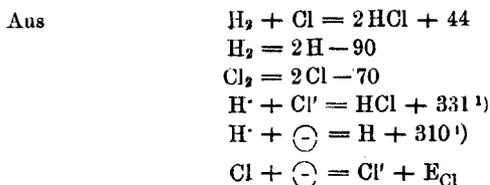


Bei der noch keineswegs genügenden Kenntnis der Molekularwärme von Cl_2 sind genauere Berechnungen vorerst unzulässig.

Mit Gewißheit folgt jedenfalls aus den Dissoziationsbestimmungen, daß die Dissoziationswärme ganz wesentlich kleiner ist als 106000 und für $T = 0$ bei 70000 cal. liegt.

Die so gewonnene Dissoziationswärme des Cl_2 ermöglicht jetzt auch die so wichtige Elektronen-Affinität des Chlors einigermaßen genau zu berechnen, d. h. die Wärmetönung $\text{Cl} + \ominus = \text{Cl}' + E_{\text{Cl}}$.



folgt

$$E_{\text{Cl}} = 44/2 + 90/2 + 70/2 - 331 + 310 = 81 \text{ Cal.}$$

während gilt

$$E_{\text{Br}} = 73 \quad \text{und} \quad E_{\text{J}} = 66^2).$$

Dieser Wert von E_{Cl} paßt also entschieden besser in die Reihe, als die bisher auf 100 bis 119 geschätzten.

Bei der Untersuchung standen uns, wie auch hier mit Dank erwähnt sei, Mittel der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaften zur Verfügung.

126. Gustav Heller und Walter Benade:

Über die Natur der Isatoide.

(Mitteilung aus d. Labor. für angew. Chemie u. Pharmazie d. Univ. Leipzig.)

(Eingegangen am 27. Februar 1922.)

Vor einiger Zeit hat A. Hantzsch³⁾ Stellung zu den Versuchen von G. Heller über neue Isomerien in der Isatin-Reihe genommen, worauf bereits erwidert worden ist⁴⁾; dabei wurde schon erwähnt, daß eine Untersuchung mit Walter Benade im Gange sei über die Isatoide, welche Hantzsch nicht entsprechend den analytischen Daten von Baeyer und Oekonomides⁵⁾ als Verbindungen von

¹⁾ P. Knipping, Ztschr. f. Phys. 7, 337 [1921].

²⁾ P. Knipping, l. c., umgerechnet für eine Dissoziationswärme von H_2 von 90, anstatt 80.

³⁾ B. 54, 1221; 54, 1257 [1921]. ⁴⁾ B. 54, 2214 [1921].

⁵⁾ B. 15, 2094 [1882].

einem Molekül Isatin und einem Molekül Isatin-*O*-alkyläther auffaßt, sondern als Isomere des Isatins. Er kommt anscheinend dazu durch den Befund, daß Methyl- und Äthyl-isatoid identisch seien, da sie gleichen Schmelzpunkt hätten und keine Depression beim Misch-Schmelzpunkt ergäben. Diese Angabe ist, um das vorwegzunehmen, unrichtig. Die reinen Verbindungen sind im Schmelzpunkt gut von einander unterscheidbar, allerdings ist der Misch-Schmelzpunkt anomal.

Hantzsch nimmt also an, daß die verschiedenen Isatoide nicht existieren, daß vielmehr, gleichgültig, ob man vom Isation-*O*-methyläther oder -äthyläther ausgeht, dasselbe Isatin-Isomere erhalten wird, welches er α Isatol¹⁾ nennt, und das als *p*-Lactim des Isatins aufzufassen sei; die Substanz schmelze bei 238—240° und gehe beim Umkrystallisieren in die stabile β -Form über, welche identisch ist mit der von Baeyer und Oekonomides beschriebenen; sie schmilzt in reinem Zustande bei 226°, beide unter Zersetzung.

Da Hantzsch seine α -Form bei der Umsetzung von Isatin silber mit Methyljodid in Benzol erhält, lag die Vermutung nahe, daß durch Umkrystallisieren der β -Verbindung aus Benzol der α -Körper entsteht. Das ist in der Tat, entgegen der Angabe von Hantzsch, der Fall. Methyl-isatoid löst sich aber nur sehr schwer in Benzol und erleidet beim längeren Kochen anscheinend zum Teil eine weitere Veränderung, wie sich aus der Art der Krystallisation ergibt. Dieses Präparat schmilzt dann bei 238—240° und besteht aus gelben Tafeln neben mikrokrystalliner Substanz; denselben Schmelzpunkt hat nach Hantzsch das aus Isatin-*O*-methyläther entstehende Präparat. Die reine α -Form aber, wie man sie durch rasches Krystallisieren kleiner Mengen Substanz aus Benzol erhält, namentlich auch ausgehend von der von G. Heller erhaltenen dritten Form des Methyl-isatoids, bildet einheitliche, vierseitige Tafeln und schmilzt bei 244° unter Zersetzung²⁾.

Baeyer und Oekonomides hatten den Beweis für die Richtigkeit der von ihnen angenommenen Zusammensetzung der Isatoide durch die Analyse des *i*-Butyl-brom-isatoids erbracht, da hier die prozentualen Differenzen zwischen den in Betracht kommenden Formeln genügend groß sind. Ohne dieses Resultat als unrichtig nachzuweisen, gründet Hantzsch seine Formu-

¹⁾ Daß ich den Namen »Isatol« für das von mir erhaltene Isatin-Isomere eingeführt habe, welches Hantzsch nicht nachzuarbeiten vermochte, und natürlich beibehalte, sei in Erinnerung gebracht; vergl. B. 54, 2217 [1921].

²⁾ Übrigens hat G. Heller schon vor Hantzsch gelegentlich die höher schmelzende Substanz beobachtet, aber zunächst nicht weiter verfolgt; vergl. B. 52, 443 Anm. [1919].

lierung auf folgende Zahlen. 21.4 mg und 15.0 mg Isatin-*O*-methyläther verloren beim Stehen 8.9 und 8.66 %, für den Gewichtsverlust von CH_2 sind 8.7 % berechnet. Dabei wird angegeben, »daß sich rund um den pulverisierten Methyläther ein leichter Beschlag von hellgelbem Isatol bildet, ein Zeichen davon, daß der Äther etwas flüchtig ist und als Dampf zu nicht flüchtigem Isatol verseift wird«. Wir fanden, als wir einige Zehntel Gramm Methyläther in etwa 3 cm breiter Schicht zwischen zwei Uhrgläsern von 10 cm Durchmesser einige Wochen im Exsiccator stehen ließen, daß dann besonders das obere Glas vollständig mit einem Überzug von Methyl-isatoid bedeckt war. Wir können deshalb dieser Bestimmungsmethode keinen Wert beimessen, ganz abgesehen davon, daß zuerst der quantitative Übergang des Isatin-*O*-methyläthers in α -Methyl-isatoid hätte nachgewiesen werden müssen. Nach der obigen Darlegung über den Schmelzpunkt dieser Substanz ist das nicht der Fall. Tatsächlich sind die beiden Analysen denn auch unrichtig. Ferner hat Hantzsch konstatiert, daß α -Methyl-isatoid sich quantitativ in die β -Verbindung umlagert, was für die Formel nichts besagt. Dann hat er die Menge der Salzsäure in dem Hydrochlorid der α -Verbindung an 76 mg bestimmt und für seine Formel stimmend gefunden; da die Differenz gegenüber der anderen Zusammensetzung nur 0.45 % beträgt, und der gefundene Wert auch für die zweite Formel in Betracht kommt, ist dieser Analyse ebenfalls kein Wert beizumessen, Ferner ist mit 72 mg β -Verbindung die addierte Salzsäure zu 11.66 % bestimmt worden, eine Zahl, die schon aus dem Grunde nichts besagt, weil sie oberhalb der Fehlergrenze liegt¹⁾.

Um neues Material für die Beurteilung der Isatoide beizubringen, haben wir die Methode, welche nach Baeyer und Oekonomides zum Methyl-isatoid führt, nämlich die Belichtung der Benzol-Lösung des Isatin-*O*-methyläthers, auf den Äthyl- und *n*-Propyläther übertragen und dabei die entsprechenden Substanzen, das Äthyl- und *n*-Propyl-isatoid erhalten. Die Äthylverbindung bildet sich leicht auch im Dunkeln.

Die drei Verbindungen sind nun, entsprechend ihrer Zusammensetzung, auch in ihren Eigenschaften durchaus homolog. Mit steigender Größe des Alkyls nehmen die Schmelzpunkte ab, die Löslichkeit dagegen zu. Während Methyl-isatoid bei 226° unter Aufschäumen schmilzt, verflüssigt sich Äthyl-isatoid unter den gleichen Erscheinungen bei 219° und die *n*-Propylverbindung bei 187° unter schwächerer Zersetzung. Auffallend ist, daß Methyl- und Äthyl-isatoid im Gemisch gleicher Teile keine Depression geben, sondern daß sogar eine geringe Erhöhung des Schmelzpunktes eintritt²⁾.

¹⁾ Auf die Brom-isatoide, welche Hantzsch ebenfalls als alkylfrei auffaßt, werde ich später zurückkommen.

²⁾ Über hierher gehörige anomale Fälle siehe R. Meyer, B. 52, 1249 [1919].

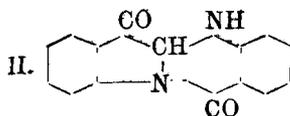
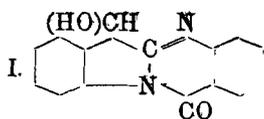
Die Löslichkeit in Eisessig gibt ebenfalls ein anschauliches Bild von den graduellen Unterschieden der drei Homologen. Während die Methylverbindung sich in 40 Tln. heißen Eisessigs löst, wird Äthylisatoid von 24 Tln. aufgenommen, die *n*-Propylverbindung löst sich dagegen schon in wenigen Teilen Eisessig. Ferner berechnen sich für die neuen Substanzen Analysenzahlen, durch die sie von einem Isatin-Isomeren wohl unterscheidbar sind.

Isatin	Ber. C 65.80, H 3.40, N 9.52.
Methyl-isatoid	» » 66.23, » 3.89, » 9.09.
Äthyl-isatoid	» » 67.08, » 4.34, » 8.69.
Propyl-isatoid	» » 67.85, » 4.76, » 8.33.

Alle drei Verbindungen haben basische Eigenschaften. In kaltem Alkali lösen sie sich nur schwer mit roter Farbe; vorsichtiger Zusatz von verd. Essigsäure zur alkalischen Lösung führte bei den neuen Verbindungen nicht zu einem Isomeren, sondern zu tiefer mit Gasentwicklung schmelzenden Substanzen, die wohl Gemische darstellen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die freiwillige Verseifung der verschiedenen Isatin-*O*-alkyläther nicht zu identischen Verbindungen führt, sondern zu Substanzen, die hinsichtlich ihrer Schmelzpunkte, prozentualen Zusammensetzung und Löslichkeit voneinander verschieden, aber homolog sind und noch eine dem zugrunde liegenden Äther entsprechende Alkylgruppe auf die bimolekulare Formel besitzen. Dem entspricht auch die von G. Heller und Jacobsohn beim Methyl-isatoid ausgeführte Methoxyl-Bestimmung nach Zeisel.

Wir haben nun versucht, die noch vorhandene Alkylgruppe abzuspalten, um das Isatoid selbst zu erhalten: in der Tat gelang die Reaktion durch Erhitzen des Methyl-isatoids mit Eisessig und Bromwasserstoff, aber wie die alkalische Lösung der Substanz schon durch Lichtwirkung in ein eigenartig gebautes Ringsystem — Anhydroisatin- α -anthranilid (IV.) von Friedländer und Roschdestwensky¹⁾ — übergeht, so bildet sich hier eine ähnliche, um zwei Wasserstoffatome reichere Form, welche durch Chromsäure in der Kälte glatt in die eben erwähnte Verbindung verwandelt wird. Man hat danach die Wahl zwischen zwei Symbolen, I. und II. Letzteres



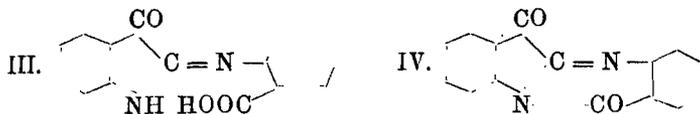
dürfte mit der leichten Bildung eines Phenyl-hydravons besser zu ver-

¹⁾ B. 48, 1841 [1915].

einigen sein. Die Verbindung kann als Anhydro-indoxyl- α -anthranilid bezeichnet werden. Sie wird auch aus dem Äthyl-isatoid bei gleicher Behandlung erhalten. Wodurch hier die Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen bei der Verseifung veranlaßt wird, ist nicht ersichtlich; erinnert sei an die früher festgestellte Tatsache, daß der Isatin-*N*-carbonsäure-ester leicht Wasserstoff addiert¹⁾. Die Substanz hat basischen Charakter und ließ sich nicht glatt aufspalten.

Die Tatsache der Bildung der Friedländerschen Anhydroverbindung in alkalischer Lösung und der dazu gehörigen Hydroverbindung bei der Verseifung zeigt, daß in den Isatoiden die Verkettung der beiden Isatin-Moleküle mittels der Indol-Kerne erfolgt sein muß; mit der bimolekularen Formel stehen auch die Molekulargewichts-Bestimmungen in Äthylenbromid und Phenol in Übereinstimmung²⁾.

Für die Beurteilung der Konstitution der drei isomeren Methylisatoide sind keine neuen Momente hervorgetreten; es sei deshalb auf die früher³⁾ angegebenen Symbole verwiesen. Auch die an und für sich nicht unwahrscheinliche Annahme, daß in der alkalischen Lösung die aufgespaltene Säure III.⁴⁾ vorliege, läßt sich nicht erweisen. Es findet beim Lösen des Methylisatoids in Alkali kein Farbenwechsel statt, und man müßte annehmen, daß durch Oxydation der alkalischen Flüssigkeit zunächst die Säure III. (α -Isatinanil-*o*-carbonsäure)



entstände, die sich dann zur Anhydroverbindung IV. schließen würde.

Die erwähnte Säure bildet sich leicht, wenn man die Benzol-Lösungen von Isatin-*O*-methyläther und Anthranilsäure aufeinander einwirken läßt. Durch Erhitzen der Eisessig-Lösung geht sie auch ohne Kondensationsmittel in die Anhydroverbindung IV. über, was durch Umschlagen der Farbe von Rot nach Gelb angezeigt wird. Die Verbindung löst sich in Alkali zunächst blau, verblaßt aber bald und eine Bildung des braunen, salzartigen Zwischenproduktes⁵⁾ erfolgt nicht. Es ist daher nicht wahrscheinlich, daß die Substanz als Durchgangprodukt in der alkalischen Lösung bei der Bildung des Anhydroisatin-anthranilids auftritt.

Auf den Vorwurf, den Hantzsch G. Heller mit der Behauptung macht, daß der Inhalt seiner Abhandlung⁶⁾ in allem unrichtig sei, können wir demnach erwidern, daß ihr Inhalt vollständig aufrecht

¹⁾ B. 51, 424 [1918]; 54, 1107 [1921]. ²⁾ vergl. B. 52, 442 [1919].

³⁾ B. 53, 1547 und 1548 [1920], Formeln II, III und V.

⁴⁾ ebendasselbst. ⁵⁾ B. 53, 1548 [1920]. ⁶⁾ B. 53, 1545 [1920].

erhalten werden kann, daß aber Hantzsch die von Baeyer und Oekonomides festgestellten Tatsachen über die Natur der Isatoide, die von G. Heller bestätigt waren, ohne genügende Beweise umzustürzen versuchte.

Beschreibung der Versuche.

Methyl-isatoid.

10 g Isatin-silber¹⁾ werden mit 40 g Benzol und 6 g Jodmethyl in zwei Einschmelzröhren nach gutem Umschütteln 1 Stde. auf 100° und nach erneutem Schütteln eine weitere Stunde erhitzt, falls die Umsetzung noch nicht vollständig ist, was an der dunkleren Farbe des Jodsilbers leicht zu erkennen ist. Am nächsten Tage wird von zurückgebildetem Isatin und Jodsilber abgesogen und mit kaltem Benzol nachgewaschen. Man überläßt das Filtrat der freiwilligen Verdunstung am Licht. Der Rückstand besteht zum größten Teil aus Methyl-isatoid; er wird fein zerrieben und noch einige Tage dem Licht ausgesetzt, dann mit wenig Benzol angerührt, filtriert und mit heißem Benzol so lange behandelt, bis dasselbe rein gelb abläuft. Aus den konzentrierten Mutterlaugen kann noch weitere Substanz durch Verdunsten im Lichte erhalten werden. Ausbeute 3.5 g. Durch zweimalige Krystallisation aus Eisessig erhält man die β -Form des Methyl-isatoids, deren Eigenschaften früher²⁾ beschrieben sind, ebenso wie die des Iso-methyl-isatoids³⁾ (γ -Verbindung).

Löst man die β -Form in viel heißem Benzol, so krystallisiert beim Erkalten ein Gemisch von hellgelben Täfelchen und mikrokrySTALLINER Substanz, welches bei 238—240° schmilzt, aus, während die reine α -Form durch rasches Umkrystallisieren der γ -Verbindung aus Benzol in einheitlichen Täfelchen vom Schmp. 244° unter Gasentwicklung und Schwärzung erhalten wurde. Durch Umkrystallisieren aus Eisessig geht die α - wieder in die β Form über.

0.1504 g Sbst.: 11.6 ccm N (20°, 760 mm).

$C_{17}H_{12}O_4N_2$. Ber. N 9.09. Gef. N 8.99.

Äthyl-isatoid.

Man erhält den Isatin-O-äthyläther durch den gleichen Ansatz unter Verwendung von 6.6 g Jodäthyl. Für die Bildung des Äthyl-isatoids, die in derselben Weise erfolgt, ist Licht nicht unbedingt er-

¹⁾ Dargestellt nach B. 49, 2770 [1916].

²⁾ B. 52, 441 [1919]. Die früher Isatinon genannte Substanz ist später als Methyl-isatoid erkannt worden; vergl. B. 53, 1546 [1920].

³⁾ B. 52, 443 [1919]. Ist zuerst als Isatinol beschrieben worden; vergl. B. 53, 1547 [1920].

forderlich, sie geht auch im Dunkeln leicht vor sich, und die Abscheidung kann durch Ligroin beschleunigt werden. Die Isolierung erfolgt wie bei der Methylverbindung: 3 g. Die Substanz ist in heißem Alkohol und Benzol mäßig schwer, schwer in Aceton und Essigester löslich. Aus 24 Tln. heißen Eisessigs zweimal umkrystallisiert, wird die Äthylverbindung in rötlichen, schiefwinkligen Rhomboedern erhalten, die sich bei 211–212° dunkel färben und bei 218–219° unter sehr lebhafter Gasentwicklung zersetzen. Der Misch-Schmelzpunkt mit Methyl-isatoid ergab Sintern und Dunkelfärbung von 207–209° ab, Zersetzung bei 227–228°.

0.1502 g Sbst.: 0.3715 g CO₂, 0.0610 g H₂O. — 0.1281 g Sbst.: 9.55 ccm N (21°, 758 mm). — 0.1255 g Sbst.: 9.50 ccm N (24°, 759 mm).

C₁₈H₁₄O₄N₂. Ber. C 67.08, H 4.34, N 8.69.

Gef. » 67.47, » 4.54, » 8.63, 8.72.

Von verd. Alkali wird Äthyl-isatoid langsam mit rot-oranger Farbe aufgenommen. Beim Stehen der alkalischen Lösung im Lichte schieden sich braune Flocken ab, die beim Auswaschen gelbes Anhydro-isatin- α -anthranilid ergaben. Ihre Menge schien geringer zu sein, als bei dem gleichen Ansatz mit Methyl-isatoid. Beim Versuche, die desmotrope γ -Form durch Ausfällen der alkalischen Lösung mit Essigsäure zu erhalten, resultierte eine Substanz, die sich bei 200° dunkel färbte und 1–2° höher unter Gasentwicklung schmolz, also wohl aus einem Gemisch bestand.

Löst man Äthyl-isatoid in heißem Benzol, wovon es schwer mit gelber Farbe aufgenommen wird, so krystallisieren beim Erkalten mikroskopische quadratische Körner aus, die aber nur wenig heller sind als die Ausgangssubstanz und im Schmelzpunkt keinen wesentlichen Unterschied zeigen. Auch Hantzsch hat beim Äthyl-isatoid, welches er allerdings als alkylfrei ansah, keine isomere Form beobachten können.

n-Propyl-isatoid.

Die Darstellung schließt sich an die der anderen Homologen vollständig an. Der durch freiwillige Verdunstung der Benzol-Lösung erhaltene Rückstand wird wieder mit demselben Lösungsmittel angerührt und die erhaltene Substanz (2.5 g aus 6.5 g Isatin-silber) aus Benzol umkrystallisiert, aus dem sie sich mit Krystall-Lösungsmittel in verwachsenen Tafeln abscheidet, und darauf zweimal aus Essigester. Sie bildet dann vierseitige, gut ausgebildete Prismen, die auch in heißem Alkohol und Aceton leicht löslich sind, sehr leicht in heißem Eisessig, sich oberhalb 180° allmählich dunkel färben und bei 187° unter Gasentwicklung schmelzen.

0.1523 g Sbst.: 0.3789 g CO₂, 0.0658 g H₂O. — 0.1322 g Sbst.: 9.7 ccm N (19°, 756 mm).

C₁₉H₁₆O₄N₂. Ber. C 67.85, H 4.76, N 8.33.
Gef. » 67.87, » 4.83, » 8.53.

Die Substanz zeigt, wie die Homologen, keine Indophenin-Reaktion, sondern nur rotbraune Färbung. Sie löst sich in verd. Alkali nur langsam mit roter Farbe, die im Licht allmählich verblaßt. Eine Bildung von Anhydro-isatin-anthranilid war nicht festzustellen. Bei dem Versuche, eine desmotrope Form darzustellen, entsprechend der früheren Vorschrift¹⁾, resultierte ein gelber, flockiger Niederschlag, der schon gegen 177° unter Gasentwicklung schmolz und in Soda und Ammoniak unlöslich war.

Es wurde auch aus Isatin-silber und *t*-Butyljodid ein Isatoid erhalten, welches noch leichter löslich war, sogar aus Ligroin krystallisierte, bei 147—148° schmolz, aber wegen geringer Ausbeute nicht näher untersucht wurde.

Anhydro-indoxyl- α -anthranilid (2.3-Benzoylen-4-keto-tetrahydro-chinazolin) (II.).

Die Lösung von 1 g Methyl-isatoid in 40 g Eisessig wurde mit 6 g 48-proz. Bromwasserstoffsäure versetzt und 4 Stdn. im Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten und Neutralisieren mit Natriumacetat schied sich die Substanz in bräunlichen Flocken aus: 0.8 g. In heißem Alkohol, Benzol, Aceton und Essigester ist die Verbindung sehr schwer, in heißem Eisessig mäßig leicht löslich, aus dem sie in braunroten, verwachsenen Tafeln krystallisierte, die bei 217—218° unter schwacher Gasentwicklung schmelzen.

0.1536 g Sbst.: 0.4041 g CO₂, 0.0582 g H₂O. — 0.1526 g Sbst.: 0.4014 g CO₂, 0.0566 g H₂O. — 0.1262 g Sbst.: 12.1 ccm N (20°, 762 mm).

C₁₅H₁₀O₂N₂. Ber. C 72.00, H 4.00, N 11.2.
Gef. » 71.77, 71.76, » 4.24, 4.15, » 11.2.

Die Substanz löst sich in konz. Salzsäure mit roter Farbe, in konz. Schwefelsäure braun-rot und zeigt keine abweichende Indophenin-Reaktion. Mit Zinkstaub und Essigsäure tritt keine Reduktion ein, erst auf Zusatz von Salzsäure entfärbt sich die Flüssigkeit bis zum schwachen Gelb; die filtrierte Lösung wird beim Stehen an der Luft wieder rot. Wird zu der alkoholischen Suspension Phenylhydrazin und Essigsäure gegeben, so scheidet sich beim Erwärmen ein schwer lösliches, gelbes Phenylhydrazon ab. In 25-proz. methyalkoholischer Kalilauge löst sich die Verbindung in der Kälte mit roter Farbe, die beim Stehen allmählich verblaßt. Nach Zugabe

¹⁾ B. 52, 443 [1919].

von Wasser und Essigsäure scheidet sich ein farbloses, amorphes Produkt ab. Beim Erwärmen der alkoholischen Kalilösung tritt erst starke Braunfärbung, nachher Verblässen ein. Von wässriger, 10-proz. Natronlauge wird die Substanz erst in der Wärme angegriffen, dabei trat ein nach Benzaldehyd und Chinolin riechendes Öl auf, welches sich beim Erkalten in Tröpfchen abschied und mit Wasserdampf nur sehr schwer als gelbe Lösung übergang. In dem Destillat wurde nur mit Pikrinsäure nach längerem Stehen eine leichte Trübung erhalten. Die Verbindung war bei der Reaktion nicht vollständig umgesetzt, wozu stärkere Lauge notwendig ist, und beim Ansäuern mit Essigsäure wurde nur amorphe Substanz erhalten.

Wird die Lösung des Anhydro-indoxyl-anthranilids in Eisessig kalt mit Chromsäure geschüttelt, so scheidet sich alsbald Anhydro-isatin- α -anthranilid (IV.) ab, vollständig auf Zugabe von Wasser; die Umsetzung erfolgte glatt und die Substanz krystallisierte aus Xylol in gelben Nadeln vom Schmp. 262° mit den Eigenschaften der Friedländerschen Verbindung.

Als 0,5 g Äthyl-isatoid in 12 g Eisessig mit 2 g Bromwasserstoff, wie oben, erhitzt wurden, bildete sich ebenfalls Anhydro-indoxyl-anthranilid in Menge von 0,4 g. Mit Chromsäure entstand unter den gleichen Bedingungen Anhydro-isatin-anthranilid.

127. Emil Fromm und Erich Siebert: Abkömmlinge des Dithio-äthylens und Dithio-acetylens und die Additionsfähigkeit mehrfacher Bindungen.

(Eingegangen am 13. Februar 1922.)

Das Chlor des Dichlor-äthylens, welches relativ schwer beweglich ist und weder durch Alkalien, noch durch Amine, noch endlich durch Schwefelalkalien zum Austausch gebracht werden kann, läßt sich nach Fromm und Benzinger¹⁾ durch Einwirkung von Natrium-mercaptiden leicht gegen Mercaptanreste austauschen. So wurden Dibenzyl-dithioäthylen, Diäthyl-dithioäthylen, sowie Bis-[*o*- und *p*-nitro-phenyl]-dithioäthylen dargestellt. Die substituierten Dithioäthylene addieren Brom zu Stoffen, aus welchen durch alkoholische Kalilauge Bromwasserstoff abgespalten werden kann, und so entstehen die substituierten Dithio-acetylene: R.S.C:C.S.R.

Es gelingt nicht, an die substituierten Dithioäthylene, Wasserstoff anzulagern; dagegen gelingt, wie erwähnt, die Anlagerung von

¹⁾ A. 394, 326.