

Zusammenstellung.		
	<i>r</i> -Coniin aus Pelletierin	synth. <i>r</i> -Coniin
Siedepunkt	166—167°	166—167° ¹⁾ 166°, 756 mm ²⁾
Schmp. Chlorhydrat	115—116°	116—117° ³⁾ , 113° ⁴⁾
Schmp. Platinat	156°	156°
Schmp. Cadmiumjodid-Doppelsalz	121—122°	121—122°

Hiernach dürfte die Identität nicht mehr zu bezweifeln sein.

162. Gustav Heller: Über die Konstitution der Isatinsalze.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 17. Juli 1917.)

In seiner Entgegnung⁵⁾ auf meine Kritik⁶⁾ der neuen Indigoformel sieht Hr. Claasz den Hauptgrund gegen meine Behauptung, daß es sich bei den blauen, von Ruhemann, von v. Braun und von Claasz beschriebenen Salzen um *N*- und *C*-Verbindungen handelt, darin, daß »die Bedingungen für die Gewinnung beider Typen peinlichster Ausschluß von Feuchtigkeit, bei den *C*-Salzen sogar Fernhaltung von Luftsauerstoff sei. Die Salze zersetzen sich sofort mit Wasser. Das sind ganz allgemeine Kriterien aller Stickstoff- oder Kohlenstoffnatriumsalze.«

Für das von mir beschriebene Isatinnatrium nimmt Hr. Claasz ebenfalls, entsprechend der Bildung in wasserfreiem Medium, an, daß es ein *N*-Salz ist, für welches er dann in Fortführung seiner Theorie die durch nichts gerechtfertigte Betainformel annimmt, denn seine Argumentation hierüber erscheint mir nicht recht plausibel. Sie lautet: »Zieht man in Erwägung, daß, wie schon von Kehrman hervorgehoben ist, die Ursache des Farbenwechsels oder einer Farbvertiefung vielfach eine Konstitutionsänderung ist, so wird es höchst wahrscheinlich, daß die Farbvertiefung bei Bildung des *N*-Isatinnatriums

¹⁾ Ladenburg, A. **247**, 80 [1888].

²⁾ Wolfenstein, B. **29**, 1957 [1896]. ³⁾ Wolfenstein, l. c.

⁴⁾ Lellmann, B. **23**, 684 [1890].

⁵⁾ B. **50**, 511 [1917]. ⁶⁾ B. **49**, 2766 Anm. [1916].

von rot nach schwarzblau¹⁾ nicht der Ausdruck einer einfachen Salz-
bildung ist, sondern daß infolge einer inneren betainartigen Absätti-
gung chinoide Bindungen entstehen. Der negative Aminstickstoff wird
infolge Absättigung mit Natrium stark positiv und damit befähigt, mit
dem *para*-ständigen, ungesättigten Carbonylsauerstoff unter Salz-
bildung in fünfwertigen Ammoniumstickstoff überzugehen, und dadurch wird
sich ein inneres Salz bilden.« Der Stickstoff soll also nicht nur
Natrium binden, sondern auch betainartig fungieren, Vergl. hierzu
meine frühere Ausführung²⁾.

Meiner Ansicht nach liegt die Sache bei den *N*- und *C*-Salzen
ähnlich wie bei den Oxoniumsalzen, die im allgemeinen auch nur bei
Feuchtigkeitsausschluß beständig sind, aber unter Umständen auch bei
Gegenwart von Wasser bildungs- und existenzfähig sind. So habe
ich z. B. gezeigt, daß die Additionsfähigkeit des Galleins für Mineral-
säuren³⁾ auch bei Gegenwart von geringen Mengen Wasser nicht auf-
gehoben ist, und Kehrman konnte in verschiedenen Fällen dartun,
daß Oxoniumsalze sogar in wäßriger Lösung vollständig beständig
sein können⁴⁾. Es war daher nicht ausgeschlossen, daß es auch bei
der Bildung der *N*- und *C*-Salze, wie überall, keine scharfen Grenzen
gibt, sondern fließende Übergänge.

In Gemeinschaft mit Hrn. cand. chem. Fritz Baumgarten habe
ich diese Möglichkeit bei der Bildung des Isatinnatriums einer Prü-
fung unterzogen und in der Tat gefunden, daß das Salz auch bei
Gegenwart von Wasser nicht nur sich bildet, sondern unter Umstän-
den sogar zur Abscheidung gelangt, und daß die Färbung des *N*-Sal-
zes umso länger beständig ist, je weniger Wasser in der Lösung ent-
halten ist.

Je 0.15 g fein gepulvertes Isatin wurden in 2 ccm 99-prozentigem
Alkohol, 80-prozentigem Alkohol und 2 ccm Wasser suspendiert und
je 2 ccm $\frac{1}{10}$ -alkoholisches NaOH (aus 99-prozentigem Alkohol und
käuflchem gereinigtem Ätznatron bereitet) zugefügt, also das Dop-
pelte der berechneten Menge. Der Prozentgehalt der gesamten Flüssig-
keit an Alkohol betrug demnach annähernd 99, 90 und 50 %.

¹⁾ Die Substanz ist fast rein schwarz mit schwach violetter Übersicht,
in alkoholischer und wäßriger Lösung aber dunkelblau-stichigrot. Damit er-
ledigt sich die mir zugeschobene Behauptung, daß alle *N*- oder *C*-Salze blau
sein müssen. Bei Ketonfarbstoffen sind der Bau des Moleküls und die Sub-
stituenten von besonders großem Einfluß auf die Nuancen der Substanzen.

²⁾ B. 49, 2766, Anm. [1916].

³⁾ Z. f. Farbenindustrie 1906, S. 115.

⁴⁾ Vergl. z. B. B. 44, 3511 [1911]; B. 47, 3052 [1914].

	99-proz. Lösung	90-proz. Lösung	50-proz. Lösung
	Abscheidung vor schwarzem Na-Salz; Lösung bläulich rot	Keine Abscheidung von Natriumsalz; Lösung bläulich rot	
Zeit, nach der das Na-Salz sich gelöst hatte und gelbes, isatinsaures Natrium sich abzuseiden begann	5 Minuten		
Beginn des Verfärbens	10½ Minuten	3 Min. Geringe Abscheidung von isatinsaurem Natrium	2 Minuten
Ende des Verfärbens; völlige Gelbfärbung	15 Minuten	4 Minuten	3 Minuten

Noch günstiger lagen die Verhältnisse bei der Bildung des Isatinkaliums, welches sogar in 95-prozentigem Alkohol noch zur Abscheidung gelangte.

Die Versuche wurden gleichfalls mit je 0.15 g Isatin und 2 cem $\frac{1}{10}$ -alkoholischer, bezw. $\frac{1}{10}$ -wässriger KOH vorgenommen, und die Lösungen waren in bezug auf Alkoholgehalt 99-, 95-, 90-, 75-, 50- und 0-prozentig.

	99 proz.	95-proz.	90 proz.	75-proz.	50-proz.	0-proz.
	Abscheidung von schwarzem K Salz; Lösung dunkelrot		Keine Abscheidung; nur dunkelrote Lösung			
Zeit, nach der die Abscheidung wieder gelöst war	19 Min.	11 Min.				
Zeit bis zum Beginn des Verfärbens	24 Min.	14 Min.	6 Min.	4½ Min.	2-Min.	30 Sek.
Zeit bis zum Ende d. Farbenwechsels	45 Min.	30 Min.	20 Min	16 Min.	3½ Min.	1 Min.

Es ergibt sich somit, daß auch in wässriger Lösung die Bildung der *N*-Salze primär erfolgt, und daß mit zunehmendem Alkoholgehalt die Salze beständiger werden; im trocken-

nen Zustände sind sie vollständig stabil. Da das Kaliumsalz von Alkohol schwieriger aufgenommen wird als das Natriumsalz, so wird es noch in 95-prozentigem Alkohol zur Abscheidung gebracht; umgekehrt ist isatinsaures Natrium in Sprit schwerer löslich als isatinsaures Kalium. Bemerkt sei auch noch die Tatsache, daß in allen Fällen nach Erreichung des Endzustandes die gelbe Farbe der isatinsauren Salze mit steigendem Alkoholgehalt eine Spur rotstichiger war. Möglicherweise ist also ein Gleichgewicht mit sehr wenig *N*-Isatinsalz vorhanden.

Daß auch andere *N*-Salze labil sind, habe ich für das α -Isatoäthyl-oxim nachgewiesen¹⁾ und ferner beobachtet, daß das Indandion von Perkin jun. aus seinem *C*-Alkalisalz anscheinend nicht unverändert zurückgewonnen werden kann.

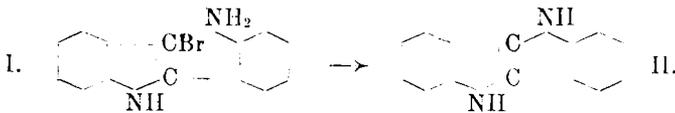
Hr. Claasz gibt auch eine andere Erklärung der Isatolbildung, wobei er *N*-Benzoylisation als Zwischenprodukt annimmt. Im Hinblick auf die Eigenschaften dieser Substanz glaube ich über seine Interpretation hinweggehen zu können.

163. Gustav Heller: Über Dindol.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig]

(Eingegangen am 17. Juli 1917.)

Bei dem Versuche, aus α -[*o*-Amino-phenyl]- β -brom-indol (I) Bromwasserstoff abzuspalten, hat P. Ruggli²⁾ mit 5% Ausbeute eine Substanz erhalten, die nicht ganz rein vorlag und als Dindol (II) angesehen und bezeichnet wurde.



Kliegl und Haas³⁾ haben schon vermutet, daß das Diimino-tolan, welches Golubew bei der Reduktion von *o,o'*-Dinitrobenzil mit Zinn und alkoholischer Salzsäure erhielt, ein zweifach kondensiertes Indol sein könne.

Gelegentlich der Auffindung des Bisanthranils⁴⁾ (III) habe ich mich auch bemüht, das Bisanthroxan (IV) darzustellen, welches am leicht-

¹⁾ B. 49, 2774 [1916].

²⁾ B. 50, 886 [1917].

³⁾ B. 44, 1213 [1911].

⁴⁾ B. 49, 525, 541 [1916].