Untersuchungen über Isatosäure und Abkömmlinge derselben;

mitgetheilt von

E. v. Meyer.

Die von H. Kolbe entdeckte, in seiner letzten Experimental-Arbeit¹⁾ sorgfältig erforschte Isatosäure ist nach seinem Tode im hiesigen Laboratorium Gegenstand verschiedenartiger Untersuchungen gewesen, über welche auf den folgenden Blättern berichtet wird. Im Laufe derselben hat sich die Thatsache herausgestellt, dass diese Säure mit der Anthranilcarbonsäure $C_6H_4 \begin{smallmatrix} \text{CO} \\ \text{NCOOH} \end{smallmatrix}$ identisch ist. Der Einfachheit wegen soll der ihr von H. Kolbe gegebene Name: Isatosäure beibehalten werden.

Die erste Abhandlung liefert Beiträge zur Kenntniss des chemischen Verhaltens der Isatosäure selbst, in den beiden letzten werden Abkömmlinge derselben, und zwar Halogenderivate, sowie die methyilirte Isatosäure beschrieben: Verbindungen, welche in ihrem chemischen Verhalten der Isatosäure selbst sehr ähnlich sind.

I. Zur Kenntniss der Isatosäure.

von

E. v. Meyer und Th. Bellmann.

Die Lösung der Frage nach der chemischen Constitution der Isatosäure bot besondere Schwierigkeiten dar, weil es nicht gelang, Salze oder Aether derselben darzustellen; somit konnte auf diesem Wege ihr Moleculargewicht nicht ermittelt werden. Die Aehnlichkeit der Säure mit der Anthranilcarbonsäure²⁾ führte zu einem sorgfältigen Vergleich beider, welcher schliesslich die Identität derselben ergab

¹⁾ Dies. Journ. [2] **30**, 467 ff.

²⁾ Friedländer u. Wiegand, Ber. Berl. chem. Ges. **16**, 2227.

(vergl. namentlich die demnächst in dieser Zeitschrift zu veröffentlichende Abhandlung über Isatosäure von G. Schmidt). Die trotz häufigem Umkrystallisiren bleibende gelbe Färbung der aus Isatin hervorgegangenen Isatosäure, sowie die relativ leichtere Zersetzung dieser durch Wasser schienen für eine Isomerie derselben mit der Anthranilcarbonsäure zu sprechen.¹⁾ Dass diese mit aller Vorsicht geäusserte Annahme des Einen von uns nicht stichhaltig war, ergab sich aus folgendem Versuche: In Eisessig, in welchem Isatosäure suspendirt war, wurde unter Erwärmen salpetrige Säure eingeleitet; die nach dem Erkalten in schönen Prismen reichlich ausgeschiedene Säure war nur schwach gelblich gefärbt, nach ihrem gesammten Verhalten aber Anthranilcarbonsäure. Die salpetrige Säure hat demnach die der Isatosäure anhaftende sehr geringe Menge eines Farbstoffs zerstört, die Verbindung selbst wesentlich unverändert gelassen. In ähnlicher Weise wirken andere Oxydations-, sowie auch Reductionsmittel zerstörend auf den Farbstoff ein (vergl. G. Schmidt's Abhandlung). Die procentische Zusammensetzung des letzteren ist vermuthlich ähnlich der der Anthranilcarbonsäure, so dass die analytischen Resultate dadurch kaum beeinflusst werden.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf Isatosäure.

Erhitzt man Isatosäure mit überschüssigem Benzoylchlorid zum Sieden des letzteren oder im Rohre auf 210°, so geht Kohlensäure nebst Salzsäuregas fort; aus der Lösung scheidet sich viel unveränderte Isatosäure ab, welcher Benzoylanthranil²⁾ beigemengt ist. Durch Umkrystallisiren des Gemisches aus Aceton erhält man erstere rein;³⁾ aus der Mutterlauge setzt sich Benzoylanthranil in weissen federförmigen Krystallen ab, welche, durch absoluten Aether ge-

¹⁾ Vergl. die kurze Mittheilung dies. Jour. [2] 30, 485.

²⁾ Vergl. Friedländer, welcher Benzoylanthranil aus Anthranil dargestellt hat, a. a. O. S. 2229.

³⁾ 0,3155 Grm. dieser Verbindung gaben 0,682 Grm. CO₂ und 0,097 Grm. H₂O = 58,95 % C und 3,4 % H; berechnet für Isatosäure: 58,9 % C und 3,07 % H.

reinigt, bei 123° schmelzen und durch Lösen in Weingeist zu Benzoylanthranilsäure (vom Schmelzpunkte 180°) werden.

0,264 Grm. der letzteren gaben 13,4 Cem. N (bei 14° und 752 Mm. Druck) = 0,01557 Grm. N = 5,98 % berechnet, 5,80 %.

Die Entstehung des Benzoylanthranils aus Isatosäure erklärt sich ohne Weiteres aus folgender Gleichung:

Einwirkung von Hydroxylamin und von Phenylhydrazin auf Isatosäure.

Die beiden Agentien wirken ganz analog dem Ammoniak auf Isatosäure ein: sie vereinigen sich damit unter Austritt von Kohlensäure. Die Annahme, dass vielleicht das Sauerstoffatom des Carbonyls mit 2 At. Wasserstoff des Hydroxylamins, resp. Phenylhydrazins eliminirt werde und Oxyimid N(OH), resp. der Complex (C₆H₅N₂H) an die Stelle trete, bestätigte sich nicht.

Anthraniloxamid: C₆H₄NH₂, CONH(OH), auch als O-Amidobenzhydroxamsäure zu bezeichnen, entsteht durch Wechselwirkung von Isatosäure und Hydroxylamin gemäss der Gleichung:

Ein Wasserstoffatom des Hydroxylamins wird durch O-Amidobenzoyl ersetzt, während 1 Mol. Kohlensäure sich von der Isatosäure ablöst. — Zur Gewinnung der Verbindung setzt man fein gepulverte Isatosäure (1 Mol.) zu einer frisch bereiteten verdünnten Lösung von Hydroxylamin (aus 2 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und 1 Mol. kohlensaurem Natron) und schüttelt häufig das Gemisch, aus welchem viel Kohlensäure frei wird. Dabei geht allmählig die Isatosäure in ein voluminöses, aus quadratischen Tafelchen bestehendes Magma über, welches nach etwa 5 Stunden abgesaugt und aus möglichst wenig lauwarmem Wasser umkrystallisirt wird. Selbst

bei Anwendung grösster Vorsicht zersetzt sich hierbei ein Theil der Substanz; aus dem abgekühlten Filtrat scheidet sich das Anthraniloxamid in glänzenden, schwach gelben Blättchen von 82° Schmelztemperatur ab; es wird von Alkohol, Aether, Chloroform leicht gelöst. An feuchter Luft erleidet dasselbe bald Zersetzung.

0,261 Grm. der über Schwefelsäure getrockneten Substanz gaben 42,5 Ccm N. (bei 17° und 752 Mm. Druck) = 0,048798 Grm. N = 18,69 %, berechnet 18,43 %.

Anthranilamidoanilid oder o-Amidobenzoylphenylhydrazin: $C_6H_4NH_2CO, N \left\{ \begin{smallmatrix} NH_2 \\ C_6H_5 \end{smallmatrix} \right.$

Diese Verbindung bildet sich sehr leicht durch Wechselwirkung gleicher Molecüle Phenylhydrazin und Isatosäure in alkoholischer Lösung:

Bei etwa 70° beginnt die Entwicklung von Kohlensäure; aus der nach Beendigung derselben erkaltenden Lösung scheiden sich schöne gelbe Nadeln ab, welche, aus absolutem Alkohol umkrystallisirt, bei 170° schmelzen; sie sind in Chloroform wenig, in Aether sehr schwer löslich.

I. 0,212 Grm. Substanz gaben 0,536 Grm. CO₂ und 0,116 Grm. H₂O.

II. 0,424 Grm. lieferten 69,8 Ccm. N (bei 20° und 746 Mm. Druck.) = 0,078315 Grm. N.

Formel:	Berechnet:	Gefunden:
C ₁₃	68,72	68,9
H ₁₃	5,72	6,0
N ₃	18,50	18,48
O	—	—

Versuche, diese Verbindung mittelst Quecksilberoxyds (in Chloroformlösung) in ein den sogen. Tetrazonen analoges Product umzuwandeln, waren erfolglos.

Da die Wirkung von Ammoniak und Derivaten desselben (Anilin, Hydroxylamin, Phenylhydrazin) auf Isatosäure darin besteht, dass 1 At. Wasserstoff jener Körper gegen O-Amido-

benzoyl ausgetauscht wird, so war zu erwarten, dass tertiäre Amine, welche keinen substituierbaren Wasserstoff enthalten, nicht, wie obige Verbindungen, mit Isatosäure reagieren würden. Erhitzt man letztere mit Dimethylanilin, so löst sie sich darin; beim Sieden desselben entweicht zwar Kohlensäure, jedoch der grösste Theil der Säure scheidet sich unverändert wieder aus.

Säureamide (Acetamid, Harnstoff) treten mit Isatosäure leicht in Wechselwirkung unter reichlicher Entwicklung von Kohlensäure; die Producte sind amorph, konnten bislang nicht in genügend reinem Zustande erhalten werden.

Ueber die eigenthümliche Reaction zwischen Isatosäure und Kyanäthin, welches Amid enthält, soll demnächst berichtet werden.

Versuche, Salze der Isatosäure darzustellen, sind erfolglos geblieben. Trägt man letztere, um ihr Natriumsalz zu gewinnen, in die absolut-alkoholische Lösung von Natriumäthylat ein, so verschwindet dieselbe und kohlen-saures Natron scheidet sich allmählig ab; im Rückstande ist neben diesem Salze nur anthranilsaures Natron nachzuweisen.¹⁾

Ebensowenig ist es gelungen, Aether der Isatosäure zu erhalten.²⁾ Durch starkes Erhitzen dieser Säure mit Methyl- oder Aethylalkohol entstehen in Folge der Aufnahme letzterer die entsprechenden carboxylirten Aether der Anthranilsäure. Phenol dagegen bildet, mit Isatosäure erhitzt, lediglich anthranilsaures Phenyl unter Abspaltung von Kohlensäure. (Vergl. G. Schmidt's Abhandlung über Isatosäure). Brenzcatechin verhält sich derselben gegenüber als Oxyphenol, insofern es damit anthranilsaures O-Oxyphenyl liefert, gemäss folgender Gleichung:

¹⁾ Durch Einwirkung von alkoholischem Kali auf Isatosäure bei Gegenwart von Chloroform wird wesentlich Anthranilsäureäther gebildet; der eigenthümliche Geruch des resultirenden Oeles deutet auf Beimengung einer Isocyanverbindung, vielleicht des isocyanbenzoesäuren Aethyls: $\text{C}_6\text{H}_4(\text{NC})\text{COOC}_2\text{H}_5$, dessen Entstehung aus Chloroform, nasirender Anthranilsäure und alkoholischem Kali wohl möglich ist.

²⁾ Vergl. H. Kolbe, dies. Journ. [2] 30, 474.

Man erhitzt ein Gemisch gleicher Moleküle beider Agentien im Oelbade auf 120° — 140° ; unter Aufschäumen entweicht Kohlensäure; das dunkle, halbfeste Produkt giebt die neue Verbindung an kochendes Wasser ab, welches erkaltend sich zunächst milchig trübt, dann schöne Nadeln absetzt. Nach einmaligem Umkrystallisiren (aus Wasser (unter Zusatz von Thierkohle) ist das anthranilsaure O-Oxyphenyl rein; es schmilzt bei 136° , löst sich leicht in Alkohol und Aether, schwer in Wasser. Silbersolution wird davon sofort reducirt, Eisenchloridlösung dunkel gefärbt.

I. 0,251 Grm. gaben 0,630 Grm. CO_2 und 0,117 Grm. H_2O .

II. 0,2015 Grm. lieferten 11,3 Ccm. N (bei 25° und 753 Mm. Druck) = 0,012486 Grm. N.

Formel:	Berechnet:	Gefunden:	
		I	II
C_{13} 156	68,12	68,4	—
H_{11} 11	4,80	5,04	—
N 14	6,11	—	6,21
O_3 48	—	—	—

Pyrogallussäure wirkt ähnlich dem Brenzcatechin auf Isatosäure ein, jedoch ist das Produkt viel unbeständiger, die Ausbeute daher sehr gering.

Einwirkung von Ameisensäurehydrat auf Isatosäure.

Wässrige Salzsäure und Schwefelsäure führen bekanntlich Isatosäure unter Abspaltung von Kohlensäure in Anthranilsäure über¹⁾, concentrirte Salpetersäure in Nitroisatosäure. Wie verhalten sich die Hydrate organischer Säuren? Die eigenthümliche Wirkung von Essigsäure auf Isatosäure hat Hr. G. Schmidt studirt (s. dessen Abhandlung).

Gleiche Gewichtstheile Ameisensäurehydrat und Isatosäure wurden in einem mit Rückflusskühler verbundenen Kölbchen anhaltend zum gelinden Sieden erhitzt. Zunächst war keine Veränderung bemerkbar; das gleichmässige, wenn schon schwache Auftreten von Kohlensäure liess aber auf eine solche schliessen. Nach Verlauf mehrerer Stunden hat sich eine klare Lösung gebildet, welche, ausgegossen, erstarrt.

¹⁾ Vergl. dies Journ. [2] 30, 472.

Das durch Erwärmen auf dem Wasserbade von Ameisensäure befreite Produkt wurde zuerst mit siedendem Aether behandelt, welcher einen Theil desselben aufnimmt. Der Rückstand, in Wasser, Aether, Benzol, Chloroform kaum löslich, kann durch viel siedenden Alkohol in Lösung gebracht werden und krystallisirt daraus in schönen Rhomboëdern.

I. In Aether lösliche Verbindung (Formylanthranilsäure).

Die in Aether lösliche Verbindung wird, nach Verjagen desselben, aus Chloroform umkrystallisirt, woraus sie sich in haarfeinen, verfilzten Nadeln abscheidet, welche einen dicken Brei und nach dem Trocknen eine sehr leichte, unliebsam elektrische Masse bilden; sie schmilzt bei 168°, löst sich leicht in Alkohol, schwer in kaltem Benzol, auch in heissem Wasser, jedoch unter Zersetzung (s. unten).

Analyse der bei 100° getrockneten Substanz:

- I. 0,1533 Grm. gaben 0,307 Grm. CO₂ und 0,060 Grm. H₂O.
- II. 0,158 Grm. lieferten 0,3159 Grm. CO₂ und 0,0708 Grm. H₂O.
- III. 0,2071 Grm. lieferten 0,4153 Grm. CO₂ (H-Bestimmung verunglückte).
- IV. 0,3254 Grm. lieferten 23,2 Ccm. N (bei 19° und 757 Mm. Druck) = 0,02656 Grm. N.
- V. 0,178 Grm. lieferten 12,3 Ccm. N (bei 16° und 749 Mm. Druck) = 0,014132 Grm. N.

Diese Zahlen harmoniren mit der Formel: C₁₆H₁₆N₂O₇.

Berechnet:		Gefunden:				
		I	II	III	IV	V
C ₁₆	55,1	54,73	54,5	54,73	—	—
H ₁₆	4,6	4,4	4,98	—	—	—
N ₂	8,05	—	—	—	8,15	7,95
O ₇	—	—	—	—	—	—

Nach ihrem Verhalten ist diese Verbindung ein Formyl-derivat der Anthranilsäure; denn sie wird leicht in Ameisensäure und Anthranilsäure zerlegt, lässt sich auch aus diesen darstellen. Nach den Analysen kann man sie als aus 2 Mol. Formylanthranilsäure und 1 Mol. Wasser bestehend betrachten:

Von Salzsäure wird diese Verbindung leicht aufgenommen, durch Eindunsten der Lösung erhält man chlorwasserstoffsäure Anthranilsäure von 191° Schmelzpunkt. — Mit verdünnter Schwefelsäure destillirt, spaltet sich dieselbe in Ameisensäure, welche leicht nachzuweisen, und in Anthranilsäure, deren schwefelsaures Salz aus der concentrirten Lösung in schönen Krystallen (von 187° Schmelzpunkt) anschiesst. Dieselbe Zersetzung erfährt jene Verbindung, wenn schon sehr langsam, durch Kochen mit Wasser. Die saure Lösung scheidet, mit salpetersaurem Silber versetzt und dann mit Ammoniak neutralisirt, einen voluminösen Niederschlag ab, welcher wesentlich anthranilsaures Silber ist; kleine Mengen ameisensauren Silbers mögen die Ursache sein, dass dies Salz sich beim Trocknen bräunt:

0,1994 Grm. hinterliessen, geglüht 0,0896 Grm. $\text{Ag} = 44,8\%$ Ag ; das anthranilsaure Silber enthält $44,3\%$.

Wird die Formylverbindung mit Wasser im Rohr auf 130° — 140° erhitzt, so geht die Zersetzung weiter; ausser Ameisensäure entstehen Kohlensäure und Anilin. Destillirt man die sauer reagirende Lösung, so geht mit den Wasserdämpfen neben Ameisensäure eine (bisher nicht isolirte) Verbindung über, welche mit verdünnter Natronlauge erwärmt, Phenylcarbylamin abspaltet.

Dieselbe Verbindung, welche aus Isatosäure und Ameisensäure hervorgeht, lässt sich durch Erhitzen von Anthranilsäure und Ameisensäure darstellen; das von letzterer befreite Produkt dieser Reaction krystallisirt aus Chloroform in genau denselben haarfeinen Nadeln, deren Schmelztemperatur bei 168° beobachtet wurde. — Dass dieselbe durch Erwärmen mit verdünnter Natronlauge in Ameisensäure und Anthranilsäure gespalten wird, sei kurz erwähnt. — Durch Erhitzen mit Phosphorsäureanhydrid zersetzt sie sich unter Entwicklung furchtbaren Carbylamingeruchs.

II. In Aether unlösliche Verbindung.

Der obige, nach dem Extrahiren mit Aether bleibende Rückstand wird zweckmässig in wenig concentrirter warmer

Salzsäure gelöst; nach dem Erkalten, zumal nach längerem Stehen über Kalk haben sich glänzende, vielfach gekreuzte Prismen abgeschieden: die salzsaure Verbindung der oben erwähnten Rhomboëder. Durch gelindes Erwärmen geht allmählich, durch Behandeln mit Wasser sofort die nur locker gebundene Salzsäure fort; die Prismen werden undurchsichtig, behalten aber ihre Form bei; löst man sie in kochendem Alkohol, so krystallisiren sie daraus in glänzenden Rhomboëdern.

Nach den Analysen hat diese Verbindung die complicirte Zusammensetzung: $C_{31}H_{20}N_4O_6$.

I. 0,1685 Grm. der bei 110° – 120° getrockneten Subst. lieferten 0,4205 Grm. CO_2 und 0,056 Grm. H_2O .

II. 0,183 Grm. gaben 0,4559 Grm. CO_2 und 0,0658 Grm. H_2O .

III. 0,301 Grm. gaben 0,754 Grm. CO_2 und 0,115 Grm. H_2O .

IV. 0,392 Grm. lieferten 35,9 Ccm. N (bei 17° und 750 Mm. Druck) = 0,0411 Grm. N.

V. 0,364 Grm. lieferten 32,3 Ccm. N (bei 15° und 752 Mm. Druck) = 0,037435 Grm. N.

Formel:

Gefunden:

		I II III IV V				
C_{31}	68,35	68,07	67,92	68,3	—	—
H_{20}	3,7	3,7	3,99	4,2	—	—
N_4	10,3	—	—	—	10,47	10,28
O_6	—	—	—	—	—	—

Diese Verbindung schmilzt bei 280° unter Zersetzung, ist in Wasser kaum, in kaltem Alkohol sehr wenig, ebenso in Benzol, Chloroform, Aether fast gar nicht löslich (1 Theil derselben bedarf 3330 Theile Wasser von 15° , 920 Theile absol. Alkohol von 19° zur Lösung). Von wässrigen Alkalien wird sie leicht aufgenommen. Die Lösung in verdünnter Natronlauge scheidet nach längerem Stehen ein Salz in feinen verfilzten Nadeln ab. Durch vorsichtige Zersetzung desselben mit Essigsäure erhält man eine reichliche Fällung, welche, in viel kochendem Wasser gelöst, daraus in zarten Nadeln von 201° Schmelzpunkt krystallisirt. Mangel an Material verhinderte bisher die Untersuchung dieser Verbindung.

Mit concentrirter Salzsäure digerirt, löst sich der Körper: $C_{31}H_{20}N_4O_6$ und bildet die schon beschriebene Verbindung wahrscheinlich durch Zusammentreten desselben mit 2 Mol. HCl .

0,145 Grm. der über Aetzkalk gestandenen Subst. enthielten 0,01526 Grm. $Cl = 10,55\%$; berechnet für $C_{31}H_{20}N_4O_6 \cdot 2HCl$ 11,8%. Der Verlust erklärt sich wohl aus der Zersetzbarkeit des Salzes.

Durch starkes Erhitzen mit concentrirter Salzsäure (im Rohre auf 140°) erfährt jene Verbindung Zersetzung: unter Abspaltung von Kohlensäure (und wenig Ameisensäure) bildet sich vorzugsweise salzsaure Anthranilsäure, welche durch ihre Schmelztemperatur (190° — 191°) und durch Ueberführung in Anthranilsäure identificirt wurde. In der Mutterlauge dieses Salzes ist neben Anilin noch ein Körper enthalten, welcher, in alkalischer Lösung erwärmt, Phenylcarbylamin abspaltet; die Isolirung des ersteren gelang nicht.

Während die Entstehung der Formylanthranilsäure (resp. der sich wie diese verhaltenden Verbindung: $C_{16}H_{16}N_2O_7$) aus Isatosäure und Ameisensäure sich leicht erklärt, entzieht sich die Reaction, durch welche der Körper: $C_{31}H_{20}N_4O_6$ gebildet wird, vorläufig einer sichern Deutung. Nimmt man als erste Produkte der Wechselwirkung von Isatosäure und Ameisensäure Formylanthranil $\left(C_6H_4 \begin{Bmatrix} CO \\ N(COH) \end{Bmatrix}\right)$, Wasser und Kohlensäure an, so wird aus den beiden ersteren Formylanthranilsäure (resp. die Verbindung: $C_{16}H_{16}N_2O_7$) entstehen, während aus 4 Mol. Formylanthranil unter Abspaltung von 1 Mol. Kohlensäure der Körper: $C_{31}H_{20}N_4O_6$ hervorgehen kann:

Ueber die chemische Constitution desselben sind wir noch im Unklaren.

Einwirkung von Fünffach-Chlorphosphor auf Isatosäure.

Ein Gemisch von 15 Grm. Isatosäure und 20 Grm. Fünffach-Chlorphosphor, dem 10 Grm. Phosphoroxychlorid zugefügt waren, wurde in einer Retorte mit Rückflusskühler

erwärmt; neben Kohlensäure entwich reichlich Kohlenoxychlorid, aber wenig Salzsäure. Bei 100° schäumte der Retorteninhalt auf und färbte sich allmählig roth. Das nach Aufhören der Gasentwicklung ausgegossene Produkt wurde nach dem Erkalten durch Absaugen von anhaftendem Phosphoroxychlorid befreit und erst mit Petroleumäther gewaschen, dann längere Zeit mit Benzol gekocht, um den Ueberschuss von Fünffach-Chlorphosphor zu beseitigen. Die zurückbleibende gelbe körnige Masse ist chlor- und phosphorhaltig; es gelang nicht, dies directe Product obiger Reaction in reinem Zustande darzustellen. Durch Behandeln mit Aethyl- resp. Methyl-Alkohol wird dasselbe unter Betheiligung dieser in krystallinische Verbindungen übergeführt, welche kein Chlor, auch nicht Phosphor enthalten. Die atomistische Zusammensetzung derselben ist zwar ermittelt, jedoch fehlen noch sichere Aufschlüsse über ihre Constitution.

Durch Kochen mit den genannten Alkoholen löst sich das gelbe Product; die durch Vermischen dieser Lösung mit viel Wasser erzeugten flockigen Fällungen werden durch längeres Erwärmen allmählig krystallinisch. Die aus verdünntem Aethyl- resp. Methylalkohol umkrystallisirten Verbindungen sind indifferent, weder mit sauren, noch basischen Eigenschaften ausgestattet.

Der mit Aethylalkohol erhaltene Körper bildet schön ausgebildete, zugespitzte Nadeln, welche gegen 170° schmelzen. Mit conc. Salzsäure im Rohr auf 120° erhitzt, zerlegt er sich in Anthranilsäure und Chloräthyl; andere Spaltungsproducte wurden nicht nachgewiesen. Die Analyse der bei 100° getrockneten Verbindung führte zu der Formel: $C_{17}H_{18}N_2O_5$:

I. 0,244 Grm. derselben gaben 0,556 Grm. CO_2 und 0,125 Grm. H_2O .

II. 0,312 Grm. lieferten 0,711 Grm. CO_2 und 0,155 Grm. H_2O .

III. 0,278 Grm. lieferten 19,2 Ccm. N (bei 17° und 761 Mm. Druck) = 0,02231 Grm. N.

Formel:	Berechnet:	Gefunden:		
		I	II	III
C_{17} 204	61,81	62,1	62,1	—
H_{18} 18	5,45	5,6	5,52	—
N_2 28	8,48	—	—	8,05
O_5 80	—	—	—	—

Die mittelst Methylalkohols gewonnene Verbindung, in kleinen Nadeln von 210° Schmelztemperatur krystallisirend, hat nach der Analyse die Zusammensetzung: $C_{16}H_{16}N_2O_5$.

I. 0,221 Grm. derselben gaben 0,4875 Grm. CO_2 und 0,097 Grm. H_2O .

II. 0,137 Grm. lieferten 10,6 Ccm. N (bei 17° u. 760 Mm. Druck) = 0,0123 Grm. N.

Formel:	Berechnet:	Gefunden:	
		I	II
C_{16} 192	60,7	60,2	—
H_{16} 16	5,05	4,9	—
N_2 28	8,85	—	8,98
O_5 80	—	—	—

Die Zusammensetzung obiger Verbindungen scheint darauf hinzuweisen, dass die diesen beiden zu Grunde liegende Stammsubstanz nach der Formel: $C_{15}H_{14}N_2O_5$ zusammengesetzt ist. Die so wünschenswerthe Ausführung weiterer Versuche mit jenen Körpern scheiterte an der Schwierigkeit ihrer Beschaffung; die Ausbeute daran ist sehr gering und schwankend (je nach den Versuchsbedingungen).

Einwirkung von Chlorkalk auf Isatosäure.

Diese Reaction wurde bei Ausschluss von Wasser untersucht; wir hielten für möglich, dass aus Isatosäure nasciren des Anthranil durch den Chlorkalk in eine Azoverbindung:

$$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} CO \\ N \end{array} \right\}$$

$$C_6H_4 \left\{ \begin{array}{l} N \\ CO \end{array} \right\}$$
 übergeführt werde. Isatosäure wurde mit einem

grossen Ueberschuss von Chlorkalk, welcher in Chloroform suspendirt war, zusammengebracht. Unter Erwärmung und Färbung beginnt sofort die Wechselwirkung; man filtrirt bald ab und übergiesst den Rückstand noch einmal mit Chloroform, welches nach einiger Zeit zu dem ersten Filtrate gebracht wird. Der Rückstand enthält viel kohlensauren Kalk, aber auch organische Producte, welche nicht isolirt werden konnten. Die von dem Chloroform aufgenommene Substanz wird in Aceton gelöst und durch Zusatz von Petroleumäther daraus gefällt. Sie krystallisirt in kleinen,

spitzen Nadeln, schmilzt bei 240° , löst sich leicht in Alkohol, Aceton, Benzol. Dieselbe ist isomer mit der Isatosäure.

I. 0,179 Grm. derselben gaben 0,386 Gram CO_2 und 0,055 Grm. H_2O .

II. 0,314 Grm. lieferten 23,3 Cem. N (bei 21° und 759 Mm. Druck) = 0,02649 Grm. N.

Formel:	Berechnet:	Gefunden:	
		I	II
C_8 96	58,76	58,77	—
H_5 5	3,3	3,41	—
N 14	8,6	—	8,44
O_3 48	—	—	—

Von der gleich zusammengesetzten Isatosäure unterscheidet sich die obige Säure durch ihre leichte Löslichkeit in den genannten Flüssigkeiten, ferner durch ihr Verhalten zu Ammoniak, welches dieselbe löst, ohne Anthranilamid zu bilden. Salzsäure fällt aus dieser Lösung eine andere Säure, welche noch nicht bei 260° schmilzt. Wegen Mangels an Material konnte die letztere nicht näher untersucht werden.¹⁾

Welche Umwandlungen der grössere Theil der Isatosäure bei der Wechselwirkung mit Chlorkalk erfahren hat, das konnte leider nicht festgestellt werden.

Die Bildung der Isatosäure aus dem Isatin lässt sich, nachdem dieselbe als Anthranilcarbonsäure erkannt ist, durch folgende Gleichung erläutern:

In Folge der Oxydation geht das Oxymethin $\text{C}(\text{OH})$ des Isatins in Carboxyl $\text{CO}(\text{OH})$ über, welches mit dem Stickstoffatom in Verbindung bleibt; die eine hierbei frei werdende Affinität des letzteren sättigt sich mit der des Carbonyls.

¹⁾ Eine mit wenig Substanz ausgeführte Kohlenstoffbestimmung derselben führt auf die Zusammensetzung $\text{C}_8\text{H}_7\text{NO}_4$: C gefunden 53,1, berechnet 53,04 %. Eine Verbindung dieser Zusammensetzung enthält die Elemente eines Mol. Wasser mehr, als Isatosäure.

Angesichts des Verhaltens von Isatin gegen Chromsäure war es von Interesse, die Oxydation des Acetylisatins mittelst dieser Säure unter gleichen Bedingungen zu erforschen. Ist dasselbe ein Derivat des hypothetischen Pseudoisatins, nämlich: $C_6H_4 \left\{ \begin{smallmatrix} CO \\ N(CH_3CO) \end{smallmatrix} \right\} CO$, so wird voraussichtlich die Reaction einen andern Verlauf nehmen, als wenn es sich vom Isatin ableitete. In der That wird aus dem Acetylisatin, von welchem 35 Grm. mit 70 Grm. Chromsäure und 200 Grm. Eisessig in derselben Weise behandelt wurden, wie Isatin behufs Gewinnung von Isatosäure, reichlich Kohlensäure abgespalten. Aus dem mit dem gleichen Volum Wasser vermischten Producte schieden sich allmählig silberglänzende Blättchen ab, welche als Acetylanthranilsäure erkannt wurden; sie schmolzen, aus verdünntem Weingeist umkrystallisirt, bei 180° .

I. 0,431 Grm. der bei 100° getrockneten Substanz gaben 0,956 Grm. CO_2 und 0,220 Grm. H_2O .

II. 0,323 Grm. lieferten 22,4 Ccm. N (bei 15° und 741 Mm. Druck) = 0,02558 Grm. N.

Berechnet:	Gefunden:
C ₉ 60,33	60,48
H ₆ 5,03	5,36
N 7,82	7,91
O ₃ —	—

Muthmasslich ist zunächst aus dem Acetylisatin, unter Ablösung eines Carbonyls als Kohlensäure, Acetylanthranil entstanden, welches durch Aufnahme eines Mol. Wasser Acetylanthranilsäure liefert:

So erweist sich denn das Acetylisatin durch sein Verhalten bei der Oxydation als eine Verbindung, welche dem Isatin nicht analog constituirte ist.

Leipzig, im November 1885.