

In der Tabelle auf S. 431 sind die ausgeführten Beleganalysen zusammengestellt. Als Material dienen: 1. Krystallisiertes Oxalsäurehydrat, dessen Gehalt gravimetrisch zu 72.41, 72.32, 72.42 % bestimmt wurde; für die Berechnung wurden 72.4 % zugrunde gelegt. 2. Neutrales Kaliumoxalat, dessen Oxalsäuregehalt zu 48.78, 48.80 % gefunden und mit 48.8 % in Rechnung gestellt wurde. 3. Neutrales Ammoniumoxalat, das 63.69 und 63.90 % Oxalsäure ergab; der Mittelwert 63.8 % wurde als richtig angenommen. 4. Gefälltes und bei 100° getrocknetes Calciumoxalat, $C_2O_4Ca + H_2O$; sein Oxalsäuregehalt wurde dem theoretischen gleich gesetzt. Wo bei den nach Methode I ausgeführten Analysen nicht ausdrücklich der Zusatz »geschmolzen« bei der Substanzangabe steht, wurde das Untersuchungsmaterial immer als Pulver angewandt, ohne die diesem anhaftende Luft durch besondere Kunstgriffe zu entfernen. Bei Methode III bedeutet »korr.« bei der Zahl der gefundenen Oxalsäure, daß von der aus dem erhaltenen Kohlenoxyd-Volumen berechneten Menge Säure der »Oxalsäurewert« des Anhydrid-Schwefelsäure-Gemisches, nämlich 1.0 mg, abgezogen worden ist. Zu allen Analysen wurde ein im Kohlendioxidstrom ausgekochtes und unter Kohlendioxid aufbewahrtes Anhydrid benutzt.

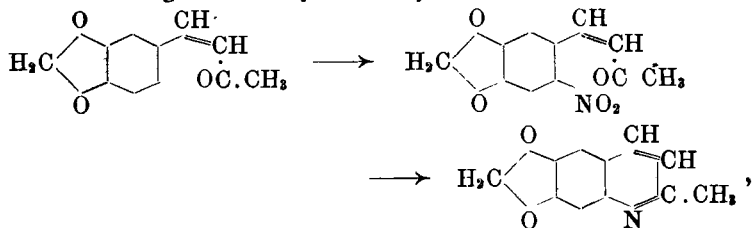
Dresden, Anfang Dezember 1918.

58. W. Borsche und R. Quast: Über einige Abkömmlinge des 6.7-Dioxy chinollins.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 18. Dezember 1918.)

Vor einer Reihe von Jahren hat Haber¹⁾ durch Nitrieren von Piperonyliden-aceton und Reduktion der dabei entstehenden α -Nitroverbindung 6.7-Methyldioxy-chinaldin erhalten:



aber, wie er selbst angibt, nur »in ungemein schlechter Ausbeute«. Wir haben diese Angabe, als wir gelegentlich einer größeren Unter-

¹⁾ B. 24, 623 [1891].

suchung über heterocyclische Abkömmlinge des Brenzcatechins und ihre physiologischen Wirkungen seine Versuche wiederholten, durchaus bestätigt gefunden und wurden dadurch veranlaßt, ein etwas anderes Verfahren für die Darstellung der Verbindung auszuarbeiten, die uns in verschiedenen Beziehungen interessierte. Der Krieg und seine Folgen haben uns die Durchführung unseres eigentlichen Arbeitsplanes vorläufig unmöglich gemacht. Wir beabsichtigen zwar, ihn wieder aufzunehmen, sobald es die Umstände gestatten, wollen aber trotzdem die Veröffentlichung obiger Versuche und einiger weiterer damit zusammenhängender nicht länger aufschieben.

Unser Verfahren zur Bereitung von 6.7-Methyldioxy-chinaldin besteht in der Reduktion von 3.4-Methyldioxy-6-nitro-phenylmilchsäure-methylketon mit Zinkstaub und Eisessig-Salzsäure¹⁾. Es liefert fast theoretische Ausbeuten an der rohen und bis zu 85 % der Theorie an reiner Verbindung. Und da das Keton unter geeigneten Bedingungen durch Kondensation von 6-Nitro-piperonal mit Aceton in etwa derselben Ausbeute, 6-Nitropiperonal seinerseits in nur wenig schlechterer beim Nitrieren von Piperonal entsteht, so ist damit 6.7-Methyldioxy-chinaldin, wenn man über das erforderliche Piperonal verfügt, wohl ebenso leicht zugänglich geworden wie Chinaldin selbst.

Versuche.

I. 6.7-Methyldioxy-chinaldin und Derivate.

3.4-Methyldioxy-6-nitro-phenylmilchsäure-methylketon, (CH₂O₂)C₆H₂(NO₂).CH(OH)CH₂.CO.CH₃,

gewinnt man ohne Schwierigkeit frei von »Piperonal-indigo«, wenn man 20 g Nitro-piperonal mit 400 ccm Aceton (oder 100 ccm Aceton + 300 ccm Alkohol) übergießt und die Lösung mit 200 ccm 3-proz. Kaliumcarbonatlösung vermischt. Nach einigen Stunden hat sich die Hauptmenge des Reaktionsproduktes, etwa 75 % der Theorie, in grünlichgelben Blättchen ausgeschieden; den Rest erhält man aus den davon abfiltrierten Mutterlaugen, wenn man sie essigsauer macht und vorsichtig so viel Aceton abdestilliert, daß sie in der Wärme noch klar bleiben. Es krystallisiert aus Alkohol in gelblichen Blättchen und schmilzt übereinstimmend mit den Angaben von Herz²⁾ bei 145—146°.

0.1898 g Sbst.: 0.3600 g CO₂, 0.0575 g H₂O.

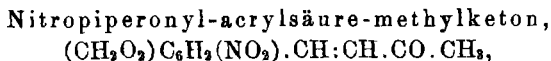
C₁₁H₁₁O₆N. Ber: C 52.16, H 4.38.

Gef. » 52.02, » 4.47.

¹⁾ Siehe dazu auch Heller und Sourlis, B. 41, 2702 [1908].

²⁾ B. 38, 2053 [1905].

Bei kurzem Kochen mit der fünffachen Menge Essigsäure-anhydrid verliert es Wasser und verwandelt sich in das bereits von Haber¹⁾ beschriebene



das ihm äußerlich sehr ähnlich ist, sich aber von ihm durch merklich geringere Löslichkeit in siedendem Alkohol (1 g braucht etwa 75 ccm davon) unterscheidet. Seinen Schmelzpunkt fanden wir, nicht unwesentlich höher als Haber, bei 168°.

0 1700 g Sbst.: 0.3484 g CO_2 , 0.0610 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 56.02, H 3.86.

Gef. » 55.89, » 4.08.

6.7-Methylenedioxy-chinaldin, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$.

10 g Methylenedioxy-nitro-phenylmilchsäure-methylketon werden in 80 ccm Eisessig + 20 ccm 5-n. Salzsäure suspendiert und unter gutem Umschütteln mit 10 g Zinkstaub in kleinen Portionen versetzt. Die Reduktion vollzieht sich unter lebhafter Selbsterwärmung, die man durch öftere Kühlung mit Wasser in den zulässigen Grenzen hält. Nach etwa $\frac{1}{4}$ Stunde ist das Ausgangsmaterial völlig verschwunden. Dann kocht man auf, gießt die klare, dunkelrote Lösung von unangegriffenem Zinkstaub ab, verdünnt mit 500 ccm Wasser und fällt nach dem Erkalten durch vorsichtigen Zusatz von starkem Ammoniak die rohe Base in gelblichen Krystallflocken. Sie ist in diesem Zustande durch Krystallisation schlecht zu reinigen, dagegen sehr glatt durch Destillation. Sdp.₇₄₃ 306—308°; das dabei übergehende farblose Öl erstarrt in der Vorlage sofort zu einer festen, weißen, sich aber an der Luft schnell bräunenden Krystallmasse vom Schmp. 150°, während im Kolben nur etwas dunkles Harz zurückbleibt.

0.1521 g Sbst.: 0.3931 g CO_2 , 0.0697 g H_2O . — 0.1657 g Sbst.: 0.4274 g CO_2 , 0.0727 g H_2O .

$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$. Ber. C 70.56, H 4.85.

Gef. » 70.49, 70.34, » 5.13, 4.91.

Habers Beschreibung der Substanz haben wir kaum etwas hinzuzufügen. Sie löst sich bei Zimmertemperatur in Wasser kaum, in Ligroin sehr wenig, reichlicher in Benzol, Methyl- und Äthylalkohol, Essigsäure, Essigester usw.

Von Abkömmlingen haben wir neu dargestellt:

Das Jodmethylat, das sich aber merklich schwerer als Chinaldin-jodmethylat bildet. In zufriedenstellender Ausbeute erhielten wir es erst, als

¹⁾ a. a. O.

wir die Base mit der doppelten Gewichtsmenge Jodmethyl im Rohr 3 Stdn. auf 100° erhitzten. Aus Methylalkohol krystallisiert es in braunen, bei 277—278° schmelzenden Nadelchen.

0.1618 g Sbst.: 0.2601 g CO₂, 0.0567 g H₂O.

C₁₂H₁₂O₂NJ. Ber. C 43.77, H 3.68.

Gef. » 43.98, » 3.93.

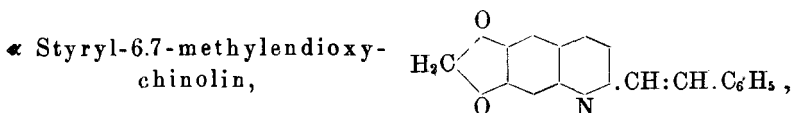
Durch eintägiges Erwärmen seiner methylalkoholischen Lösung mit Chlorsilber verwandelten wir es in das Chlormethylat, dessen gelbliche Kryställchen sich bei 265—266° verflüssigen und sich in wäßriger Lösung mit Quecksilberchlorid zu einem schwer löslichen, bei 193° unter Gasentwicklung schmelzenden Doppelsalz vereinigen.

0.1188 g Sbst.: 0.2633 g CO₂, 0.0538 g H₂O.

C₁₂H₁₂O₂NCl. Ber. C 60.62, H 5.10.

Gef. » 60.44, » 4.91.

Ebenso glatt wie Chinaldin reagierte unsere Base dagegen mit aromatischen Aldehyden. So erhielten wir, als wir 3.8 g davon mit 2.2 g Benzaldehyd und 2-g ZnCl₂ anderthalb Stunden auf 160° erhitzten, eine braungelbe, steinharte Schmelze, die sich als Chlorzinkdoppelsalz des erwarteten Kondensationsproduktes erwies. Sie wurde pulverisiert, mit Ammoniakwasser gekocht und das dadurch in Freiheit gesetzte



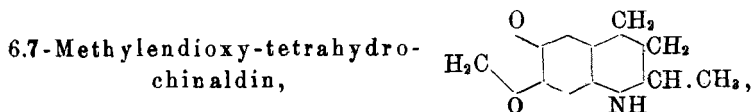
durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Es setzt sich daraus als gelbstichig weißes Pulver ab und schmilzt bei 179—180°.

0.1436 g Sbst.: 0.4126 g CO₂, 0.0630 g H₂O.

C₁₈H₁₃O₂N. Ber. C 78.55, H 4.76.

Gef. » 78.35, » 4.91.

Beim Kochen mit Zinn und Salzsäure (14 g und 25 ccm auf 5.6 g Base) blieb Methyldioxy-chinaldin zu unserer Überraschung im wesentlichen unverändert. Dagegen wird es, in siedendem Alkohol gelöst, durch Natrium glatt zu



reduziert. Wir verwandten davon etwa das 3¹/₂-fache der Theorie und destillierten nach beendeter Reaktion mit Wasserdampf. Aus dem Destillat schied sich bei starkem Abkühlen etwa die Hälfte der Tetra-

hydroverbindung in fester Form ab, den Rest isolierten wir durch Eindampfen der Mutterlauge mit Salzsäure als Chlorhydrat. Sie blieb beim Verdunsten ihrer Lösung in Methylalkohol, Äther oder Aceton als schneeweiße Krystallmasse vom Schmp. 44—45° zurück.

0.1569 g Sbst.: 0.3979 g CO₂, 0.0969 g H₂O.

C₁₁H₁₃O₂N. Ber. C 69.08, H 6.86.

Gef. » 69.36, » 6.92.

6.7-Methylenedioxy-tetrahydrochinaldin gibt mit Oxydationsmitteln (FeCl₃, Fe(CN)₆K₃, Cr₂O₇K₂) über eine Reihe von grünen und braunen Zwischentönen hinweg die für Tetrahydrochinolinbasen charakteristische blutrote Färbung, mit Pikrinsäurelösung eine rote, harzige Fällung, die nicht krystallisieren wollte. Dagegen krystallisiert sein Nitrosoderivat aus Äther oder Benzol leicht in schönen, gelben Nadeln vom Schmp. 85—86°.

0.1964 g Sbst.: 0.4340 g CO₂, 0.0995 g H₂O.

C₁₁H₁₂O₃N₂. Ber. C 70.27, H 5.67.

Gef. » 69.97, » 5.50,

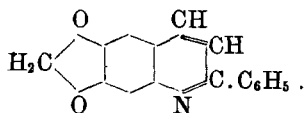
und mit Jodmethyl vereinigt es sich schon bei gelindem Erwärmen fast momentan zu einer weißen, bei 176—177° schmelzenden Krystallmasse von jodwasserstoffsauerm *N*-Methyl-6.7-methylenedioxy-tetrahydrochinaldin.

0.1508 g Sbst.: 0.2387 g CO₂, 0.0684 g H₂O.

C₁₂H₁₆O₃NJ. Ber. C 43.23, H 4.84.

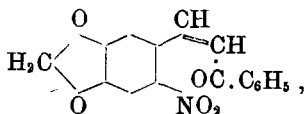
Gef. » 43.37, » 5.08.

II. 6.7-Methylenedioxy-
α-phenyl-chinolin,



Bei der Darstellung des 6.7-Methylenedioxy-α-phenyl-chinolin gingen wir nicht von der dem 3.4-Methylenedioxy-6-nitro-phenylmilchsäure-methylketon entsprechenden Phenylverbindung, sondern vom

6-Nitro-piperonyliden-
acetophenon,



aus. Es bildet sich bei der Kondensation von Nitro-piperonal und Acetophenon durch Alkali nur in untergeordnetem Maße neben viel Piperonal-indigo (0.4 g aus je 1 g der Komponenten bei dreitägigem Stehen in 100 ccm Alkohol + 1 ccm 10-proz. Natronlauge), aber ziemlich glatt beim Nitrieren von Piperonyliden-acetophenon. 10 g davon wurden in 70 ccm Eisessig gelöst und unter

Kühlung mit Eiswasser langsam mit 11 cem Salpetersäure, D. 1.395, versetzt. Nach einer halben Stunde waren etwa 5 g fast reinen Nitrokörpers auskrystallisiert. Er ist kaum löslich in siedendem Alkohol, reichlich in Chloroform, Eisessig oder Aceton und scheidet sich daraus in flachen, gelben Nadeln vom Schmp. 165—166° wieder ab.

0.1543 g Sbst. (aus Nitro-piperonal): 0.3638 g CO₂, 0.0528 g H₂O. —
0.1925 g Sbst. (aus Piperonyliden-acetophenon): 0.4543 g CO₂, 0.0662 g H₂O.

C₁₆H₁₁O₅N. Ber. C 64.64, H 3.73.

Gef. » 64.83, 64.36, » 3.83, 3.85.

Wenn man die Verbindung in der vorhin beschriebenen Weise mit Zinkstaub reduziert und nach dem Aufkochen mit Wasser verdünnt, fallen aus der sauren Flüssigkeit ziemliche Mengen dunkelroter, amorpher Flocken aus, die wir nicht näher untersucht haben. Das Filtrat davon gibt beim Übersättigen mit Ammoniak das rohe

6.7-Methylendioxy- α -phenyl-chinolin.

Wir reinigten es durch Destillation unter vermindertem Druck und anschließende Krystallisation aus Alkohol oder Chloroform und erhielten es so in gelblichweißen, bei 110° schmelzenden Blättchen.

0.1670 g Sbst.: 0.4709 g CO₂, 0.0694 g H₂O.

C₁₆H₁₁O₂N. Ber. C 77.08, H 4.45.

Gef. » 76.90, » 4.65.

Mit Pikrinsäure vereinigt es sich zu einem in Alkohol ziemlich schwer löslichen Pikrat vom Schmp. 192°.

0.1032 g Sbst.: 0.2066 g CO₂, 0.0320 g H₂O.

C₂₂H₁₄O₉N₄. Ber. C 54.87, H 3.65.

Gef. » 54.60, » 3.47.

59. Gustav Heller:

Neue Isomeren in der Isatinreihe. III.

{Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.}

(Eingegangen am 23. Dezember 1918.)

Von den vier isomeren Dimethyl-isatinen, welche vor einiger Zeit beschrieben worden sind¹⁾, sind drei ihrer Struktur nach mit Sicherheit erkannt worden. Sie entsprechen den Formeln I—III und

¹⁾ B. 51, 180, 1270 [1918].