

## 2-Oxy-2-oxaläthoxy-4-oxy-dihydro-indol.

Durch halbstündiges Erhitzen des Esters mit der 10-fachen Menge Alkohols erfolgt Umlagerung unter Aufnahme von vier Wasserstoffatomen. Nach dem Erkalten und Zusatz von Wasser krystallisiert die neue Substanz farblos aus. Sie ist leicht löslich; aus Äther und Ligroin wurden vierseitige Prismen vom Schmp. 81° erhalten.

0.1248 g Sbst.: 0.2628 g CO<sub>2</sub>, 0.0597 g H<sub>2</sub>O.

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>O<sub>5</sub>N. Ber. C 57.37, H 5.18.

Gef. » 57.43, » 5.32.

Gibt keine Indopheninreaktion. Beim Stehen in verdünntem Alkali erfolgt Oxydation und Bildung von Isatinsäure.

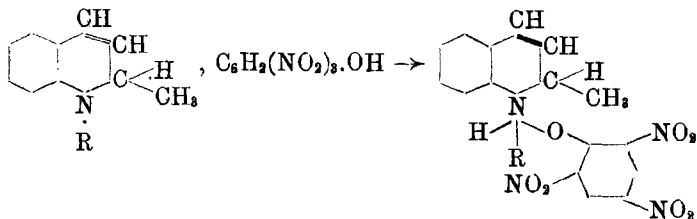
#### 42. Gustav Heller: Umlagerung von monomolekularen N-Alkyl-dihydro-chinaldin-Pikraten.

[Mitteilung aus dem Laborat. für angew. Chem. u. Pharm. d. Univ. Leipzig]

(Eingegangen am 1. Dezember 1917.)

Die früher <sup>1)</sup> beschriebenen Pikrate der Freundschens monomolekularen N-Alkyl-dihydro-chinaldin-Basen liefern zwar bei der Behandlung mit Natronlauge die öligen Basen zurück, erleiden aber bei der Krystallisation, die am besten aus Aceton und Ligroin in der Kälte vorgenommen wird, Umlagerung. Man erhält rote Krystalle, aus denen mit Alkali die Base nicht wiedergewonnen werden kann, vielmehr tritt schon durch Sodalösung eine zweite Umlagerung unter Bildung einer einbasischen Säure ein, die ebenso, wie ihr Natrium-salz, in reinem Zustande erhalten werden konnte.

Es ist wahrscheinlich, daß hier ein analoger Vorgang stattfindet, wie bei der von Zincke <sup>2)</sup> studierten Anlagerung von Dinitro-chlorbenzol an Pyridin, daß sich also primär Substanzen von folgender Zusammensetzung bilden:



<sup>1)</sup> B. 47, 2894, 2900 [1914].

<sup>2)</sup> A. 333, 296 [1904]; 338, 107 [1905].

Da durch Verschiebung von Bindungen und Wanderung von Wasserstoff, dann auch durch Ringspaltung andere Formen entstehen können, aber keine prinzipiell neuen Erscheinungen zu erwarten waren, wurde in Anbetracht der Kompliziertheit der Verbindungen die weitere Untersuchung abgebrochen.

Die Versuche sind von Hrn. Max Kopetzky ausgeführt worden.

#### Umlagerung des monomol. *N*-Methyl-dihydro-chinaldin-Pikrats.

*N*-Methyl-dihydro-chinaldin-Pikrat wurde, wie früher beschrieben<sup>1)</sup>, dargestellt. Wird die Substanz in kaltem Aceton gelöst, so tritt alsbald Farbenumschlag nach hellrot hin ein; nach Zugabe von Ligroin bis zur Trübung scheiden sich beim Stehen im Eisschrank rhombische, rote Täfelchen vom Schmp. 148° ab. Die Substanz ist leicht löslich in heißem Alkohol, kaltem Aceton und Eisessig mit roter Farbe, schwer in Benzol, Essigester und Chloroform, nicht löslich in Äther und Ligroin. Durch Natronlauge läßt sich die ursprüngliche Base nicht regenerieren.

0.1498 g Sbst.: 0.2890 g CO<sub>2</sub>, 0.0591 g H<sub>2</sub>O. — 0.1011 g Sbst.: 12.75 ccm N (19°, 750 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 52.56, H 4.15, N 14.43.

Gef. » 52.62, » 4.38, » 14.29.

#### Zweite Umlagerung durch Sodalösung.

Das erste Umlagerungsprodukt löst sich bereits in verdünnter Soda und scheidet mit einem Überschuß von Reagens ein Natriumsalz in gelben, biegsamen Nadeln ab; doch gelingt es, aus diesem Salz die zugrunde liegende Säure nur dann in reiner Form zu erhalten, wenn man, wie folgt, verfährt. 5 g Substanz wurden in 300 ccm Wasser eingetragen und mit 2.5 g Soda in 50 ccm Wasser in Lösung gebracht; auf Zusatz von 150 ccm Alkohol krystallisierten 4.2 g Natriumsalz aus.

0.1088 g Sbst.: 12.35 ccm N (16°, 759 mm). — 0.2236 g Sbst.: 0.0373 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>17</sub>H<sub>15</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>Na. Ber. N 13.66, Na 5.61.

Gef. » 13.21, » 5.40.

4 g Natriumsalz wurden in 400 ccm Wasser gelöst und mit wenig Essigsäure versetzt, worauf 0.55 g Substanz in hellbraunen Körnern vom Schmp. 129—131° sich ausschieden, die von organischen Lösungsmitteln kaum aufgenommen wurden.

<sup>1)</sup> B. 47, 2900 [1914].

0.1557 g Sbst.: 0.2992 g CO<sub>2</sub>, 0.0607 g H<sub>2</sub>O. — 0.1150 g Sbst.: 14.45 ccm N (15°, 748 mm).

C<sub>17</sub>H<sub>16</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 52.56, H 4.15, N 14.43.  
Gef. » 52.41, » 4.33, » 14.49.

#### Umlagerung des monomol. *N*-Äthyl-dihydro-chinaldin-Pikrats.

4.5 g *N*-Äthyl-dihydro-chinaldin-Pikrat<sup>1)</sup> wurden in 90 g Aceton bei Zimmertemperatur gelöst und mit Ligroin bis zur Trübung versetzt; in der Kälte schieden sich 2.5 g hellrote, stark glänzende, schräg abgeschnittene Täfelchen ab, welche nach Wiederholung der Krystallisation bei 128° schmelzen. Sie sind leicht löslich in Aceton, Eisessig und Chloroform, schwer in heißem Alkohol und Benzol, sehr schwer in Äther und Ligroin.

0.1785 g Sbst.: 0.3513 g CO<sub>2</sub>, 0.0776 g H<sub>2</sub>O. — 0.0483 g Sbst.: 6.0 ccm N (17°, 755 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 53.72, H 4.50, N 13.93.  
Gef. » 53.68, » 4.83, » 14.32.

Krystallisiert man das Pikrat, statt aus Aceton und Ligroin, aus heißem Alkohol um, so scheiden sich neben den roten Täfelchen braune, spießige Nadeln ab.

#### Zweite Umlagerung mit Soda.

0.8 g des roten Umwandlungsproduktes wurden in 48 ccm Wasser suspendiert und 0.4 g Soda in 8 g Wasser zugefügt, worauf Lösung erfolgte. Auf Zugabe von Alkohol krystallisierte das Salz in gelben, verfilzten Nadelchen aus.

0.1966 g Sbst.: 0.0331 g Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

C<sub>18</sub>H<sub>17</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>Na. Ber. Na 5.42. Gef. Na 5.45.

Die zugrunde liegende Säure krystallisiert leichter als in obigem Falle und scheidet sich aus der Sodalösung auf Zugabe von Essigsäure in hellbraunen Körnern vom Schmp. 136° aus, die von organischen Lösungsmitteln nicht aufgenommen werden.

0.1585 g Sbst.: 0.3121 g CO<sub>2</sub>, 0.0640 g H<sub>2</sub>O. — 0.1029 g Sbst.: 12.35 ccm N (17°, 758 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>18</sub>O<sub>7</sub>N<sub>4</sub>. Ber. C 53.72, H 4.50, N 13.93.  
Gef. » 53.70, » 4.52, » 13.89.

<sup>1)</sup> Darstellung B. 47, 2901 [1914].