

Aus dieser Vergleichung ergibt sich zur Evidenz die vollkommene Identität der beiden auf verschiedenen Wegen erhaltenen Verbindungen. Da Baeyer und Drewsen den Beweis erbracht haben, dass ihre Milchsäure die Hydroxylgruppe am zweiten Kohlenstoffatom enthält, so ergibt sich auch hieraus, dass die von mir erhaltene Oxysäure sowohl als die Brompropionsäure in der That  $\beta$ -Derivate sind.

Die in dieser Abhandlung mitgetheilte Methode, welche zur Herstellung eines  $\beta$ -Lactons geführt hat, beabsichtige ich, weiter zu verfolgen, um zu prüfen, ob dieselbe eine allgemeine ist.

Diesbezügliche Versuche habe ich bereits in Angriff genommen.

#### 411. Adolf Baeyer und Benno Homolka: Ueber das Chinisatin.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der k. Akademie der Wissenschaften in München.]

(Eingegangen am 15. August.)

Baeyer hat schon vor längerer Zeit das Oxindol durch Ueberführung in eine Nitrosoverbindung, nachherige Reduktion und Oxydation in Isatin verwandelt, und es ist ihm in neuerer Zeit nach einer in diesem Hefte erschienenen Mittheilung gelungen, diesen Körper auf dem nämlichen Wege auch aus dem Indoxyl darzustellen.

Wir haben nun Versuche in der Chinolinreihe angestellt, um nach derselben Methode zu dem Isatin des Chinolins zu gelangen, was auch in der That durch Anwendung des  $\gamma$ -Oxycarbostyrils von Baeyer und Bloem <sup>1)</sup> geglückt ist. Dieser Körper liefert nämlich ein Nitrosoderivat, welches den Isatoximen seinem ganzen Verhalten nach entspricht und ebenso wie diese durch Reduktion und nachherige Oxydation in das entsprechende Isatin übergeführt werden kann.

#### Nitroso- $\gamma$ -Oxycarbostyril.

Zur Darstellung dieser Verbindung löst man  $\gamma$ -Oxycarbostyril in ganz verdünnter Natronlauge, fügt etwas mehr als die berechnete Menge (1 Molekül) Natriumnitrit hinzu und giesst das Gemenge nach und nach in kalte, verdünnte Schwefelsäure ein. Der entstandene ziegelrothe Niederschlag wird abfiltrirt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und aus Alkohol umkrystallisirt. Man erhält so den Körper in Gestalt orangegelber, kleiner Prismen, welche schwer in Wasser, kaltem Alkohol, Aether, Benzol und Chloroform, leicht in Eisessig

<sup>1)</sup> Diese Berichte XV, 2151.

und heissem Alkohol löslich sind. Die Verbindung schmilzt bei 208° unter Zersetzung.

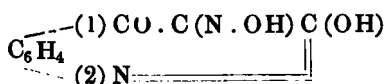
Kohlensaure Alkalien und Ammoniak lösen das Nitroso- $\gamma$ -Oxycarbostryl mit smaragdgrüner, ätzende fixe Alkalien mit rothbrauner Farbe auf.

Die Elementaranalyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden	Ber. für $C_9H_8N_2O_3$
C	56.53	56.84 pCt.
H	3.30	3.15 »
N	14.68	4.73 »

Mit concentrirter Salzsäure gekocht, zerfällt das Nitroso- $\gamma$ -Oxycarbostryl in Isatin und Hydroxylamin.

Die grosse Aehnlichkeit des Nitroso- $\gamma$ -Oxycarbostryls mit dem Isatoxim und den Pseudoisatoximen, sowohl in Bezug auf Eigenschaften als auch auf Entstehungsweise, macht es wahrscheinlich, dass demselben die Formel



zukommt; indessen wollen wir uns nicht mit Bestimmtheit vor der Beendigung der Untersuchung darüber aussprechen, weil es bei der Verschiedenheit der Festigkeitsverhältnisse nicht gestattet erscheint, ohne Weiteres aus den in der Indolgruppe gemachten Erfahrungen Schlüsse auf das Verhalten der Chinolinreihe zu ziehen.

#### Reduktion des Nitroso- $\gamma$ -Oxycarbostryls.

Die Darstellung eines Amido- $\gamma$ -Oxycarbostryls aus der Nitrosoverbindung gelang nicht. Als letztere mit Zinkstaub und Eisessig reducirt wurde, bildete sich eine Verbindung von der Zusammensetzung  $C_{11}H_{13}NO_3$ , entsprechend einem

#### Acetyldioxytetrahydrochinolin.

Zur Darstellung dieses Körpers wurde Nitroso- $\gamma$ -Oxycarbostryl unter Erwärmen in Eisessig gelöst und so lange Zinkstaub zugesetzt, bis Entfärbung eingetreten war. Die heisse Lösung wurde vom Zinkstaub abfiltrirt und mit dem gleichen Volumen heissen Wassers versetzt. Beim Erkalten krystallisirte aus der Lösung das Acetyldioxytetrahydrochinolin in langen, farblosen, atlasglänzenden Nadeln.

Das Acetyldioxytetrahydrochinolin ist in trockenem Zustande an der Luft beständig, in feuchtem Zustande jedoch oxydirt es sich rasch zu einem violettrothen Farbstoff, der durch Reduktionsmittel wieder in die ursprüngliche Verbindung übergeführt wird. Das Acetyldioxytetrahydrochinolin löst sich sehr schwer in kaltem Wasser,

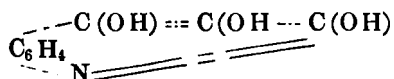
Alkohol und Aether, ziemlich leicht, namentlich beim Erwärmen, in Eisessig; in wenig Alkali löst es sich mit violetter, in überschüssigem mit blauer Farbe. Durch Säuren wird es aus dieser Lösung in röthlichen Flocken ausgefällt, die allmählich weiss werden.

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

	Gefunden			Berechnet für $C_{11}H_{13}NO_3$
	I.	II.	III.	
C	63.52	63.63	—	63.76 pCt.
H	6.44	6.29	—	6.28 »
N	—	—	6.71	6.76 »
O	—	—	—	23.18 »
				99.98 pCt.

### $\beta$ - $\gamma$ -Dioxycarbostyryl.

Die Reduktion des Nitroso- $\gamma$ -Oxycarbostyryls mit Zinnchlorür führte auch nicht zu der erwarteten Amidoverbindung, sondern zu einem Körper von der Zusammensetzung  $C_9H_7NO_3$ , welcher möglicher Weise das  $\beta$ - $\gamma$ -Dioxycarbostyryl ist:



Zur Darstellung dieser Verbindung wurde Nitroso- $\gamma$ -oxycarbostyryl mit soviel einer gesättigten Lösung von Zinnchlorür in concentrirter Salzsäure übergossen, dass es sich darin vollständig zu einer gelben Flüssigkeit auflöste. Die Reaktion ist so heftig, dass das Gemenge zum Sieden kommt. Die Lösung wurde nun mit dem gleichen Volumen concentrirter Salzsäure versetzt, worauf beim Erkalten ein farbloses Zinndoppelsalz auskristallisirte. Dasselbe wurde abfiltrirt, mit concentrirter Salzsäure gewaschen, in Wasser (worin es schwer löslich ist) suspendirt und mit Schwefelwasserstoff zerlegt. Wurde nun das Filtrat vom Schwefelzinn sofort mit Ammoniak neutralisirt, so färbte sich die Flüssigkeit rasch an der Luft tief blau und liess allmählich einen blauen, indigoähnlichen Körper fallen. Liess man jedoch die vom Schwefelzinn abfiltrirte Flüssigkeit zunächst so lange an der Luft stehen, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden war, oder erwärmte man 1—2 Stunden auf dem Wasserbade unter Ersatz des verdunstenden Wassers auf 90°, oder entfernte man endlich den Schwefelwasserstoff durch Einblasen von Luft in die Lösung, so kristallisirte schon von selbst, ohne Neutralisation mit Ammoniak, das  $\beta$ - $\gamma$ -Dioxycarbostyryl aus der Lösung aus. Zur Darstellung grösserer Mengen der Verbindung erwies sich folgendes Verfahren, welches fast quantitative Resultate giebt, am zweckmässigsten:

Die vom Schwefelzinn abfiltrirte Lösung wird zum Sieden erhitzt und nun bis zum Erkalten ein rascher Sauerstoffstrom hindurchgeleitet, wobei das  $\beta$ - $\gamma$ -Dioxycarbostyryl in grosser Menge auskrystallisirt.

Das  $\beta$ - $\gamma$ -Dioxycarbostyryl krystallisirt in langen, farblosen Nadeln, löst sich sehr schwer in Wasser, Aether und Benzol, leicht in Alkohol. Beim Erhitzen geht es bei  $260^{\circ}$  in einen braunen Körper über, der noch nicht bei  $310^{\circ}$  schmilzt.

Das Dioxycarbostyryl löst sich in verdünnten Alkalien mit blauer Farbe, die Lösung entfärbt sich jedoch an der Luft bald unter Abscheidung eines violetten Niederschlages. Versetzt man eine Lösung des  $\beta$ - $\gamma$ -Dioxycarbostyryls in Aether-Alkohol mit einigen Tropfen Natronlauge, so erhält man sofort eine massenhafte Abscheidung eines tiefblauen, flockig-gelatinösen Niederschlages.

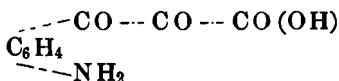
Resultate der Analyse des  $\beta$ - $\gamma$ -Dioxycarbostyryls:

	Gefunden			Berechnet für $C_9H_7NO_3$
	I.	II.	III.	
C	60.9	60.9	—	61.01 pCt.
H	4.1	4.3	—	3.95 »
N	—	—	7.8	7.90 »
O	—	—	—	27.11 »
				99.97 pCt.

#### Chinisatinsäure.

Fein gepulvertes  $\beta$ - $\gamma$ -Dioxycarbostyryl wurde mit einigen Tropfen einer salzsauren Eisenchloridlösung angerührt, wobei es eine dunkelblaugrüne Färbung annimmt. Nun wurde noch mehr Eisenchloridlösung zugesetzt und so lange gelinde (auf  $70$ — $80^{\circ}$ ) erwärmt, bis sich Alles zu einer rothgelben Flüssigkeit gelöst hatte, aus der sich beim Erkalten schöne, schwach gelblich gefärbte Prismen abschieden. Dieselben wurden abfiltrirt, mit kaltem Wasser gewaschen und aus kochendem Wasser umkrystallisirt.

Die neue Verbindung erwies sich als eine starke Säure von der Zusammensetzung  $C_9H_7NO_4$ , entsprechend einer Orthoamidophenylglyoxylyameisensäure:



Wir nennen die Säure Chinisatinsäure und schlagen zugleich für das weiter unten zu besprechende innere Anhydrid derselben den Namen Chinisatin vor. Beide Namen sollen andeuten, dass sich die beiden Verbindungen in derselben Weise vom Chinolin ableiten, wie die Isatinsäure und das Isatin vom Indol.

Die Chinisatinsäure löst sich ziemlich leicht in kaltem, sehr leicht in heissem Wasser, aus welchem sie in schwach strohgelben Prismen

krystallisirt; ihre Alkalisalze sind fast farblos und leicht löslich, das Silbersalz ist ein gelbgrüner, sehr leicht veränderlicher Niederschlag.

Erhitzt man eine wässrige Lösung der Säure zum Kochen, so färbt sie sich orangeroth, welche Farbe beim Erkalten der Lösung verschwindet. Es ist diese Erscheinung jedenfalls darauf zurückzuführen, dass die Säure in der Hitze in wässriger Lösung ihr inneres Anhydrid bildet, welches (wie weiter unten angegeben) roth ist, und beim Erkalten wieder Wasser aufnimmt.

Löst man die Säure in Eisessig, reducirt in der Wärme mit Zinkstaub, filtrirt und lässt das Filtrat an der Luft stehen, so scheidet sich alsbald ein indigoblauer, in Wasser, Aether und Chloroform unlöslicher, in Alkohol löslicher Farbstoff ab, während in der Flüssigkeit ein grüner Körper gelöst bleibt, der in Wasser löslich ist und demselben durch Chloroform entzogen werden kann. Die Farbe beider Substanzen wird von Säuren zerstört, durch Alkalien wieder hergestellt.

Die Analyse der Chinisatinsäure ergab folgende Zahlen:

	Gefunden		Berechnet für $C_9H_7NO_4$
	I.	II.	
C	55.6	55.8	55.9 pCt.
H	3.8	3.9	3.6 »
N	—	—	7.2 »
O	—	—	33.1 »
			99.8 pCt.

Erhitzt man krystallisirte Chinisatinsäure kurze Zeit im Luftbad auf 120 bis 125°, so färben sich die Krystalle ohne Formveränderung roth, indem die Säure unter Wasserabgabe in ihr inneres Anhydrid  $C_9H_5NO_3$ , das Chinisatin, übergeht.

Theoretisch entspricht der Verwandlung der Chinisatinsäure in Chinisatin ein Gewichtsverlust von 9.4 pCt.; der quantitativ ausgeführte Versuch ergab folgende Zahlen:

0.2585 g Chinisatinsäure wurden im Platintiegel bei 125° bis zum constanten Gewicht erhitzt; der Gewichtsverlust betrug

$$0.0246 \text{ g} = 9.51 \text{ pCt.}$$

Die Elementaranalyse des Chinisatins ergab folgendes Resultat:

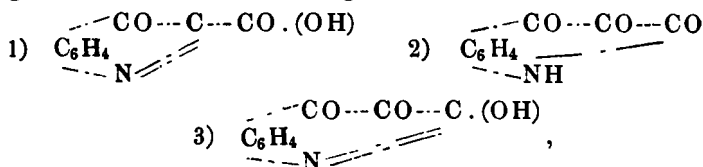
	Gefunden		Berechnet für $C_9H_5NO_3$
	I.	II.	
C	61.7	—	61.7 pCt.
H	3.1	—	2.8 »
N	—	8.2	8.0 »
O	—	—	27.7 »
			100.2 pCt.

Das Chinisatin nimmt mit grosser Leichtigkeit Wasser auf und geht sofort in die Chinisatinsäure über, wenn man es mit Wasser zusammenbringt, eine Umwandlung, die sogar beim Liegen an der Luft nach einigen Stunden stattfindet. In absolutem Alkohol löst sich das Chinisatin ohne Veränderung mit gelbrother Farbe auf; an der Luft entfärbt sich die Lösung unter Wasseraufnahme rasch.

Erhitzt man das Chinisatin über  $125^{\circ}$ , so färbt es sich dunkel und schmilzt langsam zwischen  $255$  und  $260^{\circ}$  zu einer schwarzbraunen Flüssigkeit.

Das Chinisatin löst sich in verdünnter Natronlauge zuerst mit rothgelber Farbe auf, die Lösung entfärbt sich jedoch in wenigen Augenblicken.

In Bezug auf die Constitution des Chinisatins sind von vornherein folgende drei Formeln ziemlich gleich wahrscheinlich:



d. h. das Chinisatin könnte 1) eine Carbonsäure sein oder 2) das Lactam oder 3) das Lactim der Chinisatinsäure.

Zur Entscheidung dieser Frage sollte zunächst der Aethyläther der Chinisatinsäure auf seine Fähigkeit, beim Erwärmen ein inneres Anhydrid zu geben, untersucht werden; doch blieb die Arbeit ohne Erfolg, da der Aether, aus dem Silbersalze in Gestalt eines gelben Oels erhalten, beim Erwärmen an der Luft sofort verharzte.

Ebenso missglückte der Versuch, ein Natriumsalz des Chinisatins zu isoliren. Als das Chinisatin zu diesem Zwecke in eine Lösung von Natrium in absolutem Alkohol eingetragen wurde, färbte sich die Lösung zwar im ersten Momente in Folge der Bildung eines Natriumsalzes roth, jedoch schied sich gleich darauf eine ganz andere Verbindung in prachtvollen, langen, indigoblauen Nadeln aus.

Zu günstigeren Resultaten gelangten wir endlich durch die Untersuchung eigenthümlicher Verbindungen, die das Chinisatin mit Anilin und Benzol bildet, und die später ausführlicher beschrieben werden sollen. Dieselben lösen sich nämlich in Alkalien, werden aber durch Kohlensäure wieder ausgefällt, woraus hervorgeht, dass das Chinisatin keine Carbonsäure sein kann. Es bleibt demnach nur die Auswahl zwischen der Formel des Lactams und des Lactims der Chinisatinsäure übrig, welche aber erst nach Untersuchung der Aetherarten getroffen werden kann.