

2. Saures Salz 4:15, aus Ferrihypophosphit und unterphosphoriger Säure. (Vergl. oben S. 737.)

Man erhitzt das Ferrihypophosphit 3:8 (S. 738) in 50-proz. unterphosphoriger Säure einige Zeit, filtriert vom ungelösten Hypophosphit¹⁾ ab und stellt das Filtrat ins Vakuum über Schwefelsäure. Erst im Laufe von Wochen scheidet sich das Salz in feinen, weißlichen Krusten aus. Man befreit sie durch Aufstreichen auf Ton von der Mutterlauge und trocknet über Schwefelsäure.

I. 0.2044 g Sbst.: 0.0537 g Fe₂O₃, 0.2813 g Mg₂P₂O₇. — II. 0.4073 g Sbst.: 0.1059 g Fe₂O₃, 0.5542 g Mg₂P₂O₇.

Fe₄(H₂PO₃)₁₂ + 3H₃PO₃ + H₂O (1220.3).

Ber. Fe 18.30, H₂PO₃ 79.97.

Gef. » I. 18.37, II. 18.19, » I. 80.40, II. 79.50.

Tübingen, 4. Februar 1919.

87. **Gustav Heller: Neue Übergänge aus der Indol- in die Chinolin-Reihe.**

[Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie und Pharmazie der Universität Leipzig.]

(Eingegangen am 10. Februar 1919.)

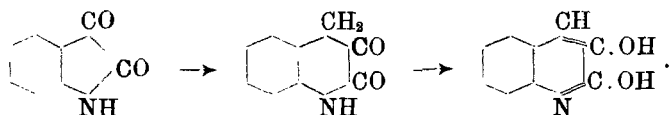
Mit P. Wunderlich²⁾ habe ich zum ersten Male festgestellt, daß ein Indolderivat mittels eines mit Sauerstoff verbundenen Kohlenstoffatoms in ein Chinolinderivat übergeführt werden kann. Unter der Einwirkung von salpetriger Säure geht α -Cyan-dihydroindol- α -carbonsäureamid in 2-Oxy-chinolin-3-carbonsäureamid über.

Daran reihte sich die sehr merkwürdige Tatsache³⁾, daß die α , β -Dioxy-dihydro-indol-carbonsäure unter der oxydierenden Wirkung von Bichromat in eine Dioxy-tetrahydrochinolin-carbonsäure übergeführt wird, wobei eine CH₂-Gruppe in den Kern eintritt.

Gelegentlich der Versuche über die isomeren Isatine habe ich in Gemeinschaft mit Fritz Baumgarten Diazomethan auf Isatin in ätherischer Suspension einwirken lassen und dabei konstatiert, daß sehr glatt eine farblose Substanz entsteht, welche sich als das von Madelung⁴⁾ näher untersuchte 2.3-Dioxy-chinolin erwies. Hier tritt also ebenfalls eine CH₂ Gruppe in den Kern ein:

¹⁾ Dieses stellt bemerkenswerterweise ein basisches Hypophosphit 3Fe:6H₂PO₃ vor; s. über dieses Z. a. Ch. 106 [1919].

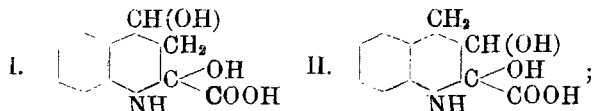
²⁾ B. 47, 1619 [1914]. ³⁾ B. 51, 427 [1918]. ⁴⁾ B. 45, 3521 [1912].



Die merkwürdige Tatsache, daß die CH₂-Gruppe des Alkylierungsmittels hier den Ring erweitert, findet eine Analogie in der schon wiederholt beobachteten ähnlichen Erscheinung bei offenen Ketten.

So geben Säurechloride nach Clibbens und Nierenstein¹⁾ mit Diazomethan Chlormethylketone, z. B. Benzoylchlorid, ω -Chlor-acetophenon, und nach Staudinger und Mächling²⁾ Oxalylchlorid und -bromid mit dem gleichen Reagens Dichlor- und Dibrom-diacetyl.

Da der Eintritt der CH₂-Gruppe hier unter Loslösung der CO-Gruppe vom Benzolkern erfolgt, so ist damit auch die früher angenommene Formel I der Dioxy-tetrahydrochinolin-carbonsäure zweifelhaft geworden:



sie kann auch das Symbol II besitzen.

Wie Isatin, so erleidet nicht nur 2,4-Dimethyl-isatinlactam, sondern auch das zugehörige Lactim³⁾ die gleiche Reaktion — während Dimethyl-isatol und Dimethyl-isatinon von Diazomethan in normaler Weise alkyliert werden —, wobei von einander verschiedene Substanzen entstehen, welche alkalilunlöslich sind. Es sind also beide Ketoformen, und die Isomerie ist vielleicht durch den Eintritt der CH₂-Gruppe an verschiedener Stelle bedingt. Auffallenderweise werden Oxindol und Dioxindol von ätherischer Diazomethanlösung nicht angegriffen, ebensowenig Phthalimidin, während Phthalimid nach v. Pechmann⁴⁾ in Methyl-phthalimid übergeht.

Da in dem mit Wunderlich beobachteten Falle der Eintritt des Kohlenstoffatoms in *o*-Stellung zum Stickstoff erfolgt, so ist jetzt erwiesen, daß die Ringerweiterung mit gleicher Leichtigkeit in *o*-, *m*- (wie bei den Chlormethyl-chinolinen)⁵⁾ und *p*-Stellung zum Stickstoffatom erfolgen kann.

2.3 Dioxy-chinolin aus Isatin.

5 g feingepulvertes Isatin werden mit 150 ccm absolutem, vom Natrium abdestillierten Äther übergossen und 100 ccm der aus 12 ccm

¹⁾ C. 1916, I, 96.

²⁾ B. 49, 975 [1916].

³⁾ B. 51, 185, 1272 [1918].

⁴⁾ B. 28, 859 [1895].

⁵⁾ B. 20, 2614 [1887].

Nitroso-methylurethan in üblicher Weise hergestellten Diazomethan-Lösung zugegeben. Die Reaktion beginnt nach kurzer Zeit, und man hält die Stickstoff-Entwicklung durch ab und zu nachgegebenes Alkylierungsmittel in lebhaftem Gange. Das Isatin geht allmählich in Lösung, und es scheidet sich schon während der Reaktion eine farblose Substanz ab. Ist nach gutem Verrühren das Isatin bis auf Spuren verschwunden, so überläßt man die Masse 20 Stunden sich selbst, filtriert dann und erhält bis 3.3 g Substanz (Äther A). Ist die Reaktion richtig geleitet, so ist das Produkt in Alkali vollkommen löslich und kann direkt auf Dioxy-chinolin verarbeitet werden. Im anderen Falle muß man erst mit Alkali und Essigsäure umlösen. Es bleiben dann geringe Mengen einer farblosen Substanz zurück, die aus Methylalkohol in Nadelbüscheln vom Schmp. 190—192° krystallisiert und sehr leicht löslich in Eisessig, Chloroform und Aceton, ziemlich schwer in heißem Benzol ist.

Die völlige Reindarstellung des 2.3-Dioxy-chinolins wird dadurch erleichtert, daß es beim Verrühren mit 10-proz. Natronlauge ein krystallisierendes Salz gibt. Die daraus regenerierte Verbindung liefert nach ein- bis zweimaligem Krystallisieren aus Alkohol reines 2.3-Dioxy-chinolin, welches in seinen Eigenschaften mit den Angaben von Madelung übereinstimmte.

0.1077 g Sbst.: 0.2648 g CO₂, 0.0451 g H₂O. — 0.0850 g Sbst.: 6.5 ccm N (21°, 756 mm).

C₉H₇O₂N. Ber. C 67.08, H 4.35, N 8.69.
Gef. » 67.06, » 4.65, » 8.62.

0.1437 g Sbst. in 16.3 g Eisessig gaben eine Siedepunktserhöhung von 0.143°, 0.2799 g Sbst. in 16.3 g Eisessig von 0.288°.

Mol.-Gew.: Ber. 161. Gef. 156, 151.

Läßt man überschüssige Diazomethanlösung auf 2.3-Dioxy-chinolin einwirken und behandelt die entstehende Substanz mit Sodalösung, so hinterbleibt eine farblose Verbindung, welche aus Eisessig in feinen Nadeln krystallisiert und in konzentrierter Salzsäure schwer löslich ist. Da die Substanz sich in verdünntem Alkali löst, dürfte sie ein Monomethyläther sein. Sie färbt sich langsam dunkel von ca. 285°, rascher von ca. 340° ab.

Bezüglich der Acetylverbindung haben wir ein abweichendes Verhalten festgestellt. Erhitzt man die Substanz mit der achtfachen Menge Essigsäure-anhydrid eine Stunde unter Rückfluß, so krystallisiert die Acetylverbindung beim Erkalten größtenteils aus. Dieselbe Substanz erhält man bei Zugabe von Natriumacetat. Sie scheidet sich aus Alkohol in langen Nadeln vom Schmp 214—215° aus und ist Monoacetyl-dioxy-chinolin.

0.1170 g Sbst.: 7.2 ccm N (22°, 750 mm). — 0.2001 g Sbst.: 12.7 ccm N (18°, 752 mm).

$C_{11}H_9O_3N$. Ber. N 6.90. Gef. N 6.84, 7.27.

Die von Madelung für sein Acetylierungsprodukt angegebenen C- und H-Zahlen — der Stickstoff fehlt — sind nicht beweisend, da beim Wasserstoff nur 0.1 %, beim Kohlenstoff 1.3 % theoretische Differenz zwischen Mono- und Di-acetylprodukt vorhanden sind; beim Stickstoff ist die Differenz 1.2 %. Überdies ist die erhaltene Substanz in Alkali löslich. Sie gibt keine Eisenchlorid-Reaktion.

Der filtrierte Äther A wird bis auf ca. 100 ccm verdampft, worauf in der Hitze wieder Substanz auszukristallisieren beginnt, bis 1.7 g. Sie wird gesondert mit Sodalösung gut durchgerührt, wobei 2.3-Dioxy-chinolin in Lösung geht, welches, wie oben, weiter gereinigt wird. Ungelöst bleibt eine Verbindung, welche durch zweimaliges Umkrystallisieren aus wenig Methylalkohol in schwach gelben Nadelbüscheln erhalten wird, die sich bei 160° zu färben beginnen und gegen 175° dunkelbraun geschmolzen sind. *Die Verbindung ist leicht löslich in heißem Wasser, Eisessig, Aceton und Alkohol, schwerer in heißem Benzol und gibt mit starker Natronlauge ein schwer lösliches, farbloses Salz. Ist auch in mäßig konzentrierter Salzsäure löslich¹⁾.

Der letzte Ätherrückstand war ein rotes Harz mit basischen Eigenschaften.

6.8-Dimethyl-dioxy-chinolin aus 2.4-Dimethyl-isatin-lactam.

Unter den gleichen Versuchsbedingungen wurde aus 2.4-Dimethylisatin eine farblose Substanz gewonnen, welche aus Methylalkohol, worin leicht löslich, umkrystallisiert wurde und Drusen zugespitzter Prismen bildet. Die Verbindung schmilzt gegen 242° unter Dunkel-färbung. In verdünntem Alkali ist sie unlöslich.

1.926 mg Sbst.: 4.95 mg CO₂, 1.03 mg H₂O. — 3.108 mg Sbst.: 0.201 ccm N (23°, 738 mm). Dr. Lieb.

$C_{11}H_{11}O_2N$. Ber. C 69.84, H 5.82, N 7.41.

Gef. » 70.09, » 5.98, » 7.24.

Isomeres Dimethyl-dioxy-chinolin aus 2.4-Dimethyl-isatin-lactim.

0.2 g fein gepulvertes 2.4-Dimethyl-isatinlactim wurden in 5 g absolutem Äther suspendiert und ätherische Diazomethanlösung zu-

¹⁾ Diese Substanz sowie das oben beschriebene Nebenprodukt wurde zur Mikroanalyse nach Graz gesandt, doch konnte über ihren Verbleib nichts mehr ermittelt werden.

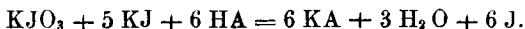
gefügt. Die Substanz geht unter Stickstoff-Entwicklung in Lösung und bald schieden sich farblose Krystalle ab. Durch Eindampfen des Äthers erhält man eine weitere Menge der Substanz. Sie ist mäßig leicht löslich in heißem Aceton, schwer in Benzol und Methylalkohol und krystallisiert aus letzterem in Nadelbüscheln, welche bei 253° unter Dunkelfärbung schmelzen und von Alkali nicht aufgenommen werden. Der Schmelzpunkt der isomeren Substanz wird durch Zumischen der anderen herabgedrückt.

**88. Hjalmar Johansson und Hugo Sebelius:
Über die Verseifung von Glykolid und Lactid
in saurer Lösung.**

(Eingegangen am 10. Februar 1919.)

In einer früheren Mitteilung¹⁾ haben wir eine erweiterte Untersuchung über das Verhalten der cyclischen Ester-anhydride der Oxy-säuren bei der Verseifung in saurer Lösung als wünschenswert hervorgehoben und gezeigt, daß die beiden einfachsten γ -Lactone dabei denselben Gesetzen folgen, die seit altersher für die Ester-Verseifung in saurer Lösung im allgemeinen als gültig befunden worden sind. Eine gleichzeitig angefangene Untersuchung über Glykolid und Lactid versagte damals, weil die angewandte Methode für diese beiden Substanzen keine zuverlässigen Resultate gab. Es stellte sich nämlich heraus, daß sie gegen Hydroxyl-Ionen so empfindlich waren, daß das Fortschreiten der Reaktion durch Alkali-Titrierung nicht verfolgt werden konnte. Wir haben daher andere denkbare Bestimmungsmethoden in Erwägung gezogen, um wenigstens eine Orientierung über die Verhältnisse zu erhalten, und sind dabei zuletzt bei der jodometrischen Säure-Titrierung stehen geblieben.

Bekanntlich scheidet eine Säure, die zu einer Jodid-Jodat-Mischung gegeben wird, eine ihr äquivalente Menge Jod aus gemäß der Gleichung:



Mit einer starken Säure vollzieht sich diese Reaktion praktisch genommen momentan, mit einer schwachen Säure wird eine gewisse Zeit erfordert, bis die Reaktion zu Ende gegangen ist. Diejenigen Estersäuren und Oxy-säuren, die bei der Hydrolyse von Glykolid und Lactid als Reaktionsprodukte zu erwarten waren, gehören ja zwar zu den stärkeren organischen Säuren, sind aber doch ungleich

¹⁾ B. 51, 480 [1918].