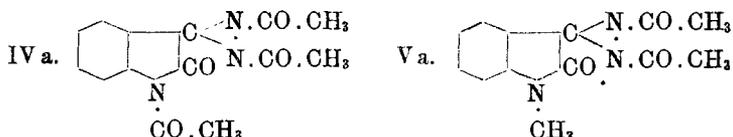
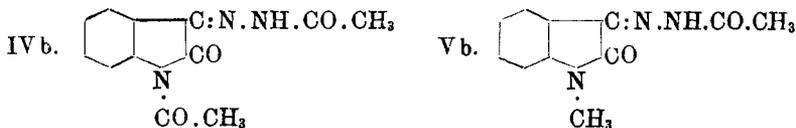


Studien an diesem Stoff besonders interessierte. Wir haben sie deshalb selbst aufs neue untersucht und sind dabei zu Ergebnissen gekommen, die ganz mit Staudingers Auffassung übereinstimmen.

Nach Staudinger läßt sich an der Hand des vorliegenden Versuchsmaterials noch nicht endgültig entscheiden, ob die Produkte der Einwirkung von Hydrazin auf Carbonylverbindungen allgemein Hydrazi- oder Hydrazonstruktur besitzen. Das natürlichere erscheint letzteres, es wird wohl jetzt auch allgemein angenommen. Einen experimentellen Beweis dafür sehen wir speziell bei den Isatinhydrazonen schon in ihrer lebhaften Färbung. Die isomeren Hydraziverbindungen dürften als gesättigte Abkömmlinge des farblosen Oxindols ebensowenig gefärbt sein wie ihre Muttersubstanz. Ferner müßte in diesem Fall Acetanhydrid mit Isatinhydrazon eine Triacetylverbindung (IV a.), mit *N*-Methylisatinhydrazon eine Diacetylverbindung (Va.) liefern. In Wirklichkeit entsteht aber

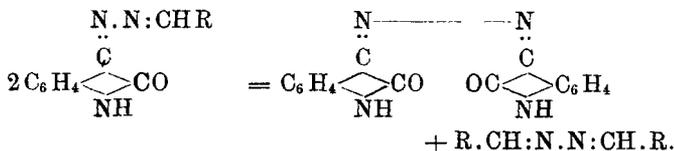


ein Diacetyl- bzw. ein Monoacetylderivat, die identisch sind mit den Kondensationsprodukten (IV b.) und (V b.) von Isatin bzw. *N*-Methylisatin mit Acethydrazid und sich danach nicht von Hydraziverbindungen, sondern von Hydrazonen ableiten.



gen, sondern von Hydrazonen ableiten.

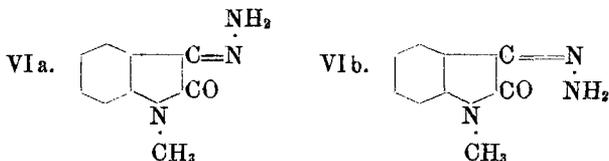
Die erneute Kondensation der Isatinhydrazone mit Carbonylverbindungen vollzieht sich in neutraler Lösung auch in der Wärme nur sehr allmählich und führt, falls die dabei entstehenden Stoffe unsymmetrisch konstituiert sind, leicht zu Gemischen, indem sich die primären Reaktionsprodukte nachträglich folgendermaßen umsetzen:



Durch eine Spur Mineralsäure wird sie aber außerordentlich beschleunigt, so daß es bei Anwendung dieses Kunstgriffs, wenn die

Versuchsbedingungen so gewählt werden können, daß die unsymmetrischen Azine sich ausscheiden, meist keine Schwierigkeit bietet, die Isatin-hydrazone mit einem zweiten Isatin-Molekül oder mit Aldehyden zu vereinigen. Mit Ketonen haben wir sie aber auch so bisher nicht zu kombinieren vermocht.

Während Isatin und *N*-Methyl-isatin in ihrem Verhalten gegen Hydrazin weitgehend übereinstimmen, macht sich ein auffälliger Unterschied zwischen beiden bemerkbar, wenn man die zugehörigen Isatinsäuren in essigsaurer Lösung damit zusammenbringt. Isatinsäure liefert auch bei Anwendung eines Hydrazin-Überschusses sogleich Azin bezw. eine Vorstufe davon, die sich durch vorsichtigen Salzsäure-Zusatz in kristallisierter Form abscheiden läßt, der Formel $C_{16}H_{14}O_4N_4 + 2H_2O$ entsprechend zusammengesetzt ist und sich beim Erwärmen mit schwach salzsäure-haltigem Alkohol fast augenblicklich in Isatin-azin verwandelt. *N*-Methyl-isatinsäure gibt bei der gleichen Behandlung ein Hydrazone, $C_9H_9ON_3$, das aber nicht wie das Hydrazone aus *N*-Methyl-isatin und Hydrazin bei 107° , sondern bei 163° schmilzt. Beide Isomere sind intensiv gefärbt. Wir glauben deshalb, daß es sich auch bei ihnen nicht um Strukturisomerie zwischen Hydrazone und Hydrazinverbindung, sondern um Stereoisomere VIa. und VIb. handelt, und hoffen, diese Auffassung bald durch weiteres Versuchsmaterial stützen zu können.



Versuche.

A. Isatin und Hydrazin.

I. Isatin-hydrazone (I).

Isatin-hydrazone kann entweder nach der Vorschrift von Curtius und Thun in alkoholischer oder auch in wäßriger Lösung dargestellt werden. Erwärmt man z. B. 14.7 g Isatin mit 200 ccm Wasser zum Sieden und fügt dazu 7 g käufliches 90-proz. Hydrazinhydrat, so schlägt die tiefrote Farbe der Lösung fast augenblicklich nach gelbbraun um, und das Hydrazone beginnt sich in bräunlichen Flocken abzuscheiden. Zur Vollendung der Reaktion digeriert man noch einige Stunden auf dem Wasserbade, läßt erkalten und saugt ab. Bräunlich-gelbe Blättchen, deren Schmp. wir — bei ziemlich raschem Erhitzen — etwas höher als Curtius und Thun, bei 229° fanden.

Nach dem Umkrystallisieren aus der 100-fachen Menge Alkohol flache, gelbe Nadelchen, die sich bei 237—238° unter lebhaftem Aufschäumen verflüssigen und sich im Vakuum der Volmer-Pumpe unzersetzt sublimieren lassen. Sie lösen sich im Gegensatz zu *N*-Methyl-isatin-hydrazon in heißer verd. Natronlauge mit orangeroter Farbe. Aus der Lösung krystallisieren beim Erkalten feine dunkelgelbe Nadeln (Na-Salz des Isatinsäure-hydrazons?), aus denen Essigsäure Isatin-hydrazon regeneriert. Beim Erwärmen mit verd. wäßriger oder alkoholischer Salzsäure liefert das Hydrazon neben Hydrazin zunächst Isatin-azin, das dann wegen seiner Schwerlöslichkeit nur langsam weiter in Isatin und Hydrazin gespalten wird.

N-Acetyl-isatin-acethydrazon (IVb.).

a) Aus 2 g Isatin-hydrazon und 10 ccm Acetanhydrid durch halbstündiges Kochen. Erstarrt beim Erkalten zu einem Krystallmagma. Nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol gelbe Nadeln. Schmp. 178°. Ausbeute 2 g.

0.0939 g Sbst.: 0.2026 g CO₂, 0.0393 g H₂O — 0.0857 g Sbst.: 13 ccm N (19°, 757 mm).

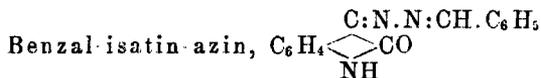
C₁₂H₁₁O₂N₃ (245.18). Ber. C 58.73, H 4.52, N 17.14.

Gef. » 58.87, » 4.68, » 17.38.

b) Aus 3.8 g *N*-Acetyl-isatin und 15 g Acethydrasid durch ein-stündiges Erwärmen in alkoholischer Lösung. Beim Verdunsten des Alkohols hinterblieb ein zähflüssiges Öl, das langsam erstarrte. Es wurde danach mit etwas kaltem Alkohol verrieben, abgesaugt und der Rückstand aus warmem Alkohol umkrystallisiert. Nadeln vom Schmp. 178° wie unter a).

0.0997 g Sbst.: 15.3 ccm N (21°, 751 mm).

C₁₂H₁₁O₃N₂. Ber. N 17.14. Gef. N 17.28.



Aus 1 g Isatin-hydrazon und 2 g Benzaldehyd in 100 ccm Alkohol durch halbstündiges Erwärmen. Wird danach der größte Teil des Alkohols abdestilliert, so scheiden sich beim Erkalten orangerote Nadeln ab, die nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 195° u. Zers. schmelzen.

0.0970 g Sbst.: 0.2575 g CO₂, 0.0451 g H₂O.

C₁₅H₁₁ON₃ (249.20). Ber. C 72.26, H 5.60.

Gef. » 72.40, » 5.20.

Die Kondensation durch Salzsäure zu beschleunigen, erwies sich in diesem Fall als unzuweckmäßig. Als 0.8 g Hydrazon und 0.8 g Aldehyd mit 40 ccm Alkohol + einem Tropfen rauchender Salzsäure erwärmt wurden, bildete sich schnell eine klare, orangerote Lösung, aus der aber binnen kurzem dunkelrote Nadeln von Di-isatin-azin auskrystallisierten:



Piperonyliden-isatin-azin, $C_8H_5ON:N.N:CH.C_6H_5 < \underset{O}{\text{C}} > CH_3$.

0.8 g Isatin-hydrazon werden mit 0.8 g Piperonal in 80 ccm Alkohol gelöst und heiß mit einem Tropfen rauchender Salzsäure versetzt. Beim Erkalten fällt das Azin in orangeroten Nadelchen aus. Sehr schwer löslich in Alkohol, leicht in siedendem Eisessig, aus dem es als rotgelbes Pulver wieder herauskommt. Schmp. 250—251° u. Zers.

0.1484 g Sbst.: 0.3562 g CO₂, 0.0574 g H₂O.

C₁₆H₁₁O₃N₃ (293.21). Ber. C 65.51, H 3.78.

Gef. » 65.48, » 3.80.

p-Nitrobenzal-isatin-azin, C₈H₅ON:N.N:CH.C₆H₄.NO₂.

Unter denselben Bedingungen mit 0.8 g *p*-Nitrobenzaldehyd. Orangerote Blättchen, praktisch unlöslich in Alkohol, sehr schwer in Eisessig; Schmp. 250—251° u. Zers.

0.1486 g Sbst. (Rohprodukt): 0.3314 g CO₂, 0.0428 g H₂O.

C₁₅H₁₀O₃N₄ (293.19). Ber. C 61.42, H 3.10.

Gef. » 60.84, » 3.22.

II. Di-isatin-azin (II.).

a) Ein Versuch, Di-isatin-azin direkt aus 2 Mol. Isatin und 1 Mol. Hydrazin in alkoholischer Lösung zu gewinnen, hatte nur ein sehr unbefriedigendes Ergebnis. 1.5 g Isatin wurden mit 0.3 g Hydrazinhydrat in 50 ccm Alkohol einige Stunden gekocht. Dabei schied sich anscheinend nur Isatin-hydrazon aus. Als dieses aber mit 150 ccm Alkohol zum Sieden erhitzt wurde, blieb eine kleine Menge dunkelroter Nadelchen zurück, die sich durch Schmp. und Löslichkeitsverhältnisse als Azin erwiesen.

b) Besser, aber immer noch nicht sehr glatt, gelingt die Darstellung des Azins aus Isatin und Hydrazin bei Gegenwart freier Salzsäure: Aus 1.5 g Isatin in 150 ccm Alkohol wurde nach einstündigem Kochen mit 0.4 g Hydrazinhydrat + 10 ccm *n.*-Salzsäure 1 g davon erhalten.

c) Am besten bereitet man das Azin aus Isatin-hydrazon und Isatin auf folgende Weise: 1.6 g Isatin-hydrazon werden mit 1.5 g Isatin in 160 ccm siedendem Alkohol gelöst und mit 2—3 Tropfen rauchender Salzsäure versetzt. Nach wenigen Augenblicken beginnt die Krystallisation des Azins. Die Ausbeute daran ist quantitativ.

d) Schließlich haben wir im Anschluß an frühere Beobachtungen¹⁾ noch versucht, das von Marchlewski²⁾ beschriebene Semicarbazon des Isatins durch kochendes Anilin in das Azin zu verwandeln, aber vergeblich. 2 g davon, die in 10 ccm siedendes Anilin eingetragen und noch 5 Min. damit gekocht wurden, gingen glatt in das entsprechende Phenyl-carbamidsäure-hydrazon, $C_8H_5ON:N.NH.CO.NH.C_6H_5$, über. Es krystallisiert aus Eisessig in gelben Nadeln, schmilzt bei 233° u. Zers. und ist identisch mit dem Kondensationsprodukt aus Isatin und Phenyl-carbamidsäure-hydrazid.

0.0743 g Sbst.: 12.9 ccm N (17° , 751 mm).

$C_{15}H_{12}O_2N_4$ (280.22). Ber. N 20.00. Gef. N 19.93.

Bei weiterem Kochen mit Anilin wird es allmählich zersetzt. Neben Diphenyl-harnstoff entstehen dabei aber nur nicht krystallisierende rote Schmierer.

Di-isatin-azin ist fast unlöslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in siedendem Pyridin oder Nitrobenzol, aus denen es in glitzernden, dunkelroten Nadelchen krystallisiert. Sie zersetzen sich nach vorherigem Sintern lebhaft bei $295-296^\circ$.

0.2022 g Sbst.: 0.4904 g CO_2 , 0.0690 g H_2O . — 0.1659 g Sbst.: 28.6 ccm N (18° , 742 mm).

$C_{16}H_{10}O_2N_4$ (290.20). Ber. C 66.15, H 3.47, N 19.35.

Gef. » 66.15, » 3.82, » 19.40.

Beim Erhitzen mit Eisessig und rauchender Salzsäure wird es zu Isatin und Hydrazin hydrolysiert. Heiße alkoholische Natronlauge löst es mit rotbrauner Farbe. Die Lösung bleibt beim Erkalten klar, erstarrt aber, mit Salzsäure übersättigt, nach einigen Augenblicken zu einem dicken Brei leuchtendroter Flocken, die beim Erwärmen das Azin zurückbilden. Digeriert man es mit der gleichen Menge Hydrazinhydrat und der 100-fachen Menge Alkohol auf dem Wasserbade, so geht es ziemlich schnell als Hydrazon in Lösung, das beim Erkalten in den bekannten, bei $237-238^\circ$ schmelzenden Nadelchen auskrystallisiert.

Mit Acetanhydrid liefert es nur ein Mono-acetylderivat: 0.5 g Azin wurden 3 Stdn. mit 50 ccm Acetanhydrid gekocht. Es ging dabei nach und nach in Lösung. Statt seiner schied sich be-

¹⁾ B. 34, 4297 [1901].

²⁾ B. 29, 1032 [1896] — Die kleine Menge brauner, in sämtlichen organischen Lösungsmitteln äußerst schwer löslicher Substanz, die Marchlewski erhielt, als er das Semicarbazon mit konz. Salzsäure auf 130° erhitzte, ist vermutlich Di-isatin-azin gewesen. Wir haben sie bei einer Wiederholung seines Versuches nicht wieder auffinden können.

reits in der Wärme ein Teil des Acetylierungsprodukts in flachen, dunkelgelben Nadeln aus, der Rest beim Erkalten. Es zersetzte sich von etwa 220° an ganz allmählich unter Dunkelfärbung, ohne eigentlich zu schmelzen, und wurde wegen seiner Schwerlöslichkeit für die Analyse nur durch Auswaschen mit Äther gereinigt.

0.1995 g Sbst : 0.4680 g CO₂, 0.0700 g H₂O.

C₂₀H₁₄O₄N₄ (374.26). Ber. C 64.16, H 3.77.

C₁₈H₁₂O₃N₄ (332.32). » » 65.04, » 3.64.

Gef. » 65.31, » 4.01.

Bei einem Versuch, 0.5 g davon durch 8-stündiges Kochen mit der zu völliger Lösung erforderlichen Menge Acetanhydrid (90 ccm) weiter zu acetylieren, erhielten wir neben etwas unverändertem Ausgangsmaterial nur dunkelbraune, nicht krystallisierende Zersetzungsprodukte. Unsere Bemühungen, das Diacetylazin aus *N*-Acetyl-isatin-hydrizon und *N*-Acetyl-isatin aufzubauen, scheiterten daran, daß letzteres schon bei kurzem Erwärmen mit einer Lösung von Hydrazin in 50-proz. Essigsäure entacyliert wird und nur gewöhnliches Isatin-hydrizon auskrystallisiert.

III. Isatinsäure und Hydrazin.

Wir lösten 3 g Isatin unter gelindem Erwärmen in 20 ccm Wasser + 10 ccm 5-n. Natronlauge, säuerten mit 25 ccm Wasser + 5 ccm Eisessig an, filtrierten und versetzten mit 2 g Hydrazinhydrat. Das Gemisch war am andern Morgen noch vollkommen klar, schied aber nach Zugabe von etwa 3 ccm rauchender Salzsäure nach einiger Zeit bräunlichgelbe Blättchen ab, die nach 6 Stdn. abgesaugt wurden; Ausbeute 1.3 g. Sie lösten sich schwer in siedendem Wasser, leicht (bis auf einen geringen rotbraunen Rückstand von Di-isatin-azin, der abfiltriert wurde!) und mit tiefgelber Farbe in verd. warmer Natriumacetat Lösung. Aus dieser Lösung fiel auf vorsichtigen Zusatz von (Salzsäure oder) Salpetersäure ein hellgelber, feinkrystallinischer Niederschlag aus, der nach 10 Min. abfiltriert und gut ausgewaschen wurde. Er färbte sich beim Erhitzen von 120° an erst hellrot, dann immer dunkler und zersetzte sich bei 248—250° unter Gasentwicklung.

0.1576 g Sbst.: 0.3070 g CO₂, 0.0716 g H₂O.

C₁₆H₁₄O₄N₄ + 2H₂O (362.26). Ber. C 53.02, H 5.01.

Gef. » 53.14, » 5.08.

Beim Erwärmen mit salzsäure-haltigem Alkohol lieferte er fast augenblicklich Di-isatin-azin. Beim Übergießen mit der 60-fachen Menge Acetanhydrid färbte er sich rot und ging beim Kochen damit schnell in die charakteristischen, schwerlöslichen, gelben Nadeln des Acetyl-di-isatin-azins über.

Das ursprüngliche Filtrat von diesem Stoff wurde 2-mal mit 10 ccm rauchender Salzsäure versetzt. Es begann nach einigen Minuten leuchtend rote Flocken auszuschleiden und erstarrte dadurch bald zu einer Gallerte. Der Niederschlag bildete nach dem Auswaschen und Trocknen ein undeutlich krystallines Pulver, seiner (bei verschiedenen Versuchen schwankenden) Zusammensetzung nach ein teilweise anhydriertes Di-isatinsäure-azin. Beim Erwärmen mit 40 ccm Alkohol verwandelte er sich, ohne sich völlig zu lösen, schnell in einheitliche dunkelrote Nadelchen von Di-isatin-azin. Ausbeute daran 1.6 g.

B. *N*-Methyl-isatin und Hydrazin.

I. *N*-Methyl-isatin-hydrazon, $C_8H_8 \begin{array}{c} C(:N.NH_2) \\ \diagdown \quad \diagup \\ CO \\ \diagup \quad \diagdown \\ N(CH_3) \end{array}$ (Schmp. 107–108°).

3.2 g *N*-Methyl-isatin in 10 ccm Alkohol werden mit 1.3 g Hydrazinhydrat in 4 ccm Wasser 1 Stde. auf dem Wasserbade erwärmt. Die rote Farbe der ursprünglichen Lösung schlägt dabei rasch in gelb um. Beim Erkalten trübt sich das Gemisch milchig und setzt ein gelbes Öl ab, das nach einiger Zeit krystallin wird. Es gibt, aus wenig Alkohol umkrystallisiert, gelbe, glänzende Nadelchen vom Schmp. 107–108°, die aber beim Liegen an der Luft bald matt und undurchsichtig werden¹⁾.

0.1160 g Sbst.: 0.2629 g CO₂, 0.0523 g H₂O. — 0.0998 g Sbst.: 20.9 ccm N (20°, 764 mm).

C₉H₉ON₂ (175.19). Ber. C 61.65, H 5.18, N 24.01.

Gef. » 61.80, » 5.04, » 23.79.

Im Gegensatz zum nicht methylierten Hydrazon löst sich der Stoff außer in Alkohol auch reichlich in Äther, Benzol, Aceton usw., dagegen nicht in verd. Natronlauge. Beim Erwärmen damit schmilzt er zu einem dunklen Öl zusammen, das z. T. mit Wasserdämpfen flüchtig zu sein scheint und noch nicht näher untersucht ist. Mit kalt gesättigter alkoholischer Pikrinsäure-Lösung liefert er ein rotes Pikrat vom Schmp. 112°, in ätherischer Lösung mit trockenem Salzsäuregas ein rotes Chlorhydrat vom Schmp. 182°. Beim Erwärmen mit verd. wässriger oder alkoholischer Salzsäure verwandelt er sich schnell in Di-(*N*-methyl-isatin)-azin. Seine thermische Zer-

¹⁾ Bei wiederholter Darstellung dieses Hydrazons haben wir statt seiner zweimal einen Stoff gleicher Zusammensetzung erhalten, der nach vorherigem Erweichen erst bei 155–160° schmolz und vielleicht mit dem unter III. beschriebenen Isomeren vom Schmp. 163° identisch ist. Die näheren Umstände, von denen seine Bildung aus *N*-Methyl-isatin und Hydrazin abhängt, haben wir trotz systematischer Abänderung der Versuchsbedingungen noch nicht ermitteln können.

setzung unter vermindertem Druck (15 mm) gibt nur wenig *N*-Methyl-oxindol¹⁾ (aus heißem Wasser gelbliche Nadeln vom Schmp. 88°), in der Hauptmenge geht er in ein schwarzes, nur zum kleinen Teil in Alkohol lösliches Harz über.

N-Methyl-isatin-acetylhydrazon, $C_6H_4 \left\langle \begin{array}{l} C(:N.NH.CO.CH_3) \\ N(CH_3) \text{-----} CO \end{array} \right\rangle$,

nach denselben Verfahren wie *N*-Acetylisatin-acetylhydrazon bereitet, krystallisiert aus Alkohol in dünnen, gelben Nadeln und schmilzt bei 143°.

0.1012 g Sbst.: 0.2262 g CO₂, — H₂O. — 0.1043 g Sbst.: 18.1 ccm N (22°, 756 mm).

C₁₁H₁₁O₂N₃ (217.18). Ber. C 60.80, H 5.11, N 19.35.
Gef. » 60.96, » — » 19.32.

Benzal-*N*-methyl-isatin-azin, C₉H₇ON:N.N:CH.C₆H₅.

Aus 1.6 g Hydrazon und 2 g Benzaldehyd in 10 ccm Alkohol durch halbstündiges Kochen. Fällt beim Erkalten in roten Blättchen aus, Schmp. nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Alkohol 156°.

0.0990 g Sbst.: 0.2657 g CO₂, 0.0452 g H₂O.

C₁₆H₁₃ON₃ (263.21). Ber. C 72.98, H 4.98.
Gef. » 73.21, » 5.11.

p-Nitrobenzal-*N*-methyl-isatin-azin, C₉H₇ON:N.N:CH.C₆H₄.NO₂.

Aus 0.5 g Hydrazon und 0.5 g *p*-Nitro-benzaldehyd in 15 ccm Alkohol durch einen Tropfen rauchender Salzsäure. Es löst sich kaum in kochendem Alkohol, dagegen ziemlich gut in Eisessig und krystallisiert daraus in orangefarbenen Nadelchen vom Schmp 245—246°.

0.1412 g Sbst.: 0.3219 g CO₂, 0.0500 g H₂O.

C₁₆H₁₂O₃N₄ (307.21). Ber. C 62.52, H 3.61.
Gef. » 62.21, » 3.96.

Bei einem Parallelversuch wurde die alkoholische Lösung der Komponenten ohne Salzsäure-Zusatz anderthalb Stunden gekocht. Sie färbte sich langsam orangerot und begann dann ein Gemisch orange- und hellgelber Nadelchen auszuscheiden. Beim Aufkochen mit Ei-essig blieben letztere größtenteils ungelöst. Sie erwiesen sich durch Schmp. (298°) und sonstige Eigenschaften als *p*-Nitrobenzal-azin²⁾, während aus dem Filtrat durch Di-*N*-methylisatin-azin verunreinigtes *p*-Nitrobenzal-*N*-methylisatin-azin auskrystallisierte.

II. Di-*N*-methyl-isatin-azin, C₉H₇ON:N.N:C₉H₇ON.

Aus 1.75 g *N*-Methylisatin-hydrazon (Schmp. 107°) und 1.6 g *N*-Methyl-isatin in 30 ccm Alkohol durch einen Tropfen Salzsäure. Nach 12 Stdn. wird abgesaugt und aus Eisessig umkrystallisiert.

¹⁾ Colman, A. 248, 120 [1888].

²⁾ Curtius und Lublin, B. 33, 2465 [1900]

Hellrote Nadelchen, die sich von 235° an dunkel färben und sintern und sich je nach der Schnelligkeit der Wärmezufuhr von 240—245° unter lebhaftem Aufschäumen zersetzen.

0.0971 g Sbst.: 0.2422 g CO₂, 0.0374 g H₂O.

C₁₈H₁₄O₂N₄ (318.24). Ber. C 67.90, H 4.43.

Gef. » 68.03, » 4.31.

Di-*N*-methylisatin azin löst sich in allen in Betracht kommenden Lösungsmitteln erheblich leichter als die nicht methylierte Verbindung. Durch Erwärmen mit einer alkoholischen Lösung von Hydrazinhydrat wird es glatt in das zugehörige Hydrazon vom Schmp. 107° übergeführt.

III. *N*-Methyl-isatinsäure und Hydrazin.

Genau wie unter A III. werden 3.2 g *N*-Methyl-isatin durch verd. Natronlauge zur Isatinsäure aufgespalten und nach dem Ansäuern mit Essigsäure mit 2 g Hydrazinhydrat zusammengebracht. In diesem Fall trübt sich aber die Mischung bald und setzt rötliche Öltropfen ab, die allmählich erstarren. Sie werden am nächsten Tage durch Aufnehmen mit heißem Methylalkohol von etwas nebenbei entstandenem Azin befreit und durch öfteres Umkrystallisieren aus möglichst wenig Methylalkohol weiter gereinigt. Man erhält so schließlich schiefwinklige, rote Prismen, die sich zu einem dunkelgelben Pulver zerreiben lassen und unter langsamer Gasentwicklung bei 162—163° schmelzen. Ausbeute etwa 2 g.

0.1914 g Sbst.: 0.0863 g CO₂, 0.4302 g H₂O. — 0.1694 g Sbst.: 0.3318 g CO₂, 0.0828 g H₂O.

C₉H₅ON₂ (175.19). Ber. C 61.65, H 5.18.

Gef. » 61.32, 61.47, » 5.03, 5.47.

Aus den essigsäuren Mutterlaugen davon fällten 10 ccm rauchender Salzsäure hellrote Krystallflocken des Azins, das aus siedendem Alkohol in mikroskopischen Nadelchen (Schmp. 239—240° u. Zers.) herauskam.

Von Derivaten des hochschmelzenden Hydrazons haben wir bisher die Acetylverbindung, die *p*-Nitro-benzalverbindung und das Kondensationsprodukt mit *N*-Methyl-isatin untersucht. Alle drei glichen in Farbe, Krystallform und Löslichkeitsverhältnissen weitgehend den entsprechenden Abkömmlingen des niedrigschmelzenden Isomeren. Auch die Schmelzpunkte der Acetyl- und *p*-Nitro-benzalverbindungen stimmten überein. Dagegen fanden wir den Zersetzungspunkt des Di-*N*-methyl-isatin-azins aus dem Hydrazon vom Schmp. 162—163° etwas höher, bei 251—253°. Es gab mit alkoholischer Hydrazinlösung ein Hydrazon, das bereits unterhalb 90° zu schmelzen begann, wie eine Mischung der beiden Isomeren.