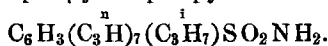


p-Normalpropylisopropylbenzolsulfamid.



Das in bekannter Weise dargestellte Sulfamid krystallisirte aus Wasser oder verdünntem Alkohol in feinen, langen Nadeln. Schmelzpunkt 95—96°.

Durch Einwirkung von Isopropylbromid auf Normalpropylbenzol und Aluminiumchlorid bei —2°, wurde ein Gemisch von *p*- und *m*-Normalpropylisopropylbenzol erhalten, welches jedoch bisher nicht weiter untersucht worden ist.

140. C. Schotten: Ueber die Oxydation hydrirter Pyridinbasen.

1. Die Ueberführung des Tetrahydrochinolins in Isatin.

(Aus der chem. Abtheilung des physiologischen Instituts zu Berlin).

[Eingegangen am 12. März].

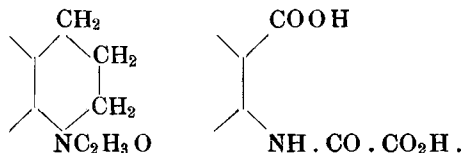
Die früher ¹⁾ von mir gemachte Beobachtung, dass die hydrirten Pyridinbasen Piperidin und Coniin in der Form ihrer Benzoylverbindungen durch Kaliumpermanganat leicht zu Amidosäuren der aliphatischen Reihe oxydirt werden, brachte mich auf den Gedanken, von diesem Verhalten zum Zwecke der Ermittlung der Constitution von Pyridinbasen Gebrauch zu machen, in der Weise, dass die Pyridinbasen zunächst hydrirt, dann benzoylirt und weiter als benzoylirte Hydroxydine der Einwirkung des Kaliumpermanganats unterworfen würden.

Obwohl ich nun diesen Umwandlungsprocess bisher erst bei einer Base von bekannter Constitution, dem Chinolin, zu Ende geführt habe, während ich mit der analogen Umwandlung einer Anzahl anderer Basen von bekannter und solcher von unbekannter Constitution noch beschäftigt bin, habe ich mit der vorliegenden Veröffentlichung nicht zurückhalten wollen, weil nach Mittheilungen in der letzten Sitzung der chemischen Gesellschaft auch von anderer Seite die Oxydation hydrirter Pyridin- bezw. Chinolinbasen in Angriff genommen worden ist.

Ueber die Oxydation des Tetrahydrochinolins findet sich, wenn man von denjenigen Processen absieht, welche dasselbe in Chinolin, gebromte Chinoline oder Chinolinsulfonsäuren überführen, meines Wissens nur eine Angabe. Hoffmann und Königs (Ber. XVI, 734)

¹⁾ Die Literatur S. diese Berichte XXI, 2235.

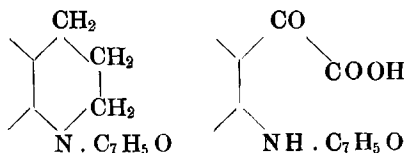
oxydirten das Acetyltetrahydrochinolin mit kalter verdünnter Permanganatlösung zu Oxalylanthranilsäure. Bei dieser Oxydation war also der Hydropyridinkern in folgender Weise gespalten und oxydirt worden:



Das zu meinen Versuchen nothwendige Tetrahydrochinolin habe ich nach der von Wischnegradsky und von Hoffmann und Königs (Ber. XVI, 728) angewendeten Methode durch Reduction von Chinolin mit Zinn und Salzsäure hergestellt. Von dieser Methode bin ich indessen behufs der Trennung des mit Wasserdampf überdestillirten Gemisches von Tetrahydrochinolin und nicht oder unvollständig reducirtem Chinolin insofern abgewichen, als ich das wässerige Destillat direct mit Natronlauge und Benzoylchlorid geschüttelt und das Benzoyltetrahydrochinolin nach dem Erstarren von der wässerigen Lösung oder Emulsion der nicht benzoylirten Basen durch Absaugen abgetrennt habe. Hinsichtlich der Eigenschaften des Benzoyltetrahydrochinolins kann ich die Angaben von Hoffmann und Königs bestätigen.

Zum Zweck der Oxydation wurde das Benzoyltetrahydrochinolin in wässriger Emulsion mit dem etwa 2,5 fachen Gewicht Kaliumpermanganat, letzteres in etwa 20 Th. Wasser gelöst, in der Siedehitze behandelt. Nach einiger Zeit ist die benzoylirte Base grösstentheils verschwunden und die Lösung entfärbt. Nach dem Erkalten wird filtrirt und das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Beim Ansäuern schied sich eine krystallisirte Säure in beträchtlicher Menge aus; die Ausbeute an dieser Säure betrug stets über 50 pCt. von dem Gewicht des angewendeten Tetrahydrochinolins. Die Natur einer in den Mutterlauge verbleibenden Säure habe ich nicht des Näheren untersucht; der niedrigere Schmelzpunkt spricht dafür, dass ein Gemisch von jener Säure mit einem anderen Oxydationsproduct vorlag. In geringer Menge entstehen Kohlensäure und Oxalsäure; stets bleibt auch bei der Oxydation ein geringer Theil des Benzoyltetrahydrochinolins unangegriffen.

Die als Hauptproduct der Oxydation entstandene Säure hat sich als Benzoylisanthranilsäure ausgewiesen und die Oxydation des hydrirten Pyridinkerns ist mithin in vorliegendem Falle nach folgendem Schema verlaufen:



Die Benzoylisatinsäure krystallisirt aus den Lösungen ihrer Salze beim Ansäuern in farblosen, aus verdünntem Alkohol in ganz schwach gelb schimmernden Prismen. Sie ist fast unlöslich in Wasser, leicht löslich in Alkohol, nicht ganz leicht löslich in absolutem Aether. Im Capillarrohr erhitzt schmilzt sie bei 188° unter der unten näher besprochenen Zersetzung in Wasser und ihr inneres Anhydrid.

Die Elementaranalyse der neuen Säure lieferte die folgenden Zahlen:

	Berechnet		Gefunden			
	für $C_7H_5O \cdot NH \cdot C_6H_4 \cdot CO \cdot CO_2H$		I.	II.	III.	
C ₁₅	180	66.92	66.42	67.06	—	pCt.
H ₁₁	11	4.09	4.25	4.35	—	»
N	14	5.20	—	—	5.44	»
O ₄	64	23.79	—	—	—	»
	269	100.00				

Die Alkalisalze der Benzoylisatinsäure sind in Wasser leicht löslich; schwer löslich und zwar in heissem Wasser fast ebenso schwer löslich, als in kaltem, ist das Baryumsalz. Dasselbe krystallisirt in mikroskopischen Prismen mit Krystallwasser. Gefunden wurden einmal 6.93 pCt., in einer andern Probe 8.84 pCt. aq. Für 3 Moleküle aq. berechnen sich 7.43 pCt., für 4 Moleküle 9.66 pCt. Das bei 110 — 125° bis zum constanten Gewicht getrocknete Baryumsalz enthielt 20.17 pCt. Baryum, während 20.36 pCt. berechnet werden.

Eine mit der durch Oxydation des Benzoyltetrahydrochinolins erhaltenen vollkommen identische Säure wurde synthetisch aus Isatin dargestellt. Zu dem Ende wurde Isatin mit verdünnter Natronlauge einige Minuten gekocht und die alkalische Lösung von isatinsaurem Natron nach dem Erkalten mit Benzoylchlorid geschüttelt. Etwa unverändert gebliebenes Isatin ist nach dem Ansäuern durch seine grössere Löslichkeit in Wasser von der Benzoylisatinsäure leicht zu trennen ¹⁾.

Benzoylisatin.

Erhitzt man die Benzoylisatinsäure einige Minuten über ihre Schmelztemperatur (188°) oder erhitzt man sie einige Zeit mit dem mehrfachen Gewicht Essigsäureanhydrid, so geht sie unter Wasserabgabe in Benzoylisatin über. Dasselbe krystallisirt aus Eisessig in

¹⁾ Isatin ist als Oxydationsproduct des nicht hydrirten Chinolins schon bekannt, insofern als das Carbostyryl, welches bei geeigneter Oxydation aus Chinolin entsteht (diese Berichte XVIII, 3295; XIX, 53, 489; XX, 1551), bei der Behandlung mit kalter alkalischer Permanganatlösung in Isatin übergeht (diese Berichte XIV, 1920).

starken gelben Nadeln, die beim Zerreiben ein gelbes Pulver liefern¹⁾. Es ist schwer löslich in kaltem Eisessig, leichter in heissem, sehr schwer löslich in Alkohol und in Aether. Das Anhydrid ist unlöslich in kalten verdünnten ätzenden und kohlen-sauren Alkalien; bei längerer Berührung indessen mit ätzenden Alkalien in der Kälte oder beim Erwärmen mit denselben geht es wieder in die Benzoylisatinsäure über. Beim Erhitzen schmilzt das Anhydrid nach vorherigem Zusammensintern bei etwa 206° unter Braunfärbung, aber ohne Gasentwicklung. Das Benzoylisatin giebt mit Vitriolöl und thiophenhaltigem Benzol eine ebenso schön blaue Färbung, wie das Isatin (vergl. Baeyer, diese Berichte XVIII, 2637) und dieser Umstand zeigt, dass bei der Indopheninbildung der Imidwasserstoff nicht be-theiligt ist. Bei der Analyse des Benzoylisatins wurde stets etwas weniger Kohlenstoff erhalten, als die Formel verlangt; indessen dürfte nach der Herstellung und dem Verhalten des Körpers ein Zweifel über die Natur desselben ausgeschlossen sein.

Ber. für C ₁₅ H ₉ NO ₃		Gefunden				
		I.	II.	III.	IV.	
C ₁₅	180	71.71	70.46	70.64	70.04	— pCt.
H ₉	9	3.59	3.81	3.80	3.68	— »
N	14	5.58	—	—	—	5.59 »
O ₃	48	19.12	—	—	—	— »
	251	100.00.				

141. Paul Fritsch: Darstellung von Dichlorhydrinäthern aromatischer Säuren.

[Mittheilung aus dem chemischen Institut der Universität Rostock.]

(Eingegangen am 10. März.)

Berthelot²⁾ beobachtete, dass die aus Glycerin und organischen Säuren unter Mitwirkung des Chlorwasserstoffs gebildeten Verbindungen nicht, wie er früher³⁾ vermuthet hatte, Mischungen der Monoglyceride der betreffenden Säuren mit Chlorhydrin, sondern homogene Substanzen von bestimmter Zusammensetzung seien, in welchen das

¹⁾ Schwarz (vergl. Beilstein, 2. Aufl., Bd. II, S. 1032) erhielt Benzoylisatin aus Benzoylchlorid und Isatin als einen amorphen dunkelbraunen Körper.

²⁾ Ann. Chem. Pharm. 92, 303.

³⁾ Ann. Chem. Pharm. 83, 312.