Pyridinlösung benzoylirt, wobei auch bei Einwirkung von überschüssigem Benzoylchlorid nur die Monobenzoylverbindung sich bildet, während in alkalischer Lösung zwei Benzoylgruppen eintreten. Von Phenylhydrazin wird Dioxindol nur sehr schwer angegriffen, und es zeigte sich, dass dabei Isatinphenylhydrazon entsteht. Der Vorgang ist folgendermaassen zu erklären. Die Ketongruppe neben der Irido-Gruppe reagirt sehr schwer mit Phenylhydrazin, wie denn auch das Isatin nicht mit dem  $\alpha$ -, sondern dem am  $\beta$ -Kohlenstoff sitzenden Sauerstoff in Wechselwirkung tritt, was durch die Beobachtung von A. Krause<sup>1)</sup>, welcher fand, dass das Hydrazon der *o*-Nitrophenyl-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 23, 3620 [1890].

glyoxylsäure bei der Reduction in Isatinhydrazon übergeführt wird, sichergestellt ist:



In Folge dessen tritt erst eine Reaction ein, wenn das Dioxindol durch den Luftsauerstoff in Isatyd übergeführt worden ist. In der That entsteht auch aus Isatyd lediglich das Hydrazon des Isatins.

Nach diesen Ergebnissen erschien es mir von Interesse, die Synthese des Dioxindols aus *o*-Nitromandelsäure zu versuchen. Ein Weg hierfür ist schon von C. Engler und E. Wöhrle<sup>1)</sup> vorgezeichnet (Hr. Geh. Rath Engler hat mir die weitere Bearbeitung gütigst zugestanden), welche die aus Dibrom-*o*-nitroacetophenon erhaltene Säure reducirten und daraus Dioxindol erhalten haben wollen. Indessen ist diese Synthese nur recht mühsam ausführbar, und die Charakterisirung der Reactionsproducte erscheint nicht genügend, als dass daraufhin der Uebergang von der *o*-Amidomandelsäure zum Dioxindol als definitiv festgelegt zu betrachten wäre.

Das beste Ausgangsmaterial für die Darstellung der *o*-Nitromandelsäure musste natürlich ihr Nitril bilden, aber es war bisher nicht gelungen, dasselbe darzustellen. B. Homolka<sup>2)</sup> hatte schon die Einwirkung von *o*-Nitrobenzaldehyd auf Cyankalium untersucht, aber dabei nur *o*-Azoxybenzoesäure erhalten. Ohne Erfolg hatte dann C. Beyer<sup>3)</sup> beide Agentien zu combiniren versucht. Schliesslich gelang es C. Engler<sup>4)</sup>, diese Verkettung auszuführen und das Nitril in Form des salzsauren Imidoäthers zu isoliren. Das Cyanid selbst blieb noch unbekannt. Ein Fingerzeig für die Darstellung desselben bot sich in der Beobachtung von C. Pape<sup>5)</sup>, dass die Bisulfitverbindung des Benzaldehyds in wässriger Lösung leicht mit Cyankalium unter Bildung von Mandelsäurenitril reagirt. Indessen lässt sich diese Umsetzung nicht ohne weiteres auf den *o*-Nitrobenzaldehyd übertragen, da in verdünnten und mässig verdünnten Lösungen die Reaction nicht eintritt. Das Nitril bildet sich dagegen sehr leicht in ganz concentrirter Flüssigkeit, und die gut krystallisirende Substanz wird damit zu einem bequemen Ausgangsmaterial für synthetische Zwecke. Durch Kochen mit concentrirter Salzsäure wird dieselbe glatt in die von Engler beschriebene *o*-Nitromandelsäure übergeführt. Diese wurde mit Zinkstaub und Essigsäure reducirt und die Flüssigkeit nach der Be-

<sup>1)</sup> Diese Berichte 20, 2203 [1887].    <sup>2)</sup> Diese Berichte 17, 1902 [1887].

<sup>3)</sup> Journ. für prakt. Chem. [2] 31, 390 [1885].

<sup>4)</sup> Diese Berichte 22, 208 [1889].    <sup>5)</sup> Chemiker-Zeitung 20, 90 [1896].

handlung mit Schwefelwasserstoff im Vacuum zur Trockne verdampft. Aus dem Rückstand lässt sich das Dioxindol extrahiren und erwies sich mit dem auf anderem Wege erhaltenen Product identisch.

Die freie *o*-Amidomandelsäure ist, im Gegensatz zu der Ansicht von Engler, nicht existenzfähig, sondern geht sofort, wenn auch nicht glatt, in Dioxindol über; denn, wurde die in obiger Weise dargestellte Amidoverbindung mit Natronlauge übersättigt, so bildete sich bei der Benzoylirung eine unlösliche, amorphe Verbindung, die wohl als verunreinigtes Dibenzoyldioxindol anzusehen ist. Auch bei vorsichtiger Reduction mit salzsaurer Zinnchlorürlösung entsteht nur salzsaures Dioxindol, welches beim Eindampfen der Lösung im Vacuum, meist mit Isatyd vermenget, resultirt. Letztere Substanz scheidet sich auch beim Erhitzen der reducirten Lösung sehr bald ab. Ein dergartiges Präparat dürfte auch das von Engler und Wöhrle analysirte sein.

#### Identität des Isatyds mit Hydroisatin.

Je 0.5 g Isatin<sup>1)</sup> wurden in 15 g Alkohol warm gelöst, dann abgekühlt, 1 g Eisessig zugegeben und mit Zinkstaub bis zur Entfärbung geschüttelt, was sehr bald der Fall ist. Die filtrirte Flüssigkeit nimmt beim Stehen an der Luft unter der Einwirkung des Sauerstoffs rasch eine gelbe Farbe an, indem sich Isatin zurückbildet. Man versetzt zweckmässig gleich nach dem Filtriren mit etwas Wasser und lässt dann verschlossen stehen, worauf im Laufe von einem oder mehreren Tagen das Reactionsproduct in kleinen, schwach gelblichen Knollen, welche aus zahlreichen, mikroskopischen Nadelchen bestehen, sich ausscheidet. (Lässt man die Lösung offen stehen, so scheidet sich ebenfalls Isatyd ab, aber die Farbe der Lösung wird langsam röther, indem auch die ausgeschiedene Substanz allmählich in Isatin übergeht, welches durch Eindampfen des Filtrats krystallisirt erhalten werden kann.) Durch Auskochen mit Alkohol wird dasselbe fast völlig farblos und zeigt dann die Eigenschaften des reinen Isatyds, welches ganz weiss aus Dioxindol erhältlich ist.

0.1506 g Sbst.: 0.3556 g CO<sub>2</sub>, 0.0561 g H<sub>2</sub>O. — 0.1652 g Sbst.: 14 ccm N (20°, 736 mm).

C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>. Ber. C 64.86, H 4.05, N 9.46.

Gef. » 64.40, » 4.14, » 9.41.

Die Verbindung wird von den gebräuchlichen Lösungsmitteln kaum aufgenommen; von Dimethylanilin wird sie beim Erhitzen gelöst und krystallisirt in Schuppen aus, die aber wieder gelb gefärbt sind.

<sup>1)</sup> Der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik bin ich für die Ueberlassung von Material zu Dank verpflichtet.

Weniger brauchbar als Krystallisationsmittel ist siedendes Cumol. Auch einige andere, hoch siedende Substanzen lösen, aber es scheidet sich beim Erkalten nichts aus. Isatyd sintert sehr langsam oberhalb 230° und schmilzt gegen 245° unter Dunkelfärbung und Gasentwicklung. Was die von G. Ciamician und P. Silber <sup>1)</sup> als Hydroisatin bezeichnete Substanz vom Schmp. 217° ist, muss dahingestellt bleiben. Es giebt die Indophenylreaction.

Um die Constitution der Verbindung festzustellen, wurde ihre Synthese durch Combination der Lösungen gleicher Moleküle Isatin und Dioxindol versucht, da nach der Angabe von Wöhler <sup>2)</sup> Chinhydrin durch Vermischen der wässrigen Lösungen von Chinon und Hydrochinon entsteht. Indess erfolgt die Zusammenlegung der fertig gebildeten Componenten hier nicht so leicht, wodurch die völlige Analogie mit dem Chinhydrin nicht vorhanden erscheint, was sich auch aus dem Ungefärbtsein der Verbindung ergibt. Die Lösung der beiden Substanzen scheidet beim Erkalten wieder Isatin ab, und erst beim längeren Erhitzen im Wasserbade (24 Stunden) ist der Endpunkt der Isatydbildung erreicht.

0.1 g Isatin in 10 g Wasser und 0.1013 g Dioxindol in 1.5 g Wasser gaben 0.149 g Isatyd, und beim 2. Versuche 0.156 g Isatyd.

Im zweiten Falle wurde die Röhre vor dem Erhitzen mit Kohlensäure gefüllt und mit Kork und Pergament verschlossen. Die Farbe der Flüssigkeit war nach dem Erhitzen erheblich verblasst und das Isatyd krystallisirt abgeschieden, welches in seinen Eigenschaften mit der beschriebenen Substanz identisch war. Für die Zusammensetzung der Verbindung ergibt sich aus dem Versuche nichts bestimmtes, da auch das Molekularverhältniss 2 Dioxindol auf 1 Isatin für die Menge des gefundenen Isatyds stimmen würde.

Aus dem folgenden Versuche erhellt indessen, dass die Combination dem Verhältniss 1:1 entspricht.

0.404 g Isatyd wurden mit wenig Wasser und Alkali gelöst und mit verdünnter Salzsäure angesäuert; nach 24-stündigem Stehen waren 0.175 g Isatin auskrystallisirt = 87 pCt. der Theorie, auf das Verhältniss 1:1 berechnet.

0.384 g Isatyd, in gleicher Weise behandelt, gaben 0.1765 g Isatin = 93 pCt.

Berücksichtigt man die Löslichkeit des Isatins in Wasser, so dürfte die Zusammensetzung der Substanz sichergestellt sein. Exactere analytische Methoden erscheinen bei den Eigenschaften der Verbindung nicht anwendbar.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 34, 1541 [1901].    <sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 51, 153 [1844].

Wird Isatyd in alkoholischer Suspension mit Phenylhydrazin und etwas Essigsäure erhitzt, so tritt nach einiger Zeit Lösung ein, und beim Erkalten krystallisiert allmählich Isatinphenylhydrazon aus.

Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid in Pyridin tritt ebenfalls Klärung ein; das Reactionsproduct ist indessen nicht einheitlich und enthält unter anderem das später beschriebene Monobenzoyldioxindol. Auch beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat wurden mehrere Substanzen erhalten, von denen eine bei 226 - 227° schmilzt.

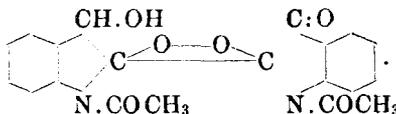
#### Diacetyl-isatyd.

0.5 g Acetylisatin wurden in 10 g Eisessig gelöst und kalt mit Zinkstaub bis zur Entfärbung geschüttelt; das Filtrat wurde mit der gleichen Menge Wasser versetzt, worauf die Substanz sich langsam ausschied. Sie ist ebenfalls recht schwer löslich, lässt sich am besten aus viel heissem Toluol umkrystallisieren und wird so in kleinen Warzen erhalten, welche gegen 195° sintern und bei 198° unter Dunkel-färbung schmelzen. Die Substanz ist leicht löslich in Pyridin, scheidet sich aber nicht mehr ab, mässig leicht auch in heissem Eisessig und sondert sich daraus beim raschen Umlösen auf Zusatz von Wasser in mikroskopischen Stäbchen ab. Bei grösseren Mengen tritt Zersetzung ein. Die Verbindung zeigt zunächst nur schwach grüne Indopheninreaction, welche allmählich in Blau übergeht.

0.1517 g Sbst.: 10.3 ccm N (17.5°, 733 mm).

$C_{20}H_{16}O_6N_2$ . Ber. N 7.37. Gef. N 7.57.

Unter Zugrundelegung der besprochenen Isatydformel ist folgendes Symbol für die Acetylverbindung anzunehmen.



Wird die Substanz mit verdünnter Natronlauge übergossen, so tritt Rothfärbung und allmähliche Lösung ein, wobei die Farbe wieder verblasst. Säuert man jetzt die filtrirte Flüssigkeit mit Salzsäure an, so erhält man ein Gemisch mehrerer Verbindungen, aus welchen durch heisses Benzol Acetylisatin ausgezogen werden kann. Aus heissem Wasser scheiden sich ferner kleine, aus einem Gewirr haarförmiger Nadeln bestehende Knollen vom ungefähren Schmp. 180° ab, sowie Isatin, falls die Einwirkung des Alkalis länger gedauert hat.

#### Dibenzoyl-isatyd.

Die Verbindung ist in genau derselben Weise erhältlich, wie das acetylrte Derivat. Die Substanz ist durch grössere Löslichkeit aus-

gezeichnet und ist leicht löslich in Chloroform, heissem Alkohol, Benzol und Eisessig und krystallisirt aus Alkohol auf Zusatz von Wasser. Schmp. 186°.

#### Dioxindol.

10 g Isatin wurden in 80 g Eisessig warm gelöst und die abgekühlte Flüssigkeit bei gewöhnlicher Temperatur mit Zinkstaub bis zur Entfärbung geschüttelt; es wurden jetzt 10 ccm Wasser zugegeben und auf dem Wasserbade erhitzt. Bei weiterer Zugabe von Zinkstaub und Umschütteln geht das ausgeschiedene Isatyd im Laufe von 2—3 Stdn. allmählich in Lösung. Die nur schwach gelb gefärbte Flüssigkeit wird mit der doppelten Menge Wasser verdünnt, heiss mit Schwefelwasserstoff geättigt und das Filtrat vom Schwefelzink im Vacuum bei 50° zur Trockne verdampft. Der Rückstand enthält meist 1—2 g zurückgebildetes Isatyd, wovon das Dioxindol durch Ausziehen mit heissem Alkohol getrennt und durch wiederholtes Umkrystallisiren gereinigt wird. Grössere Mengen Isatin in einer Operation zu reduciren, ist nicht rätlich, da die Reduction sonst unvermeidlich länger dauert.

0.1741 g Sbst.: 0.4096 g CO<sub>2</sub>, 0.071 g H<sub>2</sub>O. — 0.1451 g Sbst.: 11.9 ccm N (17°, 746 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>N. Ber. C 64.43, H 4.7, N 9.4.

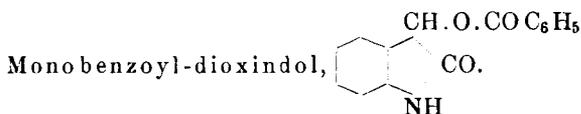
Gef. » 64.16, » 4.53, » 9.34.

Bezüglich des Schmelzpunktes der reinen Substanz ist zu bemerken, dass derselbe nicht scharf ist und gegen 160° mit Sintern beginnt, wo auf gegen 170° farblose Schmelzung eintritt.

Die zerflossene Substanz absorbiert Sauerstoff und wird am oberen Rande oder auch durch die ganze Masse in Folge Bildung von Isatyd fest und zeigt dann den Zersetzungspunkt dieses Körpers.

Dioxindol giebt zunächst keine Indopheninreaction, nach einigem Stehen tritt aber allmählich Blaufärbung ein. Eisenchlorid, ferner auch verdünnte Salzsäure und Bichromat oxydiren beim kurzen Erwärmen auffallender Weise nicht. Die Substanz schmeckt bitter, löst sich nicht in verdünnter Salzsäure, dagegen leicht in concentrirter; die Lösung zieht Sauerstoff an, denn sie wird nach dem Eindunsten im Exsiccator nicht mehr völlig von Wasser aufgenommen und enthält Isatyd. Rein bekommt man das salzsaure Salz beim Verdunsten verdünnter, mit Salzsäure und Schwefelwasserstoff versetzter Substanzlösungen im Exsiccator. Es ist im trocknen Zustande beständig und schmilzt bei 156°. Die violette Farbenreaction ist beim Lösen in concentrirter Schwefelsäure nicht und mit alkoholischem Ammoniak je nach der Concentration nur selten bemerkbar. Sie tritt dagegen sehr deutlich auf beim Uebergiessen der Verbindung mit heisser

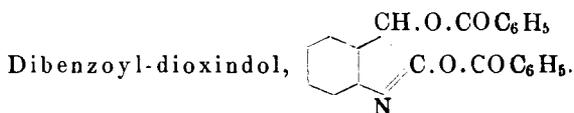
Barytlösung. Das Dioxindol färbt sich dabei zunächst intensiv violett, um erst allmählich in das farblose, schwer lösliche Baryumsalz überzugehen. Durch diese Beobachtung wird es wahrscheinlich, dass die Verbindung ebenso wie Isatin in alkalischer Lösung die tautomere Formel besitzt.



0.5 g Dioxindol wurden in der fünffachen Menge Pyridin kalt gelöst und 1 g Benzoylchlorid unter Kühlung zugegeben. Nach mehreren Stunden wurde mit Wasser und verdünnter Salzsäure versetzt, wobei das Reactionsproduct harzig hinterblieb. Es wurde in Alkohol gelöst und schied sich bei Eiskühlung langsam ab. Beim erneuten Krystallisiren resultirten allmählich gut ausgebildete, farblose Prismen. Die Substanz ist leicht löslich in Benzol, Aether, sehr leicht in Chloroform und Aceton, schwer in Ligroin, woraus sie sich in Nadeln absondert. Der Schmelzpunkt liegt bei 134°. Die Verbindung zeigt weder Eisenchlorid-, noch Indophenin-Reaction, ist unlöslich in concentrirter Salzsäure, löst sich dagegen langsam in verdünnter Natronlauge, ähnlich wie Isatyd und zeigt violette Reaction mit Barytlösung.

0.1476 g Sbst.: 7.5 ccm N (18.5°, 737 mm).

$\text{C}_{15}\text{H}_{11}\text{O}_3\text{N}$ . Ber. N 5.53. Gef. N 5.67.



1 g Dioxindol wurden in 10 g Wasser und 2 g concentrirter Natronlauge gelöst, mit überschüssigem Benzoylchlorid (3 g) geschüttelt und noch 2 g Natronlauge zugegeben. Nach Beendigung der Umsetzung wurde die wässrige Schicht abgegossen, mit Wasser nachgewaschen und mit Alkohol behandelt, wobei allmählich Krystallisation erfolgte. Nach Beginn derselben lässt sich durch Erwärmen Beschleunigung erzielen. Die Substanz ist ziemlich schwer löslich in heissem Alkohol und krystallisirt daraus beim Erkalten in büschelförmig verwachsenen Nadeln. Schmp. 170° unter Gelbfärbung. Leicht löslich in Benzol, Eisessig, Chloroform, Aceton.

0.1618 g Sbst.: 5.9 ccm N (18°, 753 mm).

$\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{N}$ . Ber. N 3.92. Gef. N 4.17.

0.0934 g Sbst. in 25.2 g Benzol gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.058°.

0.1295 » » » 25.2 » » » » » 0.081°.

Mol.-Gew. Ber. 337. Gef. 320, 317.

Die Verbindung ist unlöslich in concentrirter Salzsäure, und auch Schwefelsäure löst kaum; sie wird ferner von verdünnter Natronlauge beim Erwärmen nicht gelöst.

Während der Ring des Oxindols sich nur schwierig öffnet, lässt sich Dioxindol ebenso wie Isatin durch heisse verdünnte Natronlauge zu einer Säure aufspalten, die in alkalischer Lösung leicht benzoylirt werden kann, aus Aceton auf Zusatz von Benzol in kleinen Warzen vom Schmp. 221° sich abscheidet und in den meisten Lösungsmitteln, mit Ausnahme von Eisessig, schwer löslich ist.

Isatin-phenylhydrazon. Nach mehrstündigem Erhitzen von Dioxindol mit der dreifachen Menge Phenylhydrazin und der sechsfachen Menge Alkohol schieden sich nach dem Erkalten allmählich gelbe Krystalle ab, welche beim Umlösen aus Alkohol in langen, gelben Nadeln erhalten wurden und in Schmelzpunkt und Eigenschaften mit Isatinphenylhydrazon identisch waren.

## II. Synthese (in Gemeinschaft mit Karl Amberger.)

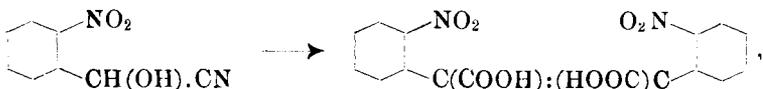
*o*-Nitro-mandelsäurenitril. 50 g *o*-Nitrobenzaldehyd wurden mit 50 g Wasser übergossen, dann Bisulfitlösung (spec. Gewicht 1.36) unter schwachem Erwärmen auf 35–40° bis zur Lösung zugegeben und zur filtrirten Flüssigkeit weiter Bisulfit zugefügt (im Ganzen 200 g). Beim Abkühlen erstarrt die Masse zum Krystallbrei, welcher unter Kühlung durch Eiswasser mit einer Lösung von 25 g Cyankalium in 50 g Wasser versetzt wird, worauf zunächst klare Auflösung erfolgt, dann Trübung und Abscheidung des krystallisirten Nitrils. Ausbeute 38 g. Dasselbe wird durch Umkrystallisiren aus Benzol gereinigt und krystallisirt ferner leicht aus Chloroform auf Zusatz von Ligroïn in langen Nadeln. Die Substanz ist leicht löslich in Aether, Aceton und Alkohol. Schmp. 95°.

0.2102 g Sbst.: 0.414 g CO<sub>2</sub>, 0.0643 g H<sub>2</sub>O. — 0.2075 g Sbst.: 29.3 ccm N (17°, 740 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>6</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 53.90, H 3.40, N 15.73.  
Gef. » 53.75, » 3.45, » 15.95.

Die Verbindung löst sich in concentrirter Schwefelsäure mit intensiv rother Farbe; beim Eingiessen in Wasser nach einiger Zeit entsteht eine rothe Lösung

Von verdünntem Alkali wird die Substanz ebenfalls aufgenommen; nach einigem Stehen scheidet sich ein harziges Product ab, während aus dem Filtrat Di-*o*-nitrostilbendicarbonsäure gefällt wird:



die aber stark verunreinigt ist und erst nach häufigem Umkrystalli-

siren den Schmelzpunkt der reinen Substanz annimmt. (Die Verbindung wird an anderer Stelle beschrieben.)

Beim Erwärmen mit concentrirter Salzsäure geht das Nitril in Lösung und wird durch halbstündiges Kochen völlig in die Säure übergeführt, welche beim Verdunsten auf dem Wasserbade krystallisirt (neben Chlorammonium) zurückbleibt und durch Umkrystallisiren aus heissem Wasser leicht rein erhalten wird.

Salzsaurer *o*-Nitrophenyl-oxy-acetimidoäthyläther wird durch Einleiten von Salzsäuregas in die gekühlte alkoholische Lösung des Nitrils in krystallisirter Form erhalten. Schmp. 133° unter Aufschäumen.

0.1628 g Subst. 16 ccm N (21°, 745 mm).

Ber. N 10.78. Gef. N 10.95.

Die Verbindung löst sich leicht in Wasser, nach kurzer Zeit trübt sich die Lösung und scheidet *o*-Nitromandelsäureäthylester ab.

*o*-Nitro-mandelsäureäthylester wird auch erhalten durch 6-stündiges Erhitzen der Säure mit der 7-fachen Menge absolutem Alkohol und der zweifachen gesättigter alkoholischer Salzsäure unter Rückfluss. Die schwach röthliche Flüssigkeit wird von überschüssigem Alkohol durch Abdunsten befreit und mit Wasser und Soda-lösung bis zur alkalischen Reaction versetzt. Beim Stehen in der Kälte erfolgt nach einiger Zeit Krystallisation. Durch Aufnehmen in Aether und Zusatz von Lignoïn wird der Ester in farblosen, langen, zu Büscheln verwachsenen Nadeln erhalten. Schmp. 49—50°.

0.238 g Subst.: 13.9 ccm N (22°, 732 mm).

$C_{19}H_{11}O_5N$ . Ber. N 16.22. Gef. N 16.36.

Die Substanz ist leicht löslich mit Ausnahme von Lignoïn; von concentrirter Schwefelsäure wird sie farblos aufgenommen. Die Reduction der Verbindung lieferte kein befriedigendes Resultat, da stets ein öliges, gelb gefärbtes Product erhalten wurde, welches anscheinend aus einem Gemenge von Amidoverbindung und deren Condensationsproducten bestand.

Zur Reduction der *o*-Nitro-mandelsäure wurde dieselbe in der sechsfachen Menge 34-procentiger Essigsäure gelöst und langsam Zinkstaub eingetragen. Nach einiger Zeit wurde mit Wasser verdünnt, mit Schwefelwasserstoff behandelt und das Filtrat im Vacuum bei 50° zur Trockne verdampft. Durch Extrahiren mit Alkohol oder auch sehr viel Benzol lässt sich Dioxindol krystallisirt erhalten. Dasselbe erwies sich mit dem aus Isatin dargestellten Präparat identisch. Speciell wurde die Löslichkeit beider Substanzen verglichen, welche indessen wegen unvermeidlicher Oxydation keine absolut identischen und genauen Zahlen lieferte. Bei 25° löste sich das synthe-

