

krystallisiert. Die so erhaltenen farblosen, sternförmig gruppierten Prismen zeigten keinen eigentlichen Schmelzpunkt. Sie bräunen sich, im Capillarrohr erhitzt, gegen 240° und zersetzen sich bei steigender Temperatur allmählich unter teilweiser Verflüssigung. In kohlensauren Alkalien lösen sie sich mit brauner Farbe und können hieraus durch Mineralsäuren unverändert wieder ausgefällt werden.

0.1348 g Sbst.: 0.3298 g CO_2 , 0.0474 g H_2O .

$\text{C}_{19}\text{H}_{14}\text{O}_6$. Ber. C 67.45, H 4.14.

Gef. » 66.70, » 4.73.

Phenylhydrazin-Verbindung.

1 g Oxydationsprodukt, 1.5 g Phenylhydrazin und 20 cem Wasser wurden gelinde erwärmt. Die Lösung färbt sich sofort braun und scheidet eine geringe Menge Krystalle ab, die aber alsbald wieder in Lösung gehen. Beim Erkalten krystallisiert das Hydrazon in braunroten Nadeln aus. Sie wurden mit wenig heißem Alkohol ausgekocht, aus Eisessig umkrystallisiert und zeigten nun eine leuchtend rote Farbe und starken Metallglanz. Schmp. 209° . In Natronlauge sind sie selbst in der Wärme unlöslich.

0.1189 g Sbst.: 0.3234 g CO_2 , 0.0541 g H_2O . — 0.1555 g Sbst.: 23.61 cem N (20° , 764.0 mm).

$\text{C}_{18}\text{H}_{12}\text{O}_6(\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2)_5 - 5\text{H}_2\text{O}$. Ber. C 74.42, H 5.43, N 18.09.

Gef. » 74.17, » 5.56, » 17.50.

Die Substanz hat demnach 5 Mol. Phenylhydrazin unter Austritt von 5 Mol. Wasser aufgenommen.

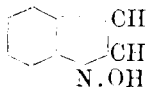
Berlin, Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule.

66. Gustav Heller: Über N-Oxy-dioxindol (Trioxindol).

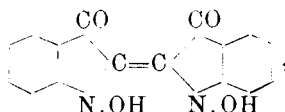
[Mitteilung aus dem Laboratorium für Angewandte Chemie von E. Beckmann, Leipzig.]

(Eingegangen am 26. Januar 1909.)

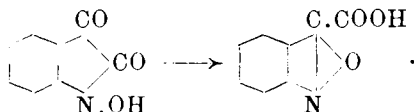
Stickstoff in ringförmigen Systemen vermag Hydroxyl nicht nur bei Fünfwertigkeit zu binden, sondern auch bei Betätigung von drei Valenzen, doch leiten sich alle bekannten Verbindungen dieser Art vom Indol ab. A. Reissert zeigte zuerst in bemerkenswerten und eingehenden Untersuchungen, daß sich Derivate des N-Oxyindols,



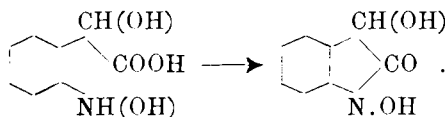
bilden können und beständig sind. Durch Kochen der *o*-Nitrobenzylmalonsäure mit Alkali erhielt er die *N*-Oxyindol- α -carbonsäure¹⁾, welche er durch verschiedene Derivate charakterisierte. Ferner konnte er durch Oxydation der Säure den zugehörigen Indigo von der Formel



das sogenannte Indoxin²⁾, darstellen. Von Derivaten des *N*-Oxyisatins hat Reissert die *N*-Methoxyverbindung durch Oxydation der *N*-Methoxyindolcarbonsäure mit Wasserstoffsuperoxyd erhalten. Auf ganz anderem Wege wurde vor einiger Zeit von mir das *N*-Acetoxyisatin gewonnen, nämlich durch Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die wäßrige Lösung des salzsauren Mono- und -dihydroxylamino-mandelsäurenitrils³⁾. Das freie *N*-Oxyisatin erwies sich wenigstens in alkalischer Lösung als nicht beständig und lagerte sich in Anthroxansäure um:



Meine Aufmerksamkeit wurde von neuem auf dieses Gebiet gelenkt gelegentlich der Reduktionsversuche von *o*-Nitroverbindungen mit Zinkstaub und Essigsäure. Bei der *o*-Nitro-mandelsäure schreitet hierbei die Reaktion gleich fort bis zur Bildung der *o*-Amidoverbindung, die durch Anhydrierung in Dioxindol übergeht. Nun ist von der Firma Kalle & Co.⁴⁾ die Beobachtung gemacht worden, daß in ammoniakalischer Lösung Zinkstaub nur bis zur Hydroxylaminstufe reduziert, und da die primär entstehende *o*-Hydroxylamino-mandelsäure ebenfalls Wasser abspaltet, so war es von vornherein wahrscheinlich, daß hierbei *N*-Oxy-dioxindol entstünde:



¹⁾ Diese Berichte **29**, 646 [1896].

²⁾ Diese Berichte **29**, 660 [1896].

³⁾ Diese Berichte **39**, 2345 [1906].

⁴⁾ D. R. P. Nr. 184693, 184694, 189841, 191855.

Die Substanz ließ sich in dieser Weise unschwer erhalten und erwies sich in der Tat als die erwartete Verbindung¹⁾.

Es sind somit, nachdem Reissert²⁾ kürzlich das *N*-Oxyoxindol beschrieben hat, die zu Indigo, Isatin, Dioxindol und Oxindol zugehörigen *N*-Oxyderivate bekannt. Da es gelang, *N*-Oxydioxindol durch vorsichtige Oxydation in *N*-Oxyisatin überzuführen und dieses sich, wie Reissert gezeigt hat, auch aus *N*-Oxyoxindol erhalten läßt, so ist damit der Zusammenhang der drei Verbindungen in ähnlicher Weise experimentell verwirklicht, wie bei den Abkömmlingen des Indigos.

Die angenommene Formel kommt allein in Betracht und nicht etwa solche, welche durch andere Wasserabspaltung und Bildung eines viergliedrigen Ringes entstanden gedacht werden können, weil die Substanz keine Carbonsäure ist. Dem entspricht auch das Verhalten der Verbindung gegen Zinkstaub und Essigsäure; es entsteht zunächst Dioxindol, welches infolge seiner großen Verwandtschaft zum Sauerstoff leicht in Isatyd übergeht, so daß dieses als Endprodukt erhalten wurde. In charakteristischer Weise reagiert Trioxindol mit Fehling'scher Lösung. Während die von Reissert beschriebenen *N*-Oxyverbindungen die Flüssigkeit erst in der Wärme reduzieren, erfolgt der gleiche Vorgang hier schon in der Kälte, und es ließe sich somit annehmen, daß die *N*-Oxyverbindungen als cyclische Hydroxylaminderivate mit verschiedener Intensität fungieren. Doch ist zu berücksichtigen, daß durch Alkali eine Aufspaltung des Ringes erfolgen kann, die beim Trioxindol leicht, bei den Reissertschen Verbindungen schwieriger stattfindet. Ähnliche Unterschiede bezüglich der Wasseraddition sind ja auch bei Dioxindol, Isatin und Oxindol vorhanden³⁾. Gegenüber Alkali erweist sich die Substanz als eine einbasische Säure, die sich ziemlich scharf titrieren läßt. Gegen Mineralsäuren zeigt sie keine starke Affinität, da sie, ebenso wie Dioxindol, nur von konzentrierten Säuren gelöst wird; aber sie wird schon, wie alle *N*-Oxyverbindungen, in wäßriger Lösung von Essigsäureanhydrid acetyliert, ein Verhalten, welches nur typische Basen zeigen; ebenso läßt sie sich mittels Benzoylchlorid bei Gegenwart von Natriumacetatlösung leicht benzoylieren. Diese Acylverbindungen werden von Alkali und bei längerem Stehen von Sodalösung in der Kälte verseift.

¹⁾ Die Untersuchung wurde durch eine reichliche Menge des von der Firma Kalle & Co. in Biebrich a. Rh. freundlichst zur Verfügung gestellten Materials sehr erleichtert.

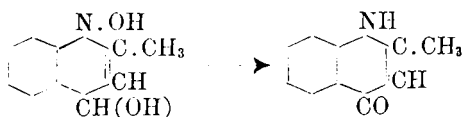
²⁾ Diese Berichte **41**, 3921 [1908].

³⁾ Vergl. Journ. für prakt. Chem. [2] **77**, 155, Zeile 8 v. u.

Wie anscheinend alle *N*-Oxykörper ist auch das Trioxindol auf die Dauer gegen verdünnte Natronlauge unbeständig und geht bei mehrtägigem Stehen, rasch beim Erwärmen, unter Öffnung des Ringes und Umlagerung in Isatinsäure über. Nebenher verläuft unter bestimmten Bedingungen eine Oxydationserscheinung, wobei die Bildung von *N*-Oxyisatin erfolgt, welches sich zu Anthroxansäure isomerisiert (siehe den experimentellen Teil). Glatt erfolgt auch der Übergang in Isatin durch Erwärmen des *N*-Oxydioxindols mit Essigsäureanhydrid¹⁾; eine Sauerstoffaufnahme findet dabei nicht statt, diese läßt sich in saurer Lösung nur unter subtilen Bedingungen bei niedriger Temperatur erreichen. Von alkalischer Permanganatlösung wird die Substanz, ebenso wie die *N*-Oxyindolcarbonsäure, in *o*-Azoxybenzoesäure übergeführt.

Eine nicht aufgeklärte Umlagerung erleidet die Substanz durch Phenylhydrazin. Die entstehende Verbindung hat die Zusammensetzung des Isatinosazons; sie ist aber fast farblos und muß natürlich anders zusammengesetzt sein. Da die Substanz in reinem Zustande nur recht mühsam darstellbar ist, konnten diesbezügliche Versuche bisher nicht eingehend durchgeführt werden. Das eigentliche Isatinosazon hat sich dann aus dem α -Hydrazon durch Erhitzen mit Phenylhydrazin erhalten lassen.

Es sei noch darauf aufmerksam gemacht, daß eine dem *N*-Oxydioxindol analoge Verbindung der Chinolinreihe nur als Durchgangspunkt²⁾ auftritt und keine selbständige Existenz besitzt; die Verbindung geht vielmehr sofort in das dem Isatin ähnlich konstituierte Ketohydrochinaldin über:



Experimenteller Teil.

(Mit Julius Sölling.)

N-Oxy-dioxindol (Trioxindol).

Unter Anlehnung an die Patentvorschrift wurden 2 g *o*-Nitromandelsäure in 10 g Wasser und 5 g 15-prozentigem Ammoniak unter Zusatz von 1 g Chlorammonium gelöst und unter Umrühren 2 g Zinkstaub allmählich eingetragen, wobei die Temperatur auf 30—35° steigen darf. Nach halbstündigem Einwirken wird filtriert, mit Salzsäure versetzt, bis Kongopapier gebläut wird und der zuerst entstandene

¹⁾ D. R. P. Nr. 184694 (Kalle).

²⁾ Diese Berichte **41**, 2693 [1908].

Niederschlag wieder gelöst ist. Nach einigem Stehen werden geringe Verunreinigungen abfiltriert und die Lösung dann im Vakuumexsiccator gelassen, worauf sich allmählich gelblichweiße, derbe Krystalle ausscheiden. Durch zweimaliges Umkrystallisieren aus heißem Wasser wurde die Verbindung in farblosen, schiefwinkligen, verwachsenen Prismen erhalten. Sie beginnt gegen 167° zu sintern und sich zu zersetzen und schmilzt gegen 172° unter Aufschäumen. Von Aceton, Alkohol und heißem Eisessig wird sie leicht aufgenommen, schwerer von Chloroform, Benzol und Äther, nur spurenweise von Ligroin. Die Substanz löst sich in konzentrierter Salzsäure und reduziert Fehlingsche Lösung in der Kälte fast momentan. Von Natronlauge wird die Verbindung leicht gelöst, mit Soda findet eine geringe Vermehrung der Löslichkeit, aber keine Kohlensäureentwicklung statt. Die wäßrige Lösung reagiert stark sauer und gibt mit Eisenchlorid eine lang anhaltende Blaufärbung.

0.1452 g Sbst.: 0.3091 g CO_2 , 0.0546 g H_2O . — 0.1441 g Sbst.: 19.6 ccm N (18.5° , 764 mm).

$\text{C}_8\text{H}_7\text{O}_3\text{N}$. Ber. C 58.18, H 4.24, N 8.48.

Gef. » 58.05, » 4.15, » 8.52.

0.1535 g Sbst. in 11 g Aceton gaben eine Siedepunkterhöhung von 0.120° , 0.2425 g Sbst. von 0.195° , 0.3669 g Sbst. von 0.300° .

Mol.-Gew. Ber. 165. Gef. 199, 193, 190.

0.1352 g Sbst. erforderten zur Lösung 8.8 ccm $\frac{n}{10}\text{-NaOH}$.

Mol.-Gew. Gef. 154.

Bei der Interpretierung dieses Resultates ist einerseits die partielle Aufspaltung durch Alkali zu berücksichtigen. Diese ist nachweisbar, wenn man in alkalischer Lösung benzoylet; es bildet sich dann neben einem unlöslichen Derivat eine benzoylete Säure, doch wurden die Produkte nicht weiter untersucht. Andererseits lagert sich die alkalische Lösung allmählich um.

Um diesen Vorgang näher zu studieren, haben wir die Substanz unter Kühlung in verdünnter Natronlauge gelöst und die Flüssigkeit 60 Stunden stehen gelassen. Die Farbe wechselt dabei von Gelb über Rötlich nach Gelb zurück. Auf Zugabe von konzentrierter Salzsäure schied sich ein Gemenge von Isatin und Anthroxansäure aus. Zur Trennung der beiden Substanzen wurde das Gemisch mit wenig Alkohol digeriert, wobei die farblose Säure in Lösung ging. Der Rückstand erwies sich nach dem Umkrystallisieren als reines Isatin vom Schmp. $200\text{--}201^{\circ}$. Die alkoholische Lösung wurde mit Wasser versetzt und der Alkohol verdampft, worauf sich beim Erkalten Anthroxansäure ausschied, welche nach dem Umkrystallisieren aus Wasser die Eigenschaften der reinen Substanz zeigte. Zur quanti-

tativen Bestimmung der beiden Verbindungen wurden verschiedene Versuche mit variierenden Mengen Alkali angesetzt, 60 Stunden stehen gelassen und in der beschriebenen Weise aufgearbeitet.

0.5 g Subst., mit 10 ccm $\frac{n}{10}$ -NaOH gelöst, gaben 0.38 g Isatin und 0.01 g Anthroxansäure. — 0.5 g Subst., mit 7.5 ccm $\frac{n}{10}$ -NaOH gelöst, gaben 0.34 g Isatin und 0.03 g Anthroxansäure.

0.5 g Subst. wurden mit 5 ccm Wasser übergossen und 3 ccm $\frac{n}{10}$ -NaOH (1 Mol.) allmählich zugegeben. Die Lösung absorbiert langsam Sauerstoff, da sie sich von obenherab rötlich färbt und beim Umschütteln gelb wird. Beim späteren Ansäuern wurden 0.15 g Anthroxansäure und kein Isatin erhalten. Wie man sieht, wird durch Verminderung der freien Alkalimenge die Reaktion zugunsten der Anthroxansäure-Bildung verschoben. Es zeigt sich das auch in dem Verhalten des Trioxindols gegen Sodaauflösung. Wird die Substanz mit einer Sodaauflösung erwärmt, so findet allmählich Farbumschlag über Violett nach Gelbrot statt. Nach einer Stunde wurde abgekühlt und angesäuert, worauf sich neben Isatin reichliche Mengen Anthroxansäure abschieden. Auch durch andere Substanzen kann die Sauerstoffzufuhr bewirkt werden. Erhitzt man gleiche Moleküle *N*-Oxydioxindol und *o*-Nitromandelsäure in sodaalkalischer Lösung auf dem Wasserbade, so erfolgt derselbe Farbumschlag, und beim Ansäuern krystallisiert nun lediglich Anthroxansäure aus. Sehr auffallend ist ferner die Tatsache, daß geringe Spuren einer nicht näher ermittelten katalytisch wirkenden Substanz die Sauerstoffaufnahme auch in stark alkalischer Lösung herbeizuführen vermögen. So wurden unter anscheinend ganz gleichen Darstellungsbedingungen Präparate von *N*-Oxydioxindol erhalten, welche nach dem Stehen in stark alkalischer Lösung beim Ansäuern nur Anthroxansäure lieferten. Da die Präparate chemisch und physikalisch keinen Unterschied gegenüber anderen aufwiesen, die unter ganz gleichen Bedingungen Isatin gaben, kann die Ursache zu diesem merkwürdigen Verhalten wohl nur in dem Vorhandensein sehr geringer Mengen einer Beimischung zu suchen sein, welche die Sauerstoffaufnahme begünstigt.

Die Bildung des Isatins, beziehungsweise der Isatinsäure, beruht auf Umlagerung, während die Anthroxansäure sich so bildet, daß *N*-Oxydioxindol mit dem Dioxindol die Eigenschaft, Sauerstoff aufzunehmen, teilt, wobei *N*-Oxyisatin entsteht, welches sich dann in Anthroxansäure umlagert. Die Überführung in Isatin kann auch durch Essigsäureanhydrid bewirkt werden. Wird die Substanz mit der mehrfachen Menge des Reagens auf dem Wasserbade erhitzt, so tritt bald Gelbfärbung ein. Nach einstündigem Erwärmen wurde mit Wasser eingedampft, worauf Isatin in reinem Zustande auskrystallisierte.

Überführung des *N*-Oxy-dioxindols in *N*-Oxy-isatin.

In saurer Lösung ist die Substanz gegen den Luftsauerstoff beständig und wird auch von anderen Oxydationsmitteln nur schwierig in einfacher Weise verändert. Am besten kommt man in folgender Art zum Ziele. 2 g Trioxindol wurden in 40 g Aceton gelöst, 4 g Eisessig zugegeben und eine Lösung von 0.8 g Kaliumpermanganat in der 40-fachen Menge Wasser unter Eiskühlung allmählich zugefügt. Die Masse blieb in einer Schale stehen, bis das Aceton verdunstet war, dann wurde filtriert, das Filtrat auf 100 ccm gebracht und mit einer Lösung von essigsauerm Phenylhydrazin versetzt, worauf sich ein hellgelber Niederschlag abschied. Dieser wurde nach einigem Stehen filtriert, ausgewaschen und mit sehr verdünnter Natronlauge erwärmt; nach dem Filtrieren und Ansäuern fielen gelbe Flocken aus, die getrocknet und mit Benzol extrahiert wurden. Auf Zusatz von Ligroin schieden sich neben amorphen Produkten in geringer Menge gelbe, an den Wänden anhaftende Nadeln ab, die sich durch genauen Vergleich als *N*-Oxyisatin-phenylhydrazon¹⁾ erwiesen. Der in Alkali ungelöste Rückstand wurde aus Alkohol umkristallisiert und erwies sich als Isatin-phenylhydrazon vom Schmp. 210°.

Die Vermutung, daß Acetyloxy-dioxindol glatter in normaler Weise oxydiert würde, erwies sich nicht als zutreffend. Da die Verbindung noch leichter als das Trioxindol in Isatin umgelagert wird, bildet sich hier unter ganz ähnlichen Oxydationsbedingungen kein Acetoxyisatin, sondern es wird lediglich die Umwandlung in Isatin ausgelöst.

Oxydation des Trioxindols zu Azoxybenzoesäure.

0.5 g Substanz wurden in verdünnter Natronlauge gelöst und zunächst kalt, erst zum Schluß auf dem Wasserbade mit Kaliumpermanganatlösung oxydiert, bis die violette Färbung beständig blieb. Das eingedampfte Filtrat schied nach dem Ansäuern allmählich *o*-Azoxybenzoesäure ab, welche nach der Reinigung durch das charakteristische Phenylhydrazinsalz die Eigenschaften der reinen Substanz zeigte. Die Bildung entspricht der Beobachtung von Reissert²⁾, daß

¹⁾ Die Verbindung ist schon von A. Reissert auf gleiche Weise aus einer Lösung von *N*-Oxyisatin erhalten worden und isomer mit dem von mir beschriebenen *N*-Oxyisatinphenylhydrazon, welches aus Acetoxyisatin entsteht (diese Berichte **39**, 2346 [1906]) und als α -Verbindung bezeichnet werden möge. Die Reissertsche β -Verbindung zeichnet sich durch größere Löslichkeit aus. Beim Erhitzen verschwindet die Isomerie, und es zeigt auch die Mischprobe beider Substanzen keine Abweichung. Durch Umlösen mit Natronlauge und Essigsäure bildet sich aus der β - die α -Form.

²⁾ Diese Berichte **29**, 656 [1896].

bei der Oxydation der *N*-Oxyindol-carbonsäure mit Kaliumpermanganat dieselbe Säure entsteht.

Reduktion des *N*-Oxy-dioxindols.

5 g Substanz wurden in 40 g Eisessig gelöst und bei Zimmer-temperatur unter Luftabschluß mit Zinkstaub geschüttelt, dann 5 ccm Wasser zugegeben und mehrere Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Filtrieren wurde mit Wasser verdünnt, Schwefelwasserstoff eingeleitet und das von Zink befreite Filtrat im Vakuum bei 50° zur Trockne verdampft. Der Rückstand war harzig, so daß das gebildete Dioxindol nicht krystallisierte. Als aber die alkoholische Lösung mehrere Tage stehen blieb, schieden sich reichliche Mengen Isatyd aus. Durch Auskochen mit Alkohol wurde die Substanz rein erhalten und zeigte dann die von (i. Heller¹⁾) beschriebenen Eigenschaften. Charakteristisch ist namentlich das Verhalten gegen Alkali, womit langsam Lösung erfolgt, worauf beim Ansäuern sich Isatin ausscheidet.

0.1394 g Sbst.: 9.2 ccm N (15°, 751 mm).

$C_{16}H_{12}O_4N_2$. Ber. N 9.46. Gef. N 9.22.

Die Bildung des Isatyds ist natürlich so zu erklären, daß das zunächst entstandene Dioxindol durch den Luftsauerstoff oxydiert wird.

N-Acetoxy-dioxindol.

Eine abgekühlte Lösung von Trioxindol in der zwanzigfachen Menge Wasser schied auf Zugabe von Essigsäureanhydrid beim Umschütteln ziemlich rasch die Acetylverbindung ab, welche nach dem Trocknen aus Benzol krystallisiert wurde; sie schied sich daraus nach Zusatz von Petroläther in Prismen oder auch in gezackten Aggregaten aus. Von ungefähr 100° ab färbt sich die Verbindung rot und schmilzt gegen 125°. Sie ist leicht löslich in Aceton und Eisessig, mäßig leicht in Chloroform, Alkohol und Äther, sehr schwer in Ligroin. Eine Eisenchlorid-Reaktion gibt die Substanz nicht.

0.1409 g Sbst.: 0.300 g CO₂, 0.0577 g H₂O. — 0.1822 g Sbst.: 11.1 ccm N (16°, 747 mm).

$C_{10}H_9O_4N$. Ber. C 57.97, H 4.34, N 6.76.

Gef. » 58.06, » 4.59, » 6.97.

0.1429 g Sbst. in 19 g Eisessig gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.159°, 0.1840 g Sbst. von 0.206°.

Mol.-Gew. Ber. 207. Gef. 184, 183.

In verdünnter Natronlauge löst sich die Substanz mit violettgrünlicher, in Soda allmählich mit roter Farbe, und diese Lösungen gehen beim Stehen in isatinsäure Salze über. Auch durch Kochen mit

¹⁾ Diese Berichte 37, 943 [1904].

Wasser wird die Acetylverbindung allmählich in Isatin umgewandelt, also wesentlich leichter als *N*-Oxydioxindol.

N-Benzoyloxy-dioxindol.

Die Verbindung wurde durch Schütteln einer Lösung von 1 g Trioxindol in 25 g Wasser und 2 g Natriumacetat mit 2 g Benzoylchlorid erhalten. Das nochmals mit Soda durchgeriebene und dann getrocknete Produkt wird in Aceton gelöst; nach Zugabe von Petroläther krystallisiert die Substanz allmählich aus und wird dann weiter aus heißem Benzol krystallisiert. Schmp. 126°.

0.1731 g Sbst.: 7.8 ccm N (14°, 739 mm).

$C_{15}H_{11}O_4N$. Ber. N 5.20. Gef. N 5.15.

Die Verbindung ist leicht löslich in Chloroform, mäßig leicht in Alkohol und Eisessig, schwerer in Benzol.

Ein anderes Benzoylderivat erhält man durch Benzoylieren in Pyridinlösung. Die Verbindung wird in Benzol allmählich krystallinisch, ist schwer löslich in Alkohol, Benzol, leichter in Essigäther und krystallisiert aus Aceton auf Zusatz von Petroläther in farblosen Prismen vom Schmp. 152° unter Dunkelfärbung. Die Verbindung, welche eine anormale Zusammensetzung hat, scheint in Spuren dem erst beschriebenen Benzoylderivat beigemengt zu sein.

Einwirkung von Hydrazin und Phenylhydrazin auf
N-Oxy-dioxindol.

2 g Substanz wurden in 40 g Wasser gelöst, 4 g Hydrazinsulfat und 8 g Natriumacetat zugesetzt und 5 Stunden auf 50° erwärmt. Die Lösung trübte sich allmählich, und es entstand ein krystallinischer gelber Niederschlag, der aus viel Ligroin sich in feinen Nadeln abschied und bei 243° schmolz. Die Verbindung ist leicht löslich in heißem Alkohol, etwas weniger in Aceton, Äther und Chloroform. Von Natronlauge wird die Substanz nicht gelöst; mit Salzsäure bildet sie ein farbloses Salz, welches mit Wasser wieder dissoziiert. Die Analyse stimmt mit der Formel eines Hydrazons überein; doch muß infolge der Unlöslichkeit in Alkali Umlagerung in nicht näher bekannter Weise stattgefunden haben.

0.1625 g Sbst.: 0.3178 g CO₂, 0.0776 g H₂O. — 0.0672 g Sbst.: 13.6 ccm N (18°, 764 mm).

$C_8H_9O_2N_3$. Ber. C 53.63, H 5.02, N 23.46.

Gef. » 53.33, » 5.35, » 23.49.

Das Filtrat von dieser Verbindung schied nach dem Konzentrieren Isatin-hydrazon ab, welches sich mit der von Curtius¹⁾ dargestellten Substanz identisch erwies.

0.1005 g Sbst.: 22.3 ccm N (17°, 764 mm).

$C_8H_7ON_3$. Ber. N 26.08. Gef. N 25.89.

¹⁾ Diese Berichte **22**, 2162 [1889]; Journ. für prakt. Chem. [2] **44**, 188.

5 g Trioxindol wurden in 50 g Wasser gelöst, 15 g Phenylhydrazin in 50-prozentiger Essigsäure zugegeben und mehrere Stunden auf 50—60° erhitzt, wobei allmählich die Abscheidung blättriger Krystalle erfolgte. Diese wurden abgesogen, mit Alkohol und Chloroform gewaschen, dann aus Chloroform, später aus Benzol krystallisiert, wobei ein schwer löslicher Anteil zurückblieb. Aus Alkohol erhält man schließlich große, biegsame, fast farblose Blätter, welche bei 226° schmelzen. Die Substanz ist leicht löslich in Aceton und Essigester und wird von Alkali nicht aufgenommen. Der Analyse nach entspricht die Substanz der Formel eines Isatin-osazons, doch muß auch hier Umlagerung, wahrscheinlich unter Bildung eines weiteren Ringes, stattgefunden haben.

0.1586 g Sbst.: 0.4275 g CO₂, 0.0783 g H₂O. — 0.0856 g Sbst.: 15.9 ccm N (17°, 744 mm).

C₂₀H₁₇N₅. Ber. C 73.39, H 5.20, N 21.40.

Gef. » 73.51, » 5.53, » 21.10.

Die Molekulargewichtsbestimmung lieferte anormale Werte, die niedriger waren als die berechneten. Von rauchender Salzsäure wird die Substanz nicht ganz leicht gelöst: beim Erhitzen spaltet sich Phenylhydrazin ab, doch entsteht kein gut charakterisiertes Derivat; auch Reduktionsversuche verliefen nicht befriedigend.

Bei der Einwirkung von essigsaurem Phenylhydrazin auf eine kalte Lösung von *N*-Oxydioxindol wurde nach längerer Zeit neben Isatin-phenylhydrazon in geringer Menge eine Verbindung vom Schmp. 172° erhalten.

Isatin-osazon.

0.2 g α -Isatin-phenylhydrazon wurden mit 1.5 g Phenylhydrazin im Ölbad 2 Stunden auf 125—130° erhitzt. Das mit verdünnter Essigsäure behandelte Produkt ist leicht löslich in Alkohol, Benzol, Aceton, Chloroform, mäßig leicht in Äther, schwer in Ligroin und krystallisiert aus Chloroform unter Zusatz von Petroläther in feinen, rotbraunen, bronzeglänzenden Nadelchen. Schmp. 183° unter Zersetzung. Die Verbindung ist auch in rauchender Salzsäure schwer löslich; beim Kochen findet allmählich tiefergehende Veränderung statt.

0.0876 g Sbst.: 16.7 ccm N (18°, 745 mm).

C₂₀H₁₇N₅. Ber. N 21.40. Gef. N 21.56.