

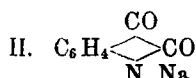
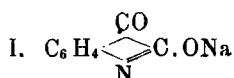
250. Gustav Heller:

Über die Konstitution der Isatinsalze und das Isatol.

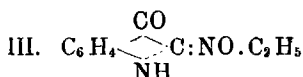
[Mitt. aus d. Labor. für angew. Chem. u. Pharmazie d. Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 16. Juli 1921.)

In seiner Abhandlung¹⁾ über die Konstitution der Salze aus Isatin nimmt A. Hantzsch auch weiter an, daß es sich um Sauerstoffsalze handelt, daß also das von mir dargestellte schwarze Natriumsalz (von Hantzsch als violettes Salz bezeichnet) die Formel I.²⁾ und nicht, wie ich annehme, Formel II, besitzt.



Er stützt seine Anschauung im wesentlichen auf den Vergleich mit den Verhältnissen beim Acetessigester und ähnlichen tautomeren Substanzen, führt also nur Analogieschlüsse an. Demgegenüber habe ich schon früher für meine Annahme unzweideutige Beweise beigebracht, die von Hantzsch gar nicht beachtet werden, obwohl eine Diskussion hierüber nahe lag. Ich sehe mich daher veranlaßt, wiederholt darauf hin zu weisen, daß das α -Isato-äthyloxim (III.) ein blaues Alkalisalz³⁾ und ein blaues Silbersalz gibt; ebenso bildet das



seiner Konstitution nach keine Umlagerung zulassende und keinen Sauerstoff enthaltende Isatin-dianil blaue Salze, die doch also nur Stickstoffsalze sein können.

Der fernere Beweis von mir⁴⁾, der sich stützt auf die Tatsache, daß das 5.7-Dimethyl-isatin in zwei desmotropen Formen existiert, von denen aus den Salzen primär stets die Lactamform in Freiheit gesetzt wird, während die Enolform erwartet würde, wenn die Salze Sauerstoffsalze wären, wird jetzt von Hantzsch deshalb abgelehnt, weil nach ihm dieses Dimethyl-isatin-lactim nicht existiert. Davon später. In Wirklichkeit existiert es⁵⁾, und ich halte auch diese Beweisführung in vollem Maße aufrecht. Der Raumersparnis halber verweise ich auf B. 51, 1273, [1918], 80 mm v. o.

¹⁾ B. 54, 1257 [1921].

²⁾ Bezüglich einer neuen Abänderung der Formel durch Hantzsch siehe später.

³⁾ B. 49, 2761, 2774 [1916]; 51, 1275 [1918]. ⁴⁾ B. 51, 1273 [1918].

⁵⁾ Allerdings ist es nicht sehr stabil, wie sich aus meiner Beschreibung ergibt.

Hantzsch teilt dann mit, daß es nach seinen Beobachtungen nur ein Silbersalz des Isatins gibt, welches er ebenfalls als *O* Salz ansieht. Ich habe früher zwei verschiedene Silbersalze angenommen, ein *N*- und ein *O*-Salz. Inzwischen hatte sich beim Dimethyl-isatin ergeben, daß hier nur ein normales Silbersalz existiert, und da das Dimethyl-isatin-lactim keine Salze gibt, so kann das Silbersalz nur ein *N*-Salz sein, wie ich schon früher dargelegt habe¹⁾. Hr. Hantzsch hatte mir ungefähr zu der Zeit, als jene Untersuchung im Gange war, mitgeteilt, daß er nur ein Isatinsilbersalz annimmt und sich vorbehalten, diese Ansicht zu veröffentlichen. Da er aber nicht die richtigen Folgerungen aus seinen Beobachtungen zieht, muß ich auf die Sache zurückkommen. Wie er behauptet, sind die Unterschiede in den früher von mir als *N*- und *O*-Silbersalze bezeichneten Verbindungen darauf zurückzuführen, daß die nach Baeyer dargestellte und als *O*-Salz bezeichnete Verbindung unter Umständen Silberoxyd enthält. Das gilt aber nicht für das Salz, welches aus krystallisiertem Isatinnatrium und Silbernitrat-Lösung durch doppelte Umsetzung entsteht, da dieses die richtige Zusammensetzung zeigt²⁾. Dagegen wird das Dimethyl-isatin-Silbersalz auf diese Weise nicht rein erhalten³⁾; es scheint auch Silbernitrat zu enthalten, da es beim Erhitzen verpufft. Ein reines Silbersalz entsteht dagegen in allen Fällen aus dem Lactam und Silberacetat-Lösung⁴⁾ (die Angabe von Hantzsch, daß ich das auf diese Weise erhaltene Dimethyl-isatin-silber neuerdings nicht mehr bestimmt als *N*-Salz bezeichne, ist von seiner Seite irrtümlich und beruht auf Verwechslung mit der früher als *O*-Silbersalz bezeichneten Verbindung. Auch habe ich nirgendwo behauptet, daß das eine der von mir dargestellten Isatin-silbersalze in Pyridin schwerer löslich sei als das andere. Ich habe das nur bei dem unreinen Dimethyl isatin-silber gefunden), wie sich auch aus der Analyse der erhaltenen Verbindungen ergab. Es muß deshalb berichtigt werden, daß Hr. Stechow diese Beobachtung nicht machte, sondern nur bestätigte. Ferner ist es nicht richtig, daß die Silbersalze um so langsamer mit Jodmethyl reagieren, je mehr sie von Silberoxyd begleitet sind. Hierfür dürfte wohl in erster Linie der mehr oder minder krystallinische Zustand der Salze von Einfluß sein. Das aus dem Alkalisalz erhaltene Isatin-silber ist weniger krystallinisch und reagiert im allgemeinen leichter als die gröber dispersen Salze aus Silberacetat; Unterschiede im sonstigen Verhalten und der Farbe sind vermutlich in der Hauptsache auch darauf zurückzuführen.

¹⁾ B. 51, 1270 [1918].

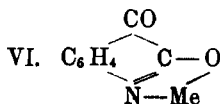
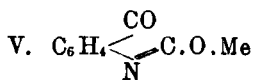
³⁾ B. 51, 1271 [1918].

²⁾ G. Heller, B. 40, 1296 [1907].

⁴⁾ B. 49, 2770 [1916]; 51, 184 [1918].

Daß beim Isatin und Homologen ein prinzipieller Unterschied gegenüber anderen tautomeren Substanzen und namentlich den Keto-Enolen besteht, ergibt sich aus Folgendem: Eine solche Isomerie kann bei cyclischen Systemen in der Regel nur dahin führen, daß die Lactimform —N:C(OH)— Phenol-Charakter und dann natürlich saure Natur besitzt, wie das z. B. beim Carbostyryl der Fall ist. Eine der typischsten Reaktionen der Phenole ist der Übergang in Alkylverbindungen, die das Alkyl bekanntlich sehr fest gebunden enthalten. Nun wird aber der Isatin-lactimäther¹⁾ außerordentlich leicht verseift, schon durch kaltes Alkali, wie schon Baeyer und Ökonomides gefunden haben²⁾. Dieses auffallende Verhalten rührt offenbar daher, daß das Hydroxyl in dem Ringsystem des Isatin-lactims, wohl unter dem Einfluß des Stickstoffs, keinen eigentlichen Phenol-Charakter mehr besitzt, sondern mehr den eines tertiären Alkohols, so daß eine Alkylierung zwar noch gerade möglich ist, aber wieder leicht rückgängig wird, daß aber ein Ersatz des Wasserstoffs mit Alkali nicht mehr möglich ist. Die Abnormität in dem Verhalten der Lactimäther erklärt vollkommen das Nichtvorhandensein der Salzbildung bei der Hydroxyl-Form. Man sieht also, daß die Unterschiede, welche nicht nur zwischen aliphatischen und cyclischen Verbindungen, sondern auch bei den einzelnen Ringsystemen in bezug auf Reaktionen bestehen, sich sogar auf so allgemeine Verhältnisse, wie Alkylierung und Salzbildung erstrecken. Es ergibt sich somit, daß alle einfachen Salze, sowohl Alkali- als auch Silbersalz des Isatins Stickstoffsalze sind.

Da Hantzsch neuerdings zwischen Pseudosalzen und echten Salzen unterscheidet, ist er genötigt, indem er diese Verhältnisse auch auf die Isatin-salze überträgt, das Isatin-silber als Pseudosalz von der Formel V, das tieferfarbige Alkalisalz dagegen als echtes Salz von



der Formel VI. zu bezeichnen. Damit nähert er sich dann schon sehr der Auffassung von mir, daß die Salze Stickstoffsalze sind, namentlich, wenn man die räumlichen Verhältnisse betrachtet, wobei aus den Bindungsstrichen Bindungssphären werden. Die Formulierung VI. drückt

¹⁾ Es ist nicht recht verständlich, warum Hantzsch der Isatin-lactim-Form den Namen »Isatinol« gibt, den ich früher für einen anderen Stoff gebraucht hatte, und damit bei dem Vorhandensein weiterer Isomeren neue Anforderungen an das Gedächtnis stellt, während durch die Bezeichnung »Lactim« die Sache doch allgemein verständlich ist.

²⁾ B. 15, 2094 [1882].

dann doch auch nichts anderes aus, als daß die Anordnung des Metalls dem Stickstoff mehr genähert ist als in den Pseudosalzen. Eine Verschiedenheit des Salzcharakters zwischen Silber- und Natriumsatz halte ich für unwahrscheinlich, weil das desmotrope Dimethyl-isatin, weder aus dem Natrium- noch auch aus dem Silbersalz erhalten wird. Im übrigen dürfen die Silbersalze keinesfalls mit den *O*-Alkyläthern in bezug auf Farbnuancen auf eine Stufe gestellt werden und als rot bis braunrot bezeichnet werden; sie sind grau, graurot bis violett¹⁾.

Sehr viel mehr Gewicht als auf diese vorwiegend theoretischen Erörterungen muß ich auf die Richtigstellung der von Hantzsch an meinen experimentellen Befunden geübten Kritik legen. Er teilt mit, daß es ihm trotz zahlreicher Versuche nicht gelungen sei, das aus I-atin-silber und Benzoylchlorid von mir dargestellte Isatol zu erhalten. Ich hatte mich erboten, einem seiner Praktikanten weitere Anleitung zu geben, was aber abgelehnt wurde. Darauf habe ich durch Hrn. Villforth in meinem Arbeitszimmer das Präparat von neuem darstellen lassen, was keine Schwierigkeiten machte²⁾, und habe auch hiervon nochmals ca. 0.1 g zu den beiden früheren Proben von mehreren Zehntelgrammen Hrn. Hantzsch übergeben. Die Substanz ist kristallographisch gemessen worden³⁾ und ist bei zahlreichen Lösungsversuchen und Krystallisationen natürlich eingehend auf ihre Einheitlichkeit untersucht worden. So scheidet sie sich namentlich aus Eisessig auf Zugabe von Wasser schon in der Hitze krystallisiert und völlig einheitlich ab.

Hantzsch behauptet nun: Die zur Verfügung gestellte Probe zeigte alle Zeichen einer unreinen Substanz, so besonders Abscheidung amorpher Massen beim Umlösen. Was darunter zu verstehen ist, läßt sich nicht klar ersehen. In Alkali löst sich die Verbindung völlig; und sollte gemeint sein, daß die alkalische Lösung beim Ansäuern die Verbindung in Flocken abscheidet, die, wie ich schon früher mitgeteilt habe, nicht mehr reines Isatol sind, so ist das eben eine Eigentümlichkeit der Verbindung, daß sie sich in alkalischer Lösung alsbald verändert, hat aber mit der Reinheit des Ausgangskörpers nichts zu schaffen.

¹⁾ S. 1260 führt Hantzsch selbst an, daß ein unreines oder nicht richtig dargestelltes Silbersalz öfters eine braune Farbe besitzt.

²⁾ Die Bemerkung von Hantzsch, nach meiner Angabe gelinge die Darstellung des Isatols nicht immer, ist mir nicht erinnerlich, da sie bei sachgemäßer Ausführung bisher nicht fehlschlug.

³⁾ B. 53, 1545 [1920].

Hantzsch behauptet weiter, mein Isatol sei nur unreines Methylisatoid von Baeyer und Ökonomides. (Es ist das die früher von mir als Isatinon bezeichnete Substanz, welche sich bei späterer Untersuchung als mit dem Methylisatoid identisch erwiesen hat.) Da nun das Isatol gar nicht existiere und er dem Methylisatoid die von mir für das Isatol angenommene Formel zuerteilt, so nimmt er nun kurzer Hand den Namen Isatol für sich in Anspruch, überträgt ihn auf das Methylisatoid von Baeyer und setzt dadurch den Leser und Referenten in nicht geringe Verlegenheit. Ich behalte natürlich für mein Isatol den Namen bei und ebenso Methylisatoid für den von Baeyer und Ökonomides aus Isatin-lactimäther zuerst erhaltenen Körper. Hantzsch findet nun, daß mein Isatol mit Methylisatoid gemischt, nur eine Schmelzpunktsdepression von 1.5° gibt; mit cand. chem. Benade finde ich eine Depression von $3-6^{\circ}$, wobei noch etwa 3° vorher Sintern eintritt. Die Behauptung, daß die beiden Substanzen identisch seien, wird schon hierdurch umgestoßen, sie enthält aber auch noch einen Beobachtungsfehler. Methylisatoid schmilzt nach starker Dunkelfärbung unter lebhaftem Aufschäumen bei $226^{\circ 1)$, Isatol aber ohne wesentliche Verfärbung glatt bei 194.5° , wobei nur ein paar sehr kleine Bläschen zu beobachten sind. Die Mischung beider Substanzen schmilzt ebenfalls unter lebhafter Gasentwicklung und Dunkelfärbung. Wie kann also dem Isatol Methylisatoid beigemischt sein?

Weiter soll Isatol entgegen meiner Angabe Salzsäure anlagern und ein festes Hydrochlorid bilden. Ich habe das gar nicht behauptet, sondern mitgeteilt, daß Isatol sich in Salzsäure nicht löst, Methylisatoid dagegen leicht unter Bildung eines salzsauren Salzes. Es ist doch möglich, daß Salzsäure von stickstoffhaltigen Substanzen auch ohne Lösung gebunden werden kann. Hantzsch hat dann mit 0.9 mg Isatol auf »einer genauen Wage einwandfrei« nachgewiesen, daß sie mit Alkohol und Salzsäure befeuchtet und im Exsiccator zur Gewichtskonstanz gebracht, ca. 8% HCl addierten, wobei der Rückstand dunkler rot geworden war. Die Angabe ist unrichtig. Wir haben den Versuch mit 51.8 und 57.8 mg Isatol wiederholt und nur eine Gewichtszunahme von 1.2 und 0.3 mg gefunden. Die Substanz addiert also keine Salzsäure; auch konnte sie aus dem Rückstand wieder vollkommen rein erhalten werden.

Ferner führt Hantzsch an, daß Methylisatoid zwar langsam, aber sehr deutlich mit Diazo-methan reagiert und im Rückstand den von mir als Öl beschriebenen Isatol-methyläther ergibt. Ich

¹⁾ Meine erste Angabe über den Schmelzpunkt habe ich nicht zurückgenommen; an der von Hantzsch zitierten Stelle ist darüber nichts enthalten.

hatte beobachtet, daß Isatol mit Diazo-methan sehr leicht reagierte und einen nicht krystallisierenden Äther gab. Ein Beweis dafür, daß diese beiden amorphen Substanzen identisch sind, wird nicht angegeben, und eine Identität ist ausgeschlossen.

Unrichtig ist auch die Wiedergabe meiner Beobachtungen über die Molekulargewichts-Bestimmungen beider Substanzen. Ich habe nicht gefunden, daß Isatol und Methylisatoid in Essig- und Ameisensäure monomolekular, in Äthylenbromid und Phenol dimolekular assoziiert sind. Das trifft nur für das Methylisatoid zu. Isatol ist in siedendem Eisessig und schmelzendem Phenol trimolekular.

Auch lösen sich nicht beide in Alkali mit roter Farbe, sondern Isatol orange, das andere rot, beträchtlich tieferfarbig¹⁾, wie ich mit gleich konzentrierten Lösungen festgestellt habe.

Auf diese unrichtigen und ungenauen Angaben hin verneint Hantzsch die Existenz des Isatols. Nach seinen Worten »kann für mein Isatol überhaupt keine mit seinem Verhalten übereinstimmende Strukturformel aufgestellt werden oder mit anderen Worten, ein weiteres Isomeres kann nicht bestehen«. Ich führe noch die folgenden Eigenschaften als besonders charakteristisch und unterscheidend für beide Substanzen an.

Isatol:	Methyl-isatoid:
Bildet rote, prismatische Krystalle oder aus Essigsäure Nadeln.	Krystallisiert in honiggelben, vierseitigen, wesentlich anders geformten Prismen.
Löslich in 2000 Tln. Alkohol.	Löslich in 200 Tln. Alkohol.
Essigsäures Phenyl-hydrazin wirkt nicht ein.	Gibt ein krystallisiertes Phenyl-hydrazon.
Die alkalische Lösung gibt im Sonnenlicht keine Abscheidung.	Bildet unter diesen Bedingungen Anhydro- α -isatin-anthranilid.

Mit der Existenz des Isatols fällt natürlich die ganze Entwicklung der Isatin-Isomeren nach Hantzsch dahin, da das Isatol nach wie vor die Formel²⁾ $C_6H_4 \begin{matrix} <C \\ <N \end{matrix} \begin{matrix} >OH \\ >CO \end{matrix}$ behält, welche der beste Ausdruck für seine Reaktionen ist. Es erübrigt sich damit, seine Anschauungen noch im einzelnen zu widerlegen.

Es sei nur noch darauf hingewiesen, daß das Methylisatoid nach den Angaben von Hantzsch überhaupt kein Methyl enthält, da dieselbe Verbindung auch aus Isatin-silber und Äthyljodid erhalten werden soll. Es fehlt aber die nähere experimentelle Darlegung der letzteren Darstellungsart, und auch die analytischen Daten sind wenig

¹⁾ Vergl. B. 42, 445 [1909].

²⁾ B. 51, 1274 [1918].

überzeugend und im Gegensatz zu Baeyer und Ökonomides stehend, so daß eine Nachprüfung angezeigt erscheint¹⁾. Sehr bemerkenswert und mit den Hantzschschen Formeln erst recht nicht erklärbar ist nun aber die Existenz der von mir als Iso-methylisatoid²⁾ (früher Isatinol) bezeichneten desmotropen Form, die Hantzsch auch nicht erhalten konnte, weshalb er die Angabe einfach als unrichtig bezeichnet. Mit Hrn. Benade als Mitarbeiter habe ich die Verbindung jetzt zum dritten Male, allerdings erst nach zwei vergeblichen Versuchen, wieder isoliert. Es scheint, daß zu ihrer Bildung ein Säure-Überschuß vermieden werden muß. Wir erhielten die Substanz, als wir die nach der früheren Vorschrift dargestellte alkalische Lösung langsam unter gutem Umschütteln tropfenweise mit Essigsäure versetzten, bis die Verbindung gerade ausfiel und die Lösung noch etwas rot blieb. Äußerlich ist dem Niederschlag nicht anzusehen, ob die eine oder andere Form vorliegt; das ergibt erst der völlig abweichende Schmelzpunkt.

Es wurde auch wieder konstatiert, daß das Methylisatoid trotz feinstens Pulvers mit $\frac{1}{2}$ -Natronlauge in 5 Min. noch nicht vollständig in Lösung gebracht werden konnte. Es scheint demnach, als ob die Substanz den Charakter einer Pseudosäure hat, oder daß mit Alkali der Ring ähnlich wie beim Isatin geöffnet wird. Mit der Existenz der desmotropen Form fallen auch die Vorstellungen von Hantzsch über die Natur der Isatoide vollständig hinweg.

Schließlich noch einige Worte über die von mir erhaltenen vier 5.7-Dimethylisatine³⁾, welche alle sehr gut charakterisiert sind, und zu denen vier ebenfalls in reinem Zustande erhaltene Äther gehören. Die verschiedenen Isomeren, die sich nicht nur in einer Richtung ineinander umwandeln lassen, sondern in umgekehrter Richtung einige Übergänge der einen Form in die andere zeigen (so geht der Dimethylisatin-III-methyläther — jetzt als Dimethylisatol-methyläther zu bezeichnen — durch Erhitzen mit Essigsäure glatt in Dimethylisatin-II-methyläther = -lactimäther über) hat Hantzsch alle mit rauchender Salzsäure behandelt und die bei der Anlagerung erfolgende Gewichtszunahme festgestellt. Ob bei dieser brutalen Methode Übergänge der einen Form in die andere erfolgen, hätte natürlich zuerst untersucht werden müssen. Daß solche eintreten, ergibt sich aus der vorher schon erwähnten Umlagerung des III-Methyl-

¹⁾ Diese hat bereits ergeben, daß das Methylisatoid nicht identisch ist mit dem aus Isatinsilber und Äthyljodid erhaltenen Äthylisatoid.

²⁾ B. 52, 440, 443 [1919]; 53, 1547 [1920].

³⁾ B. 51, 180, 1270 [1918]; 52, 437 [1919].

äthers in den II-Methyläther mittels Essigsäure, sowie aus der Überführung von Dimethylisatin III. in IV. durch Eisessig¹⁾ und ferner daraus, daß einige Präparate sich gegen Salzsäure nicht ganz einheitlich verhalten. Hantzsch bezeichnet diese Substanzen dann einfach als unrein²⁾. Die Folgerungen aus den optischen Untersuchungen sind schon deshalb bedeutungslos, weil nach Hantzschs Befund die optischen Unterschiede zwischen Isatin-*N*- und -*O*-methyläther auch nicht groß sind.

Aufs schärfste muß ich die Kritik zurückweisen, der er mit folgenden Worten Ausdruck gibt: »daß auch die Angabe von der Unlöslichkeit des sogen. Dimethyl-isatinons (gemeint ist Dimethylisatin IV.) in Alkalien unrichtig sein wird, konnte zwar wegen Mangels an Material nicht direkt nachgeprüft werden, wird aber mindestens höchst wahrscheinlich dadurch, daß die entsprechende Angabe G. Hellers von der Unlöslichkeit seines einfachen, nicht methylierten, sogen. Isatinons in Alkali von uns als unrichtig erwiesen worden ist« und weiter S. 1239: »Nach alledem existiert also weder das sogen. Dimethyl-isatin IV., noch der Äther der zugehörigen Enolform, noch das Dimethyl-isatin II.« Hantzsch schreibt mir hier eine Behauptung über die Unlöslichkeit des Isatinons (= Methylisatoid) in Alkali zu, die ich niemals gemacht habe. Ich habe nur angegeben, daß die Verbindung sich langsam darin löst; das Dimethylisatin IV. löst sich aber überhaupt nicht in Alkali und unterscheidet sich dadurch scharf von den drei übrigen Isomeren. Der Leser steht also vor der schroffen Tatsache, daß Hantzsch eine Substanz ableugnet, deren charakteristische Eigenschaft er gar nicht nachprobiert hat, was doch mit der kleinsten Menge hätte geschehen können. Bemerkte sei noch, daß ich solche in Alkali unlöslichen Substanzen noch bei anderen Isatinen gefunden habe, wie später mitgeteilt werden wird.

Der Dimethyl-isatin-IV-methyläther ist B. 51, 189 [1918] genau beschrieben. Daß auch das Dimethyl-isatin II. (Lactim) als solches scharf charakterisiert ist durch Krystallform, Schmelzpunkt,

¹⁾ Hantzsch schreibt mir S. 1237, Absatz 1, Angaben über das Verhalten des Dimethyl-isatins III gegen Schwefelsäure zu, die ich gar nicht gemacht habe.

²⁾ Da die Additionsfähigkeit gegen Salzsäure wieder mit wenig Substanz (z. B. mit 10, 8.6 und 3 mg) gewichtsanalytisch verfolgt worden ist, so sind die Angaben, namentlich auch im Hinblick auf die beim Isatol konstatierte mangelnde Bindungsfähigkeit für Salzsäure mit Vorsicht aufzunehmen.

Indophenin-Reaktion, Methyläther und Bildung eines eigenen β -Hydrazons, daran sei nur erinnert¹⁾.

Wenn also Hantzsch den Versuch macht, gut charakterisierte Substanzen, die er präparativ nicht nachzuarbeiten vermag, und die mit seinen Ansichten nicht vereinbar sind, dadurch aus der Welt zu schaffen, daß er ihre Existenz bestreitet, so muß ich das aufs energischste zurückweisen.

Auf eine ganz unverständliche Stelle in der Niederschrift von Hantzsch weise ich noch hin: B. 54, 1247 [1921], 150 mm v. o.

¹⁾ Die Fußnote von Hantzsch (S. 1252), ich hätte nachträglich bemerkt, daß ich für die Reinheit des Dimethyl-isatins II. nicht einstehen könne, kann sich nur auf eine Privatbemerkung beziehen des Inhalts, daß das Präparat für optische Untersuchungen vielleicht nicht völlig rein ist, da es, wie früher beschrieben, nur durch Auslese erhalten und nicht umkrystallisierbar ist. Die Substanz gibt mit Diazo-methan nicht den auf andere Weise erhältlichen Äther, sondern ein Chinolinderivat, was wohl als Spezialreaktion der Isatinreihe aufzufassen ist; sie teilt dieses Verhalten mit dem Isatin und dem Dimethylisatin-lactam. Unrichtig ist die Bemerkung von Hantzsch (S. 1239, Anm.), daß dieses farblose Derivat identisch ist mit dem aus dem Lactam erhaltenen, s. B. 52, 744 [1919]. Sonderbar ist auch die Bemerkung von Hantzsch: »Hellers Mitarbeiter Baumgarten hat mit Recht geschlossen: Keines der erhaltenen Isomeren kann die Lactimform besitzen, und es bleibt nur unverständlich, daß G. Heller, ohne neue Beobachtungen hinzugefügt zu haben, in diesen Berichten die entgegengesetzte, nach Obigem unhaltbare Auffassung sogar mit Bestimmtheit erwiesen zu haben glaubt«. Ich habe Hrn. Hantzsch persönlich eingehend auseinandergesetzt und B. 51, 1270 [1918] publiziert, daß reines Dimethylisatin-silber mit Jodmethyl den Lactimäther bildet, und daß dieser Äther auch aus Dimethylisatin II. mit Dimethylsulfat bei Wasserbad-Temperatur entsteht. Folglich muß Dimethylisatin II. das Lactim sein; auch bilden alle isomeren 5.7-Dimethyl-isatine einen eigenen Äther. Die Alkylierungsmethode entspricht offenbar der Beobachtung von Marmontoff (C. 1897, II 408), daß Triphenyl-carbinol und andere tertiäre Alkohole mit Äthylalkohol und konz. Schwefelsäure in Alkylverbindungen übergehen. Man kann also mit Dimethylsulfat bei 100° die Wirkung von Methylalkohol und Schwefelsäure hervorrufen.