

Dies letzte Ergebnis ist insofern bemerkenswert, als es deutlich zeigt, wie die völlige Ausscheidung von Bariumsulfat geraumer Zeit bedarf, und daß also ein »Stehenlassen« von Bariumsulfatniederschlägen nicht nur, wie gewöhnlich angenommen wird, den Zweck hat, das Korn des Bariumsulfats bis zur Filtrierbarkeit heranwachsen zu lassen, sondern in erster Linie erforderlich ist, das Bariumsulfat aus seiner übersättigten Lösung »vollständig« abzuscheiden.

Göttingen, Institut für anorganische Chemie.

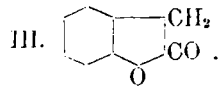
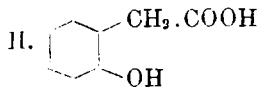
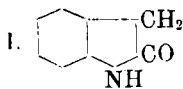
76. Charles Marschalk: Überführung des Oxindols in Isocumaranon.

(Eingegangen am 9. Februar 1912.)

v. Baeyer und Fritsch¹⁾ haben seinerzeit gezeigt, daß sich das Isatin durch Einfließenlassen seiner alkalischen, mit Nitrit versetzten Lösung in überschüssige Schwefelsäure in die *o*-Diazo-benzoyl-ameisensäure überführen läßt. Offenbar beruht dies darauf, daß die Diazotierung der Amidogruppe der im ersten Moment entstehenden Isatinsäure schneller verläuft als die Schließung des Lactamringes.

Der Lactamring des Oxindols (I) wird bekanntlich durch Alkalien nicht geöffnet, erst durch Erhitzen mit überschüssigem Barytwasser auf 150° gelang es v. Baeyer und W. Comstock²⁾, das Bariumsalz der *o*-Amido-phenyl-essigsäure zu erhalten.

Versetzt man eine solche Lösung von *o*-amidophenyl-essigsäurem Barium mit der berechneten Menge Nitrit und läßt die eiskalte Mischung in überschüssige kalte Schwefelsäure tropfen, so läßt sich auch diese diazotieren und durch Erwärmen auf dem Wasserbade in die *o*-Oxy-phenyl-essigsäure (II) überführen, die bei der Destillation unter Wasserabspaltung in ihr Lacton, das Isocumaranon (III), übergeht.



Zur Darstellung des Oxindols habe ich folgende Methode ausgearbeitet, die vor den bisher bekannten³⁾ den Vorzug der Einfachheit

¹⁾ B. 17, 974 [1884]. ²⁾ B. 16, 1704 [1883].

³⁾ v. Baeyer und Knop, A. 140, 29. K. Brunner, M. 18, 533. Wahl und Baguard, Revue de matières colorantes 1909, 314.

und Ausgiebigkeit besitzt. Sie beruht auf der Überführung des heute leicht zugänglichen Isatins mittels Natriumhydrosulfit in Dioxindol¹⁾ und Weiterreduktion dieses letzteren durch Natriumamalgam in der Kälte und unter Einleiten eines Kohlensäurestromes.

Dioxindol.

Ein Gemisch von 100 g Isatin und 1 l Wasser wird in einem geräumigen Kolben zum Sieden erhitzt und portionenweise 170 g Natriumhydrosulfit eingetragen.

Nach Zusatz der letzten Portion wird noch während 20 Minuten gekocht, heiß filtriert und nach dem Abkühlen und eventuellen Abfiltrieren von etwas ausgefallener Schmiere in Eis gestellt. Nach mehrstündigem Stehen ist die größte Menge des gebildeten Reduktionsproduktes auskristallisiert. Die Ausbeute beträgt 75 g.

Zur Reinigung wird das Produkt aus Wasser oder absolutem Alkohol umkristallisiert; für kleinere Mengen eignet sich am besten Benzol infolge seiner Schwerlöslichkeit in letzterem Lösungsmittel.

Die Verbindung schmilzt trotz mehrmaligen Umkristallisierens aus verschiedenen Lösungsmitteln konstant bei 167—168° (Baeyer und Knop 180°). In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich in der Kälte beinahe farblos.

Weder der Schmelzpunkt noch das Verhalten gegen Schwefelsäure stimmen mit den diesbezüglichen Angaben Baeyers²⁾ über das

¹⁾ Die Überführung des Isatins in Dioxindol durch Natriumhydrosulfit entspricht dem früher von E. Grandmougin (J. pr. [2] 76, 137 [1907]) studierten Verhalten von Chinonen gegen dieses Reduktionsmittel.

²⁾ A. 140, 11, 13. Ein eigentümliches Verhalten zeigt das Dioxindol gegen Natronlauge: Reduziert man Isatin mit Natriumamalgam in der Kälte nach v. Baeyer und Knop und fällt dann das gebildete Dioxindolnatron mit Alkohol-Ather, so erhält man ein beständiges Salz, das sich leicht umkristallisieren läßt. Die Verbindung ist bereits von v. Baeyer und Knop beschrieben. Zu ganz unerwarteten Resultaten gelangte ich hingegen, als ich Dioxindol mit Alkalien behandelte.

3 g Dioxindol werden in einer eiskalten Lösung von 1 g Natriumhydroxyd in 10 ccm Wasser übergossen und in eine Kältemischung gestellt. Es bildet sich eine braune Lösung, manchmal scheiden sich auch Krystalle aus. Man säuert mit kalter, verdünnter Schwefelsäure an, wobei eine Verbindung ausfällt, die sich als Dioxindol erwies (Schmp. 167—168°).

Es hatte sich also mit Natronlauge in der Kälte offenbar eine salzartige Verbindung gebildet, daß diese Verbindung aber verschieden ist von dem Dioxindolnatron von Baeyer und Knop geht aus folgendem Versuche hervor:

6 g Dioxindol werden wie oben mit einer kalten Lösung von 2 g Natriumhydroxyd in 10 ccm Wasser gelöst und 100 ccm Alkohol zugegeben. Es

Dioxindol überein. Zur Identifikation habe ich Dioxindol nach Baeyer dargestellt, und zwar sowohl aus Isatin durch Reduktion mit Natriumamalgam über das Bariumsalz, als auch durch Reduktion von Isatin mit Zinkstaub in schwach saurer Lösung. Beide Produkte schmolzen nach mehrmaligem Umkrystallisieren konstant bei 167—168°; auch der Mischschmelzpunkt mit dem Reduktionsprodukt aus Isatin und Hydrosulfit betrug stets 167—168°.

Keines der erhaltenen Produkte gibt die von Baeyer und Knop beschriebene violette Lösung in konzentrierter Schwefelsäure. Die verschiedenen Produkte sind aber zweifellos identisch.

Oxindol.

33 g nach obigem Verfahren erhaltenes, rohes Dioxindol werden in 75 ccm Alkohol gelöst und die Lösung in 750 ccm Wasser gegossen. Der Lösung setzt man 5 g Natriumbicarbonat zu. In diese Lösung wird unter Eiskühlung und Turbinieren ein kräftiger Kohlensäurestrom geleitet. 330 g 5-prozentiges Natriumamalgam werden in 3 Portionen eingetragen.

Nach Verbrauch des Amalgams trennt man vom Quecksilber, filtriert den ausgeschiedenen Niederschlag, bestehend aus Oxindol und etwas Natriumbicarbonat, ab und extrahiert das Filtrat solange mit Äther, als einige Tropfen der Extraktionsflüssigkeit einen Rückstand hinterlassen. Der eben erwähnte Niederschlag wird mit der ätherischen Lösung kurze Zeit am Soxhlet-Apparat extrahiert. Aus der ätherischen Lösung isoliert man das Oxindol in bekannter Weise und reinigt es durch Destillation oder durch Krystallisation aus Wasser. 33 g Dioxindol ergaben 15 g reines Oxindol. Mein Oxindol krystallisierte nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Wasser in langen, farblosen Nadeln vom konstanten Schmp. 126—127°. v. Baeyer gibt 120° an¹⁾, Brunner 123°²⁾, Reißert 126°³⁾.

Da außerdem die von Brunner zitierte Reaktion mit konzentrierter Schwefelsäure und Kaliumbichromat negativ ausfiel, sah ich mich genötigt, die Identität mit Oxindol durch leicht charakterisierbare Derivate sicherzustellen. Dies geschah durch Darstellung des Isatoxims und dessen Vergleich mit dem aus Isatin und Hydroxylamin-Chlorhydrat erhaltenen. Außerdem erhielt ich durch Kondens-

scheidet sich ein gut krystallisiertes Salz ab; beim Versuch jedoch, dieses zu isolieren, zersetzt es sich spontan unter starker Erwärmung.

In der Hitze verhält sich das Dioxindol ganz anders gegen Alkali: auch da bildet sich eine salzartige Verbindung, die sich leicht isolieren läßt und vollständig beständig ist; beim Behandeln derselben mit verdünnten Säuren jedoch entweicht Kohlensäure, und Dioxindol wird nicht zurückgebildet.

Die Versuche in dieser Richtung sind noch nicht abgeschlossen und erlauben daher noch keine theoretischen Rückschlüsse.

¹⁾ A. 140, 30.

²⁾ M. 18, 533.

³⁾ B. 41, 3926 [1908].

sation meines Produktes mit Benzaldehyd das von Bagard und Wahl¹⁾ beschriebene Benzyliden-oxindol vom Schmp. 176°. In der Kälte ist es unlöslich in Alkali, wie auch Wahl und Bagard angeben, in der Hitze hingegen tritt starker Benzaldehydgeruch auf, eine Beobachtung, die nicht ohne Interesse für das Studium des Verhaltens von Isoindogeniden gegen Alkalien sein dürfte.

Isocumaranon.

10 g Oxindol, 16 g Bariumhydroxyd und 250 ccm Wasser werden in einem Autoklaven 3 Stunden lang auf 150° erhitzt.

In die erkaltete Lösung des Bariumsalzes werden 5.1 g Natriumnitrit eingetragen und mit Eis gekühlt. Die kalte Lösung läßt man in überschüssige eiskalte, verdünnte Schwefelsäure einfließen. Die Lösung trübt sich verhältnismäßig wenig. Nach längerem Turbinieren wird die Diazolösung auf dem Wasserbade erwärmt, wobei reichliche Stickstoffentwicklung erfolgt, gleichzeitig setzt sich auch ein starker Niederschlag von Bariumsulfat ab. Der abfiltrierten Lösung wird mit Äther die gebildete *o*-Oxyphenyl-essigsäure entzogen und isoliert. Zur Reinigung derselben führte ich sie in das Lacton, das Isocumaranon, über (siehe Baeyer und Fritsch)²⁾. Letzteres bildete beim Verdunsten aus Äther große, farblose Krystalle, die, aus Wasser umkrystallisiert, bei 49° schmolzen. Durch Rückverwandlung des Lactons in die Säure mit Alkali und Umkrystallisieren aus Chloroform erhielt ich farblose Nadeln vom Schmp. 147°. Ihre Lösung färbte sich auf Zusatz von Eisenchlorid violett, und sie erwies sich als identisch mit der zum Vergleich nach v. Kostanecki, Lampe und Czaplicky³⁾ dargestellten *o*-Oxyphenyl-essigsäure.

Da das Oxindol nach der von mir beschriebenen Methode verhältnismäßig leicht zugänglich geworden ist und ich gezeigt habe, daß sich dessen Bariumsalz in der üblichen Weise diazotieren läßt, so ist damit der Ausblick auf eine Reihe von Synthesen gegeben, von denen unter anderem die eventuelle Überführung in das schwefelhaltige Analogon des Oxindols ein erhöhtes Interesse beansprucht. Da ich in dieser Richtung schon Versuche unternommen habe, bitte ich um vorläufige Überlassung dieses Gebietes.

Chemieschule Mülhausen.

¹⁾ Wahl und Bagard, *Revue générale des matières colorantes* 1909, 314.

²⁾ B. 17, 974 [1884].

³⁾ B. 42, 829 [1909].