

$C_{17}H_{17}N_2BrO_4$. Ber. C 51.91, H 4.32, Br 20.35.
 Gef. I. » 52.13, » 4.93, » 19.50.
 » II. » 51.57, » 4.79, » 19.53.

Die Substanz steht in ihrer Zusammensetzung und in den Eigenschaften der Verbindung sehr nahe, welche aus dem »Umwandlungsprodukt« der Xanthophansäure unter gleichen Bedingungen entsteht (s. voransteh. Abhandl.), ist aber von ihr verschieden.

Äthylglaukophansäure und Hydrazin, $C_{12}H_{12}N_2O_4$. 2.5 g glaukophansaures Natrium wurden mit 3 g Hydrazinsulfat und 7 g Natriumacetat in 40 ccm Alkohol gekocht, bis Entfärbung eingetreten war. Der größere Teil des Alkohols wurde verjagt und Wasser bis zur Lösung des Natriumacetats zugesetzt, wobei einige Unreinheiten zurückblieben, von denen filtriert wurde. Salzsäure fällt die Verbindung als gelblichen Niederschlag, beim Umkrystallisieren aus $\frac{1}{3}$ Alkohol und $\frac{2}{3}$ Wasser unter Zusatz von Blutkohle erhält man sie rein in weißen Nadeln vom Schmp. 193°. Wie schon erwähnt, ist die Verbindung identisch mit dem Produkt aus Äthylxanthophansäure und Hydrazin.

$C_{12}H_{12}N_2O_4$. Ber. C 58.07, H 4.84, N 11.28.
 Gef. » 58.13, » 5.28, » 11.43.

Bei der Wichtigkeit dieser Verbindung, die ein der Xantho- und Glaukophansäure gemeinsames C_{12} -Kohlenstoffstück enthält; stellten wir auch noch ihr Entalkylierungsprodukt $C_{10}H_8N_2O_4$ durch $\frac{1}{2}$ -stündiges Kochen der Substanz mit Jodwasserstoff (spez. Gew. 1.7) her. Nach dem Umkrystallisieren grüngelbliche Nadelchen. Schmp. 331°.

$C_{10}H_8N_2O_4$. Ber. C 54.55, H 3.64, N 12.73.
 Gef. » 54.41, » 4.06, » 12.62.

Alle Eigenschaften stimmten mit den in der vorhergehenden Abhandlung angegebenen.

Organ. Laborat. der Techn. Hochschule zu Berlin.

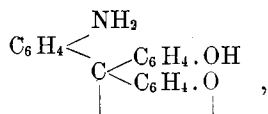
509. C. Liebermann und N. Danaila: Über die Oxydation der Phenol-isatine.

(Eingegangen am 7. August 1907.)

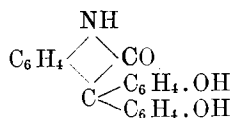
Durch die Untersuchung von C. Liebermann und R. Krauß¹⁾ über die indigoähnlichen Farbstoffe aus Isatin wurden wir veranlaßt, unsere Aufmerksamkeit auch der Konstitution der farblosen Isatin-kondensationsprodukte zuzuwenden. Derartige farblose Verbindungen haben A. Baeyer und M. J. Lazarus²⁾ vor vielen Jahren im Tolu-

¹⁾ Diese Berichte 40, 2492 [1907]. ²⁾ Diese Berichte 18, 2637 [1885].

isatin, Phenol-isatin und Dimethylanilin-isatin kennen gelehrt. Sie haben auch keinen Zweifel darüber gelassen, daß nach ihrer Ansicht das am Benzolkern sitzende Carbonyl des Isatins es sei, an dem sich die Kondensation mit dem Toluol, Phenol und Dimethylanilin vollziehe. Diesen Schluß zogen sie hauptsächlich auch daraus, daß das Phenol-isatin bei der Oxydation mit Ferricyankalium in alkalischer Lösung eine tiefrote Färbung gibt, welche sie der Bildung von Amidobenzaurin,



zuschreiben, woraus dann für das Phenol-isatin die Formel



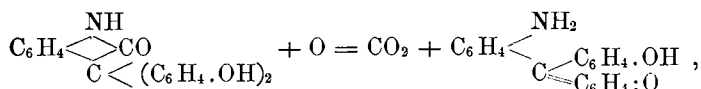
folgt. Es gelang ihnen aber nicht, den entstandenen Farbstoff selbst zu gewinnen, da er sich in alkalischer Lösung zu schnell veränderte, ebenso wenig wie aus demselben Grunde den grünen Farbstoff aus der Oxydation des Dimethylamidoisatins, den sie als *o*-Amidobittermandelölgrün ansprechen.

Obwohl wir an der Natur dieser Farbstoffe nicht zweifelten, hielten wir es doch für wünschenswert, sie direkter zu fassen, da sie einen so integrierenden Teil des oben erwähnten Beweises bilden. Dies, ist uns mittels eines Kunstgriffs auch zunächst für den aurinartigen Farbstoff geglückt, dessen substituierte Abkömmlinge wir dann von den halogenierten Isatinen aus in ähnlicher Weise dargestellt haben, um so die Formeln mit größerer Sicherheit zu ermitteln. Hierbei fanden wir Baeyer und Lazarus' Annahme bezüglich der wirksamen Carbonylgruppe des Isatins durchaus bestätigt. Nur sind die erhaltenen Farbstoffe doch nicht ganz, oder doch nur zum geringsten Betrage die von ihnen vorgesehenen. Vielmehr besitzt der Hauptanteil dieser Farbstoffe ein Sauerstoffatom mehr, als Baeyer und Lazarus annahmen. Der Grund hierfür ist darin zu suchen, daß die Oxydation mit alkalischem Ferridcyanalkalium nicht bei der Abspaltung des mittleren Isatincarbonyls als Kohlendioxyd stehen bleibt, sondern gleichzeitig noch ein Sauerstoffatom in den Amidobenzolrest des Isatins eintritt. In ähnlicher Weise haben vor langer Zeit schon Graebe und Caro¹⁾ gefunden, daß auch die gewöhnliche Leukorosolsäure mit alkalischem Ferricyankalium nicht einfach Rosolsäure,

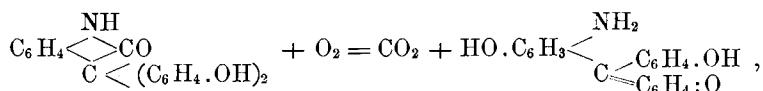
¹⁾ Ann. d. Chem. **179**, 199 [1876].

sondern ein zwar ähnliches, aber höher oxydiertes Produkt liefert, das sie übrigens nicht näher untersucht haben.

Trotz vieler darauf verwendeter Mühe ist es uns nicht geglückt, die Oxydation der Phenolisatine bei der Bildung der *o*-Amidobenzaurine gemäß der Gleichung:



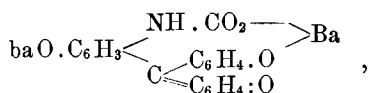
festzuhalten. Nur ein sehr kleiner Teil des Materials — etwas mehr vielleicht bei den höher halogenierten Isatinen — verhält sich so, und bleibt leicht dann der Hauptsubstanz beigemischt, die Analysenzahlen unliebsam beeinflussend. Die Hauptreaktion verläuft nach der Grundgleichung:



und führt zu den *o*-Amido-aurinen.

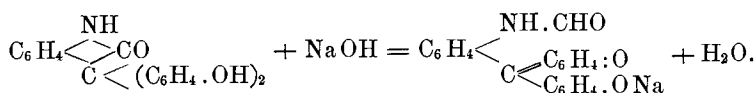
Indessen konnten wir auch diese Reaktion nicht ohne weiteres bestätigen, als wir versuchten, sie durch Bestimmung des abgespaltenen Kohlendioxyds festzulegen.

Dieser Versuch läßt sich in folgender Weise anstellen: Die Phenolisatine geben mit Ferricyankalium in allen alkalischen Mitteln (Ammoniak, Alkalien, alkalische Erden) denselben Farbstoff, der schon in der Kälte sehr rasch entsteht. Wendet man in diesem Falle Barytwasser an, so sollte man trotz der tiefroten Farbe der Lösung das entstehende Bariumcarbonat doch schon ausfallen sehen. Da dies nicht der Fall war, wurde der Reaktion unter Anwendung eines Überschusses an Barythydrat im gut verschlossenen Kolben 24 Stunden zur Vollendung Zeit gelassen, dann, unter den nötigen Kautelen, durch ein gut laufendes, gehärtetes Filter filtriert, gut ausgewaschen und das auf dem Filter bleibende Bariumcarbonat durch Lösen in Salzsäure und Fällen als Sulfat bestimmt. Seine Menge wurde verschieden gefunden, blieb aber stets hinter der von der Gleichung verlangten um ein Beträchtliches ($\frac{1}{3}$ — $\frac{1}{2}$ des Berechneten) zurück. In einem Versuch, bei welchem die Oxydation von 2 g Phenolisatin ganz in der Kälte (0° bis $+3^\circ$) während $1\frac{1}{2}$ Stunden durchgeführt wurde, wobei der Farbstoff schon sehr reichlich gebildet war, wurde fast gar kein Bariumcarbonat erhalten. Offenbar bildet sich also in erster Phase *o*-amidokohlensaures Aurinbarium:

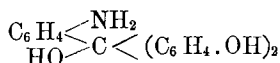


das erst beim Ansäuern der Lösung und bei der Reinigung die Kohlensäure verliert.

Man könnte sich ja nun von der Entstehung eines aurinartigen Farbstoffs aus Phenolisatin auch noch folgende Vorstellung bilden, nach der der Isatinring aufgespalten und *o*-Formamidobenzaurin entstehen könnte, dessen prozentische Zusammensetzung der gefundenen noch ziemlich nahe kommt. Die Reaktion wäre dann:

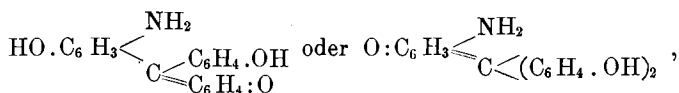


Ein solcher Verlauf der Reaktion würde aber lediglich durch die Einwirkung des Alkalis allein ohne gleichzeitige Oxydation erfolgen. Er ist dadurch ausgeschlossen, daß die Phenolisatine sich in Alkali allein völlig farblos lösen, und die durch intensive Kirschrotfärbung gekennzeichnete Reaktion erst beim Zusatz des Oxydationsmittels eintritt. Eine Formel



würde eines Grundes für das Farbige sein entbehren. Zudem wären für letztere Formel die Wasserstoffzahlen zu niedrig gefunden.

Die Oxydation muß demnach, wie auch oben angenommen, so erfolgen, daß ein Sauerstoffatom in einen Benzolkern tritt. Daß dieser Kern der amidierte des Isatins ist, läßt sich kaum bezweifeln. Dieser Kern stellt nämlich ein mit dem Carbinol verbundenes, als solches leicht oxydierbares Anilin dar, in dem die *p*-Stellung zum Carbinolkohlenstoff frei ist; und diese *p*-Stelle ist es wohl auch, wie namentlich wegen der aus den halogenierten Isatinen entstehenden Rots geschlossen werden muß, welche bei der Oxydation durch Hydroxyl besetzt wird. Für das *o*-Amidoaurin käme dann eine der beiden folgenden Formeln,



in Betracht. In den bromierten Isatinen ist diese Stelle frei, da die Bromatome in 4 und 2 zur Amidgruppe stehen, für das verwendete Dichlorisatin¹⁾ ist die Stellung der Chloratome nicht sicher bekannt.

¹⁾ Für ein schönes Präparat von Dichlorisatin — aus Isatin durch Chlorieren erhalten — sind wir der Badischen Anilin- und Sodafabrik zu bestem Danke verpflichtet.

Experimentelles.

Die einfach und zweifach gebromten und gechlorten Isatine geben unter denselben Bedingungen wie das Isatin die zugehörigen halogenierten Phenolisatine. Auch die Acetylderivate der letzteren, sowie die aurinartigen Farbstoffe bilden sich überall in gleicher Weise und sind sich im höchsten Grade ähnlich. Die Farbstoffe sind orangefarbene, in Alkohol und Eisessig spielend lösliche, amorphe Pulver, nur an dem unsubstituierten Farbstoff konnten mit großer Mühe schwache Anzeichen von Krystallisation erhalten werden. Die kirschrote Farbe der alkalischen Lösungen ist für die substituierten Farbstoffe bläulich, aber in unbedeutendem Maße. Krystallisierte Abkömmlinge (wie Acetylverbindungen und Ähnliches) konnten wir von den Farbstoffen nicht darstellen.

Die acetylierten Phenolisatine haben wir deshalb etwas genauer untersucht, weil wir hierbei auf eine Abweichung von Baeyer und Lazarus' Angaben stießen. Das von letzteren angegebene Monoacetylphenolisatin konnten wir auch nach ihrer Methode nicht erhalten; wir bekamen stets, am besten freilich erst bei Anwendung der Essigsäureanhydrid- und Natriumacetatmethode, die Triacetylverbindung. Auch die Monobromverbindung ist triacetyliert, wie namentlich scharf aus der Bestimmung des Broms hervorgeht; dagegen scheint die Dibromverbindung nur diacetyliert zu sein.

Der von Baeyer und Lazarus zu 220° angegebene Schmelzpunkt des Phenolisatins ist nicht ganz richtig. Es schmilzt erst bei 260 – 261° . Vielleicht liegt ein Druckfehler vor. Sonst dürfte der zu niedrige Schmelzpunkt von den benutzten Lösungsmitteln, Äther zur Lösung und Chloroform zur Fällung, herrühren, welche beide mit Phenolisatin Krystallverbindungen eingehen.

In Äther, in dem das Phenolisatin leicht löslich sein soll, löst es sich, solange derselbe absolut frei von Alkohol ist, überhaupt nur vorübergehend, dann fällt es sofort als Ätherverbindung aus. Diese Substanz schäumt im Schmelzröhrchen bei 70 – 80° durch Abgabe von Äther auf und wird dann wieder fest, um bei 250 – 260° zu schmelzen. Löst man Phenolisatin in etwa seinem 50-fachen Gewicht absoluten Äthers, dem 2–3 % Alkohol zugesetzt sind, so verhalten sich die nach 2–3 Tagen ausgeschiedenen filzigen Nadeln ebenso. 2 g Phenolisatin, in 15 ccm Aceton gelöst und mit Chloroform versetzt, gaben 2.3 g lufttrockne Fällung, welche das Chloroform so fest hält, daß die Verbindung sich wochenlang unverändert aufbewahren läßt. Erst über 100° geht das Chloroform vollständig fort. Aus 15 g dieser Verbindung destillierte das Chloroform bei 120 – 160° ab — wobei es als solches identifiziert wurde, und hinterließ 11.5 g = 76.7 % reines Phenolisatin. In einem anderen Versuch gaben 1.4745 g exsiccatorrockne Substanz bei 110° 0.3401 g Abnahme.

$C_{20}H_{15}O_3N + CHCl_3$. Ber. $CHCl_3$ 28.1. Gef. $CHCl_3$ 23.1.

Die etwas zu geringe Abnahme rührt daher, daß versehentlich vorher schon kurze Zeit auf 40—50° getrocknet worden war.

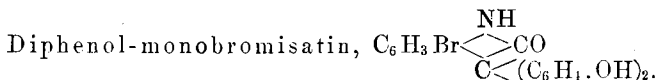
Das vom Chloroform befreite Diphenol-isatin¹⁾ war rein.

0.1506 g Sbst.: 0.4158 g CO₂, 0.0695 g H₂O. — 0.2055 g Sbst.: 0.5698 g CO₂, 0.0962 g H₂O.

C₂₀H₁₅O₃N. Ber. C 75.71, H 4.73.

Gef. » 75.28, 75.64, » 5.16, 5.24.

Bei den substituierten Phenolisatinen haben wir ähnliche Krystallisationsverhältnisse nicht beobachtet — allerdings auch nicht gesucht. Im übrigen verhalten sie sich der Grundverbindung ganz analog.

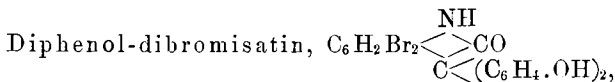


Weißer Nadeln, Schmp. 235—236°.

0.2017 g Sbst.: 0.4491 g CO₂, 0.0745 g H₂O. — 0.1714 g Sbst.: 0.0825 g AgBr.

C₂₀H₁₄BrNO₃. Ber. C 60.60, H 3.53, Br 20.20.

Gef. » 60.72, » 4.11, » 20.47.



aus Dibromisatin.

0.2106 g Sbst.: 0.1659 g AgBr.

C₂₀H₁₃Br₂NO₃. Ber. Br 33.45. Gef. Br 33.51.

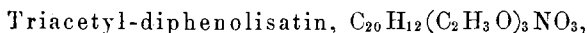
Diphenol-monochlorisatin schmilzt bei 237—238°.

Diphenol-dichlorisatin: Schmp. 276—277°.

0.1430 g Sbst.: 0.1073 g AgCl.

C₂₀H₁₃Cl₂NO₃. Ber. Cl 18.39. Gef. Cl 18.35.

Das Diphenolisatin acetyliert sich mit Essigsäureanhydrid allein schlecht. Nach verlustreichem Umlösen entspricht das Hauptprodukt dem



welches man bei der Acetylierung mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat fast sofort rein erhält.

Man löst die Verbindung erst in Chloroform und fällt mit niedrig siedendem Ligroin. Hierauf krystallisiert man aus Alkohol. Weiße, mikrokrySTALLINISCHE Substanz vom Schmp. 201—202°. Leicht löslich in Benzol.

0.2008 g Sbst.: 0.5188 g CO₂, 0.0905 g H₂O. — 0.1804 g Sbst.: 0.4661 g CO₂, 0.0857 g H₂O. — 0.2218 g Sbst.: 6.2 ccm N (16°, 789 mm).

¹⁾ Der Name Diphenolisatin entspricht der heutigen Bezeichnungsweise wohl besser als Phenolisatin und soll daher weiterhin benutzt werden.

$C_{26}H_{21}NO_6$. Ber. C 70.43, H 4.74, N 3.16.
Gef. » 70.44, 70.48, » 5.05, 5.32, » 3.37.

Die Monoacetylverbindung würde erfordern: C 73.53, H 4.73, N 3.95.
0.5 g Phenolisatin gaben 0.66 g trocknes Acetat. Ber. Triacetat 0.70,
Monoacetat 0.57.

Triacetyl-diphenolmonobromisatin, $C_{20}H_{11}Br(C_2H_3O)_3NO_3$.
Schmp. 217°.

0.1800 g Sbst.: 0.3928 g CO_2 , 0.0670 g H_2O . — 0.1800 g Sbst.: 0.0667 g
AgBr.

$C_{26}H_{20}BrNO_6$. Ber. C 59.76, H 3.83, Br 15.32.
Gef. » 59.52, » 4.13, » 15.55.

Di(?)acetyl-diphenoldibromisatin, $C_{20}H_{11}Br_2(C_2H_3O)_2NO_3$.
Schmp. 237–238°.

0.1874 g Sbst.: 0.3546 g CO_2 , 0.0556 g H_2O . — 0.1918 g Sbst.: 0.1296 g
AgBr.

$C_{24}H_{17}Br_2NO_5$. Ber. C 51.12, H 3.04, Br 28.62.
Gef. » 51.60, » 3.31, » 28.75.

Vielleicht erschwert der Einfluß der beiden Bromatome den Eintritt der
dritten Acetylgruppe.

Alle Phenolisatine geben in gleicher Weise aurinartige Farbstoffe,
wenn man ihre kalte alkalische Lösung mit Ferricyankaliumlösung
versetzt. Ähnlich, aber zu langsam und ohne weiteren Vorteil, wirkt
nur Kaliumpersulfat. Jod in alkalischer Lösung gibt eine blauere
Farbreaktion, die aber nicht weiter verfolgt wurde.

Die alkalischen Lösungen aller Phenolisatine werden beim Zusatz
der Ferricyankaliumlösung augenblicklich prachtvoll kirschrot, aber
ihre Farbe verblaßt an der Luft zusehends. Deshalb haben Baeyer
und Lazarus diese Verbindungen nicht zu isolieren versucht. Wir
fanden, daß die Schädigung weniger vom Ferricyankalium als vom
Luftsauerstoff herrührt, und daß sie sich der Hauptsache nach schon
beseitigen läßt, wenn man die Oxydation in mit Glasstöpseln verschlosse-
nen Flaschen, am besten $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$ -Literkolben mit engem Halse vor-
nimmt, die man vor Sonnenlicht schützt. So ist hier überall gear-
beitet worden.

Die Bildung der benzaurinartigen Farbstoffe würde nach der
Gleichung:



auf 1 Mol. Phenolisatin 2 Mol. Ferricyankalium und 3 Mol. Kali erfor-
dern; der aurinartige Farbstoff dagegen gemäß:



4 Mol. Ferricyankalium und 6 Mol. Kali. Wir haben die Mengen des Oxydationsmittels vielfach variiert, aber ohne sichtbaren Erfolg, auch wenn man noch hinter den Zahlen der ersten Gleichung zurückbleibt, erhält man nicht die Benzaurine für sich und für die Farbstoffe keine wesentlich anderen Zahlen, als wenn man die Verhältnismengen der zweiten Gleichung benutzt. Ebenso haben wir die Zeitdauer der Reaktion von 1 bis zu 48 Stunden variiert, ohne eine wesentliche Änderung des Resultats.

Indessen ergab sich doch, daß bei Vermehrung des Oxydationsmittels bis auf die letzte Gleichung und gleichzeitig 20-stündiger Reaktionsdauer die Farbstoffe zu aschenhaltig ausfallen und sich schwerer reinigen. Am vorteilhaftesten erwies sich die Anwendung von $2\frac{1}{2}$ —3 Mol. Ferricyankalium und 3—4 Mol. Alkali bei etwa 3-stündigem Stehen. Mit diesen Zahlen nicht zu weit herunterzugehen, mußten wir bestrebt sein, um möglichst alles Ausgangsmaterial umzuwandeln, da eine Trennung der Ausgangsverbindungen und ihrer Farbstoffe wegen sehr ähnlicher Löslichkeitsverhältnisse und weil sie nicht krystallisieren, sonst zu unsicher wird. Eine Trennung von der Ausgangssubstanz ist aber um so notwendiger, als die prozentischen Zahlen der Ausgangssubstanz und des zugehörigen Farbstoffs einander recht nahe liegen.

Für die Oxydation wurde die Substanz mit der oben angegebenen Menge, meist $\frac{1}{10}$ -n. Alkali gelöst, auf $+3^{\circ}$ bis $+5^{\circ}$ abgekühlt und die Ferricyankaliumlösung in 5—6 Anteilen in $\frac{1}{4}$ -stündigen Intervallen unter steter Abkühlung so zugesetzt, daß schließlich auf je 1 g Ausgangssubstanz ca. 200 ccm Lösung vorhanden waren. Nach $1\frac{1}{2}$ —2-stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur wird der Farbstoff durch Eingießen in Salzsäure unter Rühren gefällt, auf dem Filter sehr gut ausgewaschen und auf Ton getrocknet.

Für den Farbstoff aus dem nichtsubstituierten Phenolisatin ergab sich eine brauchbare Reinigung in folgender Weise. Der vorgetrocknete Farbstoff wird in seinem 16—17-fachen Gewicht Eisessig gelöst und filtriert, wobei kleine Mengen Berliner Blau und bisweilen etwas Harz auf dem Filter zurückbleiben. Das Filtrat wird nun mit seinem $1\frac{1}{2}$ —2-fachen Volumen rauchender Salzsäure versetzt, wobei ein Chlorhydrat des Farbstoffs in schönen, schweren, roten Flocken ausfällt, das man schnell auf ein gut laufendes gehärtetes Filter bringt und hier erst mit der gleichen Mischung von Eisessig und Salzsäure, dann mit durch immer mehr Wasser verdünntem Säuregemisch wäscht. Wie vergleichende Versuche zeigen, fällt unter diesen Umständen kein Phenolisatin aus, allerdings bleibt dabei auch ein Teil des Farbstoffs im Filtrat, aus dem es durch Wasser als ein unreiner Farbstoff nachträglich ausgefällt werden kann. Den ersten salzsauren Farbstoff spritzt man sofort von dem ersten Filter auf ein neues gehärtetes ab, da das erste nicht genügend haltbar bleibt, und wäscht ihn hierauf endgültig mit siedendem Wasser aus, bis das Filtrat säurefrei abläuft. Der salzsaure Farbstoff dissoziiert sich hierbei vollkommen und verliert jede Spur Säure; seine Farbe geht da-

durch von rot in orange über. Der Farbstoff wird dann auf dem Filter auf Filtrierpapierunterlagen bei gewöhnlicher Temperatur und dann für die Analyse bei 105° getrocknet. Die halogenierten Farbstoffe verhalten sich ähnlich, bis auf den zweifach gechlorten, der kein geeignetes Salz mehr bildet. Zu seiner Reinigung wurde nur partielle Fällung der eisessigsäuren Lösung mit Wasser angewendet.

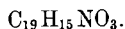
Die Farbstoffe bilden sich mit guter Ausbeute, haben aber natürlich keinerlei technischen Wert.

Die äußeren Eigenschaften dieser aurinartigen Farbstoffe sind bei allen dieselben. Amorphe, hochorange Pulver, in Wasser unlöslich, sehr leicht löslich in kaltem Alkohol und in Eisessig, in Benzol unlöslich. Die tief kirschroten, alkalischen Lösungen (bei Aurin selbst viel gelbstichiger) zeigen Absorptionsstreifen, die als Einfluß der Amino-Gruppe beträchtlich näher nach D hin liegen als beim Aurin. Für die nichthalogenierte Grundsubstanz, die wir »Isatinrot« nennen wollen, liegt dieser Streifen von D bis $\frac{3}{4}$ E hin, während der des gewöhnlichen Aurins von der Mitte zwischen D und E bis b reicht. Ebenso sind die Lösungen in konzentrierter Schwefelsäure viel rötter als beim gewöhnlichen Aurin. Für das zweifach gechlorte Isatinrot lag der Absorptionsstreifen in konzentrierter Schwefelsäure von der Mitte zwischen D und E bis zur Mitte zwischen F und G. Für gewöhnliches Aurin erstreckt er sich unter denselben Umständen von der Mitte zwischen G und F nach blau hin.

Die Analysen rühren immer von gesonderten Darstellungen her.

o-Amido-aurin. Isatinrot, $C_{19}H_{15}NO_3$.

I. 0.1788 g Sbst.: 0.4872 g CO_2 , 0.0839 g H_2O . — II. 0.2085 g Sbst.: 0.5650 g CO_2 , 0.0923 g H_2O . — III. 0.1969 g Sbst.: 0.5375 g CO_2 , 0.0903 g H_2O . — IV. 0.1840 g Sbst.: 0.5012 g CO_2 , 0.0817 g H_2O . — V. 0.1844 g Sbst.: 0.5077 g CO_2 , 0.0840 g H_2O . — II. 0.1833 g Sbst.: 6.65 ccm N (18°, 781 mm).



Ber. C 74.75, H 4.92, N 4.59.
Gef. » 74.33, 73.99, 74.44, 74.28, 75.08, » 5.25, 4.98, 5.13, 4.96, 5.10, » 4.32.

IV und V über das Salzsäure-Salz gereinigt. Dagegen erfordert Amidobenzaurin die folgenden, im Kohlenstoff stark abweichenden Zahlen C 78.89, H 5.19, N 4.84.

Anzeichen für die gleichzeitige Anwesenheit von etwas Amido-benzaurin gaben die folgenden Zahlen, welche von der allerersten Ausscheidung stammen, welche die eisessigsäure Isatinrotlösung bei Zusatz von rauchender Salzsäure gibt.

0.1593 g Sbst.: 0.4493 g CO_2 , 0.0760 g H_2O . — 0.1767 g Sbst.: 0.4937 g CO_2 , 0.0866 g H_2O . — 0.1612 g Sbst.: 6.0 ccm N (20°, 759 mm),
Gef. C 76.94, 76.21, H 5.34, 5.49, N 4.27.

Vielleicht scheidet sich dieses salzsaure Salz hier zuerst aus, weil das Amidobenzaurin basischer ist als Amidoaurin.

2-Amido-5-brom-aurin, $C_{19}H_{14}BrNO_3$.

0.1915 g Sbst.: 0.4222 g CO_2 , 0.0667 g H_2O . — 0.2018 g Sbst.: 0.4430 g CO_2 , 0.0755 g H_2O . — 0.1740 g Sbst.: 0.3810 g CO_2 , 0.0638 g H_2O . — 0.1785 g Sbst.: 0.0864 g AgBr. — 0.1758 g Sbst.: 0.0813 g AgBr. — 0.1685 g Sbst.: 0.0795 g AgBr.

$C_{19}H_{14}BrNO_3$.

Ber. C 59.37, H 3.65, Br 20.83.

Gef. » 60.12, 59.87, 59.70, » 3.89, 4.18, 4.08, » 20.56, 19.67, 20.08.

$C_{19}H_{14}BrNO_2$ erfordert dagegen: C 61.95, H 3.80, Br 21.74.

2-Amido-3,5-dibrom-aurin, $C_{19}H_{13}Br_2NO_3$.

0.1734 g Sbst.: 0.3188 g CO_2 , 0.0610 g H_2O . — 0.1825 g Sbst.: 0.3376 g CO_2 , 0.0545 g H_2O . — 0.1667 g Sbst.: 0.3069 g CO_2 , 0.0562 g H_2O . — 0.1695 g Sbst.: 0.1349 g AgBr. — 0.1138 g Sbst.: 0.0928 g AgBr. — 0.1690 g Sbst.: 0.1376 g AgBr. — 0.1490 g Sbst.: 0.1197 g AgBr.

$C_{19}H_{13}Br_2NO_3$.

Ber. C 49.24, H 2.80, Br 34.55.

Gef. » 50.14, 50.64, 50.20, » 3.93, 3.34, 3.77, » 33.86, 34.69, 34.61, 34.16.

Auch hier weisen die Kohlenstoffzahlen auf eine Beimischung von etwas der benzaurinartigen Verbindung hin, welche erfordert C 51.00, H 2.91, Br 35.79.

2-Amido-5-chlor-aurin, $C_{19}H_{14}ClNO_3$.

0.1830 g Sbst.: 0.4497 g CO_2 , 0.0714 g H_2O . — 0.1609 g Sbst.: 0.3926 g CO_2 , 0.0627 g H_2O . — 0.1909 g Sbst.: 0.4718 g CO_2 , 0.0763 g H_2O . — 0.1515 g Sbst.: 0.0602 g AgCl. — 0.1620 g Sbst.: 0.0685 g AgCl.

$C_{19}H_{14}ClNO_3$. Ber. C 67.16, H 4.12, Cl 10.44.

Gef. » 67.01, 66.54, 67.40, » 4.36, 4.36, 4.47, » 9.82, 10.43.

$C_{19}H_{14}NClO_2$ würde erfordern: C 70.57, H 4.30, Cl 10.97.

2-Amido-dichlor-aurin, $C_{19}H_{13}Cl_2NO_3$.

0.2089 g Sbst.: 0.4766 g CO_2 , 0.0712 g H_2O . — 0.1657 g Sbst.: 0.1245 g AgCl.

$C_{19}H_{13}Cl_2NO_3$. Ber. C 60.98, H 3.46, Cl 18.96.

Gef. » 62.22, » 3.78, » 18.58.

$C_{19}H_{13}Cl_2NO_2$. Ber. » 63.71, » 3.63, » 19.53.

Organisches Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.