

noch geglaubt, diesen Bericht erstatten zu müssen, weil ich ihn erstens für einen kleinen Beitrag zur Kenntniß des Ultramarins halte, und zweitens mir der angedeutete Weg der Untersuchung geeignet erscheint, um zum Ziele zu gelangen. Es gehören hierzu jedoch viele quantitative Analysen sowohl der aus demselben Mischungsverhältniss erhaltenen Farben selbst, in's Besondere der Schwefelverbindungen, welche ich theilweise ganz vernachlässigt habe, als auch der Nebenprodukte, welche durch Auswaschen entfernt werden können. Das Feld der Untersuchung in dieser Richtung gebe ich frei.

Ruhrort, 3. Juli 1879.

328. W. Suida: Ueber das Isatin und seine Derivate.

[Aus dem chem. Laborat. der Akademie der Wissenschaften zu München.]
(Eingegangen am 4. Juli.)

In Ergänzung meiner ersten Mittheilung über diesen Gegenstand¹⁾ habe ich noch das Dioxindol und das Oxindol in den Bereich meiner Versuche gezogen. Vom Dioxindol ausgehend, musste ich nach den gemachten Erfahrungen, durch Einführung der Acetylgruppe und Behandeln dieses Acetylnderivates mit Natronlauge und verdünnter Schwefelsäure zu der schon von mir durch Reduction der Acetyl-isatinsäure erhaltenen Acetylhydridinsäure gelangen.

Andererseits musste ich vom Oxindol ausgehend, durch gleiche Behandlung zu einer Acetylorthoamidophenylessigsäure gelangen.

Die erste Voraussetzung wurde durch den Versuch bestätigt, die zweite nicht ganz zweifellos durch denselben hingestellt.

Acetyldioxindol.

Die Einführung der Acetylgruppe in das Dioxindol gelingt leicht, sobald man genau berechnete Mengen der erforderlichen Substanzen nimmt. Erhitzt man diese Mengen von Dioxindol und Essigsäure-anhydrid im Oelbade auf 140° eine Stunde hindurch, und lässt hernach erkalten, so erstarrt die ganze Masse zu einem Krystallbrei. Nach dem Verjagen des Essigsäureanhydrids mit Alkohol wird der Rückstand in Wasser gelöst und mit Thierkohle entfärbt. Beim lang-samen Verdunsten der wässerigen Lösung scheiden sich farblose, kurze, prismatische Krystalle aus.

Die mehrmals aus Wasser umkrystallisierte Substanz ergab bei der Verbrennung folgende Zahlen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₀ H ₉ NO ₃
C	62.49 pCt.	62.82 pCt.
H	4.80 -	4.71 -

¹⁾ Diese Berichte XI, 584.

Das Acetyldioxindol löst sich in kaltem Wasser schwer, dagegen leicht in heissem Wasser, Alkohol und Aether. Aus einer Benzollösung wird es durch Ligroin in weissen Flocken abgeschieden. Der Schmelzpunkt liegt bei 127° C. und erleidet die Substanz bei dieser Temperatur keine Veränderung. Mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid giebt das Acetyldioxindol die nämliche blaue Reaction, wie das Dioxindol selbst.

Das Oeffnen der geschlossenen Kette gelingt nun mit Natronlauge nicht, indem dabei stets harzige Produkte neben Isatin erhalten wurden. Leicht gelingt indessen diese Operation, wenn man Barytwasser verwendet. Man verfährt dabei am besten so, dass man das Acetyldioxindol in kaltem Barytwasser löst, die Lösung von Unreinigkeiten abfiltrirt, mit Schwefelsäure den Baryt ausfällt, abermals filtrirt und das Filtrat mit Aether ausschüttelt. Nach dem Verdunsten des Aethers bleibt eine zähflüssige Masse zurück, die bald in der charakteristischen Form der Acetylhydridinsäure krystallinisch erstarrt. Zur weiteren Reinigung derselben löst man sie in wenig Wasser und stellt durch Fällen mit Bleiacetat das schwerlösliche Bleisalz dar, das dann, wie schon in der ersten Mittheilung erwähnt wurde, gereinigt und mit Schwefelwasserstoff zersetzt wurde.

Die so erhaltenen Säure ist vollkommen identisch mit der durch Reduction aus Acetylisatinsäure gewonnenen. Dieselbe zeigt übrigens auch die blaue Reaction mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid.

Acetoxindol.

Erhitzt man Oxindol mit einem kleinen Ueberschuss von Essigsäureanhydrid 5—6 Stunden auf die Siedetemperatur des Letzteren, und lässt dann erkalten, so erstarrt die ganze Masse zu einem Brei, der von langen, prismatischen Krystallen durchsetzt ist.

Verjagt man das überschüssige Essigsäureanhydrid mit Alkohol und krystallisiert man mehrmals aus Wasser um, so erhält man einen in farblosen, langen Nadeln krystallisirenden Körper, der bei der Analyse folgende Zahlen gab:

	Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_9NO_2$
C	68.39	68.46
H	5.43	5.28

Das Acetoxindol sintert bei 116° zusammen und schmilzt dann bei 126° C. Es löst sich in kaltem Wasser und Ligroin schwer, leichter in Aether und heissem Wasser, sehr leicht in Alkohol. Durch Erhitzen mit Natronlauge oder Salzsäure geht es wieder unter Abspaltung der Acetylgruppe in Oxindol über.

Löst man nun Acetoxindol in kalter, verdünnter Natronlauge und säuert sofort mit Schwefelsäure an, so fällt bei einiger Concen-

tration ein grauweisser, flockiger Niederschlag aus. Nimmt man mit Aether auf und lässt die ätherische Lösung verdunsten, so bleibt eine zähflüssige Masse zurück, die rasch in undeutlichen Krystallen erstarrt. Durch Lösen in kohlensaurem Ammoniak, Filtriren, Ansäuern mit Schwefelsäure, Extrahiren mit Aether und Verdunsten der ätherischen Lösung, erhält man so eine farblose, krystallinische Masse, die zur weiteren Reinigung noch wiederholt mit Chloroform gewaschen werden muss.

Die farblose Substanz schmilzt nach mehrmaliger Bestimmung genau bei 142° C. unter Braufärbung. Die Analysen gaben jedoch Zahlen, die nicht vollständig mit den für die Acetylorthoamidophenyl-essigsäure berechneten übereinstimmen. Da man aber aus dieser Substanz mit Leichtigkeit schon durch Erhitzen mit kohlensaurem Baryt, noch schneller durch Natronlauge oder Salzsäure, beinahe quantitativ Oxindol erhalten kann, da die Substanz selbst ferner einen entschieden sauren Charakter hat und mit Blei-, Kupfer- und Silbersalzen Niederschläge giebt, so glaube ich doch die gesuchte Säure unter den Händen zu haben. Die Analysen ergaben folgende Zahlen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{10}H_{11}NO_3$
C	59.86	60.05	59.78	62.17 pCt.
H	5.76	5.64	5.35	7.69 - .

Die angeführten drei Analysen wurden von drei verschiedenen erhaltenen Substanzen ausgeführt.

Zum Schluss will ich noch bemerken, dass durch Einwirkung von überschüssigem Essigsäureanhydrid auf Oxindol Körper entstehen, die durch Eisenchlorid prachtvoll blau gefärbt werden, und deren näheres Studium aber noch nicht beendigt ist.

329. E. Custer: Ueber die Einwirkung des Chlorkohlensäureäthers auf Mono- und Diamylamin.

[Aus dem Berl. Univ.-Laborat. CCCII.]

(Vorgetragen in der Sitzung vom 13. Januar von Hrn. Tiemann.)

Das sich von dem Gärungsamylalkohol ableitende Amylycyanat ist zuerst von Wurtz¹⁾ durch Destillation von Kaliumcyanat mit amylschwefelsaurem Kalium erhalten worden; es lässt sich auf diese Weise jedoch nicht in völlig reinem Zustande gewinnen. Herr Prof. A. W. Hofmann riet mir daher, die Reindarstellung des Amylycyanats nach einem Verfahren²⁾ zu versuchen, welches derselbe zur Bereitung von Cyansäureäthern der aromatischen Reihe (von Phenyl-, Tolyl-, Xylyl- und Naphtylcyanat) mit Erfolg angewendet hatte.

¹⁾ Ann. Chem. Pharm. 71, 340.

²⁾ Diese Berichte III, 655. Jahresber. 1849, S. 363, 1858, S. 348.