

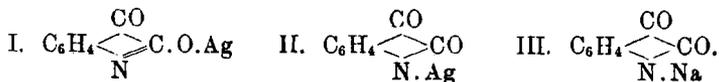
in ihnen die Gruppe  $\text{—N:C(OH)—}$ , die direkt in die Gruppe  $\text{—NH.CO—}$  übergeht, nicht mehr wie im Isatinol vorhanden ist. Die Verhältnisse liegen also bei den Isatinen ganz ähnlich wie bei den Chinolonen<sup>1)</sup>, deren Isomere, die Oxy-chinoline, in der *ortho*-Reihe auch nur tautomere Nebenformen sind, in der *para*-Reihe aber als Isomere bestehen können.

Das von G. Heller zuerst als Isomeres des Isatins beschriebene »Isatol«, dem von ihm die Formel XXXIXa. oder XXXIXb. zuerteilt wurde, ist kein chemisches Individuum, sondern ein unreines  $\beta$ -Isatol; das von G. Heller später entdeckte sog. »Isatinon« sollte nach diesem Autor zuerst ein vom »Isatol« strukturverschiedenes Isomeres, später, als sog. »Methyl-isatoid«, gar kein Isomeres des Isatins sein; tatsächlich aber ist es das einzig existierende Isomere und demnach identisch mit  $\beta$ -Isatol. Auch die übrigen Alkyl-isatoiden A. v. Baeyers, sowie die zahlreichen anderen, angeblich neuen Isomeren des Isatins und 5.7-Dimethyl-isatins von G. Heller bestehen nicht, insbesondere auch nicht die angebliche Lactim- oder Enolform, das Dimethyl-isatinol. Auch in dieser Reihe ist das Dimethyl-isatol das einzige Isomere des Dimethyl-isatins. Somit bleiben auch die Isomerien in der Isatin-Reihe in völliger Übereinstimmung mit meinen Erfahrungen und Theorien über Isomerie und Tautomerie, sowie über Salzbildung.

#### 147. A. Hantzsch: Über die Konstitution der Salze aus Isatin und verwandten Stoffen.

(Eingegangen am 4. Februar 1921.)

Wie schon in der voranstehenden Arbeit kurz erwähnt, sollen nach G. Heller<sup>2)</sup> zwei struktur-isomere Silbersalze des Isatins existieren, die als Sauerstoff- und Stickstoff-Salz im Sinne der Formeln I. und II. unterschieden werden. Außerdem glaubt derselbe Autor bewiesen zu haben, daß die violetten Alkalisalze aus Isatin nicht als Sauerstoff-Salze, sondern als Stickstoff-Salze von der Formel III. anzusehen seien:

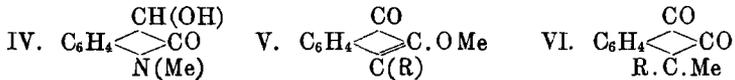


Sogar aus Dioxindol sollen nach G. Heller<sup>3)</sup> primär die den dunkelvioletten Isatinsalzen analogen violetten Stickstoff-Salze der

<sup>1)</sup> G. Heller und A. Sourlis, B. 41, 2693 [1908].

<sup>2)</sup> B. 49, 2757 [1916].    <sup>3)</sup> B. 49, 2776 [1916].

Formel IV. entstehen und sich erst sekundär in die bereits bekannten farblosen Sauerstoff-Salze umlagern. Ferner werden auch die Alkalisalze aus verschiedenen komplizierteren Verbindungen, die gleich dem Isatin die Gruppe  $-\text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{NH}-$  innerhalb eines Ringes enthalten, für solche Stickstoff-Salze und schließlich sogar die tieffarbigen Alkalisalze aus 1.2-Indandionen mit der Gruppe  $-\text{CO} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{R})-$  nicht für Enolsalze von der Formel V., sondern für »Kohlenstoff-Salze« von der Formel VI. erklärt:



Nun haben aber meine langjährigen Untersuchungen über zahlreiche tautomere Verbindungen, namentlich über Diazohydrate und Nitrosamine, über Nitrokörper und *aci*-Nitrokörper<sup>1)</sup>, über die Cyanursäure und verwandte Verbindungen mit den tautomeren Gruppen  $-\text{CO} \cdot \text{NH}-$  und  $-\text{C}(\text{ON}) : \text{N}-$  in Übereinstimmung mit den Arbeiten von Claisen und W. Wislicenus über die Keto-Enol-Isomerie bisher stets folgende, mit den obigen Befunden Hellers nicht vereinbare Resultate ergeben: Nur diejenigen Isomeren sind echte Säuren, in denen der ersetzbare Wasserstoff an Sauerstoff gebunden ist; diejenigen Isomeren oder Tautomeren, die kein solches Wasserstoffatom enthalten, sind Pseudosäuren; oder, auf die Salze übertragen: Die Alkalisalze derartiger tautomerer Stoffe sind stets Sauerstoff-Salze; die positivsten Metalle binden sich also, wenn überhaupt möglich, stets an Sauerstoff, entsprechend den Formeln  $\text{R} \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{ONa}$ ,  $\text{R} \cdot \text{CH} : \text{NO}_2 \cdot \text{Na}$ ,  $-\text{C}(\text{ONa}) : \text{N}-$ ,  $-\text{C}(\text{ONa}) : \text{CH} \cdot \text{CO}-$  usw. Ferner ist von den bisweilen in zwei Isomeren existierenden Salzen (zu denen aber niemals Alkalisalze gehören) unter bestimmten Bedingungen stets das eine (metastabile) Isomere in das andere (stabile) Isomere umzuwandeln, so z. B. das *O*-Mercurisalz der Cyanursäure  $[\text{C}(\text{O} \cdot \text{hg}) : \text{N}]_3$  in das *N*-Salz  $[\text{CO} : \text{N} \cdot \text{hg}]_3$ . Diese auch bei den zahlreichen »chromoisomeren« Salzen stets beobachtete Eigentümlichkeit fehlt aber den angeblich isomeren Silbersalzen des Isatins.

Hiernach sind also die Eigenschaften von G. Hellers Salzen und deren obige Formulierungen mit diesen meinen Ergebnissen in direktem Widerspruch, wie denn auch nach G. Hellers Erklärung meine obigen Schlußfolgerungen ihre allgemeine Giltigkeit verloren haben sollen.

<sup>1)</sup> Der Satz G. Hellers (l. c. S. 2768), wonach »die Annahme von Kohlenstoff-Salzen namentlich durch die Anschauungen von Michael, Nef u. a. über die Salzbildung des Nitro-äthans in Mißkredit geraten ist«, ist dahin zu berichtigen, daß diese Annahme durch meine Untersuchungen über die Nitrokörper als unrichtig erwiesen worden ist.

Bei dieser Sachlage habe ich deshalb auch die den eingangs aufgestellten Formeln bzw. die ihnen zugrunde liegenden Beobachtungen auf ihre Richtigkeit prüfen müssen — mit dem erwarteten Ergebnis: das dem *O*-Isatin-silber angebliche isomere *N*-Silbersalz und die den farblosen Dioxindol-Salzen angeblich isomeren violetten *N*-Dioxindol-Salze bestehen nicht; ebenso kann gerade die Farbvertiefung bei der Bildung der violetten Alkalisalze des Isatins nur durch deren Auffassung als Sauerstoff-Salze erklärt werden — womit sich also die gegen meine Ansichten erhobenen Einwände erledigen.

Begonnen sei mit den sogen. Stickstoff-Salzen des Isatins. Nach G. Heller soll dafür, daß »der Imid-Wasserstoff des Isatins am stärksten sauer ist« (l. c. S. 2762), beweisend sein die relativ starke Acidität des freien Isatins, die sich in seiner Fähigkeit äußert, Silberacetat unter Bildung von *N*-Isatin-silber zu zersetzen. Hierzu erstens, daß Isatin praktisch ein Nicht-Elektrolyt und deshalb, gegenüber Essigsäure verschwindend schwach ist, und zweitens, daß derartige Fällungsreaktionen, z. B. die von Cyansilber aus Silbersalzen durch die außerordentlich schwache Blausäure bekanntlich in erster Linie nicht durch die Unterschiede in der Stärke der Säuren, sondern von Löslichkeiten ihrer Salze beeinflußt werden. Vor allem aber konnten die angeblichen Farbunterschiede zwischen dem aus freiem Isatin gefällten sogen. *N*-Silbersalz und dem aus Isatin-natrium entstehenden *O*-Salz (welch letzteres aber nach G. Heller auch *N*-Salz enthalten soll) ebenso wenig bestätigt werden, als die angeblichen Unterschiede im Verhalten zu Ammoniak und Pyridin, wonach das *N*-Salz in Ammoniak gar nicht, aber in Pyridin leicht mit blaustichig roter Farbe löslich sein soll, dagegen das *O*-Salz umgekehrt von konz. Ammoniak zum Teil, von Pyridin aber kaum aufgenommen werde. Nach sehr oft wiederholten und vielfach abgeänderten Versuchen entsteht aber, wie Hr. M. Stechow feststellte, völlig reines Isatinsilber mit Sicherheit nur bei Vermeidung jeder Alkalinität der Fällungsflüssigkeiten und am besten durch Zusatz einer heißen wäßrigen Lösung von reinem Silberacetat zu einer wäßrig-alkoholischen Isatinlösung. Hierbei fällt das Isatinsilber in einer Menge von etwa 75% aus, während der Rest durch die frei gewordene Essigsäure in Lösung gehalten wird. Dieses Salz ist bordeauxrot, löst sich violett in Pyridin, reagiert nach dem Auswaschen mit Wasser, Alkohol und Äther sehr gut mit reinem Methyljodid und erzeugt hierbei primär nicht den *N*-Methyläther, sondern den *O*-Methyläther, so daß kein Grund vorliegt, an seiner Auffassung als *O*-Silbersalz zu zweifeln. Aber schon wenn man statt Silberacetat die mit einander vermischten Lösungen von

Silbernitrat und Natriumacetat angewendet und namentlich, wenn letzteres auch nur in geringem Überschuß vorhanden ist, besitzt das ausfallende Isatinsilber öfters eine braune Farbe, die sich schon bei geringem Überschuß von Natriumacetat fast bis zu schwarz vertiefen kann.

Diese Farbvertiefung kommt aber nicht, wie G. Heller ohne weitere Untersuchung angenommen hat, dem isomeren *N*-Salz zu, sondern wird einfach durch wechselnde Mengen von etwas mit ausgefallenem Silberoxyd erzeugt. So wird durch das noch schwächer saure 5.7-Dimethyl-isatin unter gleichen Bedingungen ein fast schwarz erscheinendes Silbersalz gefällt, das auch neuerdings von Heller<sup>1)</sup> auch nicht mehr bestimmt als *N*-Salz bezeichnet wird, sondern wegen Unstimmigkeit der Analysen »eine kompliziertere Verbindung« sein soll, aber natürlich auch nur ein besonders stark durch Silberoxyd verunreinigtes Salz ist. So sind auch die oben angeführten abweichenden Eigenschaften dieser dunkler farbigen Salze nicht nach G. Heller auf Struktur-Isomerie, sondern nur auf derartige Verunreinigungen zurückzuführen; je mehr das Salz von Silberoxyd begleitet ist, umso mehr nimmt die Löslichkeit in Pyridin und die Farbintensität dieser Lösung ab, um so langsamer reagiert es mit Jodmethyl und um so weitgehender isomerisiert sich wegen des länger nötigen Erwärmens des Reaktionsgemisches der primär entstandene *O*-Methyläther zu dem stabileren *N*-Methyläther, — eine Beobachtung, die G. Heller durch die Annahme zu erklären glaubte, daß derartige Salze Gemische von *O*- und *N*-Silbersalz sein sollten.

Da nun aber schon das ziemlich schwach positive Silber hier an Sauerstoff gebunden ist, so werden die positivsten aller Metalle in den Alkalisalzen der Isatine um so sicherer an das negativste Element, also an den Sauerstoff und nicht, nach G. Heller, an den Stickstoff gebunden sein. Und daß dieselben bei der Alkylierung dennoch *N*-Alkyl-isatine erzeugen, erklärt sich, entsprechend dem Verhalten der Silbersalze, dadurch, daß sie bekanntlich langsamer bzw. meist erst beim Erwärmen mit Alkyljodiden reagieren und daß sich unter diesen Bedingungen der *O*-Methyläther noch viel leichter als ohnedem in den *N*-Methyläther umlagert. Erzeugen doch auch bekanntlich gerade die Alkalisalze tautomerer Säuren, z. B. des Acetessigesters, der Cyanursäure, der Diazotate usw., im Unterschiede zu den Silbersalzen, und zweifellos aus demselben Grunde, ebenfalls nicht die *O*-Alkyläther, — obgleich wohl niemand mehr daran zweifelt, daß alle diese Alkalisalze trotzdem Sauerstoff-Salze sind<sup>2)</sup>. Demgemäß

<sup>1)</sup> B. 51, 1271 [1918].

<sup>2)</sup> Zudem gehen sie auch, wie inzwischen gefunden wurde, durch Dimethylsulfat in den *O*-Methyläther über, reagieren also auch wie *O*-Salze.

läßt sich aber auch zeigen, daß die violette Farbe der Alkalisalze gegenüber der roten Farbe des Silbersalzes und des *O*-Methyläthers gerade nur durch deren Auffassung als Sauerstoff-Salze erklärt werden kann.

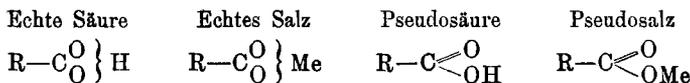
Der vermeintliche »Beweis« G. Hellers, daß schon aus der dunkleren Farbe der Alkalisalze gegenüber der roten Farbe des *O*-Silbersalzes und des *O*-Methyläthers ihre Natur als *N*-Salze hervorgehe, erledigt sich schon dadurch, daß genau dieselben Farbunterschiede auch in der Reihe der stickstoff-freien Chloranilsäure,  $C_6Cl_2O_2(OH)_2$ , auftreten, denn beide Säuren und ihre entsprechenden Derivate zeigen folgende Farben:

Säuren	<i>O</i> -Äther	Ag-Salze		Ag-Py-Salze	K-Salze	Ionen
rot	rot	rot		violett	violett	violett

Diese Farbunterschiede, die zugleich zeigen, daß man rote und violette Derivate von beiden Säuren zu unterscheiden hat, haben also mit dem Stickstoffgehalt des Isatins gar nichts zu tun; sie sind vielmehr ganz anders, und nur auf Grund meiner optischen Untersuchungen über die Salzbildung und deren optische Effekte zu erklären<sup>1)</sup>; dies gilt vor allem auch für die ohnedem unverständliche auffallende Tatsache, daß die roten Silbersalze aus Isatin und Chloranilsäure durch Pyridin die violette Farbe der Alkalisalze und der Säure-Ionen annehmen.

Wie neben den optisch, mit ihren Alkalisalzen optisch (fast) identischen echten Säuren (mit ionogener Bindung des sauren Wasserstoffatoms an mindestens zwei Sauerstoffatome) unter gewissen Bedingungen auch die optisch von ihnen verschiedenen Pseudosäuren (mit struktureller Bindung des sauren Wasserstoffatoms an ein einziges Sauerstoffatom) existieren, so gibt es neben den echten Salzen derselben Säuren auch »Pseudosalze«, die konstitutiv in derselben Weise von den echten Salzen verschieden und deshalb auch optisch von diesen verschieden sind — entsprechend den folgenden Formeln für die Carbonsäuren und ihre Salze:

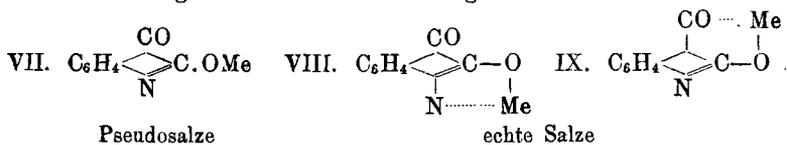
<sup>1)</sup> B. 53, 1422 [1920]. Daß ebenda der Begriff der »Pseudosalze« bereits in einem besonderen Abschnitt entwickelt worden ist, muß deshalb erwähnt werden, weil dies in einer sehr beachtenswerten Arbeit von F. Ephraim (B. 54, 383 [1921]) von neuem geschehen ist, ohne auf diesen Teil meiner Arbeit Bezug zu nehmen. Doch kommt für solche Pseudosalze die nach Ephraim noch wahrscheinlichere Koordinationsformel  $\left[ R. C \begin{array}{l} \leftarrow O_2 \\ \leftarrow Me \end{array} \right]$  meines Erachtens deshalb nicht in Betracht, weil sich die Hauptvalenzen fast aller Metalle viel leichter an Sauerstoff als an Kohlenstoff binden.



Diese Pseudosalze werden natürlich nur bei schwach negativer Natur des Anions und bei schwach positiver Natur des Metall-Kations auftreten.

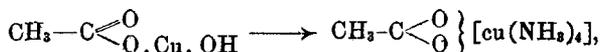
Ein solches längst bekanntes, obgleich bisher noch nicht so genanntes Pseudosalz ist z. B. das Kupferacetat,  $CH_3-C \begin{matrix} O \\ \diagdown \\ \diagup \\ O \end{matrix} .Cu$ , und wohl noch in höherem Grade das basische Kupferacetat,  $CH_3-C \begin{matrix} O \\ \diagdown \\ \diagup \\ O \end{matrix} Cu.OH$ , das ein abnorm schlechter Elektrolyt ist und sich durch die grüne Farbe in wäßriger Lösung auch optisch stark von den echten Kupfersalzen der starken Säuren unterscheidet, die in Wasser als normale Elektrolyte das blaue Kupfer-Aquo-Ion enthalten.

Analoges gilt nun aber auch für die Keto-Enole vom Typus der Enolform des Acetessigesters mit der Gruppe  $-CO.CH:C(OH)-$ , sowie für die Enolform des Isatins mit der Gruppe  $-CO.C(OH):N-$  und die aus ihnen ableitbaren Salze. So können sich vom Isatinol (der Enolform des Isatins) durch einfache Substitution des Hydroxyl-Wasserstoffs Pseudosalze von der Strukturformel VII., sodann aber auch, wenn die Metalle sehr stark positiv sind, echte Salze ableiten, in denen das Metall noch an ein zweites negatives Atom ionogen gebunden ist, und zwar in diesem Falle entweder an den Stickstoff oder an den Carbonyl-Sauerstoff. Außerdem kann dieses Metall hier nicht, wie bei den echten Salzen der Carbonsäuren, gleichartig an diese zwei Atome gebunden sein, sondern muß wegen der unsymmetrischen Struktur des Isatin-Anions an das ursprüngliche Hydroxyl-Sauerstoffatom mit größerer Affinität, also mit seiner Hauptvalenz, und an das zweite (O- oder N-) Atom mit geringerer Affinität, also mit einer Nebenvalenz fixiert sein (Formeln VIII. und IX.). Hier- nach wären folgende drei Salzreihen möglich:

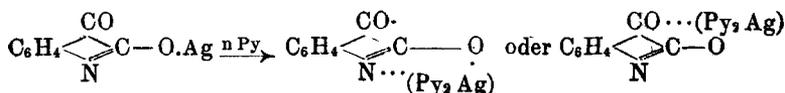


Auch diese Bindungsänderungen werden von optischen Veränderungen begleitet sein, und zwar, wegen der Farbigkeit der Isatin-derivate, von direkt wahrnehmbaren Änderungen der Farbe. Da die Lichtabsorption bzw. Farbe der Pseudosalze der der Alkylderivate (fast) gleich ist, ist das rote Silbersalz von der Konstitution des roten O-Methyläthers, also ein Pseudosalz; und da die echten Salze optisch

identisch sind mit ihren Ionen und die Alkalisalze die dunkelviolette Farbe ihrer (allerdings sehr instabilen) Lösungen besitzen, sind sie echte Salze. Für diese ist vielleicht die obige Formel VIII. gegenüber der Formel IX. wahrscheinlicher, weil die erstere bereits eine gewisse Beziehung zum *N*-Methyläther aufweist, während die letztere Formel ähnliche Beziehungen zu den Isatolsalzen aufweisen sollte, die aber bisher noch nicht aufgefunden worden sind. Hiermit wird nun aber auch die ohnedem unerklärliche Erscheinung erklärt, daß das rote Silbersalz sich in Pyridin mit der tiefvioletten Farbe der Alkalisalzlösungen löst: Wie Silber und Kupfer als schwach positive Metalle durch Addition von Ammoniak und organischen Basen sehr viel stärkere komplexe Kationen bilden, und danach z. B. das grüne »Pseudoacetat« des Kupfers durch  $\text{NH}_3$  in das blaue echte Acetat des Kupfer-tetrammins übergeht:



und das Silberion durch Addition von 2  $\text{NH}_3$  bekanntlich so stark wie ein Alkalimetall-Ion wird, so wird auch das Silber im roten Isatinsilbersalz durch Addition von Pyridin alkaliähnlich, und wandelt dadurch das Pseudosalz zu einem echten Salz um, das als solches die violette Farbe der Alkalisalze besitzt:



Daß das violette Silbersalz analog den Silber-diammin-salzen zwei Mole Pyridin angelagert hat, wird sehr wahrscheinlich dadurch, daß das rote chloranilsaure Silber,  $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{O}_2(\text{O Ag})_2$ , auf 1 Atom Silber auch 2 Mol. Pyridin zu dem violetten Salze  $\text{C}_6\text{Cl}_2\text{O}_4(\text{AgPy}_2)_2$  addiert, und damit auch aus einem Pseudosalz ein echtes Salz wird. Doch war dies deshalb nicht zu ermitteln, weil aus der violetten Pyridin-Lösung des Isatinsilbers durch Ausfällen mit Äther oder durch Eindunsten im Vakuum wieder das pyridin-freie rote Salz zurückgebildet wird. Die Instabilität dieser komplexen Isatinsalze, die sich auch in der Unbeständigkeit des Ammoniakats zeigt, wird durch die Instabilität und Schwäche des Isatin-Ions zweifellos noch gesteigert. Denn das oben erwähnte violette Silber-pyridin-salz der Chloranilsäure wird deshalb so stabil sein, weil die Chloranilsäure eine recht starke und sehr stabile Säure ist, während umgekehrt weder die echte Säure aus Isatin, noch die *O*-Pseudosäure (das dem roten *O*-Äther zugehörige Isatin-Enol) besteht, sondern beide spontan in das einzig bekannte Keto-Isatin übergehen. So sind also die roten Salze beider Reihen Pseudo-

salze, und die violetten Salze echte Salze mit ionogener Bindung, und deshalb auch von gleicher Farbe wie die Säure-Ionen. Obgleich also die Alkali- und Silbersalze des Isatins keine *N*-Salze sind, erzeugt doch dasjenige Metall, das mit größerer Vorliebe Stickstoff-Salze als Sauerstoff Salze bildet, nämlich das Quecksilber, auch mit Isatin *N*-Mercurisalze, wie es denn auch mit Cyanursäure, welche dieselbe tautomere Gruppe  $\text{CO.NH}$  bzw.  $\text{C(OH):N}$  besitzt wie das Isatin, außer dem *O*-Mercurisalz,  $[\text{C(O.Hg):N}]_2$ , noch das isomere stabilere *N*-Salz,  $[\text{CO:N.Hg}]_2$ , bildet, das im Gegensatz zum *O*-Salz durch Natron kein Quecksilberoxyd abscheidet<sup>1)</sup>. So fallen auch aus freiem Isatin oder aus Isatinnatrium durch Mercuriacetat in wäßrig-alkoholischer bzw. schwach essigsaurer Lösung, hellorangefarbene, kristallinische Quecksilbersalze aus, die sich in Natron (wenigstens zuerst) vollkommen lösen, also ohne Quecksilberoxyd zurückzulassen, und danach *N*-Mercuri-Isatinsalze sind. Auf ihre genauere Untersuchung konnte verzichtet werden; denn es genügt die Feststellung der Tatsache, daß gerade diese *N*-Salze nicht, wie dies nach Heller der Fall sein sollte, eine dunklere Farbe besitzen als die *O*-Salze. Sie sind im Gegenteil heller, und besitzen, wie zu erwarten, dieselbe Farbe, wie der Isatin-*N*-methyläther, den man übrigens aus Isatin und Dimethylsulfat in alkoholischer Lösung noch bequemer als nach Kohn und Osterseher<sup>2)</sup> erhält, wenn man das Rohprodukt einfach aus heißem Wasser umkristallisiert.

Somit existieren drei verschiedenfarbige Reihen von Isatinderivaten (unter Ausschaltung der Isatolderivate) von folgender Konstitution:

1. Orangefarbene *N*-Derivate: freies Isatin, *N*-Alkyläther, *N*-Mercurisalze.
2. Rote bis braunrote *O*-Derivate: *O*-Alkyläther und *O*-Pseudosalze (Silbersalze).
3. Dunkelviolette *O*-Derivate: Konjugierte oder echte Salze: Silber-pyridin-salze, Alkalisalze, Isatin-Ionen.

Da somit die dunkelvioletten Salze aus Isatin keine *N*-Salze sind, so bleiben auch die fast gleichfarbigen Alkalisalze aus den roten phenylierten Diketo-pyrrolidonen, für die nach G. Heller (l. c. S. 2764—2768) wegen ihrer violetten Farbe erst jetzt die richtige Formulierung (als *N*-Salze mit der Gruppe  $\text{KN.CO.CO}$ ) gegeben wird, ebenfalls Sauerstoff-Salze, wie dies ihre Entdecker<sup>3)</sup> völlig mit Recht angenommen haben. Nur wird deren Strukturformel

<sup>1)</sup> Hantzsch, B. 35, 2718 [1902].    <sup>2)</sup> M. 37, 25 [1916].

<sup>3)</sup> Ruhemann, Soc. 95, 986 [1909]; Mumm und Münchmeyer, B. 43, 3315 [1910].

mit der Gruppe  $\text{N:C(O Me).CO}$  natürlich zu einer Formel mit ionogener Bindung erweitert werden müssen.

Wie danach zu erwarten, existieren G. Hellers violette *N*-Dioxindol-Salze von der Formel X. überhaupt nicht. Dieselben sollen



sich aus wäßrigen Dioxindol-Lösungen durch Zusatz verd. Basenlösungen primär bilden, aber sehr rasch in die farblosen *O*-Salze übergehen<sup>1)</sup>. Tatsächlich liegen die Verhältnisse gerade umgekehrt: die primär gebildeten Salze des Dioxindols sind farblos und gehen erst sekundär, aber auch nicht durch Isomerisation, sondern durch Oxydation in die violetten Salze des primären Oxydationsproduktes des Dioxindols, des sogen. Isatyds, über, das als Additionsprodukt von Isatin und Dioxindol dem Alloxantin, dem Additionsprodukt von Alloxan und Dialursäure, analog ist. Aus beiden entstehen blauviolette Salze von eigentümlicher Konstitution, die Gegenstand der folgenden Arbeit bilden.

Die Richtigkeit dieser Deutung wird durch folgende Versuche erwiesen:

Farbloses Dioxindol löst sich bei Luftabschluß in ausgekochten Laugen und Barytwasser völlig farblos auf; diese Lösungen werden erst sekundär an der Luft von der Oberfläche aus violett. Daß diese farbigen Lösungen Isatydsalze und nicht die durch weitere Oxydation entstehenden fast gleichfarbigen Isatinsalze enthalten, läßt sich allerdings beim Übergießen von Isatyd mit luftfreien alkalischen Flüssigkeiten nicht deutlich erkennen, weil Isatyd sehr schwer löslich ist und seine Salze leicht durch Oxydation in Isatinsalze übergehen. Daß die Isatydsalze aber auch tief violett sind, zeigt sich daraus, daß die leicht herstellbare farblose Lösung von Isatyd in Pyridin durch luftfreies Barytwasser sofort intensiv violett wird und alsdann das gleichfarbige unlösliche Bariumsalz ausscheidet, während Dioxindol bei gleicher Behandlung als farbloses Dioxindol-Barium ausfällt.

Der am weitesten gehende Analogieschluß G. Hellers' gipfelt in der Behauptung, daß die von v. Braun<sup>2)</sup> entdeckten violetten Salze aus den orangegelben 1.2-Indandionen nicht entsprechend dessen durchaus richtiger Annahme, Sauerstoff-Salze, sondern lediglich wegen ihrer Farbähnlichkeit mit den violetten Isatinsalzen ebenfalls keine Sauerstoff-Salze, sondern sogar Kohlenstoff-Salze mit der Gruppe  $(\text{R})\text{C(Me).CO.CO}$  sein sollen. Natürlich bleiben diese Salze nunmehr wie die Alkalisalze des Isatine echte, normale Sauerstoff-Salze;

<sup>1)</sup> B. 49, 2776 [1916]      <sup>2)</sup> B. 46, 3042 [1913]; 49, 1268 [1916].

nur werden sie kaum, wie v. Braun annimmt, aus der ketoiden Gruppe  $(R)CH.CO.CO$  durch eine abnorme Atomverschiebung den Atomkomplex  $>C(R).CO.C(OMe)<$  erzeugen, sondern normale Enolsalze von der Form  $(R)C:C(OMe).CO.$  sein. Die Richtigkeit dieser Auffassung und die Unhaltbarkeit ihrer Deutung als Kohlenstoff-Salze folgt übrigens schon aus meiner, von G. Heller leider nicht beobachteten, eingehenden Untersuchung<sup>1)</sup> über die den 1.2-Indandionen isomeren 1.3-Indandione. Denn die farblosen Arylindandione mit der Gruppe  $CO.CH(Ar).CO.$ , deren Ketoformen in ihren gleichfalls farblosen Alkylderivaten  $.CO.C(CH_3)(Ar).CO.$  und ihren farblosen Quecksilberverbindungen fixiert sind, bilden nicht nur rote Alkalisalze, sondern aus diesen durch Ansäuern primär gleichfalls rote Isomere dieser Ketoformen, die natürlich nur die den roten Enolsalzen zugehörigen roten freien Enole mit der Gruppe  $.CO.C(Ar):C(OH).$  sein können. Da also hier Kohlenstoff-Salze nicht bestehen, sind alle ketoiden Formen farblos und können die isomeren 1.2-Derivate nicht die ganz anomalen Kohlenstoff-Salze sein. Würde doch in diesen Salzen, wenn sie den Komplex  $(R)C(Me).CO.CO.$  enthielten, zufolge ihrer Löslichkeit in Wasser die eine Valenz eines normal vierwertigen Kohlenstoffatoms sogar direkt ionisierbar sein! Und wenn sich G. Heller zur Stütze seiner Annahme von tiefroten, sogar in wäßriger Lösung stabilen Kohlenstoff-Salzen auf Claisen (l. c. S. 2708) beruft, weil derselbe auch die tiefvioletten Alkalisalze aus sogen. Oxalyl-dibenzoylketon (Diphenyl-cyclopentatrien) auch als Kohlenstoff-Salze formuliert habe<sup>2)</sup>, so hat Hr. Claisen, wie er mir freundlichst mitgeteilt hat, diese vor seiner bedeutungsvollen Entdeckung der Keto-Enol-Isomerie aufgestellten Salzformeln nur deshalb nicht ausdrücklich in die entsprechenden Formeln von Sauerstoff-Salzen umgeformt, weil er — mit vollem Recht — diese Umdeutung für eine selbstverständliche Folgerung aus seiner Entdeckung angesehen habe.

Nach alledem gilt also das Gegenteil des von G. Heller als besonders wichtig hervorgehobenen Satzes, daß zwei benachbarte Carboxylgruppen einem an ein benachbartes Stickstoff- oder Kohlenstoffatom gebundenen Wasserstoffatom direkt saure Eigenschaften verleihen und damit auf eine (übrigens ganz unerklärliche Weise) dunkelfarbige *N*- oder *C*-Salze erzeugen sollen. In derartigen Verbindungen mit den Gruppen  $.NH.CO.CO.$  und  $(R)CH.CO.CO.$  lagern sich die stärkst positiven Metalle stets an das negativste Element, also an den ungesättigten Sauerstoff, an, und erzeugen die

<sup>1)</sup> A. 392, 286—347.

<sup>2)</sup> A. 284, 292.

intensiver farbigen Salze durch Umlagerung. Kohlenstoff- oder Stickstoff-Salze der Alkalimetalle existieren also nur bei Abwesenheit des additionsfähigen Carbonyl-Sauerstoffs. Und daß auch farblose, nicht der Benzolreihe zugehörige Sauerstoffverbindungen tieffarbige Alkalisalze erzeugen können, zeigt deren Bildung aus Kondensationsprodukten des Oxalessigesters<sup>1)</sup>, aus sog. Benzil-aldol<sup>2)</sup>, aus Campherchinon<sup>3)</sup>, sowie aus Alloxantinen und verwandten Verbindungen, welche letztere in der folgenden Arbeit behandelt werden.

**148. A. Hantzsch: Dreiwertiger Kohlenstoff als Chromophor bei der Halochromie der Alloxantine und verwandter Stoffe.**

(Eingegangen am 19. Februar 1921.)

Die am längsten bekannte und zugleich auffallendste, aber ihrem Wesen nach bis jetzt noch unbekannt Halochromie zeigt sich bei der Salzbildung des Alloxantins. Denn diese farblose, der aliphatischen Reihe zugehörige Carbonylverbindung ohne mehrfache Kohlenstoff-Bindungen besitzt, wie schon bei ihrer Entdeckung gefunden wurde, die zu ihrem Nachweis benutzte ganz anomale Eigentümlichkeit, durch Barytwasser sofort als bläuliches, unlösliches Bariumsalz gefällt zu werden. Ähnlich verhalten sich nicht nur die am Stickstoff methylierten Alloxantine bis zum Tetramethylderivat, der sogen. Amalinsäure, sondern, wie allerdings erst später bekannt wurde, die dem Alloxantin als primärem Reduktionsprodukt durch ihre analoge Bildung als primäre Reduktionsprodukte des Isatins und Indantrions nahe verwandten Stoffe, das Isatyd und das Hydrindantin.

Über die Natur dieser tieffarbigen Salze aus Alloxantinen herrscht noch weniger Übereinstimmung als über die Konstitution ihrer farblosen Muttersubstanzen. Da sie sehr zersetzlich sind, ist bisher noch nicht ihre empirische Zusammensetzung, ja überhaupt noch nicht einmal festgestellt, ob sie sich wirklich von den unveränderten Alloxantinen oder nicht etwa von einem ihrer Zertungsprodukte herleiten. Diese letztere Ansicht ist sogar gerade in neuerer Zeit wiederholt geäußert worden; vor allem von S. Ruhemann<sup>4)</sup>, der sie als basische Salze der sauren Komponente des Alloxantins, der Dialursäure, ansehen zu sollen glaubt.

<sup>1)</sup> Claisen, B. 24, 124 [1891]; W. Wislicenus, A. 295, 653; Simon, C. r. 150, 1760 [1910].

<sup>2)</sup> Hantzsch, B. 40, 1519 [1907].    <sup>3)</sup> Bredt, J. pr. [2] 95, 64.

<sup>4)</sup> Soc. 99, 792, 1306 [1911].