

cyankalium — vollkommen genügen, die oben erwähnten Erscheinungen hervorzurufen, ist es leicht erklärlich, daß man auf dem Wege der gewöhnlichen quantitativen Analyse den zur Diskussion stehenden Fragen nicht beikommen kann. Durch die Anwendung der ultramikroskopischen und Ultrafiltrations-Methoden, in Verbindung mit der einfachen makroskopischen Beobachtung, dürften indessen alle Zweifel an der Richtigkeit der gegebenen Erklärung beseitigt sein.

Berlin, Technologisches Institut der Universität und anorg. Lab. der Technischen Hochschule.

469. W. Madelung: Über die Darstellung von α -Indol-carbonsäure und 2.3-Dioxy-chinolin aus Oxal-*o*-toluidsäure. Über Indol-Synthesen. II.

[Aus dem Chemischen Institut der Universität Berlin.]

(Eingegangen am 23. November 1912.)

In einer kürzlich in diesen Berichten veröffentlichten Mitteilung¹⁾ habe ich eine neue allgemeine Bildungsweise substituierter Indole beschrieben, die auf einer inneren Kondensation acylierter aromatischer Amine mit *ortho*-ständigen Alkylgruppen beim Zusammenschmelzen mit nicht verseifenden alkalischen Kondensationsmitteln beruht.

Dieses Verfahren, das sich auch weiterhin für die Gewinnung von in α -Stellung substituierten Indolen geeignet erwiesen hat, versagte beim Versuche, aus den Formylderivaten das einfache nicht substituierte Indol zu erhalten. Immerhin kann man noch erwarten, auf einem Umwege das Ziel einer einfachen und glatten Synthese des Indols aus Tolidin zu erreichen.

Von diesem Gesichtspunkte aus dürfte eine Untersuchung von Interesse sein, ob auch die Oxal-*o*-toluidsäure bzw. deren Salze sich bei dieser Behandlung analog denjenigen bisher untersuchten Acylderivaten des *o*-Tolidins verhalten, die sich von einbasischen Säuren ableiten²⁾. Man könnte nämlich in diesem Falle die Bildung von Indol-carbonsäure erwarten, einer Verbindung, die durch ihren Zerfall bei vorsichtiger Destillation zur Darstellung

¹⁾ B. 45, 1128 [1912].

²⁾ J. Mauthner und W. Suida, M. 7, 237 [1886] haben bei der trocknen Destillation aus oxal-*o*-toluidsäurem Barium, wenn auch in schlechter Ausbeute, bereits Indol dargestellt.

von Indol dienen kann¹⁾. Tatsächlich wurde diese Verbindung (Schmp. 203°) erhalten. Gleichzeitig tritt aber in nicht geringerer Menge eine Verbindung von wesentlich höherem Schmelzpunkt 257° auf, die wie die Indolcarbonsäure aus alkalischer Lösung beim Ansäuern ausgefällt wird, sich aber von dieser durch ihre Schwerlöslichkeit in Äther oder Benzol trennen läßt. Die Analyse ergab nun, daß die Verbindung mit der Indolcarbonsäure isomer ist. Mit Essigsäureanhydrid behandelt, nimmt sie zwei Acetylgruppen auf. Hieraus folgt die Gegenwart zweier Hydroxyl-Gruppen.

Beim Zusammenbringen mit Eisenchlorid nimmt die Lösung der Verbindung intensiv blaugrüne Farbe an. Die Vermutung dürfte aber nahe liegen, daß diese Hydroxylgruppen zu einander die *ortho*-Stellung einnehmen und daß also ein dem Brenzcatechin entsprechendes 2.3-Dioxy-chinolin entstanden ist, dessen Bildung darauf zurückzuführen wäre, daß hier die Methylgruppe des Toluidinrestes sich statt mit dem Carbonyl der Amidgruppe mit der Carboxylgruppe unter Wasser- austritt und Bildung eines Sechsrings kondensiert hat.

Dieser Deutung stand indessen eine Angabe von P. Friedländer und A. Weinberg²⁾ gegenüber, nach der das 2.3-Dioxy-chinolin, das sie bei der Kalischmelze des 2-Oxy-3-chlor-chinolins erhielten, einen um mehr als 50° höheren Schmelzpunkt besitzt und keine Farbreaktion mit Eisenchlorid gibt.

Auch soll nach Friedländer und Weinberg die Konstitution ihres angeblichen 2.3-Dioxy-chinolins durch Rückverwandlung in 2.3-Dichlor-chinolin beim Behandeln mit Phosphorpentachlorid bewiesen sein.

Es mußte daher eine eingehendere Untersuchung über die Konstitution der neuen Verbindung angestellt werden.

Die Behandlung mit Phosphorpentachlorid lieferte kein einwandfreies Resultat, da die Reaktion augenscheinlich größtenteils nur zur Bildung von Phosphorsäureestern führt, bei deren Verseifung die Ausgangssubstanz zurückgebildet wird. Immerhin konnte aus dem Reaktionsprodukt mit Wasserdampf eine äußerst geringe Menge eines chlorhaltigen Produktes übergetrieben werden, das den charakteristischen Chlor-chinolin-Geruch deutlich zeigte. Für die Entscheidung der Frage, ob in dem neuen Produkt wirklich ein 2.3-Dioxy-chinolin vorliegt, bot sich aber in der Arbeit von Friedländer und Weinberg selber eine Handhabe. Diese Autoren geben nämlich an, bei der Kalischmelze des 2-Oxy-3-chlor-chinolins als geringfügiges nicht isoliertes Nebenprodukt eine Verbindung erhalten zu haben,

¹⁾ R. Weißgerber, B. **43**, 3527 [1910]. ²⁾ B. **15**, 2681 [1882].

deren Lösung mit Eisenchlorid schwarzblaue Farbe annahm und die sie als höher hydroxylierte Verbindung ansprachen. Man konnte nun vermuten, daß sie in diesem Nebenprodukt das eigentliche 2.3-Dioxy-chinolin schon in Händen hatten. Beim Nacharbeiten der Friedländer-Weinberg'schen Vorschrift fand sich dann auch diese Vermutung bestätigt.

Es zeigte sich, daß diese Verbindung, die unter Umständen sogar als Hauptprodukt der Kalischmelze auftritt, mit der fraglichen Verbindung vom Schmp. 257° identisch ist.

Da das Reaktionsprodukt des angeblichen 2.3-Dioxy-chinolins mit Phosphorpentachlorid sich auch als verschieden von 2.3-Dichlor-chinolin herausstellte, ist ein Zweifel an der Richtigkeit der Deutung des bei 257° schmelzenden Produktes als 2.3-Dioxy-chinolin nicht weiter berechtigt.

Die Synthese des 2.3-Dioxy-chinolins aus Oxal-*o*-toluidsäure ist somit ein weiteres Beispiel der direkten Bildung einer heterocyclischen Verbindung aus einem aromatischen Amin mit *ortho*-ständiger Alkylgruppe und entspricht derjenigen des Chinolins bei der Kondensation des *o*-Toluidins mit Glyoxal¹⁾.

Experimentelles.

Oxal-*o*-toluidsäure.

Diese Verbindung ist bereits von J. Mauthner und W. Suida²⁾ dargestellt worden. Sie erhielten das Kaliumsalz der Oxal-*o*-toluidinsäure beim Erhitzen von *o*-Toluidin mit äthyloxalsaurem Kalium. Wesentlich bequemer ist ein Verfahren analog dem von O. Aschan³⁾ zur Darstellung der Oxanilsäure angegeben, das durch vorsichtiges Erhitzen von Toluidin mit wasserfreier Oxalsäure zunächst zur Gewinnung des in Wasser schwer löslichen sauren oxal-*o*-toluidinsauren Toluidins führt.

50 g *o*-Toluidin und 50 g wasserfreie Oxalsäure werden eine Stunde lang im Ölbad erhitzt. Die Temperatur soll nach dem Schmelzen des oxalsauren Toluidins 130° nicht überschreiten. Die Schmelze wird in $\frac{3}{4}$ l siedenden Wassers gelöst und von ungelöstem Rückstand (Oxal-*o*-toluid) abfiltriert.

Das saure oxal-*o*-toluidsaure Toluidin (50 g) krystallisiert beim Erkalten aus, nach dem Einengen folgen weitere 5 g, erst bei weiterem Einengen krystallisiert auch Oxalsäure aus. Das einheitlich aussehende Rohprodukt wurde für die Analysen nochmals umkrystallisiert.

¹⁾ V. Kulisch, M. 15, 276 [1894]. ²⁾ M. 7, 234 [1886].

³⁾ B. 28, 1820 [1890].

0.1612 g Sbst.: 0.3833 g CO₂, 0.0842 g H₂O. — 0.1637 g Sbst.: 12.4 cm N (19°, 758 mm).

(C₉H₉O₃N)₂C₉H₉N = C₂₅H₂₇O₆N₃. Ber. C 64.52, H 5.85, N 9.06.

Gef. » 64.85, » 5.84, » 8.83.

Zur Abscheidung der freien Säure versetzt man die möglichst konzentrierte heiße Lösung des Toluidinsalzes mit der berechneten Menge verdünnter Schwefelsäure, durch die die Säure als dichter Krystallbrei feiner Nadelchen ausgefällt wird.

Für die Darstellung des *o*-oxal-toluidinsäuren Kaliums ist die vorherige Isolierung der Säure unnötig. Die Lösung des sauren oxal-säuren Toluidins wird bis zur neutralen Reaktion mit Kalilauge versetzt, zur Entfernung des Toluidins mit Äther ausgeschüttelt und auf dem Wasserbade eingeeengt. Beim Erkalten scheidet sich das neutrale Kaliumsalz in Form perlmutterglänzender Schuppen ab, die abgesaugt und mit Alkohol gewaschen werden.

Alkoholat-Schmelze des oxal-toluidinsäuren Kaliums.

Die Schmelze einer Mischung des oxaltoluidinsäuren Kaliums mit festem Natriumalkoholat führt nur zu einer sehr schlechten Ausbeute krystallisierbarer Produkte, da bei der für die Reaktion notwendigen hohen Temperatur leicht weitergehende Zersetzung eintritt.

Wesentlich bessere Resultate erhält man, wenn man aus einer alkoholischen Lösung beider Komponenten den Alkohol schnell abdestilliert und die jetzt völlig homogene Mischung zum Schmelzfluß bringt. Es empfiehlt sich, nicht mehr als 2 Moleküle Alkoholat auf ein Molekül oxaltoluidinsäures Kalium anzuwenden, da ein Überschuß nur die Zersetzungsprodukte vermehrt.

In einem weithalsigen Rundkolben von ca. 300 ccm Inhalt, durch dessen Stopfen ein Glasrohr zum Einleiten von Gas und ein zweites mit einem Kühler verbundenes geführt sind, werden 2 g Natrium in ca. 50 ccm Alkohol gelöst, 10 g oxal-*o*-toluidinsäures Kalium dazu gegeben und unter Durchleiten von Leuchtgas zunächst der Alkohol abdestilliert. Dann wird auf dem Metallbad weiter erhitzt.

Zwischen 340—350° erfolgt unter starkem Schäumen die Reaktion. Nach dem Erkalten wird die Schmelze mit Wasser aufgenommen und nach dem Abstumpfen der stark alkalischen Reaktion mit Tierkohle gekocht.

Beim Ansäuern der erkalteten Lösung fällt das Reaktionsprodukt nur mehr gelblich gefärbt als sandiges Produkt aus. Jetzt wird mit Äther mehrfach ausgeschüttelt und der Rückstand abgesaugt. Der Äther wird getrocknet und abdestilliert, der Rückstand, soweit löslich, in Benzol aufgenommen. Der in Benzol unlösliche Bestandteil (0.4 g) wird mit der bei der Ätherextraktion zurückgebliebenen Substanz vereinigt.

Aus dem Benzol krystallisierten zunächst 1.5, nach weiterem Einengen noch 0.2 g einer Verbindung aus, die nach dreimaligem Um-

krystallisieren aus Benzol bei 199–202° schmolz und auch durch ihre Eigenschaften (Bildung von Indol beim Erhitzen, Geruch, Fichten-spanreaktion, Pikrat) sich wie zu erwarten als Indol-carbonsäure zu erkennen gab. Dem entsprach auch die Analyse.

0.1051 g Sbst.: 0.2574 g CO₂, 0.0434 g H₂O. — 0.1421 g Sbst.: 10.5 ccm N (21°, 760 mm).

C₉H₇O₂N. Ber. C 67.08, H 4.35, N 8.70.

Gef. » 66.78, » 4.62, » 8.59.

Der in Äther bezw. Benzol unlösliche Rückstand krystallisiert aus heißem Alkohol in Form derber kleiner Prismen aus, die nach dem Umkrystallisieren scharf zwischen 257 und 258° schmelzen. Nach dem Ergebnis der Analyse ist die Verbindung ein Isomeres der Indol-carbonsäure.

0.1310 g Sbst.: 0.3215 g CO₂, 0.0537 g H₂O. — 0.1537 g Sbst.: 11.8 ccm N (20°, 755 mm).

C₉H₇O₂N. Ber. C 67.08, H 4.35, N 8.70.

Gef. » 66.93, » 4.58, » 8.88.

Die Verbindung ist in Äther, Benzol und Toluol fast unlöslich, löslich in heißem Alkohol und viel heißem Wasser. Sie zeigt deutlich die Eigenschaften einer ziemlich starken Säure und kann aus ihrer alkalischen Lösung nicht durch Kohlensäure ausgefällt werden. Neben den sauren zeigt die Verbindung auch schwach basische Eigenschaften. Sie ist in konzentrierter Salzsäure löslich, wird aber beim Verdünnen mit Wasser wieder ausgefällt.

Sehr verdünnte Lösungen der Verbindung werden durch Eisenchlorid grünlich blau-schwarz gefärbt, dagegen gibt ein Überschuß ihrer Lösung mit wenig Eisenchlorid eine in Wasser unlösliche violette Fällung. Das schon hierdurch angedeutete Vorhandensein phenolischer Hydroxyle wird bewiesen durch den Eintritt zweier Acetylgruppen beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid.

Das Acetylierungsprodukt krystallisiert aus Alkohol in langen sich verfilzenden feinen Nadeln aus und schmilzt bei 211°.

0.1149 g Sbst.: 0.2688 g CO₂, 0.0471 g H₂O.

C₁₃H₁₁O₄N. Ber. C 63.67, H 4.49.

Gef. » 63.80, » 4.58.

Zwecks Identifizierung mit bekannten Stoffen wurde der Versuch gemacht, durch Behandlung mit Phosphor-pentachlorid die Hydroxylgruppen durch Chlor zu ersetzen.

Zu diesem Zwecke wurde die Verbindung mit der siebenfachen Menge Phosphor-pentachlorid und ein wenig Phosphor-oxychlorid während 10 Stunden im Einschmelzrohr auf 140° erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Phosphor-oxychlorids wurde in Eiswasser aufgenommen, neutralisiert und Wasserdampf hindurchgeleitet.

Mit dem Wasserdampf ging eine sehr geringe Menge einer in Wasser unlöslichen Verbindung über, die starken Chlorchinolin-Geruch zeigte. Sie schmolz zwischen 70—90°, war aber ihrer Menge nach zu geringfügig, als daß man durch Umkrystallisieren noch einen scharfen Schmelzpunkt hätte erzielen können. Aus der wäßrigen Lösung konnte noch unangegriffene Ausgangssubstanz vom Schmp. 257° isoliert werden.

Darstellung von 2,3-Dioxy-chinolin aus 2-Oxy-3-chlorchinolin (β -Chlor-carbostyryl).

2-Oxy-3-chlorchinolin wurde entsprechend den Angaben von P. Friedländer und A. Weinberg durch vierstündiges Erhitzen des 2,3-Dichlor-chinolins (Schmp. 104° aus Hydrocarbostyryl) mit verdünnter Salzsäure im Rohr auf 120° dargestellt.

5 g dieser Verbindung wurden in zwei gleichen Portionen der Kalischmelze bei 200° unterworfen. Die wäßrige Lösung der Schmelze wurde durch Sättigung mit Kohlensäure und Filtrieren vom nicht angegriffenen Chlor-carbostyryl und von Verunreinigungen befreit. Dann wurde mit verdünnter Schwefelsäure gefällt und die ausgefällte Substanz mit heißem Alkohol extrahiert. Der alkohollösliche Bestandteil betrug bei der einen Portion 0,4 g, bei der zweiten 0,8 g, der Rückstand entsprechend 0,5 g und 0,3 g.

Während der Rückstand in allen Punkten den Angaben von Friedländer und Weinberg für ihren als 2,3-Dioxy-chinolin angesprochenen Körper entsprach, zeigte der alkohollösliche Bestandteil alle Eigenschaften der auch aus Oxal-*o*-toluidinsäure entstehenden Verbindung. Nach einmaligem Umkrystallisieren schmolz er scharf bei 257°, das Acetylierungsprodukt bei 211°; auch zeigte die Mischprobe keine Depression.

Wenn auch aus dieser Übereinstimmung die Konstitution der bei 257° schmelzenden Verbindung hervorgeht, mußte doch noch festgestellt werden, daß die andere oberhalb 300° schmelzende Substanz nicht das 2,3-Dioxy-chinolin ist. 0,5 g der Verbindung wurden mit der siebenfachen Menge Phosphorpentachlorid im Einschmelzrohr während 24 Stunden auf 140° erhitzt. Das mit Eiswasser zersetzte Reaktionsprodukt wurde dann mit Wasserdampf übergetrieben und das teilweise schon im Kühler erstarrte Produkt aus Alkohol zweimal umkrystallisiert. Die Verbindung krystallisierte in feinen Nadelchen, die bei 102° sinterten, ohne indessen völlig zu schmelzen, und bei höherer Temperatur unter teilweisem Sublimieren sich zersetzten. Hierdurch erklärt sich der Irrtum von Friedländer und Weinberg, die diese Verbindung für 2,3-Dichlor-chinolin hielten. Indessen deutete

schon die verschiedene Krystallform (2.3-Dichlor-chinolin krystallisiert aus Alkohol in flachen Rhomben) verschiedene Konstitution an, und die Mischprobe mit Dichlor-chinolin vom Schmp. 104° gab denn auch eine sehr erhebliche Depression des Schmelzpunktes. Eine Analyse konnte wegen zu geringer Substanzmenge nicht ausgeführt werden.

470. Alfred Stock, George E. Gibson und Erich Stamm: Die Dichte des Phosphordampfes.

[Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Breslau.]
(Eingegangen am 13. November 1912.)

Die Dichte des Phosphordampfes entspricht bei Temperaturen, welche dem Siedepunkte des farblosen Phosphors, ca. 280°, naheliegen, der Molekularformel P_4 , wie schon 1832 von Dumas festgestellt wurde. V. Meyer und seine Mitarbeiter J. Mensching¹⁾ und H. Biltz²⁾ fanden nach der V. Meyerschen Gasverdrängungsmethode, wobei sie den Apparat mit Stickstoff füllten, daß sich die Dichte bei Rotglut erheblich verringert, daß also das Molekül P_4 in der Hitze in kleinere Moleküle zerfällt: »Die dem Molekül P_4 entsprechende Dichte ist 4.29. Bei mäßiger Rotglut, ca. 800—900°, ist die Dichte 3.85; bei heller Gelbglut (1200—1300°) 3.715; bei beginnender Weißglut (1500°) 3.632, bei blendender Weißglut (1700°) 3.186. . . . Diese so langsam vor sich gehende Abnahme der Dichte läßt kaum die Hoffnung zu, daß es uns jemals gelingen wird, zu einem endgültigen Resultat betreffs der Molekulargröße des Phosphors bei sehr hoher Temperatur zu kommen«³⁾. Diese Resignation war, wie wir heute wissen, nicht notwendig. Die Größe der bei der Dissoziation entstehenden Moleküle läßt sich aus der Änderung der Dampfdichte bei wechselnden Drucken leicht errechnen, sofern bei dem Zerfall im wesentlichen Moleküle einer Größe, etwa P_2 , gebildet werden.

Für eine solche Berechnung bedarf es einer genaueren Kenntnis der Abhängigkeit der Phosphordampf-Dichte von der Temperatur, als sie mit der V. Meyerschen Methode gewonnen werden kann. Diese liefert ja bekanntlich bei dissoziierenden Stoffen nur sehr mangelhafte Ergebnisse, weil die Verdampfung unter unkontrollierbaren wechselnden Drucken erfolgt. Genaue und einwandfreie Dampfdichtebestimmungen lassen sich aber auch bei dissoziierenden Substanzen ausführen,

¹⁾ B. 20, 1833 [1887]. ²⁾ B. 22, 725 [1889] u. Ph. Ch. 4, 259 [1889].

³⁾ Ph. Ch. 4, 261 [1889].