

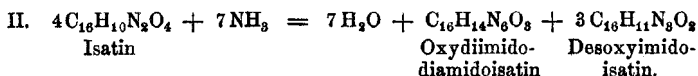
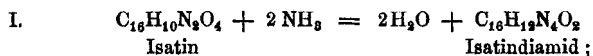
# Ueber die Einwirkung des Ammoniaks auf Isatin;

von Dr. *Erwin v. Sommaruga*.

(Vorgelegt in der Sitzung der k. Acad. der Wissenschaften zu Wien am 9. Mai 1878.)

## Zweite Abhandlung.

Im vorigen Sommer habe ich davon Mittheilung gemacht \*), daß bei der Einwirkung von Ammoniak unter Druck auf Isatin drei Körper entstehen, und zwar: ein als Diamid des Isatins bezeichneter, der mit dem von Laurent \*\*) beschriebenen nicht identisch ist, ferner zwei Substanzen, die sich nur gleichzeitig bilden können und die ich Oxydiimido-diamidoisatin und Desoxyimidoisatin genannt habe. Die Reactionen, nach denen sich diese Körper bilden, lassen sich ausdrücken durch die Gleichungen:



Bei der Darstellung größerer Mengen dieser Derivate des Isatins suchte ich insbesondere die Richtigkeit der zweiten Zersetzungsgleichung zu prüfen und stimmen die Zahlenergebnisse des quantitativ durchgeführten Versuches mit der Theorie, wie folgt, überein:

210 Grm. Isatin, zu je 10 Grm. mit alkoholischem Ammoniak behandelt, lieferten zunächst eine Ausscheidung von

\*) Wiener acad. Berichte 1876, Juliheft; diese Annalen **190**, 367.

\*\*) Journal für praktische Chemie **25**, 456.

96 Grm. Diamid und Oxydiimidodiamidoisatin; in der Lösung blieb die ganze Menge des Desoxyimidoisatins, das jedoch erst nach erfolgter Reinigung gewogen wurde, um nicht Alkohol, der nur sehr langsam vollständig fortgeht, mitzuwägen und dadurch falsche Zahlen zu erhalten. Durch Auskochen mit Wasser konnten die 96 Grm. des bezeichneten Gemenges getrennt werden in :

51 Grm. Isatindiamid und

46 „ Oxydiimidodiamidoisatin.

An Harz wurden nach mehrmaligem Lösen in Kali, Fällen mit Säure und entsprechendem Auswaschen mit Wasser 95 Grm. reine Substanz erhalten.

Rechnet man nun die den 51 Grm. Diamid nach Gleichung I äquivalente Menge Isatin und bringt dieselbe von den angewandten 210 Grm. in Abzug, so sollten aus dem übrigbleibenden Isatin nach Gleichung II resultiren :

43 Grm. Oxydiimidodiamidoisatin und

112 „ Desoxyimidoisatin,

während erhalten wurden 46 Grm. des ersteren und 95 Grm. des zweiten Körpers, ohne bei diesem den durch die Reinigung unvermeidlichen Verlust in Betracht zu ziehen. Nach dieser entschiedenen Bestätigung der Theorie durch den Versuch halte ich mich nun für berechtigt, die obigen beiden Gleichungen als den wahren Ausdruck der Reaction des Ammoniaks auf Isatin, wenn dieselbe sich unter Druck vollzieht, anzusehen.

Bezüglich der Darstellung und Trennung der drei Producte verweise ich hier auf meine erste Abhandlung, in welcher die bezüglichlichen Angaben gemacht sind, nur bediente ich mich behufs der Reinigung des Diamids nicht, wie früher des salzsauren Salzes, sondern des leichter löslichen Sulfats, dessen ich auch schon früher Erwähnung gethan habe.

*Derivate des Diamidoisatins.*

*Schwefelsaures Isatindiamid.* — Wie ich in meiner früheren Mittheilung angab, entsteht auch dieses Salz, wie die anderen schon beschriebenen, durch Aufkochen des rohen Diamids mit verdünnter Säure; seine Reinigung schien im Kleinen nicht gut zu gehen, was ich jetzt nur bestätigen kann. Operirt man indeß mit größeren Mengen, so erhält man das Salz leicht ganz rein. Die siedendheiß filtrirte Lösung scheidet während des Erkaltes Gruppen von kleinen Nadeln aus, die in ihrer äußeren Erscheinung eine frappante Aehnlichkeit mit den sogenannten Krebsaugen haben. Das Salz ist lichter gelb gefärbt als das Chlorhydrat und Nitrat, ungefähr von derselben Nüance wie die freie Basis. Wie die schon beschriebenen Salze erleidet es erst in hoher Temperatur Zersetzung.

Die Analyse der bei 100° C. getrockneten Substanz ergab folgende Zahlen :

0,3078 Grm. gaben 0,1076 H<sub>2</sub>O und 0,5552 CO<sub>2</sub> \*).

0,2885 „ „ 0,1703 BaSO<sub>4</sub> = 0,0716 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> \*\*).

Diese Zahlen entsprechen der Formel C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, welche verlangt :

		Gefunden	
C	49,23	49,19	—
H	3,59	3,88	—
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	25,13	—	24,83.

Ob dieses Sulfat sowie das gleich zu erwähnende Chromat die neutralen Salze, die früher beschriebenen salzsauren und salpetersauren aber basische Salze sind, wird erst durch eine genaue Kenntnifs der Natur der Base selbst zu entscheiden möglich sein.

\*) Die Verbrennung geschah mit chromsaurem Bleikali.

\*\*) Die Bestimmung der Schwefelsäure durch Glühen mit Soda und Salpeter.

*Chromsaures Isatindiamid.* — Dieses Salz wurde ganz zufällig erhalten, als das Sulfat mit Kaliumdichromat und Schwefelsäure oxydirt werden sollte. Kurze Zeit nach dem Beginne des Kochens des Sulfats mit der Oxydationsflüssigkeit schied sich ein prachtvoll krystallinisches, glänzendes, orangerothes Pulver aus, das unter dem Mikroscope als glänzende, wahrscheinlich quadratische, mit Pyramiden begrenzte Säulen erscheint.

Durch das heftige Stofsen des Kolbeninhalts genöthigt das weitere Kochen einzustellen, läßt man erkalten, sammelt die ausgeschiedenen Kryställchen auf einem Filter und wäscht mit kaltem Wasser, das sich nur sehr mäßig gelb färbt, aus. Das Salz war, wie ich mich durch einen besonderen Versuch überzeigte, völlig frei von Schwefelsäure. Dafs die Chromsäure die Schwefelsäure einfach aus ihrer Verbindung verdrängte, ist nur auf Rechnung der geringeren Löslichkeit des Chromats in Wasser zu setzen.

Die bei 100° C. getrocknete Substanz ergab bei der Analyse :

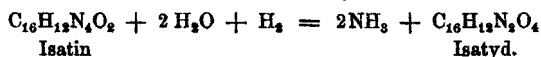
0,3332 Grm. gaben 0,0997 H<sub>2</sub>O, 0,5706 CO<sub>2</sub> und 0,0629 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.  
Es entsprechen diese Zahlen der Formel C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, welche verlangt :

		Gefunden
C	46,81	46,70
H	3,41	3,32
Cr	12,72	12,93.

Das Chromat ist somit analog dem Sulfat zusammengesetzt.

*Reduction des Isatindiamids mit Natriumamalgam.* — Bei der Reduction des Diamids stand die Elimination der beiden Amidgruppen in Folge der Aufnahme von Wasser, der Ersatz derselben durch Hydroxyle und eventuell eine Aufnahme von Wasserstoff zu erwarten, so dafs die Bildung des

von Laurent als Isatyd bezeichneten Reductionsproducts des Isatins hätte eintreten können, entsprechend der Gleichung



Das Sulfat des Diamids wird beim Erwärmen mit 3procent. Natriumamalgam allmähig gelöst und entwickelt dann reichlich Ammoniak. Sobald die Ammoniakentwicklung aufhört, wird vom Quecksilber abgegossen und von der geringen Menge Unreinigkeiten, die durch das Amalgam hinzugebracht wurde, durch Filtration getrennt. Beim Erkalten scheiden sich aus der schwachgelblichen Flüssigkeit lange farblose Nadeln des Natriumsalzes einer neuen Verbindung aus, die man durch Zersetzen mit Schwefelsäure frei von der Basis zunächst als einen weißlich-röthlichen Niederschlag erhält. Da dieser in Wasser kaum löslich ist, nimmt man ihn in starkem Alkohol auf. Aus der siedendheiß bereiteten Lösung scheiden sich beim Erkalten feine farblose, zu Büscheln vereinigte Nadeln aus, die auch in Aether kaum löslich sind. Bei 213° C. schmelzen dieselben, ohne Zersetzung zu erleiden. Die bei 100° C. getrocknete Substanz ergab bei der Analyse folgende Zahlen :

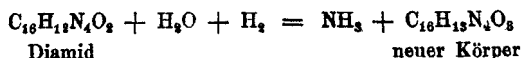
0,2610 Grm. gaben 0,1152 H<sub>2</sub>O und 0,6233 CO<sub>2</sub>.

0,2725 „ „ 36 CC. N bei 19,7° C. und 735,2 MM.

Hieraus berechnet sich die Formel C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, welche verlangt :

		Gefunden	
C	65,08	65,12	—
H	4,41	4,82	—
N	14,24	—	14,63.

Der neue Körper ist somit entstanden nach der Gleichung :



und als ein Monamid eines Hydroisatins zu betrachten.

*Natriumsalz des Dihydromonamidoisatins.* — Wie oben bereits erwähnt, erhält man zunächst bei der Einwirkung des Natriumamalgams auf das Diamid dieses Salz in farblosen langen Krystallnadeln, die in heißem Wasser leicht, in kaltem dagegen nur wenig löslich sind. Die bei 100° C. getrocknete Substanz ergab bei der Analyse :

0,2900 Grm. gaben 0,1018 H<sub>2</sub>O, 0,6153 CO<sub>2</sub> und 0,0490 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> \*).

0,3060 „ „ 0,0655 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Hieraus berechnet sich die Formel C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>NaN<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, welche verlangt :

		Gefunden	
C	60,56	59,76	—
H	3,78	3,90	—
Na	7,25	7,33	6,93.

*Kaliumsalz des Dihydromonamidoisatins.* — Da durch die Einwirkung des Natriumamalgams aus dem Diamide nur eine NH<sub>2</sub>-Gruppe eliminirt wurde, versuchte ich, um auch die Auswechslung der anderen NH<sub>2</sub>-Gruppe durch ein Hydroxyl zu erreichen, die Einwirkung stärkerer Alkalilaugen auf das Natriumsalz. Im zugeschmolzenen Rohre liefs ich gleiche Volumina Kalilauge von 1,27 Dichte und Wasser durch 12 Stunden bei 100° C. auf das Natriumsalz wirken. Nach dem Abkühlen öffnete sich das Rohr ohne Druck, es zeigte sich in der Kälte und auch später beim Aufkochen keine Spur von gebildetem Ammoniak; wohl aber hatte sich eine in breiten silberglänzenden Nadeln krystallisirende Verbindung ausgeschieden. Dieselbe wurde durch Filtration von der Kalilauge getrennt, mehrmals mit kaltem Wasser abgewaschen und

---

\*) Die Zersetzung dieses und ähnlicher Körper liefert eine nur sehr schwer verbrennliche Kohle; glüht man selbst unter Zugabe von salpetersaurem Ammoniak, so fallen die Metallgehalte meist niedriger aus, als sie bei den Verbrennungen in der Form von Asche gefunden werden.

schliesslich aus heissem Wasser, in dem sie leicht löslich ist, umkrystallisirt.

Bei 110° C. getrocknet (bei 100° C. enthält sie noch etwas Feuchtigkeit) ergab dieselbe bei der Analyse :

0,2711 Grm. gaben 0,1005 H<sub>2</sub>O, 0,5575 CO<sub>2</sub> und 0,0510 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

0,2690 „ „ 0,0957 „ 0,5477 „ „ 0,0522 „

Hieraus berechnet sich die Formel C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>KN<sub>3</sub>O<sub>8</sub>, welche verlangt :

		Gefunden	
C	57,65	57,71	57,21
H	3,60	3,89	3,95
K	11,71	10,68	10,97.

*Reduction des Isatindiamids mit Zinn und Salzsäure.*

— In der Erwartung, dass saurer Wasserstoff die beiden Amidgruppen intact lassen, dagegen eine Wasserstoffaddition bewirken dürfte, hoffte ich zu einer aus dem Oxydiimidodiamidoisatin gewonnenen Substanz, die ich später als Diamidohydrindinsäure bezeichnen werde, zu gelangen, indem die Reaction hätte verlaufen können nach dem Schema :



So viel ich bis jetzt habe beobachten können, greifen Zinn und Salzsäure das Diamidsulfat nur insofern an, dass aus dem leichter löslichen Sulfat das ungleich schwerer lösliche Chlorhydrat gebildet wird und höchstens wird trotz mehrtägiger Einwirkung des Reductionsgemisches nur ein minimaler Theil des Sulfats im Sinne der obigen Gleichung verändert. Filtrirt man, nachdem sich das Zinn gelöst hat, die schwach salzsaure Lösung ab, fällt das gebildete Zinnoxidul mit Ammoniak aus, filtrirt, dampft zur Trockne ein und zieht den gebildeten Salmiak mit Alkohol aus, so gehen ausser diesem Salze nur geringe Mengen einer organischen Substanz in Lösung. Ich habe bisher noch nicht so viel des möglicher Weise sich bildenden Reductionsproducts beschaffen können, um mich über dasselbe aussprechen zu können.

Von der Identität des bei dieser Reaction gebildeten Chlorhydrats mit dem früher von mir beschriebenen überzeugte mich ausser der Vergleichung der äusseren Eigenschaften der beiden Salze eine Chlorbestimmung der bei 100° C. getrockneten Substanz.

0,3310 Grm. lieferten 0,1393 AgCl = 10,41 pC. Cl. Die Formel  $C_{16}H_{12}N_4O_2$  HCl verlangt 10,80 pC.

Von anderen Reductionsmitteln konnte ich bisher nur noch Zink und Schwefelsäure in ihrer Wirkung auf das Diamid versuchen. So weit meine Versuche reichen, findet indeß hierbei keine Einwirkung statt. Zur Wiederholung einzelner dieser Versuche, sowie zur Anstellung weiterer, welche die Constitution des Diamids klarer legen sollen, muß ich erst wieder neues Material beschaffen.

#### *Derivate des Oxydiimidodiamidoisatins.*

In meiner ersten Mittheilung habe ich die Darstellung und Eigenschaften dieser merkwürdigen Verbindung angegeben und zugleich darauf aufmerksam macht, daß dieselbe sehr reactionsfähig zu sein scheint; auch erwähnte ich, daß der Körper basischer Natur ist, da er sich in verdünnten Säuren leicht löst, von Ammoniak aus denselben gefällt wird. Um die Verbindungsweise des Körpers mit Säuren verschiedener Basicität zu ermitteln, habe ich nur zwei seiner Salze, das Nitrat und das Sulfat, dargestellt und untersucht.

*Nitrat.* — Bringt man die Base mit Wasser zum Kochen und fügt so viel verdünnte Salpetersäure zu, daß deutlich saure Reaction eintritt, so bildet sich ein Nitrat, das beim Auskühlen der heißen Lösung in Körnern erscheint und unter dem Mikroscope betrachtet als ein Haufwerk kleiner farbloser, oben und unten zugespitzter Säulchen erkannt wird; mitunter bilden sich auch gröfsere Nadeln, die zu zeolithartigen Krystallgruppen vereinigt sind. In heißem Wasser ist es reich-



lich, in kaltem weniger löslich; seine Lösungen zeigen selbst bei großer Verdünnung eine prachtvoll blaurothe Fluorescenz, ähnlich derjenigen, die das Chininsulfat besitzt.

Die bei 100° C. getrocknete Verbindung ergab bei der Analyse :

0,2682 Grm. gaben 0,0930 H<sub>2</sub>O und 0,4705 CO<sub>2</sub>.

0,2801 „ „ 65,75 CC. N bei 27° C. und 747,6 MM.

Es entspricht dies der Formel C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub>, HNO<sub>3</sub>, welche verlangt :

		Gefunden	
C	47,88	47,84	—
H	3,74	3,85	—
N	24,43	—	25,07

und es ist demzufolge dieses Nitrat ganz analog dem von mir beschriebenen Diamidnitrate gebildet. Ich will nur noch bemerken, daß bei der Analyse dieses Salzes, wie auch des Sulfats, sehr schön krystallisirte Sublimate erhalten wurden, die nächstens auch der Untersuchung unterworfen werden sollen.

*Sulfat.* — Auf gleiche Art wie das Nitrat bereitet krystallisirt es aus der heißen wässerigen Lösung in farblosen, oben und unten durch eine basische Endfläche begrenzten geraden Prismen. Seine Löslichkeit in kaltem Wasser ist geringer als die des Nitrats, die Fluorescenz ebenso intensiv, wie beim Nitrat. Die mit bei 110° C. getrockneter Substanz ausgeführten Analysen ergaben folgendes Resultat :

0,2844 Grm. gaben 0,1058 H<sub>2</sub>O und 0,4633 CO<sub>2</sub> \*).

0,3473 „ „ 0,1759 BaSO<sub>4</sub> = 0,07524 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> \*\*).

Dies entspricht der Formel C<sub>16</sub>H<sub>14</sub>N<sub>6</sub>O<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, welche verlangt :

		Gefunden	
C	44,03	44,42	—
H	3,67	4,13	—
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	22,48	—	21,66.

\*) Die Verbrennung geschah mit chromsaurem Bleikalium.

\*\*) Direct aus der angesäuerten Lösung gefällt.

Auch dieses Salz stimmt bezüglich des Verhältnisses zwischen Säure und Basis mit dem entsprechenden Salze des Diamids überein. Auch hier muß die Bezeichnung als neutrale, beziehungsweise basische Salze noch der genaueren Kenntniss der Natur der Basis selbst vorbehalten bleiben.

*Nitrosoproduct des Oxydiimidodiamidoisatins.* — In meiner ersten Mittheilung habe ich bereits angedeutet, daß, abgesehen von der übrigen Formulirung dieser Verbindung, der Eintritt eines als Oxydiimidgruppe bezeichneten Atomcomplexes in das Isatin die Bildung dieses Körpers wohl veranlassen mag. Die Gegenwart zweier NH-Gruppen liefs die Bildung eines Nitrosoproducts erwarten und habe ich deshalb die Einwirkung von salpetrigsaurem Kalium auf diesen Körper versucht. In wässeriger Lösung wirkt salpetrigsaures Kalium bei Gegenwart überschüssiger Schwefelsäure ohne merkliche Entwicklung rother Dämpfe ein und es scheiden sich aus der durch circa zwei Stunden am Rückflusskühler erwärmten und heifs filtrirten Lösung beim Auskühlen grofse sternförmig gruppirte Nadeln von orangegelber Farbe aus, die wohl das gesuchte Nitrosoproduct sind. Bei den ersten Versuchen, diesen Körper zu erhalten, krystallisirte ich das erhaltene Product aus Wasser um, erhielt aber statt der Krystallnadeln nur kleine undeutlich krystallisirte Körner, die schon ein Zersetzungsproduct des Nitrosokörpers sein müssen. Die ausgeführten Analysen und Stickstoffbestimmungen weisen darauf hin, daß aus den beiden  $\text{-N-NO-}$ Gruppen unter dem Einflusse von Wasser eine neue Gruppe  $\begin{smallmatrix} \text{-N} \\ \text{-N} \end{smallmatrix} \text{>N.OH}$  gebildet wurde, indefs die zweite  $\text{-NO-}$ Gruppe in der Form von Salpetrigsäurehydrat ausgetreten wäre. Bei späteren Versuchen, das Nitrosoproduct zu erhalten, bei denen der Verlauf der Reaction nicht ganz derselbe wie früher war, suchte ich der Zersetzung durch Wasser dadurch vorzubeugen, daß ich

aus Eisessig umkrystallisirte; doch auch dieses Product gab bei der Analyse nicht genau die von der Theorie geforderten Werthe für Kohlenstoff und Stickstoff. Ich hoffe jedoch, auch dieses wichtigen Derivats bald in gewünschter Reinheit habhaft werden zu können, sobald mir nur wieder neue Mengen der Muttersubstanz zur Verfügung sein werden. Diese in bequemerer Weise, als bisher, zu bereiten, wird mir ein Frankland'scher Digestor wohl gestatten.

Auf einen recht misslichen Umstand bei der Analyse der Derivate des Oxydiimidodiamidoisatins will ich noch bei dieser Gelegenheit hinweisen, da mich derselbe anfänglich einiges von dem so schwer beschaffbaren Materiale gekostet hat. Diese Derivate zersetzen sich bei den Verbrennungen oft sehr rasch und liefern dann Zersetzungsproducte, die selbst über lange Schichten glühenden Kupferoxyds unverbrannt hinwegstreichen. Nur mit einem speciell zu diesen Analysen gebauten Verbrennungsofen von ungewöhnlicher Länge \*) wurde es mir späterhin möglich, scharf stimmende Analysen auszuführen.

*Reduction des Oxydiimidodiamidoisatins.* — Ich versuchte zunächst die Einwirkung alkalischen Wasserstoffs und zwar in höherer Temperatur. Kocht man unter passendem Eintragen von dreiprocentigem Natriumamalgam am Rückflusskühler, so tritt bald reichliche Entwicklung von Ammoniak ein, die sich jedoch nur auf zwei Atome Stickstoff erstreckt. Hat die Entwicklung von Ammoniak aufgehört, so wird die heisse Flüssigkeit filtrirt und scheiden sich aus dem erkaltenden Filtrate undeutlich krystallisirte Klümpchen aus. Macht man

---

\*) Der Ofen ist nach der Glaser'schen Construction gemacht, reichlich einen Meter lang, trägt 30 Brenner und übertrifft die gewöhnlichen Oefen um gut ein Fünftheil ihrer Länge.

die von denselben abfiltrirten Laugen mit einer Säure eben neutral, so scheidet sich noch etwas mehr von dem Reductionsproducte aus. Zur Analyse wurden die auf einem Filter gesammelten Körner mehrmals aus heissem Wasser, in dem sie leicht löslich sind, umkrystallisirt. Sie schmelzen unter theilweiser Zersetzung bei 215 bis 217° C., und liefern, noch höher erhitzt, ein öliges Destillat, das noch nicht näher untersucht wurde.

Bei 100° C. getrocknet gaben :

0,3117 Grm. Substanz 0,1549 H<sub>2</sub>O und 0,7565 CO<sub>2</sub>.

0,3114 " " 0,1588 " " 0,7365 "

0,2537 " " 0,1279 " " 0,6054 "

0,3227 " " 53 CC. N bei 16° C. und 759,8 MM.

und wurden Substanzen verschiedener Bereitungen zu diesen Analysen verwendet. Aus obigen Zahlen berechnet sich die Formel C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, welche verlangt :

		Gefunden			
C	64,86	64,73	64,56	65,07	—
H	5,40	5,40	5,66	5,60	—
N	18,93	—	—	—	19,15

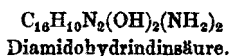
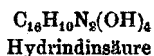
und wird die Bildung dieser Substanz ausgedrückt durch die Gleichung :



und ist hiernach anzunehmen, dafs der ganze als Oxydiimido-  
gruppe bezeichnete Atomcomplex ausgetreten, an derselben  
Stelle aber der Eintritt von vier Atomen Wasserstoff erfolgt ist.

Sieht man sich um, auf welches bekannte Isatinderivat  
der neue Körper zu beziehen ist, so scheint es sehr wahr-  
scheinlich, dafs man es hier mit einem Amide der Hydrindin-  
säure \*) zu thun hat, und werde ich vorläufig auch dem ent-  
sprechend den neuen Körper als Diamidohydrindinsäure be-  
zeichnen. Diese Beziehung veranschaulichen die beiden Formeln :

\*) Knop, Journal für praktische Chemie 97, 65.



Da die Darstellung dieses Diamids aus dem nur in geringer Menge entstehenden Oxydiimidodiamidoisatin nicht vortheilhaft ist, wenn es sich um die Bereitung größerer Mengen des sogleich zu beschreibenden Oxydationsproducts desselben handelt, so versuchte ich die Darstellung dieser Substanz aus der leicht zu beschaffenden Hydrindinsäure. Nach der von Knop angegebenen Vorschrift bereitetes hydrindinsaures Natrium wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit gasförmigem Ammoniak gesättigt und im zugeschmolzenen Rohre durch 12 Stunden auf 100° C. erhitzt. Während des Einleitens von Ammoniak schieden sich farblose Krystalle ab, die wohl das Dinatriumsalz der Hydrindinsäure sein dürften, indefs bei der Einwirkung des Ammoniaks unter Druck ein wesentlich anderer Körper sich bildet. Ich behalte mir vor, diese Reaction weiter zu verfolgen.

*Oxydation der Diamidohydrindinsäure.* — Läßt man Kaliumdichromat und Schwefelsäure in solchen Verhältnissen auf das vorhin beschriebene Diamid einwirken, daß vier Atome Sauerstoff zur Wirkung gelangen, so vollzieht sich eine sehr charakteristische Oxydation. Die in der heißen Flüssigkeit gelöste Diamidohydrindinsäure verwandelt sich nämlich in kürzester Zeit in eine in Wasser sehr schwer lösliche, in farblosen Nadeln krystallisirte Carbonsäure, die sofort herausfällt und dadurch starkes Stößen der Flüssigkeit im Kolben veranlaßt. Man läßt, wenn das Oxydationsgemenge grün geworden ist, abkühlen, sammelt die ausgeschiedenen Krystalle auf einem Filter und wäscht sie mit kaltem Wasser aus. Aus viel heißem Wasser umkrystallisirt stellt die neue Säure farblose glänzende Nadeln dar, die bei 300° C. noch ganz unverändert sind. Durch Sublimation erhält man der Benzoësäure ähnliche breitere Nadeln, von denen ich jedoch

der geringen mir bisher zur Verfügung gestandenen Mengen wegen keine Analyse gemacht habe; ich bin darum auch nicht in der Lage anzugeben, ob man es nur mit einer Sublimation ohne chemische Veränderung der Substanz, oder mit einem Zersetzungsproducte der Carbonsäure zu thun hat. Um an ihre Entstehung zu erinnern, will ich sie fortan als Diimido-hydrindincarbonsäure bezeichnen.

Die bei 100° C. getrocknete Substanz ergab bei der Analyse folgende Zahlen :

0,2720 Grm. gaben 0,0945 H<sub>2</sub>O und 0,5878 CO<sub>2</sub>.

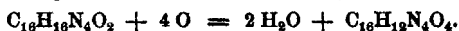
0,2945 „ „ 0,1012 „ „ 0,6346 „

0,3138 „ „ 33 CC. N bei 18,7° C. und 751 MM.

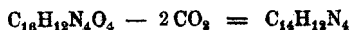
Hieraus berechnet sich die Formel C<sub>16</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>, die verlangt :

		Gefunden		
C	59,26	58,93	58,70	—
H	3,70	3,86	3,81	—
N	17,28	—	—	17,55.

Die Bildung der neuen Säure erfolgt nach dem Schema :



Von dieser Säure konnte ich bisher nur feststellen, daß sie mit Alkalien erhitzt Kohlensäure liefert und mit Natrium-amalgam behandelt zu einer an Wasserstoff viel reicheren Verbindung reducirt wird; Näheres behalte ich mir vor, später mitzutheilen. Insbesondere hoffe ich durch Destillation der Säure mit Kalk zu einem Körper zu gelangen, der nach dem Schema :



entstehen könnte und somit die Stickstoffatome des Isatins noch unverändert, dagegen um zwei Kohlenstoffatome weniger enthielte.

#### *Derivate des Desoxyimidoisatins.*

Mit diesem Namen habe ich in meiner ersten Mittheilung den harzartigen amorphen Körper bezeichnet, der neben dem

Oxydiimidodiamidoisatin und zwar der Hauptmenge nach, ungefähr die Hälfte des verwandten Isatins betragend, entsteht. In diesem Körper, der seiner Formel nach ein Imid des Isatins zu sein scheint und den ich fortan der Kürze wegen auch nur als Imidoisatin bezeichnen werde, suchte ich gleichfalls durch Darstellung eines Nitrosoproducts das Vorhandensein der NH-Gruppe nachzuweisen; doch habe ich von dieser Substanz bisher kein Derivat von gewünschter Reinheit erhalten können. Für die Natur des Körpers scheinen mir in-  
deß die bisher gewonnenen Resultate schon hinreichend bezeichnend.

*Reduction des Imidoisatins mit Natriumamalgam.* — Läßt man dreiprocentiges Natriumamalgam am Rückflus-  
kühler auf das Imid einwirken, so wird, mag die Einwirkung auch noch so lange dauern, kein Ammoniak entwickelt. Die anfänglich rothgelb gefärbte Flüssigkeit nimmt eine etwas hellere Farbe an, ohne indeß je farblos zu werden. Die heisse Lösung wurde von dem durch das Amalgam hinzugebrachten Schmutz durch Filtration befreit und mit verdünnter Schwefelsäure zur neutralen, höchstens ganz schwach sauren Reaction versetzt. Dabei scheidet sich ein etwas lichter als das Imidoisatin gefärbter Körper in amorphen Flocken aus, der in heissem Wasser und verdünnten Säuren merklich, in Alkalien leicht löslich ist. Auf einem Filter gut mit kaltem Wasser ausgewaschen, stellt er nach dem Trocknen ein lichtgelbgraues, amorphes Pulver dar, das auch in warmem Alkohol leicht löslich ist, daraus aber gleichfalls nur amorph erhalten wird. Durch Wasser wird es aus der alkoholischen Lösung in gelben Flocken gefällt. Beim Reiben mit dem Pistill oder Glasstabe wird es, wie das Imid selbst, außerordentlich electrisch; bei 187 bis 190° erleidet es ohne eigentlich zu schmelzen unter Dunkelfärbung Zersetzung. Die bei 100° C. getrocknete Substanz ergab bei der Analyse :

0,2635 Grm. gaben 0,1098 H<sub>2</sub>O und 0,6313 CO<sub>2</sub>.

0,2804 „ „ 36,5 CC. N bei 20,7° C. und 741,6 MM.

Hieraus berechnet sich die Formel C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub>, welche verlangt :

		Gefunden	
C	65,08	65,34	—
H	4,41	4,62	—
N	14,24	—	14,43.

Die Bildung beruht sonach lediglich auf der Aufnahme von Wasser, denn es ist :



und hat das Natriumamalgam nur dadurch gewirkt, dafs es Veranlassung zur Bildung verdünnter Natronlauge gegeben hat. Dieser Körper ist, was bemerkenswerth ist, isomer mit dem durch Natriumamalgam aus dem Diamidoisatin entstehenden Dihydromonamidoisatin.

Ich werde den neuen Körper aus dem Imidoisatin als Oxyamidohydroisatin bezeichnen, lege aber den sämtlichen Namen keinen wesentlichen Werth bei, da es mir dringend nöthig erscheint, baldigst die Nomenclatur der Indigo- und Isatinderivate in rationeller Weise umzugestalten. Was die Deutung dieser Isomerie betrifft, so komme ich zum Schlusse dieser Mittheilung auf ihren muthmafslichen Grund zurück.

*Einwirkung von Wasser auf Imidoisatin.* — Nachdem die Wirkung von Natriumamalgam das eben beschriebene Product geliefert hatte, stand mit grofser Wahrscheinlichkeit zu erwarten, dafs Wasser allein die gleiche Wirkung ausüben werde. Der Versuch hat diese Voraussetzung vollständig bestätigt. Imidoisatin, mit einer zur Lösung eben nur hinreichenden Menge Kalilauge versetzt, wurde mit beiläufig der 8- bis 10fachen Menge Wasser im zugeschmolzenen Rohre durch 12 Stunden auf 100° C. erhitzt. Nach dem Erkalten öffnete sich das Rohr ohne jeglichen Druck, auch war keine Spur von Ammoniak nachweisbar. Die klare Lösung



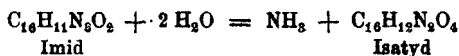
liefs beim Neutralisiren mit Schwefelsäure die gelben Flocken des Oxyamidohydroisatins fallen. Auf gleiche Weise wie früher angegeben wurde gereinigt und bei 100° C. getrocknet, wurden sie analysirt.

0,3198 Grm. gaben 0,1220 H<sub>2</sub>O und 0,7614 CO<sub>2</sub>.

0,2868 „ „ 35,5 CC. N bei 16,8° C. und 749,5 MM.

	C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub> verlangt	Gefunden	
C	65,08	64,93	—
H	4,41	4,25	—
N	14,23	—	14,17.

*Einwirkung von Kalilauge auf Imidoisatin.* — Nachdem Wasser und verdünnte Alkalien nur wasseraddirend wirken, stand zu erwarten, daß stärkere Alkalilösungen das Imid unter Entwicklung von Ammoniak in Laurent's Isatyd, das nächste Reductionsproduct des Isatins, verwandeln würden; denn nach :



sollte sich dieser Körper leicht bilden.

Als Imidoisatin mit circa dem zehnfachen Gewichte eines Gemisches von gleichen Theilen Kalilauge von 1,27 Dichte und Wasser im geschlossenen Rohre durch 12 Stunden auf 100° C. erhitzt wurde, konnten indeß nur Spuren von Ammoniak in der Flüssigkeit nachgewiesen werden und war die Hauptmenge des angewandten Imidoisatins nur wieder in Oxyamidohydroisatin verwandelt worden. Die Analyse ergab nämlich für die auf die beschriebene Art abgeschiedene Verbindung nach dem Trocknen bei 100° C. :

	Berechnet für C <sub>16</sub> H <sub>13</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	Gefunden	
C	65,08	65,84	—
H	4,41	4,32	—
N	14,23	—	14,26.

Die Darstellung weiterer Derivate, insbesondere die durch Oxydation zu erwartenden Producte beschäftigen mich gegenwärtig noch und hoffe ich, bald Weiteres berichten zu können.

---

Der Zweck der vorstehend mitgetheilten Versuche war zunächst der, die Moleculargröße des Isatins und damit die des Indigos selbst zu bestimmen; erst in zweiter Linie habe ich mir die Aufgabe gestellt, geeignete Spaltungsproducte des Isatins aufzusuchen, die dessen Constitution in anderer als der bisher üblichen Weise darstellen sollten und weiterhin Anhaltspunkte zu Versuchen betreffs der Synthese der Indigokörper zu liefern im Stande wären.

Die Mittheilung der bisher von mir neu aufgefundenen Derivate des Isatins nöthigt mich, jetzt schon etwas mehr in eine Kritik der gangbaren Indigoformeln einzugehen, was ich um so lieber thue, als es mir dadurch auch möglich wird, den Weg anzudeuten, auf dem ich der Synthese des Indigos oder des Isatins zustrebe.

Die bisher in Vorschlag gebrachten Formeln des Indigos sind entweder solche mit acht oder sechzehn Atomen Kohlenstoff. Zu den ersteren zählen die von Baeyer \*), Kekulé \*\*), Schiff \*\*\*), indess der letzteren Art die von Strecker †), Emmerling und Engler ††) zugehören. In meiner ersten Mittheilung über die Einwirkung des Ammoniaks auf Isatin habe ich darauf hingewiesen, daß eine Formel

---

\*) Diese Annalen **140**, 1 und 295; Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **2**, 679.

\*\*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **2**, 748.

\*\*\*) Diese Annalen **144**, 57.

†) Jahresber. für Chemie u. s. w. f. 1868, 789 in der Anmerkung.

††) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **3**, 885.

mit acht Kohlenstoffatomen für das Isatin nur dann zulässig ist, wenn man die von mir dort beschriebenen Derivate :

Oxydiimidcdiamidoisatin . .  $C_{16}H_{14}N_6O_3$ ,

Imidoisatin . . . . .  $C_{16}H_{11}N_5O_2$ ,

Salzsaures Diamidoisatin . .  $C_{16}H_{12}N_4O_3$ , HCl,

Salpetersaures Diamidoisatin .  $C_{16}H_{12}N_4O_3$ , HNO<sub>3</sub>,

sämmtlich als Molecularverbindungen oder Condensationsproducte betrachten will. Ist dieß nun bei der großen Beständigkeit derselben an und für sich nicht wahrscheinlich, so scheint mir eine derartige Annahme jetzt noch weniger haltbar, da durch die vorstehend beschriebenen neuen Isatinderivate eine sehr innige Verkettung der sechszehn Kohlenstoffatome doch augenscheinlich gemacht ist. Ja mehr noch als dieß allein : nicht nur die sechszehn Atome Kohlenstoff, sondern auch die im Indigo und Isatin enthaltenen zwei Atome Stickstoff gehen wohl sammt und sonders und offenbar in derselben gegenseitigen Lagerung und Bindung in alle von mir beschriebenen Derivate über. Condensationsproducte pflegen unter dem Einflusse der von mir benutzten Reagentien nicht haltbar zu sein, sondern zerfallen meist sehr leicht in ihre Componenten. Weiter sprechen auch die meist sehr hoch liegenden Schmelzpunkte der diversen Substanzen weit eher für die complicirteren Formeln mit sechszehn, als für die mit acht Kohlenstoffatomen. Ich kann somit für jetzt der Ansicht Baeyer's, die derselbe noch neuesten Datums vertritt \*), nicht beipflichten und dem Isatin eine Formel mit acht Kohlenstoffatomen zuerkennen. Ein Umstand, der, wenn auch nur indirect, zu Gunsten meiner Auffassung spricht, ist der, daß bisher weder das Isatin, noch der Indigo synthetisch aufgebaut wurden; denn von Emmerling's und Engler's Synthese des Indigblaus kann man wohl füglich absehen und

\*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft 11, 582.

auch die von Nencki \*) bekannt gemachte Oxydation des Indols durch ozonisirte Luft ist einer anderen Deutung, nämlich in der Weise, daß hierbei eine Condensation vorliegt, fähig.

Gerade durch Baeyer's schöne Versuche \*\*) ist dargethan, daß sich wohl Isatin in Indigblau verwandeln läßt, ferner ist Baeyer \*\*\*) die Synthese des Indols gelungen; doch weder Baeyer, noch Kekulé's Schüler †) haben auf Grund einer Formel mit acht Kohlenstoffatomen die Synthese des Isatins verwirklichen können.

Ich glaube, mich auf die von mir mitgetheilten Thatsachen stützend, wohl einigermaßen berechtigt zu sein, dem Isatin die Formel  $C_{16}H_{10}N_2O_4$  und damit dem Indigo die Formel  $C_{16}H_{10}N_2O_2$  zulegen zu dürfen. Sollte es mir, wie ich hoffe, gelingen, aus der als Diimidohydrindincarbonsäure bezeichneten Verbindung eine Substanz abzuleiten, die eine Bestimmung der Dampfdichte zuläßt, so würde damit die Feststellung der Moleculargröße des Isatins wohl auch eine definitiv gelöste Frage werden. Obwohl nach den Arbeiten Nencki's über die Dampfdichte des Indols ††) und Baeyer's über die Synthese des Indols und Oxindols †††) kein Zweifel über die Moleculargröße dieser Körper herrschen kann, so sehe ich doch nicht ein, warum dies für den Indigo und das

\*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **8**, 722.

\*\*) A. Baeyer und A. Emmerling, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **3**, 514.

\*\*\*) Dieselben, daselbst **3**, 679.

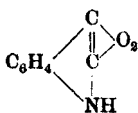
†) Wachenborff, diese Annalen **105**, 261; Claisen, Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **10**, 481; Bedson, daselbst **10**, 580 und 1657.

††) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **8**, 1517.

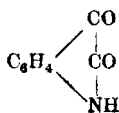
†††) a. a. O. und Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **11**, 582.

Isatin beweisend sein soll, da doch zugegeben werden muß, daß pyrogene Reactionen, und durch eine solche entsteht das Indol bekanntlich, fast nur ausnahmsweise ohne tiefer gehende Atomverschiebungen ablaufen, und auf die gleiche Art, wie auch aus Indigo, von Baeyer und Caro \*) aus einer ganzen Reihe von Körpern, so besonders dem Dimethyl- und Diäthyl-orthotoluidin, Indol erhalten wurde.

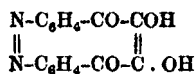
Wird nun für das Isatin zunächst eine Formel mit sechzehn Kohlenstoffatomen wahrscheinlicher, als bisher, so fragt es sich weiter, welche Formulierung im Besonderen den jetzt bekannten Thatsachen am besten Rechnung trägt. In dieser Richtung sind wesentlich auch zwei Ansichten allgemeiner verbreitet und angenommen worden: entweder werden Indigo und Isatin als eine Art Chinone aufgefaßt, oder man betrachtet den Indigo und das Isatin als Azoprodukte; im ersteren Falle ist das Indigweiß z. B. ein Hydrochinon, im zweiten ein Hydrazoprodukt. Die erstere Auffassung liegt den von Baeyer und Kekulé aufgestellten Formeln, letztere der von Emmerling und Engler zu Grunde \*\*). Es sind diefs bekanntlich die folgenden:



Baeyer



Kekulé



Emmerling und Engler.

Die Verdoppelung der beiden ersten Formeln bietet selbstredend keine Schwierigkeiten dar. Ich glaube, die Chinon-natur des Isatins und Indigos ist eine so sehr wahrscheinliche, wie andererseits die Unwahrscheinlichkeit der Azonatur dieser Körper eine augenscheinliche, daß wohl gegen die Auffassung

\*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **10**, 1262.

\*\*) Die seiner Zeit von Schiff ausgesprochene Ansicht, Isatin sei ein Aldehyd, hat wohl nur wenig Wahrscheinlichkeit

des Isatins als eines Chinons kaum Widerspruch erhoben werden dürfte. Es handelt sich sodann vor Allem um die Vertheilung der Wasserstoffatome, inwiefern nämlich dieselben mit Sauerstoff und Stickstoff verbunden sein mögen. Baeyer und Kekulé nehmen in ihren Formeln eine Anlagerung von Wasserstoff am Stickstoff an, der dadurch zu einer Imidgruppe wird, und soll dieser Wasserstoff insbesondere die Fähigkeit besitzen, sich gegen Metalle austauschen zu lassen und dadurch die Entstehung der Isatinmetallerivate erklären; als Analogon hätten die Salze der Harnsäurederivate zu gelten. Wird die Isatinformel verdoppelt, so können zwei Sauerstoffatome die Chinongruppe  $\text{O}_2$  bilden, die beiden anderen als Hydroxyle vorhanden sein, wofür das von Suida \*) dargestellte Acetylisatin eben so gut spricht, wie für die Annahme von NH-Gruppen, in welchem Sinne Baeyer es deutet.

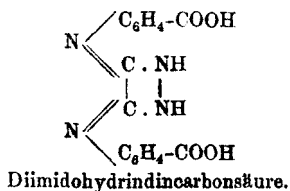
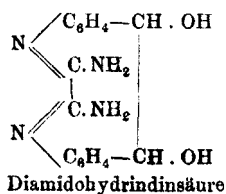
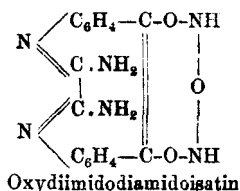
Da die Einführung von Acetyl in das Isatin somit nicht beweisend dafür ist, ob Hydroxyl- oder Imidgruppen anzunehmen sind, so bleibt nur der zweite für Imidkörper meist zutreffende Versuch der Bildung von Nitrosoderivaten zu erörtern. Vom Isatin kennen wir bis jetzt kein Nitrosoderivat. Da derartige Derivate vom Oxindol und Indol \*\*) bekannt sind, so folgt daraus nur, daß in diesen beiden Körpern NH-Gruppen vorhanden sind, wofür auch die Vereinigung derselben mit Säuren spricht; in gleicher Weise dürfte sich dieß auch bezüglich des Dioxindols oder der Hydrindinsäure verhalten, da von diesem Körper ebenfalls ein Nitrosoprodukt, wie Salze mit Säuren bekannt sind. Die Salze der Hydrindinsäure mit Metallen freilich sprechen gegen die Halbierung der Formel, da dieselben :

---

\*) Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft **11**, 585.

\*\*) Baeyer und Knop, diese Annalen **140**, 1.

$$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\overset{|}{\text{R}_3}\text{N}_2\text{O}_4, \text{C}_{16}\text{H}_{10}\overset{|}{\text{R}_4}\text{N}_2\text{O}_4 \text{ oder } \text{C}_{16}\text{H}_{12}\overset{|}{\text{R}_3}\text{N}_2\text{O}_4$$



Diese Formeln, die alle Zersetzungen des Indigos, Isatins und dessen Derivate auf sehr einfache Weise erklären, bringen diese Körper in eine gewisse Beziehung zu dem Stilben, resp. dem daraus erhaltenen Amidotoluylen Märcker's \*) und werde ich, von diesem Körper ausgehend, durch Behandlung mit Aethylenbromid eine Synthese der Indigokörper mit sechszehn Kohlenstoffatomen versuchen.

---

\*) Diese Annalen **140**, 86.