

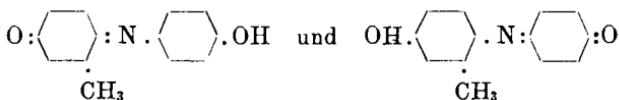
## 293. Gustav Heller: Über neue Isomeriefälle.

[Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 28. Oktober 1916.)

Die Tautomerie der Lactame ist eine typische und die Beweglichkeit des Wasserstoffatoms, welches die Erscheinung bedingt, so groß, daß zwei getrennte desmotrope Formen wohl niemals beständig sind. Es liegt also entweder das Lactam vor, wie beim Isatin, Hydro-carbostyryl und Piperidon<sup>1)</sup>, oder die Lactim-form wie beim Carbostyryl. Bei flüssigen Lactamen dürfte in der Regel ein Gleichgewicht beider Formen vorhanden sein<sup>2)</sup>.

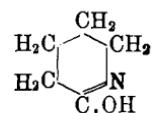
Man ist nun geneigt, bei Substanzen, welche die CO- und NH-Gruppe in *para*-Stellung zu einander haben und die zusammenfassend als *p*-Lactame bezeichnet werden mögen, die gleiche Beweglichkeit des Wasserstoffatoms anzunehmen, und findet dazu die Berechtigung in der Identität von Benzol-azo- $\alpha$ -naphthol und  $\alpha$ -Naphtho-chinon-phenylhydrazon nach Zincke und Bindewald, den Tautomerieerscheinungen der Phthaleine, der Nitroso-naphthole, der Indamine, Indophenole und ähnlicher Fälle. Aber hier treten schon Ausnahmen auf. So konnte ich früher zeigen<sup>3)</sup>, daß die beiden Symbole:



nicht tautomer sind, und daß das Indophenol aus *m*-Kresol und *p*-Amino-phenol verschieden ist von dem Farbstoff aus 6-Amino-3-oxy-1-methyl-benzol und Phenol. Das Gleiche war mit den Produkten aus *o*-Kresol und *p*-Amino-phenol einerseits, sowie 6-Amino-3-oxy-2-methyl-benzol und Phenol andererseits der Fall, und die Verschiedenheit geht auch auf die Derivate über.

Bezüglich der *p*-Lactame habe ich mit A. Sourlis<sup>4)</sup> zum ersten Male die Existenz zweier getrennter Formen nachgewiesen und ge-

<sup>1)</sup> Das von R. Wolffenstein (B. 25, 2785 [1892]) beschriebene Oxy-piperidin der nebenstehenden Formel bedarf noch einer näheren Untersuchung.

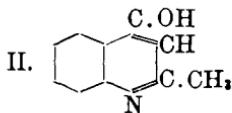
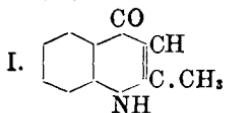


<sup>2)</sup> Über die eigenartige Ausnahme, welche Anthranil bildet, siehe B. 49, 531 [1916].

<sup>3)</sup> A. 392, 22 [1912].

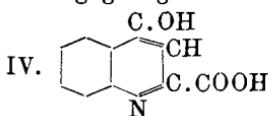
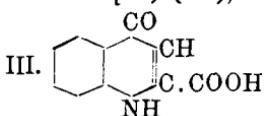
<sup>4)</sup> B. 41, 2693 [1908].

zeigt, daß  $\gamma$ -Keto-hydrochinaldin (I.) verschieden ist von  $\gamma$ -Oxy-chinaldin (II.). Es handelt sich hier nicht etwa um zwei desmotrope

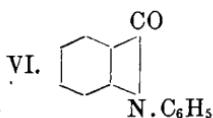
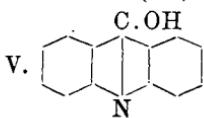


Formen, sondern um zwei völlig getrennte Substanzen, die nicht durch umlagernde Reagenzien oder durch Erhitzen in einander übergeführt werden können. Hierbei zeigt sich, daß das bei 230° schmelzende  $\gamma$ -Oxy-chinaldin beständig ist, während die Ketoverbindung weit unterhalb schon tiefgehende Zersetzung erleidet; ferner können Gemische beider Substanzen bis zur beginnenden Veränderung der Ketoverbindung erhitzt und dann wieder getrennt werden. Nur bei der Einwirkung von Chlorphosphor ergibt sich die Verwandtschaft, da auch die *p*-Lactamform recht glatt in  $\gamma$ -Chlor-chinaldin übergeführt werden kann<sup>1)</sup>.

Ebenso ist die aus  $\gamma$ -Keto-hydrochinaldin durch Oxydation erhaltenliche Carbonsäure (III.) verschieden von der  $\gamma$ -Oxy-chinolin- $\alpha$ -carbonsäure Camps<sup>2)</sup> (IV.), wie gleichzeitig gezeigt wurde.



Ein ähnlicher Fall schien beim Acridon vorzuliegen, da Kliegl und Fehrle<sup>3)</sup> mitgeteilt haben, daß sie bei der Reduktion von *N*-Oxy-acridon eine Verbindung erhalten haben, die sie als Acridol (V.) ansehen. Dieselbe Substanz ist von M. Freund<sup>4)</sup> in geringer Menge als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Aluminiumchlorid auf Benzol und *o*-Nitrobenzylchlorid gewonnen worden. Da die Verbindung in Alkali nicht löslich ist, kann sie nicht Acridol sein; sie ist vielmehr nach der verdienstlichen, unter Leitung von G. Goldschmidt ausgeführten Untersuchung von K. Drechsler<sup>5)</sup> als *N*-Phenyl-anthranyl (VI.) anzusehen.

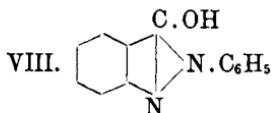
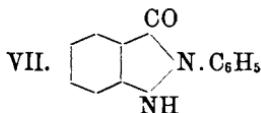


<sup>1)</sup> Die beiden Methylverbindungen,  $\gamma$ -Methoxy-chinaldin und *N*-Methyl-chinaldon zeigen dagegen nähtere Beziehungen. Siehe Beilstein, 3. Auflage, Band IV, S. 311 und Ergänzungsband.  $\gamma$ -Methoxy-chinaldin lagert sich bei 315° in Methyl-chinaldon um. Conrad und Limpach, B. 20, 956 [1887].

<sup>2)</sup> B. 34, 2712 [1901]. <sup>3)</sup> B. 47, 1629 [1914].

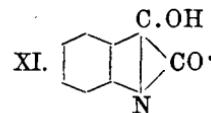
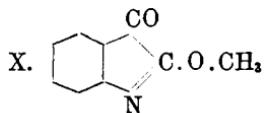
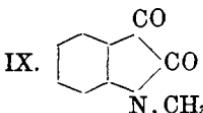
<sup>4)</sup> M. 17, 395. <sup>5)</sup> M. 35, 533.

Ein Fall von Desmotropie scheint dagegen zwischen 3-Keto-2-phenyl-1,3-dihydro-indazol (VII.) und dem 3-Oxy-2-phenyl-indazol Freundlers<sup>1)</sup> vorzuliegen. Gelegentlich meiner Unter-



suchungen über Anthranil wurde auch das Verhalten der *o*-Hydrazobenzol-monocarbonsäure gegen Essigsäureanhydrid untersucht und dabei eine Substanz erhalten, welche 13° niedriger schmolz als Freundler angegeben hatte. Auch zeigte sich ein Unterschied gegen Alkali, von dem beide mit schwach gelber Farbe aufgenommen werden. Da die eine Lösung etwas stärker farbig ist, nämlich die der Freundlerschen Substanz, welche durch Einwirkung von Pyridin und Phosphoroxychlorid auf die Hydrazobenzol-carbonsäure entsteht, dürfte sie aus später erwähnten Gründen wohl die Ketoform sein. Diese ist die unbeständiger und geht sehr leicht, schon durch wiederholtes Umlöschen, in die Oxyform über.

Ganz überraschend und von besonderem Werte war dann die Beobachtung, daß dem Isatin, dieser so gründlich und oft durchforschten Substanz noch eine neue Erscheinung abzugewinnen war. Bekanntlich sind hier Lactam- (IX.) und Lactimform (X.) in Gestalt



der Methylverbindungen leicht festlegbar. Erstere Substanz ist aus dem Natriumsalz des Isatins mit Jodmethyl von mir<sup>2)</sup> erhalten worden, letztere aus dem Silbersalz schon von A. v. Baeyer und Oeconomides<sup>3)</sup>. Dazu gesellt sich nun als dritter Typus die *p*-Lactimform. Sie besitzt selbständige Geltung, ist verschieden vom gewöhnlichen Isatin, krystallisiert, schmilzt einige Grade niedriger als dieses unter geringer Gasentwicklung, gibt mit Isatin eine beträchtliche Schmelzpunktsdepression, zeigt keine Ketonreaktionen mehr, die auch beim *p*-Lactam infolge des Einflusses der NH-Gruppe bezüglich der benachbarten α-Ketongruppe fehlen und nur bei der β-Ketongruppe vorhanden sind, gibt keine Indophenin-Reaktion und läßt sich durch Alkali in gewöhnliches Isatin überführen. Da letztere Umlagerung

<sup>1)</sup> Bl. [4] 1, 234 [1907]; [4] 9, 735 [1911]; Freundler und Laborderie, C. r. 143, 911 [1906].

<sup>2)</sup> B. 40, 1295 [1907].

<sup>3)</sup> B. 15, 2093 [1882].

langsam und glatt bei Zimmertemperatur eintritt, so ist damit zugleich die Monomolekularität der Substanz erwiesen. Molekulargewichtsbestimmungen, die bei der schweren Löslichkeit der Verbindung nur mit kleinen Mengen ausführbar waren, deuten aber auf Assoziation zum dreifachen oder noch größeren Molekül hin und dürften wohl durch Neigung zum kolloidalen Zustande zu erklären sein.

Gewonnen wird die Substanz, welche Isatol genannt werden möge, durch Erhitzen von *N*-Isatinsilber, das durch Einwirkung von heiß gesättigter, wäßriger Silberacetatlösung auf alkoholisches Isatin entsteht, mit Benzoylchlorid in feuchtem Benzol. Während Isatin-natrium in Benzol mit Benzoylchlorid schon bei Zimmertemperatur alsbald *N*-Benzoyl-isatin gibt, bildet sich diese Substanz aus dem Silbersalz nicht in merklicher Menge, sondern es findet unter Mitwirkung von Wasser eine 1.4-Addition statt, die zum Isatol führt. (Siehe später.)

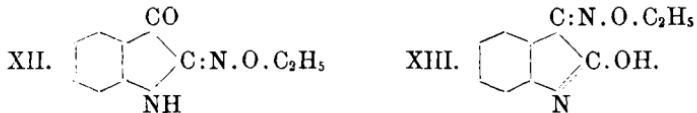
Die Neigung des Isatols, Derivate zu bilden, ist anscheinend sehr gering; doch konnte mittels Diazomethans der Isatol-methyläther, die dritte mögliche Alkylierungsform des Isatins, erhalten werden. Er ist gelb, zeigt aber keine Neigung zum Krystallisieren.

Das erwähnte *N*-Isatinsilber ist verschieden von der Verbindung, welche durch Umsetzung von Isatin-natrium mit Silbernitrat-lösung erhalten wird. Gemeinsam ist beiden Salzen das Verhalten gegen Jodmethyl, wobei in beiden Fällen *O*-Methyl-isatin entsteht. Aber es bestehen Unterschiede im Verhalten gegen Pyridin, Ammoniak und Natronlauge; ferner wird bei der Einwirkung von Benzoylchlorid und Benzol auf das *O*-Salz, wobei schon in der Kälte die Umsetzung beginnt, vorwiegend Isatin zurückgebildet neben wenig Isatol. Es läßt sich aus den gesamten Erscheinungen der Schluß ziehen, daß das früher beschriebene Silbersalz nicht einheitlich ist und außer der *O*-Verbindung etwas *N*-Salz enthält.

Mit der Isolierung des Isatols ist also die eigenartige und singuläre Tatsache verwirklicht, daß das Wasserstoffatom des Indolringes an drei verschiedenen Stellen in Funktion treten kann, und es ist von besonderem Interesse, das Verhalten desselben an den einzelnen Plätzen näher anzusehen. Im Isatol zeigt die Hydroxylgruppe die Eigenschaften eines schwachen Phenols; die Substanz löst sich in verdünnter Natronlauge, aber nicht in Soda und Ammoniak und wird aus der alkalischen Lösung mit Kohlendioxyd wieder abgeschieden. Ein Farbenumschlag findet bei der Salzbildung nicht statt.

Für das Isatin selbst läßt sich schon mit Hilfe der v. Baeyer-schen Untersuchungen festlegen, wie der Wasserstoff in der Imidoform, der sogenannten Pseudoisatinform, und im Hydroxyl am

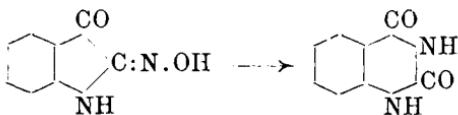
$\alpha$ -Kohlenstoff, der Lactimform funktioniert. Den ersten Fall beleuchtet das Verhalten des  $\alpha$ -Isato-äthyloxims<sup>1)</sup> (XII.).



Zunächst sei erwähnt, daß das Silbersalz dieser Substanz wie *N*-Isatinsilber mit Benzoylchlorid in Benzol unter Bildung von Chlor-silber in Reaktion tritt. Dabei wird eine braune Substanz erhalten, die nicht krystallisiert, aber offenbar dem Isatol analog konstituiert ist. Daraus folgt, daß die Salzbildung des  $\alpha$ -Isato-äthyloxims der Imidogruppe zuzuschreiben ist. Nun löst sich die Verbindung in Alkali mit violettblauer Farbe und bildet mit Natriumäthylat eine sehr intensiv blaue Lösung. Somit ergibt sich, daß das violett-schwarze Natriumsalz des Isatins, welches aus diesem mit Natrium-äthylat entsteht, ein *N*-Salz ist, wie auch von mir früher schon angenommen worden war.

Für die Reproduzierung der Baeyerschen Angaben wurde das  $\alpha$ -Isatoxim, welches nach der ersten Darstellung aus Äthyl-indoxylsäure nur sehr schwer zugänglich ist und auch nach Wieland und Gmelin<sup>2)</sup> nicht leicht zu beschaffen ist, auf einem einfacheren Wege hergestellt. Wie ich früher<sup>3)</sup> gezeigt habe, reagiert der *O*-Isatin-methyläther leicht mit Basen, wobei z. B. mit Phenylhydrazin das  $\alpha$ -Isatin-phenylhydrazon entsteht, welches sich als identisch erwiesen hat mit dem Baeyerschen Benzolazo-indoxyl. Es ergab sich nun, daß in gleicher Weise Hydroxylamin sofort einwirkt unter Bildung des gesuchten  $\alpha$ -Isatoxims.

Die blauen alkalischen Lösungen des  $\alpha$ -Äthyl-isatoxims werden beim Stehen, schneller beim Erwärmen farblos, und es fand sich, daß auch das  $\alpha$ -Isatoxim selbst derselben Umwandlung unterliegt; allerdings muß hier die alkalische Lösung einige Zeit im Wasserbade erhitzt werden, wobei Beckmannsche Umwandlung in den isomeren Benzoylen-harnstoff eintritt:



Das  $\beta$ -Isatoxim erleidet die gleiche Reaktion nicht, sondern wird nach Borsche und Sander<sup>4)</sup> nur durch Phosphorpentachlorid unter Bildung von *o*-Cyanphenyl-isocyanat aufgespalten.

<sup>1)</sup> B. 15, 782 [1882]; 16, 2192 [1883]. <sup>2)</sup> B. 41, 3512 [1908].

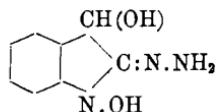
<sup>3)</sup> B. 40, 1293, 1297 [1907]. <sup>4)</sup> B. 47, 2815 [1914].

Für die Lactimform des Isatins schließlich ergibt sich die Funktion des Wasserstoffs aus dem Verhalten des gleichfalls von Baeyer erhaltenen gelben  $\beta$ -Isato-äthyloxims<sup>1)</sup>), dessen Formel (XIII) von Baeyer eindeutig bestimmt ist. Die Verbindung hat nur Phenolcharakter, löst sich in Natronlauge gelb mit schwachem Rotstich, was vielleicht auf ein Gleichgewicht mit geringem Gehalt der Lösung an N-Salz hindeutet und ist unlöslich in Soda und Ammoniak; dagegen ist das Silbersalz ziegelrot. Dadurch wird es verständlich, daß das O-Silbersalz des intensiver farbigen Isatins bordeauxrot ist. Der Imidwasserstoff im Isatin ist also der am stärksten saure, da die Verbindung, der im freien Zustande die Imidform zukommt, sich in verdünntem Ammoniak und, wenn auch schwierig, in Soda löst<sup>2)</sup>. Beweisend für die relativ starke Acidität des freien Isatins ist auch

<sup>1)</sup> Baeyer und Comstock, B. 16, 1707 [1883].

<sup>2)</sup> Nach zahlreichen Beobachtungen wird das Verhalten der Imidogruppe gegen Alkali bei cyclischen Verbindungen durch das ganze Ringsystem bestimmt. So zeigt das Indol selbst nach der Beobachtung von Weißgerber (B. 43, 3521 [1910]) schwach saure Eigenschaften, da es mit Natriumamid, Natrium und selbst mit Ätzkali unter Salzbildung reagiert, und diese Substanzen setzen sich mit Benzoylchlorid und Jodmethyl unter Bildung von N-Benzoyl-indol und N-Methyl-indol neben wenig  $\alpha$ - und  $\beta$ -Methyl-indol um. Ebenso zeigen bekanntlich das monocyclische Pyrrol und das tricyclische Carbazol saure Eigenschaften. Bei den sechsgliedrigen, imidhaltigen Ringen scheinen dagegen saure Eigenschaften viel seltener vorzukommen, daher ist  $\gamma$ -Keto-hydrochinaldin in Alkali unlöslich. Ähnlich ist auch das Verhalten der cyclischen N-Oxygruppe, die je nach der Art des Ringsystems teils saure, teils basische und auch amphotere Eigenschaften zeigt (B. 47, 2889 [1914]).

Bei dieser Gelegenheit möge darauf hingewiesen werden, daß das Reaktionsprodukt von N-Oxy-dioxindol mit Hydrazin die Zusammensetzung eines normalen Hydrazons besitzt; die dieser Auffassung entsprechende Formel

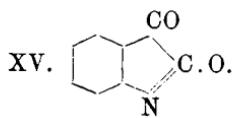
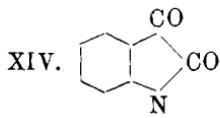


wurde aber bei der Beschreibung nicht in Betracht gezogen (B. 42, 478 [1909]), weil die Substanz sich nicht in Alkali löst. Da inzwischen weitere Arbeiten (B. 47, 1618, 2889 [1914]) ergaben, daß nicht alle N-Oxyverbindungen alkalilöslich sind, da ferner im Acetoxy-isatin beide CO-Gruppen gegen Phenylhydrazin reaktionsfähig sind (B. 39, 2343, 2346 [1906]) im Gegensatz zum Isatin, so besteht kein Grund mehr, die obige Formel der Verbindung abzusprechen.

die schon angeführte Tatsache, daß seine alkoholische Lösung Silberacetat zu zerlegen vermag unter Bildung von *N*-Isatinsilber. Auffallend bleibt nur, daß dieses Salz weniger lebhaft gefärbt ist, nämlich graurot, als das *O*-Silbersalz. Da das *N*-Natriumsalz fast rein schwarz ist, so ist diese Farbaufhellung zum Silbersalz, wobei man eine Vertiefung erwartete, vielleicht als Färbung zweiter Ordnung im Sinne von Piccard zu erklären.

Die Reaktionen der Isatinsalze lassen noch einige allgemeinere Schlußfolgerungen zu. Bekanntlich werden aus Silbersalzen von Lactamen mit Alkylhaloiden vorzugsweise die *O*-Derivate erhalten, aus den Alkalosalzen dagegen die *N*-Verbindungen. Hier zeigt sich nun, daß das Silberion selbst in neutraler Lösung zur Bildung von *O*-Salzen geneigt ist.

Für die Umsetzung derartiger Salze nimmt man in der Regel Addition in *ortho*-Stellung neben Substitution an. Damit wird aber das Wesentliche der Reaktionen nicht erklärt. Unter Hinweis auf die von mir entwickelten Anschauungen über Molekular- und Reaktions-schwingung<sup>1)</sup> ergibt sich Folgendes: Durch den Einfluß des Metalls befindet sich wahrscheinlich Isatinsilber in einem anderen Schwingungszustande als Isatinatrium und der nach Ablösung des Metallatoms durch Halogen verbleibende Rest (XIV.) kommt in einem anderen Zustand zur Reaktion, wenn Natrium entfernt ist, als wenn Silber ausgetreten ist. In ersterem Falle tritt Substitutionsreaktion ein, so bei der Methylierung und der Benzoylierung. Der Rest des Silbersalzes dagegen ist bestrebt, die herantretende Gruppe von sich abzuschieben. Die Methylgruppe tritt infolgedessen an den Sauerstoff, der zur Aufnahme derselben geneigt ist. Dagegen hat der Rest (XV.) nach Ablösung von Silber die Eigenschaft, das Bruchstück der



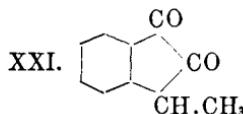
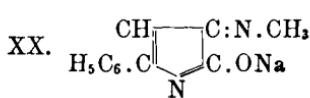
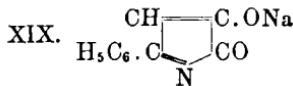
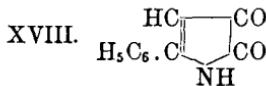
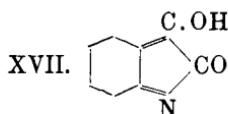
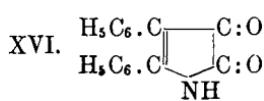
Halogenverbindung an sich zu ziehen: *O*-Isatinsilber gibt mit Methyljodid *O*-Methylisatin. Die Aufnahme der Benzoylgruppe am Sauerstoff führt dagegen nicht zu einer begünstigten Verbindung. Infolgedessen tritt bei Einwirkung von Benzoylchlorid auf *O*-Isatinsilber eine sekundäre Reaktion ein; die Benzoylgruppe sättigt sich mit Hydroxyl

<sup>1)</sup> A. 332, 286 [1904]; Z. Ang. 20, 1693 [1907]; B. 39, 2342 [1906].  
B. 46, 282 [1913].

zu Benzoesäure ab, und der Wasserstoff tritt an den Isatinrest; es bildet sich Isatin zurück. Für das *N*-Silbersalz ist die gleiche Reaktion, also Hinüberschieben des Benzoylrestes nach dem  $\alpha$ -Sauerstoff und sekundäre Bildung von Isatin nur untergeordnet, bevorzugt dagegen die Addition an den  $\beta$ -Sauerstoff, worauf dann auch hier sekundär Wasserstoff unter Isatolbildung angelagert wird, da das Isatol keine Neigung zur Bildung einer Benzoylverbindung zeigt, wie Versuche ergeben haben.

Aus den vorliegenden Ausführungen lassen sich verschiedene Schlußfolgerungen für nahe verwandte Verhältnisse ziehen:

Ruhemann<sup>1)</sup> hat das 2.3-Diketo-4.5-diphenyl-pyrrolin (XVI.) dargestellt, welches dem Isatin nicht nur in der Formel ähnlich ist, sondern auch, wie dieses, tiefrote Nadeln bildet und ein blaues Alkalosalz gibt. Genannter Autor zieht nun folgende Schlußfolgerungen. Da sich aus den Arbeiten A. v. Baeyers ergibt, daß die Fähigkeit, violette oder blaue Alkalosalze zu bilden, nur dann erhalten bleibt, wenn der Sauerstoff der  $\alpha$ -Ketongruppe durch einen zweiseitigen Rest ersetzt ist, nicht aber, wenn der Ersatz am  $\beta$ -Kohlenstoff vor sich gegangen ist, so bildet sich bei der Salzbildung eine *o*-chinoide Form (XVII.), von der sich die Salze ableiten.

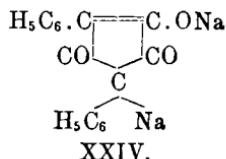
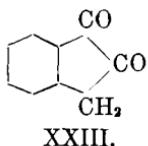
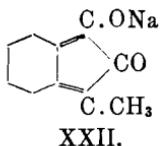


Dieselbe Sachlage haben Mumm und Münchmeyer<sup>2)</sup> bei dem 5-Phenyl-2,3-diketo-pyrrolin (XVIII.) gefunden, welches ziegelrot ist, und dessen Natriumsalz blauviolette Farbe hat und infolgedessen im Sinne der Formel (XIX.) formuliert wird, während das Salz der Imidverbindung rot ist und die Konstitutionsformel (XX.) besitzen soll.

<sup>1)</sup> Soc. 95, 986 [1909].

<sup>2)</sup> B. 43, 3345 [1910]

Später hat dann v. Braun<sup>1)</sup> nochmals ähnliche Verhältnisse beim 3-Methyl-1,2-indandion (XXI.) getroffen, welches ein rotes Öl bildet und ebenfalls ein blauviolettes Salz gibt, dem die Formel (XXII.) zuerteilt wird, und welches beim Benzoylieren 3-Methyl-3-benzoyl-indandion liefert. Es ist v. Braun und Heider später gelungen, im Benzolkern substituierte Derivate zu gewinnen, welche krystallisieren und entsprechende Farbenumschläge mit Alkali zeigen. Im übrigen sind aber diese Substanzen nach Formel und Reaktionen nur Homologe des einfachsten, von W. H. Perkin jun., Roberts und Robinson dargestellten Indandions (XXIII.). v. Braun knüpft



dieselben Erwägungen an seine Ergebnisse wie Ruhemann und erklärt die Benzoylierung durch 1,4-Addition, fügt auch hinzu, daß der Befund wichtig sei, weil er der von Heller für die blauvioletten Isatinsalze aufgestellten Formel die Hauptstütze entzieht, und daß die Umsetzungen des Isatinnatriums auch durch 1,4-Addition zu erklären seien.

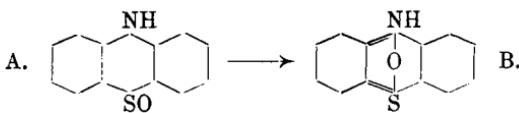
Für das Diketo-diphenyl-pyrrolin von Ruhemann und das Phenyl-diketo-pyrrolin von Mumm und Münchmeyer läßt sich nun bei der großen Ähnlichkeit der Substanzen und ihrer Alkalosalze mit Isatin die richtige Formulierung für letztere ohne weiteres geben. Die *o*-chinoide Formel Ruhemanns für die Isatinsalze ist nur eine andere Schreibart der Isatolsalze, und da diese eine gesonderte Existenz besitzen, ist eben die ganze Schlußfolgerung hinfällig. Der relativ schwachen Färbung des Isatols und seiner Salze scheint die Formel mit zentraler Bindung, ähnlich wie bei den Acridinen, mehr zu entsprechen, als die *o*-chinoide Schreibart. Es muß demnach auch für die Pyrrolinderivate angenommen werden, daß ihre Salze Stickstoffsalze sind.

Wie erklärt sich nun der Umstand, daß die  $\alpha$ -Substitutionsprodukte des Isatins violette bis blaue Salze liefern, die  $\beta$ -Abkömmlinge dagegen nicht? Die Erscheinung tritt eben nur dann ein, wenn die Imidgruppe Salze bildet, wie bei dem oben erwähnten  $\alpha$ -Isato-äthyl-

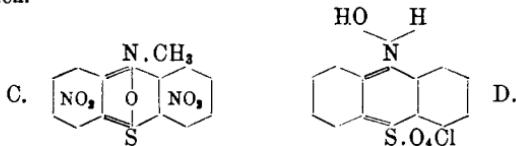
<sup>1)</sup> B. 46, 3042, 3250 [1913]; v. Braun und Heider, B. 49, 1268 [1916].

oxim und dem Benzaldehyd-indogenid, welches sich in dem alkoholischen Kali mit grünblauer Farbe löst. Übrigens sind die  $\alpha$ -Derivate intensiver farbig, als die  $\beta$ -Verbindungen und dann naturgemäß auch bei der Salzbildung; dem blauen  $\alpha$ -Indogenid (Indigo<sup>1</sup>) stellt sich das

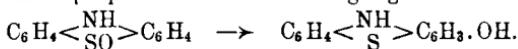
<sup>1)</sup> Die neue Indigo-Formel von Claasz (B. 45, 1015 [1912]; B. 49, 2079 [1916]) ist nicht haltbar. Er führt den Betaintypus auf eine frühere Publikation zurück und sagt: »Für derartige Überlegungen sind die von Barnett und Smiles (Soc. 97, 186 [1910], C. 1910, I 1600) gemachten Beobachtungen recht bemerkenswert. Es gelang diesen Forschern, das farblose Sulfoxid (A) in ein tiefblaurot gefärbtes Isomeres:



umzulagern, für welches sie die Konstitution (B) nachgewiesen haben.« Ich habe an der angeführten Stelle eine derartige Feststellung nicht finden können; dort ist nur von einem rötlichbraunen, wasserhaltigen Dinitro-N-methyl-phenazoniumhydroxyd die Rede, für dessen wasserfreie Form das Symbol C angenommen wird, welches aber nicht bewiesen ist; auch verläuft die Reaktion nicht einheitlich.



Dagegen beobachteten Barnett und Smiles (Soc. 95, 1265 [1909]), daß Diphenylaminsulfoxid von alkoholischer Salzsäure in Phenazthioniumchlorid verwandelt wird. Ferner teilen Hilditch und Smiles (Soc. 101, 2294 [1912]) mit, daß Diphenylaminsulfoxid mit Essigsäure unter Wanderung des Sauerstoffs zu einer purpurähnlichen Masse umgelagert wird:



Mit Überchlorsäure erhielten Pummerer und Gaßner (B. 46, 2313 [1913]) aus demselben Sulfoxid ein braunrotes Perchlorat, dem sie die Formel D zuerteilen.

Wie man sieht, sind also noch andere Deutungsmöglichkeiten vorhanden. Es liegt somit kein Analogon für die cyclische Betainform vor, und nach den bisherigen Beobachtungen kommt neben der *p*-Lactam- nur die Lactimform in Betracht. Auch ist die mit dem Anthranil im Gleichgewicht befindliche Anthroxanform in der *p*-Reihe bisher nicht beobachtet worden; sie wäre auch anders zu formulieren, als die Betainformel.

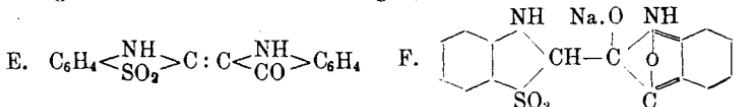
Die ferner angeführte Tatsache, daß die Thionylgruppe SO keine chromophoren Eigenschaften zeigt (B. 45, 1016 [1912]), ist nicht beweisend. Die angeführten Beispiele beziehen sich entweder auf offene Ketten oder sechsglie-

rote  $\beta$ -Indogenid (Indirubin) an die Seite; dem dunkelroten  $\alpha$ -Isatinphenyl-hydrazon<sup>2)</sup> das gelbe  $\beta$ -Derivat, dem gelbbraunen  $\alpha$ -Isatinanilid das goldgelbe  $\beta$ -Derivat. In anderen Fällen verschwinden die Unterschiede, wie bei den Oximen, die beide gelb sind und sich ebenso in Alkali lösen, weil nur die Oximgruppen zur Salzbildung herangezogen werden. Daß auch hier die Imidogruppe Salze geben kann, ergibt sich aus der Beobachtung, daß  $\alpha$ -Isatoxim mit Natrium-

drige Ringe. Ebenso wie die NH-Gruppe ganz verschiedene Eigenschaften zeigt, je nachdem sie in einem fünfgliedrigen oder sechsgliedrigen Ringe steht (vergl. Anmerkung 2 S. 2762), so braucht es nicht als befremdlich zu erscheinen, daß die SO-Gruppe in dem Ringsystem des Indigos, welches durch weitgehende Änderung den Typus nicht verloren, keine Farbschwächung hervorruft.

Daß Farbstoffe (B. 49, 2079 [1916]) ihre Farbe und ihren Charakter lediglich chinoiden Bindungen verdanken, ist keineswegs richtig und namentlich für Azofarbstoffe nicht zutreffend. Man kann hier wohl annehmen, daß der Farbumschlag bei der Salzbildung auf chinoide Umlagerung zurückzuführen ist, wobei aber auch die nicht chinoide Form ein Farbstoff ist. Auch gelingt es, den Effekt auf der ausgefärbten Faser hervorzurufen, die beide Nuancen festhält.

Hr. Claasz glaubt ferner einen experimentellen, absoluten Beweis für die Betainformel des Indigos erbracht zu haben. Er soll darin bestehen, daß das Indigoid E mit Alkali das Salz F gibt, welches ein blauer Farbstoff ist.



»Es enthält weder die konjugierte Atomgruppe  $CO:C.CO$  noch das Chromogen  $C:C$ . Aber auch jede Tautomerie, die eine chinoide Bindung in anderem Sinne erklären könnte, ist ausgeschlossen. Demnach hätte die Verbindung farblos sein müssen. Zur Erklärung des Farbstoffcharakters bleibt nur die Annahme einer Brückenbindung in dem vorher entwickelten Sinne übrig, wodurch der Beweis für die Theorie erbracht ist.« In Wirklichkeit liegt die Sache so, daß durch den Eintritt der  $SO_2$ -Gruppe ein acidifizierender Einfluß auf die andere Hälfte des Moleküls ausgeübt wird, wodurch diese Isatincharakter erhält, im Gegensatz zu anderen Indigo-ähnlichen Substanzen in Alkali löslich wird und ein blaues  $N$ -Salz bildet. Damit geht parallel die ebenfalls sonst nicht beobachtete Spaltung des Moleküls beim Erwärmen mit Soda unter Bildung von Isatinsäure.

Gegenüber meinen früheren Anschauungen über die Farbstoffnatur des Indigos (vergl. Z. f. Farben- u. Textilchemie II, Heft 16 u. 17) ist also jetzt festgestellt, daß das Wesentliche bei Indigo-ähnlichen Substanzen nur die Stilben-Doppelbindung ist, die durch gewisse heterocyclische Ringe Farbcharakter annimmt. Vergl. auch Herzog und Jolles, B. 48, 1574 [1915].

<sup>2)</sup> B. 40, 1298 [1907].

äthylat eine violettrote Lösung gibt, die mit Wasser wieder in Gelb übergeht,  $\beta$ -Isatoxim gibt dagegen den Farbenumschlag nicht.

Auch für die von v. Braun aufgefundenen Fälle darf dieselbe Erklärung angenommen werden und dem Wasserstoff am Kohlenstoff die saure Funktion zugeschrieben werden. Unter Hinweis auf die Anmerkung 2, S. 2762 muß nach vielen neueren Beobachtungen angenommen werden, daß die Ähnlichkeiten in den Ringsystemen und Typen, ihren Reaktionen und Farbenerscheinungen, selbst dann vorhanden sind, wenn ein Atom durch ein anderes bei sonst gleichen Verhältnissen ersetzt ist. So sei nur hingewiesen auf die Verwandtschaft von Triphenylmethyl und Diphenylstickstoff, von Oxonium-, Thiazonium- und Phenylphenazonium-Verbindungen. Aus diesem Grunde bin ich der Ansicht, daß in dem fünfgliedrigem Ringsystem die beiden orthoständigen Ketongruppen dem benachbarten Wasserstoff die sauren Eigenschaften verleihen, auch wenn derselbe an Kohlenstoff gebunden ist. Das goldgelbe 1.2-Indandion, dessen Färbung durch Eintritt einer Methylgruppe bis zu Rot vertieft wird, löst sich, was Hr. v. Braun nicht zitiert, in Soda oder Alkali ohne Überschuß mit grünblauer bis blauer Farbe unter Bildung eines Kohlenstoffsalzes, mit mehr Alkali dagegen farblos, offenbar unter Entstehung eines den Isatinlactimsalzen entsprechenden Salzes.

Die Annahme von Kohlenstoffsalzen ist namentlich infolge der Annahmen von Michael, sowie Nef u. a. über die Salzbildung des Nitro-äthans in Mißkredit geraten; daß aber auch spätere Forscher in einzelnen Fällen solche noch angenommen haben, ergibt sich z. B. aus der von Claisen und Ewan<sup>1)</sup> aufgestellten Formel für das violette Salz des Oxaryl-dibenzyl-ketons (XXIV.), und nach den Untersuchungen von Schlenk über Triphenyl-methylnatrium<sup>2)</sup>, sowie den Additionsprodukten von Natrium an doppelte Kohlenstoffbindungen<sup>3)</sup>, wobei immer gefärbte Produkte entstehen, kann die Existenz von Kohlenstoffsalzen nicht mehr in Zweifel gezogen werden.

Man wird also in Zukunft als Grund des Auftretens von Farbigkeit oder starker Farbvertiefung bei der Salzbildung nicht nur konstitutive Veränderungen und Komplexsalzbildung, sondern auch Entstehung von Stickstoff- oder Kohlenstoff-Metallverbindungen in Erwägung zu ziehen haben.

An der Darstellung des Oxy-phenyl-indazols war Hr. Dr. Hermann Heine mitbeteiligt.

<sup>1)</sup> A. 284, 292 [1895].      <sup>2)</sup> Schlenk und Marcus, B. 47, 1664 [1914].

<sup>3)</sup> B. 47, 473, [1914].

## Experimenteller Teil.

## 3-Oxy-2-phenyl-indazol (VIII.).

Die zur Darstellung erforderliche *o*-Azobenzol-carbonsäure wurde nach Freundler<sup>1)</sup> erhalten<sup>2)</sup>, mit der Abänderung, daß die Agenzien im Wasserbade auf 40° unter häufigem Umschütteln erwärmt werden; nach 1—2 Tagen erfolgt dann Lösung. Bei der Aufarbeitung genügt es, die ätherische Lösung mit Barytwasser auszu ziehen und die daraus gefällte Säure aus 2—3 Tln. Methylalkohol unter Zusatz von ca. 10% Wasser umzukristallisieren. Ausbeute 40.4 g aus 50 g roher *o*-Nitrosobenzoësäure.

Die Reduktion zur Hydrazobenzol-*o*-carbonsäure erfolgte nach Paal<sup>3)</sup>. Die Säure fällt manchmal zinkhaltig aus und muß dann mit Soda und etwas Zinkstaub und Einfiltrieren in Essigsäure umgelöst werden. Ganz rein in farblosen Nadeln erhält man sie durch Lösen in ziemlich viel Äther und Zugabe von Ligroin. Sie schmilzt nach voraufgehender Gelbfärbung gegen 175—176° unter Gasentwicklung.

2 g Hydrazobenzol-*o*-carbonsäure wurden mit 10 g Essigsäure-anhydrid bis zur Lösung erhitzt und nach 1/2 Stunde abkühlen gelassen. 3-Oxy-2-phenylindazol krystallisiert in der Kälte aus und wird mit Essigsäureanhydrid und Äther gewaschen. 0.7—1 g. Die Verbindung ist leicht löslich in heißem Toluol, Alkohol, Aceton, Essigester, Eisessig, ziemlich leicht in Chloroform, schwer in Äther und krystallisiert aus Benzol in eisschollenförmigen Gebilden, aus Aceton und Ligroin oder Essigester und Ligroin in farblosen Nadeln und Stäbchen. Sie wird ganz schwach gelb von verdünnter Natronlauge aufgenommen, beim Erwärmen auch von verdünnter Sodalösung; starke Natronlauge scheidet ein Salz in Nadeln ab. 23-prozentige Salzsäure löst beim Erwärmen schwer mit gelber Farbe, und beim Erkalten krystallisiert das salzsaure Salz in langen, farblosen Nadeln, welche mit Wasser dissoziieren. Gegen 190° beginnt die Verbindung sich zu schwärzen, sintert oberhalb 200° zusammen und ist gegen 204° geschmolzen. Sie wird von Bisulfit nicht gelöst, reagiert in alkoholischer Lösung nicht mit Phenylhydrazin und reduziert ammoniakalische Silberlösung in der Wärme, Fehlingsche Lösung da-

<sup>1)</sup> Bl. [4] 9, 660 [1911].

<sup>2)</sup> Bezuglich Gewinnung der *o*-Nitroso-benzoësäure siehe B. 39, 2338 [1906]; bei Darstellung größerer Mengen ist das Nitril zum alkoholischen Ammoniak unter Kühlung zuzugeben.

<sup>3)</sup> B. 24, 3061 [1891].

gegen auch beim Kochen nicht, verhält sich also ähnlich wie das E. Fischer'sche *o*-Hydrazino-benzoësäure-anhydrid<sup>1)</sup>.

0.1952 g Sbst.: 0.5332 g CO<sub>2</sub>, 0.0827 g H<sub>2</sub>O. — 0.1378 g Sbst.: 16.05 ccm N (17°, 746 mm).

C<sub>13</sub>H<sub>10</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 74.29, H 4.76, N 13.33.

Gef. » 74.50, » 4.74, » 13.20.

Das nach der Angabe von Freundler dargestellte Präparat ist sehr labiler Natur. Es wurde nur zuweilen in kleiner Menge erhalten und schmolz dann gegen 214° (Freundler 217—218°), wobei die Art des Erhitzen von Einfluß ist, nachdem die Substanz sich kurz vorher gebräunt hatte. Die alkalische Lösung war deutlich gelber; nach 1—2 Stunden schien zunächst ein Gleichgewichtszustand mit einem mittleren Gelb einzutreten; bei längerem Stehen färbten sich die Lösungen röter und wurden schließlich trübe. Die Freundlersche Verbindung konnte auch aus der, wie oben dargestellten beständigen Form, durch Eintragen in Phosphoroxychlorid erhalten werden; es erfolgt Lösung und dann Erstarren zu einem salzartigen Produkt, welches nach vorsichtigem und schnellem Lösen in Alkali und sofortigem Ansäuern die Substanz vom höheren Schmelzpunkt ergab. Da weitere chemische Unterschiede nicht gefunden wurden und die höher schmelzende Verbindung beim wiederholten Umkristallisieren regelmäßig in die niedriger sich verflüssigende überging, so hat man es wohl nur mit zwei desmotropen Formen zu tun, von denen die eine beständiger ist als die andere.

### 3-Benzoyloxy-2-phenyl-indazol.

Die Substanz vom Schmp. 204° liefert in alkalischer Lösung mit überschüssigem Benzoylchlorid das Derivat, welches nach wiederholtem Umkristallisieren aus Alkohol lange, spießige Nadeln vom Schmp. 180.5° bildet, sehr leicht löslich in Benzol, Aceton und Eisessig ist, etwas schwerer in Äther und Ligroin; aus letzterem scheiden sich büschelförmig vereinigte Nadeln ab.

0.1284 g Sbst.: 9.9 ccm N (17°, 747 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub>N<sub>2</sub>. Ber. N 8.91. Gef. N 8.79.

### *N*-Isatin-silber.

Isatin wird in der zwanzigfachen Menge heißen Alkohols gelöst und eine gleichfalls warme filtrierte Lösung von einem Äquivalent Silberacetat unter gutem Umschütteln zugegeben. Das Salz fällt sofort aus; nach einigem Stehen wird noch warm filtriert, mit warmem

<sup>1)</sup> B. 13, 682 [1880].

und kaltem Wasser, Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Die Verbindung ist schmutzig graurot und wird von verdünnter Natronlauge beim Stehen nur sehr langsam, auch beim Erwärmen nur träge umgesetzt; Säuren scheiden dann, ebenso wie verdünnte Salpetersäure aus dem Silbersalz selbst, Isatin ab. Konzentriertes Ammoniak ist ohne Einwirkung. In Pyridin löst sich die Verbindung spielend mit intensiver, etwas blaustrichig roter Farbe.

0.2577 g Sbst.: 0.3552 g CO<sub>2</sub>, 0.0376 g H<sub>2</sub>O, 0.1089 g Ag. — 0.1766 g Sbst.: 8.3 ccm N (18.5°, 750 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>NAg. Ber. C 37.81, H 1.58, Ag 42.49, N 5.51.

Gef. • 37.59, » 1.62, » 42.26, » 5.33.

Die Umsetzung mit Jodmethyl in Benzol erfolgt unter gleichen Bedingungen, wie früher<sup>1)</sup> angegeben, beim *N*-Salz langsamer, rascher bei einständigem Erhitzen im Rohr auf 100° und liefert ebenfalls *O*-Isatinmethyläther.

Das aus festem Isatinnatrium mit Silbernitrat dargestellte, früher als *O*-Isatin-silber beschriebene Salz ist viel tiefer farbig, aber anscheinend nicht einheitlich. Frisch dargestellt wird es von verdünnter Natronlauge rasch umgesetzt und von konzentriertem Ammoniak nur zum Teil gelöst, enthält also wohl *N*-Salz. Die Farbe der Pyridinlösung ist nur schwach gelblich-rot. Mit Benzoylchlorid und Benzol in der Hitze umgesetzt, liefert es vorwiegend Isatin neben wenig Isatol.

### Isatol.

Je 8.4 g gut zerriebenes *N*-Isatinsilber werden mit der zehnfachen Menge nicht getrocknetem Benzol und 5.4 g Benzoylchlorid eine Stunde auf dem Wasserbade rückfließend zum schwachen Sieden erhitzt. Die Umsetzung ist dann meist vollendet, Chlorsilber abgeschieden und das Benzol stark gelb gefärbt. Man kühlt ½—1 Minute durch Stehenlassen in Wasser und saugt noch warm mit entsprechender Filtervorrichtung direkt in einen Erlenmeyer hinein, worauf sich das Reaktionsprodukt im Laufe von mehreren Tagen bei zeitweiligem Durchrühren halb krystallinisch abscheidet. Die Ausbeute betrug im Durchschnitt 3.3 g. Man nimmt zweckmäßig 3—4 solcher Ansätze zusammen und kocht mit 150 g Benzol (für den einfachen Ansatz) in mehreren Anteilen aus, bis die Filtrate beim Stehen keine Abscheidung mehr geben. Dabei geht hauptsächlich Isatin und anderes in Lösung, während das einmal abgeschiedene Isatol nicht mehr merklich von Benzol aufgenommen wird. Der Rückstand wird dann ein- bis zweimal mit der fünffachen Menge Alkohol erwärmt, bis das Präparat in

<sup>1)</sup> B. 40, 1296 [1907].

der Hitze vollständig krystallinisch geworden ist, und warm filtriert. Nun wird mit der vier- bis fünffachen Menge Methylal erhitzt, abfiltriert und das jetzt ziemlich reine Produkt in ca. 150 Tln. Methylal durch längeres Kochen unter Rückfluß gelöst. Das gelbe Filtrat sondert innerhalb 1—2 Tagen nahezu reines Isatol ab, welches für alle Reaktionen verwendbar ist. Die Methylal-Mutterlauge wird auf  $\frac{1}{2}$ — $\frac{1}{4}$  konzentriert und scheidet dann allmählich reines Isatol in gut ausgebildeten roten Prismen ab, die nur wenig gelber sind als Isatinkrystalle. Zuweilen enthält die Substanz Spuren Silber. Man kann sie davon befreien, indem man in heißem Eisessig löst und nach dem Abkühlen mit Wasser zur Abscheidung bringt, dem man eine Spur Salpetersäure zugesetzt hat. Die wieder getrocknete Verbindung wird dann nochmals aus Methylal krystallisiert.

Für die Analyse mußte die Substanz, welche beim Trocknen ca. 13 %, größtenteils schon im Exsiccator verliert,  $\frac{1}{2}$  Stunde auf 125° erhitzt werden, scheint aber dann noch eine Spur Feuchtigkeit zu enthalten.

0.1612 g Sbst : 0.3901 g CO<sub>2</sub>, 0.0569 g H<sub>2</sub>O. — 0.1566 g Sbst.: 0.3758 g CO<sub>2</sub>, 0.0564 g H<sub>2</sub>O. — 0.1242 g Sbst.: 9.75 ccm N (16°, 754 mm). — 0.0735 g Sbst.: 5.9 ccm N (16°, 749 mm).

C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>N. Ber. C 65.30, H 3.40, N 9.52.  
Gef. » 65.99, 65.44, » 3.92, 4.00, » 9.09, 9.22.

Die Verbindung ist in Wasser sehr schwer und auch in organischen Lösungsmitteln durchgängig schwer oder kaum löslich, außer in Methylal auch in heißem Eisessig mäßig leicht mit roter Farbe und in Essigester gelb löslich, sowie leidlich gut in Chloroform. Die Eisessiglösung scheidet nach einstündigem Kochen auf Zusatz von Wasser die Substanz unverändert ab. In Mineralsäure ist sie unlöslich, ebenso in Soda, während Isatin davon in geringer Menge gelöst wird. Auch Ammoniak löst nur schwer, verdünnte Natronlauge dagegen leicht mit orangeroter Farbe, Kohlendioxyd scheidet daraus wieder Substanz aus; nur schwach alkalische Lösungen sind noch nach mehreren Tagen gefärbt, und erst auf Zusatz von mehr Alkali erfolgt allmählich Entfärbung, schneller in  $\frac{1}{2}$ —1 Minute beim Erhitzen. Nach dem Ansäuern krystallisiert genau wie aus Isatinsäurelösungen reines Isatin in nahezu theoretischer Menge aus. Natriumäthylat löst die alkoholische Suspension des Isatols ebenfalls orange, und es scheidet sich kein Salz ab. Die alkalische Lösung gibt mit ammoniakalischer Kupferlösung Braunfärbung, beim Erhitzen eine braune Abscheidung. Die Methylallösung zeigt mit Eisenchlorid keine Färbung; auch die Indophenin-Reaktion tritt nicht ein. Die Substanz schmilzt bei 194.5° unter ganz schwacher Gasentwicklung. Eine Umwandlung in Isatin

erfolgt dabei nicht; auch gibt die Mischprobe eine Depression von ca. 15°.

Beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid geht die Verbindung unverändert gelb in Lösung und kann daraus nahezu rein wieder isoliert werden; auf Zugabe von Natriumacetat zum Anhydrid wechselt die Farbe über Braun nach Violett hin. Mit Wasser bildet sich dann ein schwärzliches, krystallinisches Produkt, welches nicht einheitlich ist. Von Benzoylchlorid in Pyridin oder in Alkali wird die Substanz nicht angegriffen. Essigsäures Phenylhydrazin wirkt bei Gegenwart von Alkohol nicht ein, und auch von Bisulfit wird die Verbindung im Gegensatz zum Isatin nicht gelöst. Jodmethyl ist bei 100° ohne Einwirkung, ebenso Natriumnitrit bei Zimmertemperatur auf die Eisessiglösung. Das mit unzureichender Menge Alkali hergestellte Salz gibt mit Silbernitrat einen rotbraunen, in Ammoniak braun löslichen Niederschlag, welcher nach dem Trocknen sich in Benzol mit Jodmethyl allmählich umsetzt, aber nichts Krystallinisches gab. Durch Erhitzen mit Benzol und Benzoylchlorid wird das Silbersalz nicht in erwarteter Weise umgesetzt. Die Lösung des Isatols in Eisessig wird von Zinkstaub in der Kälte alsbald entfärbt; an der Luft tritt wieder Rötung ein, dabei entstehen aber nur amorphe Produkte. Die alkalische Reduktion geht schwerer vonstatten und gab auch kein befriedigendes Resultat.

#### Isatol-methyläther.

Fein gepulvertes Isatol wird mit ätherischer Diazomethanolösung versetzt, bis keine Stickstoffentwicklung mehr stattfindet. Die Substanz geht zum Teil in Lösung, und dann erfolgt allmählich wieder Ausscheidung. Die filtrierte Verbindung wird durch Verrühren mit verdünnter Natronlauge von unangegriffenem Material befreit. Sie ist hellgelb, sehr leicht löslich in Eisessig, Benzol, Essigester, leicht in Methylalkohol, schwer in Äther und Ligroin und zeigt keine Neigung zum Krystallisieren.

#### $\alpha$ -Isatoxim.

Die Benzollösung von O-Methyl-isatin<sup>1)</sup> wurde mit dem halben bis ganzen Volumen Benzol verdünnt und mit einer entsprechenden wäßrigen Hydroxylaminsalz-Lösung, die mit Soda neutralisiert war, gut durchgeschüttelt. Das Oxim schied sich alsbald krystallisiert ab und wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Die Verbindung ist sehr leicht löslich in Aceton und Eisessig, leicht in Äther, heißem

---

<sup>1)</sup> B. 40, 1296 [1907].

Wasser, schwer in Benzol, Chloroform, sehr schwer in Ligroin und gibt eine indigblaue Indophenin-Reaktion. Die Lösung in Natronlauge ist gelb, in Natriumäthylat violettrot. Nach  $\frac{1}{2}$ —1-stündigem Erhitzen mit verdünnter Natronlauge im Wasserbade war die Lösung verblaßt und die Substanz in Benzoylenharnstoff umgelagert. Er wurde durch Ansäuern isoliert und zeigte den Schmelzpunkt und die Eigenschaften dieser Substanz.

#### $\alpha$ -Isato-äthyloxim.

Die nach Baeyer dargestellte und mit Sodalösung behandelte Substanz wird durch Umkristallisieren aus viel heißem Wasser in langen, citronengelben Nadeln vom Schmp. 139—140° erhalten. Sie ist leicht löslich in Aceton, Benzol, Äther, ziemlich schwer in Ligroin. Die Lösung in konzentrierter Schwefelsäure ist rötlichgelb und gibt eine blaue Indopheninreaktion. Von verdünnter kalter Natronlauge wird sie schwer, besser beim Erwärmen, sehr leicht von alkoholischer Lauge mit violettblauer Farbe aufgenommen, sehr intensiv blau von Natriumäthylat, entsprechend den Angaben Baeyers. Die wäßrigen Salzlösungen werden beim Stehen allmählich farblos, rasch beim Erwärmen unter Bildung von Benzoylenharnstoff. Die alkoholische Lösung gibt mit ammoniakalischer Silberlösung ein schwer lösliches blaues Silbersalz, welches sich in Pyridin rot mit blauer Fluorescenz löst. Ammoniak nimmt es mit gelber Farbe auf, worauf Isato-äthyloxim auskrystallisiert. Das Silbersalz gab beim Erhitzen mit Benzol und Benzoylchlorid unter Bildung von Chlorsilber eine braune Lösung, die aber nicht krystallisierte.

#### $\beta$ -Isato-äthyloxim.

Die Verbindung wurde nach der Vorschrift von Baeyer dargestellt. Die aus verdünntem Alkohol krystallisierte Substanz schmolz bei 142°; sie löst sich in verdünnter Natronlauge gelb mit schwachem Rotstich, ebenso in Natriumäthylat und gibt ein ziegelrotes Silbersalz. Sie zeigt schwach basische Eigenschaften, löst sich in konzentrierter Schwefelsäure rot, in Ammoniak und Soda nicht.