

noch schwieriger in Äther und Ligroin, etwas leichter in Benzol und Chloroform. — Das Oxalmonoamid-[2-chlor-4-methyl-phenylhydrazon]-säure-{chlorid} spaltet durch Behandlung mit konzentrierter Salpetersäure, worin es sich unter kurzem Aufschäumen mit gelber Farbe löst und dann ölige Ausscheidung gibt, wenig glatt Diazoniumsalz ab.

Konzentrierte Schwefelsäure nimmt es gelb auf. Wasserzusatz scheidet es unverändert aus. — Seine zuerst farblose Lösung in Pyridin wird nach kurzer Zeit rosa, beim Erwärmen tief braungelb. Verdünnt man nachher und säuert an, so scheidet sich langsam ein gelbes Pulver ab: Tetrazinbildung. Das Chlorhydrat setzt sich mit Cyankalium zum Cyan-essigamid-Derivat um.

0.0859 g Sbst.: 0.1382 g CO<sub>2</sub>, 0.0294 g H<sub>2</sub>O. — 0.0998 g Sbst.: 15.1 ccm N (11°, 727 mm). — 0.1318 g Sbst.: 0.1537 g Ag Cl.

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>ON<sub>3</sub>Cl<sub>2</sub>. Ber. C 43.90, H 3.69, N 17.08, Cl 28.83.  
Gef. » 43.88, » 3.83, » 17.22, » 28.85.

## 125. Gustav Heller: Neue Isomeren in der Isatin-Reihe. (II.)

[Mitteilung aus dem Laboratorium für Angewandte Chemie und Pharmazie der Univ. Leipzig.]

(Eingegangen am 3. Mai 1918.)

Die eigenartigen Verhältnisse, die sich beim 2.4-Dimethylisatin ergeben hatten<sup>1)</sup>, daß dasselbe in vier verschiedenen Formen existiert, denen auch vier Dimethyläther entsprechen, haben sich bei weiterer Untersuchung in folgender Weise geklärt.

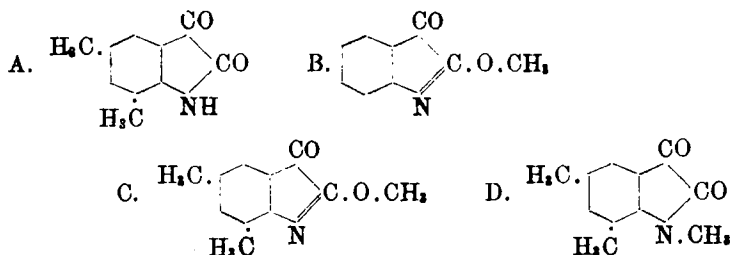
Die als 2.4-Dimethylisatin I bezeichnete Substanz A, die schon als Lactamform angesehen worden war, entspricht dem als Lactam nachgewiesenen Isatin in ihren Verhältnissen vollständig; sie zeigt die Indophenin-Reaktion, den Farbenumschlag der alkalischen Lösung, gibt unter denselben Bedingungen wie Isatin ein Natrium- und ein Silbersalz, die den entsprechenden Verbindungen aus Isatin völlig gleichen, und bildet in wäßriger Lösung mit essigsauerm Phenylhydrazin einen alsbald ausfallenden Niederschlag von gelbem Phenylhydrazon, ebenfalls in Übereinstimmung mit Isatin. Danach kann die Konstitutionsanalogie nicht zweifelhaft sein.

Bezüglich der Konstitution des isomeren 2.4-Dimethylisatins II, welches gleichfalls die Indophenin-Reaktion zeigt, hat folgender Versuch Aufklärung gebracht: Außer der als N-Silbersalz<sup>2)</sup> be-

<sup>1)</sup> B. 51, 180 [1918].

zeichneten Verbindung, die durch Umsetzung der alkoholischen Lösung des Dimethylisatin-lactams mit essigsäurem Silber erhalten worden war, ist noch als *O*-Silbersalz<sup>1)</sup> die durch Wechselwirkung von Natriumsalz mit Silbernitrat erhaltene Substanz beschrieben worden. Der Versuch ergab jetzt, daß die Verbindung beim Erhitzen verpufft, ferner viel mehr Silber enthält, als der einfachen Formel entspricht. Sie scheidet demnach als komplizierte Verbindung von der weiteren Untersuchung aus, und es ist also nur ein einfaches, vom Dimethylisatin-lactam sich ableitendes Silbersalz nachgewiesen.

Mit Hrn. Baumgarten war festgestellt worden<sup>2)</sup>, daß das vermeintliche *O*-Dimethyl-isatinsilber bei der Umsetzung mit Jodmethyl



im wesentlichen Dimethylisatin-lactam zurückbildet. Es ergab sich nun die Frage, wie sich die reine, als *N*-Silbersalz bezeichnete Verbindung verhielt.

2 g 2,4-Dimethylisatin-silber wurden mit 8 g Benzol und 2 g Jodmethyl im Wasserbad-Schießkasten 2 $\frac{1}{2}$  Stdn. erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Rohrinhalt filtriert, der Rückstand mit etwas Benzol erwärmt und hinzufiltriert. Das Filtrat schied beim Stehen zunächst Nadeln und bei weiterem Stehen auch Körner ab. Die abfiltrierte Substanz wurde mit verdünntem Alkali behandelt, wodurch zurückgebildetes Lactam in Lösung ging; der Rückstand wurde aus Methylalkohol krystallisiert und erwies sich nach Krystallform und dem Schmp. 232° (die frühere Schmelzpunktangabe ist irrtümlich) als identisch mit dem beschriebenen 2,4-Dimethylisatin-II-methyläther<sup>3)</sup>. Nun war also die bisher beim Dimethylisatin-silber vermißte Analogie mit dem Verhalten des Isatin-silbers gegen Jodmethyl eingetreten; auch hier reagiert die mit Silberacetat erhaltene Modifikation des Isatinsilbers im Gegensatz zur anderen, bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr träge mit Jodmethyl, leicht dagegen im Rohr bei 100° unter Bildung von Isatin-*O*-methyläther (B). Dem Dimethylisatin II-methyläther kommt demnach die Formel C zu. (Im Gegen-

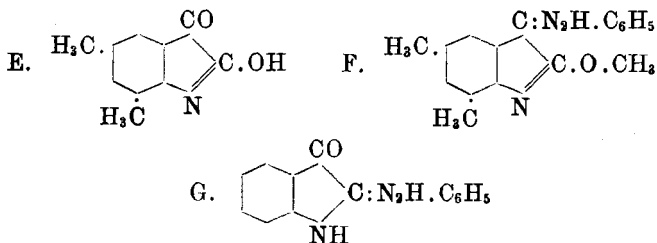
<sup>1)</sup> B. 51, 184 [1918].

<sup>2)</sup> B. 51, 185 [1918].

<sup>3)</sup> B. 51, 186 [1918].

satz dazu reagieren Isatin-natrium und 2.4-Dimethylisatin-natrium mit Jodmethyl unter Bildung der *N*-Methyläther (Typus D), die mit Alkali den Ring öffnen und beim Ansäuern die unveränderte Verbindung zurückbilden, wie früher beschrieben wurde.) Da nun, wie mitgeteilt ist, Dimethylisatin II aus der Lactamform entsteht (nämlich aus dem Silbersalz mit Benzoylchlorid), dieselbe Zusammensetzung hat, monomolekular ist, die Indophenin-Reaktion gibt und beim kurzen Erwärmen mit unverdünntem Dimethylsulfat denselben *O*-Methyläther (C) liefert, während das Lactam, ebenso wie Isatin unter diesen Bedingungen unverändert bleibt, so ist damit der Beweis erbracht, daß Dimethylisatin II das Lactim ist und die Formel E besitzt, die also hier selbständige Geltung hat, im Gegensatz zum Isatin.

Daß dem Dimethylisatin-*O* methyläther (C) diese Formel wirklich zukommt, ergibt sich auch aus Folgendem: Wie schon Baeyer und



Oekonomides<sup>1)</sup> angeben, wird Isatin-*O*-methyläther (B) von verdünnter Kalilauge langsam mit gelber Farbe gelöst, und beim Ansäuern scheidet sich Isatin ab. Das Verhalten des gleich konstituierten Dimethylisatin-Derivates ist nur graduell verschieden. Es wird zwar, wie früher schon angegeben, von Alkali in der Kälte nicht aufgenommen; zerreibt man aber die Krystalle sehr fein und erhitzt einige Stunden mit verdünnter Natronlauge auf dem Wasserbade, so erfolgt auch hier Lösung, und auf Zusatz von Säure scheidet sich das Lactam in reinem Zustande ab.

Löst man ferner den Dimethylisatin-*O*-methyläther in heißem Eisessig, wovon er schwer aufgenommen wird, und kocht 3 Stdn. unter Rückfluß, so ist die Spaltung ziemlich vollständig. Der nach dem Verdampfen des Eisessigs erhaltene Rückstand geht beim Behandeln mit verdünnter Natronlauge größtenteils in Lösung, und beim Ansäuern fällt Dimethylisatin-lactam aus. Das in Alkali Unlösliche wurde auf Anwesenheit von Dimethylisatin-*N*-methyläther geprüft, der durch Umlagerung vielleicht entstehen konnte. Er ist in heißem Eisessig sehr leicht löslich und wird auch durch mehrstündiges Kochen

<sup>1)</sup> B. 15, 2094 [1882].

mit Eisessig nicht verändert. Es wurde daher mit wenig Eisessig ausgekocht und das Filtrat mit etwas Wasser versetzt. Die in geringer Menge ausgeschiedene Substanz gab mit dem *N*-Methyläther Schmelzpunktsdepression, so daß eine Umlagerung nicht stattgefunden hat.

Die Beständigkeit des Lactims wird noch dadurch erwiesen, daß es, wie beschrieben<sup>1)</sup>, mit Phenylhydrazin ein eigenes  $\beta$ -Hydrazon gibt, ebenso der Methyläther (F), während Isatin-*O*-methyläther das  $\alpha$ -Hydrazon (G) entstehen läßt.

Wir haben also, um es kurz zusammenzufassen, folgende Beziehungen: Isatin-(2.4-Dimethylisatin-I-)natrium geben mit Jodmethyl die *N*-Methyläther; sie werden durch Alkali aufgespalten und liefern mit Säuren die Methyläther zurück.

Isatin-(2.4-Dimethylisatin-I-)silber geben mit Jodmethyl die *O*-Methyläther; sie werden mit Alkali gespalten und geben beim Ansäuern Isatin-(2.4-Dimethylisatin)-lactam.

2.4-Dimethylisatin-II gibt beim Erwärmen mit Dimethylsulfat denselben *O*-Methyläther; es hat demnach die Hydroxyl- oder Lactimform.

Nun die Salzbildung. Nach Hrn. Hantzsch leiten sich bei tautomeren Verbindungen, wie dem Isatin, die einfachen Salze stets von der Lactim-(Enol-, Aci-)form ab, und in den Fällen, wo zwei desmotrope Formen vorhanden sind, wie bei den 1.3-Indandionen, wird beim Ansäuern der Salzlösungen die Enolform in Freiheit gesetzt, die manchmal durch Farbigkeit ihre Natur verrät. Beim gewöhnlichen Isatin kann natürlich nur die Lactam- oder Pseudoform zurückerhalten werden, weil die andere nicht beständig ist. Da im Vorstehenden der Beweis erbracht ist, daß 2.4-Dimethylisatin-II die desmotrope Lactimform ist, so ließ sich nun mit Sicherheit bestimmen, von welcher Form die Salze sich ableiten. Es wird, wie früher schon angegeben und jetzt nochmals eingehend geprüft wurde, aus den Salzen des Dimethylisatin-lactams stets auch wieder das Ausgangsmaterial vom richtigen Schmelzpunkt zurückgewonnen, wobei darauf hinzuweisen ist, daß ein Gemisch von Dimethylisatin-lactam und -lactim Schmelzpunktsdepression zeigt. Auch durch eine später beschriebene Probe ergab sich, daß die aus den Salzen regenerierte Verbindung einheitlich war. Man mag das schwarze Natriumsalz des Dimethylisatins<sup>2)</sup>, welches bei richtiger Darstellung auch ohne Zusatz von Äther krystallisiert, in Wasser lösen und rasch ansäuern oder es direkt in fester Form in Essigsäure oder Salzsäure eintragen, stets

<sup>1)</sup> B. 51, 186 [1918].

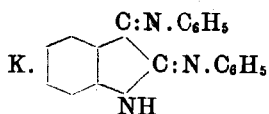
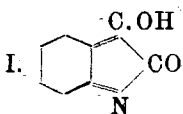
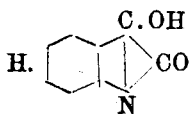
<sup>2)</sup> B. 51, 184 [1918].

wird reines Dimethylisatin-lactam erhalten. Ebenso ist das Dimethylisatin-silber ein Stickstoffsalz; denn das frisch mit Silberacetat dargestellte, noch feuchte Salz lieferte beim Verrühren mit 50-proz. Essigsäure oder verdünnter Salpetersäure reines Dimethylisatin-lactam, welches den richtigen Schmelzpunkt zeigte und dessen alkalische Lösung in normaler Weise verblaßte. Wären aber die Salze des 2,4-Dimethylisatins derart entstanden, daß die Substanzen bei der Salzbildung aus der Lactam- in die Lactimform übergegangen wären, so müßte aus den Salzen durch Ansäuern auch das Lactim wieder erhalten werden. Da das nicht der Fall ist, müssen die Salze nicht Lactim-, also Sauerstoffsalze, sondern Lactam-, also Stickstoffsalze sein.

Damit ist auch für das Isatin, dessen Natrium- und Silbersalzen des Dimethylisatins völlig gleichen, bewiesen, daß seine Salze *N*-Salze sind, und ferner besteht die Behauptung zu Recht, daß der Imidwasserstoff der sauerste ist, wofür in erster Linie mit das Verhalten gegen Sodalösung angeführt war.

Die Imidogruppe ist jedenfalls saurer als die Hydroxylgruppe des Lactims, denn die alkoholische Lösung letzterer Substanz gibt mit essigsauerm Silber kein Salz. Überhaupt haben sich keine Anzeichen finden lassen, die darauf hindeuten, daß Dimethylisatin-lactim eigene Salze bildet. So gab die Benzollösung desselben auf Zusatz von alkoholischem Ammoniak keine Farbänderung, und bei genügender Konzentration krystallisierte beim Stehen die unveränderte Substanz in Nadelbüscheln aus, die in Ammoniak und Wasser nicht löslich waren und erst mit Natronlauge eine rotviolette Lösung von Dimethylisatol gaben. Andererseits zeigte die rote Pyridinlösung des Lactims mit Barytwasser sofort blaustichig rote Färbung. Danach weichen die Vorstellungen, die man sich bisher von den Eigenschaften eines Isatinlactims machte, von der Wirklichkeit erheblich ab, wobei auch auf die sonst nicht bekannte leichte Ablösbarkeit der Alkylgruppen aus den Isatinlactim-äthern hinzuweisen ist.

Die Tatsache, daß die  $\alpha$ -Substitutionsprodukte des Isatins violette bis blaue Salze bilden, welche von mir auf die Salzbildung der Imidogruppe zurückgeführt wurde, findet hierdurch eine weitere Stütze, wenn schon die frühere Beweisführung ausreichend erschien. Denn da Isatol in Isatin zurückführbar ist, keine Indophenin-Reaktion gibt und keinen Farbenumschlag mit Alkali zeigt, so kommen für dasselbe nur die Formeln H oder I in Betracht. Zwischen diesen besteht wahr-



scheinlich kein Unterschied, und ich habe bisher der ersteren den

Vorzug gegeben. Da aber Kehrman in seiner Darstellung über die Acridine<sup>1)</sup> die dem zweiten Symbol entsprechenden Formeln bevorzugt, nehme ich jetzt diese an.

Folglich können die  $\alpha$ -Isatinderivate, welche mit Alkali einen lebhaften Farbumschlag geben, eben nur Stickstoffsalze sein. Auf Veranlassung von Hrn. Hantzsch habe ich das Silbersalz des  $\alpha$ -Isatoxim-äthyläthers<sup>2)</sup> nochmals dargestellt und den für die einfache Formel stimmenden Silberwert gefunden. 0.5 g  $\alpha$ -Isatoxim-äthyläther wurden in 10 g Alkohol gelöst und die klare, aus 0.5 g Silbernitrat in 2 g Wasser mit der gerade genügenden Menge Ammoniak hergestellte und mit Alkohol versetzte Lösung zugegeben. Das blaue Salz scheidet sich sofort krystallisiert ab, aus verdünnteren Lösungen erst beim Stehen. Beim Verrühren mit Essigsäure liefert es das Ausgangsprodukt zurück<sup>3)</sup>.

0.1038 g Sbst.: 0.0378 g Ag.

$C_{10}H_9O_2N_2Ag$ . Ber. Ag 36.33. Gef. Ag 36.41.

Auch das seiner Konstitution nach keine Umlagerung zulassende Isatin-dianil<sup>4)</sup> (K) gibt ein blaues Stickstoffsalz. Wie früher angegeben, erfolgt bei Zugabe von Natrium zu seiner heißen alkoholischen Lösung Blaufärbung, darauf Entfärbung, aber auf Zutritt von Luft wieder Bläuung. Nach Zugabe von Wasser tritt dann Dissoziation und Rotfärbung, schließlich Abscheidung der ursprünglichen Substanz ein. Wie jetzt der Versuch ergab, färbt sich die alkoholische gelbe Lösung des Dianils schon in der Kälte mit Natriumäthylat intensiv blau, ebenso mit alkoholischer Natronlauge.

Nach den mitgeteilten Versuchen ist nun die Analogie im Verhalten des 2.4-Dimethylisatins und Isatins hergestellt und der Unterschied dahin festgelegt, daß die Tautomerie bei dem Dimethylkörper einer Desmotropie Platz macht. Aber so einfach sind die Verhältnisse nicht, und wie schon beim Isatin durch die Existenz des Isatols ein neues Moment hereingebracht wird, so hier durch das Vorhandensein des dritten Isomeren, des 3.4-Dimethyl-isatols. Diese Divergenz tritt sofort in Erscheinung, wenn man prüft, wie nun Dimethylisatinlactim sich gegen Alkali verhält. Wie schon mitgeteilt<sup>5)</sup>, wird es von Alkali nicht unverändert gelöst, sondern unter Umlagerung in das blaustichig-rote, krystallisierende Salz des Dimethyl-isatins-III, welches Isatol-Charakter besitzt, übergeführt; durch Lösen in Wasser

<sup>1)</sup> A. 414, 181 [1917].      <sup>2)</sup> B. 40, 2774 [1916].

<sup>3)</sup> Es sei berichtet, daß die Lösung des  $\alpha$ -Isatoxims in Natriumäthylat nicht violettrot, sondern rot ist. B. 40, 2774, Z. 3 v. o. [1916].

<sup>4)</sup> G. Heller, B. 40, 1297 [1907].      <sup>5)</sup> B. 51, 185 [1918].

und Ansäuern wird die freie Substanz erhalten, die mit Alkali wieder dasselbe Salz gibt, welches beständig ist und erst durch intensivere Einwirkung von Alkali in Dimethylisatin-lactam zurückverwandelt werden kann. Durch diese Probe sind Gemische von Dimethylisatin-lactam und -lactim leicht erkennbar, da bei Anwesenheit des letzteren die zuerst intensiv farbige alkalische Lösung nicht verblaßt, sondern rot bleibt. Darnach verläuft auch die Spaltung des Dimethylisatin-O-methyläthers mit Alkali nur äußerlich so, daß die Lactamform gebildet wird, in Wirklichkeit ist dazu der geschilderte Umweg über das Isatol erforderlich.

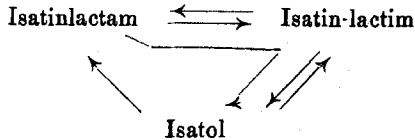
Das Lactim ist also hier scheinbar Pseudosäure dem Isatol gegenüber, nur scheinbar deshalb, weil eine Rückbildung des Lactims aus dem Isatol nicht stattfindet. Wir haben es demnach nicht mit einfacher, sondern doppelter Tautomerie zu tun.

Die eigenartigen Verhältnisse werden auch charakteristisch beleuchtet durch die Bildungsweise der neuen Substanzen. Um etwaige fremde Einflüsse auszuschließen, wurde die Umsetzung von Dimethylisatin-silber mit Benzoylchlorid bei Gegenwart von reinem, thiophenfreiem Benzol mit denselben Mengenverhältnissen und unter den gleichen Bedingungen wiederholt<sup>1)</sup>. Da das käufliche Benzol nie ganz wasserfrei ist und die Luftfeuchtigkeit Zutritt hatte, verlief der Prozeß in derselben Weise mit dem Unterschiede, daß die Menge des zurückgebildeten Dimethylisatin-lactams sehr abnahm und im wesentlichen nur Dimethylisatin-lactim entstand. Die Umsetzung vollzieht sich also analog, wie bei den Isatinsalzen mit Jodmethyl. Der nach Ablösung des Natriums verbleibende Rest befindet sich in einem anderen Schwingungszustande, als der nach Ablösung von Silber entstehende; im ersten Falle wird die Methylgruppe angezogen, und es entsteht *N*-Methyl-isatin, ebenso *N*-Benzoyl-isatin; im letzten dagegen wird sie abgestoßen unter Bildung von *O*-Methyl-isatin. Demnach sollte aus Dimethylisatin-silber und Benzoylchlorid primär *O*-Benzoyl-isatin entstehen; da dieses aber anscheinend nicht beständig ist, wird Wasser in sekundärer Reaktion aufgenommen; es entsteht Dimethylisatin-lactim und Benzoesäure.

Damit muß aber auch die früher gegebene Erklärung für die Entstehung des Isatols aus Isatinsilber eine Abänderung erfahren. Zunächst ergab auch hier der Versuch unter Anwendung von reinem, thiophenfreiem Benzol, daß in der Hauptsache nur Isatol gebildet

<sup>1)</sup> Es genügt zweistündiges Erhitzen; das Silbersalz wird zweckmäßig anfangs zuweilen mit einem Glasstabe los- und umgerührt.

wurde, welches sehr zur Bildung von übersättigten, also kolloidalen Lösungen<sup>1)</sup> neigt und selbst nach dem Konzentrieren des Benzols sich zunächst nur teilweise ausscheidet. Da der Prozeß im übrigen in gleicher Weise verläuft, muß man annehmen, daß auch hier zunächst das Lactim entsteht. Versuche, ein solches durch Erhitzen mit Dimethylsulfat nachzuweisen, gaben ein negatives Resultat. Da nun statt dessen Isatol erhalten wird, so folgt daraus, daß bei der eigenartigen Doppeltautomerie, welche durch folgendes Schema ausgedrückt werden kann:



unter den Versuchsbedingungen das Lactim dem Isatol näher steht als dem Lactam.

Wie die Verhältnisse in alkalischer Lösung liegen, läßt sich für Isatin nicht ohne weiteres ermitteln, da hier der Ring geöffnet wird. Festgestellt wurde, daß bei der Einwirkung von Isatin-*O*-methyläther, wobei in der Kälte bereits Lösung erfolgt, kein Isatol entsteht. Doch kann man daraus nicht den Schluß ziehen, daß solches nicht primär gebildet wird, da Isatol mit Alkali ebenfalls Isatinsäure, wenn auch nicht so schnell, bildet. Dieser Vorgang vollzieht sich beim Entstehungszustande jedenfalls viel leichter, als bei der fertig gebildeten Substanz. Es ist also sehr wohl möglich, daß die Spaltung des Isatin-*O*-methyläthers folgendermaßen verläuft. Isatin-*O*-methyläther  $\rightarrow$  Isatin-lactim  $\rightarrow$  Isatol  $\rightarrow$  isatinsaures Alkali. Damit wäre dann aber, da die Salze des Isatins als *N*-Salze nachgewiesen sind, eine glatte Überführung des Isatin-lactims in die Lactamform bisher in alkalischer Lösung noch nicht festgestellt. Daß sie wahrscheinlich auch nicht erfolgt, ergibt sich beim Dimethylisatin-lactim, welches in alkalischer Lösung glatt in Dimethyl-isatol<sup>2)</sup> übergeht. Bei Gegenwart von Säuren ist für die Lactimform die Umlagerung zum Lactam nachgewiesen; vergl. das oben beschriebene Verhalten des Dimethyl-

<sup>1)</sup> Vergl. Berzeller, C. 1918, I 444.

<sup>2)</sup> Die Substanz fällt beim Ansäuern zunächst in gelbroten Flocken aus, die beim Stehen krystallinisch werden und dunkelrote Nadeln oder ovale, mikroskopische Körner bilden. Die alkalische Lösung der Verbindung entfärbt sich beim Stehen im Sonnenlicht innerhalb einiger Stunden und scheidet einen gelben, flockigen Niederschlag ab. Dimethyl-isatol ist nicht nur ziemlich tiefer gefärbt, sondern auffallenderweise auch erheblich saurer als Isatol, da es sich in verdünnter Soda leicht löst, was Isatol nicht tut.

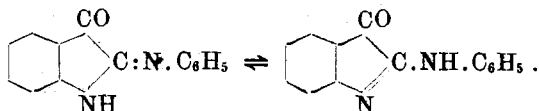


isatin-lactim-äthers gegen kochenden Eisessig. Ferner wurde Isatinchlorid geprüft. Baeyer<sup>1)</sup> hat über die Rückwandlung in Isatin keine genauen Angaben gemacht; er gibt nur an, daß es durch feuchte Luft vollständig zersetzt wird, und daß es nach der ersten Mitteilung<sup>2)</sup> mit Kali wieder Isatin gibt. Eigene Beobachtungen ergaben Folgendes: Die aus Isatin, Benzol und Phosphorpentachlorid dargestellte Lösung wird zweckmäßig mit etwas Benzol verdünnt und heiß filtriert, worauf beim Erkalten das Chlorid in Nadeln auskristallisiert. Es zeigte den Übergang mit Eisessig und Zinkstaub in Indigo sehr gut und ließ sich in kleiner Menge aus heißem Benzol umkristallisieren; die Mutterlauge enthält dann etwas Isatin, das demnach wohl aus primär gebildeter Lactimform entsteht.

In alkalischer Lösung erfolgt dagegen keine glatte Rückbildung von Isatin. Läßt man das Chlorid mit Alkali stehen, so geht es in einigen Stunden mit brauner Farbe in Lösung. Ungelöst blieben blaue Farbstoffe von Indigo-ähnlichem Charakter, und die alkalische Lösung gibt beim Ansäuern dunkle Flocken, die Isatol enthalten könnten, während das saure Filtrat beim längeren Stehen etwas Isatin abscheidet. Beim Stehen des Chlorids mit Soda erfolgt keine Lösung und das restierende Produkt verhält sich gegen Natronlauge ähnlich wie vorher.

Ob der Isatinlactim-Ring sich überhaupt mit Alkali glatt aufspaltet, ist nicht entschieden. Zwar wird die alkoholische Lösung des  $\beta$ -Isato-äthylloxims, wie der Versuch ergab, nach mehrstündigem Erhitzen im Wasserbade durch Ringspaltung farblos, und nach dem Ansäuern scheidet sich das reine Äthylloxim wieder aus. Die nicht äthylierte Verbindung öffnet den Ring mit Alkali nicht<sup>3)</sup>. Da aber die alkalische Lösung anscheinend ein Gleichgewicht zwischen *O*- und *N*-Salz bildet<sup>4)</sup>, kann auch der Weg der Wasseraufnahme über das letztere führen und würde dann ein glatter Übergang der Lactim- in die Lactamform vorliegen.

Auch bei einem anderen Derivat, dem Isatin-2-anil sind nach Pummerer<sup>5)</sup> die dem Lactam und Lactim entsprechenden desmotropen Formen sehr leicht in einander überführbar:



<sup>1)</sup> B. 12, 456 [1879].

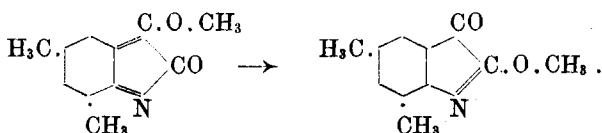
<sup>2)</sup> B. 11, 1296 [1878].

<sup>3)</sup> Marchlewski, B. 29, 1031 [1896].

<sup>4)</sup> B. 49, 2762 [1916].

<sup>5)</sup> B. 44, 338 [1911].

Was die Tautomerie zwischen Lactim und Isatol anbetrifft, so ist sie in den bisher beobachteten Fällen eine einheitlich verlaufende, die sich in der einen Richtung in dem glatten Übergang von Dimethylisatin-lactim in Dimethyl-isatol dokumentiert, aber auch in der anderen Richtung nachweisbar war. Wird Dimethylisatol-methyläther mit 50-prozentiger Essigsäure erhitzt, so färbt sich die Flüssigkeit im Gegensatz zum Verhalten gegen andere Lösungsmittel, welche die Substanz gelb aufnehmen, rot, indem sofortige Umlagerung eintritt:



Die Lösung scheidet bei genügender Konzentration schon in der Hitze, sonst beim Erkalten reinen Dimethyl-isatinlactim-äther ab, der als solcher durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt, Art der Krystallisation und Verhalten gegen Alkali identifiziert wurde. (Beim Isatol-methyläther konnte der gleiche Versuch nicht angestellt werden, da die Substanz bisher nicht krystallisiert erhalten wurde.) Dimethylisatol-methyläther gibt ziemlich rasch, wohl ebenfalls infolge von Umlagerung, grüne Indophenin-Reaktion; dieselbe Nüance zeigt der Lactim-methyläther. Bei Abwesenheit von Säuren ist die Tautomerie-Erscheinung nicht vorhanden; denn im Gegensatz zu den Isatin- und Dimethyl-isatin-Salzen gibt das Dimethylisatol-natrium<sup>1)</sup> mit Jodmethyl denselben Dimethylisatol-methyläther wie das Silbersalz.

Die charakteristischen Umlagerungsreaktionen sind nochmals in der Tabelle auf nachfolgender Seite zusammengestellt.

Was schließlich die als Dimethyl-isatol IV<sup>2)</sup> bezeichnete, durch Umkrystallisieren des Dimethyl-isatols erhaltene Substanz betrifft, die aus Eisessig in roten Nadeln krystallisiert, in reinem Zustande oberhalb 285° zusammensintert und gegen 315° unter Aufblähen schmilzt, so scheint sie ein anderes Ringsystem zu enthalten, da sie in Alkali unlöslich ist, dagegen basische Eigenschaften zeigt. Ihr Methyläther geht beim kurzen Erhitzen mit 50-prozentiger Essigsäure in Lösung; dabei findet Aufspaltung der Methylgruppe statt, und nach dem Erkalten krystallisiert die zurückgebildete Verbindung nicht ganz rein aus. Ihre nähere Untersuchung wird durch schwere

<sup>1)</sup> B. 51, 187 [1918].

<sup>2)</sup> B. 51, 188 [1918].

Zugängigkeit behindert; es wurde aber beobachtet, daß auch aus einem einfachen Isatinderivat ähnliche basische Substanzen entstehen, die näher untersucht werden sollen.

Isatin-lactam	.	Isatin-lactim		Isatol
2.4-Dimethyl-isatin-silber und Benzoylchlorid	→	2.4-Dimethylisatin-lactim		
Isatin-silber und Benzoylchlorid			→	Isatol
Isatin-(Dimethylisatin-)silber und Jodmethyl	→	Isatin-(Dimethylisatin-)lactim-äther		
Isatin	←	Isatinchlorid und Wasser		
Dimethylisatin	←	Dimethylisatin-lactim-äther und heißer Eisessig		
		Dimethylisatin-lactim und Alkali	→	Dimethylisatol
		Dimethylisatin-lactim-äther	←	Dimethylisatol-methyläther und heiße Essigsäure
Isatinsäure, Dimethylisatinsäure			←	Isatol, Dimethylisatol und Alkali

Im Anschluß daran sei noch über das Verhalten des 2.4.5-Trimethyl-isatins<sup>1)</sup> berichtet. Zur Darstellung ist zu bemerken, daß die Oxydation des Oxindolkörpers auch mit Chromsäure erfolgen kann. Ein Teil der fein verteilten Substanz wird mit 10 Tln. Eisessig auf ca. 50° erwärmt und  $\frac{1}{3}$  Tl. Chromtrioxyd in wenig Wasser allmählich eingetragen. Beim weiteren Erhitzen auf dem Wasserbade und Zugabe von wenig verdünnter Schwefelsäure erfolgt allmählich Lösung. Man filtriert heiß und setzt zum Filtrate Wasser hinzu. Nach längerem Stehen wird das abgeschiedene Trimethyl-isatin abgesogen und mit sehr verdünntem Alkali in der Hitze umgelöst. Zur Richtigstellung der früheren Angabe ist zu bemerken, daß die sehr fein verteilte Paste der reinen Substanz mit sehr verdünntem Alkali sich genau wie Isatin in der Kälte mit dunkelroter Farbe löst, die nach einigen Minuten verblaßt. Beim Ansäuern scheidet sich die regenerierte Verbindung sofort wieder in Flocken ab. Bei größerer Konzentration

<sup>1)</sup> G. Heller, A. 375, 278 [1910].

erfolgt aber auch in der Wärme nur schwer Lösung, weil das trimethylisatinsäure Alkali in überschüssiger Lauge schwer löslich ist.

Das Silbersalz wurde aus 9.5 g Trimethylisatin in 850 g Alkohol und 8.5 g Silberacetat in 900 ccm Wasser dargestellt; es fiel schleimig aus, ging aber beim Erkalten in feine Nadeln über, die jedoch auch nur schwierig filtrierten und mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen wurden. Es löst sich etwas in heißem Benzol mit dunkelbrauner Farbe und krystallisiert in Körnern aus, die von 250° ab allmählich schmelzen.

9 g Silbersalz wurden mit 90 g Benzol und 4.2 g Benzoylchlorid auf dem Wasserbade erhitzt und nach 2 Stdn. heiß filtriert. Beim Stehen des Filtrates krystallisierte regeneriertes Trimethylisatin aus, ebenso aus den Mutterlauge nach wiederholtem Konzentrieren. Erst aus den letzten wenigen ccm, die noch stark rot gefärbt waren, schieden sich nach mehreren Tagen Körner aus, die aber nicht das Lactim, sondern Trimethylisatol waren. Sie gaben in alkoholischer Lösung mit Phenylhydrazin keine Reaktion, lösten sich leicht in kalter, verdünnter Soda mit blutroter Farbe, ebenso in Ammoniak; es bildete sich aber kein schwer lösliches Salz, so daß eine Reindarstellung nicht möglich war. Die alkalische Lösung des Isatols wurde beim Kochen mit verdünnter Natronlauge in 1–2 Minuten entfärbt, und beim Ansäuern schied sich Trimethylisatin vom Schmp. 276° aus. Aus heißem Eisessig krystallisiert das Trimethylisatol in feinen, dunkelroten Nadeln vom Schmp. 229–230°, die in Alkali unlöslich und demnach Umwandlungsprodukt sind.

## 126. Ernst Schmidt: Über den Abbau des Scopolins.

(Eingegangen am 28. Juni 1918.)

Im Heft 1, S. 164, Jahrg. 1916, dieser Berichte habe ich mich in einer kurzen Mitteilung verwahrt gegen einen unmotivierten, dem sonstigen wissenschaftlichen Gebrauche widersprechenden Eingriff von Hrn. K. Heß in mein langjähriges Arbeitsgebiet über den Abbau des Scopolins, und zugleich die Priorität für die Überführung des von mir dargestellten und eingehend untersuchten Dihydro-scopolins in *N*-Methyl-piperidin- $\alpha$ ,  $\alpha'$ -dicarbonsäure dargelegt. Nach dieser Mitteilung und den zuvor publizierten Arbeiten<sup>1)</sup> habe ich darauf verzichtet zu einer nachträglichen Erwiderung des Hrn.

<sup>1)</sup> Ar. 1909, 79; 1915, 497, 604, Ap.-Ztg. 1913, 667.