

## 186. L. Marchlewski: Zur Kenntniss des Isatins.

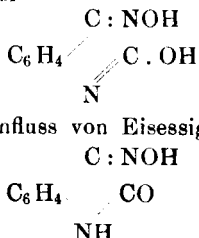
(4. Abhandlung.)

[Mittheilung aus E. Schunck's Laboratorium.]

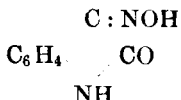
(Eingegangen am 2. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Harries.)

In unserer dritten gemeinschaftlich mit Schunck publicirten Abhandlung<sup>1)</sup> haben wir gezeigt, dass die Entstehung des Einwirkungsproductes von Isatin auf *o*-Phenylendiamin in saurer Lösung mit Hülfe der Pseudoformel des Isatins zu deuten ist. Wir nannten den entstehenden Körper Indophenazin und constatiren mit besonderem Vergnügen, dass auch Hr. Hinsberg<sup>2)</sup> diese Bezeichnung zu adoptiren beschlossen hat.

Die Bildung und Constitution des Indophenazins deutet, wie wir bereits früher auseinander gesetzt haben darauf hin, dass das Isatin sich bei manchen Reactionen wie ein Diketon verhält, schlossen uns aber trotzdem der Goldschmidt'schen<sup>3)</sup> Anschauung über die Constitution des Isatins nicht an, da es uns nicht gelingen wollte weder ein Diphenylhydrazon noch ein Dioxim des Isatins darzustellen. Dieser Grund mag vielleicht nicht genügend sein, da bekanntlich auch andere Körper, die notorisch zwei Ketongruppen enthalten, trotzdem nur einen Hydroxylaminrest aufnehmen (ich erinnere nur an das Anthrachinon), aber es muss doch besonders betont werden, dass die Ursache der Nichtbildung eines Dioxims hier eine andere sein musste, da, wie wir gezeigt haben, ein Körper, dem zweifellos die Pseudoform des Isatins zu Grunde liegt, ein Dioxim liefert; wir stellten bekanntlich das Dioxim des Acetyl-*p*-Isatins dar. Aus unseren Studien über die Einwirkungsproducte von *o*-Phenylendiamin auf Acetyl-*ps*-Isatin, ergibt sich in überzeugender Art, welch' umlagernden Einfluss auf das Isatin sogar schwache Säuren, wie Essigsäure und auch vielleicht Isatinsäure, besitzen. Es lag daher der Gedanke nahe, die Einführung eines zweiten Oximidorestes in das Isatinnoxim bei Anwesenheit von Säuren zu versuchen. Es konnte möglich sein, dass ähnlich wie *o*-Amidophenimesatin in essigsaurer Lösung eine Umlagerung erfährt, deren Folge der Austritt einer zweiten Wassermolekel und die Bildung von Indophenazin ist, so auch das Isatinnoxim, welchem Baeyer und Comstock die Formel



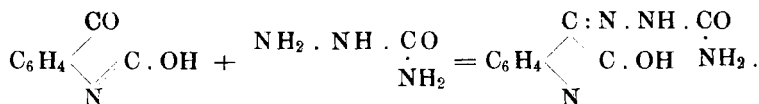
zuschreiben, unter dem Einfluss von Eisessig in



<sup>1)</sup> Diese Berichte 29, 194. <sup>2)</sup> Privatmittheilung. <sup>3)</sup> Diese Berichte 23, 253.

umgelagert würde, welcher Körper dann mit einer Molekel Hydroxylamin reagieren könnte. Diese Vermuthung hat sich jedoch nicht bestätigt. Als Isatin oder auch Isatinoxim in eisessigsaurer Lösung mit mehr als 2 Mol. salzsaurem Hydroxylamin und Natriumacetat zum Sieden erhitzt wurde, verschwand alsbald die dunkel rothbraune Farbe, einer hellgelben Platz machend, und beim Erkalten schieden sich gelbe Kryställchen ab, die nach dem Umkrystallisiren bei 202° schmolzen (bei raschem Erhitzen nicht unwesentlich höher) und deren Silbersalz mit Jodäthyl einen Aethyläther lieferte, welcher bei 138° schmolz. Daraus ist zu folgern, dass in der That nur das längst bekannte Isatinoxim vorlag. (Die obige Methode der Oximdarstellung führt bedeutend schneller zum Ziele, als die Gabriel'sche). Isatinoxim lässt sich also nicht in Isatinpseudoxim umlagern, der Isatinring wird durch die Einführung der Oximidogruppe nicht nur Alkalien gegenüber äusserst beständig, sondern auch gegenüber Säuren. Dasselbe gilt auch vom Phenylhydrazon des Isatins und ich glaube darin einen neuen Beweis für die von uns früher für das Acetylphenylhydrazon des Isatins gegebene Formel erblicken zu können <sup>1)</sup>.

Es schien mir nun interessant, zu prüfen, wie sich Isatin dem Semicarbazid gegenüber verhalten würde. Nach den Untersuchungen von Thiele und Stange <sup>2)</sup> reagirt Semicarbazid mit Diketonen (speciell mit Benzil) nach Art eines *o*-Diamins, beide Amidogruppen des Semicarbazids treten in Reaction, unter Bildung eines Oxytriazins. Im Falle des Isatins waren zwei Möglichkeiten zu erwarten, entweder Isatin reagirt als Diketon, die Entstehung eines Indoxytriazins veranlassend, oder es reagirt nur mit einer Amidogruppe des Semicarbazids, und zwar höchst wahrscheinlich mit der der Hydrazingruppe, wodurch der Isatinring, ähnlich wie durch Einführung einer Oximido- oder Phenylhydrazingruppe, stabil gemacht, und das Eingreifen der 2. Amidogruppe verhindert wird. Auf Grund der oben mitgetheilten Erfahrungen war die zweite Eventualität ohne Frage wahrscheinlicher, und das Experiment entschied auch für dieselbe. Die Reaction zwischen Isatin und Semicarbazid, gleichgiltig ob in alkoholischer oder essigsaurer Lösung, verläuft gemäss der Gleichung:



<sup>1)</sup> Es gelingt übrigens auch ein Diacetylphenylhydrazon des Isatins darzustellen.

<sup>2)</sup> Ann. d. Chem. 283, 1.

Dies Resultat zwingt zu der Annahme, dass der Eintritt einer Hydrazin- und Oximidogruppe in die Molekel des Isatins nicht nur die Umlagerung des normalen Ringes verhindert, sondern auch, dass er den Pseudoring sich in den normalen umzulagern zwingt, und weiterhin, dass die Molekel des Pseudoisatins nicht in absolut demselben Momente von den beiden Amidogruppen des Semicarbazids angegriffen werden. Wäre dies der Fall, dann wäre kein Grund für die Nichtbildung eines Triazins vorhanden. Wir finden hiermit, wie ich glaube auf eine interessante Art, den alten Erfahrungssatz bewiesen, dass die Hydrazingruppe weit energischer auf den Keton-sauerstoff wirkt als die Amidogruppe, sowie auch eine Erklärung für die Nichtbildung eines Dioxims und Diphenylhydrazons des Isatins. Damit werden aber auch die Gründe, welche gegen das Tautomersein des Isatins sprechen sollten <sup>1)</sup>, hinfällig, und das Resultat einer physikalischen Behandlung dieses Problems wird um so wünschenswerther <sup>2)</sup>.

#### Semicarbazon des Isatins.

Isatin wird in alkoholischer oder eisessigsaurer Lösung mit der berechneten Menge salzsauren Semicarbazids und einem Ueberschuss von Natriumacetat kurze Zeit zum Sieden erhitzt. Die ursprüngliche rothbraune Farbe der Lösung verschwindet alsbald, einer hellgelben Platz machend. Nach dem Erkalten und Verdünnen mit Wasser scheidet sich das Semicarbazid in gelben Nadelchen ab. Behufs Reinigung wird es einige Mal aus Alkohol, in welchem es sich in der Kälte nicht sehr leicht löst, umkrystallisirt.

Das Semicarbazid des Isatins stellt prächtige gelbe Krystallnadeln dar, welche sich ziemlich leicht in siedendem Wasser und Alkohol lösen und beim Erkalten zum grössten Theil wieder abgeschieden werden. In Aether, Benzol, wie auch Chloroform ist es schwer löslich. Es besitzt deutlich ausgesprochenen sauren Charakter, nicht aber basischen. In kaustischen Alkalien löst es sich auch in der Kälte, während Natriumcarbonat es erst beim Erwärmen aufnimmt. In conc. Salzsäure und Schwefelsäure löst es sich mit gelber Farbe, nicht aber in kalter verdünnter Salzsäure.

Eine ammoniakalische wässrige Lösung giebt mit Silbernitrat eine braunrothe Fällung des Silbersalzes, welches bei Siedehitze gelöst wird, beim Erkalten der Lösung aber wieder abgeschieden wird.

Der Schmelzpunkt ist nicht genau festzustellen. Gegen 220° lässt sich Bräunung der Substanz wahrnehmen und bei ca. 260° findet totales Schmelzen unter starkem Aufschäumen statt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte 28, 197.

<sup>2)</sup> Einer gütigen Privatmittheilung nach ist Hr. Prof. Brühl mit der Untersuchung des Isatins in dieser Richtung beschäftigt.

Beim Umkrystallisiren aus verdünntem Eisessig erhält man zuweilen glänzende Schüppchen, die unter dem Mikroskop als aus flachen Platten zusammengesetzt erscheinen, aber sonst alle Eigenschaften der oben beschriebenen Nadeln besitzen.

Analyse: Ber. für  $C_9H_8N_4O_2$ .

Procente: C 52.94, H 3.92, N 27.45.

Gef. » » 53.32, » 3.94, » 27.96, 27.98.

Semicarbazid löst sich unverändert in conc. Schwefelsäure; wird es aber mit conc. Salzsäure im zugeschmolzenen Rohr auf  $130^{\circ}$  erwärmt, so findet eine theilweise Umwandlung desselben statt. Neben unverändertem Semicarbazid lässt sich eine kleine Menge einer braunen Substanz isoliren, die in sämtlichen organischen Lösungsmitteln äusserst schwer löslich ist; ob hier das Triazin vorliegt, muss ich unentschieden lassen.

#### Semicarbazon des *p*-Chlorisatins<sup>1)</sup>.

Durch Chlorirung von Isatin gewonnenes Chlorisatin wurde in Eisessig in der Wärme gelöst und mit der berechneten Menge von salzsaurem Semicarbazid, das in natriumacetathaltigem Wasser gelöst war, versetzt. Die Lösung wird alsbald hellgelb und nach kurzem Kochen wird abgekühlt, worauf sich ein hellgelber Niederschlag abscheidet. Derselbe wurde abfiltrirt, gewaschen und aus Alkohol umkrystallisirt.

Das Semicarbazid krystallisirt in hellgelben, zu Sternen vereinigten Nadelchen; schwer löslich in Alkohol, Aether, sehr schwer löslich in siedendem Benzol und Chloroform, ziemlich leicht löslich in siedendem Wasser.

Es besitzt stärkere saure Eigenschaften als das Semicarbazid des Isatins, indem es sehr leicht löslich in kaustischen Alkalien ist. In Sodalösung löst es sich jedoch sehr schwer in der Kälte.

In conc. Schwefelsäure löst es sich mit braungelber Farbe und wird aus dieser Lösung durch Wasser in gelben krystallinischen Flocken abgeschieden.

Die verdünnte alkoholische Lösung giebt mit ammoniakalischem Silbernitrat eine gelbbraune Fällung, die sich beim Erhitzen löst, beim Erkalten der Lösung wieder abgeschieden wird.

Der Schmelzpunkt ist nicht genau zu bestimmen, da sich die Substanz bei ca.  $230^{\circ}$  stark bräunt.

<sup>1)</sup> Ich glaube, dass man das Chlorirungsproduct des Isatins als *p*-Chlorderivat betrachten muss. Beim Destilliren mit Kalilauge liefert es bekanntlich *p*-Chloranilin und seine Eigenschaften stimmen vollkommen mit dem *p*-Chlorisatin, welches Einhorn und Lauch aus *p*-Chlorchinolin erhalten haben, überein.

Analyse: Ber. für  $C_9H_7ClN_4O_2$ .

Procente: N 23.4.

Gef. » » 23.8.

#### Semicarbazon des Nitroisatins:

Nitroisatin wird in siedendem Eisessig gelöst und mit der berechneten Menge salzsauren Semicarbazids und einem Ueberschuss von Natriumacetat versetzt. Schon in der Hitze scheidet sich ein dicker, gelber Niederschlag ab, dessen Menge durch Wasserzusatz vermehrt wird.

Das Nitroisatinsemicarbazid wird am zweckmässigsten aus siedendem Wasser umkrystallisirt und wird so in Gestalt hellgelber feiner Nadelchen erhalten. Es löst sich ziemlich schwer in siedendem Alkohol und Eisessig, sehr schwer in Aether, Aceton und Benzol. Leicht löslich in kaustischen Alkalien mit gelber Farbe. Die ammoniakalische Lösung giebt auf Zusatz von Silbernitrat eine gelbe Fällung. In Sodalösung ist es auch in der Kälte ziemlich löslich. Die Lösungen in conc. Schwefelsäure und Salzsäure sind gelb und durch Wasserzusatz wird das Nitroisatinsemicarbazid unverändert wieder abgeschieden.

Analyse: Ber. für  $C_9H_7(NO_2)N_4O_2$ .

Procente: N 28.11.

Gef. » » 27.91.

Das Verhalten des Semicarbazids zum Isatin habe ich mit gütiger Einwilligung von Prof. Thiele studirt.

Kersal, Manchester.

#### 187. S. Tanatar: Ueber die Bildungsweise der Soda in der Natur.

(Eingeg. am 2. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. C. Friedheim.)

Da in Natronseen neben Soda immer schwefelsaures Natron und Chlornatrium in grossen Mengen vorkommt, so hat man längst vermuthet, dass diese Salze an der Bildung der Soda theilnehmen<sup>1)</sup>. Kvassay<sup>2)</sup> meinte und T. Sterry Hunt<sup>3)</sup> suchte zu beweisen, dass Soda bei der Einwirkung des Natriumsulfats auf doppeltkohlensauren Kalk entsteht. Den bei diesem Processe sich bildenden Gyps hat

<sup>1)</sup> J. Roth, Allgem. und chem. Geologie, Berlin 1879, Bd. I, S. 463 und 486.

<sup>2)</sup> Ibid. S. 488.

<sup>3)</sup> Sell, Americ. Journ. 28, 174 und 365 (1859). Ich citire nach J. Roth, S. 49.