

laufenden Synthesen in den Reaktionsprodukten vorliegen) erhielten wir durchwegs recht gute Resultate. Zum Beispiel ergab die Untersuchung verschiedener Mischungen aus α -Monostearin (aus Stearyl-acetonglycerin), Distearin, Tristearin und Stearinsäure:

1 Tl. α -Monostearin	+ 1 Tl. Stearinsäure.	Gef. 49.3 % Monostearin.
1 „ „	+ 1 „ Distearin.	Gef. 48.6 % Monostearin.
1 „ „	+ 4 Tle. Tristearin.	Gef. 20.4 % Monostearin.
1 „ „	+ 2 „ Distearin und Tristearin.	Gef. 31.3 % Monostearin.
1 „ „	+ 3 „ Distearin, Tristearin und Stearinsäure.	Gef. 24.5 % Monostearin.
1 „ α -Monolaurin	+ 3 „ Dilaurin, Trilaurin und Laurinsäure.	Gef. 24.7 % Monostearin.

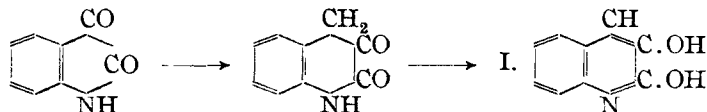
Daraus ergibt sich die Möglichkeit, den Verlauf der verschiedenen Synthesen und Abbaureaktionen, die zu Monoglyceriden führen, in allen Phasen genauer zu kontrollieren, z. B. festzustellen, ob und gegebenenfalls wieviel α -Monoglycerid bei der stufenweisen Fettspaltung direkt gebildet wird und wieviel etwa durch Umlagerung von primär gebildetem β -Monoglycerid entsteht.

III. Gustav Heller:

Neue Übergänge aus der Indol- in die Chinolin-Reihe (II). (Nach Versuchen von Rudolph Fuchs, Paul Jacobsohn, Martin Raschig und Elisabeth Schütze.)

[Aus d. Laborat. für Angewandte Chemie u. Pharmazie d. Universität Leipzig.]
(Eingegangen am 26. Februar 1926.)

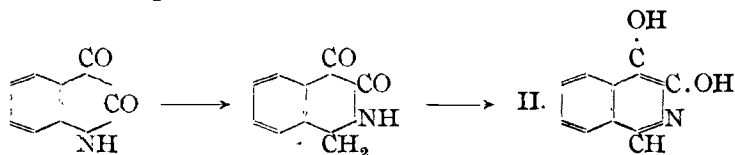
Wie früher¹⁾ mitgeteilt wurde, wirkt Diazo-methan auf Isatin so ein, daß die CH_2 -Gruppe den stickstoff-haltigen Ring erweitert, wobei sich 2,3-Dioxy-chinolin (I) bildet:



Obgleich die Verbindung durch das krystallisierende Natriumsalz gereinigt war, mußte doch Krystallisation aus Alkohol folgen, ehe die Substanz in reinem Zustande vorlag. Es wurde deshalb vermutet, daß dem Stoff noch ein anderer beigemischt sei. In der Tat wurde beobachtet, daß bei Verwendung eines Überschusses von 10-proz. Natronlauge nach mehrtägigem Stehen zunächst nur einige wenige Krystalle des Natriumsalzes sich auschieden. Die daraus erhaltene Verbindung zeigte den Schmp. 189–190° und erwies sich dem Stickstoff-Gehalt zufolge als dem 2,3-Dioxy-chinolin isomer. Wie die Überlegung ergibt, kann der CH_2 -Rest noch an drei anderen Stellen eintreten, entweder zwischen den beiden CO-Gruppen, wobei 2,4-Dioxy-chinolin, oder zwischen CO und NH, wodurch 3,4-Dioxy-chinolin entstehen müßte. Da diese beiden Substanzen aber andere Eigenschaften haben, scheint die dritte Möglichkeit vorzuliegen, daß die CH_2 -Gruppe in der obigen Reaktion entsprechenden Weise zwischen NH und dem Benzolkern

¹⁾ B. 52, 741 [1919].

sich einschleibt, wobei das noch unbekannte 3,4-Dioxy-isochinolin (II) oder eine desmotrope Form entstehen sollte.



Es sind dann noch verschiedene Isatine der Einwirkung von Diazomethan unterworfen worden, so 5-Chlor- und 5-Brom-isatin²⁾, 5,7-Dichlor-, 5,7-Dibrom- und 4-Chlor-5-brom-isatin, sowie 7-Methyl- und 4,5,7-Trimethyl-isatin. Als Umsetzungsprodukte entstanden in allen Fällen ganz oder fast farblose Substanzen, die als Chinolin-Verbindungen anzusehen sind. Im allgemeinen reagieren alle substituierten Isatine, mit Ausnahme der Dihalogenderivate, langsamer als das Diketon selbst, namentlich die Methyl-derivate³⁾; bei der Trimethyl-Verbindung kam die Umsetzung nach einiger Zeit völlig zum Stillstand.

Ferner besitzen einige der Umsetzungsprodukte die Keto-Form, da sie keine oder nur sehr schwache Eisenchlorid-Reaktion geben, nämlich die aus 5-Chlor-, 5-Brom- und 5,7-Dibrom-isatin erhaltenen, die anderen haben die Enol-Form; die aus 4,5,7-Trimethyl-isatin entstandene Substanz scheint ein Gleichgewicht der beiden Formen zu bilden. Ein krystallisierendes

²⁾ wie schon kurz erwähnt, B. 54, 1108 [1921].

³⁾ Im Hinblick auf die Beobachtung von Kalb und Barrer, B. 57, 2108 [1924], sei darauf hingewiesen, daß 4,6-Dimethyl-isatin (alte Bezeichnung 3,5, A. 358, 367 [1908]) am ausgesprochensten in einer gelben Form auftritt, welche auch chemische Unterschiede gegenüber der Lactam-Form der meisten Isatine zeigt. Während nämlich alle anderen, soweit bisher geprüft, in alkoholischer Lösung mit heißem wäßrigem Silberacetat eine Fällung des Silbersalzes geben, erfolgt hier keine Umsetzung. Auch bei der Einwirkung von Natriumäthylat zeigt sich die geringe Acidität der Verbindung, da neben einer durch anderweitige Reaktion verursachten Entstehung eines farblosen Salzes keine durchgreifende normale, tiefgefärbte Salzbildung stattfindet und das filtrierte Produkt auf Zugabe von Wasser wieder 4,6-Dimethyl-isatin abscheidet. Außer den beschriebenen Derivaten der Substanz sind noch die folgenden von Martin Raschig (Inaug.-Dissertat., Leipzig 1924) dargestellt worden.

Acetyl-4,6-dimethyl-isatin.

$\frac{1}{2}$ g Dimethyl-isatin wurde mit 3 g Essigsäure-anhydrid und 1—2 Tropfen konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbade einige Zeit bis zur beginnenden Dunkelfärbung erhitzt. Beim Erkalten erfolgte Krystallisation. Die abgesaugte und mit Wasser behandelte Substanz krystallisiert aus Alkohol oder besser aus Ligroin in gelben Nadeln vom Schmelzpunkt 151° und ist, außer in Wasser, leicht löslich, in Natronlauge mit gelber Farbe.

0.151 g Subst.: 8.5 ccm N (17° , 742 mm).

$C_{12}H_{11}O_3N$. Ber. N 6.45. Gef. N 6.47.

4,6-Dimethyl-3-isatoxim.

Wird die Eisessig-Lösung des Dimethyl-isatins mit essigsäurem Hydroxylamin einige Zeit erhitzt, so scheiden sich beim Erkalten gelbe Krystalle ab, welche in Alkohol, Aceton und Eisessig leicht, sonst schwerer löslich sind. Die Verbindung färbt sich gegen 218° und schmilzt bei 220 — 221° . Löst sich in Alkali mit gelber Farbe, Kohlendioxyd scheidet die freie Verbindung wieder ab.

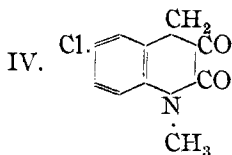
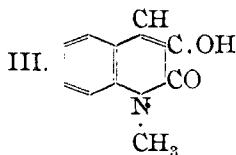
0.0376 g Subst.: 4.75 ccm N (18° , 755 mm). — $C_{10}H_{10}O_2N_2$. Ber. N 14.73. Gef. N 14.72.

Natriumsalz gab 8-Methyl-2.3-dioxy-chinolin. Vom 5-Chlor-6-brom-2.3-dioxy-chinolin wurde die Acetylverbindung dargestellt. Wie schon beim 2.3-Dioxy-chinolin festgestellt wurde⁴⁾, geben in Übereinstimmung mit der früher gefundenen Gesetzmäßigkeit⁵⁾ auch diese Substanzen nur ein Monoacetylderivat.

Es erschien ferner von Interesse zu untersuchen, wie sich *N*-methylierte Isatine gegen Diazo-methan verhalten, da bei analoger Reaktion nur noch partielle Umlagerung in eine Enol-Form möglich war.

Untersucht wurden *N*-Methyl-isatin, *N*-Methyl-5.7-dibrom-isatin, sowie die neu dargestellten 5-Chlor-*N*-methyl-isatin, *N*, 7-Dimethyl-isatin, *N*, 4.5.7-Tetramethyl-isatin, *N*-Methyl- β -naphthisatin. Von diesen ist das letzte gegen Soda beständig, das *N*-Methylderivat des Trimethyl-isatins sogar gegen Alkali. Dargestellt wurden die Verbindungen nach Kohn und Ostersetzer⁶⁾ durch Einwirkung von Dimethylsulfat auf die mit methylalkoholischer Lauge erhaltenen Isatinsalze. Die reinen Verbindungen geben mit wäßrigem oder alkohol. Alkali gelbe Lösungen; eine zuerst entstehende dunklere Tönung zeigt das Vorhandensein nicht alkylierter Substanz an.

Die Einwirkung von Diazo-methan verläuft in derselben Weise unter Bildung von Chinolin-Derivaten, von denen nur die einfachste Verbindung die Enol-Form III besitzt, alle anderen aber Ketone sind. Auch hier be-



günstigt Halogen im Benzolkern zuweilen die Reaktion, während die Methylgruppen eine gewisse Trägheit der Einwirkung von Diazo-methan hervorrufen.

Beschreibung der Versuche.

3.4-Dioxy-isochinolin (II) (Schütze).

Das nach der früheren Methode dargestellte rohe 2.3-Dioxy-chinolin wurde in überschüssiger 10-proz. Natronlauge gelöst; nach 24 Stdn. hatten sich wenige, einheitliche Krystallnadeln abgeschieden. Sie lösten sich in Wasser, und die mit Salzsäure ausgefällte Substanz schmolz bei 189—190°. Von dem bei 190.5° schmelzenden *N*-Oxy-carbostyryl⁷⁾, welches zum Vergleich dargestellt wurde, erwies sich die Substanz verschieden. Da die isomeren 2.4- und 3.4-Dioxy-chinoline wegen ihres viel höheren Schmelzpunktes nicht in Betracht kommen, wird die Verbindung wohl als 3.4-Dioxy-isochinolin (Oxy-isocarbstyryl) anzusehen sein; sie gibt keine Eisenchlorid-Reaktion.

3.043 mg Sbst.: 0.245 ccm N (24°, 734 mm). — 3.784 mg Sbst.: 0.288 ccm N (20°, 735 mm).

$C_9H_7O_2N$. Ber. N 8.69. Gef. N 8.94, 8.60.

⁴⁾ B. 52, 743 [1919].

⁵⁾ B. 20, 1822 [1887]; M. 16, 765 [1895].

⁶⁾ M. 34, 787 [1913].

⁷⁾ B. 14, 1916 [1881], 47, 3369 [1914].

6-Chlor-2.3-diketo-tetrahydrochinolin (Jacobsohn).

2 g 5-Chlor-isatin, mit wenig Äther und 50 ccm ätherischer Diazomethan-Lösung übergossen, reagieren innerhalb 24 Stdn. ziemlich vollständig. 1.5 g Ausbeute. (Äther A.) Die Substanz löst sich in heißer 10-proz. Natronlauge und beim Erkalten erfolgt Krystallisation. Aus Alkohol erhält man schwach gelb gefärbte Nadeln vom Schmp. 281—282°, die auch in heißem Aceton gut, im übrigen schwer löslich sind.

0.1543 g Sbst.: 0.3148 g CO₂, 0.0397 g H₂O.

C₉H₆O₂NCl. Ber. C 55.24, H 3.07. Gef. C 55.64, H 2.90.

Ist schwach basisch, gibt keine Eisenchlorid-Reaktion. Der Äther A enthält eine leicht lösliche, nicht krystallisierende Substanz.

6-Brom-2.3-diketo-tetrahydrochinolin.

Die Substanz bildet sich etwas träger. Sie ist im allgemeinen schwer löslich und krystallisiert aus Alkohol in schwach gelb gefärbten Nadeln vom Schmp. 268°.

0.2182 g Sbst.: 0.3619 g CO₂, 0.0504 g H₂O. — 0.1504 g Sbst.: 7.45 ccm N (17°, 756 mm).

C₉H₆O₂NBr. Ber. C 45.02, H 2.50, N 5.84. Gef. C 45.23, H 2.59, N 5.69.

Das ätherische Filtrat gibt nach dem Konzentrieren in geringer Menge eine anscheinend isomere Verbindung, welche, mit Alkali und Essigsäure umgelöst, aus Alkohol in hellgelben Nadeln krystallisiert, die sich gegen 190° dunkler färben und gegen 220° unt. Zers. schmelzen. Gibt mit Eisenchlorid eine grüne Färbung.

0.0917 g Sbst.: 4.55 ccm N (15°, 761 mm). — C₉H₆O₂NBr. Ber. N 5.84. Gef. N 5.79.

6.8-Dibrom-2.3-diketo-tetrahydrochinolin (Raschig).

5 g 5.7-Dibrom-isatin⁸⁾ wurden mit 150 ccm absol. Äther und allmählich mit 130 ccm Diazomethan-Lösung versetzt; die Reaktion erfolgte lebhaft innerhalb 2 Stunden. Am anderen Tage wurden 3.5 g Substanz abfiltriert. Sie wurde durch 3-maliges Umkrystallisieren aus Eisessig in farblosen Fäden erhalten, welche nach vorherigem Verfärben gegen 242—243° schmolzen.

⁸⁾ Bei der Bildung des Alkalisalzes aus 5.7-Dibrom-isatin in Alkohol mit Natriumäthylat wurde beobachtet (B. 55, 2682, 2689 [1922]), daß sich neben der violetten Natriumverbindung in der Hauptsache ein farbloses, wasserlösliches Salzgemisch bildete. Dieselbe Erscheinung zeigte sich beim 5.7-Dichlor-isatin, sowie in geringerem Maße beim 4.6-Dimethyl-isatin, und zwar auch bei Gegenwart von wenig Wasser. Es ergab sich, daß eine Beteiligung des Alkohols an der Umsetzung stattfindet, daß aber kein Halogen abgelöst wird. Am geeignetsten erwies sich die Untersuchung des 5.7-Dichlor-isatins. Das mit Mineralsäure aus der Salzlösung gefällte Produkt ließ sich mit Soda in einen darin löslichen und einen unlöslichen Teil trennen. Letzterer enthält wenigstens drei verschiedene Substanzen, die sich anscheinend mit Ligroin, Benzol und Alkohol zerlegen ließen, ohne daß gute Krystallisationen zu erhalten waren. Auch das aus der Lösung ausgefallte Gemenge besteht aus wenigstens drei Verbindungen, von denen zwei rein und farblos erhalten wurden. Die eine, nur in geringer Menge vorliegende, hatte die Bruttoformel eines Tetrachlor-indigweiß, aber andere Eigenschaften (verfärbt sich von 250° ab, ist bis 350° nicht geschmolzen). Die zweite krystallisierte Substanz zersetzt sich gegen 200° und war den Analysen zufolge durch Addition eines Moleküls Alkohol an 2 Mol. Halogen-isatin entstanden. Der Körper konnte auch durch eine Phenylhydrazinverbindung und ein Diacetylderivat charakterisiert werden. Eine genaue Formulierung läßt

Auch in Aceton, Chloroform und Alkohol ist die Verbindung leicht löslich, schwer in Benzol und Ligroin. Gibt weder Eisenchlorid-Reaktion noch eine Acetylverbindung.

0.1550 g Sbst.: 6.05 ccm N (22°, 741 mm). — $C_9H_5O_2NBr_2$. Ber. N 4.39. Gef. N 4.40.

5.7-Dichlor-isatin reagiert ganz analog, wie qualitativ festgestellt wurde.

5-Chlor-6-brom-2.3-dioxy-chinolin.

Zur Verwendung gelangte ein technisches Präparat von 4-Chlor-5-brom-isatin, welches nach der Krystallisation aus gleichen Teilen Alkohol und Aceton bei 265—266° schmolz. Die Umsetzung mit ätherischer Diazomethan-Lösung erfolgt lebhaft. Aus Eisessig erhält man farblose Nadelbüschel, welche nach vorherigem Dunklerwerden gegen 259—260° tiefrot schmelzen. Gibt grüne Eisenchlorid-Reaktion.

0.1035 g Sbst.: 4.4 ccm N (18°, 746 mm). — $C_9H_5O_2NClBr$. Ber. N 5.10. Gef. N 4.90.

Durch 1-stdg. Erhitzen mit Essigsäure-anhydrid und Natriumacetat entstand eine bei 270° schmelzende Monoacetylverbindung, welche keine Eisenchlorid-Reaktion gab.

0.1176 g Sbst.: 4.6 ccm N (18°, 748 mm). — $C_{11}H_7O_3NClBr$. Ber. N 4.45. Gef. N 4.51.

8-Methyl-2.3-dioxy-chinolin.

7-Methyl-isatin reagiert langsam und unvollständig mit ätherischem Diazomethan, und das Einwirkungsprodukt bleibt zum großen Teil im Äther gelöst. Die Substanz bildet ein krystallisierendes Natriumsalz, und die freie Verbindung scheidet sich aus Alkohol farblos ab, sie zeigt den Schmp. 253° Gibt grüne Eisenchlorid-Reaktion in Alkohol.

0.0665 g Sbst.: 4.45 ccm N (10°, 755 mm). — $C_{10}H_9O_2N$. Ber. N 8.0. Gef. N 8.02.

5.6.8-Trimethyl-2.3-dioxy-chinolin.

Die Umsetzung des 4.5.7-Trimethyl-isatins erfolgt sehr träge, und die Substanz findet sich im Äther. Feine Nadeln aus Eisessig vom Schmp. 259°, welche in Alkohol grüne Eisenchlorid-Reaktion zeigen, doch ist die Substanz schwer löslich in Alkali.

0.0793 g Sbst.: 4.55 ccm N (14°, 759 mm). — $C_{12}H_{13}O_2N$. Ber. N 6.89. Gef. N 6.81.

N-Methyl-2-keto-3-oxy-chinolin (III) (Fuchs).

2 g fein gepulvertes N-Methyl-isatin wurden mit ätherischer Diazomethan-Lösung in Portionen zu 10 g versetzt, bis die Umsetzung bei schließlichem Erwärmen beendet war. Nach 24 Stdn. wurde filtriert und mehrfach aus Essigester krystallisiert, wobei Täfelchen vom Schmp. 185—186° erhalten wurden. (Der Äther enthält noch eine andere Substanz.) Von Lösungsmitteln wird die Verbindung in der Hitze, ausgenommen von Ligroin, leicht aufgenommen. Verdünnte Natronlauge löst in der Wärme und scheidet beim Erkalten ein Salz ab. Die Substanz ist schwach basisch, gibt in alkohol.

sich nicht vornehmen, auch käme noch eine Analogie mit den 2.3-Dioxy-chinolin in Betracht, besonders da 5.7-Dibrom-isatin am leichtesten CH_2 aufnimmt; andererseits dürfte eine Mitwirkung von Aldehyd, dessen Bildung bei Einwirkung von alkoholischer Lauge in Frage kommt, zu berücksichtigen sein. Bei der Einwirkung von methylalkoholischer Lauge auf Dichlor-isatin wird in wesentlichen nur dichlor-isatinsaures Salz gebildet. Näheres siehe Dissertation Johannes Kloß, Leipzig 1925.

Lösung intensiv grüne Eisenchlorid-Reaktion und tritt mit salzsaurem *o*-Phenylendiamin und Phenylhydrazin nicht in Reaktion.

0.1550 g Sbst.: 0.3870 g CO₂, 0.0706 g H₂O. — 0.0906 g Sbst.: 6.25 ccm N (21°, 763 mm).

C₁₀H₉O₂N. Ber. C 68.5, H 5.18, N 8.0. Gef. C 68.1, H 5.1, N 8.37.

6-Chlor-*N*-methyl-2.3-diketo-tetrahydrochinolin (IV)

Das nach Kohn und Ostersetzer dargestellte 5-Chlor-*N*-methylisatin (welches zur Trennung von nicht methylierter Substanz über das in starker Kalilauge schwer lösliche isatinsaure Salz gereinigt wird, aus Essigester in roten Nadeln vom Schmp. 173—174° krystallisiert und, ausgenommen in Ligroin, heiß leicht löslich ist⁹⁾) reagiert mit Diazo-methan in gleicher Weise. Aus Essigester erhält man schwach bläulich-grüne, verwachsene Krystalle vom Schmp. 196—197°. Ist in Natronlauge kaum löslich, gibt keine Eisenchlorid-Reaktion.

0.1191 g Sbst.: 6.9 ccm N (20°, 764 mm). — C₁₀H₈O₂NCl. Ber. N 6.72. Gef. N 6.79.

N, 7-Dimethylisatin.

Die aus 7-Methylisatin dargestellte und über das isatinsaure Salz gereinigte Verbindung krystallisiert aus Alkohol in dunkelroten, flachen Säulen vom Schmp. 171—172°.

0.0772 g Sbst.: 5.25 ccm N (21°, 774 mm). — C₁₀H₉O₂N. Ber. N 8.0. Gef. N 8.04.

N, 8-Dimethyl-2.3-diketo-tetrahydrochinolin.

Die Umsetzung mit Diazo-methan ist nach 24 Stdn. beendet. Die abfiltrierte Substanz wird mehrere Male aus Essigester krystallisiert und bildet farblose Spieße vom Schmp. 168—168.5°. Leicht löslich in heißen Solvenzien, ausgenommen Ligroin, unlöslich in Alkali, schwach basisch.

0.0777 g Sbst.: 5.0 ccm N (18°, 749 mm). — C₁₁H₁₁O₂N. Ber. N 7.41. Gef. N 7.44.

6.8-Dibrom-*N*-methyl-2.3-diketo-tetrahydrochinolin.

Den Schmelzpunkt des nach Kohn und Ostersetzer dargestellten *N*-Methyl-5.7-dibromisatins fanden wir nach der Reinigung über das Kaliumsalz und Krystallisation aus verd. Alkohol bei 175—177° (Kohn und Ostersetzer: 171° unscharf).

Die Umsetzung mit Diazo-methan erfolgt ziemlich lebhaft. Bei der Krystallisation aus Essigester wurden neben einer geringen Menge langer Nadeln moos-artig verwachsene Nadeln erhalten. Letztere wurden durch mehrfaches Umkrystallisieren rein erhalten und schmelzen bei 194—195°; keine Eisenchlorid-Reaktion.

0.0879 g Sbst.: 3.15 ccm N (19°, 762 mm). — C₁₀H₇O₂NBr₂. Ber. N 4.21. Gef. N 4.20.

N, 4.5.7-Tetramethylisatin.

4.5.7-Trimethylisatin wurde mit der elf-fachen Menge 25-proz. methylalkoholischer Kalilauge in das Kaliumsalz übergeführt und dieses mit 6 Tln. Dimethylsulfat umgesetzt. Die nach der Behandlung mit heißem Wasser erhaltene Krystallmasse wurde mit verd. Natronlauge erhitzt, wobei das Methylierungsprodukt ungelöst bleibt. Aus Eisessig erhält man auf Zu-

⁹⁾ 0.1141 g Sbst.: 7.3 ccm N (19°, 762 mm).

C₉H₈O₂NCl. Ber. N 7.16. Gef. N 7.5.

satz von wenig Wasser rote Nadeln vom Schmp. 199—200°. Löslich in konz. Salzsäure.

0.0874 g Sbst.: 5.45 ccm N (22°, 746 mm). — $C_{12}H_{13}O_2N$. Ber. N 6.9. Gef. N 6.92.

Die Einwirkung von Diazo-methan erfolgt so träge, daß der entstandene weiße Körper wegen zu geringer Ausbeute nicht genügend untersucht werden konnte.

β-Naphthisatin und Diazo-methan.

Die Einwirkung erfolgt langsam. Das Reaktionsprodukt wurde mit verd. Natronlauge erwärmt; man erhält im Filtrat einen farblosen, flockigen Niederschlag, welcher mit verd. Salzsäure behandelt und aus Benzol und Ligroin umkrystallisiert wurde. Es wurden in geringer Menge farblose Nadeln vom Schmp. 254—256° erhalten.

N-Methyl-β-naphthisatin.

Die Methylierung wird in gleicher Weise vorgenommen und das nach Zersetzen mit Wasser erhaltene Reaktionsprodukt nochmals der Einwirkung von Dimethylsulfat unterworfen. Wird die Substanz jetzt mit verd. Soda-lösung erhitzt, so krystallisiert aus dem Filtrat N-Methyl-β-naphthisatin aus, während die nicht methylierte Substanz in Lösung bleibt. Nach wiederholtem Umkrystallisieren aus Essigester erhält man rote Stäbchen, welche bei 216—218° schmelzen und, ausgenommen in Ligroin, leicht löslich sind. Diazo-methan wirkt nur sehr träge ein.

0.0758 g Sbst.: 4.45 ccm N (15°, 751 mm). — $C_{13}H_9O_2N$. Ber. N 6.64. Gef. N 6.88.

112. E. Zmaczyński:

Über ein neues Verfahren zum Bromieren und Jodieren von organischen Verbindungen.

(Eingegangen am 18. Januar 1926.)

Die Mehrzahl der bis jetzt bekannten Methoden zur Darstellung von brom- und jod-substituierten organischen Verbindungen leidet an dem Übelstand, daß nur die Hälfte, ja sogar noch weniger des in Arbeit genommenen, freien oder chemisch gebundenen Broms (resp. Jods) in die zu erhaltende Verbindung eintritt, z. B.:

1. $C_6H_5 \cdot CH_3 + Br_2 = C_6H_5 \cdot CH_2 \cdot Br + HBr$ oder
2. $C_2H_5 \cdot OH + 8J + 6KOH = CHJ_3 + H \cdot COOK + 5KJ + 5H_2O$.

Das im Folgenden auseinandergesetzte, bereits 1917 vom Verfasser aufgefundene und erprobte Verfahren gibt nun die Möglichkeit, das gesamte zu der Reaktion verwendete Halogen auszunützen. Es besteht darin, daß man zu der Lösung von 5 Mol. Alkalibromid bzw. -jodid und 1 Mol. Alkalibromat bzw. -jodat die zu halogenierende Substanz hinzufügt und in die erhaltene Mischung gasförmiges Chlor einleitet.

Bromid und Bromat resp. Jodid und Jodat kann man leicht in dem nötigen Verhältnisse erhalten, indem man Brom bzw. Jod zu der Alkalilauge unter Erwärmen zugibt:

