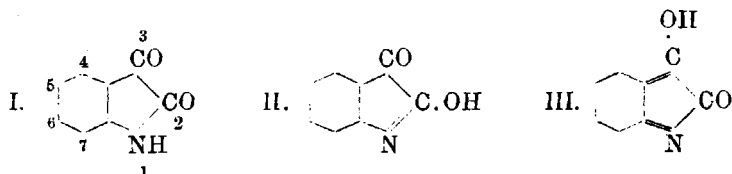


291. Gustav Heller: Neue Isomerien in der Isatin-Reihe.
(V. Mitteilung.)

[Aus d. Laborat. für Angew. Chemie u. Pharmazie d. Univ. Leipzig.]

(Eingegangen am 14. Juli 1922.)

Die bisherigen Untersuchungen in der Isatin-Reihe hatten gezeigt, daß außer der Lactam-Form (I.), welche das Isatin und seine Substitutionsprodukte besitzen, in einem Falle, nämlich beim 5.7-Dimethyl-isatin das Lactim (II.) eine selbständige Existenz besitzt,



daß ferner in mehreren Fällen das dritte mögliche Isomere, das Isatol (III.) erhältlich war, nämlich außer beim Isatin¹⁾ selbst, beim 5-Chlor-, 5-Brom-²⁾, 5.7-Dimethyl-³⁾ und 4.5.7-Trimethyl-isatin⁴⁾. Dazu kommt nun, daß eine vierte Form von noch unbekannter Konstitution existiert, die ebenfalls aus 5.7-Dimethyl-isatin erhältlich war und durch hohen Schmelzpunkt und Unlöslichkeit in Alkali charakterisiert ist.

Die Kompliziertheit der Verhältnisse wird noch dadurch vermehrt, daß Derivate von bimolekularen Isatinen existieren, die sog. Isatoide⁵⁾, welche bisher nur in Form von O-Alkyläthern bekannt sind. Auch hier ist die Tendenz zur Ausbildung selbständiger Formen sehr groß, da die einfachste hierher gehörige Verbindung, das Methylisatoid, in drei ineinander überführbaren Isomeren existiert.

Es mußte Aufgabe der weiteren Untersuchung sein, noch andere substituierte Isatine in ihrem Verhalten bei den isomerisierenden Reaktionen zu prüfen.

Zunächst beim 5.7-Dibrom-isatin. Die Behandlung des Silbersalzes in Benzol mit Benzoylchlorid ergab nur in geringer Menge als Nebenprodukt eine isomere Form, und zwar die alkalisch unlösliche⁶⁾. Eine eingehende Untersuchung war infolgedessen nicht möglich. Als Hauptprodukt entsteht N-Benzoyl-5.7-dibrom-isa-

¹⁾ B. 49, 2771 [1916]; 53, 1545 [1920]. ²⁾ B. 53, 1548 [1920].

³⁾ B. 51, 187, 1279 [1918]. ⁴⁾ B. 51, 1281 [1918].

⁵⁾ B. 55, 1006 [1922].

⁶⁾ Deren Existenz hatte beim 5.7-Dimethyl-isatin A. Hantzsch überhaupt in Abrede gestellt; vergl. hierzu B. 54, 2221 [1921].

tinsäure. Sie ist dadurch leicht isolierbar, weil sie sich in Natriumacetat löst; durch Essigsäure-anhydrid wird sie beim Erhitzen in *N*-Benzoyl-dibrom-isatin übergeführt.

Bei der Einwirkung von 5.7-Dibrom-isatin-silber auf Acetylchlorid unter den gleichen Bedingungen entsteht *N*-Acetyl-dibrom-isatin, welches erst beim Erwärmen mit Alkali den Ring öffnet. Durch Acetylieren des Dibrom-isatins konnte die Substanz nicht erhalten werden.

Der Dibrom-isatin-lactimäther bildet sich nach bekannter Reaktion aus dem Silbersalz und Jodmethyl. Die Verbindung ist im Gegensatz zu den lichtempfindlichen *O*-Alkyläthern des Isatins und 5-Brom-isatins sehr beständig; sogar im schärfsten Sonnenlicht tritt nur in geringem Maße Veränderung ein; auch nach längerem Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid krystallisiert die Verbindung unverändert aus¹⁾. Durch Einwirkung von Phenyl-hydrazin auf die Benzollösung erfolgt Bildung des α -Phenyl-hydrazons²⁾, wobei primär während einiger Sekunden die Entstehung eines farblosen Additionsproduktes zu beobachten war.

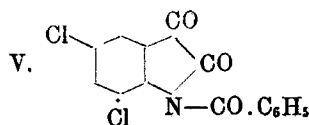
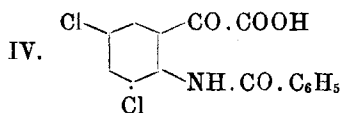
Bemerkenswert ist noch, daß die Alkalisalze des Dibrom-isatins weit beständiger sind, als die des einfachen Isatins. Sie kommen auch bei Gegenwart von Wasser fast quantitativ zur Abscheidung, und die Ringaufspaltung geht viel langsamer von statten, als beim Isatin. Auffallenderweise konnte auch hier ein farbloses Produkt, anscheinend eine labile Anlagerungsverbindung, selbst in 50-proz. Alkohol beobachtet werden, welche noch näher untersucht werden soll.

Etwas anders liegen die Verhältnisse beim 4-Chlor-5-brom-isatin. Bei der Umsetzung des Silbersalzes mit Benzoylchlorid in Benzol wurde als Hauptprodukt *N*-Benzoyl-chlor-brom-isatin erhalten. Nebenbei bildet sich in sehr geringer Menge eine dunkle, nicht krystallisierende Substanz, die alkalionlöslich war und also wohl in die vierte Reihe der Isatin-Isomeren gehörte.

Man durfte erwarten, daß bei der Übertragung der beschriebenen Umsetzungen auf 5.7-Dichlor-isatin keine nennenswerten Unterschiede sich ergeben würden. Das ist aber nicht der Fall, sondern die Reaktionen weisen hier noch eine größere Mannigfaltigkeit auf und zeigen sich namentlich in bezug auf die Bildung der Isatin-Isomeren überraschend vielgestaltig. Als Hauptprodukt wird in analoger Weise *N*-Benzoyl-dichlor-isatinsäure (IV.) erhalten, daneben aber auch in ganz geringer Ausbeute das primäre Umsetzungsprodukt *N*-Benzoyl-dichlor-isatin (V.). Es ließ sich leicht aus der auf-

¹⁾ vergl. B. 15, 2098 [1882].

²⁾ vergl. B. 40, 1298 [1907].



gespaltenen Säure durch Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid gewinnen und nahm beim Behandeln mit Alkali schon in der Kälte wieder Wasser auf.

In geringer Menge war sodann, analog wie beim Isatin, das Dichlor-isatol entstanden. Es zeigte die Eigenschaften der halogenfreien Substanz, des einfachsten Isatols, gab keine Indophenin-Reaktion, verbindet sich nicht mit Phenyl-hydrazin, wird von verd. Natronlauge mit carminroter Farbe aufgenommen, und diese Lösung lagert sich anscheinend rascher um, als die der nicht halogenierten Verbindung. Mineralsäure scheidet dann daraus Dichlor-isatin ab. Auch in organischer Lösung zeigt sich Dichlor-isatol unbeständig und geht schon beim Umkrystallisieren aus Eisessig entsprechend dem Dimethyl-isatol in ein neues Isomere, welches einstweilen 5.7-Dichlor-isatin IV¹⁾ genannt werden möge, über.

Dieselbe Substanz findet sich nun ebenfalls zu einigen Prozenten unter den Umsetzungsprodukten. Die geringe Löslichkeit und Reaktionsträgheit war auch hier einer genauen Untersuchung im Wege. Als abweichend von den bisher beobachteten Analogon ist zu erwähnen, daß die Verbindung von alkoholisch-wäßrigem Alkali allmählich verändert wird, wobei in geringer Menge schwach gelbe Nadeln vom Schmp. 119° entstehen, die bisher nicht analysiert werden konnten.

Zusammenfassend läßt sich also der Verlauf der Einwirkung von Isatin-Silbersalzen auf Benzoylchlorid, soweit dabei Isatin-Isomere entstehen, dahin charakterisieren, daß primär das Lactim gebildet wird, welches aber nur beim 5.7-Dimethyl-isatin als selbständige Form erhalten bleibt; beim Isatin, 5-Chlor-, 5-Brom-, 5.7-Dichlor- und 4.5.7-Trimethyl-isatin²⁾ geht die Umsetzung über das Lactim hinweg zum Isatol und beim 5.7-Dibrom-isatin, 4-Chlor-5-brom-isatin, nebenher auch beim 5.7-Dichlor-isatin bis zum Endprodukt, dem alkaliunlöslichen Isomeren. Das Dimethyl-isatinlactim läßt sich durch Alkali in das Isatol überführen und dieses, ebenso wie das Dichlor- und Trimethyl-isatol durch Umkrystallisieren aus Eisessig in die vierte Form. Beim einfachsten Isatol führt diese Behandlung nicht zum Ziel, das alkaliunlösliche Isomere ist hier noch nicht bekannt.

¹⁾ Bezüglich des analogen Dimethyl-isatins IV siehe B. 51, 188, 1279 [1918].

²⁾ B. 51, 1280 [1918]; frühere Bezifferung 2.4.5-Trimethyl-isatin.

5.7-Dichlor-isatin-silber gibt mit Acetylchlorid abweichend von der Dibromverbindung *N*-Acetyl-dichlor-isatinsäure; sie erleidet beim Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid keine glatte Kondensation, sondern wird unter Bildung von Dichlor-isatin gespalten.

Der Dichlor-isatin-*O*-methyläther bildet sich in normaler Weise aus dem Silbersalz mit Jodmethyl, und diese Reaktion scheint von Substituenten nicht beeinflussbar zu sein, da sie bisher in allen Fällen sich verwirklichen ließ. Gegen Lichteinwirkung sehr beständig, wird der Äther durch Essigsäure-anhydrid verhältnismäßig leicht in ein Isatoid übergeführt, welches durch Erhitzen mit Eisessig und Bromwasserstoff unter Bildung von Dichlor-isatin gespalten wird. In der alkoholischen Lösung des Lactimäthers entsteht auf Zugabe von Phenyl-hydrazin wie bei der Dibromverbindung vorübergehend ein farbloses Additionsprodukt.

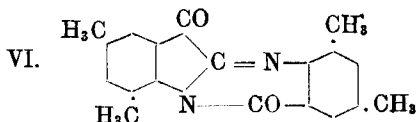
Nach diesen Erfahrungen wurden die Versuche von Heller und Baumgarten über das 5.7-Dimethyl-isatin nochmals aufgenommen und die erhaltenen Resultate, soweit die Isomeren in Betracht kommen, bestätigt. Hervorzuheben ist, daß das primär entstehende Dimethyl-isatin-lactim sich mit derselben roten Farbe in Benzol löst, wie die Lactimäther. Seine Umlagerung mit Alkali verlief wie früher; in der Mutterlauge des entstandenen Dimethyl-isatolsalzes wurde *N*-Benzoyl-dimethyl-isatinsäure neu aufgefunden, da ein vorher nicht gereinigtes Lactim zur Verwendung gelangte.

Neu hergestellt wurde der *O*-Methyläther; er wird erhalten, wenn man das Silbersalz in Benzol mit Jodmethyl nicht über 70° erwärmt. Am Lichte ist er zwar sehr beständig, wird aber nicht nur mit Essigsäure-anhydrid, sondern auch beim bloßen Erhitzen mit Toluol in konzentrierter Lösung und infolgedessen mit Benzol im Einschlußrohr in ein Isatoid übergeführt, welches sich in roten Kristallen ausscheidet. Aus diesen Gründen ist der Lactimäther von Heller und Baumgarten durch Umsetzung bei 100° nicht erhalten worden; die beschriebene Substanz ist das zugehörige Isatoid¹⁾. Wird

¹⁾ Durch diese Richtigstellung bleibt die frühere Argumentation über Dimethyl-isatin-lactam und -lactim im wesentlichen unberührt. Entsprechend zu korrigieren ist die Bildung von 5.7-Dimethyl-methylisatoid statt Dimethyl-isatin-lactimäther aus Dimethyl-isatol-methyläther (B. 51, 1279 [1918]). Diese Reaktion ist so zu erklären, daß der Isatol-methyläther, sich wie angenommen, in den Lactimäther umlagert und dieser sofort in das Isatoid übergeht.

Anm. bei der Korrektur. Hr. A. Hantzsch hat, wie ich erfahre, in der hiesigen Chemischen Gesellschaft schon mitgeteilt, daß er den früher von mir beschriebenen Dimethylisatin-lactimäther als etwas anderes ansehe und den wirklichen Lactimäther dargestellt habe. Nähere Mitteilungen darüber sind nicht zu meiner Kenntnis gelangt.

dieses mit verd. Alkali dem Tageslicht ausgesetzt, so tritt nach einigen Tagen Gelbfärbung und Bildung von gelben Nadeln ein, welche wahrscheinlich der von Friedländer und Roschdestwensky beschriebenen Substanz analog, also Anhydro- α -dimethylisatin-dimethylantranilid (VI.) sind.



7-Methyl-isatin gab in alkoholischer Lösung mit Silberacetat kein Salz von normaler Zusammensetzung, und dieses bildet beim Erhitzen mit Benzoylchlorid oder Acetylchlorid in Benzol nur Methylisatin zurück. Auch im übrigen verhielt sich die Substanz sehr indifferent. Gut darstellbar war nur das Acetylderivat.

Die Versuche sind mit den HHrn. cand. chem. Walter Benade und Otto Hochmuth ausgeführt worden.

Beschreibung der Versuche.

N-5.7-Dibrom-isatin-silber (Benade).

Zur Reinigung von technischem Dibrom-isatin wurde die Substanz mit der 6-fachen Menge Wasser und Soda behandelt, wobei sich zunächst dunkles Dibrom-isatin-natrium bildet, welches besonders beim Erwärmen unter Ringöffnung in dibrom-isatinsaures Natrium übergeht. Beim Erkalten krystallisiert das Salz aus. Es wird filtriert und in heißer Lösung mit Salzsäure versetzt, wobei die Substanz sich orangefarben ausscheidet. Der Schmp. lag bei 248—249° und änderte sich durch Umkrystallisieren nicht. Die Verbindung gibt eine ziemlich schwer lösliche Bisulfit-Verbindung, welche ein Äquivalent des Salzes enthält. (Ber. Na 5.62, gef. Na 5.38).

Eine heiße alkoholische Lösung von 11.25 g Dibrom-isatin wurde unter gutem Umschütteln mit einer heißen, wäßrigen Lösung von 8.6 g Silberacetat versetzt, wobei sich sofort das Silbersalz ausscheidet. Der grau-violette Niederschlag wird abgesaugt, mit heißem und kaltem Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet. 20 g. Leicht löslich in Pyridin mit rötlich violetter Farbe.

0.1516 g Sbst.: 0.0686 g AgBr.

$C_8H_2O_2NBr_2Ag$. Ber. Ag 26.21. Gef. Ag 26.00.

N-Benzoyl-5.7-dibrom-isatinsäure.

8.25 g fein zerriebenes Silbersalz wurden in der 10-fachen Menge Benzol suspendiert, 2.8 g Benzoylchlorid zugegeben und auf

dem Wasserbade im Erlenmeyer-Kölbchen mit Steigrohr erhitzt. Bei zeitweiligem Umschütteln ist die Reaktion nach 2 Std. beendet. Man filtriert heiß, gießt am nächsten Tage vom ausgeschiedenen, zurückgebildeten Dibrom-isatin ab und engt auf $\frac{1}{3}$ ein. Nach einigen Tagen waren 2.6 g Rohprodukt ausgeschieden, von dem aus mehreren Ansätzen insgesamt 9.6 g zusammen aufgearbeitet wurden. Durch mehrmaliges Verrühren mit der 3-fachen Menge Wasser und Natriumacetat geht die benzoyleierte Säure in Lösung und fällt aus dem Filtrat beim Ansäuern als farblose, amorphe Masse aus, die aber bald krystallinisch wird.

Die Substanz ist leicht löslich in heißem Eisessig, Alkohol, Essigester und Aceton, schwer in Benzol und Ligroin. Aus Essigester krystallisiert die Verbindung auf Zusatz von Ligroin in Nadelbüscheln; sie schmilzt bei 207–208° unter Gasentwicklung.

0.2166 g Sbst.: 0.3322 g CO₂, 0.0476 g H₂O. — 0.1582 g Sbst.: 4.85 ccm N (18.5°, 760 mm).

C₁₅H₉O₄NBr₂ Ber. C 42.15, H 2.11, N 3.28.
Gef. » 41.84, » 2.45, » 3.59.

Der gelbrote, in Natriumacetat unlösliche Rückstand wurde mit verd. Natronlauge verrieben, wobei Dibrom-isatin in Lösung ging. Als Rückstand blieben 0.4 g eines ziegelrot gefärbten Körpers, welcher aus viel Toluol in feinen Nadelchen krystallisierte, deren Schmp. oberhalb 300° lag. Die Verbindung war in Säuren und Alkalien unlöslich. Aus Xylol ließ sie sich nicht unverändert umkrystallisieren.

0.1049 g Sbst.: 4.4 ccm N (16°, 761 mm).

Für ein isomeres Dibrom-isatin C₈H₅O₂NBr₂. Ber. N 4.59. Gef. N 4.96.

N-Benzoyl-5.7-dibrom-isatin.

0.5 g Benzoyl-dibrom-isatinsäure wurden mit 5 g Essigsäureanhydrid 5–10 Min. zum Sieden erhitzt und nach dem Erkalten mit der 4-fachen Menge Wasser verrührt, wodurch sich das gelbe Kondensationsprodukt abscheidet. Die Verbindung ist in Aceton, heißem Alkohol und Essigester leicht löslich, schwer in Äther und Ligroin. Aus Essigester erhält man auf Zusatz von Petroläther gelbe, derbe Krystalle vom Schmp. 161–162°.

0.1040 g Sbst.: 3.35 ccm N (20.5°, 745 mm).

C₁₅H₇O₃NBr₂. Ber. N 3.42. Gef. N 3.76.

Von verd. Alkalien wird die Substanz in der Kälte langsam, rascher beim Erwärmen gelöst; beim Ansäuern fällt 5.7-Dibrom-isatinsäure aus, ebenso nach längerem Kochen einer alkoholischen Lösung auf Zugabe von Wasser.

N-Acetyl-5.7-dibrom-isatin.

4.1 g Dibrom-isatin-silber wurden mit 41 g Benzol und 0.78 g Acetylchlorid, welches über Calciumcarbonat gestanden hatte, $\frac{1}{4}$ Stde. auf dem Wasserbade erhitzt. Man filtriert und engt die Benzol-Lösung ein; bei mehrtägigem Stehen scheidet sich neben Dibrom-isatin die Acetylverbindung in wenigen großen, plattenförmigen, verwachsenen Krystallen ab. 1.8 g. Die Substanz ist im allgemeinen leicht löslich und krystallisiert in gelben Tafeln vom Schmp. 133° aus.

0.2687 g Sbst.: 0.3408 g CO_2 , 0.0348 g H_2O .

$\text{C}_{10}\text{H}_5\text{O}_2\text{NBr}_2$. Ber. C 34.58, H 1.44.

Gef. » 35.60, » 1.45.

Durch direkte Acylierung konnte die Substanz und auch der Benzoylkörper nicht erhalten werden. Beim Lösen der Acetylverbindung in verd. Natronlauge wird der Ring geöffnet und beim Ansäuern fällt *N*-Acetyl-5.7-dibrom-isatinsäure aus, welche aus Essigester nach Zugabe von Petroläther in farblosen Nadelbüscheln vom Schmp. 204° krystallisiert.

0.1687 g Sbst.: 5.85 ccm N (20° , 751 mm).

$\text{C}_{10}\text{H}_7\text{O}_4\text{NBr}_2$. Ber. N 3.83. Gef. N 3.99.

5.7-Dibrom-isatin-lactimäther.

Entsteht beim Stehen von Dibrom-isatin-silber mit der 3-fachen Menge Benzol und Jodmethyl innerhalb 5 Tagen. Man filtriert, engt ein und fügt etwas Ligroin zu, worauf die Substanz in guter Ausbeute krystallisiert. Sie ist leicht löslich und scheidet sich aus wenig Benzol in roten Krystallen vom Schmp. $164\text{--}165^{\circ}$ ab.

0.2036 g Sbst.: 0.2508 g CO_2 , 0.0328 g H_2O . — 0.1166 g Sbst.: 4.4 ccm N (21° , 756 mm).

$\text{C}_9\text{H}_5\text{O}_2\text{NBr}_2$. Ber. C 33.85, H 1.56, N 4.38.

Gef. » 33.61, » 1.80, » 4.36.

Die Verbindung ließ sich nicht glatt in ein Isatoid überführen; Erhitzen mit Benzol im Rohr auf 200° und 1-stündiges Kochen mit der 3-fachen Menge Essigsäure-anhydrid ließen unverändert; nur bei intensiver Bestrahlung während der Sommermonate konnte ein leichter Sublimationsanflug am bedeckenden Uhrglas bemerkt werden, während die Hauptmenge nicht angegriffen war.

5.7-Dibrom-isatin- α -phenylhydrazon.

1 g Dibrom-isatin-lactimäther wurde mit 20 g Ligroin und 0.4 g Phenyl-hydrazin versetzt, wobei sofort Dunkelrotfärbung beginnt. Man erwärmt und gibt noch Ligroin bis zur Lösung zu; beim Erkalten scheidet sich das Hydrazon in dunkelroten Nadeln (1 g) ab. Schwer löslich in heißem Alkohol, leichter in Benzol, Aceton und Essigester.

Nach 2-maligem Umkrystallisieren aus Eisessig schmilzt die Substanz bei 218° unter Gasentwicklung.

0.1080 g Sbst.: 9.85 ccm N (23.5°, 756 mm).

$C_{14}H_9ON_3Br_2$. Ber. N 10.63. Gef. N 10.45.

Löst man den Lactimäther in kaltem Benzol und gibt Phenylhydrazin zu, so tritt Entfärbung ein infolge Bildung eines Additionsproduktes, unmittelbar darauf beginnt aber intensive Rotfärbung. In heißem Benzol tritt die Erscheinung nicht auf. Beim Erhitzen des Hydrazons mit Zinkstaub und Natronlauge erfolgt Reduktion und beim Stehen des Filtrates Tetrabrom-indigo-Bildung.

5.7-Dibrom-isatin- α -anilid und -anil.

Man löst 0.8 g Dibrom-isatin-lactimäther in heißem Ligroin und erwärmt, bis die Farbe über Braun nach Blau übergegangen ist; beim Erkalten krystallisieren 0.8 g. Schwer löslich in heißem Alkohol, Benzol, Ligroin, leicht in Eisessig, Aceton und Essigester. Aus Ligroin erhält man kurze, metallglänzende, bräunliche Stäbchen des Anilids vom Schmp. 189°, aus Alkohol hellblaue, gefiederte Nadeln des Anils¹⁾ vom Schmp. 174—175°.

0.1072 g Sbst.: 6.75 ccm N (20°, 754 mm).

$C_{14}H_9ON_2Br_2$. Ber. N 7.36. Gef. N 7.28.

Die Verbindung wird durch Zinkstaub und Natronlauge entfärbt, an der Luft erfolgt wieder Oxydation. Beim Versetzen der alkoholischen Lösung mit Natriumäthylat bildet sich ein blaues Natriumsalz, ebenso entsteht auf Zugabe von wäßrigem Silberacetat zur alkoholischen Lösung ein blaues Silbersalz, welche beide als Stickstoffsalze aufzufassen sind.

5.7-Dibrom-isatin-dianil.

Die Verbindung bildet sich durch 2-stündiges Erhitzen von 1 g Anilid mit 2.5 g Anilin auf dem Wasserbade. Der Krystallbrei wird mit Alkohol verrührt und abgesogen. 1 g. In heißem Alkohol, Eisessig und Ligroin löst sich die Substanz sehr schwer, leicht in Benzol, Essigester und Aceton. Aus Benzol krystallisieren auf Zusatz von Alkohol tiefrote Nadeln vom Schmp. 236—237°.

0.1980 g Sbst.: 0.3808 g CO₂, 0.0544 g H₂O. — 0.1099 g Sbst.: 8.7 ccm N (16°, 749 mm).

$C_{20}H_{13}N_3Br_2$. Ber. C 52.74, H 2.85, N 9.23.

Gef. » 52.46, » 3.07, » 9.22.

¹⁾ vergl. B. 44, 338 [1911].

Die Substanz wird durch Erhitzen mit HCl gespalten, ist aber gegen Alkalien sehr beständig, selbst Natrium ruft in der alkoholischen Lösung nur Blaufärbung unter Bildung eines *N*-Salzes hervor.

Dibrom-isatin-dianil-silber.

Das Salz bildet sich beim Einfiltrieren von 0.2 g Silberacetat in heißem Wasser zur alkoholischen Lösung von 0.45 g Dibromisatin-dianil als blauer Niederschlag, der abgeogen, mit Wasser, Alkohol und Äther gewaschen wird. 0.5 g. Die Substanz ist in Ammoniak nicht löslich, leicht in Pyridin mit blauer Farbe.

0.0883 g Sbst.: 0.0300 g AgBr.

$C_{20}H_{12}N_3Br_2Ag$. Ber. Ag 19.22. Gef. Ag 19.52.

Die Bildung des Salzes ist besonders bemerkenswert, da die Substanz keinen Sauerstoff enthält und ganz analog der Salzbildung bei den sauerstoffhaltigen Isatinen verläuft¹⁾.

N-5.7-Dibrom-isatin-natrium.

3 g fein gepulvertes Dibrom-isatin wurden mit 10–15 ccm Alkohol übergossen und mit 5 ccm 8-proz. Natronlauge gut verrieben. Es tritt sofort Bildung des dunkelvioletten Salzes ein, welches abgeogen, mit Alkohol und Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet wurde.

0.1336 g Sbst.: 0.0230 g NaCl. — 0.1496 g Sbst.: 5.2 ccm N. (18°, 757 mm).

$C_8H_2O_2NBr_2Na$. Ber. Na 7.03, N 4.28.

Gef. » 6.77, » 4.06.

Suspendiert man 1.5 g Dibrom-isatin in 6 g absol. Alkohol und gibt 0.2 g Natrium in 4 g Alkohol zu, so erfolgt zwar Violettfärbung, aber in der Hauptsache Bildung einer farblosen, flockigen Substanz, anscheinend ein Additionsprodukt²⁾, welches sich an der Luft schnell dunkel färbt. Auch beim Kaliumsalz war das Zwischenprodukt erkennbar.

Die Beständigkeit der Dibrom-isatin-salze und ihr Übergang in dibrom-isatinsäure Salze wird durch folgende Tabelle beleuchtet; vergl. die viel größere Unbeständigkeit der Isatinsalze³⁾. Je 0.15 g fein gepulvertes Dibrom-isatin wurden in 1 ccm absol., 1 ccm 50-proz. Alkohol und 1 ccm Wasser suspendiert und je 2 ccm einer $\frac{1}{1}$ -Lösung von NaOH in absol. Alkohol, 50-proz. Alkohol und Wasser zugesetzt.

Noch langsamer erfolgt die Umwandlung bei dem Kaliumsalz; auch hier findet die Abscheidung des farblosen Additionsproduktes sogar bei Gegenwart von Wasser statt. Die Versuche wurden in gleicher Weise angestellt.

¹⁾ vergl. B. 54, 2214 [1921].

²⁾ Die nähere Untersuchung der Substanz bleibt vorbehalten.

³⁾ B. 50, 1200 [1917].

| | absol.-alkohol. Lösung | 50-proz. Lösung | wäßrige Lösung |
|---|--|--|--|
| Vorgang bei Zusatz des Alkalis | Bildung des farb- losen Additions- produktes | Abscheidung des dunklen Na-Salzes; Lösung rötlich- violett | Abscheidung des dunklen N-Salzes; Lösung gelb. |
| Zeit, nach der vollständige Lösung eintritt | einige Minuten, dann Abscheidung des Additions- produktes | tritt nicht ein; nach 5 Min. beginnende Gelbfärbung | tritt nicht ein. |
| Zeit, nach der die Abscheidung von gelbem dibrom- isatinsaurem Salz beginnt | bei Abschluß von Feuchtigkeit keine weitere Änderung | 40 Min. Das Gleich- gewicht zwischen dunklem und gel- bem Salz ändert sich sehr langsam. | 4 Min. Dunkles und gelbes Salz sind neben ein- ander vorhanden. |
| Zeit, nach der völlige Gelbfärbung bezw. Umwandlung eingetreten ist | | 6—8 Stdn. | 4 Stdn. |

In absol. Alkohol erfolgt alsbald Bildung des dunklen Kaliumsalzes, nach 2 Min. auch Abscheidung einer farblosen Substanz. Bei nicht vollständigem Ausschluß von Feuchtigkeit beginnt nach einiger Zeit die Abscheidung von dibrom-isatinsaurem Salz, und drei Verbindungen sind nebeneinander vorhanden. In 50-proz. alkoholischer Lösung erfolgt Abscheidung des violetten Kaliumsalzes und wenig des farblosen Produktes, welches nach 5 Min. gelöst ist; Lösung violett, dann gelb, nach 20 Min. beginnt das gelbe Salz auszukristallisieren. In wäßriger Lösung bildet sich dunkles Salz, Lösung violett, nach 10 Min. Krystallisation des dibrom-isatinsauren Salzes. Nach 8 Tagen befinden sich noch die Ausscheidungsprodukte im Gleichgewicht nebeneinander.

4-Chlor-5-brom-isatin-silber.

Die Reinigung des technischen Produktes wurde durch Krystallisation aus einem Gemisch von Alkohol und Aceton (1:1) erzielt, doch stieg der Schmp. nicht über 265—266°¹⁾. Das in alkoholischer Lösung mit Silberacetat erhaltene Salz ist blaugrau und löst sich in kaltem Pyridin mit rotvioletter Farbe.

0.1026 g Sbst.: 0.0404 g AgCl.

$C_8H_2O_2NClBrAg$. Ber. Ag 29.38. Gef. Ag 29.64.

¹⁾ Der von Grandmougin und Seyder, B. 47, 2367 [1914], angegebene Schmelzpunkt konnte nicht erreicht werden; ebenso wurde der Schmelzpunkt des β -Hydrazons 7° tiefer gefunden.

N-Benzoyl-4-chlor-5-brom-isatin.

Die Suspension von 8.6 g 4-Chlor-5-brom-isatin-silber in der 10-fachen Menge Benzol wurde mit 3.6 g Benzoylchlorid auf dem Wasserbade unter häufigem Umschütteln bis zur vollendeten Umsetzung erhitzt. Aus dem Filtrat scheidet sich zunächst zurückgebildetes Halogen-isatin und nach dem Einengen ein fast schwarzer, amorpher Körper A, schließlich auf weiteres Konzentrieren das Benzoylderivat in gelben, plattenförmigen Krystallen ab. Es ist in heißem Benzol und Essigester leicht löslich, schwer in heißem Alkohol, Eisessig und Ligroin. Aus letzterem werden derbe, gelbe Krystalle vom Schmp. 196° erhalten.

0.2307 g Sbst.: 0.4152 g CO₂, 0.0476 g H₂O. — 0.1154 g Sbst.: 3.7 ccm N (20°, 755 mm).

C₁₅H₇O₃NClBr. Ber. C 49.38, H 1.92, N 3.84.
Gef. » 49.10, » 2.30, » 3.71.

Beim Erwärmen mit verd. Alkali erfolgt Ringaufspaltung, und beim Ansäuern fällt *N*-Benzoyl-4-chlor-5-brom-isatinsäure vom Schmp. 186° aus.

Die dunkle Substanz A ist in allen organischen Lösungsmitteln äußerst schwer löslich und konnte nicht zur Krystallisation gebracht werden. In alkoholischem Kali löste sie sich mit dunkler Farbe und schied sich nach Zugabe von Wasser unverändert wieder ab. Durch wäßrige Alkalien wird sie auch in der Hitze nicht angegriffen.

4-Chlor-5-brom-isatin-2-phenylhydrazon.

Die Umsetzung des Silbersalzes in der 3-fachen Menge Benzol mit Jodmethyl dauert ca. 14 Tage. Es wurde warm filtriert und eingengt. Der auskrystallisierende *O*-Methyläther ist von etwas beigemengtem Halogen-isatin auch bei wiederholter Krystallisation aus Benzol und Ligroin schwer zu befreien und schmolz unscharf gegen 173°. Das α -Hydrazon bildet sich leicht in Benzol-Lösung, ist in heißem Alkohol, Aceton, Benzol und Ligroin schwer löslich, leichter in Eisessig und Essigester; aus Alkohol erhält man feine, dunkelrote Nadeln, die bei 235° unter Zersetzung schmelzen.

0.1403 g Sbst.: 0.2455 g CO₂, 0.0845 g H₂O. — 0.0678 g Sbst.: 7.3 ccm N (28°, 753 mm).

C₁₄H₉O₂N₂ClBr. Ber. C 47.93, H 2.56, N 11.98.
Gef. » 47.74, » 2.75, » 12.10.

Beim Stehen der mit Natronlauge und Zinkstaub durch Erwärmen reduzierten Substanzlösung erfolgt Bildung von Halogen-indigo.

Das Anilid entsteht leicht in Benzol-Lösung aus dem Lactimäther und Anilin, ist im allgemeinen schwer löslich, krystallisiert aus Al-

kohol und schmilzt bei 276—277° unter Zersetzung (Ber. N 8.35, gef. N 8.45).

5.7-Dichlor-isatin-silber (Hochmuth).

Die Reinigung des Dichlor-isatins erfolgt über das in kaltem Wasser mäßig schwer lösliche 5.7-dichlor-isatinsäure Natrium, wie bei der Dibromverbindung.

Mittels Silberacetats dargestellt, ist das Silbersalz violett mit einem Stich ins graue und löst sich leicht in Pyridin mit intensiver, bläustichig roter Farbe.

0.1625 g Sbst.: 0.0543 g AgCl.

$C_8H_2O_2NCl_2Ag$. Ber. Ag 33.43. Gef. Ag 33.41.

N-Acetyl-5.7-dichlor-isatinsäure.

3.23 g Dichlor-isatin-silber wurden mit der 10-fachen Menge Benzol und 1 Mol. Acetylchlorid 3 Stdn. schwach rückfließend erhitzt. Aus der filtrierten Flüssigkeit krystallisiert innerhalb 24 Stdn. zurückgebildetes Dichlor-isatin aus; das auf $\frac{1}{2}$ eingedampfte Filtrat scheidet langsam braune Krystalle ab, welche von Natriumacetat-Lösung leicht aufgenommen werden, ebenso von organischen Lösungsmitteln, ausgenommen von Petroläther. Aus Eisessig erhält man schwach fleischfarbene Prismen, welche bei 204° mit geringer Gasentwicklung und Zersetzung schmelzen.

0.1377 g Sbst.: 0.2193 g CO_2 , 0.0306 g H_2O . — 0.1358 g Sbst.: 6.2 ccm N (23.5°, 756 mm).

$C_{10}H_7O_4NCl_2$. Ber. C 43.48, H 2.54, N 5.07.

Gef. » 43.44, » 2.49, » 5.23.

Durch Erhitzen mit der 4-fachen Menge Essigsäure-anhydrid wird die Acetylgruppe unter Bildung von Dichlor-isatin abgespalten, welches beim Erkalten auskrystallisiert.

Einwirkung von Benzoylchlorid auf 5.7-Dichlor-isatin-silber.

Die Einwirkung von 16.15 g gut zerriebenem Dichlor-isatin-silber in der 10-fachen Menge Benzol auf ein Äquivalent Benzoylchlorid bei Wasserbad-Temperatur ist nach 3 Stdn. beendet. Aus dem braunen Filtrat krystallisiert zuerst Dichlor-isatin aus; es wird dann auf $\frac{1}{2}$ eingedampft, worauf sich allmählich 3 g Substanz (M) ausscheiden. Das Filtrat wird nochmals auf $\frac{1}{2}$ konzentriert (Ausscheidung N. 3 g).

5.7-Dichlor-isatol und ein Isomeres (Dichlor-isatin IV).

Substanz M wurde mit wäßriger Natriumacetat-Lösung verrieben, wobei ein beträchtlicher Teil in Lösung ging und ein roter Körper O

zurückblieb. Das Filtrat schied nach dem Ansäuern eine gelbe Verbindung ab, welche mit Wasser ausgewaschen und im Exsiccator getrocknet wurde. 1.5 g, Schmp. 205°, mit geringer Gasentwicklung. Sie löst sich in konz. Schwefelsäure schwach rötlich und gibt keine Indophenin-Reaktion. Von verd. Natronlauge wird die Substanz mit carminroter Farbe aufgenommen, welche in einigen Stunden verblaßt. Beim Ansäuern scheidet sich dann Dichlor-isatin ab. Die Substanz läßt sich nicht unverändert umkrystallisieren, sondern geht dabei in eine rote, alkalilunlösliche Verbindung vom Schmp. 313° über, welche identisch ist mit der gereinigten Substanz O.

0.1098 g Sbst.: 6.2 ccm N (19°, 757 mm).

$C_8H_3O_2NCl_2$. Ber. N 6.48. Gef. N 6.58.

Die Verbindung ist demnach als Dichlor-isatol anzusehen.

Der rote Rückstand O enthält noch etwas Dichlor-isatin, wovon er durch Anziehen mit kaltem Aceton befreit wurde. Die Substanz war im allgemeinen schwer löslich, löste sich nicht in wäßrigem Alkali und schied sich aus Eisessig in roten Krystallen vom Schmp. 313° ab, welche sich mit der aus dem Dichlor-isatol durch Umlagerung erhaltenen Verbindung identisch erwiesen.

0.0886 g Sbst.: 0.1442 g CO_2 , 0.0138 g H_2O . — 0.1006 g Sbst.: 5.95 ccm N (27°, 758 mm).

$C_8H_3O_2NCl_2$. Ber. C 44.44, H 1.39. N 6.48.

Gef. » 44.39, » 1.74, » 6.71.

Die Substanz ist demnach ein Isomeres des Dichlor-isatins und gehört der vierten Reihe an. Sie wird von Diazomethan nicht angegriffen; in Alkohol und Phenyl-hydrazin löst sie sich beim Erwärmen, auf Zusatz von Essigsäure scheidet sich eine rötliche Substanz aus, welche in Alkali unlöslich ist und bei 205° schmilzt. Von konz. alkoholischer Kalilauge wird das Isomere mit schwach roter Farbe aufgenommen, die sich auf Zusatz von etwas Wasser vertieft. Nach mehreren Stunden verblaßt die Lösung, und schwach gelb gefärbte Nadeln krystallisieren in geringer Menge aus. Sie sind chlorhaltig, krystallisieren aus Eisessig und zeigen dann den Schmp. 119°; in konz. Salzsäure lösen sie sich und scheiden sich auf Zusatz von Wasser wieder ab. Alkoholische Kalilauge nimmt farblos auf. Zur genauen Untersuchung reichte die erhaltene Menge nicht aus.

N-Benzoyl-5.7-dichlor-isatinsäure und *N*-Benzoyl-5.7-dichlor-isatin.

Die Ausscheidung N löst sich größtenteils in wäßrigem Natriumacetat (Ungelöstes P). Beim Ansäuern schied sich eine fast weiße

Substanz aus, welche in Alkohol, Aceton, Essigester leicht, in Benzol schwer löslich war und aus Eisessig in farblosen Nadelbüscheln krystallisierte, welche bei 215° unter Rötung und lebhafter Gasentwicklung schmolzen.

0.161 g Sbst.: 6.05 ccm N (21°, 760 mm).

$C_{15}H_9O_4NCl_2$. Ber. N 4.14. Gef. N 4.36.

Der Rückstand P bildet nach wiederholter Krystallisation aus heißem Ligroin einheitliche gelbe Platten vom Schmp. 146°, welche im allgemeinen leicht löslich sind. Durch Alkali wird die Substanz, das *N*-Benzoyl-dichlor-isatin, in die Säure übergeführt und diese durch kurzes Erhitzen mit der 4-fachen Menge Essigsäure-anhydrid, wobei die Farbe der Lösung von grün über gelb nach braun umschlägt, wieder kondensiert. Nach dem Erkalten wird die Verbindung durch Zusatz von Wasser isoliert und aus Ligroin krystallisiert.

0.1093 g Sbst.: 0.2252 g CO_2 , 0.021 g H_2O . — 0.1559 g Sbst.: 6 ccm N (19°, 758 mm).

$C_{15}H_7O_3NCl_2$. Ber. C 56.25, H 2.19, N 4.38.

Gef. » 56.19, » 2.15, » 4.49.

5.7-Dichlor-isatin-lactimäther.

Wird am bequemsten durch 2-stündiges Erhitzen des Silber-salzes mit etwas Benzol und einem Teil Jodmethyl unter Rückfluß dargestellt. Ist leicht löslich und krystallisiert aus Petroläther in roten Prismen vom Schmp. 158°. Löst sich allmählich in Alkali zu Dichlor-isatinsäure.

0.1228 g Sbst.: 0.2114 g CO_2 , 0.0245 g H_2O . — 0.1152 g Sbst.: 6.1 ccm N (20°, 759 mm).

$C_9H_5O_2NCl_2$. Ber. C 46.86, H 2.17, N 6.08.

Gef. » 46.95, » 2.23, » 6.16.

5.7-Dichlor-isatin- α -phenylhydrazon.

Wird die rote alkoholische Lösung des Lactimäthers mit Phenylhydrazin versetzt, so entfärbt sie sich charakteristisch unter Bildung eines Additionsproduktes. Nach wenigen Sekunden begann die Dunkelrotfärbung, und am nächsten Tage war das Hydrazon fast quantitativ ausgeschieden. Es ist schwer löslich in Aceton, Essigester, etwas leichter in Benzol, Alkohol und Eisessig. Aus letzterem wurden dunkelrote Nadelchen erhalten, welche bei 217—218° unter Aufschäumen schmelzen. Durch Erwärmen mit Natronlauge und Zinkstaub erfolgt Entfärbung und beim Stehen an der Luft Abscheidung von blauen Flocken, was auf Tetrachlor-indigo-Bildung schließen läßt.

0.097 g Sbst.: 11.6 ccm N (19°, 757 mm).

$C_{14}H_9ON_3Cl_2$. Ber. N 13.73. Gef. N 13.93.

Tetrachlor-methylisatoid.

Der Dichlorisatin-lactimäther ist gegen Lichtwirkung sehr beständig, nur im Hochsommer sublimierten geringe Mengen Substanz an das Deckglas, welche den Schmp. des Umwandlungsproduktes zeigten. Dieses bildet sich leicht durch 1-stündiges Erhitzen des Dichlorisatin-lactimäthers mit der 3-fachen Menge Essigsäure-anhydrid auf 50–60°. Die Verbindung, durch Zugabe von Wasser isoliert, ist leicht löslich und krystallisiert aus Ligroin. Der Schmp. lag bei 127°, die Substanz wurde dann gegen 180° wieder fest und schmolz wieder gegen 222°. Gibt nur schwach braune Indophenin-Reaktion. Löst sich in Natronlauge beim Erwärmen unter vorübergehender rötlich-brauner Färbung, in der Kälte nur sehr langsam. Beim Ansäuern scheidet sich 5.7-Dichlor-isatin ab. Eine nähere Untersuchung auf Umlagerungsfähigkeit hat nicht stattgefunden. Die Substanz scheint der γ -Reihe anzugehören.

0.1376 g Sbst.: 7.7 ccm N (27°, 755 mm).

$C_{17}H_8O_4N_2Cl_4$. Ber. N 6.28. Gef. N 6.32.

Durch Erhitzen mit Eisessig und Bromwasserstoff findet keine analoge Reaktion statt, wie beim einfachsten Methylisatoid¹⁾, sondern das Molekül wird unter Bildung von Dichlor-isatin gespalten.

N-Benzoyl-5.7-dimethyl-isatinsäure.

Bei der Wiederholung der Umsetzung von 5.7-Dimethyl-isatin-silber mit Benzoylchlorid nach Heller und Baumgarten zeigte sich, daß bei der Umlagerung des ungereinigten Dimethylisatin-lactims in Dimethylisatol-natrium im Filtrat auf Zusatz von Salzsäure eine milchige Trübung eintrat, aus der allmählich farblose Krystalle entstanden. Zur Reinigung wurde die Substanz mit Soda umgelöst; aus Eisessig krystallisierten gut ausgebildete Tetraeder vom Schmp. 208° unter Gasentwicklung und Zersetzung. Die Substanz ist leicht löslich in Alkohol, Aceton und Essigester, schwer in Benzol und Ligroin.

0.1531 g Sbst.: 0.3852 g CO₂, 0.0689 g H₂O. — 0.109 g Sbst.: 4.45 cm N (18°, 752 mm).

$C_{17}H_{15}O_4N$. Ber. C 68.68, H 5.05, N 4.71.

Gef. » 68.62, » 5.04, » 4.74.

Erhitzt man die Verbindung mit der 4-fachen Menge Essigsäure-anhydrid einige Minuten und versetzt nach dem Erkalten mit Wasser, so scheidet sich allmählich Benzoyl-dimethyl-isatin aus. Leicht löslich in Benzol, Aceton, Chloroform, Essigester; krystallisiert aus Eisessig in gelben Plättchen vom Schmp. 172°. Durch Lösen in Alkali wird die benzoylierte Säure regeneriert.

¹⁾ B. 55, 1018 [1922].

5.7-Dimethyl-isatin-lactimäther.

Die Umsetzung des Dimethyl-isatin-silbers in der 4-fachen Menge Benzol mit Jodmethyl geht sehr langsam von statten und war erst nach 3-tägigem Erwärmen auf 60—70° vollendet. Die abgeseugte Benzol-Lösung scheidet in der Kälte den Lactimäther aus und das Filtrat nach dem Eindampfen noch weitere Mengen. Die Substanz ist leicht löslich und krystallisiert aus Ligroin in dunkelroten, verwachsenen Prismen vom Schmp. 140—141°.

0.1395 g Sbst.: 0.3573 g CO₂, 0.0723 g H₂O. — 0.0946 g Sbst.: 6 ccm N (18°, 754 mm).

C₁₁H₁₁O₂N. Ber. C 69.84, H 5.82, N 7.41.

Gef. » 69.85, » 5.80, » 7.38.

Durch Lösen in Alkali und Ausfällen wird 5.7-Dimethyl-isatin erhalten. Gegen Lichtwirkung ist die Verbindung sehr beständig.

5.7-Dimethyl-isatin- α -phenylhydrazon.

Eine Lösung des O-Methyläthers in Alkohol schied nach vorübergehender Entfärbung beim Stehen das Hydrazon in dunkelroten Krystallen fast quantitativ ab. Schwer löslich in Benzol, Ligroin, leichter in Alkohol und Aceton. Aus Eisessig krystallisierten rote Stäbchen, welche bei 234° unter Gasentwicklung und Zersetzung schmelzen.

0.1468 g Sbst.: 20.35 ccm N (22°, 750 mm).

C₁₆H₁₅ON₂. Ber. N 15.85. Gef. N 15.83.

Durch Erwärmen mit Zinkstaub und Natronlauge erfolgt Reduktion und aus dem Filtrat scheiden sich bei Luftzutritt indigblaue Flocken ab.

5.7-Dimethyl-methylisatoid.

Zur Umwandlung des Dimethyl-isatin-lactimäthers in das zugehörige Isatoid ist 2-stündiges Erwärmen mit der 5-fachen Menge Essigsäure-anhydrid auf dem Wasserbade erforderlich; beim Erkalten scheidet sich die Substanz aus. Dieselbe Reaktion erfolgt bei 2½-stündigem Erhitzen mit der vierfachen Menge Toluol, wobei schon in der Hitze die Krystallisation beginnt. Aus verd. Toluol-Lösungen schied sich der Äther selbst nach 5-stündigem Erhitzen wieder ab. Man verrührt mit verdünntem Alkali, um Spuren unveränderten Äthers zu entfernen und krystallisiert aus viel Methylalkohol um, wobei rote Krystallplatten vom Schmp. 237° (unter Aufschäumen und Dunkelfärbung) erhalten wurden. Die Substanz ist durchweg schwer löslich, gibt keine Indophenin-Reaktion, löst sich in konz. Salzsäure mit orangeroter Farbe und ist im übrigen identisch mit der früher als »Dimethyl-isatin-II-Methyläther (O-Methyläther)«¹⁾

¹⁾ B. 51, 186, 1271 [1918]. Der Schmelzpunkt war später zu 232° angegeben worden, liegt also noch einige Grade höher.

beschriebenen Verbindung; da diese auch durch mehrstündiges Alkylieren in Benzol bei 100° erhalten worden war, hatte sich offenbar sekundär das Isatoid gebildet.

0.1824 g Sbst.: 0.4620 g CO₂, 0.094 g H₂O. — 0.1535 g Sbst.: 9.1 ccm N (22°, 751 mm).

C₂₁H₂₀O₄N₂. Ber. C 69.23, H 5.49, N 7.69.

Gef. » 69.08, » 5.77, » 7.71.

Werden die Krystalle, mit stark verdünntem Alkali verrieben, dem Sonnenlichte ausgesetzt, so geht die Farbe in gelb über. Diese Substanz dürfte das Analogon des Friedländerschen Anhydroisatin- α -anthranilids sein.

N-Acetyl-7-methyl-isatin.

2 g 7-Methyl-isatin wurden mit 8 g Essigsäure-anhydrid und 2—3 Tropfen konz. Schwefelsäure 20—30 Min. zum Sieden erhitzt. Die Farbe der Lösung geht nach braun hin, und das Erhitzen darf nicht zu lange fortgesetzt werden; beim Erkalten soll die Substanz auskrystallisieren. Durch Umkrystallisieren aus Benzol wird von ungelöster Ausgangssubstanz getrennt und dann aus Ligroin mehrfach krystallisiert, wodurch gelbe Plättchen vom Schmp. 163° erhalten werden, welche im allgemeinen leicht löslich sind.

0.153 g Sbst.: 0.3645 g CO₂, 0.0603 g H₂O. — 0.1044 g Sbst.: 6.25 ccm N (21°, 741 mm).

C₁₁H₉O₃N. Ber. C 65.02, H 4.43, N 6.89.

Gef. » 64.96, » 4.41, » 6.78.

Durch Kochen mit Salzsäure erfolgt Rückbildung von Methylisatin. Löst man in Alkali, so erhält man durch Ausfällen die *N*-Acetyl-7-methyl-isatinsäure, welche aus Eisessig in farblosen Nadeln vom Schmp. 175° krystallisiert.