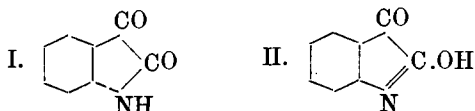


177. Gustav Heller: Über die Farbenerscheinung der alkalischen Isatinlösung.

[Mitteil. aus d. Labor. für angew. Chemie von E. Beckmann zu Leipzig.]

(Eingegangen am 13. März 1907.)

Bekanntlich kommt dem Isatin — frei und in seinen sauren Lösungen — die Formel I zu, und man nahm an, daß bei der Salzbildung die Um-



lagerung in das Symbol II stattfindet, da Baeyer und Oekonomides¹⁾ gezeigt haben, daß bei der Einwirkung von Silbersalz auf eine Lösung von Isatin in Natronlauge eine Verbindung gefällt wird, welche das Metall am Sauerstoff gebunden enthält. Man mußte infolgedessen der Ansicht sein, daß auch das Alkalisalz ein *O*-Salz ist. Das freie Isatin ist demnach nach der Bezeichnungsweise von A. Hantzsch die *Pseudo*-Form, während die Salze sich von der *aci*-Form ableiten sollten. In neuerer Zeit sind aber von Ley, Hantzsch u. a. eine Anzahl Salze beschrieben worden, welche sich von Verbindungen mit der Gruppe CO.NH. ableiten und das Metall teils am Stickstoff, teils am Sauerstoff gebunden halten, und von der Cyanursäure konnte A. Hantzsch zeigen, daß sie sowohl ein *N*-, wie auch ein *O*-Quecksilbersalz gibt²⁾. Der Nachweis der Stellung des Metalls ist bei den Silbersalzen in der Regel leicht zu führen, da diese sich schon bei niedriger Temperatur glatt mit Halogenalkyl usw. umsetzen, und es zeigte sich, daß sie durchweg *O*-Salze sind. Eine Ausnahme bilden die von Hantzsch und Vögelen³⁾ beschriebenen Silbersalze der Benzolsulfonsäureamide (siehe ferner Ley und Schäfer⁴⁾). Für andere Salze, namentlich Alkalisalze, ist die Konstitutionsbestimmung schwieriger, da sie meist erst bei Wasserbadtemperatur reagieren und dann vielfach Umlagerungen eintreten, wie sich aus den Versuchen von Wheeler und Johnson⁵⁾ ergibt. Sehr wertvoll ist die Beobachtung von Ley⁶⁾, daß *O*-Metallsalze von Alkalien zerlegt, *N*-Verbindungen dagegen unverändert bleiben.

Beim Isatin kompliziert sich die Bestimmung der Konstitution der Salze noch dadurch, daß dasselbe bekanntlich leicht Wasser auf-

¹⁾ Diese Berichte **15**, 2093 [1882].

²⁾ Diese Berichte **35**, 2717 [1902].

³⁾ Diese Berichte **34**, 3162 [1901].

⁴⁾ Diese Berichte **35**, 1316 [1902].

⁵⁾ Amer. Chem. Journ. **21**, 185.

⁶⁾ Diese Berichte **32**, 1357 [1899]; **35**, 1309 [1902].

nimmt unter Bildung von Isatinsäure, so daß man hier mit 3 Reihen von Salzen zu tun hat. Auf einer derartigen Umwandlung beruht nun anscheinend auch der Farbenwechsel der alkalischen Isatinlösungen, und es schien zur Klärung der Sachlage nicht unwichtig, als ich vor einiger Zeit fand — wie ich schon kurz erwähnt habe¹⁾ —, daß Isatin durch Natriumäthylatlösung in ein Natriumsalz²⁾ übergeführt wird, welches, wie sich leicht zeigen läßt, das Metall am Stickstoff enthält, also ein Pseudosalz ist; denn durch Einwirkung von Benzoylchlorid in Benzol bildet sich leicht in der Kälte Benzoylisatin und mit Jodmethyl bei 100° *N*-Methylisatin. Durch erstere Reaktion wird zugleichargetan, daß das *N*-Methylisatin primär entsteht und nicht etwa sekundär im Sinne der Ergebnisse von Wheeler und Johnson. Es zeigte sich, daß dieses *N*-Salz sich in Wasser mit derselben Farbe löst, wie Isatin in verdünntem wäßrigem Alkali, nämlich zunächst violettstichig rot, und daß die Farbe dieser Lösung allmählich nach gelb hin umschlägt. Je nach der Verdünnung und Temperatur wird der Endzustand schnell oder langsam erreicht; so ist eine Lösung im Verhältnis 1 : 30 bei 15° nach 5 Stunden ziemlich vollständig umgewandelt, wie sich aus den später beschriebenen Fällungserscheinungen ergab. Aus den Leitfähigkeitsbestimmungen³⁾ folgte, daß eine 0.5-prozentige Lösung des Natriumsalzes bei 25° nach 4 Stunden stabil geworden und dann vollständig in isatinsaures Salz umgewandelt war, wie sich aus dem Vergleich mit dem Leitvermögen einer gleich konzentrierten Lösung von isatinsaurem Natrium ergibt. Durch stärkeres Erwärmen und Zusatz von Alkali wird die Wasseraufnahme sehr beschleunigt, so daß man aus Isatin und ganz konzentrierter Natronlauge unter sehr raschem Farbenwechsel eine alsbaldige Abscheidung von isatinsaurem Natrium erhält, welches sich auf diesem Wege leicht rein darstellen läßt.

Es ist nun nicht unwahrscheinlich, daß das *N*-Isatinnatrium bei der Wasseraufnahme den Umweg über die *aci*-Form nimmt, denn die gleiche Umlagerung findet sicher bei der Bildung des Silbersalzes statt; dieses läßt sich aus dem *N*-Natriumsalz völlig rein erhalten, und seine Struktur konnte durch Wiederholung der Alkylierung nach Baeyer und Oekonomides bestätigt werden. Für die intermediäre Bildung des *aci*-Salzes spricht auch das Verhalten des Dioxindols gegen Alkali⁴⁾. Hier ist das Pseudosalz nicht beständig und läßt

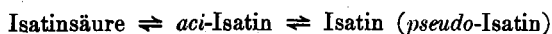
¹⁾ Diese Berichte **39**, 2335 [1906].

²⁾ Ein Kaliumsalz ist von W. Peters dargestellt worden. Diese Berichte **40**, 236 [1907].

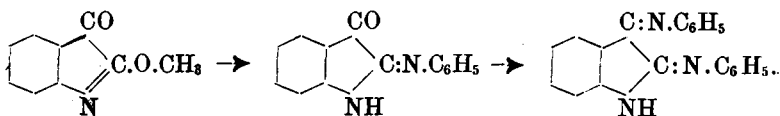
³⁾ Siehe die folgende Abhandlung.

⁴⁾ G. Heller, diese Berichte **37**, 946 [1904].

sich nicht durch Natriumäthylat darstellen, geht vielmehr sofort in die *aci*-Form über, welche in der alkalischen Lösung enthalten ist und der das beschriebene Natriumsalz ¹⁾ angehört. Eine Wasseraufnahme findet viel schwerer statt, wie sich u. a. daraus ergibt, daß das Dioxindol in stark alkalischer Lösung in Dibenzoyldioxindol übergeführt werden kann. Durch Leitfähigkeitsversuche ²⁾ wurde ferner die Umwandlung von isatinsaurem Natrium auf Zugabe von 1 Mol. Salzsäure in Isatin kontrolliert, welche bei einer Konzentration von 1 Mol auf 50 L Wasser nach 28¼ Stunden praktisch vollständig ist, so daß dann nurmehr die Leitfähigkeit des in der Lösung enthaltenen Chlornatriums angezeigt wird. Auch hier dürfte die Umwandlung nach dem Schema verlaufen:

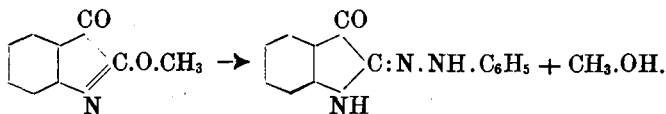


Das *O*-Methylisatin hat sich als eine sehr reaktionsfähige Verbindung erwiesen, welche von Anilin bei gewöhnlicher Temperatur in das α -Isatinanilid von Sandmeyer ³⁾ verwandelt wird, zugleich aber sehr leicht noch einen zweiten Anilinrest aufnimmt und dabei in das Dianil übergeht:



Aus fertigem α -Isatinanilid entsteht die Verbindung viel schwerer, so daß also ein Fall vorliegt, bei welchem infolge der Reaktions-schwingung der Eintritt der zweiten basischen Gruppe erleichtert wird.

Von Interesse ist die Einwirkung von Phenylhydrazin auf *O*-Methylisatin; während man aus Isatin selbst stets das β -Hydrazon erhält, bildet sich hierbei das α -Phenylhydrazon:



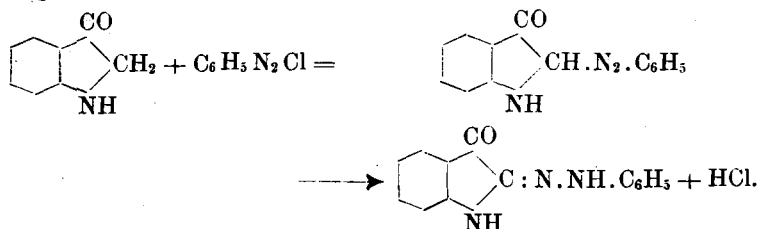
welches von überschüssigem Phenylhydrazin nicht weiter verändert wird, und diese Substanz erwies sich als identisch mit dem von

¹⁾ Baeyer und Knop, Ann. d. Chem. 140, 14.

²⁾ Siehe die folgende Abhandlung.

³⁾ Ztschr. f. Farben- und Textilchemie II, 134.

Baeyer¹⁾ dargestellten Benzolazoindoxyl, dessen Bildung demnach in folgender Weise verläuft:



Dieselbe Substanz resultiert schließlich bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf α -Isatinanilid, wobei der Anilrest verdrängt wird. Das α -Isatin-phenylhydrazon leitet sich demnach sowohl vom Isatin, als auch vom Indoxyl ab — letztere Beziehung gibt sich auch bei der Reduktion durch Übergang in Indigo kund — und bildet somit ein Gegenstück zum Isatoxim, welches einerseits vom Isatin, andererseits vom Oxindol aus erhältlich ist.

Experimenteller Teil. (Mit Otto Nötzel.)

N-Isatin-natrium.

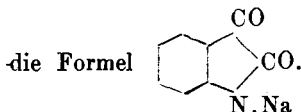
1.5 g feingepulvertes Isatin wurden in 6 g absolutem Alkohol suspendiert und eine Lösung von 0.2 g Natrium in 4 g Alkohol zugegeben; durch rasches Umschütteln wird Lösung herbeigeführt. Wird jetzt schnell filtriert, so gelingt es bisweilen, das sich alsbald ausscheidende Salz ins Filtrat zu bringen. In der Regel folgt aber die Ausscheidung unmittelbar der Lösung nach. Die Verbindung wird dann abgesaugt und, falls sie nicht durch Filtrieren gereinigt werden konnte, mit Alkohol verrieben, zwecks Entfernung von unverändertem Isatin. In ganz reinem Zustande ist das Salz fast rein schwarz mit schwach violetter Übersicht; geringe Spuren Feuchtigkeit in dem angewandten Alkohol färben die Verbindung rötlich.

0.1500 g Sbst.: 11.0 ccm N (18°, 743 mm). — 0.2008 g Sbst.: 0.085 g Na_2SO_4 ²⁾.

$\text{C}_9\text{H}_4\text{O}_2\text{NNa}$. Ber. N 8.28, Na 13.61.

Gef. » 8.23, » 13.70.

Die Substanz löst sich schwer in absolutem Alkohol und besitzt



¹⁾ Diese Berichte **16**, 2190 [1883].

²⁾ Die Analysen sind von O. Nötzel ausgeführt.

N-Benzoyl-isatin.

1 g Isatinnatrium wurde mit Benzol **verrührt** und Benzoylchlorid in geringem Überschuß zugegeben. Unter Gelbfärbung der Flüssigkeit findet sofort die Umsetzung statt. Nach einigem Stehen wurde filtriert, das Produkt mit verdünnter Sodalösung gewaschen und nach dem Trocknen aus viel heißem Alkohol umkrystallisiert, wobei das bekannte *N*-Benzoylisatin vom Schmp. 206° sich allmählich ausschied¹⁾. Beim Umkrystallisieren der Substanz aus Aceton wurde eine Molekularverbindung mit einem Molekül Lösungsmittel vom Schmp. 211° erhalten.

0.1500 g Sbst.: 0.3960 g CO₂, 0.0539 g H₂O. — 0.2032 g Sbst.: 7.9 ccm N (15°, 756 mm).

C₁₅H₉NO₃. Ber. C 71.7, H 3.6, N 5.6.

Gef. » 71.9, » 4.0, » —.

C₁₈H₁₅NO₄. Ber. N 4.48. Gef. N 4.48.

Die Substanz wurde ferner durch Lösen in Natronlauge und Ausfällen in Benzoylisatinsäure übergeführt, welche den angegebenen Schmp. 188° zeigte.

N-Methyl-isatin.

Die Umsetzung des *N*-Isatinnatriums mit der vierfachen Menge Jodmethyl erfolgte erst bei zweistündigem Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 100°. Die Masse wurde mit Wasser erwärmt und das überschüssige Jodmethyl verdampft, worauf das *N*-Methylisatin aus der heiß filtrierten Lösung sich in roten Nadeln vom Schmp. 134° abschied. Die Verbindung zeigte die Eigenschaften des von E. Fischer und Hess²⁾ beschriebenen Präparates sowohl in bezug auf Löslichkeit als auch leichte Überführbarkeit in Methylisatinsäure.

0.1438 g Sbst.: 11.1 ccm N (16°, 738 mm).

C₉H₇O₂N. Ber. N 8.69. Gef. N 8.68.

N-Äthyl-isatin wurde in derselben Weise erhalten. Die Substanz krystallisierte aus Äther in roten Platten vom Schmp. 195°, entsprechend den Literaturangaben. Dem Rohprodukt war etwas Isatin beigemischt.

Durch Erhitzen von *N*-Isatinnatrium mit Jod und Äther im Rohr auf 100° entstand eine blaue labile Verbindung, welche durch heißes Wasser in Isatin und Jod gespalten wird.

¹⁾ Schotten, diese Berichte **24**, 774 [1891]. G. Heller, diese Berichte **36**, 2763 [1903]

²⁾ Diese Berichte **17**, 569 [1884].

O-Isatin-silber.

6 g Natriumsalz wurden fein zerrieben und in kleinen Mengen in eine Lösung von 9 g Silbernitrat in der zwanzigfachen Menge Wasser eingetragen; durch gutes Verreiben wurde vollständige Umsetzung herbeigeführt. Auf diese Weise wurde das Silbersalz als bordeauxroter Niederschlag erhalten, dessen Farbe zuerst anscheinend etwas heller war. Ob sich in diesem Farbenwechsel die Umlagerung dokumentiert, muß dahingestellt bleiben. Die Verbindung wurde mit Wasser und Alkohol ausgewaschen.

0.500 g Sbst.: 0.2120 g Ag.

$C_8H_4O_2N$ Ag. Ber. Ag 42.52. Gef. Ag 42.54.

Von Natronlauge wird das Salz unter Abscheidung von Silberoxyd gelöst.

O-Methyl-isatin.

Die Verbindung wird mit Sicherheit erhalten, wenn man das im Vakuum sehr sorgfältig getrocknete Silbersalz mit der dreifachen Menge Benzol und einem Teil Jodmethyl 3 Tage unter zeitweiligem Schütteln im Dunkeln stehen läßt. Aus konzentrierteren Lösungen krystallisiert die Substanz meist in großen, blutroten Prismen aus, welche durch Auslese gesammelt werden können. Der Benzollösung ist stets etwas Isatin beigemischt, und sie wird davon befreit, indem man die, wenn nötig über freier Flamme rasch konzentrierte, Lösung nach dem Einstellen mit Ligroin versetzt. Wird jetzt filtriert, so scheidet sich beim Abkühlen in Kältemischung die Substanz in großen Krystallen ab vom Schmp. 101—102°. Die Eigenschaften der Verbindung entsprachen den Angaben von Baeyer und Oekonomides¹⁾. Charakteristisch ist auch der leichte Übergang in Methylisatoid, welcher aber nur durch Lichtwirkung und Feuchtigkeit sehr schnell erfolgt, was bei der Darstellung des *O*-Methylisatins wohl zu beachten ist. Im Dunkeln konnte der reine Äther monatelang aufbewahrt werden. Die noch fehlende Stickstoffbestimmung des Methylisatoids ergab die von den genannten Autoren angegebene Zusammensetzung.

0.1321 g Sbst.: 10.2 ccm N (16°, 767 mm).

$C_{17}H_{12}O_4N_2$. Ber. N 9.09. Gef. N 9.08.

Versuche, aus dem Isatinsilber die *O*-Benzoylverbindung in derselben Weise herzustellen, wie bei dem Isatinnatrium beschrieben ist, mißlingen, indem sich hierbei Isatin zurückbildete.

¹⁾ Diese Berichte **15**, 2093 [1882].

Dianil-isatin.

Wird eine konzentrierte Lösung von *O*-Methylisatin in Benzol mit überschüssigem Anilin und dann mit Ligroin versetzt, so scheiden sich im Laufe von 12 Stunden dunkelrote Krystalle ab, welche aus heißem Benzol in Prismen vom Schmp. 210° krystallisieren.

0.1705 g Sbst.: 0.502 g CO₂, 0.0785 g H₂O. — 0.1538 g Sbst.: 18.9 ccm N (17°, 758 mm).

C₂₀H₁₃N₃. Ber. C 80.81, H 5.06, N 14.14.
Gef. » 80.30, » 5.11, » 14.15.

Die Verbindung löst sich ziemlich schwer in heißem Alkohol und Aceton, leichter in Chloroform. Von Natronlauge wird die Substanz auch beim Kochen nicht verändert. Dagegen wird sie von verdünnter Salzsäure allmählich schon in der Kälte, rascher beim Erwärmen unter Rückbildung von Isatin gespalten. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich die Verbindung mit schmutziggrüner Farbe.

Dieselbe Substanz entstand, als α -Isatin-anilid, welches ich Hrn. Tr. Sandmeyer verdanke, mit 2½ Teilen Anilin eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt wurde. Nach dem Erkalten wurde Alkohol hinzugefügt, worauf sich das Dianil allmählich ausschied. Besser wird die Ausbeute durch Zusatz von etwas Borsäure zum Anilin.

Dianilisatin zeigt eine außerordentliche Beständigkeit gegen Reduktionsmittel. Während α -Isatinanilid bekanntlich sehr leicht in Indigo übergeführt wird, erfolgt beim Dianil durch alkalische Reduktionsmittel, z. B. Schwefelammonium, in alkoholischer Lösung wohl zuerst Entfärbung, aber auf Zutritt von Luftsauerstoff bildet sich die ursprüngliche Substanz zurück. Selbst stärkere Reduktionsmittel, wie Zinkstaub oder Zinnchlorür und Alkali, führen die Reduktion nicht weiter. Am anschaulichsten ist die Einwirkung von Natrium auf die kochende alkoholische Lösung. Die rote Farbe geht zuerst in blau über, indem wahrscheinlich Salzbildung erfolgt. Bei weiterer Einwirkung des Metalls erfolgt Entfärbung, aber auf Zutritt der Luft wieder Bläuung. Auf Zusatz von Wasser tritt dann Dissoziation und Rotfärbung, schließlich Abscheidung der ursprünglichen Verbindung ein. Auch bei längerer Einwirkung von Natrium, selbst in amyalkoholischer Lösung, geht die Reduktion nicht weiter. In essigsaurer Lösung findet gleichfalls leicht Reduktion, aber ebenso leicht Rückverwandlung statt.

Die Isolierung des bei der Darstellung des Dianils primär sich bildenden α -Isatinanilids bot Schwierigkeiten; auch bei Zugabe von wenig Anilin bildet sich stets direkt erstere Verbindung, allerdings konnte einmal bei einem Reagensglasversuch unter anscheinend gleichen Bedingungen das α -Isatinanilid erhalten werden.

α-Isatinphenylhydrazon.

Phenylhydrazin wirkt auf die Benzollösung des *O*-Methylisatins lebhaft ein, wobei Erwärmung und Dunkelrotfärbung stattfindet. Das Hydrazin krystallisiert sehr bald in dunkelroten, glänzenden Nadeln aus und wird durch Umkrystallisieren aus viel heißem Aceton gereinigt.

0.1590 g Sbst.: 0.4135 g CO₂, 0.0675 g H₂O. — 0.1143 g Sbst.: 17.8 ccm (15°, 741 mm).

C₁₄H₁₁ON₃. Ber. C 70.92, H 4.62, N 17.80.

Gef. » 70.92, » 4.71, » 17.82.

Die Verbindung ist in Alkohol auch beim Erwärmen nicht leicht löslich, schwerer noch in Chloroform und Benzol. Sie schmilzt bei 239° unter Dunkelfärbung und Zersetzung und erwies sich als identisch mit dem von Baeyer¹⁾ aus Indoxyl dargestellten Benzolazo-indoxyl.

Zur Identifizierung wurde eine Indoxylschmelze aus Phenylglycincarbonsäure in überschüssige, ziemlich verdünnte Salzsäure eingetragen, filtriert und mit Benzoldiazoniumchloridlösung versetzt, worauf sich die Verbindung alsbald krystallinisch abschied; die Übereinstimmung war in Krystallform, Löslichkeit und Schmelzpunkt vollkommen. Beide Substanzen lösten sich ferner in der Kälte kaum in verdünnter Natronlauge, dagegen beim Erwärmen; diese Lösung wird durch Zinkstaub entfärbt, und auf Zutritt der Luft scheidet sich Indigo ab. (Durch diese schon von Baeyer gefundene Tatsache wird im Zusammenhang mit den vorstehenden Versuchen ein anderer Weg gekennzeichnet, welcher vom Isatin und jedenfalls auch substituierten Isatinen zum Indigo führt, und über die Verbindungen *O*-Isatinsilber, *O*-Isatin-methyläther, *α*-Isatin-phenylhydrazon geht.) Der sichere Beweis für die Richtigkeit der Konstitution ergibt sich ferner daraus, daß *α*-Isatinanilid in Benzollösung auf Zugabe von Phenylhydrazin unter alsbaldigem Farbumschlag dasselbe Hydrazon abscheidet. Die Verbindung ist auf diese Weise schon von Tr. Sandmeyer²⁾ erhalten worden.

Isatinsaures Natrium.

4.5 g Isatin wurden mit einer Lösung von 1.8 g Ätznatron in 4.5 g Wasser verrieben, wobei zunächst Lösung und Bildung des dunklen *N*-Salzes und dann Umwandlung in das schwach gelb gefärbte isatinsaure Natrium stattfand. Durch Zugabe von absolutem Alkohol wird die Abscheidung vervollständigt. Nach dem Filtrieren

¹⁾ Diese Berichte **16**, 2190 [1883].

²⁾ Ztschr. f. Farben- u. Textilchemie **2**, 130.

wird die Verbindung in möglichst wenig Wasser gelöst und allmählich mit absolutem Alkohol versetzt. Man filtriert zweckmäßig von zuerst ausfallenden Schuppen ab und erhält dann aus dem Filtrat durch langsame Zugabe von Alkohol gut ausgebildete Krystalle.

0.1504 g Sbst.: 0.0566 g Na_2SO_4 . — 0.1956 g Sbst.: 12.6 ccm N (14°, 753 mm).

$\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_3\text{NNa}$. Ber. Na 12.19, N 7.40.
Gef. » 12.21, » 7.37.

Die Substanz färbt sich von 265° ab allmählich dunkel. Silberlösung fällt isatinsaures Silber in hellgelben Krystallen.

Versuche, den Isatinsäureester darzustellen, ergaben ein anderes Resultat. Wird die mit Soda versetzte Lösung des isatinsauren Natriums mit Dimethylsulfat geschüttelt, so entsteht ein Gemisch mehrerer Substanzen. Es wurde deshalb isatinsaures Silber in Äther suspendiert und mit Jodmethyl versetzt, worauf unter Erwärmen alsbald Umsetzung stattfand. Nach einigen Stunden wurde filtriert und das Jodsilber wiederholt mit Äther ausgezogen. Nach dem Verdunsten desselben hinterblieb ein Gemisch von Isatin und *N*-Methylisatin. Zur Trennung derselben wurde mit Chloroform behandelt, wobei Isatin zurückblieb. Der nach dem Abdampfen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wurde aus Methylalkohol und dann aus Wasser umkrystallisiert und war dann in allen Eigenschaften identisch mit der beschriebenen Verbindung.

0.1996 g Sbst.: 0.4874 g CO_2 , 0.085 g H_2O . — 0.1500 g Sbst.: 11.2 ccm N (17°, 754 mm).

$\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 67.0, H 4.3, N 8.7.
Gef. » 66.4, » 4.7, » 8.5.

Die Bildung des *N*-Methylisatins geht jedenfalls so vonstatten, daß sich zunächst Isatinsäureester bildet, welcher sich sofort kondensiert und dabei die Methylgruppe wandern läßt, ein Vorgang, der bekanntlich nicht vereinzelt dasteht.

Bei der Einwirkung von Benzoylchlorid auf isatinsaures Silber in Benzolsuspension bildet sich Isatin zurück.

Übergang von *N*-Isatin-natrium in isatinsaures Natrium.

Es wurde zunächst untersucht, ob sich zwischen den Salzen, welche bei der Umsetzung von *N*-Isatinnatrium mit Metallsalzen entstehen, und denjenigen, welche aus isatinsaurem Natrium gefällt werden, charakteristische Unterschiede ergeben, und ob eine Lösung von Isatinnatrium nach einiger Zeit noch andere Fällungserscheinungen zeigte.

Das *N*-Isatinnatrium gab mit den meisten Metallsalzen wenig charakteristische, gelbrote Niederschläge; Kupferlösung indessen gab einen braunen, Bleisalzlösung einen rein gelben, im Überschuß des Lösungsmittels löslichen Niederschlag, während Ferrosulfat, Calcium- und Strontiumlösungen keine Fällung lieferten.

Für das isatinsaure Natrium wurde als charakteristisch der rotbraune Niederschlag mit Ferrosulfat gefunden, ferner die gelbe Fällung mit Bleilösung; Kupfer- und Calciumsalze, die noch zum Vergleich herangezogen wurden, gaben keinen Niederschlag. Es wurde dann eine Lösung von 1 g *N*-Isatinnatrium in 30 ccm Wasser mit den vier zuletzt genannten Metallsalzlösungen (1:5) halbstündig versetzt. Die mit Kupfersalz zuerst auftretende reichliche Fällung nahm bei den späteren Proben immer mehr ab, und nach 5 Stunden erfolgte nur noch eine kaum sichtbare Trübung. Ferrosulfat dagegen, welches Anfangs nur eine Spur Metallsalz niederschlug, gab zum Schluß nach derselben Zeit einen voluminösen Niederschlag, Calcium- und Bleisalze verhielten sich bei allen Proben äußerlich gleichmäßig.

Es ist somit kein Anhalt gegeben für die Beständigkeit eines intermediären Isatinnatriumsalzes, vielmehr scheint die Umlagerung, welche der Wasseraufnahme vorhergeht, eine momentane zu sein (vergl. die Einklötung), und die frühere¹⁾ Angabe muß in einigen Punkten berichtigt werden.

178. Ernst Deussen, Gustav Heller und Otto Nötzel: Leitfähigkeit wäßriger Lösungen von *N*-Isatin-natrium und isatinsaurem Natrium.

[Mitteilung a. d. Laborat. f. angew. Chemie von E. Beckmann zu Leipzig.]

(Eingegangen am 13. März 1907.)

Durch chemische Untersuchungen ist bereits festgestellt worden, daß das *N*-Isatinnatrium in wäßriger Lösung in isatinsaures Natrium übergeht. Da ferner die freie Isatinsäure, wie bekannt, in Isatin und Wasser zerfällt, so bot es einig Interesse, diese Übergänge mit physikalisch-chemischen Hilfsmitteln zu verfolgen, wozu die Bestimmung

¹⁾ Diese Berichte 37, 938 Anm. 2 [1904].