

Kühlung mit Eiswasser langsam mit 11 cem Salpetersäure, D. 1.395, versetzt. Nach einer halben Stunde waren etwa 5 g fast reinen Nitrokörpers auskrystallisiert. Er ist kaum löslich in siedendem Alkohol, reichlich in Chloroform, Eisessig oder Aceton und scheidet sich daraus in flachen, gelben Nadeln vom Schmp. 165—166° wieder ab.

0.1543 g Sbst. (aus Nitro-piperonal): 0.3638 g CO₂, 0.0528 g H₂O. —
0.1925 g Sbst. (aus Piperonyliden-acetophenon): 0.4543 g CO₂, 0.0662 g H₂O.

C₁₆H₁₁O₅N. Ber. C 64.64, H 3.73.

Gef. » 64.83, 64.36, » 3.83, 3.85.

Wenn man die Verbindung in der vorhin beschriebenen Weise mit Zinkstaub reduziert und nach dem Aufkochen mit Wasser verdünnt, fallen aus der sauren Flüssigkeit ziemliche Mengen dunkelroter, amorpher Flocken aus, die wir nicht näher untersucht haben. Das Filtrat davon gibt beim Übersättigen mit Ammoniak das rohe

6.7-Methylendioxy- α -phenyl-chinolin.

Wir reinigten es durch Destillation unter vermindertem Druck und anschließende Krystallisation aus Alkohol oder Chloroform und erhielten es so in gelblichweißen, bei 110° schmelzenden Blättchen.

0.1670 g Sbst.: 0.4709 g CO₂, 0.0694 g H₂O.

C₁₆H₁₁O₂N. Ber. C 77.08, H 4.45.

Gef. » 76.90, » 4.65.

Mit Pikrinsäure vereinigt es sich zu einem in Alkohol ziemlich schwer löslichen Pikrat vom Schmp. 192°.

0.1032 g Sbst.: 0.2066 g CO₂, 0.0320 g H₂O.

C₂₂H₁₄O₉N₄. Ber. C 54.87, H 3.65.

Gef. » 54.60, » 3.47.

59. Gustav Heller:

Neue Isomeren in der Isatinreihe. III.

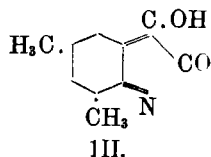
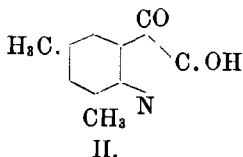
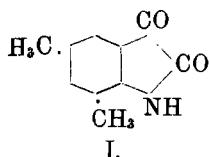
{Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.}

(Eingegangen am 23. Dezember 1918.)

Von den vier isomeren Dimethyl-isatinen, welche vor einiger Zeit beschrieben worden sind¹⁾, sind drei ihrer Struktur nach mit Sicherheit erkannt worden. Sie entsprechen den Formeln I—III und

¹⁾ B. 51, 180, 1270 [1918].

sind als Dimethyl-isatin-lactam (I), -lactim (II) und -isatol (III) anzusehen.



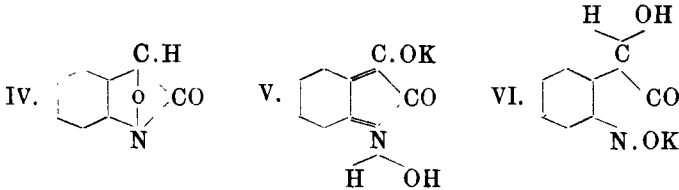
Da das vierte Isomere durch Umkrystallisieren aus dem Dimethylisatol erhalten wurde, während bei dem entsprechenden Isomeren des Isatins, dem Isatol, eine solche Umlagerung nicht beobachtet werden konnte, andererseits das Dimethylisatol aus dem zugehörigen Lactim entsteht, schien es nicht ausgeschlossen, daß auf letzterem Wege eine Möglichkeit zur Darstellung des noch unbekanntem, dem vierten Dimethylisatin entsprechenden Isomeren des Isatins sich ergäbe, und es wurde daher versucht, ob der Isatin-lactimäther der Umlagerung fähig sei. In der Tat zeigte sich, daß beim Erhitzen der Substanz in Benzollösung auf 200° eine Konstitutionsänderung vor sich geht. Es entstehen zu ungefähr gleichen Teilen zwei Reaktionsprodukte, von denen das eine als Isatin-lactamäther (*N*-Methylisatin) erkannt wurde, während das zweite entalkyliert ist und das Analogon des vierten Dimethylisatins zu sein scheint.

Wie dieses zeigt die neue Substanz, welche Isatinon genannt werden möge, schwach-basische Eigenschaften. Sie ist monomolekular¹⁾ und bildet krystallisierte mineralische Salze, welche mit Wasser dissoziieren. Für die Beurteilung der Konstitution dienen folgende Eigenschaften. Isatinon wird von siedendem Essigsäureanhydrid und Benzoylchlorid in Pyridin selbst bei Wasserbad-Temperatur nicht verändert. Da Isatin schon bei gewöhnlicher Temperatur in Benzoylisatin überführbar ist und auch Indigo wenigstens in der Wärme von Benzoylchlorid angegriffen wird unter Bildung von Tetrabenzoyl-indigweiß²⁾, so darf man daraus wohl den Schluß ziehen, daß der Stickstoff nicht sekundär, sondern tertiär funktioniert,

¹⁾ Die Monomolekularität ergibt sich aus den Siedepunktbestimmungen in Eisessig und Ameisensäure. Die Substanz hat aber, wie schwach-basische Substanzen, Neigung zur Assoziation, da in schmelzendem Phenol und siedendem Äthylbromid das doppelte Molekulargewicht gefunden wird. Es dokumentiert sich das auch in dem Verhalten gegen Alkali, wobei Bildung von isatinsaurem Salz stattfindet, unter bestimmten Bedingungen aber auch Entstehung eines bimolekularen Produktes. Ferner wurde bei dem in seinen Eigenschaften analogen Dimethylisatinon in siedendem Chloroform das einfache Molekulargewicht gefunden (B. 51, 189 [1918]).

²⁾ G. Heller, B. 36, 2762 [1903]; C. Liebermann, B. 40, 2502 [1907].

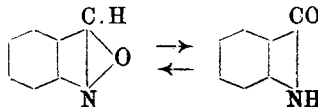
was mit der Basizität in Übereinstimmung ist. (Auch Isatin löst sich deutlich leichter, mit beträchtlich röterer Farbe in konzentrierter Salzsäure als in Wasser, *N*-Methyl-isatin wird sehr leicht von der Säure aufgenommen; beim Isatol ist der Unterschied nur sehr gering.) Das Wasserstoffatom des Indolringes befindet sich aber auch nicht am β -Sauerstoff, denn dieser Struktur entsprechen das alkalilösliche Isatol und Dimethyl-isatol. Während nun das vierte Dimethyl-isatin in Alkali unlöslich ist, ist das Verhalten des Isatinons abweichend. Dieses löst sich zwar in Alkali, aber langsam. Man kann die gepulverte Substanz mit $\frac{1}{10}$ -NaOH nur durch stundenlang fortgesetztes Durchschütteln und bei großem Überschuß in Lösung bringen. $\frac{1}{1}$ -NaOH löst bei fortgesetztem Verreiben in etwa 10 Minuten; säuert man dann an, so fällt die Substanz sofort wieder unverändert aus. Da ferner eine alkoholische Lösung von Isatinon mit ammoniakalischem Silbernitrat keine Veränderung oder Fällung gibt und bei der Salzbildung keine Umlagerung in eine der bekannten Isatinformen erfolgt, so darf man daraus den Schluß ziehen, daß ein Sauerstoffatom ringförmig gebunden ist und zwar der β -Sauerstoff, da die Substanz keine Indophenin-Reaktion gibt. Dem entspricht Formel IV für das Isatinon¹⁾.



In der alkalischen Isatinon-Lösung könnte dann das Salz eines Isatol-*N*-hydräts (V) vorliegen, da die isomere Formel VI dem gelben Salze des früher beschriebenen *N*-Oxy-dioxindols²⁾ zukommt. Doch ist sie nicht wahrscheinlich, da nach den bisherigen Beobachtungen derartige Brücken-Sauerstoffatome nicht leicht aufgespalten werden.

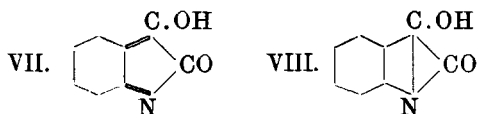
Als fernere Erklärung käme noch in Betracht, daß Isatol und Isatinon folgenden Formen VII und VIII entsprechen. Daß von diesen

¹⁾ Für den viergliedrigen Ring ist ein Analogon in der mit dem Anthranil im Gleichgewicht befindlichen Anthroxanformel vorhanden.



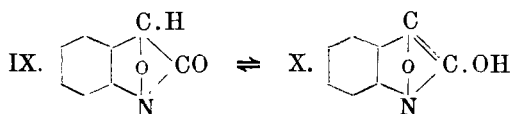
²⁾ G. Heller, B. 42, 474 [1909].

jede selbständige Geltung haben sollte dergestalt, daß auch die alka-



lischen Lösungen verschieden sind, dürfte ebenfalls ausgeschlossen sein, namentlich deshalb, weil von den Dimethylverbindungen eine alkaliunlöslich ist (Dimethyl-isatin IV)¹⁾.

Am meisten begründet ist die Anschauung, daß der Wasserstoff tautomer funktioniert, ähnlich wie beim Indoxyl. Bei dieser Annahme ist es verständlich, daß Dimethyl-isatinon in Alkali unlöslich ist, weil die Tautomerisierung mit Alkali hier ausbleibt. Es wird ferner die Tatsache erklärt, daß Dimethyl-isatinon mit Diazomethan eine Methylverbindung gibt, welche beim Erhitzen mit Essigsäure wieder gespalten wird und die sich gleichfalls von der tautomeren Lactimform X



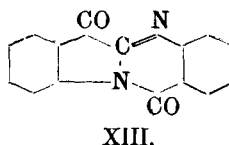
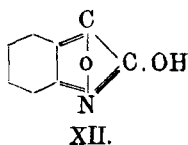
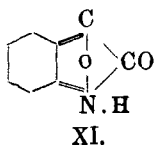
ableiten dürfte. Isatinon reagiert nicht mit Diazomethan. Beim Dimethyl-isatinon würde daher mit Diazomethan der Übergang von IX nach X erfolgen, mit Alkali dagegen nicht, beim Isatinon dagegen mit Alkali und mit Diazomethan nicht.

Bewiesen wird die Annahme der tautomeren Natur der Isatinone durch die Tatsache, daß Isatinon in zwei desmotropen Formen existiert. Verreibt man die gepulverte Substanz mit mäßig verdünntem Alkali, filtriert nach einigen Minuten, säuert dann mit verdünnter Essigsäure an, so fällt die Enolform in gelben Flocken aus, welche auch in verdünntem Alkali sich sofort leicht lösen; doch ist die Verbindung recht unbeständig und kann nur unter den unten angegebenen Bedingungen mit ziemlicher Sicherheit erhalten werden. Die Substanz, welche Isatinol genannt werden möge, geht beim Erhitzen nicht in das Isomere zurück, dagegen beim Umkrystallisieren. Die Enolform hat also in diesem Ringsystem normalen Phenol-Charakter, während der Isatin-lactim-Typus keine sauren Eigenschaften mehr besitzt.

Erwähnt sei noch, daß die Formel XI, welche Claaß für das Isatin bzw. Isatinnatrium aufgestellt hat, mit gleichem Recht für das

¹⁾ B. 51, 188 [1918].

Isatinon herangezogen werden könnte; die desmotrope Verbindung



wäre dann Formel XII. Da aber eine Verschiebung eines Wasserstoffs vom fünfwertigen Stickstoff zur Bildung eines Phenols nicht wahrscheinlich ist, außerdem der Stickstoff noch basische Eigenschaften zeigt, also siebenwertig fungieren müßte, braucht diese Formulierung nicht weiter berücksichtigt zu werden.

Auch die Formel des Isatogens¹⁾ kommt wegen der vorausgerichtlichen Unbeständigkeit dieser Verbindung²⁾ und der basischen Eigenschaften des Isatinons nicht in Betracht. Andere noch konstruierbare Formeln dürften keine selbständige Existenz besitzen.

Auffallend ist das Verhalten der alkalischen Isatinonlösung beim Stehen. Hält man sie bei Gegenwart von überschüssigem Alkali im Dunkeln, so wird sie in einigen Stunden entfärbt, indem sie wie Isatol in isatinsaures Salz übergeht. Läßt man aber bei mäßigem Überschuß von Alkali im Tageslicht stehen, so tritt auch allmählich Verblässen ein, aber unter gleichzeitiger Abscheidung von feinen, gelben Nadeln, die sich als das von Friedländer und Roschdestwensky³⁾ beschriebene Anhydro- α -isatin-anthranilid (XIII) erwiesen haben. Durch Lichtwirkung erfolgt also hier unter Ablösung eines Kohlenstoffatoms eine Kondensationserscheinung, die beim Isatin nur durch Einwirkung von Kaliumpermanganat bisher erzielt werden konnte⁴⁾.

Isatinon.

Reines *N*-Isatin-silber⁵⁾ wird durch 2-stündiges Erhitzen im Rohr auf 100° mit der 3-fachen Menge Benzol und 1 Tl. Jodmethyl in Isatin-lactimäther übergeführt, die Benzollösung noch warm abgesogen, mit Benzol nachgewaschen und nun wieder im Einschmelzrohr 1½—1¾ Stdn. auf 200—205° erhitzt. Der Röhreninhalt wird dann etwa auf die Hälfte konzentriert, worauf beim Stehen *N*-Methylisatin auskristallisiert. Es wurde durch Umlösen aus Alkali, Fällen mit Säure und Krystallisation aus Methylalkohol gereinigt und identifiziert. Die Benzolmutterlauge wird nochmals auf die Hälfte ver-

¹⁾ A. 411, 72. ²⁾ B. 14, 1742 [1881]. ³⁾ B. 48, 1841 [1915].

⁴⁾ D. R.-P. 276808.

⁵⁾ Dargestellt nach B. 49, 2771 [1916].

dampft und scheidet dann beim längeren Stehen allmählich Isatinon in feinen Krystallen ab. Durch Abfiltrieren und weiteres Konzentrieren kann die Abscheidung beschleunigt werden. Die Substanz ist ziemlich schwer mit gelber Farbe löslich in Aceton, Essigester, schwerer in heißem Wasser und Benzol, ziemlich leicht, gelbrot in heißem Alkohol und Eisessig und wird durch zweimalige Krystallisation aus Eisessig oder Methylalkohol in gut ausgebildeten, vierseitigen, zum Teil verwachsenen Prismen von dunkelhoniggelber Farbe erhalten, die ein hellgelbes Pulver geben. Isatinon färbt sich von 215° ab dunkel und schmilzt gegen 226° unter lebhafter Gasentwicklung.

0.1540 g Sbst.; 0.3723 g CO₂, 0.0473 g H₂O. — 0.1599 g Sbst.: 0.3858 g CO₂, 0.0517 g H₂O. — 0.1122 g Sbst.: 9.2 ccm N (15.5°, 747 mm). — 0.1220 g Sbst.: 10.55 ccm N (15.5°, 747 mm).

C₈H₆O₂N. Ber. C 65.30, H 3.40, N 9.52.
Gef. • 65.93, 65.80, • 3.41, 3.59, • 9.41, 9.92.

0.1416 g Sbst. in 18.9 g Eisessig gaben eine Siedepunktserhöhung von 0.115°. Mol.-Gew. Ber. 147. Gef. 165.

0.2514 g Sbst. in 16.9 g Ameisensäure: Siedepunktserhöhung 0.222°. Mol.-Gew. Gef. 163.

0.1607 g Sbst. in 35.5 g Äthylbromid: Siedepunktserhöhung 0.090°. Mol.-Gew. Gef. 324.

0.1585 g Sbst. in 32.8 g Phenol: 0.126° Depression; 0.2083 g Sbst. in 32.8 g Phenol: 0.168° Depression. Mol.-Gew. Gef. 287, 283.

Die Verbindung löst sich in konzentrierter Salzsäure unter Bildung eines gelbroten, krystallisierenden Salzes, ebenso in 50-proz. Schwefelsäure. Bei der Iudophenin-Reaktion erhält man nur eine mäßig lebhaft rotbraunfärbung; die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist orange, in rauchender Säure grünlich-gelb. Die alkoholische Lösung gibt mit ammoniakalischer Silberlösung keine Veränderung oder Fällung, ebensowenig die Benzollösung mit alkoholischem Ammoniak.

Verdünnte Natronlauge löst langsam mit roter Farbe, doch kann man eine ziemlich feingepulverte Probe mit $\frac{1}{10}$ -NaOH 24 Stdn. und länger stehen lassen, ohne daß vollständige Lösung erfolgt. $\frac{1}{1}$ -NaOH löst beim Verreiben in etwa 10 Minuten bei Zimmertemperatur mit lebhaft roter Farbe; säuert man dann mit Mineralsäure an, so wird die Substanz im wesentlichen unverändert zurückgewonnen. Beim Erhitzen der alkalischen Lösung im Wasserbade erfolgt rasch, in 1—2 Minuten, Entfärbung und nach dem Ansäuern krystallisiert reines Isatin aus in einer Menge von 42 %; der Rest ist in leicht lösliche Produkte verwandelt. Läßt man aber die, Alkali nur in

mäßigem Überschuß enthaltende Lösung bei Zimmertemperatur im Dunkeln stehen, so verändert sie sich langsam, bleibt rot und scheidet, wenn man nach 2—3 Tagen ansäuert, beim Stehen etwas Isatin aus. Bleibt dagegen die alkalische Lösung, ebenso die durch Erhitzen mit viel Wasser und Soda oder Ammoniak erhaltenen Flüssigkeiten im direkten Tageslicht stehen, so verblassen die Lösungen nach einiger Zeit, und es scheiden sich bald gelbe Nadeln von Anhydro- α -isatin-anthranilid mit dem Schmp. 261° ab. Die Verbindung wurde zum Vergleich nach den Angaben von Friedländer und Roschdestwensky dargestellt und identisch befunden. Die Filtrate enthalten noch etwas isatinsaures Salz. Natriumäthylat löst Isatinon mit orangeroter Farbe; sie wird beim Stehen violett infolge von Isatinbildung. Fehlingsche Lösung ist ohne Einwirkung, ebenso Bisulfit.

0.1 g Substanz, mit heißem Alkohol zur Hälfte gelöst, mit einigen Tropfen Phenylhydrazin und Essigsäure ein paar Minuten bis zur Lösung erhitzt, dann mit Wasser bis zur Trübung versetzt, scheiden neben Harz allmählich wenig rote Krystalle ab, die sich aus Methylalkohol umkrystallisieren lassen und gegen 165° schmelzen. Diazomethanlösung wirkt auf Isatinon nicht ein, ebensowenig Jodmethyl bei 100°. Die Lösung in Essigsäure wird beim Schütteln mit Zinkstaub auch in der Wärme nicht völlig entfärbt; die alkalische Lösung wird durch Behandeln mit Zinkstaub bis zu hellgelb entfärbt; nach Zutritt der Luft tritt wieder Rötung ein.

Die Substanz kann mit Essigsäureanhydrid einige Zeit erhitzt werden, ohne daß wesentliche Veränderung eintritt¹⁾; nach der Aufarbeitung läßt sie sich durch Krystallisation wieder rein erhalten. Wird der Versuch unter Zugabe von etwas Acetylchlorid oder Natriumacetat wiederholt, so erfolgt allmählich Dunkelfärbung, und bei der Aufarbeitung erhält man ein schwärzliches, nicht krystallisierendes Pulver.

0.2 g in 3 g Pyridin mit 0.4 g Benzoylchlorid versetzt und dann bis zur Lösung auf ca. 60° erhitzt, lieferten nach mehrstündigem Stehen bei der Aufarbeitung 0.15 g unveränderte Substanz zurück. Als der Versuch wiederholt und $\frac{1}{2}$ Stde. auf dem Wasserbad erhitzt wurde, konnte die Substanz ebenfalls zurückgewonnen werden.

Durch Erhitzen von Isatol mit Benzol auf 200° wurde dasselbe im wesentlichen zu Isatin umgelagert. 50 % konnten isoliert werden.

Isatinol.

Die desmotrope Enolform wird erhalten, wenn man 0.1 g gepulverte Substanz mit 10 ccm $\frac{1}{2}$ -NaOH 5—10 Minuten verreibt, filtriert

¹⁾ Beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid, sowie mit reiner Ameisensäure bilden sich Einwirkungsprodukte, welche wie Isatinon schmelzen, aber 15—20° höher. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig wird die Substanz in reinem Zustande wieder zurückgewonnen.

und mit 50-proz. Essigsäure tropfenweise ansäuert, bis die Substanz gerade ausgefällt ist. Es scheiden sich dann orangegelbe Flocken ab, die auch von verdünnter Natronlauge sofort mit roter Farbe gelöst werden. Sie ziehen sich oberhalb 200° zusammen, färben sich ähnlich wie Isatinon, sintern aber erst gegen 250° und schmelzen gegen 255° ohne Gasentwicklung. Krystallisiert man die Substanz aus Eisessig oder Benzol um, so geht sie in das unter Aufschäumen schmelzende Desmotrope zurück.

Diazomethan ist auf die freie Substanz und Dimethylsulfat auf die alkalische Lösung ohne Einwirkung.

Der Isatinolreihe dürfte auch der durch Methylieren des Dimethylisatinons¹⁾ (Dimethyl-isatin IV) gebildete Methyläther angehören.

Umlagerung des Isatin-lactimäthers in Methylalkohol.

Wesentlich anders ist das Resultat, wenn man den Isatin-lactimäther in methylalkobolischer Lösung erwärmt: 8 g desselben wurden in 40 g Methylalkohol 2 Stdn. im Rohr auf 200—205° erhitzt. Nach dem Erkalten waren 0.8 g Nadeln ausgeschieden (Filtrat A), welche aus Alkohol in feinen, gelben Büscheln krystallisierten und bei 261° schmolzen.

0.1071 g Sbst.: 10.9 ccm N (15.5°, 751 mm).

$C_{15}H_8O_2N_2$. Ber. N 11.29. Gef. N 11.74.

Die Verbindung erwies sich als das schon oben erhaltene Anhydro- α -isatin-anthranilid (XIII).

Aus dem Filtrat A scheidet sich beim Stehen allmählich eine zweite Verbindung in gut ausgebildeten, farblosen Krystallen ab (2.05 g), deren Menge durch Eindampfen des Filtrats vermehrt werden kann (Filtrat B). Die Substanz ist leicht löslich in heißem Benzol, Essigester, etwas schwerer in Aceton und wurde aus Methylalkohol umkrystallisiert; der Schmelzpunkt ist 172°. Sie löst sich in konzentrierten Säuren, nicht in Alkali. Durch einstündiges Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid wird sie auffallenderweise nicht verändert und die Eisessiglösung von Chromsäure nicht oxydiert. Der Analyse zufolge ist sie ein Hydrat der vorigen Anhydro-Verbindung.

0.1635 g Sbst.: 0.4082 g CO_2 , 0.0625 g H_2O . — 0.1129 g Sbst.: 10.4 ccm N (14°, 747 mm).

$C_{15}H_{10}O_3N_2$. Ber. C 67.7, H 3.8, N 10.53.

Gef. > 68.09, > 4.24, > 10.65.

Wird das Hydrat mit Alkohol und 50-proz. Kalilauge $\frac{1}{2}$ Stde. erhitzt, mit Wasser verdünnt und der Alkohol verjagt, so scheidet

¹⁾ B. 51, 189 [1918].

sich nach dem Ansäuern mit Essigsäure Anthranoyl-anthranilsäure, $\text{NH}_2 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CO} \cdot \text{NH} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{COOH}$, vom Schmp. 203° ab. Sie wurde zur weiteren Charakterisierung in die Acetylverbindung übergeführt, die sich mit einem Vergleichspräparat identisch erwies. Bei der Aufspaltung des Hydrats bildet sich Ameisensäure, welche durch die Reduktionswirkung auf ammoniakalische Silberlösung und auf Mercuriacetat nachgewiesen wurde.

Im D. R.-P. 276808 ist beschrieben, daß bei der Einwirkung von Kaliumpermanganat auf eine wäßrige Isatinlösung die von Friedländer und Roschdestwensky als Anhydro- α -isatin-anthranilid erkannte Verbindung unter lebhafter Oxydation entsteht. Die Formel ergibt, daß der primäre Vorgang in einer Abspaltung der Elemente der Ameisensäure besteht und beim Isatin-lactimäther in der Abspaltung von Ameisensäure-ester. Im Rohr ist denn auch keinerlei Druck vorhanden.

Aus dem letzten Filtrat B krystallisierten bei weiterem Eindampfen 0.55 g unreines *N*-Methyl-isatin aus. Zu den Eigenschaften desselben ist zu bemerken, daß es von organischen Lösungsmitteln leicht aufgenommen wird, sogar aus Ligroin krystallisiert und in rauchender Salzsäure löslich ist. Isatinon scheint in methyalkoholischer Lösung nicht gebildet zu werden.

Vergleich der Farbnuancen von Isatin, Isatol und Isatinon.

Von den alkoholischen Isatin- und Isatinonlösungen (1:200) ist letztere deutlich röter und intensiver als erstere. Isatol löst sich erst in 2000 Tln. Alkohol; es ist aber bei gleicher Konzentration noch zu sehen, daß die Isatinlösung die farbschwächste ist, dann folgt Isatol und danach Isatinon; damit ist in guter Übereinstimmung die Anschauung, daß Isatol *ortho*-chinoid ist und Isatinon eine weitere cyclische Bindung enthält, da durch neue Ringbildung immer Farbvertiefung erfolgt. Bei den Lösungen in Eisessig (1:100) verschwinden die Farbenunterschiede fast vollständig; Isatinon ist aber deutlich noch eine Spur röter. Die Lösung in der 100-fachen Menge $\frac{1}{2}$ -NaOH ist beim Isatol, welches sich sofort löst, orange, beim Isatinon rot, beträchtlich tiefer als bei ersterem. Die Isatinlösung ist im ersten Augenblick ungleich viel tiefer rot (blautichig), dann bald zu hellgelb verblassend, während die anderen Lösungen im Dunkeln erst nach mehrstündigem Stehen sich entfärben. Gegenüber der orangefarbenen Lösung des Isatols in Eisessig (1:100) ist die gleich konzentrierte, alkalische Isatollösung ausgesprochen röter, bei der Isatinonlösung ist der Unterschied noch größer.

Die früher¹⁾ aufgestellte Tabelle der Beziehungen der Isatinformen unter einander erfährt durch die obigen Versuche folgende Erweiterung:

Isatin-lactam	Isatin-lactim	Isatol	Isatinon	Isatinol
Methyläther ←	Methyläther in Benzol bei 200°	————— Dimethyl-isatol beim Umkry- stallisieren	→ Isatinon → Dimethyl- isatinon Dimethyl- isatinon durch Methylieren Dimethyl- isatinon ← Isatinon und Alkali Isatinon ←	→ Dimethyl- isatinol- methyläther derselbe durch Kochen mit Eisessig → Isatinol dasselbe durch Umkry- stallisieren.

60. E. Wedekind und Th. Goost: Über anomale quartäre Ammoniumsalze.

51. Mitteilung über das asymmetrische Stickstoffatom.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Straßburg.]

(Eingegangen am 26. Oktober 1918.)

Vor einiger Zeit²⁾ haben wir in einer Arbeit über »Stereoisomerie bei Verbindungen mit zwei unter sich ungleichen asymmetrischen Stickstoffatomen« raumisomere diquartäre Salze beschrieben, deren Hauptvertreter, das Trimethylen-bis-ammonium-(methyl-phenyl-allyl)-jodid-(methyl-phenyl-benzyl)-bromid, $J(CH_2)(C_6H_5)(C_3H_5).N.(CH_2)_3.N(C_7H_7)(C_6H_5)(CH_2).Br$, aus Methyl-phenyl-allyl-[(methyl-phenyl-amino)-propyl]-ammoniumjodid und Benzylbromid entsteht.

¹⁾ B. 51, 1280 [1918].

²⁾ B. 49, 942 ff. [1916].